

Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi

Ceren Akın

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2015

Removal of Nickel and Cadmium from Aqueous Solutions by Iron Oxide Coated
Sepiolite

Ceren Akin

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

July 2015

Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi

Ceren Akın

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İlker Kıpçak

Temmuz 2015

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ceren Gürakan Akın'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. İlker Kıpçak

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. İlker Kıpçak

Üye : Prof. Dr. Mehmet Rıza Altıokka

Üye : Prof. Dr. Osman Sermet Kabasakal

Üye : Prof. Dr. Mine Özdemir

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŐAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Yrd. Doç. Dr. İlker Kıpçak danışmanlığında hazırlamış olduğum “Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kadmiyum Giderimi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 30/07/2015

Ceren Akın

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, demir oksit kaplı sepiolitle sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle nikel ve kadmiyum giderimi araştırılmıştır. En uygun giderim koşullarının belirlenmesi amacıyla deneyler her iki metal için kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Her iki iyon için kinetik, izoterm ve termodinamik incelemeler yapılmıştır.

50 mg/L başlangıç derişimi için en uygun adsorban dozajı nikel için 0,10 g/50 mL, kadmiyum için ise 0,05 g/50 mL olarak belirlenmiştir. Her iki iyon için en uygun pH değerinin 6 olduğu bulunmuştur. Nikel gideriminde 720 dakikada, kadmiyum gideriminde ise 960 dakikada adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır.

Nikel ve kadmiyum adsorpsiyon mekanizmalarının Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum gösterdiği belirlenmiştir. 25°C sıcaklıkta nikel ve kadmiyum giderimi için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 46,95 mg/g ve 98,04 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, demir oksit kaplı sepiolitin sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarının giderilmesinde etkili ve ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceği yargısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Demir oksit, Sepiolit, Nikel, Kadmiyum

SUMMARY

In this study, the removal of nickel and cadmium ions from aqueous solutions by adsorption using iron oxide coated sepiolite was investigated. Batch experiments were conducted for both metals to determine the optimum removal conditions. The effects of adsorbent dosage, pH, contact time, initial solution concentration and temperature parameters on the adsorption yield were investigated. Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic analyses were carried out for both ions.

For 50 mg/L initial concentration, the optimum adsorbent dosages for nickel and cadmium were determined as 0.10 g/50 mL and 0.05 g/50 mL, respectively. The optimum pH was found as 6 for both ions. The adsorption equilibrium was reached within 720 minutes for nickel and 960 minutes for cadmium.

It was determined that the nickel and cadmium adsorption processes obeyed the Langmuir isotherm model and the pseudo-second-order kinetic model. The maximum adsorption capacities for nickel and cadmium ions at 25°C were found as 46.95 mg/g and 98.04 mg/g, respectively. In addition, it was observed that the adsorption process was endothermic and spontaneous in nature.

Consequently, the iron oxide coated sepiolite can be used as an efficient and economic adsorbent for the removal of nickel and cadmium ions from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Iron oxide, Sepiolite, Nickel, Cadmium

TEŞEKKÜR

Akademik yolda attığım ilk adımdan bu aşamaya kadar geçen süreçte bana yol gösteren, gerekli bilgiye ulaşma ve kat ettiğim yolda bu donanımı doğru şekilde kullanarak, bilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İlker Kıpçak'a,

Karakterizasyon aşamasında, FTIR analizlerini gerçekleştiren Sayın Yrd. Doç. Dr. Ceyda Bilgiç'e ve BET analizlerini gerçekleştiren Sayın Doç. Dr. Hakan Demiral'a,

Eğitim hayatım boyunca hiçbir desteği esirgemeyen, her aşamasında daima yanımda olan değerli aileme,

Lisans, yüksek lisans ve sonrasındaki hayatımda her koşulda yanımda olan ve özellikle tez aşamasında fedakarlığını eksik etmeyen değerli eşim Mehmet Emre Akın'a minnetle teşekkürlerimi sunarım.

Ceren Akın

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. SEPIOLİT	3
2.1. Kristal Yapısı	3
2.2. Fiziksel Özellikleri.....	4
2.3. Adsorpsiyon Özelliği	5
2.4. Yüzey Alanı Modifikasyonları	7
2.5. Dünyada ve Türkiye’de Sepiolit	8
2.5.1. Dünyadaki sepiolit rezervleri ve üretim	8
2.5.2. Türkiye’deki sepiolit rezervleri ve üretim.....	8
2.6. Sepiolitin Kullanım Alanları.....	9
2.6.1. Adsorban olarak kullanımı	10
2.6.2. Katalitik uygulamalarda kullanımı.....	11
2.6.3. Reolojik özelliklerden dolayı kullanımı.....	12
2.6.4. Dolgu malzemesi olarak kullanımı	12
2.6.5. Diğer kullanım alanları	13
3. AĞIR METALLER	14
3.1. Nikel.....	15
3.2. Kadmiyum	17

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4. ADSORPSİYON	20
4.1. Adsorpsiyon Türleri	22
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	22
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	23
4.1.3. İyonik adsorpsiyon	23
4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etkenler	24
4.2.1. Adsorblanan madde.....	24
4.2.2. Adsorban yapısı.....	24
4.2.3. pH.....	25
4.2.4. Sıcaklık.....	25
4.2.5. Karıştırma hızı.....	26
4.2.6. Temas süresi.....	26
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	27
4.3.1. Langmuir izoterm modeli.....	27
4.3.2. Freundlich izoterm modeli	29
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği	30
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	32
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	33
6. MATERYAL VE YÖNTEM	38
6.1. Adsorbanın Hazırlanması	38
6.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	39
6.3. Deney Yöntemi	40
6.3.1. Adsorban dozajının etkisi.....	41
6.3.2. Başlangıç pH'nın etkisi	41
6.3.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi.....	41
6.3.4. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi	42

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
7. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
7.1. BET Analizi Sonuçları.....	43
7.2. Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Nikel Giderimi	43
7.2.1. Adsorban dozajının etkisi.....	43
7.2.2. Başlangıç pH'ının etkisi.....	45
7.2.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi.....	47
7.2.4. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi	50
7.2.5. Adsorpsiyon kinetiği	52
7.2.6. Adsorpsiyon izotermi	55
7.2.7. Adsorpsiyon termodinamiği.....	58
7.3. Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Kadmiyum Giderimi	59
7.3.1. Adsorban dozajının etkisi.....	59
7.3.2. Başlangıç pH'ının etkisi.....	61
7.3.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi.....	64
7.3.4. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi	66
7.3.5. Adsorpsiyon kinetiği	68
7.3.6. Adsorpsiyon izotermi	71
7.3.7. Adsorpsiyon termodinamiği.....	74
7.4. FTIR Analizi Sonuçları.....	75
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	79
9. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sepiolitin kristal yapısı.....	4
7.1. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	44
7.2. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının nikel giderim verimine etkisi.....	45
7.3. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'ının nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi	46
7.4. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'ının nikel giderim verimine etkisi	47
7.5. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresinin farklı sıcaklıklarda nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi	49
7.6. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresinin farklı sıcaklıklarda nikel giderim verimine etkisi	49
7.7. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi	51
7.8. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda nikel giderim verimine etkisi	51
7.9. Demir oksit kaplı sepiolitle farklı sıcaklıklarda nikel adsorpsiyonu için denge izotermi	52
7.10. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik model eğrileri	53
7.11. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri	53
7.12. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli eğrileri	54
7.13. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli eğrileri	55
7.14. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli eğrileri	56
7.15. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için $1/T-\ln b$ eğrisi.....	58
7.16. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi	60
7.17. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.18. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'ının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	62
7.19. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'ının kadmiyum giderim verimine etkisi	63
7.20. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresinin farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi	65
7.21. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresinin farklı sıcaklıklarda kadmiyum giderim verimine etkisi	65
7.22. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi	67
7.23. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda kadmiyum giderim verimine etkisi	67
7.24. Demir oksit kaplı sepiolitle farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyonu için denge izotermi.....	68
7.25. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik model eğrileri	69
7.26. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri	69
7.27. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli eğrileri	70
7.28. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli eğrileri	71
7.29. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli eğrileri	72
7.30. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için 1/T-lnb eğrisi.....	74
7.31. Orijinal, demir oksit kaplı, nikel adsorplatılmış demir oksit kaplı ve kadmiyum adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolitlerin FTIR spektrumları	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sepiolitin fiziksel özellikleri	5
2.2. Sepiolitin çeşitli adsorblanan maddeler ile belirlenmiş yüzey alanı	7
2.3. Eskişehir ili sepiolit rezervleri	8
3.1. Çeşitli atık meal türleri.....	15
3.2. Nikel için belirlenmiş olan içme suyu standartları.....	17
7.1. Sepiolitin ve demir oksit kaplı sepiolit yüzey ve gözenek özellikleri.....	43
7.2. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının nikel adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi	44
7.3. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'ının nikel adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	46
7.4. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresi ve sıcaklığın nikel adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	48
7.5. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın nikel adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	50
7.6. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için araştırılan kinetik modellerin parametreleri	54
7.7. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri.....	56
7.8. Çeşitli adsorbanların Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine göre nikel adsorpsiyonu açısından karşılaştırılması.....	57
7.9. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	59
7.10. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	60
7.11. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'ının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	62
7.12. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresi ve sıcaklığın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi	64
7.13. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi.....	66
7.14. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için araştırılan kinetik modellerin parametreleri	70

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.15. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri...	72
7.16. Çeşitli adsorbanların Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine göre kadmiyum adsorpsiyonu açısından karşılaştırılması.....	73
7.17. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	75
7.18. Orijinal sepiolit, demir oksit kaplı sepiolit, nikel ve kadmiyum adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolitlere ait muhtemel yapısal birimler.....	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angström
b	Langmuir adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (L/mg)
C _e	Çözünenin çözeltideki denge derişimi (mg/L)
C ₀	Çözünenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)
D _p	Ortalama gözenek çapı (Å)
K	Adsorpsiyon denge sabiti
K _f	Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı (mg ^(1-1/n) L ^{1/n/g})
k _p	Tanecik içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk ^{1/2})
k ₁	Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k ₂	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)
m	Adsorban kütlesi (g)
n	Freundlich adsorpsiyon izotermi katsayısı
q _e	Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q _t	Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q ₀	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)
R _L	Boyutsuz ayırma faktörü
R ²	Regresyon katsayısı
t	Zaman (dk)
T	Sıcaklık (°C, K)
S _{BET}	BET yüzey alanı
V	Çözelti hacmi (L)
V _{mikro}	Mikro gözenek hacmi (cm ³ /g)
V _{toplam}	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)
ΔG ⁰	Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH ⁰	Standart entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS ⁰	Standart entropi değişimi (J/molK)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
cal	Kalori
cm	Santimetre
cp	Santipoise
dk	Dakika
DPT	Devler Planlama Teşkilatı
et al	Ve diğerleri
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
g	Gram
GAC	Granüler Aktif Karbon
IR	Kızıl ötesi
J	Joule
K	Kelvin
L	Litre
ln	Doğal logaritma
log	Logaritma
M	Molar
m	Metre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
PAC	Toz Aktif Karbon
TS	Türk Standartları
vd	Ve diğerleri
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
yy	Yüzyıl

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Su yaşamın temel öğelerinden biridir. Bir besin maddesi olmasının yanında su, içerisinde bulundurduğu mineral ve bileşiklerle vücudumuzdaki her türlü biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde inanılmaz derecede etkin rol oynamaktadır. Vücudumuzun pH dengesinin korunmasından, hücrelerdeki moleküllere ve organellere dağılma ortamı oluşturmaya; besinlerin ve artık maddelerin ilgili yerlere taşınmasına kadar pek çok görev alır. Bu nedenle susuz hayat düşünülemez. Su canlılığın ve canlılığın her şeyidir. Aynı zamanda canlılar için bir yaşam ortamıdır (Baysal, 1989; Himes, 1991; Benjamin vd., 1997; Akın vd., 2005; Atabey, 2005).

Ülkemizde hızlı nüfus artışıyla birlikte kişi başına düşen alanın azalması, sanayinin yaygınlaşması, tarımın makineleşmesi çevrenin ve dolayısıyla suların kirlenmesinde önde gelen etmenlerdir. Bunların hepsinden önemlisi insanların genelde çevre koşullarının yaşam için taşıdığı önemi yeterince algılayamamış olmalarıdır. Ülkemizde birçok nedenden dolayı kontrol altında tutulamayan evsel, endüstriyel ve tarımsal etkinlikler sonucu, günümüzde pek çok su havzasında kirliliğin önemli boyutlara ulaştığı bilinmektedir (Mansuroğlu, 2004; Nas vd., 2004).

Endüstriyel atıksular içerisinde sektörün çeşidine göre yoğun olarak ağır metaller bulunmaktadır. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirlenme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıksulardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarında oluşan atık suların ağır metal içeriklerinin, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir. Yüksek derişimlerde ağır metal içeren endüstriyel atık sulardan ağır metal gideriminde özellikle kimyasal çöktürme, indirgeme-yükseltgeme, ters ozmoz, membran filtrasyonu, iyon değişimi, nötralizasyon ve adsorpsiyon gibi arıtım yöntemleri kullanılmaktadır (Aydın vd., 2004). Endüstriyel atık sulardan adsorpsiyon yoluyla ağır metallerin uzaklaştırılması için çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Son zamanlarda zeolitler (Al-Haj Ali ve El-Bishtawi, 1997) ve killere (Auboiroux vd., 1996) paralel olarak, yapısından dolayı yüksek yüzey alanına sahip sepiolitin kullanımı da

araştırılmaktadır. Bu minerallerin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacıyla üzerlerine metal oksit (Fe, Mn, Al, Ni oksit vb.) yüklemeleri de yapılabilmektedir (Aydın vd., 2004).

Çalışmanın amacı, sepiolitin yüzeyini demir oksitle kaplayarak mineralin nikel ve kadmiyum adsorplama kapasitesindeki değişimin aydınlatılması ve adsorpsiyon sürecine etki eden parametrelerin etkilerinin araştırılmasıdır. Bu amaç çerçevesinde, sulu zeltiilerden nikel ve kadmiyum adsorpsiyonu sürecine adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç zelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiş, en uygun çalışma koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca tepkime kinetiği, izotermi ve termodinamiği araştırılmıştır.

