

Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle
Cr (III)'ün Giderimi

Pınar Berkan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran, 2010

Removal Of The Adsorption Method Of Cr (III)
From Aqueous Solutions

Pınar Berkan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of **Chemical Engineering**

Haziran, 2010

Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr (III)'ün Giderimi

Pınar Berkan

Eskişehir

Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yeliz AŞÇI

Haziran-2010

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Pınar Berkan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr (III)'ün Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Yeliz AŞÇI

İkinci Danışman : Yrd. Doç. Dr. Duygu KAVAK

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yeliz AŞÇI

Üye : Yrd. Doç. Dr. Duygu KAVAK

Üye : Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım

Üye : Doç. Dr. Neşe Öztürk

Üye : Doç. Dr. Cansu Filik İşçen

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr (III)'ün Giderimi

Pınar Berkan

ÖZET

Bu çalışmada, kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak krom giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla; bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit adsorban olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda pH, sıcaklık, adsorban dozu, başlangıç derişimi gibi parametrelerin krom giderimine etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon izotermi çalışmaları yapılmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denenmiş ve deneysel verilerin, bentonit ve sepiyolit için Freundlich izoterm modeline uyduğu, klinoptilolit için ise Langmuir izoterm modeline uyduğu saptanmıştır. Kinetik çalışmada bentonit ve klinoptilolit için ikinci mertebe kinetik modele, sepiyolit için ise birinci mertebe kinetik modele daha iyi uyduğu görülmüştür. Ayrıca termodinamik parametreler belirlenmiştir. Her üç adsorban için de bulunan ΔH^0 'ın pozitif değerleri tepkimenin endotermik olduğunu göstermiştir. Her üç adsorban için de elde edilen ΔG^0 değerlerinin pozitif çıkması tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermiştir. ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması ise rastlantısallığın arttığına işaret etmektedir.

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

Removal Of The Adsorption Method Of Cr (III) From Aqueous Solutions

Pınar Berkan

SUMMARY

In this study, chrome removal was investigated using batch adsorption method. For this purpose, bentonite, clinoptilolite and sepiolite were used as adsorbents. In the experimental studies, the effect of parameters such as pH, temperature, adsorbent dosage, initial concentration on chrome removal were observed and adsorption isotherm studies were made. 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 sepiolite to Langmuir isotherm model for clinoptilolite. In the kinetic studies, it was determined that the second-order model conformed for clinoptilolite and bentonite, the first-order model conformed well for sepiolite. Thermodynamic parameters also were determined. The positive values of the ΔH° change indicates that the adsorption is endothermic for each three adsorbent. The positive ΔG° values indicated that the adsorption was non spontaneous thermodynamically for each three adsorbent. The positive ΔS° values indicated that the randomness increase.

Key Words: Adsorption, Chrome, Bentonite, Clinoptilolite, Sepiolite

TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada beni yönlendiren, bilgi, anlayış, yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocalarım Yrd. Doç. Dr. Yeliz AŞÇI ve Yrd. Doç. Dr. Duygu KAVAK'a;

Deneysel çalışmalarım sırasında bölüm imkânlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanımız Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM'a,

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımını gördüğüm arkadaşım Haluk KAYA'ya;

Bugüne kadar öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak yanımda olan aileme,

Çalışmalarımızın maddi desteğini sağlayan Üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

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

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KROM	4
2.1 Krom Metalinin Kullanım Alanları ve Önemi.....	4
2.2 Kromun Kullanım Alanları.....	8
2.3 Kromun Çevre Sağlığına Etkileri.....	10
2.4 Kromun Zararları.....	12
2.5 Kromun Sağlık Üzerine Etkileri.....	12
2.6 Atık Sulardan Krom Giderim Teknolojileri.....	13
2.7 Ağır Metaller ve Çevreye Etkileri.....	13
3. ADSORPSİYON	15
3.1 Adsorpsiyon Teorisi.....	15
3.2 Adsorpsiyon Türleri.....	17
3.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	17
3.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	17
3.2.3 Değişim Adsorpsiyonu.....	19
3.3 Adsorpsiyon İzotermi.....	19
3.3.1 Freundlich İzotermi.....	20
3.3.2 Langmuir İzotermi.....	21
3.4 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	23
3.4.1 Adsorbanın Yüzey Alanı.....	23
3.4.2 Adsorbanın Tanecik Boyutu.....	23
3.4.3 Çözünürlük.....	24
3.4.4 Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri.....	24
3.4.5 Adsorpsiyon Sıcaklığı.....	25
3.4.6 Karıştırma Hızı.....	25
3.4.7 Temas Süresi.....	25
3.5 Adsorpsiyon Kinetiği.....	26
3.6 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	28

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBANLAR VE ÖZELLİKLERİ.....	30
4.1 Bentonit.....	31
4.1.1 Nem/Su Davranışları.....	33
4.1.2 Plastisite-Elastisite-Viskosite-Tiksotropik Özellikleri.....	33
4.1.3 Katyon Değişirme Kapasiteleri.....	34
4.1.4 Isıl Özellikleri.....	34
4.1.5 Bentonitlerin Kullanım Alanları.....	35
4.2 Klinoptilolit (Doğal Zeolit).....	36
4.3 Sepiyolit.....	39
4.3.1 Kristal Yapısı.....	41
4.3.2 Mineralojik Özellikleri.....	42
4.3.3 Fiziksel Özellikleri.....	43
4.3.4 Fizikokimyasal Özellikleri.....	44
4.3.5 Katalitik Özellikleri.....	46
4.3.6 Reolojik Özellikleri.....	47
4.3.7 Termal Özellikleri.....	48
4.4 Sepiyolit'in Kullanım Alanları.....	48
4.4.1 Kullanım Alanlarına Yönelik Nitelikleri.....	50
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
5.1 Adsorban Dozunun Etkisinin Belirlenmesi.....	55
5.2 Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi.....	55
5.3 pH'ın Etkisinin Belirlenmesi.....	55
5.4 Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi.....	56
5.5 İzoterm Bulgularının Belirlenmesi.....	56
5.6 Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi.....	56
6. SONUÇLAR.....	58
6.1 pH'ın Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması.....	58
6.2 Adsorban Dozunun Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması.....	59
6.3 Başlangıç Derişiminin Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması.....	61
6.4 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması.....	62
6.5 Adsorpsiyon İzoterm Bulguları ve Tartışılması.....	66
6.6 Temas Süresinin Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması.....	69
6.7 Adsorpsiyon Kinetiği Bulguları ve Tartışılması.....	71

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	76
8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı.....	9
2.2	Krom bileşiklerinin genel olarak canlı bünyesine alınması ve birikme yolları.....	11
3.1	Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi.....	21
3.2	Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi.....	22
3.3	Çözelti içinde bulunan bir adsorban parçacığının görünümü.....	27
4.1	Sepiyolit kristal yapısı.....	42
4.2	Sepiyolit kullanım alanları.....	49
6.1	Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için pH'ın etkisi.....	59
6.2	Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorban dozunun etkisi.....	60
6.3	Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi.....	62
6.4	Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi.....	63
6.5	Bentonit için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=3).....	64
6.6	Klinoptilolit için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=5,6).....	64
6.7	Sepiyolit için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=5).....	65
6.8	Bentonit üzerinde Cr(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması.....	66
6.9	Klinoptilolit üzerinde Cr(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması.....	67
6.10	Sepiyolit üzerinde Cr(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması.....	68
6.11	Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için temas süresinin etkisi.....	70
6.12	Bentonite Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği.....	71
6.13	Bentonite Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği.....	72
6.14	Klinoptilolite Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği.....	72
6.15	Klinoptilolite Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği.....	73
6.16	Sepiyolite Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği.....	73
6.17	Sepiyolite Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Krom cevherinin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması.....	9
3.1 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon karşılaştırılması.....	18
4.1 Bazı sepiyolit türlerinin kimyasal bileşimleri.....	41
4.2 Tabakalı sepiyolitinin fiziksel özellikleri.....	44
4.3 Sepiyolitinin değişik absorplananlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri.....	46
5.1 Deneylerde kullanılan bentonitin kimyasal bileşimi (XRF sonuçları).....	53
5.2 Deneylerde kullanılan klinoptilolitin kimyasal bileşimi (XRF sonuçları).....	53
5.3 Deneylerde kullanılan sepiyolitinin kimyasal bileşimi (XRF sonuçları).....	54
6.1 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi.....	58
6.2 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi.....	60
6.3 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi.....	61
6.4 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi.....	63
6.5 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler.....	65
6.6 Bentonitin Cr(III) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	67
6.7 Klinoptilolitin Cr(III) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	68
6.8 Sepiyolitinin Cr(III) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması.....	69
6.9 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için temas süresinin etkisi.....	70
6.10 Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için kinetik katsayılar.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Açıklama

C_o	Adsorplanan maddenin başlangıçta çözeltideki derişimi (mg/L)
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
q_e	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
K_F	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
n	Freundlich adsorpsiyon izoterm katsayısı
K	Adsorplananın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g)
q_m	Tek tabakalı yüzeylerde adsorbanın maksimum adsorplama miktarı
q_t	t(dk) zamanda adsorplanan Cr(III) miktarı (mg/g)
Å	Angstron (10^{-10} m)
k_1	Eşitlik hız sabiti (dk^{-1})
q_e	Denge anındaki adsorbe edilen Cr(III) miktarı (mg/g)
\ln	Doğal logaritma
m	Adsorban kütlesi (g)
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Regresyon katsayısı
T	Sıcaklık ($^{\circ}C$, K)
t	Zaman (dk)
ΔG°	Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Adsorpsiyon entalpisi (kJ/mol)
ΔS°	Adsorpsiyon entropisi (kJ/molK)
K_d	Denge sabiti (L/g)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FDA	Amerika Besin ve İlaç Kontrol Teşkilatı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
dk	Dakika
vd	Ve diğerleri
g	Gram
L	Litre
log	Logaritma
M	Molar
m	Metre
mg	Miligram
µm	Mikrometre

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya nüfusunun sürekli olarak artması teknolojik gelişmelere her gün yenilerinin eklenmesi, endüstriyel faaliyetlerin nitelik ve nicelik olarak artmasına yol açmaktadır. Endüstrilerin üretimlerini hızla arttırmaları bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine yol açmaktadır. Kullanılan sular, kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Bu nedenle çevre kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesisinin çıkış sularının doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir.

Atıksu arıtımı; suların çeşitli kullanımları sonucu kirlenerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerinin bir kısmı veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemlerinin birini veya birkaçını kapsayan süreçlerdir.

Endüstride çeşitli alanlarda kullanılan metaller atıksularla, kirletici emisyonlarla çevreye yayılmakta ve doğada birikime uğramaktadır. Havada, suda ve toprakta sürekli bir çevrim halinde bulunan ve canlılara zehirli etkileri olan metaller, su kirleticileri arasında da önemli bir yer tutmaktadırlar.

Çevredeki en önemli ağır metal kaynakları; metal üretimi, boyalar, pil üretimi, metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi endüstrilerin proses ve atık sularıdır. Birincil toksik kirletici sınıfta yer alan, yüksek atomik yoğunluğa ve toksisiteye sahip olan ve yeraltı suyu kirliliğinin sorumlusu olarak düşünülen ağır metallerin sularda bulunan organik kirleticiler gibi biyokimyasal yöntemlerle zararsız bileşiklere dönüşmesi mümkün değildir.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallere birisi de kromdur. Krom; kaplama, deri tabaklama, ahşap koruyucu imali, paslanmaz çelik üretimi gibi endüstrilerden açığa çıkan atıksularda +6 ve +3 değerlikli olarak bulunabilmektedir. Cr (VI)'nin çevreye verilmesi ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle özellikle Cr(VI) içeren atıksuların arıtımı ile ilgili farklı yöntemler geliştirilmiştir. En fazla uygulanan yöntem, Cr(VI)'nin Cr(III)'e indirgenmesi ve ortam pH'ının yükseltilerek Cr(OH)₃ şeklinde çöktürülmesidir. Ancak bu yöntemde oluşan çamur önemli bir ikincil atık oluşturmaktadır. Bunların dışında iyon değişimi, elektrokoagülasyon, membran teknikleri ve adsorpsiyon gibi yöntemler uygulanabilmektedir. Bu yöntemlerin içinde adsorpsiyon uygulama kolaylığı ve ekonomikliği açısından dikkat çekmektedir (Baran, et al., 2006; Aksu, et al., 2002).

Sudan ağır metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli, en etkili ve en uygun arıtma prosesi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Ancak, bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorban olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması özel bir önem taşımaktadır. 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 gideriminin de aktif karbonun yerini ucuz, etkin, temin edilmesi kolay, bol bulunabilen, doğal nitelikli materyaller ve çeşitli endüstriyel yan ürünler almaktadır. Ekonomik, doğal bir madde olan zeolit kuvvetli bir adsorban olarak çok sayıda çalışmaya konu olmuştur. Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal aminosilikatlardır. Kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi için yüksek iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. Net bir negatif yapısal yükü vardır ve doğal zeolitler, sulardan iyon değiştirme ile katyonları uzaklaştırmaktadır. Adsorpsiyon yöntemiyle atıksu arıtımında önemli yere sahip olan doğal adsorbanlardan bir tanesi de kildir. Zeolitlere benzer şekilde toprakta bulunan kil, önemli inorganik bileşiklerdendir. Sorpsiyonu, geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Kil mineralleri yapısındaki negatif yük sayesinde metal iyonlarını etkiler.

Çalışmamızda, adsorpsiyon yöntemiyle endüstriyel atıksularda önemli bir kirlenici ve ağır bir metal olan krom iyonunun, adsorban olarak klinoptilolit (doğal zeolit), bentonit ve sepiyolit killeri kullanılarak giderimi ve adsorpsiyon verimi üzerine krom derişimi, adsorban dozu, sıcaklık, pH gibi parametrelerin etkisinin incelenmesi, optimum çalışma koşullarının belirlenmesi ve adsorpsiyonun denge izoterm eşitliklerine uygunluğunun belirlenmesi amaçlanmaktadır.

2. KROM

2.1. Krom Metalinin Kullanım Alanları ve Önemi

Yeryüzünde rastlanan elementler arasında 26. sırada yer alan kromun, atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996'dır. Periyodik tablonun VI-B grubunda bulunmaktadır. Geçiş elementlerinden olup, elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ şeklindedir (Baykut, 1979).

Yer kabuğunda en fazla bulunan elementler açısından sıralama yapıldığında, Al, Mg, Fe, Ti gibi elementlerden sonra gelerek 6. sırada yer alan krom, tabiatta genellikle oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunur (Kimbrough, et al., 1999).

Krom, doğada genellikle kristal halde bulunur. Dünyamızın katılaşması sırasında ilk kristalleşen elementlerden biridir. Krom filizi kromit adını taşır, krom taşı demektir. Çoğunlukla kayalar içinde ince kristaller halinde bulunur. Krom elde edilmesinde en yaygın halde kullanılan mineral kromittir ($FeO \cdot Cr_2O_3$) ve bu cevher yüksek miktarda (%50'den fazla) krom oksit içermektedir. Tabiatta bulunan krom bileşikleri genellikle koyu kırmızı, yeşil ya da sarı renklidir. En çok bilinen krom bileşikleri, alkali kromat ve bikromatlar ($NaCrO_4$, $Na_2Cr_2O_5 \cdot 2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$), çeşitli kromsülfatlar ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$) ve kromik asit anhidritidir (CrO_3). Krom, "0" dan "VI" ya kadar olan yükseltgenme basamaklarının herhangi birinde bulunabilir. Bulunduğu bileşiklerde genellikle, +2, +3 ve +6 değerlikli olmakla birlikte, +1, +4 ve +5 değerlikli krom ihtiva eden bileşikleri de vardır. Örneğin; $CrClO_4$ 'de, krom, +1, CrF_4 , $CrCl_4$, CrO_2 ve CrO_4 'de +4 ve CrF_5 , Na_3CrO_4 'de +5 oksidasyon basamağında bulunmaktadır (Göde, 2002). Değişik oksidasyon basamaklarındaki bu krom türlerinden yalnızca Cr (III) ve Cr (VI) çevrede bulunabilecek kararlılığa sahiptir. Cr (II), kuvvetli bir indirgendir ve hava ya da sulu ortamda diğer krom bileşiklerine nazaran daha hızlı bir şekilde bozunur. Cr (III), daha düşük ya da yüksek oksidasyon basamaklarına geçerken oldukça fazla enerjiye ihtiyaç duymasından dolayı oksidasyon basamağı en kararlı krom formudur. Cr (VI),

oksidasyon basamakları arasında ikinci kararlı haldir ve özellikle asidik ortamlarda kuvvetli yükseltgendir. Cr (IV) ve Cr (V), doğada nadir olarak bulunurlar ve kararsızdırlar. Sulardaki Cr (VI) iyonu farklı iyon formlarında (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bulunabilmektedir. pH 1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunur iken, pH 6'ya yaklaştıkça HCrO_4^- iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir. pH ≥ 6 olan ortamlarda ise Cr (VI)'nın tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır (Stasinakis, et al., 2003). Cr^{3+} 'ün sudaki mevcudiyeti, ortamdaki oksijen miktarına bağlıdır. Oksijenin yok denecek kadar az olduğu çözelti sistemlerinde, Cr^{3+} tamamen ortamda baskın halde bulunmakla birlikte, alkali şartlarda $\text{Cr}(\text{OH})_3$ halinde çökerek çözelti ortamından ayrılmaktadır (Rai, et al.,1987).

Krom doğada filizleri çok olan bir madendir, ilk defa Fransız kimyacı Vauquelin tarafından 1797'de Sibirya'da bir kurşun filizi içinde bulunmuştur. Kromun bileşikleri (zümrüt, yakut, safir v.b.) güzel renklerde olduğu için ona bu ad verilmiştir (Yunanca khroma, renk demektir).

Korozyona karşı dayanıklı, yüksek özgül ağırlığı ($7,140 \text{ g/cm}^3$) ile krom, değişik alaşımlar olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Ergime noktası 1907°C , kaynama noktası (1 atmosferde) 2671°C 'dir. Kromun çok sert oluşu nedeniyle, metallere sertlik sağlamak ve zırhlı araç yapımında kullanılmaktadır. Krom en başta demiri sertleştirmekte kullanılır. Krom-demir alaşımı çok sert olduğundan ege gibi aşındırıcı âletlerin yapımında işe yarar.

Kromun metal olarak kullanımından ziyade, alaşımları ve tuzları (bileşikleri) daha çok kullanılmaktadır (Weiner, 2004).

a- Krom Cevheri Sınıflandırılması:

<u>Cevher Cinsi</u>	<u>Kimyasal Yapı</u>	<u>Kullanım Alanı</u>
Yüksek Kromlu	% 46-55 Cr ₂ O ₃ Cr / Fe = 2 / 1	Metalurji
Yüksek Demirli	% 40-46 Cr ₂ O ₃ Cr / Fe = 1,5-2 / 1	Kimyasal ve metalurji
Yüksek Alüminyumlu	% 33-38 Cr ₂ O ₃ % 22-34 Al ₂ O ₃ Cr / Fe = 2-2,5 / 1	Refrakter

b- Krom Bileşikleri :

Kromit : FeO.Cr₂O₃ krom cevheri

Kromalaun : Alümen krom-III-potasyum sülfat
(kromşapı) KCr(SO₄)₂.12H₂O Mol ağırlığı 499,43
susuz Mol ağırlığı 283,24

Kromik : Krom-III-okside tekabül eden asitler için kullanılır.