2. SEPIOLİT

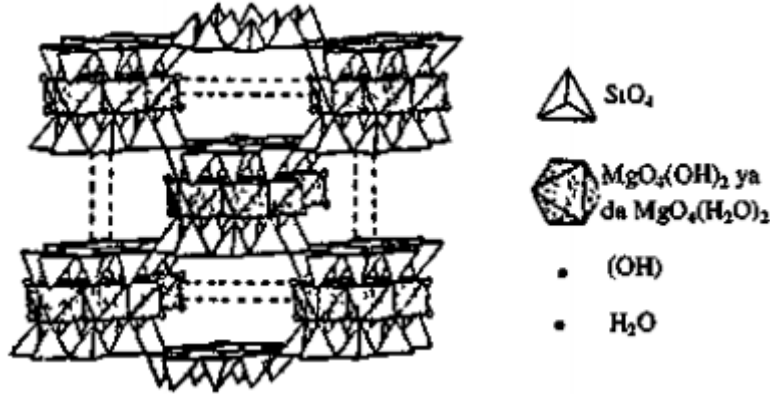
Sepiolit, sepiolit-paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret olan, $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.nH_2O$ kimyasal formülüne sahip doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Vicente Rodriguez vd., 1994).

Sepiolit, Fersman (1913)'a göre doğada iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için almanca “meerschaum”, Osmanlı Türkçesiyle “derya köpüğü” ve günümüzde “lületaşı” adı ile bilinen α -sepiolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiolittir (Sarıiz ve Nuhoglu, 1992). Günümüzde sanayi sepioliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiolit, tabakalı bir sepiolit türü oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle α -sepiolitten ayrılır.

2.1. Kristal Yapısı

Sepiolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan silikatler grubuna ait bir kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır. Sepiolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brusit benzeri oktahedral tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.1). 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.

Şeritlerin sepiolitte üç, paligorskite ise iki piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde $(OH)_2$ olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral magnezyuma koordine olurlar. Sepiolitin kristal yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil. 2.1. Sepiolitin kristal yapısı.

2.2. Fiziksel Özellikleri

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiolit, 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 sepiolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise krizotil benzeri beyaz ve açık sarı renklidir.

Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiolitler bulunmaktadır. Örneğin Çin ve Ampandrandawa (Madagaskar) sepiolitlerinin lif uzunluğu bir kaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Sepiolit gözenekli bir yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 \AA , mezopor yan çapı ise $15-45 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir. Yoğunluğu $2-2,5 \text{ g/cm}^3$ arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir; kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir. Sepiolitin kuruma sıcaklığı

40°C'dir; erime sıcaklığı ise 1400-1450°C arasında değişmektedir. Sepiolitin sahip olduğu fiziksel özellikler Çizelge 2.1'de verilmiştir (Sabah ve Çelik,1999).

Çizelge 2.1. Sepiolitin fiziksel özellikleri

YAPI	Lifsi, toprağımsı
GÖRÜNÜM	Kaygan
RENK	Beyaz, krem, açık sarı, kahverengi, gri veya pembe
LİF BOYUTLARI	
Uzunluk	100 Å - 3 ile 5 µm
Genişlik	100-300 Å
Kalınlık	50-100 Å
GÖZENEK BOYUTLARI	
Mikrogözenek çapı	15 Å
Mezogözenek çapı	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

2.3. Adsorpsiyon Özelliği

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri temel alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna dahildir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur (Serratos, 1979). Bunlar:

- 1- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.

- 2- Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{2+} iyonu için iki H_2O molekülü). Bunlar, adsorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.
- 3- Lif eksenini boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötrleştirir. Bu gruplar, lif eksenini boyunca 5\AA aralıklarla dizilim gösterir. Bu grupların sıklığı kristalin doğal yapısı ve liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiolit dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiolit kendine has yapısı itibariyle son derece yüksek bir adsorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. $300^{\circ}C$ 'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalır; sepiolit genleşme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin kısa zincirli primer alkoller, kanalların içine yayılarak zeolitik su moleküllerinin ve hatta koordinasyon suyu moleküllerinin yerini alabilirler.

Daha fazla zincir uzunluğuna sahip alkoller ise, sadece dış yüzeylerdeki açık kanallarda zeolitik su ve koordinasyon suyu molekülleri ile yer değiştirilebilir. Yine katyonik reaktifler grubuna giren uzun hidrokarbon zincirine sahip amin türü organik maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları, amin moleküllerinin sadece sepiolit dış yüzeylerinde tutunmayıp aynı zamanda kanal boşluklarına da yerleştiğini ve adsorpsiyon olayının, primer aminlerde, amin moleküllerinin oktahedral tabakada yer alan bağlı ve zeolitik su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturarak, kuvarterner aminlerde ise Mg^{2+} iyonu ile amonyum iyonu arasındaki iyon değiştirmeden ve Van der Waals güdümlü zincir-zincir etkileşimlerinden kaynaklandığını göstermiştir (Sabah ve Çelik, 1998; Kara, 1999).

Sepiolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Lineer ve dalı-budaklı parafin zincirlerinin adsorpsiyonu için serbest enerji ve entropi değişimleri üzerine yapılan çalışmalar, bu moleküllerin dış yüzeylerdeki açık kanallara yerleştiğini ortaya koymuştur (Alvarez, 1984).

2.4. Yüzey Alanı Modifikasyonları

Sepiolitin tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süresizliklere bağlı kanalların $3,6 \times 10,6$ Å'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak $800-900 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Teorik olarak bunun $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'i dış yüzey, $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'i da iç yüzey alanıdır (Alvarez, 1984). Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan adsorblanan molekülün kristal içi kanallara nüfuz edebilme kapasitesine bağlıdır. Bu nedenle kullanılan metoda göre saptanan yüzey alanı da değişmektedir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Sepiolitin çeşitli adsorblanan maddeler ile belirlenmiş yüzey alanı

Yüzey Alanı (m^2/g)	Adsorbat (gaz veya sıvı)
60	Setilpiridinyum bromür
275	Piridin
276	BET
330	Hegzan
470	Etilen glikol

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

2.5. Dünyada ve Türkiye’de Sepiolit

2.5.1. Dünyadaki sepiolit rezervleri ve üretim

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

Sanayi sepioliti olarak adlandırılan sedimanter sepiolitin ABD, Çin ve Türkiye’deki az miktarda üretimi dışında, İspanya dünya pazarını tek başına elinde tutmaktadır. 1970 yılında üretim 31.598 ton iken 1993 yılının ilk altı ayında bu rakam 544.651 tona ulaşmıştır. Üretilen sepiolitin %90’ı ihraç edilmektedir (Sarıız ve Ayverdi, 1991; Can, 1992; Gonzalez-Barros, 1995).

2.5.2. Türkiye’deki sepiolit rezervleri ve üretim

Türkiye’nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek sanayi veya tabakalı tip sepiolit yatakları Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta’da bulunmaktadır. Eskişehir civarında, neojen yaşlı göl fasiyesinde sedimanter olarak teşekkül eden sepiolit oluşumlarına ait mümkün rezerv verileri Çizelge 2.3’te verilmiştir (Can, 1992).

Çizelge 2.3. Eskişehir ili sepiolit rezervleri

Bölge	Rezerv (ton, mümkün)
Yörükçayır	4.680.000
Kepeztepe	3.200.000
Çerkezkireç	32.000.000
Söğütlük	16.800.000
Toplam	56.680.000

Bunların dışında, sepiolit içeriği %50'nin altında olan ve dokusal özellikleri itibarıyla hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanılabilceği saptanan oluşumlar belirlenmiştir. %50'nin üzerinde sepiolitli cevher rezervi, görünür rezerv bazında 1,5 milyon ton civarındadır. Hayvan altlığı olarak kullanılmaya elverişli sepiolit rezervlerinin ise bir kaç milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (DPT, 1996).

Ülkemizde tabakalı sepiolit (sanayi sepioliti) üretimi, Eskişehir-Sivrihisar güneyi neojen havzasında, İlyaspaşa ve Yenidoğan köyleri civarındaki ocaklarda zaman zaman yürütülmektedir. Buna ilaveten, Günyüzü-Kayakent civarında da sepiolitli dolomit üretimi yapılmaktadır (DPT, 1996).

2.6. Sepiolitin Kullanım Alanları

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

Sepiolitin 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, sepiolit kullanımı henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan altlığı olarak kullanımı için yurt içi piyasa oluşmaya başlamıştır. Ancak, Japonya ve İspanya'da sepiolit teknolojik kullanımı ile ilgili olarak alınmış çok sayıda patent mevcuttur (İrkeç, 1993). Özellikle 1985 yılından itibaren alınan patent sayısındaki artış dikkat çekicidir. Bugün için sadece Japonya'da, sepiolit doğrudan veya dolaylı olarak kullanımına yönelik 2500'ün üzerinde patent mevcut olduğu bilinmektedir (İrkeç, 1995).

2.6.1. Adsorban olarak kullanımı

Sepiolit kendine has yapısından dolayı son derece yüksek bir adsorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. Adsorpsiyon uygulamalarında granüllerin tane boyutu, mekanik dayanıklılık ve absorplanan sıvının özellikleri kadar mikrogözeneklilik, kapiler yapı, yüzey alanı ve aktif adsorpsiyon merkezleri gibi kil karakteristikleri oldukça önemlidir. Sepiolitte ortalama mikrogözenek çapı 15 Å, mezogözeneklerin yarıçapı ise 15 ile 45 Å arasındadır. Teorik olarak sepiolit için 400 m²/g dış yüzey ve 500 m²/g iç yüzey alanı saptanmıştır. Ancak yüzey alanı hesaplamalarında kristal içi kanallara gönderilen gaz moleküllerinin çap, şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka belirtilmelidir (İrkeç, 1993; Galan, 1996).

Absorpsiyon sıvının yoğunluğuna, vizkozitesine ve kil granüllerinin kapiler emmesini sınırlayan yüzey gerilimine bağlıdır; adsorpsiyon ise daha çok boyut, şekil ve adsorplanan moleküllerin polarlığından etkilenir. Sepiolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup, tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Büyük moleküller ya da düşük polarlığa sahip küçük moleküller kanallar içine diffüze edilemez ve sadece toplam yüzey alanının % 40-50'sini teşkil eden dış yüzeylerde adsorplanabilir.

Sepiolit 300°C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin yıkımına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalır. 500°C'nin üzerinde, yüzey alanı daha da düşmektedir. Bunun sebebi; liflerin daha sık paketlenmesi ve bu yüzden de gözeneklerin hacminin ve yarıçaplarının azalmasıdır. Sepiolitin genleşme özelliği yoktur (İrkeç, 1993; Galan, 1996).

Sepiolitte değişebilen katyonlar montmorillonit grubu killerde olduğu gibi, yapıda iyon değiştirme özelliğine sahiptir. Ancak bunlardaki yer değiştirme miktarı ve dolayısı ile baz değiştirme kapasitesi oldukça düşük olmakta ve şişme özellikleri bulunmamaktadır. Buna rağmen, kanallı yapısı nedeni ile yapıdaki bütün aktif bölgeler, buldukları çözültideki iyon veya molekülleri adsorplayabilecek durumda bulunmaktadır. Böylece, şişme özelliği olmayıp, hem organik molekülleri hem de diğer iyonları adsorplama özelliği

göstermektedirler. Bu durum özellikle sepiolitin kanallı yapısından kaynaklanmakta ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmasını sağlamaktadır. Sepiolitin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek oluşunun diğer bir nedeni de Bölüm 2.3'te bahsedildiği gibi üç farklı tür aktif merkezinin bulunmasıdır. Sepiolitin adsorpsiyon özelliklerinden dolayı başlıca kullanım alanları şunlardır:

- 1- Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda; evcil hayvanlar ve ahır hayvanlarının atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde,
- 2- İyi bir adsorban ve dağıtıcı olması, adsorpsiyonlarının tersinir gerçekleşmesi, sıvı fazda nötrale yakın pH'a sahip olması ve tamponlama etkisi göstermesi gibi mükemmel özelliklere sahip olması nedeniyle tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
- 3- Madeni esaslı yağlar, bitkisel yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda,
- 4- Atıksu arıtma sistemlerinde,
- 5- Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde,
- 6- Sindirim sistemi ile ilgili ilaçlarda, toksin ve bakteri emici formülasyonlarda,
- 7- Deterjan ve temizlik maddelerinde kullanılmaktadır (İrkeç, 1993; Gonzalez vd., 2001).

2.6.2. Katalitik uygulamalarda kullanımı

Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve ısıya dayanıklılık nedeniyle son zamanlarda sepiolit tanecikleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir.

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiolit parçacıklarının yüzeyindeki silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da tepkime merkezi olarak davranabilir. Sepiolitin asitle işlem görmesi, adsorplanmış katyonların uzaklaştırılmasına ve yüzey alanının artmasına neden olmakta; gözenek dağılımını ve kristal yapısını etkilemektedir (İrkeç, 1993; Galan, 1996). Sepiolitin katalitik uygulamaları şunlardır:

- 1- Otomobil eksozları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre üretimi,

- 2- Etanolden bütadien üretimi,
- 3- Metanolden hidrokarbon üretimi,
- 4- Sıvı yakıtların hidrojenasyonu,
- 5- Olefinlerde doymun olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonu (İrkeç, 1993).

2.6.3. Reolojik özelliklerinden dolayı kullanımı

Elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde, sepiolitin iğne şeklindeki tanecik yığınları yapısında 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 sepiolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan davranış biçimi gösterirler. Bu durum süspansiyonun derişimi, pH'ı, çekme gerilimi ve elektrolitin bileşimi gibi birçok parametreye bağlıdır (Alvarez, 1984). Sepiolitin reolojik özelliklerinden dolayı kullanıldığı alanlar şunlardır:

- 1- Sepiolit elektrolit varlığına karşı minimum hassasiyet gösterdiğinden, tuzlu ortamlarda, diğer killere (bentonit vs.) göre daha duyarlıdır ve bu özelliğiyle petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurlarında,
- 2- Çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özelliklerinden dolayı boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde,
- 3- Tarımda; tohum kaplama ve gübre süspansiyonlarında toprak düzenleyicisi olarak,
- 4- Bağlayıcı özelliğinden dolayı eczacılıkta ve katalizör taşıyıcı pelet ve tablet olarak,
- 5- Kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı imalinde,
- 6- Tuğla ve seramik ürünlerde kullanılmaktadır (İrkeç, 1993).

2.6.4. Dolgu maddesi olarak kullanımı

Çok geniş yüzey alanı, siloksan ve silanol grupları içermesi nedeniyle sepiolit, elastik özelliğe sahip plastik maddelerin varlığında belirli bir aktivite gösterebilir ve yarı kuvvetlendirici bir dolgu maddesi gibi davranır. Sepiolit, ucuz bir aktifleştirici ile birlikte,

diğer dolgu maddelerine nazaran çok daha iyi mekanik özelliklere sahip, vulkanize kauçuk üretimine son derece elverişli bir katkı maddesidir (Alvarez, 1984). Bunlara ek olarak sepiolit dolgu maddesi olarak boyalarda, ilaçlarda, deterjanlarda, böcek zehirlerinde, yapıştırıcılarda ve çimentoda da kullanılmaktadır (İrkeç, 1993; Galan, 1996).

2.6.5. Diğer kullanım alanları

Sepiolitin lifsi yapıda olması, buna karşılık kanserojen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması, asbest yerine kullanılmasını gündeme getirmiştir. Dolayısıyla fren balatalarında asbest yerine kullanılmaktadır. Seramik sektöründe lif takviyeli çimento üretiminde, kaplanmış ark kaynak elektrotlarında yalıtım malzemesi olarak kullanımı söz konusudur. Son zamanlarda, özellikle Japonya'da yürütülen araştırmalarla, atık sulardan biyogaz üretiminde bakteri taşıyıcısı ya da biyoreaktör olarak kullanımı geliştirilmiştir (İrkeç, 1993).

3. AĞIR METALLER

Antik çağlarda metallerin cevherleri işlenmeye başlandığından beri metaller insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Her gün yüzlerce kirletici doğaya deşarj edilmektedir. İnsanlığı tehdit eden kirleticilerin en önemlileri; petrol, yağ, klorlu hidrokarbonlar, radyoaktif atıklar, sentetik deterjanlar, pestisitler, yapay ve doğal tarımsal gübreler, ağır metaller, bakteri ve virüs gibi hastalık yapıcı canlılardır. Bu kirleticilerin içinde yer alan ağır metallere alıcı ortamların en ciddi kirleticileri gözüyle bakmak gerekmektedir. Çünkü ağır metal içeren kirleticiler sucul ortamlarda veya sucul canlılarda birikim gösterebilirler (Harte vd., 1991; Schüürmann ve Markert, 1998; Sunlu ve Egemen, 1998).

Ağır metaller su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal derişimi sürekli olarak yükselir. Ülkemizde de başta tuz ihtiyacını karşıladığımız tuz gölü olmak üzere kapalı göllerimizde yeterli çevresel önlem almadığımız ve su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verdiğimizden dolayı ağır metal derişimi sürekli yükselmektedir (Kahvecioğlu vd., 2004).

Ağır metallerin çevreye yayınımda etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Çizelge 3.1’de temel endüstrilerden atılan metal türleri genel olarak gösterilmiştir. Havaya salınan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aeresol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar (Şener vd., 1994).

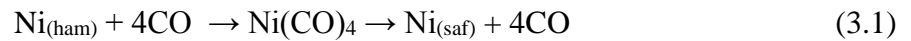
Çizelge 3.1. Çeşitli atık metal türleri

Endüstri Türü	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-alkali üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-çelik sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji üretimi (termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

3.1. Nikel

Sembölü Ni, atom ağırlığı 58,71 g/mol olan nikel oda sıcaklığında gümüş renkli parlak metalik bir katıdır. Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli mineralog tarafından gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuş, ilk saf metal üretimi 1804'te Jeremias Richter tarafından yapılmıştır. Başlıca mineralleri millerit (NiS), nikelin (NiAs), gersdorfit (NiAsS), bunsenit (NiO), anabergit $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 'dir (Demir, 2005).

Ham nikelin karbon monoksit ile 50°C sıcaklıkta reaksiyonu sonucunda nikel tetra karbonil oluşur. Oluşan bu bileşiğin 262°C sıcaklıkta bozunması ile saf nikel elde edilir.



Nikelin doğada bulunma şekli birincil olarak oksit ve sülfat filizleri şeklindedir. Yüksek elektriksel ve ısı iletkenliğe sahiptir ve -200°C ile +300°C sıcaklıkları arasında paslanmaya karşı dirençlidir. Metalik nikel sert, parlak, gümüşü beyaz bir metaldir; özgül ağırlığı 8,9'dur; erime noktası 1455°C ve kaynama noktası 2732°C'dir. Suda ve amonyum hidroksitte çözünmez, inceltirilmiş (sulandırılmış) nitrik asitte çözünür, hidroklorik ve sülfirik asitte yarı çözünürdür (Çokadar vd., 2003).

Atmosferde nikel en çok 2 µm çapında küçük solunabilir parçacıklar biçiminde bulunur. Nikel karbonil karbonmonoksitle etkileşime girdiğinde oluşan bileşik renksiz ve uçucudur. 43°C'de kaynar ve 50°C'nin üzerinde ayrışır. Bu bileşik, havada kararsız bir

bileşiktir ve 30 dakikadan sonra genelde ölçülemez. Saf molekülü akciğerler tarafından emilir ve suda çözünmez, fakat çoğu inorganik çözeltilerde çözülmektedir (Chen vd., 2006).

Nikel, yağmur suyunda partiküller halinde, birincil dip kaya materyallerinin çözülmesi ve ikincil toprak seviyeleri yoluyla olmak üzere üç şekilde yüzey sularına karışır. Sulu sistemlerde nikel, kil parçaları, organik maddeler ve diğer maddeler tarafından emilen ya da onlarla etkileşebilen çözülebilir tuzlar şeklindedir. Nikel klorür heksahidrat ve nikel sülfat heksahidrat, 2.400-2.500 g/L değerlerinde sularda fazlasıyla çözünebilirlerdir. Suda daha az çözünebilir nikel bileşikleri arasında nikel nitrat (45 g/L), nikel hidroksit (0,13 g/L) ve nikel karbonat (0,09 g/L) yer alır.

İnsanlar zehirli metal olan nikel gıdalarla ve hava yoluyla maruz kalırlar. Yaşam boyunca mesleki maruziyet ve beslenme yoluyla vücuda alınan nikel ve formları insan vücudunda birikime yol açmaktadır. Deri ile temas şeklindeki nikel alerjisi en yaygın ve iyi bilinen bir reaksiyondur. Vücuttaki nikel birikimi böbrek hastalıkları, akciğer 12 fibrozisi, kardiyovasküler bozukluklar ve kanser gibi rahatsızlıklara yol açabilmektedir (Denkhaus ve Salnikow, 2002).

Nikel zehirlenmesinin en önemli şekli, nikel karbonilin solunmasından kaynaklanmaktadır. Havadaki nikel karbonilin yarı ömürlü direnci yaklaşık 30 dakikadır. Nikel karbonil, lipidlerdeki çözülebilirliği nedeniyle metabolik değişime uğramadan hücre zarlarından geçebilir ve nikel karbonilin bu hücrelerde işleyebilme özelliği uç noktadaki zehirliliğini de açıklamaktadır. Dokularda nikel karbonil, karbonmonoksit ve NiO'i serbest bırakarak ayrıştırır sonra hücre içi oksidasyon sistemlerince Ni^{2+} 'ya oksitlenir. Nikel idrarla salgılanır, karbonmonoksit hemoglobine yapışır ve hemen akciğere doğru salgılanır. Nikel karbonil zehirlenmesinde akciğer hedef organdır. İnsanların nikel maruz kalmaları, akciğerde yaralar, kanama, ödem, alveol hücrelerinde düzen bozuklukları, bronş epitelyumunda bozukluklar ve akciğer fibrosizi şeklinde sonlanır (Özer, 2007).

Türkiye'de içme suyu standartları olarak Türk Standartları Enstitüsünün TS 266 İçme Suyu Standartları kullanılmaktadır. Dünyada birçok ülke ise Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenmiş olan içme suyu standartlarını uygulamaktadır. Nikel için

belirlenmiş olan içme suyu standartları Çizelge 3.2’de verilmektedir (TS 266, 2005; WHO, 2011).

Çizelge 3.2. Nikel için belirlenmiş olan içme suyu standartları

Parametre	Dünya Sağlık Örgütü	Türk Standartları Enstitüsü	
		Sınır değer	Maksimum değer
Nikel (mg/L)	0,020	0,020	0,020

3.2. Kadmiyum

Kadmiyum sembolü Cd olan, metalik bir elementtir. Friedrich Stromeyer 1817’de, çinko karbonatın rengini sarartmak için uğraşırken, kadmiyumu keşfetmiştir. İsmi, eskiden çinko cevheri için söylenen “kadmia” kelimesinden türetilmiştir.

Kadmiyum yumuşak, mavimtrak bir metaldir. Nemli havada yavaş yavaş oksitlenir; oksit kararlı olup, metali kaplar. Periyodik cetvelde II-B grubunda bulunur. Atom numarası 48 ve atom ağırlığı 112,40 g/mol’dür. Kadmiyum atomunda elektronların orbitallere dağılımı $4d^{10} 5s^2$ şeklindedir. Oldukça elektropozitifdir. Bileşiklerinde +2 değerlikli haldedir. Kadmiyumun ^{104}Cd ile ^{118}Cd arasında bir seri izotopları vardır. Tabiatta en çok bulunan ^{110}Cd ve ^{114}Cd izotoplarıdır. Tipik test numunelerinde, bu izotopların herbirinden %12 ila 24 arasında bulunmaktadır.

Kadmiyum 321°C ’de erir, 767°C ’de kaynar. Erime gizli ısısı 13,2 cal/gr’dır. Gizli buharlaşma ısısı ise yaklaşık 286,4 cal/gr’dır. Yoğunluğu $8,65 \text{ g/cm}^3$ ’tür. Büküldüğü zaman kalaya benzer ses çıkarır. Hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Birçok bakımdan çinkoya benzerlik gösterir. Bazlarda çözünmez.

Kadmiyum, çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum

pillerde, korozyona karşı özellikle deniz koşullarında dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum safsızlık olarak fosfatlı gübrelere, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar. Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25,000 - 30,000 tondur ve bunun 4,000 - 13,000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır (Anonim, 2015).

Kadmiyum ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd^{2+} halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir.

İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50'li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve cıvanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 μg 'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Yiyecekler yoluyla alınan kadmiyumun yanı sıra su boruları yoluyla, sigara dumanı ve endüstriyel metal üretimi sonucu çıkan fabrika atıkları da diğer önemli kadmiyum kaynaklarıdır. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

Kadmiyum vücutta %20'lik gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0,01 mg/m^3 havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve

böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0,05 mg/kg kadmiyum alınımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0,005 mg/kg.gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır (Gaygısız, 2002).

Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmede öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıya beraber kusmayla 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek 1 hafta içinde yeni bir yükleme sözkonusu değil ise kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük molekülü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alınımı (60-480 µg/g böbrek) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açar ve etki kuşlar da dahil olmak üzere tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklar da görülür. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun yitilmesi de önemli etkilerdir (Gaygısız, 2002)

4. ADSORPSİYON

Atom iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon, katıya adsorban, katı yüzeyine tutunan maddeye ise adsorplanan denir (Sarıkaya, 2004). Adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarının aynı süreçte meydana gelmesine “sorpsiyon” denir (Volyutsky, 1978). Adsorpsiyon olayında meydana gelen derişim değişimi ters yönde, yani katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşirse “desorpsiyon” adını alır (Treybal, 1981).

Kömür üzerinde gazların adsorpsiyonu 18. yy’ın başlarında C. Scheele tarafından uygulanmıştır. Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785’te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19. yy’ın ikinci yarısından sonra, Amerika’da su arıtım sistemlerinde aktifleştirilmemiş odun kömürü (charcoal) filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler aktif karbon (GAC) üretilmiştir. 1920’lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenollerle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır. 1900’lerin ortalarında, insanların endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle içme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır. Günümüzde, su arıtımında adsorpsiyon özellikle koku ve tat giderimi için kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sentetik organik kimyasal maddelerin, renkli organik maddelerin, dezenfeksiyon sonucu oluşan kimyasal maddelerin giderilmesinde kullanımı da düşünülmektedir (Yavuz, 1998).

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir (Noll vd., 1992).

Adsorpsiyon olayının nedeni adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorban bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belirli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı da etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorbanın doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır (Berkem ve Baykut, 1980).

Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayı birbirinden farklıdır. Absorpsiyonda adsorplanan madde cismin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise ara yüzeyde bir birikme oluşmaktadır. Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller fiziksel ya da kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlarla veya zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada bulunmaktadır (Kara, 1999).

Adsorpsiyon birçok doğal biyolojik ve kimyasal sistemler için etkilidir ve atıksu ve suların arıtılması için ve endüstriyel uygulamalarda aktif karbon ve sentetik reçineler gibi adsorbanlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Slejko, 1985). Bütün katıların adsorplayabilme özelliğinin yanı sıra verilen kütleyle göre büyük yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle özellikle silika jel, aktif kömür, moleküler elekler (zeolit), alüminyum temelli bileşenler ve doğal kil mineralleri (sepiolit) gibi bazı adsorplayıcı maddeler daha etkilidir. Bu maddeler çok gözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahiptirler. Adsorpsiyon kapasitesi çeşitli aktifleştirme işlemleriyle artırılabilir. Bu amaçla ısıtma işlemi, asitle muamele, damıtma ve kurutma gibi işlemler kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun hızı ve kapasitesi üzerinde etkisi olan bazı etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- 1- Büyük yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini artırır.
- 2- Büyük gözenek boyutu, büyük moleküller için adsorpsiyon kapasitesini artırır.
- 3- Çözünen maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış olur.
- 4- Sıcaklık değişimleri adsorpsiyon kapasitesini etkiler.

Adsorpsiyon yöntemi ile gazların gazlardan, sıvıların sıvılardan, buharların gazlardan ve çözünenlerin çözeltilerden ayrılması, sıvıların renginin giderilmesi ve berraklaştırılması, çözeltilerden iyonların ayrılması, suyun sertliğinin giderilmesi, asılı

taneciklerin ve çözülmüş zehirli maddelerin sıvılardan ayrılması gibi birçok işlem gerçekleştirilmektedir (Gül, 1992).

4.1. Adsorpsiyon Türleri

Çözülmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik, yani suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir. Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbana doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Buna bağılı olarak da fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon gerçekleşir (Erkut, 2008).

4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon esas olarak moleküllerin dipolleri çekimi sonucu oluşan Van der Waals kuvvetlerine dayanmaktadır ve bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftır. Fiziksel adsorpsiyonla bir faza bağılı olan moleköl yapısını değıştirmez, bağılı olduğu yüzeyde nispeten hareketlidir ve birden fazla moleköl tabakası adsorbe olabilmektedir (Tünay ve Kabdaşı, 1996). Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağılı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değıştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı, 2003).

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla moleköl kalınlığında olabilir. Adsorpsiyon miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşimin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon

tersinir olduğundan derişimin düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır (Erkut, 2008).