Kromiklorür : Genel formülü $M\text{CrCl}_6$ olan karmaşık tuz. (M : tek değerli bir element)

Kromflorür : (+2) CrF₂ Mol ağırlığı 89,99 yeşil monokolin kristal, yoğunluğu 4,11
(kromiflorür) organik sentezlerde katalizör

(+3) CrF₃ Mol ağırlığı 108,99 rombik yeşil kristal, yoğunluğu 3,8
boya endüstrisinde

(+4) CrF₄ Mol ağırlığı 128,01 yeşil-siyah kristaller, yoğunluğu 2,89

Kromel : Terkibinde % 10-20 krom bulunan bir nikel alaşımının ticari adıdır.

c- Krom Metalinin Oksitleri :

Kromun başlıca üç oksidi vardır.

<u>I- Bazik özellik gösteren :</u>	Cr-II-oksit Cr-III-oksit	CrO ve Cr ₂ O ₃ (krom yeşili)
<u>II- Asidik özellik gösteren :</u>	Cr-IV-oksit Sulu H ₂ CrO ₄ Kromatlar Bikromatlar	kromik asit (krom anhidrit) K ₂ CrO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇

<u>Krom-III-tuzları :</u>	Kromun bu tuzları Cr-III-oksitten türer.	
	CrCl ₃	susuz mol ağırlığı 158,38
	CrCl ₃ .6H ₂ O	sulu mol ağırlığı 266,48

d- Krom Tuzları :

<u>Krom kırmızısı :</u>	2PbCrO ₃ .Pb(OH) ₂	mol ağırlığı 115,67 Bazik bir tuzdur.
<u>Krom siyahı :</u>	Eriochromschwarz T (Na tuzu) C ₂₀ H ₁₂ N ₃ NaO ₇ S	mol ağırlığı 461,38 İndikatör olarak kullanılır.
<u>Krom-III-sülfat :</u>	Cr ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Sulu mol ağırlığı 716,51 Susuz mol ağırlığı 392,22 (susuz halinde % 26,52 Cr vardır)
<u>Kurşun kromat :</u>	Krom sarısı PbCrO ₄	mol ağırlığı 323,22

2.2. Kromun Kullanım Alanları

Krom cevheri başlıca metalurji, kimya, refrakter ve döküm sanayinde kullanılır. Doğada hiçbir zaman saf halde bulunmayan krom, kromit cevherinden ya da kromitle karışık bir demir cevherinden ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) elde edilir.

Krom, pek çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Isı değiştircilerde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için, birçok alaşımın yapısında ve metal kaplamada, tekstil boyalarında, dericilikte, cam eşya temizliğinde, ahşap koruma kimyasallarının üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kimbrough, et al., 1999).

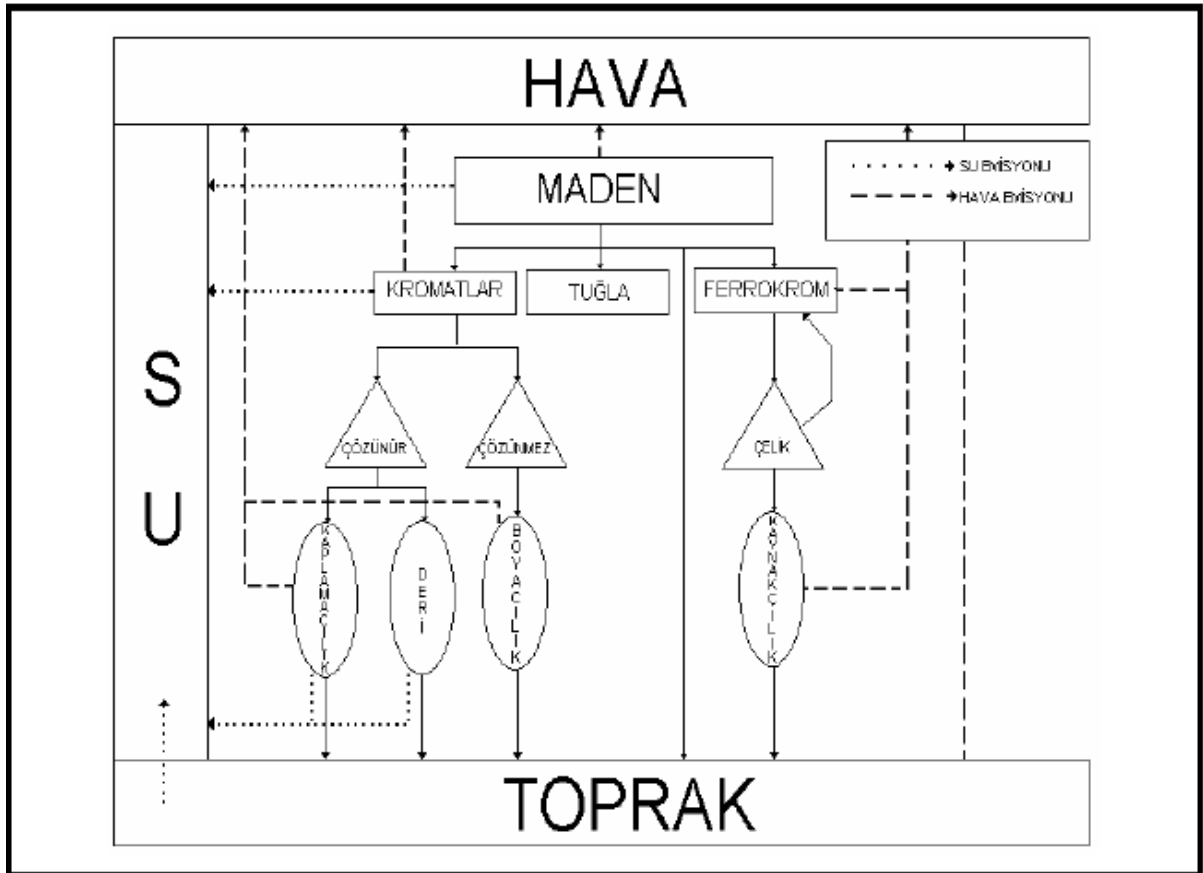
Krom bileşiklerinin kullanıldığı endüstri türleri genel olarak üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar; metalürji endüstrisi, refraktör madde üretim endüstrisi ve kimya endüstrisidir.

Metalürji endüstrisinde krom, ferrokrom, ferro-siliko-krom ve krom metali şeklinde kullanılarak, metal ve silah endüstrisinin çok önemli bir maddesi olan paslanmaz çelik imalatı gerçekleştirilmektedir. Krom, çeliğe sertlik kazandırarak, kırılmalara, darbelere, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar. % 11-30 oranında krom içeren alaşımların sertlikleri ve aşınmaya karşı dirençleri artmaktadır.

Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları, mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılmaktadır.

Krom sahip olduğu yüksek erime noktası (1857 °C) sayesinde, asit ve alkalilere, ısıya ve elektriğe karşı dayanıklı refraktör malzeme üretiminde de önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (Westbrook, 1983).

Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı şekil 2.1.'de verilmiştir (Kimbrough, et al., 1999).



Şekil 2.1. Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı.

Krom, kimya endüstrisinde de sodyum kromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, deri tabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlatici kimyasallar ve organik sentetiklerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır

Çizelge 2.1. Krom cevherinin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması (DPT, 2001).

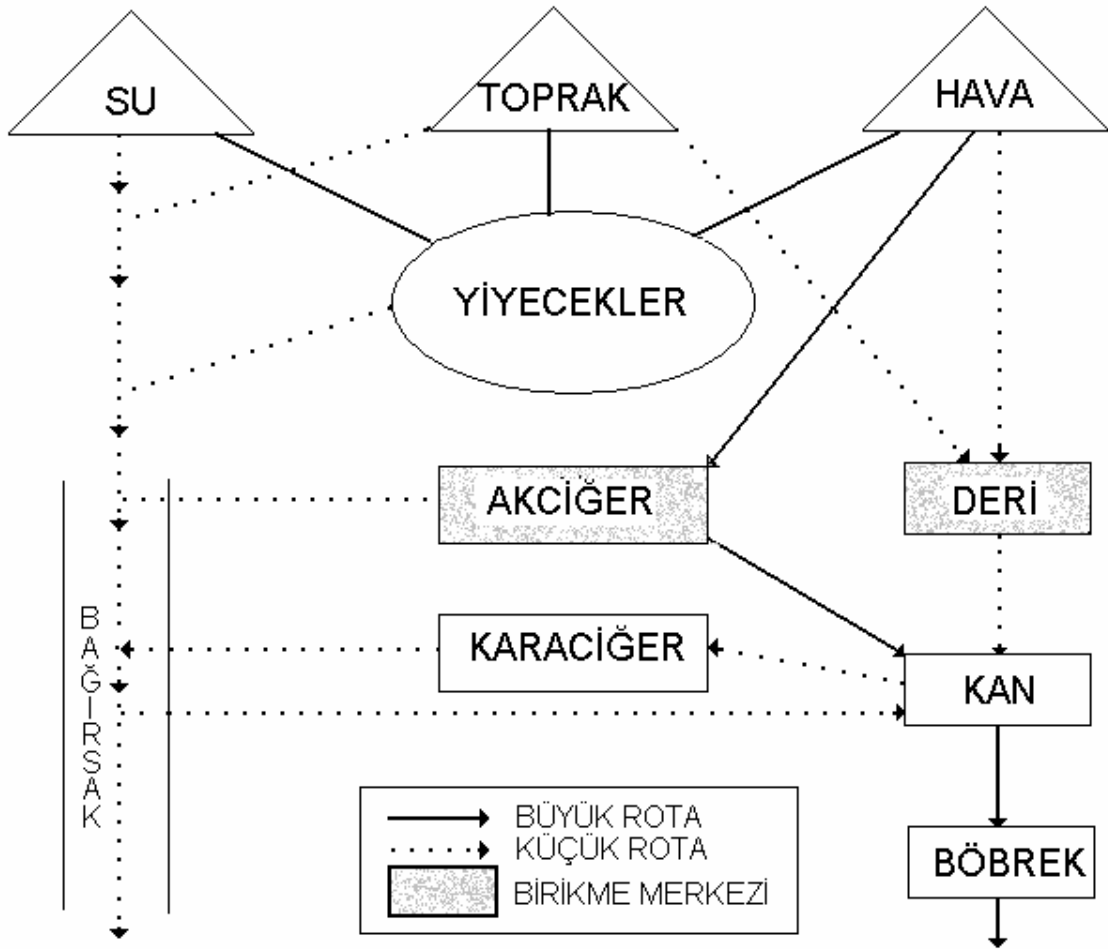
A- Metalurji:	a) Cr_2O_3	= %34-40	Cr/Fe > 2,5 (Parça)
	b) Cr_2O_3	> %40	Cr/Fe > 2 (Parça)
	c) Cr_2O_3	= %46-48	Cr/Fe > 2,6 (Konsantre)
	d) Cr_2O_3	> %36	0-25mm (yıkılmış toz)
B- Kimya:	Cr_2O_3	> %40	Cr/Fe > 1,5 (Konsantre)
C- Refrakter:	a) Cr_2O_3	> %48	SiO_2 < %4 (Parça)
	b) $Cr_2O_3+Al_2O_3$	> %60	SiO_2 < %4 (Parça)
	c) Cr_2O_3	> %46	SiO_2 < %1 (Konsantre)
	d) Cr_2O_3	> %50	SiO_2 < %2 (Konsantre)
D- Döküm kumu:	Cr_2O_3	> %44	SiO_2 < %4
	Fe_2O_3	< %26	CaO < %0,5 (Konsantre)

2.3. Kromun Çevre Sağlığına Etkileri

Krom, canlı bünyesine, genel olarak, deri absorpsiyonu, yutma ve solunum yoluyla girmekte ve olumsuz etkisini göstermektedir. Krom bileşiklerinin canlı bünyesine alınması ve birikme yolları Şekil 2.2.'de verilmiştir (Kimbrough, et al., 1999).

Cr (III) ve Cr (VI) türleri arasındaki en önemli farklardan biri, Cr (VI)'nın kuvvetli bir yükseltgen olmasına karşılık Cr(III)'ün yükseltgen özellik göstermemesidir. İkinci önemli fark ise, Cr⁶⁺ iyonlarının Cr³⁺ 'ya kıyasla, hücre zarından daha hızlı bir şekilde geçebilmesidir. Bu iki özellik, Cr (VI) bileşiklerini Cr(III) bileşiklerine göre daha toksik, dolayısıyla canlı sağlığı açısından daha önemli hale getirmektedir (Kimbrough, et al., 1999).

Günlük 1 mg seviyesine kadar alınan Cr (III)'ün toksik etkisinin olmadığı, hatta +3 değerlikli Cr'un bazı bitkiler, hayvanlar ve insanlar için mikrobesein maddesi olarak günlük 50-200 µg arasında alınması gerektiği Barceloux (1999) tarafından belirtilmektedir. Buna karşılık Cr (VI)'nın bakteri, bitki ve diğer canlılar için zehirli özellikte olduğu bilinmektedir. İnsanda akciğer kanserine, karaciğer, böbrek ve mide hastalıklarına, gastrit ve epidermal rahatsızlıklara yol açmaktadır (Wass and Wahlberg, 1991).



Şekil 2.2. Krom bileşiklerinin genel olarak canlı bünyesine alınması ve birikme yolları (Kimbrough, et al., 1999).

Kromun, özellikle Cr (VI)'nın bu tür zararlı etkilerinin minimuma indirilebilmesi için, çeşitli otoriteler tarafından su ve gıdalarda bulunabilecek toplam krom miktarına bir sınır değeri konulmuştur. Gupta'na (2001) göre içme suyu için bu sınır değerin 0.05 mg/L olması gerektiği belirtilmektedir. Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından içme suyu için Cr (VI) sınır değeri 0.05 mg/L olarak belirlenmiştir (WHO, 1988). Amerika Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) tarafından içme suyu için belirtilen sınır değeri Cr (III) için 0.074 mg/L, Cr (VI) için 0.011 mg/L iken (EPA, 1999) Türk Standartları'na göre içme sularında bulunmasına izin verilen maksimum Cr (VI) derişimi 0.050 mg/L'dir (TSE 266, 1984). Amerika Besin ve İlaç Kontrol Teşkilatı (FDA) tarafından besinler ile

birlikte günlük alınmasına müsaade edilen toplam krom miktarı ise 0.120 mg olarak belirlenmiştir (FDA, 1999).

2.4. Kromun Zararları

Solunum yoluyla organizmaya giren krom tanecikleri önce akciğerde birikir. Burada depolanan krom tanecikleri zaman içinde ve yavaşça dolaşım sistemine geçer ve vücuda dağılır. Böbreklerden süzülen krom idrar yoluyla organizmadan uzaklaştırılır. Gıdalar ve su ile sindirim sistemi aracılığıyla alınan kromun büyük kısmı birkaç gün içinde dışkıyla atılır. Bu yoldan alınan kromun çok az kısmı ince bağırsaktan emilerek kana karışır. Gıdalarla alınan III değerlikli krom, ince bağırsak ve mideden dolaşıma katılır ve organizmanın fonksiyonlarında (şeker, yağ ve protein metabolizmasında) işlev görür. Cilt yoluyla emilim de sınırlıdır.

2.5. Kromun Sağlık Üzerine Etkileri

Kromun farklı tipleri organizmalarda farklı toksik etkilere sahiptir (ATSDR, 2003). 3 ana şekilde (Cr^0 , Cr^{3+} , Cr^{6+}) bulunabilen krom bileşikleri tatsız ve kokusuzdur. Sadece Cr^{3+} bileşikleri vücut için diyetle eser miktarlarda alınması gerekli elementlerdir. Diğer formlardaki kroma vücudun ihtiyacı yoktur. Krom partikülleri havaya karıştığında 10 gün kadar kalabilir. Toprak partiküllerine sıkıca yapışır. Suda dibe çöker, topraktan küçük miktarlarda sulara karışabilir. Havadan solunarak, suyla ve besinlerle vücuda alınabilir (Anonymous, 2005a). Cr^{3+} doğal olarak pek çok taze meyve, sebze, et, bira mayası ve hububat tohumlarında bulunabilir. Farklı işleme, depolama ve hazırlama metotları gıdanın krom içeriğini değiştirebilir. Paslanmaz çelik kutular ve pişirme kaplarında depolanan asitli gıdalar paslanmaz çelik kaplardan dolayı yüksek miktarda krom içerebilir. Dünya sağlık örgütü, nefes yoluyla alınan yüksek dozlarda kromun akciğer kanseri riskini arttırdığını, su ve gıdayla alımların ise mide ülserine, böbrek ve karaciğer hastalıklarına ve hatta ölümlere sebep olduğunu bildirmektedir. Ayrıca bazı insanlarda şiddetli alerjik reaksiyonlar da belirlenmiştir. Balıklar bünyelerinde fazla miktarda Cr birikimi yapmazlar (ATSDR, 2003). Krom bileşiklerinin tümü yüksek miktarlarda alındığında toksik olabilir, ancak Cr^{6+} , Cr^{3+} 'e

göre daha toksiktir. Yüksek miktarlarda solunması burun, akciğer, mide ve bağırsaklara zarar verebilir. Kroma alerjisi olan kişilerde astım krizlerine neden olabilir. Uzun süre yüksek ve orta düzeylerde maruziyet burun kanaması, yaralar, akciğer hasarı ve kanser dışındaki akciğer hastalıklarında artışa neden olabilir. Sindirim yoluyla yüksek düzeylerde alınırsa mide şikâyetleri ve ülser, konvülsiyonlara, böbrek ve karaciğer hastalıklarına, hatta ölüme neden olabilir. Cilde temas durumunda cilt ülserleri oluşabilir. Ayrıca ciltte alerjik reaksiyonlara yol açabilir. Bazı Cr^{6+} bileşikleri kanserojendir. Akciğer kanserine neden olduğu bilinmektedir.

2.6. Atık Sulardan Krom Giderim Teknolojileri

Sudan ve atıksudan krom uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, ultrafiltrasyon, yüzdürme, elektrokoagülasyon, çözücüyle özütleme, çökeltme, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, indirgeme, ters ozmoz, diyaliz, elektrodializ, adsorpsiyon, filtrasyon, buharlaştırma gibi birçok arıtım teknolojisi geliştirilmiştir. En sık kullanılan yöntem hidrojen bisülfid veya demir eşliğinde düşük pH değerinde $Cr(VI)$ 'yı $Cr(III)$ 'e indirgeme ve bunu takiben ortam pH'ının kireç gibi maddelerle artırılarak $Cr(OH)_3$ halinde çöktürme basamaklarını içeren kimyasal çöktürme işlemidir. Çöktürmenin dezavantajı çamur oluşumudur. İyon değişimi daha iyi bir yöntem olarak düşünülür, ancak yüksek uygulama maliyeti nedeniyle ekonomik bir alternatif değildir. Ayrıca bu yöntemlerin çoğu yüksek krom derişimlerine sahip atıksular için daha etkilidir (Mohan and Pittman, 2006). Son yıllarda elektrokimyasal ve aktif karbon adsorpsiyon teknikleri gibi yöntemlerin uygulamalarına ilgi artmaktadır (Özkan, 2003).

2.7. Ağır Metaller ve Çevreye Etkileri

Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük derişimlerde bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zararlı hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarda bile toksik etkisi yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu; Ag, Cu, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi elementler oluşturmaktadır. Söz konusu

elementlerin çoğunluğu ağır metal grubuna girmektedir. Ağır metallerin önemli bir kirletici grubu oluşturdukları bilinmektedir.

Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur. Krom, civa, kurşun, kadmiyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat ve silikat mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bunların suda çözünürlükleri oldukça düşüktür. Atık suyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilir. Bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir.

Sulama sularında izin verilebilir maksimum ağır metal ve toksik derişimleri Başbakanlık Çevre Müsteşarlığı'nca tebliğ edilmiştir. Çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler. Mangan ve demir, ağır metaller arasında en zehirsiz metaller sayılırlar. Demir oksit, demir hidroksit ve iki değerlikli demir bileşikleri fazla zararlı değildir. Kirlenmiş sulardaki kurşun derişimi 0,1 mg/l'den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Belirli derişimlerde çinko, sulardaki mikro florayı olumsuz yönde etkilemektedir. Bakır ve nikel, çinkonun zehir etkisini artırır. İçme suyunda 5 mg/L düzeyindeki çinko zararsız kabul edilmektedir. Bakır özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüten organik madde içeren sular da sülfür şeklinde çökelir (Sawyer and McCarty, 1978).

3. ADSORPSİYON

3.1. Adsorpsiyon Teorisi

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Yüzeyde tutunan madde adsorplanan olarak adlandırılır, sıvı ya da gaz olabilir. Tutunulan madde veya adsorplayan katıya ise adsorban denir, katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ya da yapay olarak da adlandırılabilir.

Adsorpsiyon bir katının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayı olarak da tanımlanabilir. Düz yüzeylerde adsorpsiyon daha az olur (Kayıkçı, 1989). Sınır yüzeydeki derişimin artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon meydana gelir. Burada adsorplanan ve adsorbandan oluşan karışıma “adsorpsiyon sistemi” adı verilmektedir (Treybal, 1968).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyindeki moleküler arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon olayı ve absorpsiyon olayını birbirine karıştırmamak gerekir. Absorpsiyonda absorplanan madde absorplayıcının içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde bir birikme olur. Adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç “sorpsiyon” olarak adlandırılır (Berkem ve Baykut, 1984).

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon (1000 m²/g) gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki derişimine bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür (Sawyer, 1978).

Ağır metal iyonları sularda genellikle hidratize olmuş iyon veya farklı anyonlarla birleşmiş kompleksler halinde bulunmaktadır. Adsorban üzerine adsorplanan metal

iyonlarının, adsorbana bağlanmış ligandlar veya fonksiyonel gruplar ile kompleks oluşturması gerektiğinden, bir adsorbanın en önemli özelliği taşıdığı ligand veya fonksiyonel gruptur. Genellikle oksijen içeren gruplar kuvvetli, azot içeren gruplar orta ve kükürt içeren gruplar ise zayıf baz gibi davranmaktadırlar. Bir metale seçici olan ligandların takılması sonucu elde edilen adsorbanlar ile metal iyonlarının seçici olarak ayırma işlemi veya adsorpsiyonu da mümkündür (Çimen, 2002).

Günümüzde adsorpsiyonun birçok uygulama alanı vardır. Sulardan istenmeyen koku ve lezzetin giderilmesinde, aromatik ve parafinik hidrokarbon karışımlarının kesimlerine ayrılmasında, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin giderilmesinde, endüstriyel sulardan istenmeyen koku ve safsızlıkların giderilmesinde adsorpsiyon işlemi önem kazanmaktadır (Doğan, 1989).

Adsorpsiyon olayı birçok doğal biyolojik ve kimyasal sistemler için etkilidir ve adsorpsiyon işlemleri atık su ve suların arıtılması için ve endüstriyel uygulamalarda aktif karbon ve sentetik reçineler gibi adsorbanlarla yaygın olarak kullanılmaktadır (Slejko, 1985).

Adsorpsiyon düzenekleri kesikli ya da sürekli olarak çalıştırılabilmektedir. Kesikli süreçlerde adsorban ve adsorplanan bir reaksiyon kabında çözünen derişimi istenilen seviyeye ininceye kadar karıştırılmaktadır. İşlem sonunda kullanılan adsorban türüne göre adsorban tekrar kullanılabilir duruma getirilebilmektedir.

Pek çok sürekli akım adsorpsiyon düzenekleri sabit yataklı adsorpsiyon kolonları olarak çalıştırılmaktadır. Bu düzenekler büyük hacimdeki hem endüstriyel hem de evsel atıkların arıtımında kullanılabilir. Sabit yataklı adsorplayıcılar tek kolon veya daha fazla kolon serileri halinde bulunabilmektedir. Bu kolonlar aşağı veya yukarı akışlı olarak çalıştırılmaktadır. Aşağı akışlı düzenekte adsorpsiyon daha etkilidir. Yukarı akışlı kolonlar sabit veya kabarmış yataklı olarak kullanılmaktadır. Kabarmış yataklı kolonlar sabit yataklı kolonlara göre daha avantajlıdır (Doğan, 1989).

3.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır:

- Fiziksel Adsorpsiyon
- Kimyasal Adsorpsiyon
- Değişim Adsorpsiyonu (İyon değişimi gibi).

Değişim adsorpsiyonuna elektriksel çekim kuvvetleri yol açar ve iyon değişimi olayı buna örnek verilebilir. Fiziksel adsorpsiyon Wan Der Waals kuvvetlerinin etkisi ile oluşur. Kimyasal adsorpsiyonda ise madde ve adsorban arasında kimyasal bağlar meydana gelir. Bir madde adsorban yüzeyine kimyasal olarak bağlanmışsa böyle bir adsorbanın rejenere edilmesi oldukça güçtür (Özkan, 2003).

3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir). Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyonda denge çok kolay kurulur. Su ve atık sulardaki birçok kirletici ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur (Özkan, 2003).

3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon ise, daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorban yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir

tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon karşılaştırılması Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kimyasal ve Fiziksel adsorpsiyon karşılaştırması (Özkan, 2003).

Parametre	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorban	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözülmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir ve tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir	Hızlı ve difüzyon denetimli
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik tepkime ısıları mertebesinde	Daima ekzotermik yoğuşma ısıları mertebesinde
Adsorpsiyon ısısı (kJ/mol)	> 80 Hacim-faz kimyasal reaksiyonları	20- 40 Sıvılaştırma Isısı
Tabaka	Tek tabakalı	Tek veya çok tabakalı

3.2.3. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Değişim adsorpsiyonu, adsorpsiyonun birinci tipi olan iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşıldığı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı derişimdeki iki potansiyel iyonik adsorplanan için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Özkan, 2003).

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

İzoterm, çeşitli miktarlardaki karbonun veya farklı derişimlerdeki atık suyun sabit miktardaki su numunesiyle adsorpsiyon üzerine farklı fizikokimyasal parametreler etkisinin ortaya konulduğu bir işlemdir (Aksu ve Tezer, 2005). Adsorblayıcının en önemli özelliklerinden birisi birikebilecek yani adsorplanacak madde miktarıdır. Sabit sıcaklıkta, q_e (birim adsorban üzerinde biriken (madde miktarı) ile C_e (çözeltideki maddenin denge derişimi) arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Genel olarak adsorbanın birim ağırlığında adsorblanan madde miktarı derişimle artar. Fakat bu artış doğru orantılı değildir. Az miktarda kirletici madde içeren sularda denge şartlarına ulaşmak kritiktir. Küçük hatalar sonucu önemli ölçüde etkileyebilir (Aksu ve Tezer, 2005).

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı

ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve McKay, 1999).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise derişim kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s.).

Sabit sıcaklıkta madde miktarı ile denge basıncı ve denge derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir (Kavak, 2004). Matematiksel olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermiler Freundlich ve Langmuir denklemleridir (Aksu, 2001).

3.3.1. Freundlich izotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden biri olan Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan empirik bir eşitliktir (Freundlich, 1906).

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için, adsorplanan madde miktarı ile çözeltideki denge derişimi ilişkisini göstermek üzere 1907'de kendi adıyla anılan aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.1)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

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

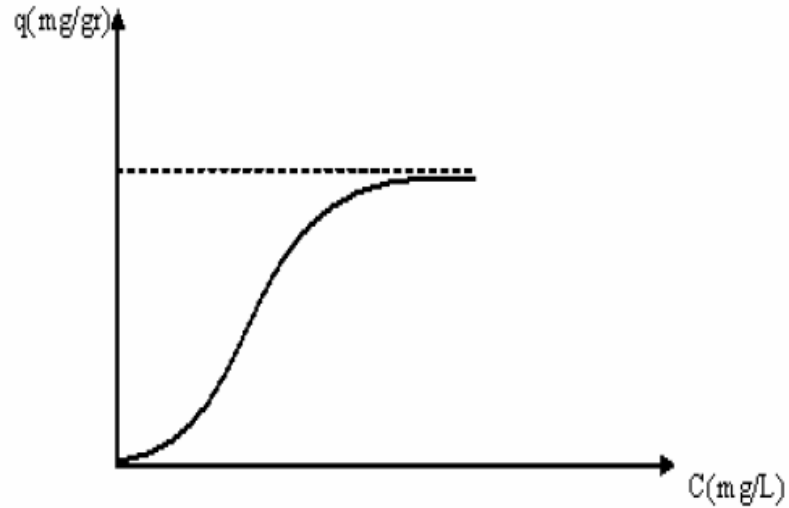
K_F : Adsorpsiyon kapasitesi.

n : Adsorpsiyon şiddeti.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.2)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenlik faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi'nin grafiksel ifadesi (İleri, 2000).

3.3.2. Langmuir izotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorban üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabakalı şekilde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan maddenin

derişimi ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır (Langmuir, 1916- Şekil 3.2).

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. 1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için türetilen izoterm denklemleri, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültüden adsorpsiyon için de geçerlidir.

Langmuir bir gazın katı bir yüzey tarafından adsorpsiyonun tek tabakadan öteye gidemeyeceğini öne sürmüştür. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır. Langmuir izotermi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

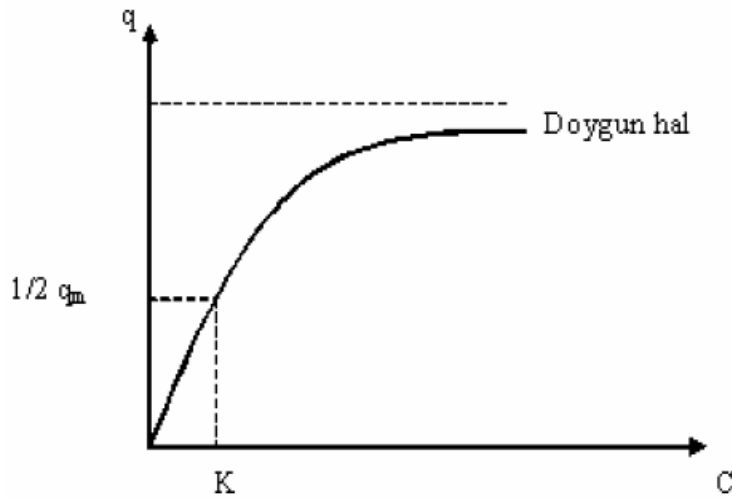
$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültüde kalan maddenin derişimi (mg/L)

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

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

q_m : Tek tabakalı yüzeylerde adsorbanın maksimum adsorplama miktarı



Şekil 3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermine grafiksel ifadesi (İleri, 2000).

3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbanın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbanın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, pH değeri ve sıcaklıktır.

3.4.1. Adsorbanın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmı olarak tanımlanır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbanın sağlayacağı adsorpsiyon miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve poroz (gözenek) hali için daha büyüktür (Şengül ve Küçükgül, 1997).

Dolayısı ile adsorpsiyon miktarı, katı adsorbanın birim yüzey alanı ile yani iyi bölünmüş ve çok gözenekli olması ile artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktar da artacaktır (Şencan, 2001).

3.4.2. 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. Bu miktar, çözelti fazında kalan safsızlık derişiminde büyük değişimler meydana getirmemektedir. Kalan safsızlık derişimdeki büyük farklar, adsorpsiyon kapasitesi ve hızı için ikinci bir değişkeni işaret etmektedir. Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler vd., 1994).

3.4.3. Çözünürlük

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorplananın çözünürlüğüdür. 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 şekildeki adsorban-çözelti arasındaki bağının kırılması ile açıklanabilir (Şencan, 2001).

Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorplanan-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorban polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural polar bir madde daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorban tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler (Gül, 2001).

3.4.4. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen(H^+) ve hidroksil(OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonu etkilemekte ve pH da iyonlaşma derecesini kontrol etmese de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde

adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Şencan, 2001).

3.4.5. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Birçok tepkimede genellikle sıcaklık arttığında tepkime hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir (Şencan, 2001). Genellikle adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon hızı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan, çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir (Gül, 2001).

3.4.6. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli bir karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Şencan, 2001).

3.4.7. 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. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan adsorbana ve adsorplanana ait optimum temas süresinin bulunması, özellikle adsorplanan karakterine sahip endüstriyel atık suyun arıtılmasında önemlidir (Bayrak, 2006).

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

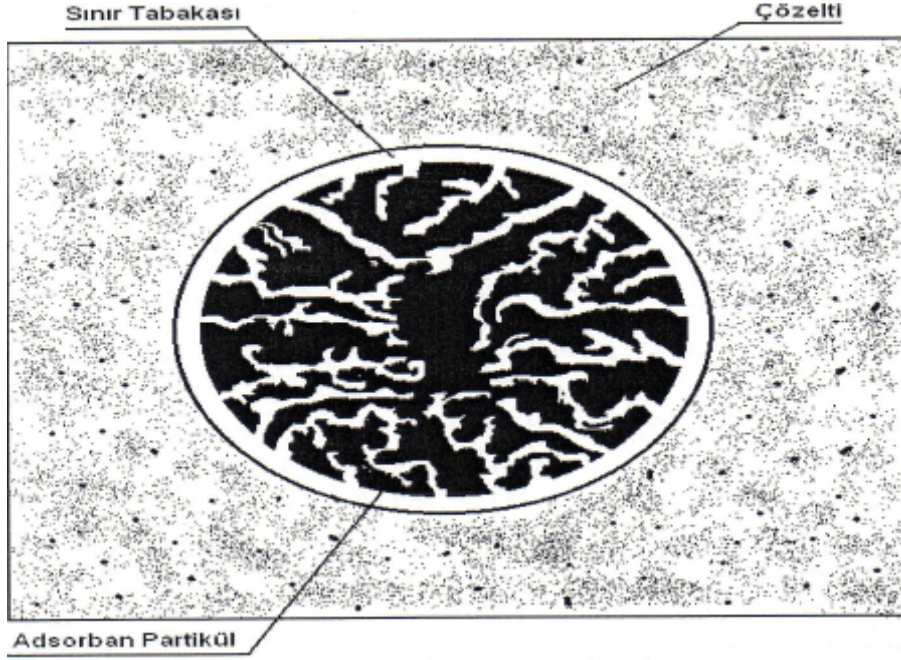
Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan-adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorplanması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

1. Gaz ya da 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. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi 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 ettirilse, 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 söyleyebiliriz (Başbüyük ve Forster, 2003).

Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplananın, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olması film tabakası difüzyonu olarak adlandırılır. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir. Film tabakasına gelen adsorplananın buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemesi ise sınır tabakası difüzyonudur.

Daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerlemesi parçacık içi difüzyondur. En son olarak da adsorplananın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması yani sorpsiyon meydana gelir. Çözelti içinde bulunan bir adsorban parçacığının görünümü Şekil 3.3.'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Çözelti içinde bulunan bir adsorban taneciğinin görünümü (McKay, 1996)

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Dizge, et al., 2009).

Yalancı birinci derece Lagergren eşitliği:

$$dq/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.4)$$

$q_t = 0$, $t = 0$ ve $q_t = q_t$, $t = t$ 'deki Eşitlik (3.4) şu şekildedir:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.5)$$

Burada q_t (mg/g); t (dk) zamanında adsorplanan Cr(III) miktarını, k_1 ; eşitlik hız sabitini (dk^{-1}) ve q_e (mg/g); denge anındaki adsorbe edilen Cr(III) 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:

$$dq/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.6)$$

$q_t = 0$, $t = 0$ ve $q_t = q_t$, $t = t$ 'deki Eşitlik (3.6) şu şekildedir:

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + t/q_e \quad (3.7)$$

Burada k_2 (g/mgdk); Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, q_t (mg/g); t (dk) zamanında adsorplanan Cr(III) miktarını ve q_e (mg/g); denge anındaki adsorbe edilen Cr(III) miktarını gösterir. k_2 ve q_e değerleri t 'ye karşı t/q_t grafiği çizilerek hesaplanır (Özcan, et al., 2008).

3.6.Adsorpsiyon Termodinamiği

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

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (3.8)$$

denkleminde ΔH° değerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996).

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

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

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

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{hesaplanır.} \quad (3.9)$$

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).

$$\Delta G^o = -RT \ln K_d \quad (3.10)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH^o 'ı ve kesişim noktası da ΔS^o 'ı verecektir (Nollet, et al., 2003).

$$\ln K_d = \Delta S^o/R - \Delta H^o/RT \quad (3.11)$$

ΔH^o 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^o 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^o 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN ADSORBANLAR VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Adsorpsiyon işleminde, yüzeye tutunan madde adsorplanan olarak adlandırılırken, tutulan madde veya adsorplayan madde ise adsorban olarak adlandırılır. Adsorplanan madde, sıvı ya da gaz olabilir. Adsorban ise, katı veya sıvı olabildiği gibi doğal ya da yapay olarak da sınıflandırılabilir. 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. Örneğin; ekonomik, doğal bir madde olan zeolit kuvvetli bir adsorban olarak çok sayıda çalışmaya konu olmuştur (Bilgin ve Baklaya, 2003).

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,
- İyi bir adsorbanın temel özelliği olan birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmalı,
- Kolayca geri kazanılabilmeli,
- Bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalıdır.

Adsorbanlar 2 çeşittir. Bunlar;

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

Yapay adsorbanlar da tarımsal adsorbanlar ve endüstriyel adsorbanlar olmak üzere 2'ye ayrılır.

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

Bentonit terimi, Amerika'da, 19.yüzyılda Wyoming eyaletinde Ford Benton'da isletilmeye başlanan killere verilen bir ad olarak kullanılmıştır. Aslında bentonit, simektit grubu kil minerallerinin oluşturduğu bir kildir. Bentonit volkanik külün yerinde ayrışmasıyla oluşan ve büyük ölçüde montmorillonit kil mineralinden ibaret, çokça su emip şişen toprağımsı bir madendir (Seyhan, 1972).

Büyük ölçüde montmorillonit ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile türemiş olan beidelit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere çoğunlukla bentonit adı verilmektedir. Bentonitler % 75 veya daha fazla montmorillonit içermekle birlikte içinde safsızlık olarak kaolin ve illit gibi diğer kil mineralleri ile jips, kuvars, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi kil minerali olmayan maddeler de bulundurmaktadırlar (Albayrak, 1990; Tetik, 2001).

Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok su ile şişerler. Na-bentonitler, Ca-bentonitlere göre daha fazla şişme özelliği göstermektedirler. Şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarında pH değeri 8,5-9,5; şişmeyen bentonitlerde ise 4-7 arasındadır. Şişen bentonitler yeşil, gri ve krem renginde; şişmeyenler ise yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında renkler almaktadır (Albayrak, 1990; Tetik, 2001). Ca, Na ve Na-Ca montmorillonitlerden oluşmasına göre bentonitin jeolojik özellikleri değişmektedir. Örneğin, Na ve Na-Ca bentonitler sondaj, demir tozu peletleme gibi işlemlerde kullanılırken Ca bentonitler ağartma vb. işlerinde kullanılmaktadır. Mühendislik ve sondaj çalışmalarında jeolojik özellikleri geliştirilmiş bentonite olan gereksinim Ca bentonitlerinin soda vb. katkı maddeleri ile aktifleştirilmesini zorunlu kılmıştır. Ayrıca ağartma toprağı olarak kullanılan Ca bentonitlerin de ağartma gücünü istenen düzeye çıkarmak için asitle aktiflendirme yapılmaktadır. Ülkemizde de Ca bentonit çok daha yaygın bulunduğu bu tür aktiflendirme işlemlerinin geliştirilmesi kaçınılmazdır (Seyhan, 1972).

Bentonitlerin suya karşı oldukça hassas olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce büyük ölçüde genişlemeleri, oluşturdukları süspansiyonların genellikle bazik olması, örneğin; benzidin ile lacivert renk vermeleri karakteristik özellikleridir.