4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbe olan molekül yüzeye kimyasal bağ (çoğunlukla kovalent bağ) ile bağlanır ve hareket etmez (Tünay ve Kabdaşlı, 1996). Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım, 2003).

4.1.3. İyonik adsorpsiyon

Çözelti içerisinde bir maddenin iyonlarının, elektrostatik etkileşim sonucunda yüzeyde konsantre olması ile oluşan adsorpsiyon tipidir (Seremet, 2003). İyonik adsorpsiyonda elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan, tercihli olarak yüzeye tutulur (Tatlı, 2003). Bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Seremet, 2003).

4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etkenler

4.2.1. Adsorplanan madde

Adsorpsiyon olayında en önemli etkenlerden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorplanan madde çözünürlüğüdür. Maddenin adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü ile maddenin adsorpsiyonu arasında ters bir ilişki vardır. Adsorpsiyon, adsorplanan madde-çözücü arasındaki bağların kırılmasına bağlı olarak gerçekleşir. Yani; çözünürlük ne kadar büyükse adsorplanan madde-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olur, adsorpsiyon miktarı azalır. Adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkiler. Adsorplanan madde moleküllerinin, adsorban gözeneklerine göre büyük olması gözeneklerin tıkanmasına ve bu gözeneklerdeki aktif merkezlerin işlev görememesine neden olabilir. Bu durumda adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyona etki eden diğer bir özellik ise adsorplanan maddenin iyonlaşmasıdır. Su ve atık sudaki bileşiklerin çoğu iyonik halde bulunur. İyon halindeki maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olmaktadır. Adsorplanan maddenin polaritesi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Polar bir adsorban, polar olmayan bir çözelti içerisindeki polar bir maddeyi daha kuvvetli şekilde adsorplar (Arslan vd., 1999).

4.2.2. Adsorban yapısı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğu için adsorbanın en önemli özelliği yüzey alanıdır. Her katı madde adsorban olabilir; ancak adsorbanın yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini değiştirmektedir. Uygun adsorban, yüzey alanı geniş ve boşluklu yapıya sahip maddedir. Gözeneklilik arttıkça adsorpsiyon da artış gösterir. Adsorbanın yüzey alanını tahmin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan miktar da artacaktır (Şencan, 2001). Adsorpsiyona etki eden diğer önemli bir özellik de adsorbanın tane boyutudur. Birçok çalışma tane boyutunun azalması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir (Arslan vd., 1999). Atık su arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür (Keskinler vd., 1994).

4.2.3. pH

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkileyen etkenlerden biridir. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkiler; dolayısıyla adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Her iyonun maksimum adsorplandığı pH değeri ya da değerler aralığı vardır. Genellikle pH azaldıkça sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun arttığı bilinmektedir (Treybal, 1981). Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak belirli pH değerlerinde olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu genelde düşük pH değerlerinde gerçekleşir. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır (Şencan, 2001).

4.2.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir kriter olup, adsorpsiyon tipini karakterize ederek, esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir (Şencan, 2001). Genellikle adsorpsiyon tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Adsorpsiyon miktarı genellikle azalan sıcaklıkla artış gösterir. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilemez (Gül, 2001).

Genellikle adsorpsiyon olayı sıcaklığa bağlı olarak değişebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından, Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etkileşimlerle meydana gelir (Berkem ve Baykut, 1980). Moleküller, katı yüzeyinde gaz içindeki durumlarına göre daha düzenli bir biçimlenmeye sahip olduklarından, serbestlik derecesi azaldığı için entropi değişimi de negatif olacaktır. ($\Delta S^\circ < 0$). İşlemin kendiliğinden oluşması için serbest enerji değişimi negatif olmalıdır ($\Delta G^\circ < 0$).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (4.1)$$

Yukarıda verilen denkleme göre sabit sıcaklıkta adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için entalpi değişimi ΔH° , her zaman negatif olacaktır. Bu nedenle adsorpsiyon daima ekzotermiktir (Gregg ve Sing, 1982).

Adsorpsiyon ısı, adsorban ile adsorplanan moleküller arasında oluşan kuvvetlerin büyüklüğünün yani aradaki etkileşimin bir göstergesidir. Adsorban bir karışım ile temas ettirildiğinde, karışımı meydana getiren değişik türdeki moleküllerin adsorpsiyon enerjilerine bağlı olarak adsorban üzerindeki derişimleri farklı olmaktadır.

4.2.5. Karıştırma hızı

Sistemin karıştırma hızına bağlı olarak adsorpsiyon hızı film difüzyonu ya da gözenek 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 adsorpsiyon hızını film difüzyonu sınırlamayacaktır. Genelde gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı tek etken olabilmektedir (Şencan, 2001).

4.2.6. Temas süresi

Adsorban ile çözelti arasındaki temas süresi önemlidir. Adsorban, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar. İlk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyon süreçlerinde adsorban ve adsorplanan maddeye ait en iyi sürenin bulunması, özellikle endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir (Bayrak, 2006).

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorplanan maddenin kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006). İzotermi adsorpsiyonu incelemek için en uygun gösterimlerdir.

Katı tarafından adsorblanan madde miktarı, adsorban ve adsorplanan maddenin yapısına, adsorbanın yüzey özelliklerine, sıcaklığa ve adsorbe edilenin derişimine bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı derişimin fonksiyonu olarak saptanmaktadır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimine karşı birim adsorban ağırlığında adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir (Daniels ve Alberty, 1972). Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden birçok model izoterm eşitliği ortaya konulmuştur (Gül, 2001). Alt başlıklarda bu izotermi en çok kullanılan ikisine değinilmiştir.

4.3.1. Langmuir izoterm modeli

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemini her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak türetilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin temelini oluşturur. Bu iki olayın hızlarının eşit olması durumunda sistemde denge kurulacaktır. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir (Langmuir, 1916). Langmuir izotermi aşağıda verilen karakteristik kabullere dayanır:

- 1- Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorban yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- 2- Adsorpsiyon yereldir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
- 3- Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.

- 4- Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjeye sahiptir.
- 5- Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
- 6- Adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
- 7- Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.
- 8- Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.
- 9- Gaz fazı molekülleri yüzeyde adsorpsiyon merkezleri diye adlandırılan farklı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer sadece tek bir maddenin adsorplanması için uygundur.

Langmuir modeli aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.2)$$

Denklem 4.2 deneysel veri analizinde kullanmak için doğrusal ifadeye dönüştürülebilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (4.3)$$

Burada;

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g),

C_e : Denge de çözeltide kalan madde derişimi (mg/L),

b : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili, adsorplanan ilgisi ve aralarındaki bağ kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

q_0 : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (adsorbanın maksimum kapasitesi) (mg/g)'dır.

Deneysel verilerden elde edilen C_e 'ye karşı C_e/q_e değerlerinin grafiğe geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğiminden q_0 ve kesim noktasından b sabiti hesaplanır.

İzotermin etkisi, adsorpsiyon sisteminin istemli veya istemsiz olması açısından değerlendirilirse Langmuir izotermi için ayırma faktörü veya denge parametresi olarak tanımlanan R_L değeri:

$$R_L = 1 / (1+bC_0) \quad (4.4)$$

denklemleri ile hesaplanabilir. Denklemlerde C_0 başlangıç çözelti derişimidir (mg/L). Hesaplanan R_L değerlerine göre $R_L > 1$ olması sürecin uygun olmadığını, $R_L = 1$ olması lineer olduğunu, $0 < R_L < 1$ uygun olduğunu ve $R_L = 0$ olması ise tersinmez olduğunu gösterir (Hall vd., 1966; Weber ve Chakravorti, 1974).

4.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izotermi, tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyon için tanımlanan, bilinen en eski bağıntılardan biridir (Freundlich, 1906). Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmuştur. Freundlich izotermi, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı, çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılabilir. Freundlich izotermi adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir ve adsorplanan derişimindeki artışla, adsorban yüzeyindeki adsorplanmış madde derişiminin de arttığı varsayımına dayanmaktadır (Noll vd., 1992).

Freundlich tarafından çözeltilerin adsorplanmasını açıklamak için aşağıdaki denklem türetilmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.5)$$

Freundlich izoterminin doğrusal şekli aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (4.6)$$

Burada, q_e adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), K_f adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit ($\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$), n adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabitidir. $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden n , kesim noktasından K_f hesaplanır.

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile adsorban ve adsorplanan arasındaki etkin temas süresi bulunur. Adsorpsiyon sürecinin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır.

Bir çözeltide bulunan adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorlanması süreci başlıca dört aşamada gerçekleşmektedir (Kumbur vd., 2005; Keskinan vd., 2003):

- 1- Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru kütle aktarımı ile taşınır.
- 2- Film tabakasına gelen adsorplanan madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın dış yüzeyine film difüzyonu ile difüzlendir.
- 3- Adsorplanan madde, adsorbanın dış yüzeyinden gözenek boşluklarına gözenek içi difüzyonla difüzlenerak adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 4- Adsorplanan madde adsorbanın gözenek yüzeyine adsorlanır.

Eğer adsorbanın içinde 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 basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicisidir. 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.

Adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model denklemleri (sırasıyla Denklem 4.7 ve 4.8) kullanılabilir (Lagergren, 1898; Ho ve McKay, 1999).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (4.7)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (4.8)$$

Burada;

t: Zaman (dk),

k₁: Yalancı birinci dereceden hız sabiti (1/dk),

k₂: Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk),

q_e: Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g),

q_t: Herhangi bir t anında adsorlanan madde miktarı (mg/g)'dir.

Bu denklemlerden yararlanılarak; yalancı birinci derece için t'ye karşı log(q_e-q_t) grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi -k₁/2,303'ü, ordinatı kesim noktası ise log(q_e-q_t)'yi verir. Aynı şekilde yalancı ikinci derece için t'ye karşı t/q_t grafiği çizilirse, eğim 1/q_e ve ordinatı kesim noktası da 1/k₂q_e² olur.

Tanecik içi difüzyon modeli Denklem 4.9 ile ifade edilmektedir (Tsai vd., 2005; Ho ve Mckay, 1999; Yue vd., 2007).

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (4.9)$$

Bu denklemde;

q_t: t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_p: tanecikiçi difüzyon katsayısı (mg/gdk^{1/2})'dir.

t^{1/2} 'ye karşılık q_t değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi tanecik içi difüzyon katsayısını vermektedir.

Deneylemlerden elde edilen veriler bahsi geçen grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun kinetik model ve adsorpsiyon hızının derecesi belirlenir (Öncü, 2006).

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimi (ΔS°), adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisini ve fizibilitesini belirleyen parametrelerdir. Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmaktadır.

Langmuir izoterm modelinden elde edilen b sabiti ile ΔG° arasındaki ilişkiyi gösteren denklem aşağıda verilmektedir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (4.10)$$

Gibbs serbest enerji değişimi Denklem 4.1 ve yukarıdaki denklemin birleştirilmesi sonucunda ΔH° ve ΔS° ile b arasındaki bağıntı elde edilir.

$$\ln b = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (4.11)$$

Burada T mutlak sıcaklık (K) ve R ideal gaz sabiti (8,314 J/molK)'dir. Denklem 4.11'e göre $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ grafiğinin eğiminden ΔH° ve kesim noktasından ΔS° değerleri hesaplanır. ΔG° değerinin negatif olması tepkimenin kendiliğinden meydana geldiğini gösterir. ΔH° değeri ise tepkimenin endotermik veya ekzotermik olduğunun bir göstergesidir. Endotermik tepkimeler için ΔH° değeri pozitif, ekzotermik tepkimeler için ise negatiftir. ΔS° tepkimedeki düzensizliği gösterir. Pozitif ΔS° değerine sahip tepkimelerde düzensizlik tepkime sonucunda artmaktadır (Sarıkaya, 2004).

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Sulu çözeltilerden ve atıksulardan adsorpsiyon mekanizmasıyla ağır metallerin giderimi hakkında bir çok bilimsel araştırma yapılmıştır. Bu bölümde sepiolit ile nikel ve kadmiyum giderimi konusunda yapılmış çalışmalarla birlikte, giderimin farklı adsorbanlarla yapıldığı ve farklı süreçlerle gerçekleştirildiği çalışmalarla ilgili özet bilgiler bulunmaktadır.

Ajmal'ın (2000), atıksulardaki Ni(II) iyonunun uzaklaştırılması ve geri kazanımı amacıyla portakal kabuğunu adsorban olarak kullandığı çalışmasında nikel adsorpsiyonunun adsorban dozajına, başlangıç derişimine, pH ve sıcaklığa bağlı olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin endotermik ve tek tabakalı adsorpsiyon olduğu saptanmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi 50°C sıcaklıkta, pH 6'da ve 50 mg/L'lik başlangıç derişiminde %96 olarak bulunmuştur. En yüksek desorpsiyon veriminin 0,05 M HCl ile elde edildiği belirlenmiştir.

Hasar (2002), badem kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde sulu çözeltiden Ni(II) iyonunun adsorpsiyonunu pH, temas süresi, adsorban dozajı, metal iyonunun başlangıç derişimi ve badem kabuğunun karbonizasyon sıcaklığı parametrelerini değiştirerek incelemiştir. En uygun adsorpsiyon koşullarını; pH 5, adsorban dozajı 5 g/L, karbonizasyon sıcaklığı 700°C ve 50 dakika temas süresi olarak belirlemiştir. Başlangıç derişimi 25 mg/L ve adsorban dozajı 5 g/L iken %97,8 adsorpsiyon verimi elde etmiştir. Adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine uygun olduğunu saptamıştır.

Çetin (2006), uygulanan gerilim altında seyreltik çözeltilerinden bakır ve nikel iyonlarının giderimi için hibrit iyon derişimi-elektrodiyaliz yöntemini kullanmış ve giderim yüzdesini akım verimini, enerji tüketimi ve molar akıyı; uygulanan gerilim, metal derişimi, pH, sıcaklık ve akış hızının bir fonksiyonu olarak hesaplamıştır. Çalışmada başlangıç çözelti derişimindeki derişimin giderim hızını çok fazla etkilemediği, pH derişimindeki derişimin giderim ve molar akı üzerinde çok fazla etkili olmadığı görülmüş, giderim süresinde belirgin bir artış gözlenmemiştir. Artan gerilimle akım verimi azalmış ve enerji tüketimi artmıştır.