Ticari bentonitler H_2SO_4 'e karşı gösterdikleri reaksiyona göre dört gruba ayrılmaktadırlar:

a) Alkali Bentonitler: Asit ile reaksiyona girdiklerinde özelliklerini korurlar ve kolayca yer değiştiren alkali bazları içerirler.

b) Alkali Yarı Bentonitler: Yer değiştiren alkali bazları içerirler ve asitle reaksiyona girdiklerinde özelliklerini kaybederler.

c) Toprak Alkali Bentonitler: Yer değiştiren toprak alkali bazları içerirler ve alkali tuz ile reaksiyona girdiklerinde bentonit özelliği kazanabilirler.

d) Toprak Alkali Yarı Bentonitler: Asitle işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliği kazanamazlar (Seyhan, 1972).

Bentonitin, çeşitli endüstriyel proseslerde kullanımı, yapısı ve bileşimi ile yakından ilgilidir. Tane boyu, tane şekli, yüzey kimyası, yüzey alanı, renk, aşındırma, viskozite, plastisite, absorpsiyon, adsorpsiyon 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 (Grim, 1968).

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. şişe özelliği olan Na-bentonitler bünyelerine yaklaşık 1-15 kat su alabilme özelliğine sahiptirler. Su ile karştırıldığında 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 – Tikotropik Özellikleri

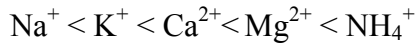
Killerin minerolojik bileşimleri ve yüzey kimyası özellikleri, plastisite, elastisite ve vizkosite özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Örneğin, tane boyutu ve doğal nem içeriği kilin plastik davranışını doğrudan etkileyen birer parametredir. Tane boyutunun

küçülmesi kilin plastik özelliğini artırırken, 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 akma davranışlarını oluşturmaktadır. Bentonitler plastik akma ve görünür akma olarak tanımlayabileceğimiz iki ayrı akma davranışı gösterirler. Görünür akma değerleri sulu süspansiyonlarla zamanla artarken, karışım ile birlikte, makaslama geriliminin de etkisiyle hızla azalır. Killer sabit hızla makaslama gerilimi etkisinde kaldıklarında kıvamlılığını kaybeder. İlk akma 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 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} gibi katyonlar inorganik ve organik katyonlarla yer değişirme yeteneğine sahiptir. Bentonitlerin katyon değişirme kapasiteleri ve hızları, iyon değişirme ortamının koşullarına (sıcaklık, basınç, derişim, 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, simektit/ Attapulgit ve illitin iyon değişimi oldukça yavaştır.

4.1.4. Isıl Özellikleri

Killer ısıtıldığı zaman nem yaklaşık 105°C 'de, CaCO_3 ve MgCO_3 gibi safsızlıklar ise $650-850^\circ\text{C}$ 'de ayrışarak CO_2 gazı uzaklaşmaktadır. Kil mineralinin cinsine bağlı olarak $120-145^\circ\text{C}$ arasında absorplanan gözenek suyu yapıdan uzaklaşır. $600-750^\circ\text{C}$ arasında, OH^- 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 oluşturularak sürtünmeyi azaltması, delici uçların aşınmaya dayanıklılığın 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.
- Bentonitler pek çok yağ veya su sistemlerinde stabilizatör ve emülsiyonlaştırıcı, bazı sıvı sistemlerde (sıvı gübreler, çoğu organik sıvı sistemlerde) katı parçacıklar için askıda tutma vasıtası olarak yaygın şekilde kullanılır.
- Ayrıca kalınlaştırıcı ve stabilizasyon amacıyla (kauçuğun ham maddesi) ilave edilen kimyasal maddeler gibi kullanılabilirler. Kauçuk esaslı boya ve yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizatörleri olarak da kullanılmaları uygundur (Hauser, 1955).
- 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, bulk yoğunluğu, granüllerin boyutudur. Kullanılacak kilin absorpsiyon 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.
- Bazı bentonitler, şarapların berraklaştırılmasında ve demir içeriğinin azaltılmasında etkilidir. Hatta sıra ve sirkenin berraklaştırılmasında da kil kullanılabilir. Silva bentonit kireçle karşılaştırıldığında seker kamışı suyunun ağartılması, saflaştırılması ve berraklaştırılmasında kirece göre daha iyi sonuç verdiğini belirtmiştir.
- Bentonitlerin diğer bir kullanım alanı da atık suların temizlenmesidir. Atık sular içerdikleri maddeler nedeniyle canlılara zarar vermekte, özellikle tekstil endüstrisindeki boyalı atık sular, renkli olmaları nedeniyle estetik olarak çirkin görüntüdedirler. Adsorpsiyon yöntemine dayalı olarak arıtma proseslerinde bentonitlerin kullanımı düşük adsorpsiyon kapasitelerine rağmen uygundur.
- Killerin belli türleri, örneğin; bentonit, hektorit, sepiyolit, saponit ve kaolinit ilaç endüstrisinde, yarım asrı geçen bir süreden beri çeşitli ilaç şekillerinde yardımcı madde olarak haricen ve dahilen kullanılmaktadır. Dahilen, süspansiyonlarda stabilizator olarak, haricen ise merhem ve losyonlarda kullanılmaktadır (Gündüz, 1999).
- Senelerdir 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.

4.2. Klinoptilolit (Doğal Zeolit)

Zeolitler, sulu alümina-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 SiO_4 veya AlO_4 dört yüzlüdür. Silisyum atomunun yerine alüminyum 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 proseste başarı ile kullanılmaktadır. Klinoptilolit büyük ölçek iyon değişim proseslerinde kullanımı ilk defa 1960 yılında U.S Hanford laboratuvarlarındaki uygulamaya dayanmaktadır. Ames tarafından geliştirilen ayırım prosesinin kullanıldığı bu çalışmada, hektar klinoptilolitleri kullanılarak nükleer atık sularından 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, mordenit ve 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 adsorbsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar.
- Su adsorbsiyon kapasiteleri yüksektir, bu yönleriyle tarım ve diğer uygulamalarda sudan yararlanma etkinliğini artırmaya yardım ederler.

- Adsorbsiyon özellikleri değişkendir ve böylelikle katalitik amaçlı kullanılabilirler.
- Bazı radyoaktif maddeleri adsorblayabilirler, 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 kirlletmekte 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^{2+}) 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 katyon değişimi ve absorpsiyon kapasiteleri önemli özelliklerdir.

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). Klinoptilolit yüksek bir amonyum absorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir (Köksaldı, 1999).

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 yetişmesi elverişli fiziksel özellikler kazandırmaktadır. Belirtilen özelliklerinden dolayı, klinoptilolit saf veya karışım olarak bitki yetiştirme ortamında ve toprak özelliklerinin düzenlenmesinde kullanılabilecek uygun bir materyal olarak kabul edilmektedir (Köksaldı, 1999).

4.3. Sepiyolit

Sepiyolit fillosilikat grubuna ait bir kil mineralidir. Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış olup yunanca “mürekkep balığı” anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Sepiyolit kimyasal formülü $(Si_{12})(Mg_9)O_{30}(OH_6)(OH_2)_4.6H_2O$ şeklindedir. Doğada sepiyolit iki farklı türde bulunmaktadır. Bunlardan birinci tip sepiyolit, 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 sepiyolittir.

Bunlara daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihaliçik-Yunusemre yörelerinde rastlanmaktadır. Bunlardan başka Dünya’da ve Türkiye’de tanımlanmış pek çok farklı oluşum şekillerine sahip sepiyolit türleri mevcuttur. Bunlardan bazıları Fe-sepiyolit, ksilolit, Ni-sepiyolit, Mn-sepiyolit, Al-sepiyolit ve volkanosedimanter malzemelerin hidrotermal alterasyon ürünü olan Al, Fe-sepiyolittir. Dünya’da lületaşı tipi sepiyolit yatakları, ülkemiz dışında başlıca Somali, Tanzanya, Kenya ve Meksika’da bulunmaktadır. Türkiye’de lületaşı oluşumları Eskişehir ve Konya illerinde bulunmakla birlikte, en fazla ekonomik öneme sahip olan ve uzun yıllardır işletilenler, Eskişehir ilinin yakın çevresinde yer almaktadır. Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilen sepiyolit oluşumları, Eskişehir yöresinde yoğunlaşmaktadır. Lületaşı tipi sepiyolit yatakları, Eskişehir-Margı, Sarısu, Sepetçi, Gökçeoğlu, Başören, Türkmentokat ve Nemli yörelerinde iki yüz yıldan beri işletilmektedir.

Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, Kristal morfolojisi ve bileşimi, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolitin yapısı, ısı işlemlere karşı hassastır. Zeolitik ve absorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kaybedilir. Mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen bozunabilir. Hem ısı hem de asit işlemleri, sepiyolitin yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirebilir. Böylece mineralin en faydalı özelliklerinden (Örneğin; adsorpsiyon, koloidal ve katalitik özellikler) bazılarını bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir. Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunması; çok özel şartlarda yataklanma göstermesi; dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile adsorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile bileşimine bağlı uygun fotokimyasal özellikleri, sepiyoliti tüm Dünya’da değeri gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmektedir (Jones and Galan 1988).

Ülkemizdeki bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitler ile dünyadaki; bazı sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir (İrkeç, 1995; Jones and Galan, 1988).

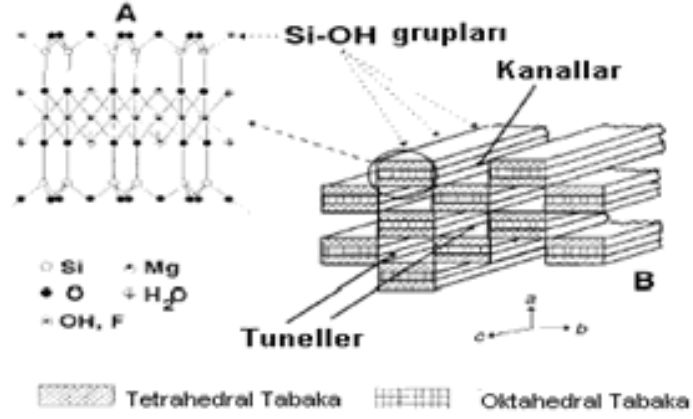
Çizelge 4.1. Bazı sepiyolit türlerinin kimyasal bileşimleri

	Lületaşı (1)	Lületaşı (2)	Sedimanter Sepiyolit (3)	Sedimanter Sepiyolit (4)	Hidrotermal Sepiyolit (5)	Paligorskit (6)	Atapulgit (7)
SiO₂	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
Al₂O₃	0,27	0,19	1,56	1,73	8,50	11,97	10,54
Na₂O	---	0,02	0,12	0,16	3,70	---	0,68
K₂O	---	0,02	0,27	0,58	1,20	---	0,05
Fe₂O₃	0,36	0,51	0,77	0,62	2,50	7,45	3,23
MnO	---	---	0,02	---	0,20	---	---
TiO₂	---	---	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

1. Eskişehir-Sepetçi (Sarıkaya ve diğ., 1985); 2. Konya-Yunak (Yeniyol ve Öztunalı, 1985); 3. Eskişehir-Sivrihisar (ITIT, 1993); 4. Vallecas sepiyoliti-İspanya (Singer ve Gallan, 1984); 5. Bolu-Kıbrısık (İrkeç, 1992); 6. Paligorskit (İrkeç, 1992); 7. Atapulgit (İrkeç, 1992).

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 4.1). 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 (OH₂) olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar (Jones and Galan, 1988).



Şekil 4.1. Sepiyolit kristal yapısı (Bradley 1955; Blanca ve Cesus 2001).

4.3.2. Mineralojik Özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepilyolitler, genellikle toprağimsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepilyolitlerde, sepilyolit 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 sepilyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepilyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10'u aşmaz. Masif yapıli sepilyolit kilinde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi sepilyolit mineralinden meydana gelir. Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepilyolit içeriği %90'dan fazladır. Dolomitli sepilyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepilyolit içerirler. Sepilyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir, yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepilyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepilyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepilyolit seviyesindeki malzemede sepilyolit 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 β -sepiyolit (tabakalı sepiyolit) lif uzunluğu 100 Å - 3 ile 5µm, 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 ve Galan, 1988).

Sepiyolit jel yapıcı kil türlerinin en önemlilerindedir. Diğer killere kıyasla, nispeten düşük derişimlerde yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturur. Dağılma sırasında lif demetleri ayrılarak sıvıyı hapseden dağınık bir hal alırlar ve sistemin akmaazlığını artırır (İrkeç, 1991).

Sepiyolit kuruma sıcaklığı 40°C'dir; erime sıcaklığı ise 1400-1450°C arasında değişmektedir. Sepiyolit sahip olduğu fiziksel özellikler, Çizelge 4.2'de topluca verilmiştir (Jones and Galan,1988).

Çizelge 4.2. Tabakalı sepiyolit (sanayii 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 ³
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

Absorpsiyon Özelliği: Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif absorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar;

- Tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları,
- Yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri,
- Lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarıdır (Serratosa, 1978).

Sepiyolitte ortalama mikropor çapı 15 Å, mezoporların yarıçapı ise 15 ile 45 Å arasındadır. Teorik olarak sepiyolit için 400 m²/g dış yüzey ve 500 m²/g iç yüzey alanı saptanmıştır (Serna ve Van Scoyoc, 1979). 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 m²/g iken, aynı örnekte en yaygın metod olan ve nitrojen-azot absorpsiyonuna dayanan BET metodu ile yapılan ölçümde 276 m²/g değeri elde edilebilmektedir (Ruiz-Hitzky and Fripiat, 1976).

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 absorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikroporlar yıkılır. Sepiyolit genleşme özelliği yoktur. Özgül yüzey alanı ve buna bağlı yüksek absorpsiyon 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 parafınlerin 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 Alanı Modifikasyonları: Sepiyolit tanınmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3,6x10,6 Å 'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak 800-900 m²/g'dır. Teorik olarak bunun 400 m²/g'ı dış yüzey, 500 m²/g'ı da iç yüzey alanıdır (Serna ve Van Scoyoc, 1978). Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan absorplanan molekülün kristal içi kanallara nüfuz edebilme kapasitesine bağlıdır. Kullanılan metoda göre yüzey alanı değişmektedir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Sepiyolit in değişik absorplananlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri

YÜZEY ALANI (m ² /g)	ABSORBAN (gaz veya sıvı)
60	Setilpiridinyum bromür
275	Piridin
276	BET
330	Hegzan
470	Etilen glikol

Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolit in 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 süreçlerde Co, Ni, Fe, Cu, Mo, W, Al, Mg'un katalitik destekleyicisi olarak sepiyolit kullanılmaktadır. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyinde lif eksenine 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 SiO₂ mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolit in asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asit katalizli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır. Katalizör etkinliğinin en

yüksek olduğu ısı aktivasyon sıcaklığı 500-600°C'dir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizördür (Çetişli, 1985).

Sepiyolit katalitik uygulamaları şunlardır :

1. Olefinlerde doymun olmayan C=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 ve Paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile, yüksek viskoziteli ve duyarlı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit, polar olmayan çözücülerle de duyarlı süspansiyonlar oluşturabilir; ancak, daha önceden sepiyolit hidrofili yüzeyinin yüzey aktif bir madde ile değiştirilmesi gereklidir (Alvarez, 1984).

Elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde, sepiyolit iğne şeklindeki taneciklerinin aglomera yapıda olduğu ve bunların çalı-ot yığınlarına benzer geniş lif kümeleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu lif yığınları, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer çözücülerde kolayca dağılarak sıvıyı bünyelerine hapseder ve bu yolla süspansiyonun viskozitesini artırır. Bu tür sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan (Non-Newtonian) davranış biçimi gösterirler. Bu durum süspansiyonun derişimi, pH 'ı, çekme gerilimi ve elektrolitin bileşimi gibi bir çok parametreye' bağlıdır (Alvarez, 1984).

Reolojik özelliklerinden dolayı kullanıldığı alanlar şunlardır:

1. Çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özellikleri nedeniyle boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde,

2. Yüksek elektrolit derişimi 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 palet ve tablet olarak,
5. Kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı ve kauçuk sanayilerinde dolgu maddesi olarak,
6. Tuğla ve seramik ürünlerde,
7. Deterjan sanayinde (Singer and Galan 1984).

4.3.7. Termal Özellikleri

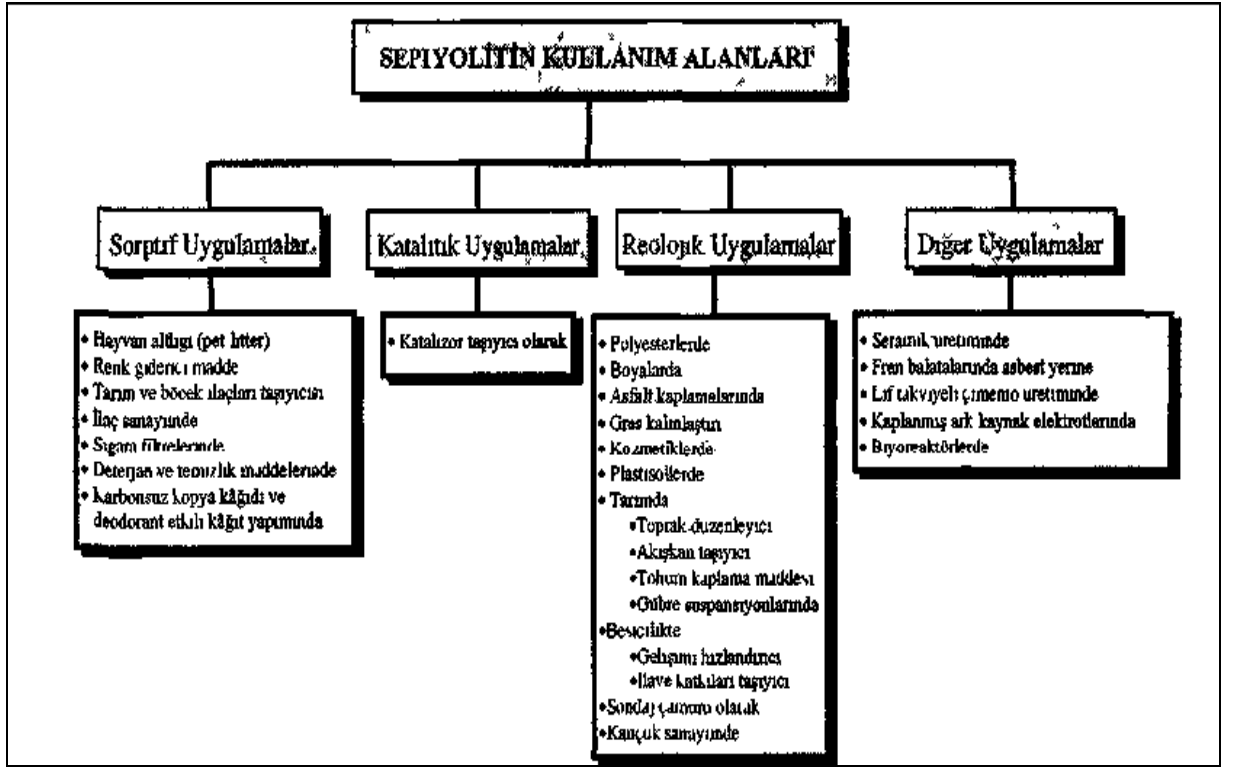
Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış hidroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağıl su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak eş zamanlı olarak değişimler belirlenmektedir (Rautureau and Mifsud, 1977).

4.4. Sepiyolitin Kullanım Alanları

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, hafif ve gözenekli yapısı, fiziko-kimyasal aktivitesi gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Sepiyolitin teknolojik uygulamalarına yönelik akademik ve teknik düzeyde yürütülen çalışmalar, üniversitelerin ilgili bölümleri, araştırma enstitüleri ve sanayi kuruluşlarında halen yoğunlaşarak devam etmektedir. Önemli sayılabilecek miktarda rezerve sahip olan ülkemizde, sepiyolit kullanımı henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanımı için yurt içi piyasa oluşmaya başlamıştır. Ancak, Japonya ve İspanya'da sepiyolitin teknolojik kullanımı ile ilgili olarak alınmış çok sayıda patent mevcuttur (İRkeç, 1993). Özellikle 1985 yılından itibaren alman patent sayısındaki artış dikkat çekicidir. Bugün için sadece Japonya'da, sepiyolitin doğrudan veya dolaylı olarak kullanımına yönelik 2500'ün üzerinde patentin mevcut olduğu bilinmektedir (İRkeç, 1995)

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

- Sorptif özelliğine dayalı sorptif amaçlı uygulamalar,
- Katalitik özelliğine dayalı katalitik amaçlı uygulamalar,
- Reolojik özelliğine dayalı reolojik amaçlı uygulamalar olup bu uygulamalara dayalı kullanım alanları Şekil 4.2'de toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Sepiyolit kullanım alanları (Sabah ve Çelik, 1998).

4.4.1. Kullanım Alanlarına Yönelik Nitelikleri

Sepiyolit sorpsiyon kapasitesi, diğer killerden daha yüksektir. Mekanik direnç ile birlikte bu özellik, su ve yağ absorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkân verir.

Sepiyolit ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buhar emme kapasitesine sahiptir. Başlangıçta absorpsiyon hızı, silika jel veya aktif aluminaya göre daha düşük olmasına karşın hegzan, benzen ve metil alkol gibi organik sıvıları çok daha yüksek kapasitede absorbe edebilir.

İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolit en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı olarak kullanımınıdır. Özellikle Avrupa'da kedi toprağı olarak bol miktarda tüketilmektedir. Halen bu alanda Avrupa pazarı 1 milyon ton civarında olup buna, ağır killer olarak tanımlanan Cabentonit ve Na-bentonit, hafif killer (LWC) olarak adlandırılan sepiyolit, diyatomit, silisli mineraller, talaş veya sentetik malzemeler dahildir. Bu pazar her geçen yıl istikrarlı bir şekilde büyümektedir Deterjan ve temizlik maddelerinde kullanımı son yıllarda incelemeye alınan yüksek iyon değişim kapasitesine sahip killer, sert suların yumuşatılması işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır (Alvarez, 1984).

Sepiyolit reolojik özellikleri, sepiyolitli süspansiyonları çok yararlı bir tiksotropi (süspansiyonda katı tanelerin çökmeye karşı gösterdikleri direncin, süspansiyonun hareketlenmesiyle azalıp, durgun halde iken artması) malzemesi ve kalınlaştırıcı haline getirir. Sepiyolit bir diğer önemli reolojik özelliği de, diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duyarlı olmasıdır (Alvarez, 1984).

Sepiyolit sıvı polyester reçinelerinde kalınlaştırıcı ve tiksotropi sağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılır. Böylece pigmentlerin çökmesi ve uygulamadan sonra eğilmesi önlenmektedir. Sepiyolit bu tür organik ortamlarda kullanılabilmesi için hidrofil yüzeylerinin polyester ile uyumlu hale getirilmesi gerekir. Bunun için, reçinenin

polimerizasyonunda kullanılan katalizör veya aktifleştirciler ile etkileşime girmeyecek yüzey aktif bir reaktif kullanılabilir (Alvarez, 1984).

Yüzey aktif maddelerle yüzeyi hidrofobik hale getirilen ve bu sayede madeni yağlarda iyi bir dağılma özelliği gösteren sepiyolitten yüksek viskoziteli gres yağı elde edilebilir. Sepiyolit elektrolit varlığına karşı minimum hassasiyet gösterdiğinden, tuzlu ortamlarda, diğer killere (bentonit vs.) göre daha duyarlıdır ve bu özelliğiyle, petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurlarında tercih edilen bir kil mineralidir (Alvarez, 1984). Özellikle laflinit kilinin (Na-sepiyolit) su bağlama özelliklerinin keşfedilmesinden sonra, bunun katkı maddesi olarak filtrasyon yeteneği zayıf olan sepiyolit çamurlarına katılması düşünülmüş ve bu bağlamda olumlu sonuçlar alınmıştır. Ayrıca, laflinitin tuz kirlenmesinden de etkilenmediği belirlenmiş ve bu karışımın tuzlu çamur yapımında kullanılabileceği ortaya konmuştur (Serpen vd., 1997). Sepiyolit, bentonit, lignosülfonat ve diğer bağlayıcılar kullanılarak yapılan araştırmalar sonucunda, sepiyolit diğerlerinden daha iyi bağlayıcı özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle balık, kümes hayvanları ve küçükbaş hayvan yemlerinin peletlenmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlamış ve domuzlar için kullanılan yağlı tip yemlerden tavşanlar için kullanılan lifsi yemlere kadar birçok farklı türde yemlerin paletlenmesinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Kauçuk sanayinde, organik ve inorganik bileşimli dolgu maddeleri kullanılır. Halen kullanılan inorganik dolgu maddesi iki tiptir. Bunlar; örneğin silika gibi, kimyasal olarak çöktürülmüş malzemeler de sepiyolit gibi mikronize doğal malzemelerdir. Dolgu maddeler; ayrıca, kuvvetlendirici (reinforcing), yarı kuvvetlendirici (semi-inforcing) ve seyrelticiler olarak da gruplandırılabilirler. Çok geniş yüzey alanı, siloksan ve silanol grupları içermesi nedeniyle sepiyolit, elastik özelliğe sahip plastik maddelerin varlığında belirli bir aktivite gösterebilir ve yarı kuvvetlendirici bir dolgu maddesi gibi davranır. Şu halde sepiyolit, ucuz bir canlandırıcı ile birlikte, diğer dolgu maddelerine nazaran çok daha iyi mekanik özelliklere sahip, vulkanize kauçuk üretimine son derece elverişli bir katkı maddesidir (Alvarez, 1984).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde adsorpsiyonla krom giderimi için uygulanan kesikli deneysel çalışmalara değinilecektir.

5. Kesikli Adsorpsiyon Çalışması

Adsorpsiyon yöntemiyle model çözültiden, klinoptilolit, bentonit ve sepiyolit adsorbanlarının kullanımı ile krom gideriminin yapıldığı bu çalışmada, sıcaklık, başlangıç derişimi, izoterm bulguları, pH, zaman, adsorban dozu ve kinetik etkisi incelenmiştir.

Deneylerde kullanılan çözültüler, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 1000mg/L'lik Cr^{3+} stok çözültisinin seyreltilmesiyle hazırlandı. Analizler için kullanılan Cr^{3+} çözültülerinin başlangıç derişimleri ve adsorpsiyon sonrası elde edilen numunelerin derişimleri Perkin Elmer AAS (Atomic Absorption Spectrometer) cihazıyla tespit edildi.

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 sepiyolitinin kimyasal bileşimleri (XRF sonuçları) Çizelge 5.1, Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Deneylere başlamadan önce, adsorban olarak kullanılan klinoptilolit, bentonit ve sepiyolit elekten geçirme işlemine tabi tutularak tanecik boyutları belirlendi ve deneylerde 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°C 'lik etüvde 24 saat kadar tutularak sabit tartıma getirildi. Daha sonra sırasıyla adsorban dozunun, başlangıç derişiminin, sıcaklığın ve pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisi incelendi.

Çizelge 5.1. Deneyleerde kullanılan bentonitin kimyasal bileşimi (XRF sonuçları)

Bileşen	Miktar (Ağırlıkça %)
Na ₂ O	1,1789
MgO	9,05
Al ₂ O ₃	11,806
SiO ₂	43,048
P ₂ O ₅	0,1599
SO ₃	0,1731
K ₂ O	1,1248
CaO	8,9632
TiO ₂	1,3985
Cr ₂ O ₃	0,2935
MnO	0,1607
Fe ₂ O ₃	9,6319
KızdırmaKaybı	13,006

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

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

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

Bileşen	%Ağırlık
CO ₂	21,2
Na ₂ O	0,0427
MgO	24,6
Al ₂ O ₃	0,195
SiO ₂	52,1
P ₂ O ₅	0,0149
SO ₃	0,0291
K ₂ O	0,0338
CaO	1,46
Fe ₂ O ₃	0,153
NiO	0,0866
CuO	0,0153

Deneyleerde sıcaklığı sabit tutmak için çalkalayıcılı su banyosu kullanıldı. Belirli parametrelerde çalışılarak hazırlanan numuneler 5000 rpm hızında 7 dk. 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_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

C_o : Başlangıçtaki krom derişimi (mg/L)

5.1. Adsorban Dozunun Etkisinin Belirlenmesi

İlgili adsorban için optimum pH'daki (pH=3) Cr^{3+} çözeltisinden (100mg/L) 25'er mL alınarak bentonit, klinoptilolit ve sepiyolitten 0,1 g; 0,25 g; 0,5 g; 0,75 g; 1 g tartılıp, polietilen içeren şişelere ilave edilerek kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Analizler AAS cihazı ile yapılarak, adsorpsiyon verimleri hesaplandı. Adsorban dozuna karşı % adsorpsiyon grafiği çizildi.

5.2. Başlangıç Derişiminin Etkisinin Belirlenmesi

1000 mg/L'lik model Cr^{3+} çözeltisinden 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; 0,25 g bentonit, 0,75 g klinoptilolit ve 0,25 g sepiyolit olmak üzere 6'şar tane tartım alındı. Hazırlanan çözeltilerden 25'er ml alınarak tartılan adsorbanlar üzerine eklendi. Hazırlanan çözeltiler, 4 saat çalkalayıcılı su banyosuna (120 rpm hızında) koyuldu ve daha sonra 5000 rpm hızında 7 dk. santrifüj işlemi gerçekleştirildi. Alınan çözeltiler çökeleklerinden ayrıldı ve seyreltme işlemine geçildi. AAS cihazı ile analizleri yapıldı. Elde edilen verilerden adsorpsiyon verimleri hesaplandı ve her bir adsorban için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilerek hangi izotermin daha uygun olduğu bulundu.

5.3. pH'ın Etkisinin Belirlenmesi

Bu çalışma farklı pH değerlerinin krom adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemek üzere yapıldı. Başlangıç pH'ı 3 ve derişimi 100 mg/L olan Cr^{3+} çözeltisinin pH'ını ayarlamak için seyreltik NaOH ve HNO_3 çözeltileri kullanıldı. 25°C oda sıcaklığında, derişimi 100 mg/L olan çözeltilerden 100'er ml alınarak pH'ları 1; 2; 3; 4; 5; 5,6 değerlerinde olmak üzere pH-metre yardımıyla pH ayarlamaları yapıldı. Deneyde kullanılmak üzere bentonitten 0,25'er, klinoptilolitten 0,75'er, sepiyolitten 0,25'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 çalkalayıcı 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.

5.4. Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi

0,75 g klinoptilolit, 0,25 g bentonit, 0,25 g sepiyolit 25 °C'da ve ilgili adsorban için optimum pH değerlerinde kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılarak adsorpsiyon verimleri Eşitlik 5.1 ve K denge sabiti Eşitlik 3.9 yardımıyla hesaplandı. Termodinamik parametreleri hesaplamak için ise 1/T'ye karşı ln K grafiğe geçirildi, eğim ve kesim noktasından ΔH^o ve ΔS^o , Eşitlik 3.10 yardımıyla da ΔG^o hesaplandı.

5.5. İzoterm Bulgularının Belirlenmesi

Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit Cr(III) iyonlarına sorpsiyon dengesini araştırmak için sırasıyla 0,25 g; 0,75 g ve 0,25 g ağırlıklarında Cr(III) çözeltileri adsorbanlara yüklenerek Langmuir ve Freundlich sorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış ve her bir modelin karakteristik parametreleri elde edilmiştir. Sorpsiyon model sabitleri Cr(III) iyonlarının sorpsiyon verilerinden yararlanarak ve Curve Expert 1.3 bilgisayar programı kullanılarak bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermi bentonit için pH 3'te, klinoptilolit için pH 5,6'da, sepiyolit için pH 5'te elde edilmiştir.

5.6. Temas Süresinin Etkisinin Belirlenmesi

Adsorbanların belirli miktarı ile (0,75 g klinoptilolit, 0,25 g bentonit, 0,25 g sepiyolit) pH'ı ilgili adsorban için belirlenen optimum pH'a ayarlanan Cr³⁺ 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. Daha sonra çözeltide kalan krom derişimleri ve adsorpsiyon verimleri belirlendi. Bu derişim değerlerinin belirli bir süre sonunda sabit bir değer aldığı gözlemlendi. Bu süre deneylerde

kullanılan adsorban madde için denge süresi olarak belirlendi. Her bir t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (q) ilk derişimden son derişim çıkarılıp bentonit ve sepiyolit için 25'e bölünerek (100 ml çözelti ve 0,25 g adsorban ile çalışıldığından), klinoptilolit için ise 75'e bölünerek (100 ml çözelti ve 0,75 g adsorban ile çalışıldığından) elde edildi. Denge süresine karşılık gelen q değeri q_e olarak alındı.

Adsorpsiyon işlgesini belirlemek için ise Yalancı Birinci Derece Kinetik model ve Yalancı İkinci Derece Kinetik modellerinin Cr(III) adsorpsiyonunun üzerine etkisi grafiklerde gösterildi.

6. SONUÇLAR

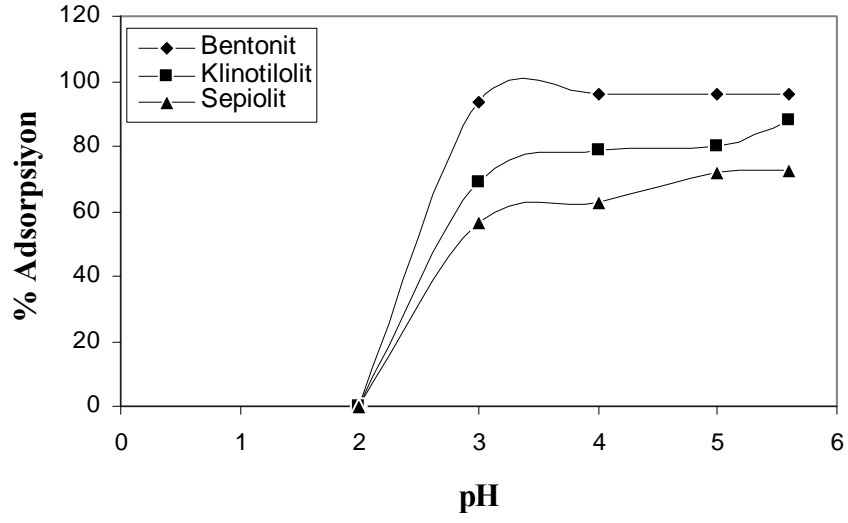
Bu bölümde kesikli adsorpsiyon yöntemiyle çeşitli adsorbanlar kullanılarak krom giderimi için elde edilen deneysel bulgular ve tartışılması yer almaktadır.

6.1. pH'ın Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması

Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için Çizelge 6.1. ve Şekil 6.1.'de, çeşitli pH değerlerinin krom adsorpsiyonuna etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Bentonit, klinoptilolit ve sepiolit için adsorpsiyon verimi üzerine pH'ın etkisi

pH	Adsorpsiyon verimi (%)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
1	0	0	0
2	0	0	0
3	93,45	69,18	56,73
4	95,89	78,65	62,61
5	95,85	80,22	71,76
5,6	95,74	87,82	72,73



Şekil 6.1. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için pH'ın etkisi (Cr(III) başlangıç derişimi 100 ppm; Sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dakika).

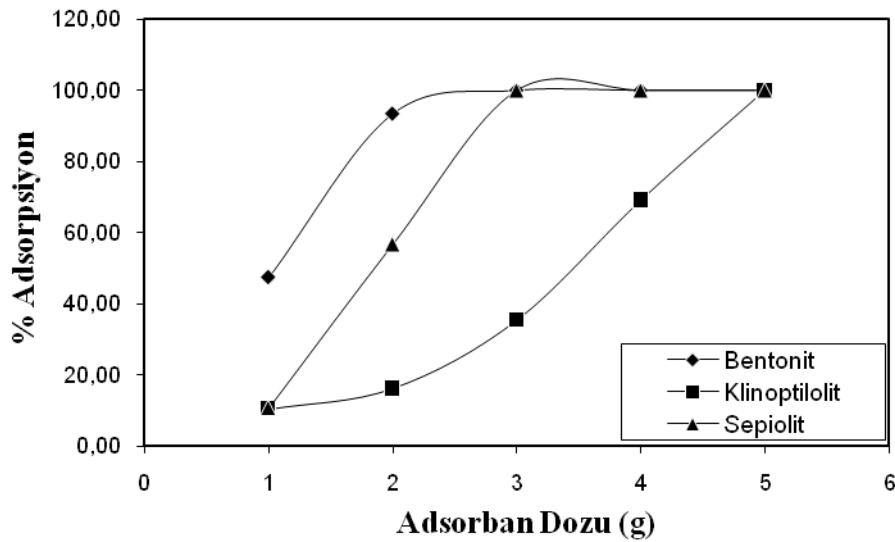
Çizelge 6.1 ve Şekil 6.1 incelendiğinde, bentonit ile yapılan deneylerde adsorpsiyonun pH 4'de % 95,89, klinoptilolit ile yapılan deneylerde pH 5,6'da %87,82, sepiyolit ile yapılan deneylerde ise pH 5,6'da %72,73'de maksimum olduğu gözlenmiştir. Her üç adsorban için de pH arttıkça adsorpsiyon verimi artmıştır. Cr^{3+} çözeltilisinin pH'ı arttıkça adsorpsiyonun artmasının sebebi şöyle açıklanabilir. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit örneklerinin yüzeyi oldukça fazla sayıda aktif merkezler barındırmaktadır ve düşük pH'larda (+) yüklenmiştir. Böylece mevcut adsorpsiyon merkezleri için, H^+ ve metal iyonları arasındaki rekabet artmaktadır. Ancak pH arttıkça aktif yüzeylerin daha negatif yüklenmesi ile bu rekabet azalmaktadır. Bunun sonucunda elektrostatik çekme kuvveti nedeniyle (+) yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır (Unuabonah et al., 2008).

6.2 Adsorban Dozunun Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması

Çeşitli adsorban dozlarının krom adsorpsiyonuna etkisi Çizelge 6.2 ve Şekil 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine adsorban dozunun etkisi

Adsorban dozu(g)	Adsorpsiyon verimi (%)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
0,1	47,33	10,43	10,68
0,25	93,45	16,28	56,73
0,5	100,00	35,49	100,00
0,75	100,00	69,18	100,00
1	100,00	100,00	100,00



Şekil 6.2. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorban dozunun etkisi (Cr(III) başlangıç derişimi 100 ppm; Sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dakika).

Adsorban dozu esas alınarak yapılan deney sonuçları incelendiğinde, her bir adsorban için adsorban dozunun artmasıyla adsorplanan madde miktarının belirli bir noktaya kadar arttığı ve sonra sabit kaldığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak da % adsorpsiyon değerleri artmıştır. Bunun nedeni ise, adsorban miktarının artmasıyla

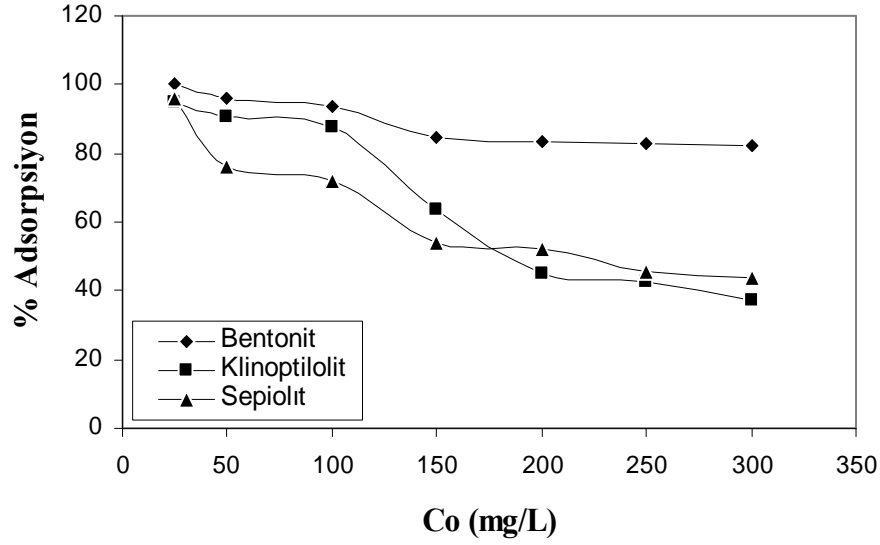
maddenin tutunduğu yüzey alanının artması olarak gösterilebilir. Aynı adsorban dozlarında, krom gideriminin en iyi şekilde bentonit ile sağlandığını söylemek mümkündür.