Yerlikaya'nın (2008), atık sularından nikel(II) ve kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılması konulu çalışmasında adsorban olarak bor endüstri atığı kullanılmıştır. Başlangıç metal derişimi, başlangıç çözelti pH'ı, adsorban miktarı ve temas süresi parametrelerinin etkileri çalışılmıştır. Denge adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermi uygulanmıştır. Her iki metal için izoterm modeli olarak Langmuir izoterminin uygun olduğu bulunmuştur. Nikel(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25°C sıcaklıkta ve pH 7'de 69,13 mg/g olarak hesaplanmıştır. Nikel(II) ve kurşun(II) iyonlarının bor endüstrisi atığı üzerinde adsorpsiyon süreci 90 dakika içinde dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu bulunmuştur. Sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bu da nikel(II) ve kurşun(II) iyonlarının bor atığı üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Rao ve arkadaşlarının (2002), sulu çözülden Cr(VI) ve Ni(II) iyonlarının giderilmesinde adsorban olarak küspe ve uçucu kül kullandığı çalışmada; hidrojen iyonu derişimi, temas süresi, adsorban dozajı, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ve tane boyutunun krom ve nikel adsorpsiyonu üzerine etkileri kesikli olarak incelenmiştir. Optimum pH değerlerinin krom için 6, nikel için 8 olduğu; krom adsorpsiyonunda 1,5 saatte, nikel adsorpsiyonunda 1 saatte dengeye ulaşıldığı ve optimum adsorban dozajının adsorban türüne göre 8g/L veya 14 g/L olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullarda, 100 mg/L çözelti derişiminde, 0,075-4,75 mm'lik adsorban tane boyutu aralığında çalışıldığında krom ve nikel için sırasıyla %56,2 ile %96,2 ve %83,6 ile %100 arasında değişen giderim verimleri elde edilmiştir.

Gürbüz'ün (2006), yeşil alglerden *Enteromorpha prolifera* ile bakır(II) ve nikel(II) iyonlarının biyosorpsiyon yöntemi ile giderimi konulu çalışmasında, nikel(II) iyonlarının biyosorpsiyonunda en uygun sıcaklık 30°C, başlangıç nikel(II) iyon derişimi 150 mg/L ve başlangıç pH'ı 5,0 olarak belirlenmiştir. En uygun adsorpsiyon koşullarında *Enteromorpha prolifera*'nın nikel(II) iyonlarını giderim kapasitesi 40 mg/g olarak saptanmıştır. Biyosorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modeli ile gösterilebileceği belirlenmiş, giderimde tanecik içi difüzyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu saptanmıştır.

Ni(II)'yi sulu çözümlerden uzaklaştırmak için biyokütleden hazırlanmış aktif karbonun kullanıldığı çalışmada temas süresi, metal iyon derişimi, karbon derişimi ve pH gibi değişik parametrelerle çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi pH değeri 5'te, 20°C sıcaklıkta ve 250-500 µm tane boyutunda 54,35 mg/g olarak belirlenmiştir (Kadirvelu vd., 2002).

Hibrit mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulu ortamdan nikel giderimi konusunda yapılan bir çalışmada, yüzey aktif madde destekli hibrit toz aktif karbon/çapraz akış mikrofiltrasyon teknolojisi kullanılarak sulu ortamdan nikel iyonlarının giderimi incelenmiştir. Farklı süreç koşullarında nikel giderimi, 10 mg/L'lik nikel derişiminde yaklaşık %9-96 aralığında değişirken, 300 mg/L'lik nikel derişiminde yaklaşık %55- 61 aralığında elde edilmiştir (Aydıner, 2006).

Bentonit üzerine kobalt ve nikel adsorpsiyonu ile ilgili bir çalışmada adsorpsiyon veriminin pH arttıkça arttığı, desorpsiyon veriminin 1 M HNO₃ için en yüksek olduğu ve Langmuir ve Freundlich modellerinin deneysel verilerle iyi bir uyum sağladığı saptanmıştır (Gültekin vd., 2009).

Farklı aktifleme yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi konulu çalışmada, ticari aktif karbonun elektrokimyasal yükseltgenme ve nitrik asit ile aktiflenmiş şekilleri kullanılarak sulu çözümlerden nikel iyonunun giderimi, pH ve başlangıç çözelti derişimindeki değişimin adsorpsiyona etkileri gözlenerek çalışılmıştır. En iyi nikel adsorpsiyonu pH 5-8 aralığında ve düşük sıcaklıkta elde edilmiştir (Akikol, 2005).

Nikel(II) iyonlarının yeşil alglerden inaktif *Cladophora crispata* kesikli adsorpsiyonuna pH'ın, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi ve mikroorganizma derişiminin etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada en iyi nikel adsorpsiyonu; pH 5,0, 25°C sıcaklık, 200 mg/L başlangıç metal iyon derişimi ve 1,00 g/L mikroorganizma derişiminde gözlenmiştir. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine çok iyi uyduğu ve adsorpsiyon dengesinin 15-20 dakikada kurulduğu belirlenmiştir (Özer ve Özer, 1998).

Aspergillus niger in tutturulmuş sepiolit ile kolonda Cu, Zn, Fe, Ni ve Cd'nin adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada %80 civarlarında giderim verimleri elde edilmiştir (Bağ vd., 1999).

Nikelin bentonitle adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada, sürecin 30 dakikada dengeye ulaştığı ve en uygun bentonit dozajının 6 g/L olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine ve yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu ve düzensizliğin azaldığı gözlenmiştir (Çevik vd., 2008).

Yüzer ve arkadaşları (2001) tarafından, atık sulardaki nikel iyonlarının sepiolit ile uzaklaştırılması konusunda yapılan çalışmada adsorpsiyon sürecinin 2 saatte dengeye ulaştığı, adsorpsiyon kapasitesinin pH'ın 7,95 olduğu değere kadar arttığı, bu değerden sonra adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve adsorpsiyon izotermine Frumkin izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.

Kaya'nın (2011) sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle nikel giderimi üzerine yaptığı çalışmada adsorban olarak klinoptilolit, bentonit ve sepiolit kullanılmıştır. Aynı adsorban dozlarında en iyi nikel giderimi bentonitle elde edilmiştir. 0,1-1g'lık adsorban dozları arasında yapılan çalışmada sepiolitin adsorpsiyon verimi %16-65 arasında belirlenmiştir. pH 9 değerinde çökme ve kristallenme olmuştur. En yüksek adsorpsiyon verimi pH 4'te gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimleri artmıştır. Tüm adsorbanlar ile nikel adsorpsiyonunun endotermik olduğu, kendiliğinden gerçekleşmediği ve katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığı belirlenmiştir.

Artan (2007), ağır metal içeren atık suların ileri arıtımında su mercimeği bitkisinin (*Lemna minör*) kullanılması üzerine yaptığı çalışmada 100 ve 500 mL hacimli iki farklı kesikli sistemde çalışmıştır. 5 ve 10 mg/L'lik kadmiyum derişimlerinde 100 mL'lik kesikli reaktörde deney süresi sonunda yaklaşık %96'lık, 500 mL'lik kesikli reaktörde ise %90'lık giderim verimi sağlamıştır.

Brown ve arkadaşları (1973) evsel atıksu arıtma tesisinde giderim verimini düşük bulmuş, bunun 7-9 pH aralığında kadmiyum iyonlarının yüksek çözünürlüğe sahip olmasından kaynaklandığını ileri sürmüştür.

Göksel ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada kadmiyum iyonu giderimi için cam endüstrisi atıklarını kullanmış, cam atığı tane boyunun küçülmesiyle ve miktarının artmasıyla giderim veriminin arttığını belirlemişlerdir. Giderim çalışmalarını Lanmguir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak değerlendirilmişler, adsorpsiyon izoterm verileri için her iki izoterm de uygun olduğunu saptamışlardır.

Erdem ve Özverdi (2006), çimento hammaddesi kille bakır ve kadmiyum iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada başlangıç pH'ı yaklaşık 4 olan Cu(II) ve Cd(II) iyonlarını eşit derişimlerde içeren toplam 200 mg/L'lik çözeltide 2,5 g/L kil dozajı ile 90 dakika sonunda dengeye erişildiğini ve bu süre sonunda metal iyonlarının %45,34'ünün giderildiğini belirlemişlerdir. Aynı şartlarda yalın iyonlarla yaptıkları deneylerde 200 mg/L derişimlerde Cu(II) ve Cd(II) için sırasıyla %62,7 ve %41,2 giderim sağlamışlardır. Kadmiyum için yalın adsorplama kapasitesini 52,63 mg/g olarak hesaplamışlardır.

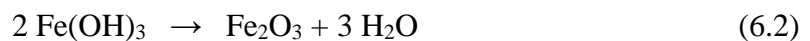
6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde demir oksit kaplı sepiolit adsorbanının hazırlanışı ve karakterizasyonu hakkında bilgi verilmiş, adsorpsiyon deneylerinin yapılışı açıklanmıştır.

6.1. Adsorbanın Hazırlanması

Yapılan deneylerde kullanılan sepiolit Eskişehir Türkmentokat-Gökçeoğlu bölgesinden çıkarılmış lületaşı (α -sepiolit) işleme artıklarıdır. Kullanılan sepiolitin ağırlıkça %30,73 MgO, %48,91 SiO₂, %2,38 CaO, %0,24 Fe₂O₃ ve %17,73 kızdırma kaybı bileşimine sahip olduğu ve yapısında az miktarda manyezit ve dolomit bulunduğu daha önce Ersal (2013) tarafından yapılan çalışmada belirlenmiştir. Deneylerde -75 μ m'nin altına elenmiş sepiolit örneği kullanılmıştır.

Demir oksit kaplı sepiolitin hazırlanması için bir litrelik cam beher içerisine, 300°C'de 5 saat süreyle kurutulmuş olan 20 gram sepiolit konulmuştur. Üzerine 200 mL taze hazırlanmış 0,5 M Fe(NO₃)₃.9H₂O dökme hızıyla ilave edilerek 4 saat boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde 500 d/dk hızla karıştırılmıştır. Beherdeki karışım üzerine 400 mL 1,0 M NaOH çözeltisi damla damla eklendikten sonra üzeri streç film ile kapatılmış ve 48 saat süreyle 60°C sıcaklıkta 700 d/dk hızla manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Sonrasında beherin üzeri açılarak numunenin sıvı kısmı tamamen buharlaşana kadar karıştırma ve ısıtmaya devam edilmiştir. Beherden alınan ve topraklar içeren katı numune havanda öğütülerek, tekrar partiküler hale getirilmiştir. Daha sonra 500 mL distile su ile belirli aralıklarla yıkama suyu değiştirilerek pH'ı 9'un altına düşene kadar yıkanmıştır. Suyu uzaklaştırıldıktan sonra numune 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat süreyle kurutulmuş ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere plastik bir kaptaki stoklanmıştır. Demir oksit kaplama sırasında meydana gelmesi muhtemel tepkimeler aşağıda verilmiştir.



6.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Hazırlanan demir oksit kaplı sepiolitin taşıdığı demir miktarının belirlenmesi amacıyla 0,1 g örnek üzerine 10 mL distile su, 10 mL der. HCl ve 2 mL der. HNO₃ ilave edilmiş ve karışım 90 dk süreyle kaynatılmıştır. Bu süre sonunda çözelti mavi bant süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzütüdeki demir içeriği Thermo ICE 3300 model atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) 248,3 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. Bulunan demir miktarının örnek ağırlığına oranlanmasıyla da hazırlanan demir oksit kaplı sepiolitin %18,22 oranında Fe içerdiği belirlenmiştir.

Sepiolitin ve demir oksit kaplı sepiolitin -196°C sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Analizler Ouantachrome Autosorb 1C yüzey karakterizasyon cihazı ile yapılmıştır. Örnekler analiz edilmeden önce 300°C sıcaklıkta vakum altında 3 saat süre ile tutularak analize hazır hale getirilmiştir. N₂ adsorpsiyon izotermi 10⁻³ - 1 bağıl basınç (P/P₀) aralığında elde edilmiştir. Örneklerin yüzey alanları (S_{BET}), BET (Brunauer, Emmett, Teller) eşitliği kullanılarak 0,01-0,2 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır. Mikro gözenek hacimleri (V_{mikro}) t-plot eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacimleri bağıl basıncın yaklaşık olarak 1'e eşit olduğu noktadan hesaplanmıştır. Bu noktada tüm gözeneklerin dolduğu kabul edilmektedir. Örneklerin gözenek boyut dağılımları BJH (Barrett, Joyner, Halenda) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ortalama gözenek çapları $D=4V_{N_2}/S_{BET}$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada V_{N2} toplam gözenek hacmi, S_{BET} yüzey alanıdır. Tüm hesaplamalar Autosorb 1C'nin yazılımı tarafından yapılmıştır.

Sepiolitin, demir oksit kaplı sepiolitin, nikel ve kadmiyum adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolitlerin FTIR spektrumları Perkin Elmer marka Spektrum 100 model Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrometre cihazında 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında alınmıştır. Spektrumu alınacak örnekler KBr ile kütlece 1/100 (örnek/KBr) oranında olacak şekilde tartımlar alınarak seyreltilmiş ve agat havanda iyice karıştırılarak dövülmüştür. Hazırlanan karışım DRIFT hücresine yerleştirilerek spektrumu alınmıştır.

6.3. Deney Yöntemi

Deneysel çalışmaların bu aşamasında adsorpsiyon için en uygun çalışma koşullarının belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon verimi üzerinde önemli rol oynayan işletme koşullarının etkilerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda;

- Adsorban dozajı,
- pH,
- Temas süresi,
- Çözeltinin başlangıç derişimi ve
- Sıcaklık

parametrelerinin demir oksit kaplı sepiolitle nikel ve kadmiyum giderimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik kapaklı erlenler içinde, kesikli süreçte gerçekleştirilmiştir. Sentetik nikel ve kadmiyum çözeltileri gerekli miktarda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin saf su ile çözülüp, seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde 100 mL'lik erlen içersine 50 mL belirlenen derişimde ağır metal çözeltisi konularak seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile pH ayarlaması yapılmış, üzerine belirlenen miktarda adsorban tartılarak ilave edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık kontrollü ve çalkalayıcılı Nüve marka su banyosunda 150 d/dk çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin ardından mavi bant filtre kağıdından süzülen numuneler 250 mL'lik cam şişelerde oda sıcaklığında saklanmıştır. Bu numunelerdeki nikel ve kadmiyum miktarları Thermo ICE 3300 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Okumalar alev modunda nikel için 232,0 nm kadmiyum için 228,8 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde adsorbanın adsorplama kapasitesi (q_e) ve giderim verimleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = (C_o - C_e) V / m \quad (6.3)$$

$$\% \text{ Giderim verimi} = [(C_o - C_e) / C_o] \times 100 \quad (6.4)$$

Burada;

C_0 : Başlangıç çözeltisindeki ağır metal derişimi (mg/L),

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan ağır metal derişimi (mg/L),

m : Adsorban miktarı (g),

q_e : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan ağır metal miktarı (mg/g),

V : Çözelti hacmi (L)'dir.

6.3.1. Adsorban dozajının etkisi

Adsorban dozajının etkisinin belirlenmesi amacıyla 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 g demir oksit kaplı sepiolit, pH'ı 6 olan 50 mL 50 mg/L nikel ya da kadmiyum çözeltisine konularak, 25°C'de ve 24 saat süreyle adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan ağır metal miktarları AAS cihazı ile belirlenmiş ve farklı adsorban dozajları için adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

6.3.2. Başlangıç pH'ının etkisi

Adsorpsiyon işlemine başlangıç pH'ının etkisinin belirlenmesi amacı ile 50 mg/L derişimindeki nikel veya kadmiyum çözeltisinin pH'ı seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 değerlerine ayarlanmıştır. Bu çözeltilerin üzerine nikel için 0,05 g, kadmiyum için 0,03 g demir oksit kaplı sepiolit eklenerek 25°C'de 24 saat çalkalayıcılı su banyosunda tutulmuştur. Adsorpsiyon işleminin sonunda çözeltilerde kalan iyon miktarları AAS cihazı ile saptanmış, adsorbanın belirlenen pH'lar için adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

6.3.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

Nikel için 0,1g ve kadmiyum için 0,05 g demir oksit kaplı sepiolit ile pH'ı 6 olan 50 mg/L nikel ve kadmiyum çözeltileriyle 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 720, 960, 1440 dakika sürelerle adsorpsiyon deneyleri

gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süreci sonunda çözeltilerde kalan metal miktarları AAS cihazı ile belirlenerek adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılmıştır.

6.3.4. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi

Nikel giderimi için 0,1 g demir oksit kaplı sepiolitle, kadmiyum giderimi için ise 0,05 g demir oksit kaplı sepiolitle; pH'ı 6 olan 50, 100, 150, 200, 250, 300 ve 500 mg/L derişimlerindeki çözeltilerle 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda 24 saat çalkalayıcı su banyosunda adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süreci sonunda çözeltilerde kalan iyon miktarları AAS cihazı ile belirlenerek adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermini belirlemek için denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış, termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

7. BULGULAR TARTIŞMA

7.1. BET Analizi Sonuçları

Orijinal sepiolitin ve demir oksit kaplı sepiolitin BET yüzey alanları (S_{BET}), mikro gözenek hacimleri (V_{mikro}), toplam gözenek hacimleri (V_{toplam}) ve ortalama gözenek çapları (D_p) Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Sepiolitin ve demir oksit kaplı sepiolitin yüzey ve gözenek özellikleri

Örnek	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	D_p (Å)
Sepiolit	182,19	0,0054	0,2160	47,59
Demir oksit kaplı sepiolit	220,70	0,0000	0,2844	51,55

Çizelge 7.1’den demir oksit kaplı sepiolitin ortalama gözenek çapının ve yüzey alanının orijinal sepiolite göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra toplam gözenek hacmi artmış, mikro gözenek hacmi ise azalmıştır. Bu sonuçlar kaplama sırasında mikro gözeneklerin azaldığını, ancak daha gözenekli bir yapının ortaya çıktığını göstermektedir.

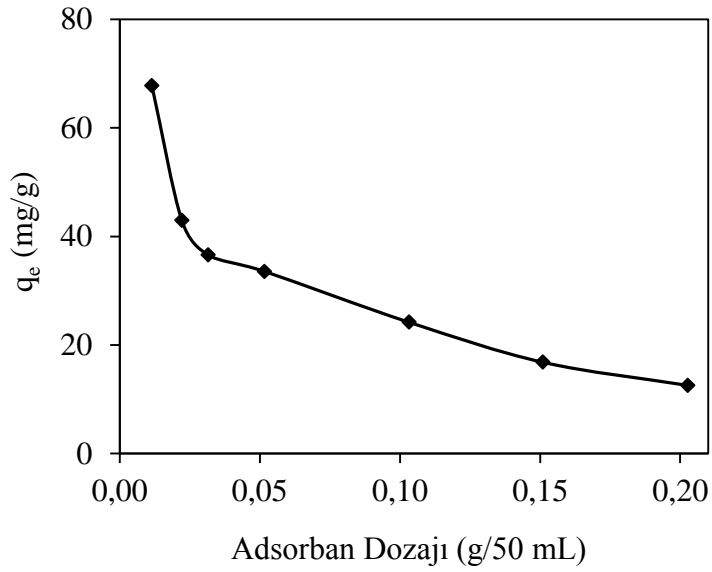
7.2. Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Nikel Giderimi

7.2.1. Adsorban dozajının etkisi

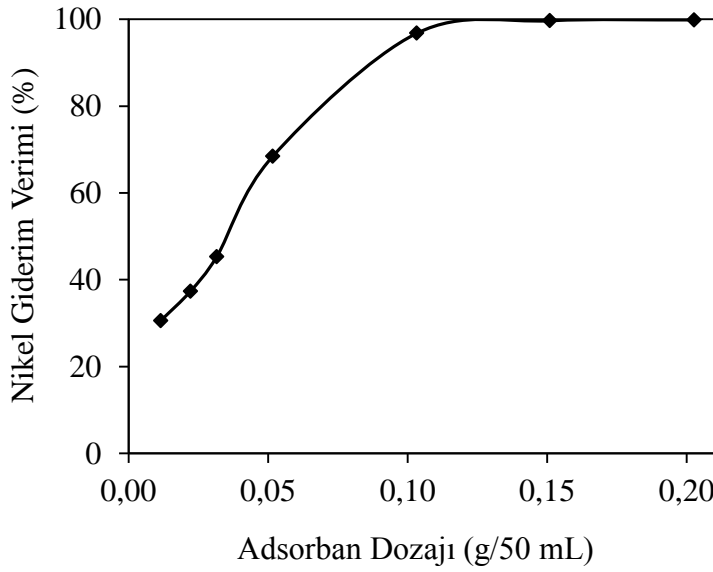
Nikel adsorpsiyonuna demir oksit kaplı sepiolit dozajının etkisi 0,01-0,20 g/50 mL aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.2 ile Şekil 7.1 ve 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının nikel adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (pH 6, temas süresi 24 saat, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

Adsorban Dozajı (g/50 mL)	q_e (mg/g)	Giderim Verimi (%)
0,01	67,79	30,57
0,02	42,93	37,38
0,03	36,59	45,34
0,05	33,56	68,46
0,10	24,19	96,76
0,15	16,83	99,65
0,20	12,56	99,84



Şekil 7.1. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 7.2. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının nikel giderim verimine etkisi.

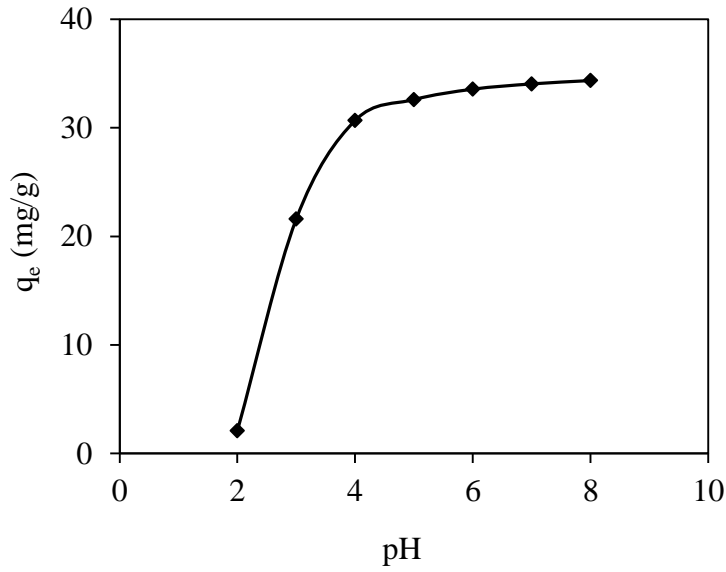
Adsorban miktarının 50 mL nikel çözeltisinde 0,01 g'dan 0,10 g'a artırılması ile nikel giderim verimi %30,57'den % 96,76'ya yükselmiştir (Çizelge 7.2). Bu artışa, adsorban dozajının artması ile birlikte yüzey alanının artması, buna paralel olarak da nikel iyonunun adsorplanabileceği uygun aktif merkez sayısının artması neden olmaktadır. Adsorban dozajının 0,10 gramdan yüksek değerleri için giderim veriminin bir miktar daha artarak yaklaşık %100'e ulaştığı ve neredeyse sabit kaldığı gözlenmiştir. Ancak bu esnada birim adsorban başına adsorplanan nikel miktarı azalmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi değerleri birlikte değerlendirildiğinde, nikel giderimi için en uygun adsorban dozajı 50 mL nikel çözeltisinde 0,10 g demir oksit kaplı sepiolit olarak belirlenmiştir.

7.2.2. Başlangıç pH'nın etkisi

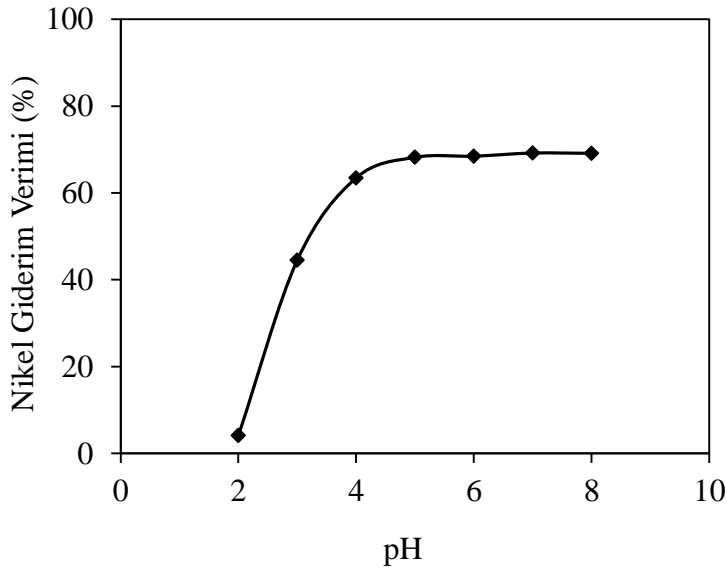
Nikel adsorpsiyonuna çözeltinin başlangıç pH'nın etkisi, nikel çözeltisinin pH değeri 2-8 arasında ayarlanarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3 ile Şekil 7.3 ve 7.4'te verilmiştir.

Çizelge 7.3. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'ının nikel adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,05 g/50 mL, temas süresi 24 saat, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

pH	q_e (mg/g)	Giderim Verimi (%)
2	2,10	4,12
3	21,59	44,48
4	30,68	63,44
5	32,60	68,20
6	33,56	68,46
7	34,05	69,18
8	34,35	69,12



Şekil 7.3. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'ının nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 7.4. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'nın nikel giderim verimine etkisi.

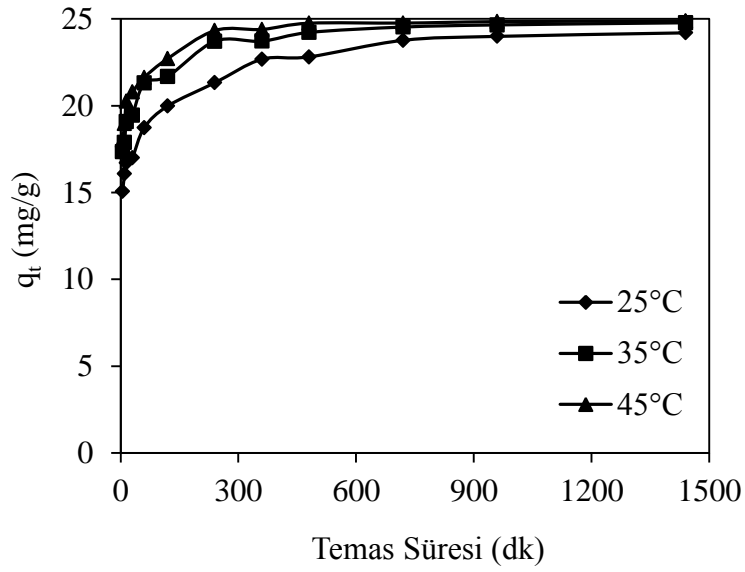
Çizelge 7.3'ten çözeltinin başlangıç pH değerinin 5'e kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin önemli derecede arttığı, sonrasında bir miktar daha artarak neredeyse sabitlendiği görülmektedir. pH 5-8 aralığında kapasite ve verim değerlerinin dikkate değer derecede değişmemesi ve çözeltinin orijinal pH değerinin 6 olması nedenleriyle pH 6 değeri en uygun pH değeri olarak belirlenmiştir. Düşük pH'larda adsorbantın yüzeyindeki aktif merkezlerin pozitif yüklenmesi, yine pozitif yüklü nikel iyonlarının bu merkezlere tutunmasını zorlaştırmakta ve giderim verimini düşürmektedir.

7.2.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

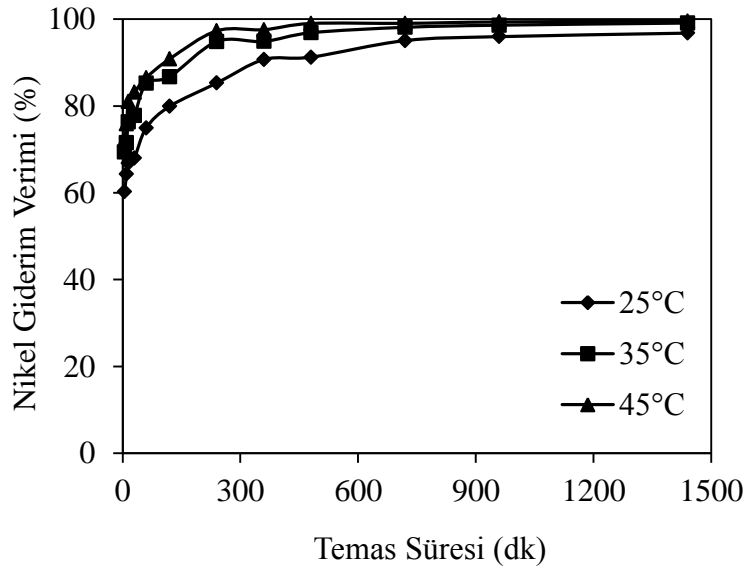
Nikel adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda ve 5-1440 dk zaman aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4 ve 7.5 ile Şekil 7.5 ve 7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7.4. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresi ve sıcaklığın nikel adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,1 g/50 mL, pH 6, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L)

Temas Süresi (dk)	q _t (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	15,06	17,35	18,02	60,26	69,41	72,07
10	16,07	17,88	18,97	64,28	71,50	75,87
15	16,70	19,08	20,26	66,80	76,30	81,02
30	17,01	19,45	20,79	68,02	77,80	83,18
60	18,73	21,30	21,62	74,92	85,20	86,48
120	19,98	21,68	22,71	79,93	86,72	90,84
240	21,32	23,71	24,33	85,27	94,83	97,30
360	22,67	23,71	24,39	90,69	94,85	97,56
480	22,81	24,21	24,75	91,23	96,85	98,99
720	23,76	24,53	24,76	95,05	98,11	99,02
960	23,99	24,65	24,84	95,96	98,60	99,35
1440	24,19	24,77	24,88	96,76	99,09	99,54



Şekil 7.5. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresinin farklı sıcaklıklarda nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 7.6. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresinin farklı sıcaklıklarda nikel giderim verimine etkisi.