6.3. Başlangıç Derişiminin Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması

Çizelge 6.3 ve Şekil 6.3'te başlangıç krom derişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi verilmiştir.

Çizelge 6.3. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi üzerine başlangıç Cr (III) derişiminin etkisi.

Co(mg/L)	Adsorpsiyon verimi (%)			qe (mg/g)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
25	100	94,62	96,22	2,252	0,413	2,406
50	96,07	90,62	76,16	4,803	1,244	3,808
100	93,45	87,82	71,76	9,628	2,3	7,176
150	84,45	63,71	54,07	12,479	3,186	8,11
200	83,19	45,15	52,1	16,889	3,01	10,42
250	82,71	42,9	45,76	20,678	3,123	11,44
300	82,47	37,48	43,7	24,74	4,193	13,11



Şekil 6.3. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için başlangıç Cr(III) derişiminin etkisi (Sıcaklık 25°C; Karışma hızı 150 dönüş/dakika).

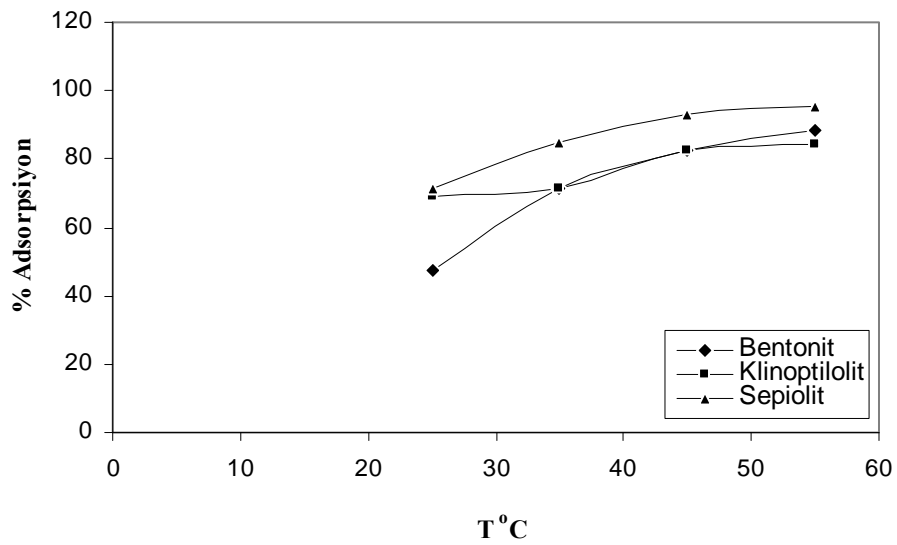
Çizelge 6.3 ve Şekil 6.3 incelendiğinde, bentonit, klinoptilolit ve sepiyolite Cr(III)'ün en yüksek sorpsiyon verimi 25 mg/L başlangıç Cr(III) derişiminde sırasıyla %100, 94,62 ve 96,22 olarak bulunmuş ve başlangıç Cr(III) derişimi arttıkça, birim adsorban başına sorbe edilen Cr(III) miktarı artmasına rağmen, Cr(III)'ün sorpsiyon verimliliği azalmıştır. Bunun sebebi başlangıç Cr(III) iyon derişimi arttıkça, metalin bağlanacağı boş merkezlerin sayısının azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbanların doygunluğa ulaşmasıdır.

6.4. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi ile İlgili Bulgular ve Tartışılması

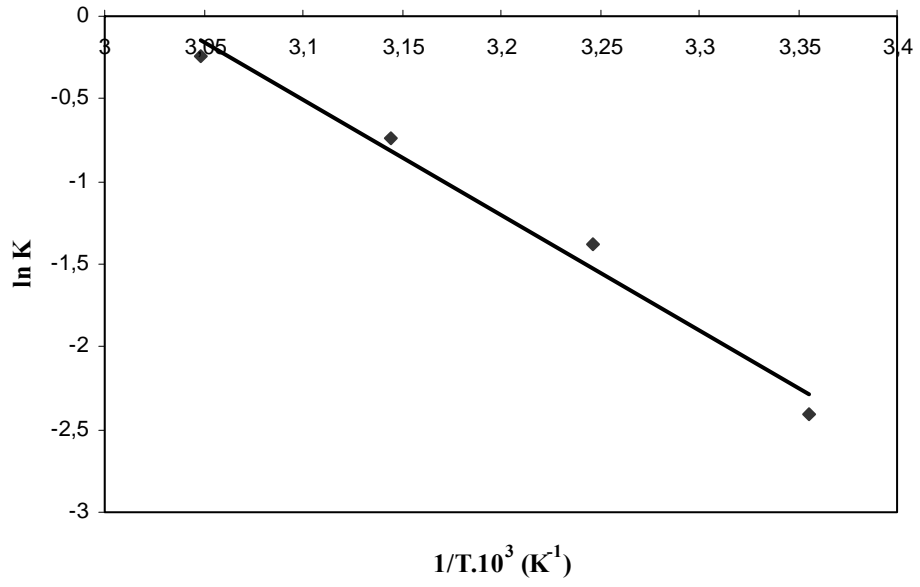
Krom adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4 ve Şekil 6.4'te verilmiştir. $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafikleri Şekil 6.5-6.6-6.7'de; ΔH^o , ΔG^o ve ΔS^o değerleri ise Çizelge 6.5-6.6-6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için adsorpsiyon verimi ve denge sabiti üzerine sıcaklığın etkisi

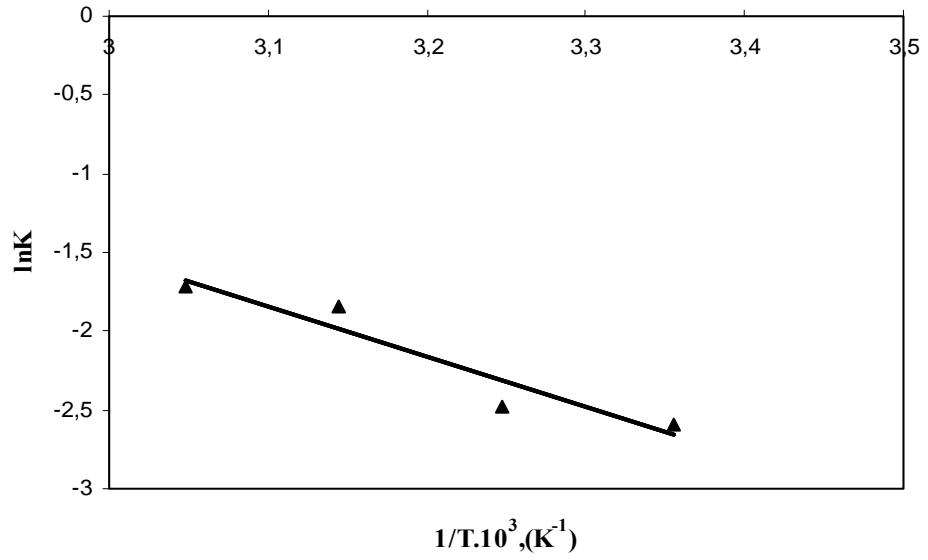
T (°C)	K (L/g)			Adsorpsiyon verimi (%)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
25	0,09	0,07	0,25	47,33	68,91	71,6
35	0,26	0,08	0,55	71,48	71,51	84,6
45	0,49	0,16	1,29	82,76	82,6	92,82
55	0,78	0,18	2,02	88,68	84,3	95,29



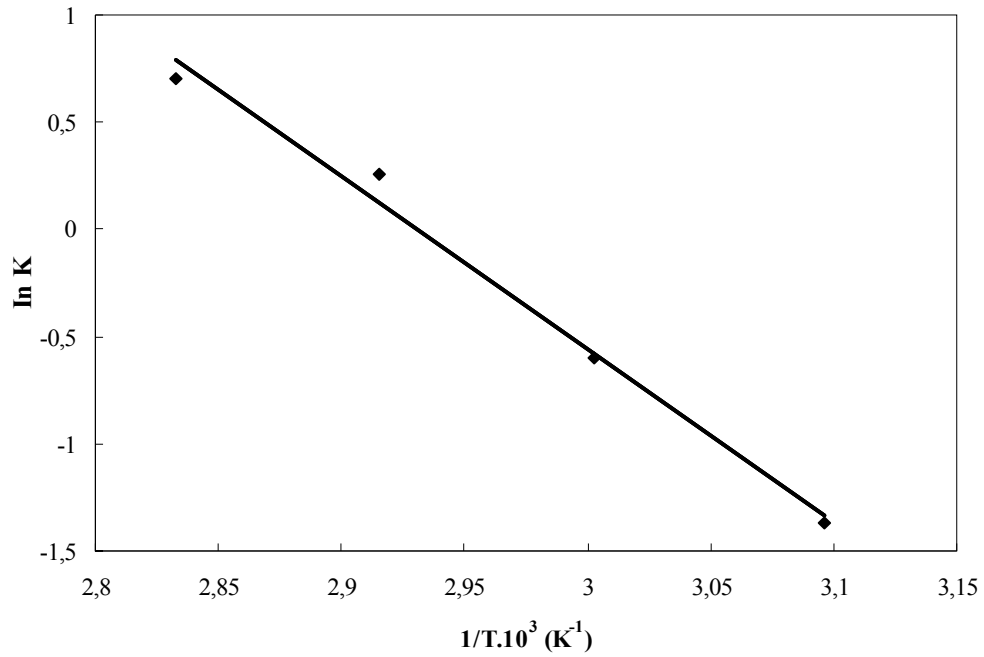
Şekil 6.4. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi



Şekil 6.5. Bentonit için $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiği (pH=3).



Şekil 6.6. Klinoptilolit için $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiği (pH=5,6).



Şekil 6.7. Sepiyolit için 1/T'ye karşı ln K grafiği (pH=5).

Çizelge 6.5. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler

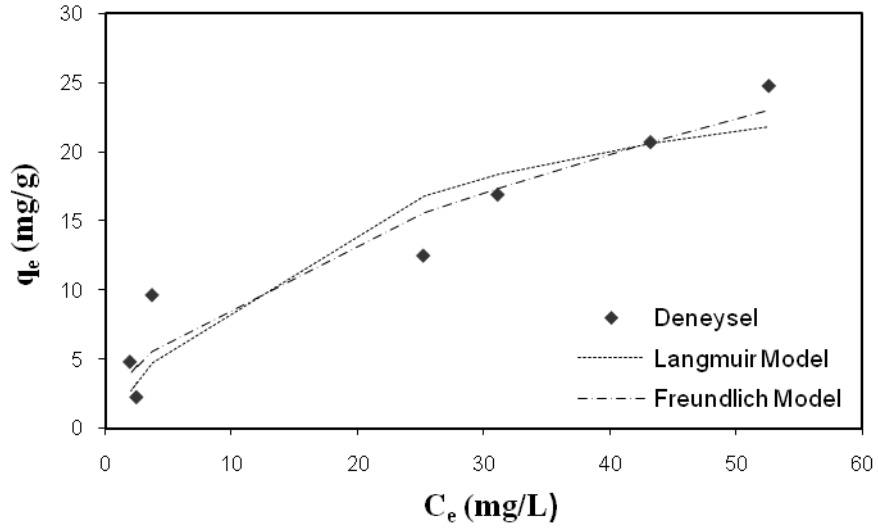
Adsorban	ΔG° (kJ/mol)				ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
	298 K	308 K	318 K	328 K		
Bentonit	5,56	3,79	2,02	0,25	58,31	0,177
Klinoptilolit	6,43	5,76	5,09	4,42	26,4	0,067
Sepiyolit	5,89	3,99	2,09	0,19	67,26	0,19

Sıcaklığın krom adsorpsiyonuna etkisini araştırmak üzere yapılan deney sonuçları incelendiğinde, tüm adsorbanlar için adsorpsiyon veriminin sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmiştir (Çizelge 6.4). Çizelge 6.5'deki termodinamik parametreler incelendiğinde ise, her üç adsorban için de bulunan ΔH° 'ın pozitif değeri tepkimenin endotermik (ısı alan) olduğunu göstermektedir. Bu da artan sıcaklığın, bentonit, klinoptilolit ve sepiyolitteki Cr(III) adsorpsiyonunu desteklediğini gösterir (Unuabonah

et al., 2008). Her üç adsorban için de farklı sıcaklıklarda elde edilen ΔG° değerlerinin pozitif çıkması ise, tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmediğini adsorpsiyonda bir miktar enerjiye ihtiyaç duyulduğunu gösterir. Kısaca, bu durum bu killerin Cr(III) adsorpsiyonunda daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans göstereceğini açıklamakta ve adsorpsiyon proseslerinde enerji engellerinin olduğuna işaret etmektedir (Unuabonah et al., 2008). ΔS° 'nin pozitif çıkması düzensizliğin arttığına işaret etmektedir.

6.5. Adsorpsiyon İzoterm Bulguları ve Tartışılması

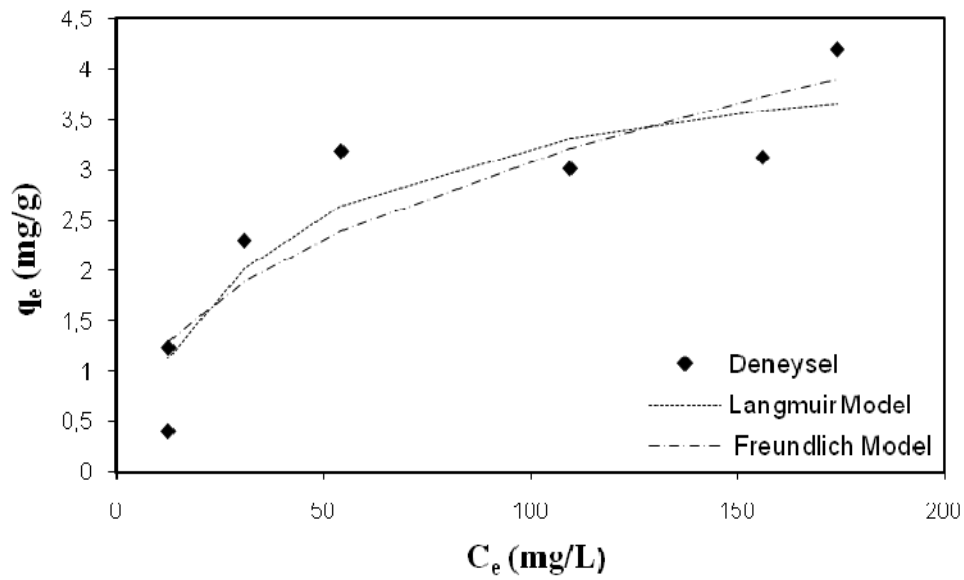
Şekil 6.8, 6.9 ve 6. 10'da bentonit, sepiolit ve klinoptilolitin Langmuir ve Freundlich sorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış ve çizelge 6.6, 6.7 ve 6.8'de ise her bir modelin karakteristik parametreleri Curve Expert bilgisayar programı kullanılarak bulunmuştur.



Şekil 6.8. Bentonit üzerinde Cr(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermilerinin karşılaştırılması (pH=3; Cr(III) başlangıç derişimi 100 ppm; Sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dakika).

Çizelge 6.6. Bentonitin Cr(III) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması

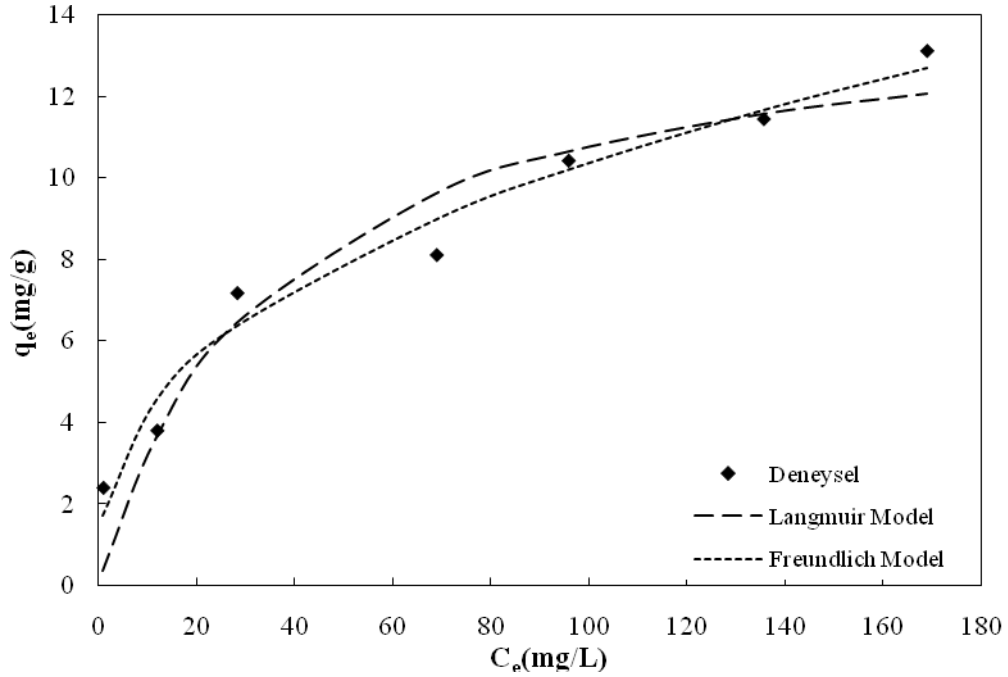
Langmuir			
Modeli	q_m (mg.g⁻¹)	K (L.g⁻¹)	R²
	29,941	0,051	0,9247
Freundlich			
Modeli	K_F (mgⁿ g⁻¹ Lⁿ)	n	R²
	2,78	1,876	0,9564



Şekil 6.9. Klinoptilolit üzerinde Cr(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması (pH=5,6; Cr(III) başlangıç derişimi 100 ppm; sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dakika).

Çizelge 6.7. Klinoptilolitin Cr(III) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması

Langmuir			
Modeli	q_m (mg.g⁻¹)	K (L.g⁻¹)	R²
	4,444	0,027	0,9225
Freundlich			
Modeli	K_F (mgⁿ g⁻¹ Lⁿ)	n	R²
	0,443	2,375	0,8903



Şekil 6.10. Sepiyolit üzerinde Cr(III) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin karşılaştırılması (pH=5; Cr(III) başlangıç derişimi 100 ppm; Sıcaklık 25 °C; karışma hızı 150 dönüş/dakika).

Çizelge 6.8. Sepiyolitin Cr(III) sorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeller kullanılarak elde edilen izoterm sabitlerinin karşılaştırılması

Langmuir Modeli	q_m (mg.g⁻¹)	K (L.g⁻¹)	R²
	14,626	0,0279	0,9726
Freundlich Modeli	K_F (mgⁿ g⁻¹ Lⁿ)	n	R²
	1,751	2,58	0,9908

İzotermeler için elde edilen regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında, bentonit ve sepiyolite krom(III) adsorpsiyonunun her iki izoterme de uyduğu ancak Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyduğu görülmüştür. Klinoptilolitin ise Freundlich izotermine uymadığı Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür.