Demir oksit kaplı sepiolit ile gerçekleştirilen nikel adsorpsiyonunda hem temas süresinin hem de sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimlerinin

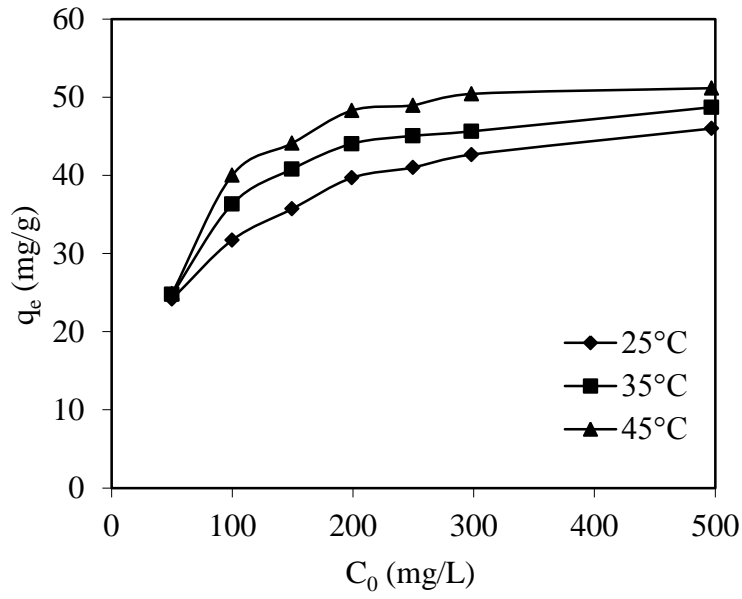
arttığı gözlenmiştir. En yüksek değerlere 45°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Dengeye ulaşma süresi 720 dk olarak belirlenmiştir. Bu süre sonunda 45°C sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesinin 24,76 mg/g ve nikel giderim veriminin ise %99,02 olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla artması, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir.

7.2.4. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi

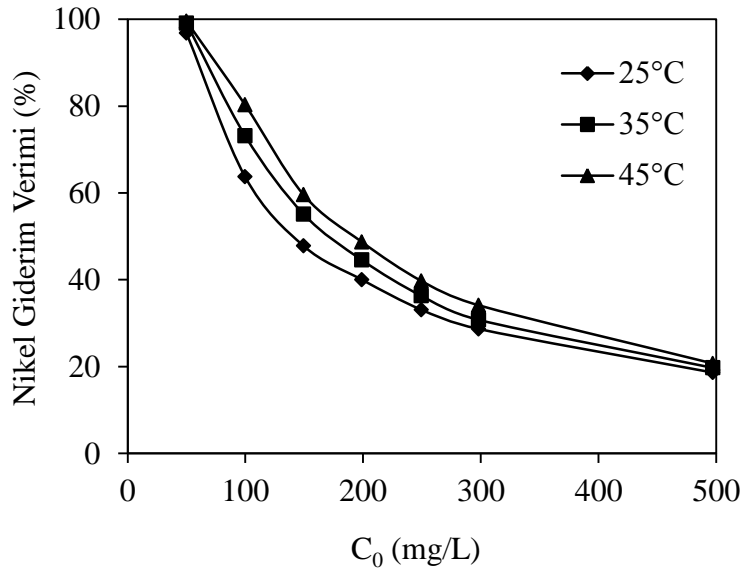
Nikel adsorpsiyonuna başlangıç çözelti derişiminin etkisi 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda ve 50-500 mg/L başlangıç çözelti derişimi aralığında araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.5 ile Şekil 7.7 ve 7.8’de verilmiştir. Ayrıca Şekil 7.9’da adsorpsiyon denge izotemleri verilmiştir.

Çizelge 7.5. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın nikel adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,1 g/50 mL, pH 6, temas süresi 24 saat)

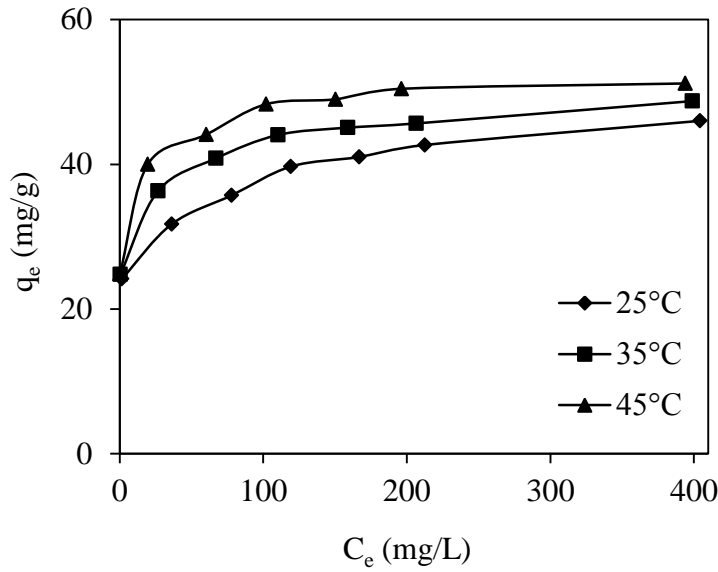
Başlangıç Çözelti Derişimi, (mg/L)	q _e (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
50	24,19	24,77	24,88	96,76	99,09	99,54
100	31,72	36,32	40,01	63,70	73,16	80,27
150	35,71	40,82	44,11	47,80	55,13	59,58
200	39,69	44,05	48,30	40,03	44,56	48,71
250	41,01	45,06	48,98	33,10	36,30	39,73
300	42,67	45,64	50,44	28,67	30,76	34,13
500	46,00	48,73	51,17	18,64	19,73	20,73



Şekil 7.7. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda nikel adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 7.8. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda nikel giderim verimine etkisi.



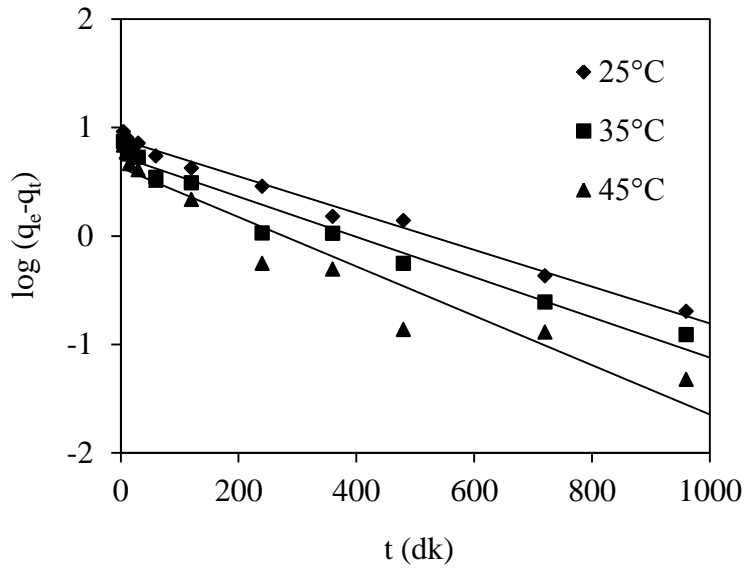
Şekil 7.9. Demir oksit kaplı sepiolitle farklı sıcaklıklarda nikel adsorpsiyonu için denge izotermi.

Çizelge 7.5'ten görüleceği üzere, başlangıç çözelti derişiminin artmasıyla demir oksit kaplı sepiolitin nikel iyonlarını tutma kapasitesinin arttığı, bu durumun sıcaklıkla da orantılı olduğu gözlenmiştir. Başlangıç derişimi ile adsorpsiyon kapasitesinin artmasının aksine nikel giderim veriminin düştüğü görülmüştür. Bu durum birim nikel iyonu başına düşen aktif merkez sayısının azalması ve yüksek derişimli çözeltilerde adsorbanın doygun hale gelmesiyle açıklanabilir.

7.2.5. Adsorpsiyon kinetiği

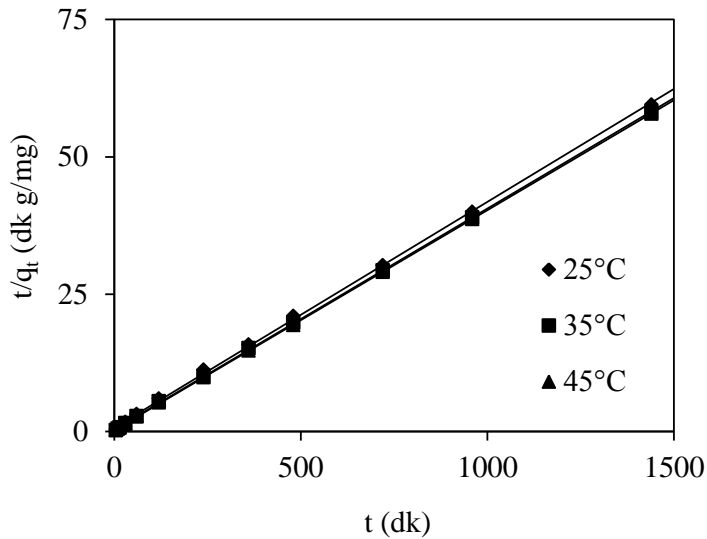
Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacı ile yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri göz önünde bulundurulmuştur. 24 saatlik giderim süresi baz alınarak nikel giderimi için en uygun kinetik model araştırılmıştır.

Yalancı birinci derece kinetik model parametrelerinin belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklıklar için zamana karşı $\ln(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 7.10), eğimden hız sabiti (k_1) ve kesim noktasından denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerleri belirlenmiştir.



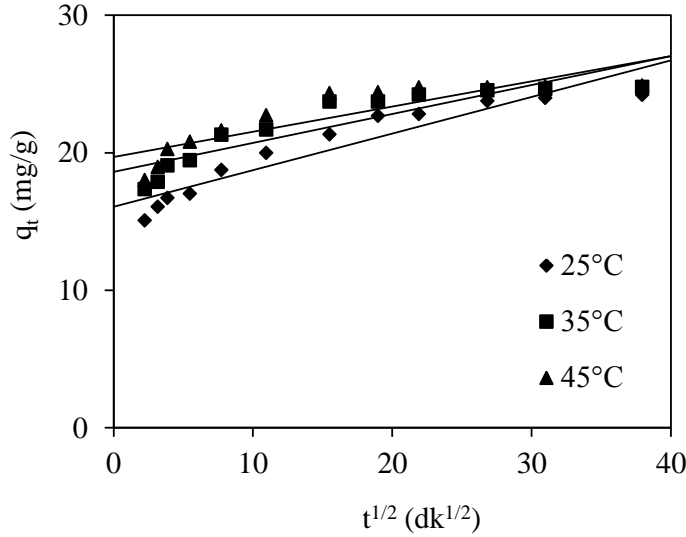
Şekil 7.10. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik model eğrileri.

Yalancı ikinci derece kinetik modele göre farklı sıcaklıklar için zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 7.11), elde edilen doğruların eğiminden q_e dengede adsorpsiyon kapasiteleri ve kesim noktasından da k_2 hız sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 7.11. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri.

Tanecik içi difüzyon modeline göre Şekil 7.12’de verildiği gibi farklı sıcaklıklardaki $t^{1/2}$,’ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilmiştir. Doğruların eğiminden k_p hız sabitleri belirlenmiştir.



Şekil 7.12. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli eğrileri.

Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modeli kinetik sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.6’da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için araştırılan kinetik modellerin parametreleri

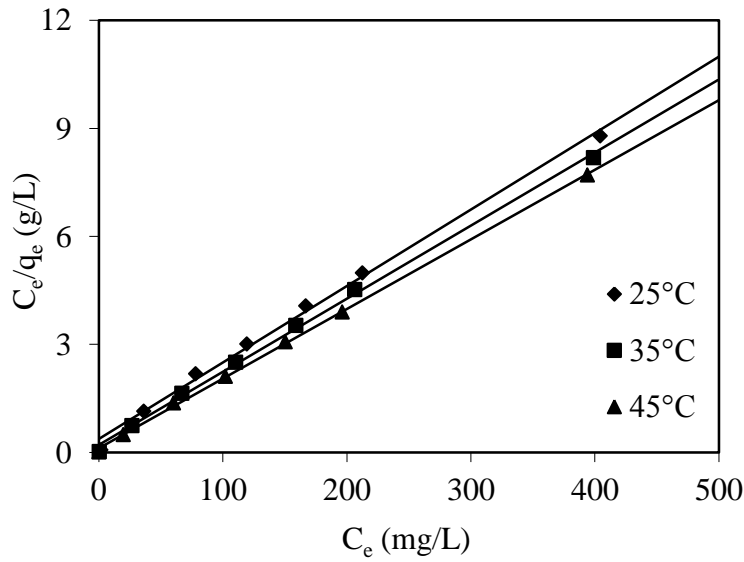
T (°C)	q_{deney} (mg/g)	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece			Tanecik İçi Difüzyon	
		q_e (mg/g)	$k_1, 10^{-3}$ (1/dk)	R^2	q_e (mg/g)	$k_2, 10^{-3}$ (g/mgdk)	R^2	$k_p, 10^{-3}$ (g/mgdk ^{1/2})	R^2
25	24,19	7,72	3,92	0,990	24,33	2,42	0,999	266,3	0,889
35	24,77	5,41	4,38	0,961	24,88	4,27	1,000	210,8	0,813
45	24,88	4,27	5,30	0,926	25,00	6,55	1,000	183,7	0,762

Çizelge 7.6’dan, incelenen üç kinetik modelin korelasyon katsayıları kıyaslandığında nikel adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modelle uyum

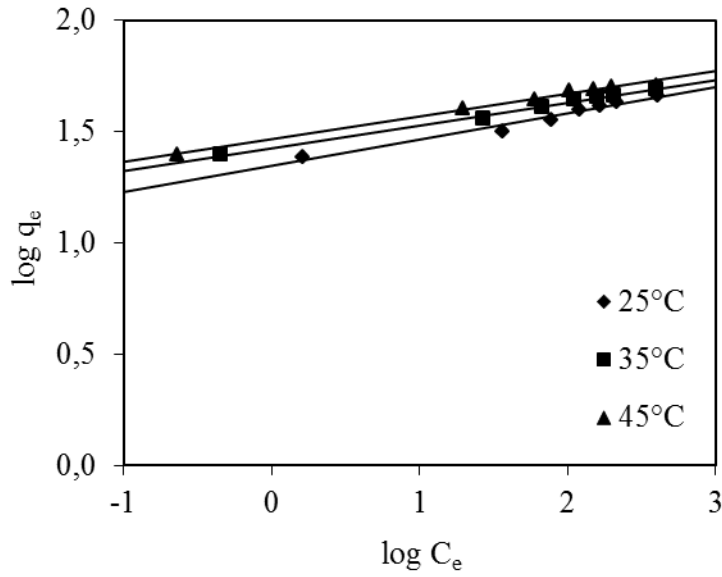
gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, yalancı ikinci derece kinetik modelden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (q_e), deneysel olarak elde edilen değerlerle (q_{deney}) uyum içinde olması modelin uygunluğunun diğer bir kanıtıdır.