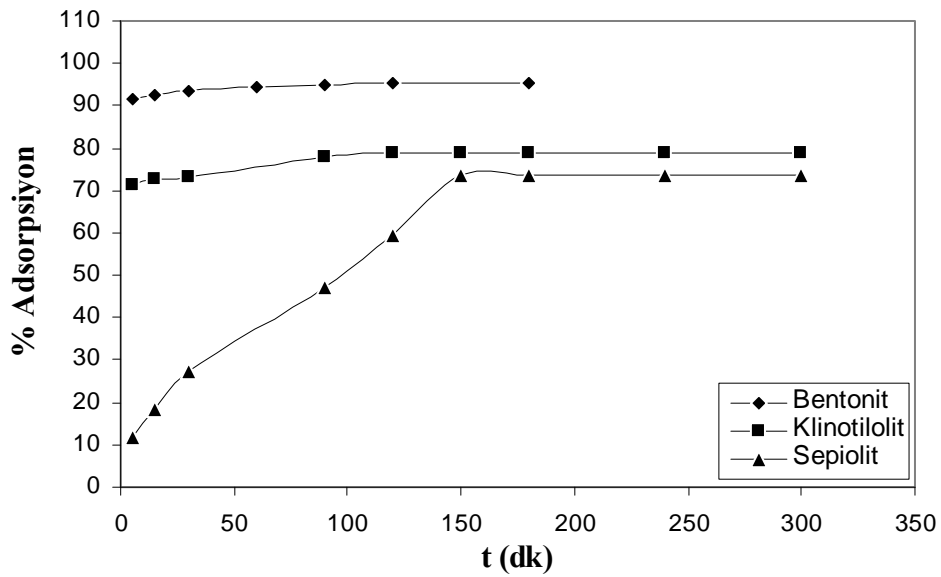
Her üç adsorban için de Freundlich sabiti $n > 1$ olması istenen düzeyde bir sorpsiyona işaret eder ve n 'nin değeri ne kadar sıfıra yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. Langmuir sabiti q_m , yüzey metal iyonlarıyla tamamen doyduğu zamanki sorpsiyon kapasitesidir. Langmuir sabiti K ise, Cr(III) iyonlarıyla sorbent arasındaki bağın gücünü gösterir.

6.6. Temas Süresinin Etkisi İle İlgili Bulgular ve Tartışılması

Çizelge 6.9 ve Şekil 6.11'de kullanılan adsorbanlar için temas süresinin krom adsorpsiyonuna etkisi gösterilmiştir.

Çizelge 6.9. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için temas süresinin etkisi

t (dk)	Adsorpsiyon verimi (%)		
	Bentonit	Klinoptilolit	Sepiyolit
5	91,71	71,48	12,02
15	92,32	72,48	18,35
30	93,56	73,12	27,41
60	94,26	---	---
90	95,03	77,68	47,31
120	95,4	78,8	59,58
150	---	78,93	73,58
180	95,4	78,95	73,75
240	---	78,97	73,75
300	---	78,97	73,75



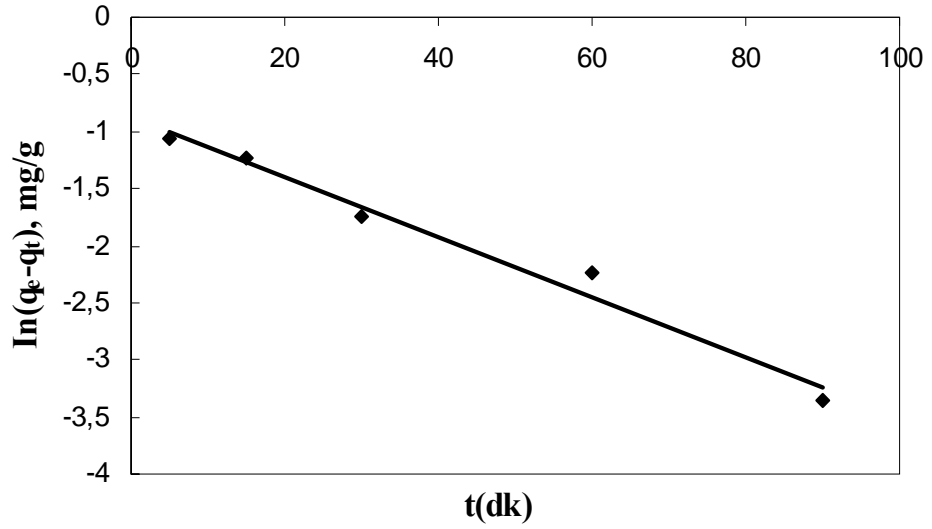
Şekil 6.11. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için temas süresinin etkisi

Şekil 6.11 incelendiğinde temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin belirli bir noktaya kadar arttığı daha sonra ise sabit kaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon

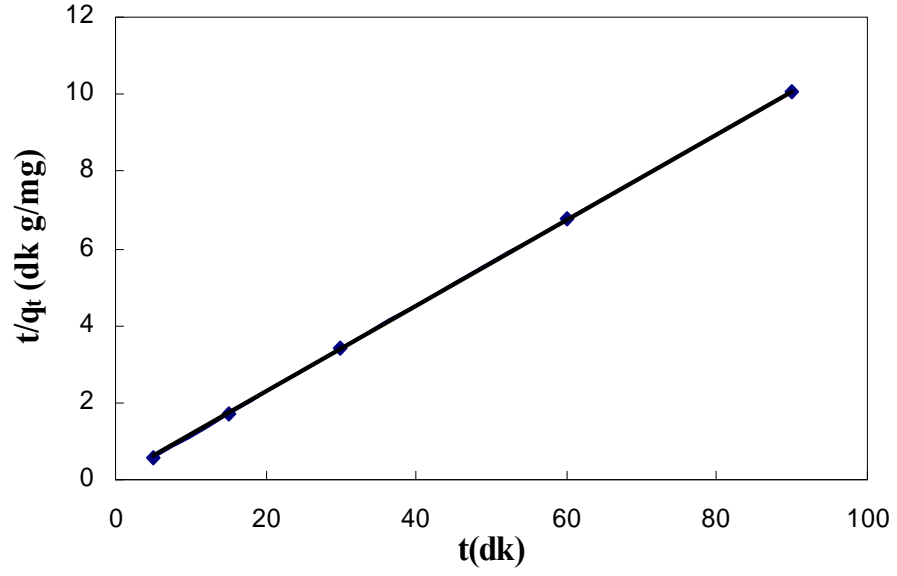
dengesine ulaşma süreleri 25°C'de bentonit için 30 dk, klinoptilolit için 90 dk ve sepiyolit için 150 dk olarak belirlenmiştir.

6.7. Adsorpsiyon Kinetiği Bulguları ve Tartışılması

Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için yalancı birinci mertbe adsorpsiyon modeli ve yalancı ikinci mertbe adsorpsiyon modeli deneysel verilere uygulanmıştır. Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'te bentonite Cr(III) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerine uyumu gösterilmiştir.

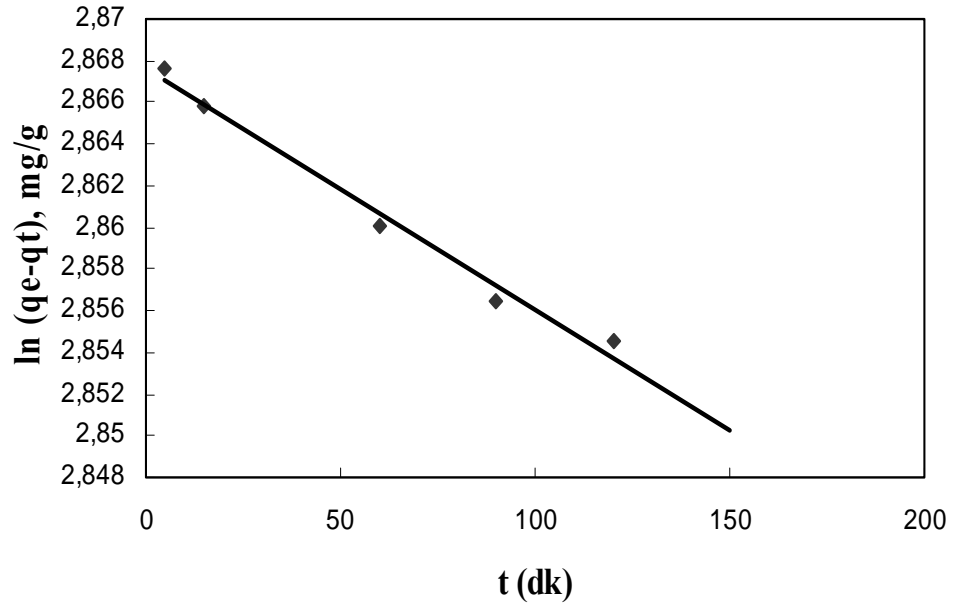


Şekil 6.12. Bentonit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği (Sıcaklık: 25 °C).

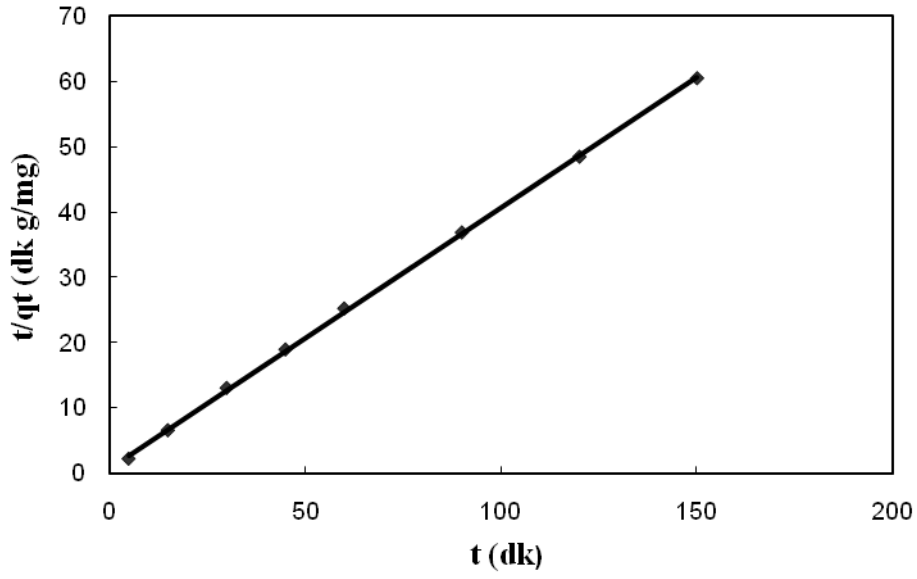


Şekil 6.13. Bentonit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).

Şekil 6.14 ve Şekil 6.15'te klinoptilolit üzerine Cr(III) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modellerine uyumu gösterilmiştir.

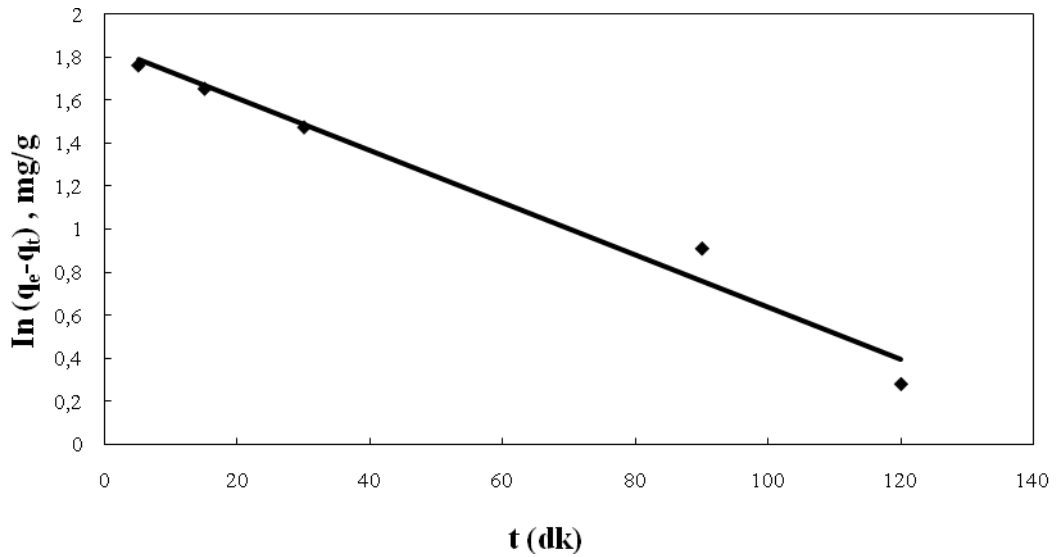


Şekil 6.14. Klinoptilolit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).

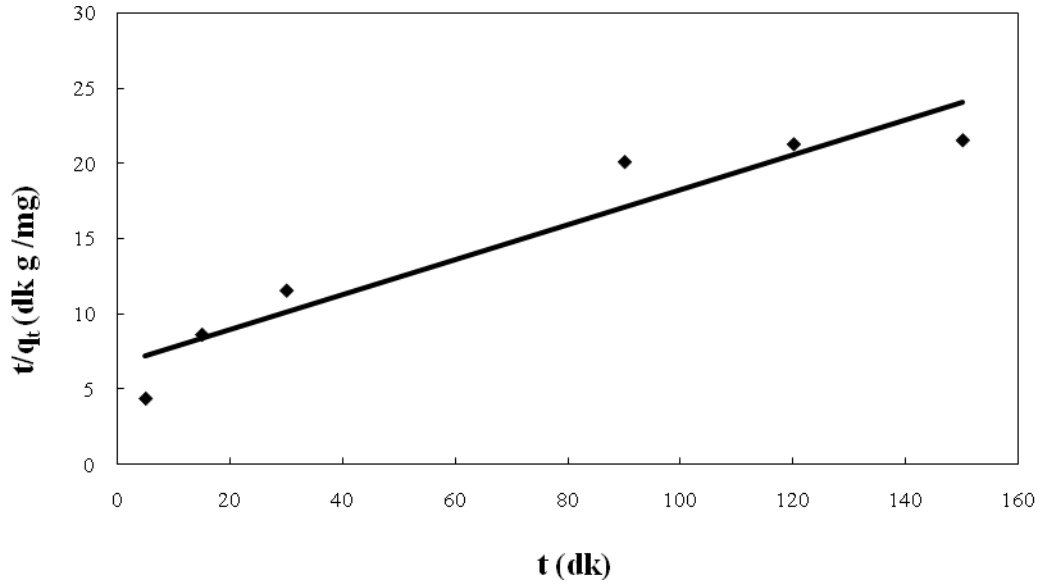


Şekil 6.15. Klinoptilolit üzerine Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).

Şekil 6.16 ve Şekil 6.17’de sepiyolit üzerine Cr(III) adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece modellerine uyumu gösterilmiştir.



Şekil 6.16. Sepiyolite Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetiği (Sıcaklık 25 °C).



Şekil 6.17. Sepiyolite Cr(III) adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetiği (Sıcaklık: 25 °C).

Çizelge 6.10. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit için kinetik katsayılar

Yalancı Birinci			
Derece Kinetiği	k₁ (dk)	q_e (mg.g⁻¹)	R²
Bentonit	0,0262	0,414	0,9793
Klinoptilolit	0,0001	17,596	0,9867
Sepiyolit	0,0121	6,342	0,9756
Yalancı İkinci			
Derece Kinetiği	k₂ (g mg⁻¹ dk⁻¹)	q_e (mg.g⁻¹)	R²
Bentonit	0,2665	8,977	1
Klinoptilolit	0,2049	2,503	0,9997
Sepiyolit	0,00204	8,591	0,9044

Kinetik çalışma sonucunda regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında her üç adsorbana da krom adsorpsiyon kinetiği her iki modele de uymaktadır. Ancak R^2 değerleri karşılaştırıldığında bentonit ve klinoptilolit in ikinci mertebe kinetik modele, sepiyolit in ise birinci mertebe kinetik modele daha iyi uyduğu söylenebilir (Şekil 6.12 - 6.17). Her iki kinetik model için de en yüksek k hız sabiti değerleri bentonit için bulunmuştur (Çizelge 6.10).

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yöntemi özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması bakımından tercih edilir bir konumdadır. Adsorpsiyon yönteminin dezavantajı ise, pahalı adsorbanların kullanılmasıyla arıtım maliyetlerinin artmasından kaynaklanır. Bu nedenle arıtım işlemlerinde, adsorpsiyon veriminin artırılması ve sistemin maliyetinin düşürülmesi amaçlanmalıdır. Ayrıca pahalı yapay adsorbanlar yerine doğada kolaylıkla bulunabilen ve geri kazanımı mümkün olan adsorbanların kullanılması proses ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır. Bu çalışmada, insan sağlığına ve çevreye son derece zararlı ağır metallerden biri olan kromun kesikli adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmış ve krom adsorpsiyonuna etki eden çeşitli parametreler incelenmiştir. Adsorban olarak pahalı adsorbanlara alternatif olabilecek, doğal zeolit minerallerinden olan klinoptilolit ve kil minerallerinden olan bentonit ve sepiyolit gibi doğal adsorbanlar kullanılmıştır.

Çeşitli adsorban dozlarında yaptığımız adsorpsiyon deneyleri sonucunda, adsorban dozunun artırılmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, adsorban dozunun artırılmasıyla adsorbanın yüzey alanının artışına yani maddenin tutunduğu yüzey alanının artmasına bağlı olabilir. Aynı adsorban dozları ele alındığında, krom gideriminin en iyi şekilde bentonit ile sağlandığı söylenebilir.

Alyüz ve Veli (2005) tarafından yapılan çalışmada, ağır metal içeren atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbanlar incelenmiş ve kil, kum, silt'ten oluşan bentonitin krom gideriminde yüksek verim elde ettiği görülmüştür.

Girgin ve Toprak (1999) tarafından yapılan çalışmada, aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayi atık sularından krom giderimi incelenmiş ve aktive edilmiş klinoptilolitin söz konusu ortamda en fazla miktarda bulunan $Cr_2O_7^{2-}$ iyonlarını adsorplama eğiliminde olduğu anlaşılmıştır.

Başlangıç krom derişiminin krom adsorpsiyonuna etkisinin araştırıldığı deneyler sonucunda, Çizelge 6.3 ve Şekil 6.3 incelendiğinde, bentonit, klinoptilolit ve sepiyolite Cr(III)'ün en yüksek sorpsiyon verimliliği 25 mg/L başlangıç Cr(III) derişiminde sırasıyla % 100; 94,62 ve 96,22 olarak bulunmuş ve başlangıç Cr(III) derişimi arttıkça, birim adsorban başına tutulan Cr(III) miktarı artmasına rağmen, Cr(III)'ün sorpsiyon verimliliği azalmıştır. Bunun sebebi başlangıç Cr(III) iyon derişimi arttıkça, metalin bağlanacağı boş merkezlerin sayısının azalması ve özellikle yüksek derişimlerde adsorbanların doygunluğa ulaşmasıdır.

Nuhoğlu ve Malkoç (2007) tarafından yapılan çalışmada, krom gideriminde palamut meşesi atığı kullanılmış ve başlangıç krom derişimi artmasıyla, arıtma verimi düşerken birim adsorban başına adsorplanan krom derişiminin arttığı görülmüştür.

Yuhua, et al., (2008) tarafından yapılan çalışmada, kromun boksit tortuları üzerine adsorpsiyon yöntemleri incelenmiş ve deneylerde $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ile aktive edilen boksit tortuları Cr^{6+} iyonları için iyi bir adsorplama göstermiş ve Cr^{6+} 'nin maksimum giderme oranı % 93,3 bulunmuştur.

Tahir ve Naseem (2006) tarafından bentonit kili adsorpsiyonu ile tabakhane atık suyundan Cr^{3+} 'nin giderimi çalışılmış 1 g bentonit kullanılarak Cr^{3+} uzaklaştırılmasının % 93 olarak elde edildiği görülmüştür.

Girgin ve Toprak (1999) tarafından yapılan çalışmada, aktiveştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayi atık sularından krom giderimi incelenmiş ve çalışmada çözeltideki krom derişimi artışı ile birim klinoptilolit tarafından tutulan krom miktarı artmaktadır. Adsorpsiyon süresinin artışı ile birim klinoptilolit tarafından tutulan krom miktarı başlangıçta artmakta ancak daha sonra bir azalma eğilimi gözlenmektedir.

Çeşitli pH değerlerinin krom adsorpsiyonuna etkisi için, Çizelge 6.1 ve Şekil 6.1 incelendiğinde, bentonit ile yapılan deneylerde adsorpsiyonun pH 4'te % 95,89 klinoptilolit ile yapılan deneylerde pH 5,6'da %87,82, sepiyolit ile yapılan deneylerde ise pH 5,6'da % 72,73'te maksimum olduğu gözlenmiştir. Her üç adsorban için de pH arttıkça adsorpsiyon verimi artmıştır. Cr^{3+} çözeltisinin pH'ı arttıkça adsorpsiyonun artmasının sebebi şöyle açıklanabilir. Bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit örneklerinin yüzeyi oldukça fazla sayıda aktif merkezler barındırmaktadır ve düşük pH'larda (+) yüklenmiştir. Böylece mevcut adsorpsiyon merkezleri için, H^+ ve metal iyonları arasındaki rekabet artmaktadır. Ancak pH arttıkça aktif yüzeylerin daha negatif yüklenmesi ile bu rekabet azalmaktadır. Bunun sonucunda elektrostatik çekme kuvveti nedeniyle (+) yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır. Yani adsorban yüzeyindeki negatif yük yoğunluğu pH'ın artmasıyla azalmaktadır. Krom adsorpsiyonundaki bu düşüş, adsorbanın negatif yüzey yükünün azalmasının sonucudur (Unuabonah et al., 2008).

Nuhoğlu ve Malkoç (2007) tarafından yapılan çalışmada, krom gideriminde palamut meşesi atığı kullanılmış ve en yüksek giderimin pH=2'de olduğu gözlenmiştir.

Alyüz ve Veli (2005) tarafından yapılan çalışmada, ağır metal içeren atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbanlar incelenmiş ve bu çalışmalarda sıcaklık ve pH'ın giderim verimine etkisi araştırılmış ve optimum verimin pH=2'de elde edildiği belirlenmiştir.

Girgin ve Toprak (1999) tarafından yapılan çalışmada, aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri sanayi atık sularından krom giderimi incelenmiş ve pH 1.35'te krom adsorpsiyonunun en uygun olduğu gözlenmiştir.

Maryuk et al., (2005) tarafından kromat adsorpsiyonunda benzildimetiloktadesilamonyumun adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve steralkonyum bentonit olarak bilinen, kromatların eliminasyonunda sulu çözeltilerden elde edilen benzildimetiloktadesilamonyumun, sulu fazdaki geniş pH aralığı 2,5-7 ile en yüksek verimde adsorpsiyona ulaşıldığı gözlemlenmiştir.

Tahir ve Naseem (2006) tarafından bentonit kili adsorpsiyonu ile tabakhane atık suyundan Cr^{3+} 'nin giderimi çalışılmış ve pH 2,4-2,5 'de en yüksek verimde adsorpsiyona ulaşıldığı görülmüştür.

Abid et al., (2009) tarafından yapılan çalışmada Cr(III) sulu çözeltisinden bentonit kullanılarak adsorpsiyonla giderim yapılmış ve pH= 4'te bentonitin maksimum giderildiği gözlemlenmiştir.

Sıcaklığın krom adsorpsiyonuna etkisini araştırmak üzere yaptığımız deney sonuçları incelendiğinde ise, tüm adsorbanlar için adsorpsiyon veriminin sıcaklık arttıkça arttığı gözlemlenmiştir (Çizelge 6.4). Çizelde 6.5'teki termodinamik parametreler incelendiğinde her üç adsorban için de bulunan ΔH° 'ın pozitif değeri tepkimenin endotermik (ısı alan) olduğunu göstermektedir. Bu da artan sıcaklığın, bentonit, klinoptilolit ve sepiyolitteki Cr(III) adsorpsiyonunu desteklediğini gösterir (Unuabonah et al., 2008). Her üç adsorban için de farklı sıcaklıklarda elde edilen ΔG° değerlerinin pozitif çıkması ise, tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmediğini adsorpsiyonda bir miktar enerjiye ihtiyaç duyulduğunu gösterir. Kısaca, bu durum bu killerin Cr(III) adsorpsiyonunda daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans göstereceğini açıklamakta ve adsorpsiyon proseslerinde enerji engellerinin olduğuna işaret etmektedir (Unuabonah et al., 2008). ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

Sarı, vd., (2006) tarafından yapılan çalışmada Pb(II) ve Cr(III)'ün sulu çözeltisinin Çeltik kili üzerine adsorpsiyonu incelenmiş ve negatif ΔG° değerlerinin bulunması tepkimenin kendiliğinden gerçekleştiğini, negatif ΔH° değerlerinin ise tepkimenin ekzotermik (ısı veren) olduğunu göstermiştir. Negatif ΔS° değerleri ise adsorpsiyondan önceki çözelti fazından adsorplanan sistemin daha düzenli olduğunu ortaya koymaktadır.

Alyüz ve Veli (2005) tarafından yapılan çalışmada, ağır metal içeren atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbanlar incelenmiş ve bu çalışmalarda sıcaklık ve pH'ın giderim verimine etkisi araştırılmış ve giderimin endotermik olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon izotermi çalışmalarında, İzotermler için elde edilen regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında, bentonit ve sepiyolite krom(III) adsorpsiyonunun her iki izoterme de uyduğu ancak Freundlich izotermine Langmuir izoterminden daha iyi uyduğu görülmüştür. Klinoptilolit ise Freundlich izotermine uymadığı Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Abid et al., (2009) tarafından yapılan çalışmada Cr(III) sulu çözeltisinden bentonit kullanılarak adsorpsiyonla giderim yapılmış ve deneysel verilerin Freundlich izotermine daha iyi uyduğu vurgulanmıştır.

Arfaoui et al., (2007) tarafından aktifleştirilmiş kil ile krom iyonu adsorpsiyonunun modellenmesi çalışılmış ve Freundlich izotermine deneysel veriler eşliğinde Langmuir izoterminden daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Her üç adsorban için de Freundlich sabiti $n > 1$ olması istenen düzeyde bir sorpsiyona işaret eder ve n 'nin değeri ne kadar sıfıra yakınsa sistem o ölçüde heterojendir. Langmuir sabiti q_m , yüzey metal iyonlarıyla tamamen doyduğu zamanki sorpsiyon kapasitesidir. Langmuir sabiti K ise, Cr(III) iyonlarıyla adsorban arasındaki bağın gücünü gösterir. K 'nin büyük olması ise metal iyonlarının bağlanmasının tersinmez ve güçlü olduğunu göstermektedir.

Kinetik çalışma sonucunda regresyon katsayıları (R^2) dikkate alındığında her üç adsorban için de krom adsorpsiyon kinetiği her iki modele de uymaktadır. Ancak R^2 değerleri karşılaştırıldığında bentonit ve klinoptilolit ikinci mertebe kinetik modele, sepiyolitin ise birinci mertebe kinetik modele daha iyi uyduğu söylenebilir (Şekil 6.12 - 6.17).

Yuhua, et al., (2008) tarafından yapılan çalışmada, kromun boksit tortuları üzerine adsorpsiyon yöntemleri araştırılmıştır. Bu çalışmada adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha iyi uyum sağladığı vurgulanmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen bulgular göz önüne alındığında, bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit krom gideriminde etkili adsorbanlar olduğu düşünülebilir. Ancak killerin ağır metal giderimindeki etkinliğine rağmen zeolitler daha kolay bulunabilir ve daha ucuzdur. Hangi adsorbanın kullanımının daha uygun olacağını belirlemek için; çalışılan koşullar, adsorbanların elde edilişi ve maliyetleri göz önüne alınarak detaylı ekonomik inceleme yapılması gerektiği sonucuna ulaşılabilir (Kavak, 2004). Laboratuvar çalışmaları ile elde edilen parametreler, bentonit, klinoptilolit ve sepiyolit kullanılarak yapılacak ayırım işleminin pilot ölçekte kullanım için uygun olacağını göstermektedir. Ayrıca arıtma amacıyla kurulacak tesisin, potansiyel kaynağa yakın seçilmesi, gerek düşük işlem maliyeti gerekse daha sağlıklı bir çevre için uygun bir yaklaşım olacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Albayrak, F., Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözültiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1990).

Alvarez, A, 1984, Sepiolite: Properties and Uses, In: A.Singer and E. Galan, eds. Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology 37, Elsevier, Amsterdam, 253-287.

Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z., 2002, Biosorption of chromium (VI) ions by motiwal B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparasion with granular activated carbon, Process Brachem., 38, 175-186.

Aksu, Z., 2001, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling, Biochemical Eng. J., 7:79-84.

Aksu, Z., Yener, J., 2001, A comperative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, Waste Management, 21:695-702.

Aksu, Z., Tezer, S., (2005) "Biosorpsiyon of Reactive Dyes on The Green Alga Chlorella Vulgaris", Process Biochemisty, vol.,40, ss.1347-1361.

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.

ANONYMOUS, 2005a. <http://www.ttb.org.tr/bergama/5.html>.

ATSDR, 2003. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>.

Baklaya, N. ve Cesur, H., 2002, Fosfojips kullanılarak kurşun giderimi, Ekoloji Çevre Dergisi, 42, 27-29.

Baran, A., Bıçak, E., Hamarat- Baysel, Ş., Önal, S., 2006, Comparative studies on the adsorptions of Cr(VI) ions on to various sorbents, Bioresource Technol., 98, 661-665.

Barbarick K.A., 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.

Barceloux, D. G., 1999, "Chromium" J. Tox.: Clinical Tox 37 (2)-179.

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

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bayat, B., 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials*, 95(3):251-273.
- Baykut, F., Aydın, A., Baykut, S., 1987, Çevre sorunları ve korunma, Güray Matbacılık, İstanbul, 131-143.
- Baykut, F., 1979, “Modern Genel anorganik Kimya”, İ.Ü. 735-736.
- 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.
- Berkem, A.R., Baykut, S., “Fizikokimya”, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basım Evi, İstanbul, 1984.
- Bilgin, A. Ve Baklaya, N., 2003, Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 47, 24-28.
- Bol, G. M., 1986, Bentonite Quality and Evaluatio Methods. *SPE Drilling Eng.* 288-296.
- Chantawong V., Harvey N. W., Bashkin V.N., 2001, Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay, *Asian J. Energy Environ.*, 1, 33-48.
- Çimen, Y., 2002, Yüzeyi kimyasal olarak modifiye edilmiş cama kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 56 s.
- 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.
- Dizge, N, Keskinler B, and Barlas, H., Adsorption behaviour of Cr(III) Ions on clinoptilolite, *J. Hazard Material.*, 2008 (in press).
- Doğan, A., 1989, Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 99s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Doğan, M., Alkan, M., 2003, Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 267:32-41 (Yayımlanmamış).

Dökmeci, İ., 1988, Toksikoloji, akut zehirlenmelerde tanı ve tedavi, Fatih Gençlik Vakfı Matbaa İşletmesi, İstanbul, 336–354.

DPT Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, 2001, Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu metal madenler alt komisyonu kurşun-çinko-kadmiyum çalışma grubu raporu, Ankara.

E. A. Elkhatib, A. M. Mahdy, M. E. Saleh, N. H. Barakat, Kinetics of copper desorption From soils as affected by different organic ligands, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 4 (3) (2007) 331-338.

EPA, 1999, United States Enviromental Protection USA.

FDA, 1999, United States Enviromental Protection USA.

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

Göde, F., 2002, “Reçineler ile Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Atıksulara Uygulanması”, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Konya.

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

Gupta, V.K., Gupta. M., Sharma, S., 2001, “Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste”, *Wat. Res.*, 35 (5) 1125-1134.

Gül, R., 2001, Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, DSİ Teknik Bülteni, Sayı: 75, 53-58.

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

Günay A., Arslankaya E., Tosun İ., 2007, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 146, 362-371.

Hauser, E. A., 1955. *Silicic Science Van Nostrand*. Princeton, N.J.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ho, Y. S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34:451-465.
- 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.
- İleri, R., (2000), “Çevre Biyoteknolojisi” Degisim Yayınları, s. 661, Adapazarı.
- 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: Sepiyolit, Vn. 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.
- Kahvecioğlu, Ö. Kartal, G. Güven, A. Timur, S. Metallerin Çevresel Etkileri İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Kavak, D., 2004, Adsorpsiyonla bor giderimini etkileyen parametrelerin ve optimum değerlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 14-104.
- Kayıkcı, N., 1989, Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ arıtma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelemesi, Doktora tezi, Anadolu Ü. Fen Bil. Ens., Eskişehir, 97 s. (Yayımlanmamış).
- Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C. F., 2003, Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *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.
- Kimbrough, D.E, Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C. A., 1999, “Critical Assessment of Chromium in the Environment”. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 29 (1) 1-46.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

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.

Kurama H., Kaya M., 1995, Doğal klinoptilolitin İyon Değişim Özellikleri Pb^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Hg^{++}/Na^{+} Dengesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi, Maden Müh. Bölümü, Eskişehir.

L. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221-2295.

Lazarevic S., Jankovic-Castvan I., Jovanovic D., Milonjic S., Janackovic D., Petrovic R., 2007, Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites', Applied Clay Science-37, 47-57.

H. Freundlich, Ueber die adsorption in Loesungen, Zeitschrift fr Physikalische Chemie 57A. pp. 385-470 (1907).

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

M. R. Panuccio, F. Crea, A. Sorgonà, G. Cacco, Adsorption of nutrients and cadmium By different minerals: Experimental studies and modelling, Journal of Environmental Management, 88(4) (2008) 890-898.

Meunier N., Laroulandie J., Blais J. F., Tyagi R.D., 2003, Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions, Bioresource Technology, 90, 255-263.

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.

Naseem R., Tahir S.S., 2001, Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, Water Res., 35, 3982-3986.

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.

Oymak İ., Sekman E., Top S., Yazıcı R., Bilgili M.S., Demir A., Varank G., 2008 Kurşunun Zeolitle Adsorpsiyonunun İzoterm Ve Kinetik Analizi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özcan, A. S., Gök, Ö., Özcan, A., Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof, Available online 6 April 2008.
- Özcan, A. S., Gök, Ö., Özcan, A., Adsorption behaviour of Cr(III) Ions on Bentonite J. *Hazard Mater.*, 161, 1 (2009).
- Özkan, S.G., Çebi, H., Delice, S., Doğan, M., 1997, Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği, UKMK 2 (Editörler: Köse, H. ; Arslan, V.), Dokuz Eylül Ü. Müh. Mim. Fak. Maden Müh. Bölümü, İzmir, 224-225.
- Özkan , T., 2003, Düşük maliyetli adsorbentlerle atıksulardan Cr(VI) giderimi, Yüksek Lisans tezi, Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Öztürk, M., Tombul, B., 2005, Kullanılmış Akülerin Çevreye Zararları ve Geri Kazanılması, Çevre ve Orman Bakanlığı, İstanbul.
- Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A., 1987, “Chromium (III) Hydrolysis Constant and Solubility of Chromium (III) Hydroxide”, *Inorg. Chem.*, 26 (3) 345-349.
- Rautureau, M., Mifsud, A., *Clay Minerals*, 12 (1977), p.309.
- Riberio, F.R., 1984, *Naturel Zeolites (NATO A.S Series)*.
- Ruiz-Hitzky E. ve Fripiat, J.J., 1976, Organomineral derivatives obtained by reactinorganochlorosilanes with the surface of silicates in organic solvents, *Clays and Clay Minerals*, 25, 25-30.
- Sabah, E. ve Çelik, M.S., 1998, Sepiyolit: Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları, Afyon, 153s.
- Slejko, F.L., 1985, *Adsorpsiyon Teknolojisi*, Newyork, 214 s.
- Santaren, J., 1993, Evropean Market Development For Absorbent Clays, *Industrial Minerals*.
- Sarıiz, K. ve Nuhoglu, İ., 1992, Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 338-343.
- Sawyer, C. N. Ve McCarty P. L., 1978, *Chemistry For Environmental Engineering*, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri-II (Mika-Zeolit-Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

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

Serpen, U., Ece, Ö.I., Özkan, B. ve Gök, İ.M., 1997, Laughlinit, Nontronite ve Sepiyolit Minerallerinin Jeotermal Sondaj Çamuru Olarak Kullanılması, VIII. Ulusal Kıl Sempozyumu, DPÜ, Kütahya, 287-293.

Serratos, J.M., 1978, Surface Properties of Vibrous Clay Minerals (Palygorskite and Sepiolite), Proc. 1979, Int. Clay Conf, Oxford., Elsevier, 99-109.

Seyhan, M., 1972, Kaolin, Bentonit, Kil ve Tugla-Kiremit Toprakları Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları ve Madenciligi, Ankara.

Singer, A. and Galan, E., 1984, Palygorskite- Sepiolite, Occurrences Genesis, and Uses, Developments in Sedimentology 37, Elsevier, New York, 352 s.

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

Sengül, F. ve Küçükgül, E.Y., (1997), Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal temel İşlemler ve Süreçler, 4.Baskı, D.E.Ü Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Lekkas, T. D., 2003, “Speciation of chromium in wastewater and sludge by extraction with liquid anion exchanger Amberlite LA-2 and electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Anal. Chim. Acta*, 478 119-127.

Tekin, G., 2004, Perlit ve sepiyolit in amonyumheptamolibdat ile modifikasyonu ve kinetik özellikleri, B.A.Ü Fen Bilimleri Ens. Dergisi, 15s.

Tetik, Ş., “Killer üzerine asit boyaalarının adsorpsiyonunun incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2001).

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

Türkyılmaz, A., 2005, Sepiyolit in elektrokinetik özellikleri ve bakır adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 73s.(Yayımlanmış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Treybal, R.E., 1968, Kütle Aktarımı İşlemleri, McGraw- Hill Uluslar arası Kitap Şirketi, Newyork, 767 s.

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

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 tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies, *Hydrometallurgy*, 93(1-2) 1-9.

Ün, R., 1968, Metal kimyası dersleri; Metaller, alaşımları ve bileşikleri, İstanbul Üniversitesi Yayınları, sayı 1335, İstanbul.

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

Wass, U., Wahlberg, J.E., 1991, “Chromated steel and contact allergy recommendation concerning a „threshold limit value” for the release of hexavalent chromium”, *Contact Dermatitis*, 24 114-118.

Weiner, J., “Perspectives in plant ecology evolution and systematics”, (2004) 6, 207-215.

Westbrook, J., (ed:Garyson, M.), 1983, “Chromium and chromium alloys, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology” Vol. 6, 54-82, Wiley Interscience, New York, USA.

WHO, 1988, World Health Organization.

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

Y.J. Du, S. Hayashi, A study on sorption properties of Cd²⁺ on Ariake clay for evaluating its potential use as a landfill barrier material, *Applied Clay Science*, 32(1-2) (2006) 14-24.

Y. Yin, H . E. Allen, C .P.Huang, D. L . Sparks, P.F. Sanders, 1997, Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil, *Environ. Sci.Technol.* 31, 496-503

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zamzow M. J., Eichbaum B.R., 1990, Removal of heavy-metals and other cations from wastewater using zeolits, Sep. Sci. Technol., 25, 1555-1569.

Zhu S., Hou H., Xue Y., 2008, Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite, Applied Clay Science-40, 171-178.