7.2.6. Adsorpsiyon izotermi

Demir oksit kaplı sepiolit ile nikel adsorpsiyonunun uyduğu izoterm belirlenmesi Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri göz önünde bulundurulmuştur. Langmuir izoterm modeline göre Şekil 7.13'te verildiği gibi C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktasından q_0 ve b sabitleri belirlenmiştir. Freundlich izoterm modeline göre ise Şekil 7.14'te verildiği gibi $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktasından n ve K_f sabitleri saptanmıştır. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.13. Demir oksit kaplı sepiolit ile nikel adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli eğrileri.



Şekil 7.14. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli eğrileri.

Çizelge 7.7. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri

T (°C)	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi		
	b, 10 ⁻² (L/mg)	q ₀ (mg/g)	R _L	R ²	n	K _f (mg ^(1-1/n) L ^{1/n} /g)	R ²
25	5,76	46,95	0,034-0,258	0,996	8,45	22,15	0,972
35	9,74	49,26	0,020-0,170	0,998	9,85	26,69	0,996
45	16,75	51,81	0,012-0,107	0,999	9,85	29,22	0,991

Çizelge 7.7’de verilen Langmuir ve Freundlich izotermine ait sabitler ve korelasyon katsayıları incelendiğinde nikel adsorpsiyonu deneysel verilerinin Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde, tek tabakalı ve kimyasal bir tutunma olduğunu göstermektedir. Ayrıca hesaplanan R_L değerlerinin 0-1 arasında olması adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine uygun olduğunu belirtmektedir. Demir oksit kaplı sepiolit ile nikel adsorpsiyonunda 25, 35 ve 45°C sıcaklıklar için maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 46,95 mg/g, 49,26 mg/g ve 51,81 mg/g olarak bulunmuştur. Ersal

(2013) tarafından yapılan çalışmada, bu çalışmada demir oksit kaplanarak kullanılan sepiolitin orjinal hali sulu çözeltilerden nikel giderimi amacıyla kullanılmıştır. İlgili çalışmada sepiolitle sulu çözeltilerden nikel adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu saptanmış, adsorpsiyon kapasiteleri 25, 35 ve 45°C için sırasıyla 12,45 mg/g, 16,03 mg/g ve 23,92 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değerler demir oksit kaplamanın, sepiolitin nikel adsorplama kapasitesini önemli derecede artırdığını göstermektedir. Artış oranı en fazla 25°C için 3,77 kattır; bu nedenle demir oksit kaplama düşük sıcaklıklarda daha etkili olmaktadır.

Sepiolitin mangan oksit kaplanarak nikel adsorpsiyonunda kullanıldığı diğer bir çalışmada (Taştaban, 2014) 25, 35 ve 45°C için maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 21,46 mg/g, 28,33 mg/g ve 37,31 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değerlerle kıyas yapıldığında demir oksit kaplamanın sepiolitin nikel adsorplama kapasitesini mangan oksit kaplamaya göre yaklaşık iki kat fazla artırdığı söylenebilir.

Çeşitli adsorbanların nikel adsorplama kapasiteleri, demir oksit kaplı sepiolitle karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.8’de verilmiştir.

Çizelge 7.8. Çeşitli adsorbanların Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine göre nikel adsorpsiyonu açısından karşılaştırılması

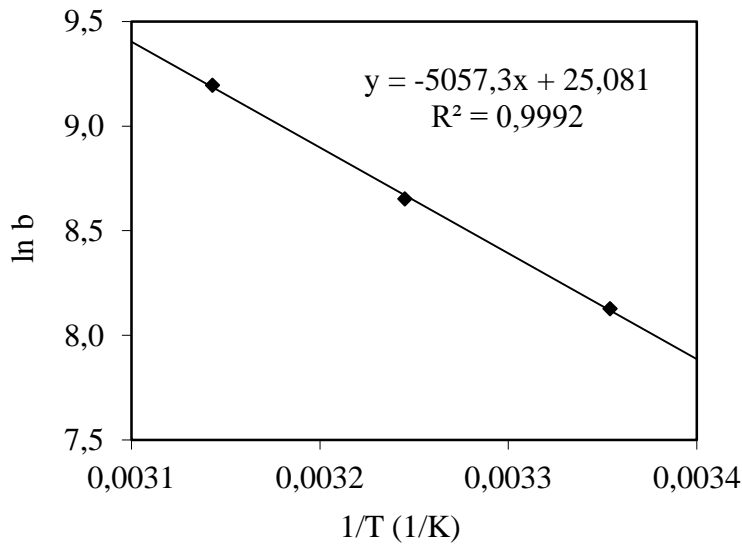
Adsorban Türü	q ₀ (mg/g)	Sıcaklık (°C)	pH	Kaynak
Kaju fıstığı kabukları	18,87	30	5	Kumar vd., 2011
Testere talaşı	35,97	30	6	Rafatullah vd., 2009
Granül aktif karbon	23,70	25	6	Çokadar vd., 2003
Doğal demir oksit kaplı kum	1,00	20	7	Boujelben vd., 2009
Maghemit (γ -Fe ₂ O ₃)	25,71	25	8,5	Hu vd., 2006
Kaolin	7,10	30	5,7	Bhattacharyya ve Gupta, 2008
Montmorillonit	21,10	30	5,7	Bhattacharyya ve Gupta, 2008
Sepiolit	12,45	25	6	Ersal, 2013
Manganoksit kaplı sepiolit	21,46	25	6	Taştaban, 2014
Demir oksit kaplı sepiolit	46,95	25	6	Mevcut çalışma

Çizelge 7.8'den demir oksit kapı sepiolitin, diğer adsorbanlarla kıyaslandığında kayda değer bir nikel adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Deneylerde kullanılan sepiolitin bir işleme artışı olması nedeniyle ekonomik avantajı da düşünüldüğünde, demir oksit kaplanarak nikel gideriminde kullanılmasının etkili ve ekonomik bir giderim yöntemi olacağı söylenebilir.

7.2.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonunda farklı başlangıç çözelti derişimleri için elde edilen deneysel verilerin Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu belirlendikten sonra, termodinamik parametrelerin hesaplanması amacıyla Çizelge 7.7'de verilen b değerleri kullanılmıştır.

1/T'ye karşı ln b değerleri grafiğe geçirilerek Şekil 7.15'te elde edilen doğrunun eğiminden standart entalpi değişimi (ΔH°), kesim noktasından ise standart entropi değişimi (ΔS°) belirlenmiştir. Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG°) ise Denklem 4.10'a göre hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri Çizelge 7.9'da verilmektedir.



Şekil 7.15. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için 1/T-lnb eğrisi.

Çizelge 7.9. Demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔG° (kJ/mol)		
		25°C	35°C	45°C
42,05	208,52	-20,15	-22,16	-24,32

Çizelge 7.9'dan görüleceği üzere, standart Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin negatif değere sahip olması adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Standart entalpi değişimi değerinin pozitif olması sistemin endotermik olduğunu ve standart entropi değişiminin pozitif olması ise sıvı-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Orjinal sepiolitle yapılan nikel gideriminde ΔH° değeri 36,88 kJ/mol, ΔS° değeri ise 193,90 J/molK olarak bulunmuştur (Ersal, 2013). Bu değerlerle kıyaslandığında demir oksit kaplı sepiolite ait ΔH° ve ΔS° değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da demir oksit kaplı sepiolitle nikel adsorpsiyonu sırasında daha fazla ısı alındığını ve düzensizliğin daha fazla arttığını göstermektedir.

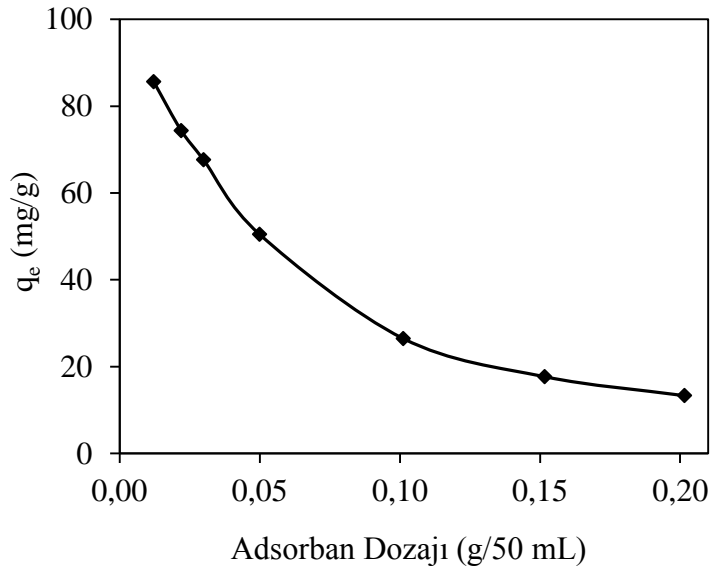
7.3. Demir Oksit Kaplı Sepiolitle Kadmiyum Giderimi

7.3.1. Adsorban dozajının etkisi

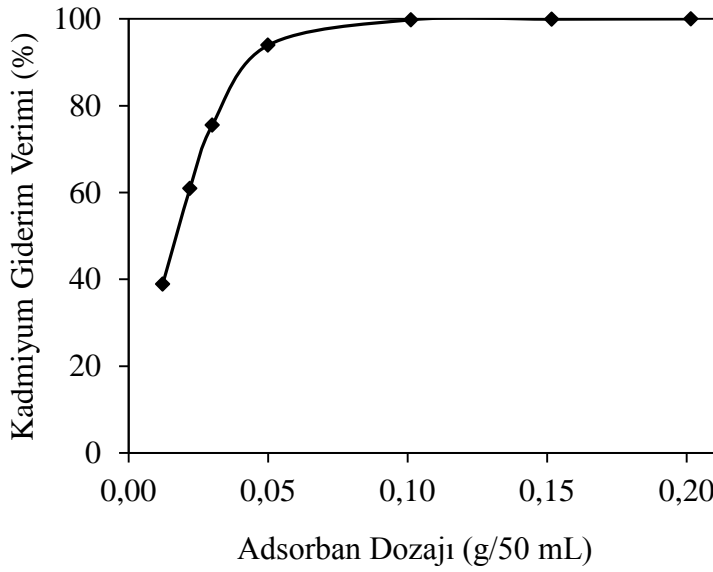
Kadmiyum adsorpsiyonuna demir oksit kaplı sepiolit dozajının etkisi 0,01-0,20 g/50 mL aralığında pH 6'da incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.10 ile Şekil 7.16 ve 7.17'de verilmiştir.

Çizelge.7.10. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (pH 6, temas süresi 24 saat, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

Adsorban Dozajı (g/50 mL)	q_e (mg/g)	Giderim Verimi (%)
0,01	85,57	38,88
0,02	74,35	60,92
0,03	67,60	75,53
0,05	50,44	93,93
0,10	26,47	99,77
0,15	17,68	99,92
0,20	13,32	99,98



Şekil 7.16. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil.7.17. Demir oksit kaplı sepiolit dozajının kadmiyum giderim verimine etkisi.

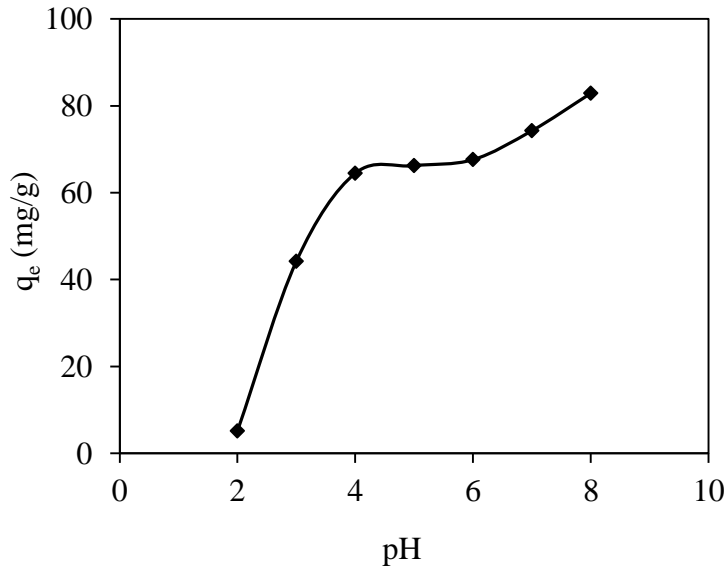
Çizelge 7.10 incelendiğinde, adsorban miktarının 50 mL kadmiyum çözeltisinde 0,01 g'dan 0,10 g'a artırılması ile kadmiyum giderim verimi %38,88'den % 99,77'ye yükselmiştir. Bu artışa, adsorban dozajının artması ile birlikte yüzey alanının artması, buna paralel olarak da kadmiyum iyonunun adsorplanabileceği uygun aktif merkez sayısının artması neden olmaktadır. Adsorban miktarının 0,10 gramdan yüksek değerleri için giderim verimi sabit kalma eğilimi göstermektedir. Ancak bu esnada birim adsorban başına adsorplanan kadmiyum miktarı azalmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi değerleri birlikte değerlendirildiğinde, kadmiyum giderimi için en uygun adsorban dozajı 50 mL nikel çözeltisinde 0,05 g demir oksit kaplı sepiolit olarak belirlenmiştir.

7.3.2. Başlangıç pH'nın etkisi

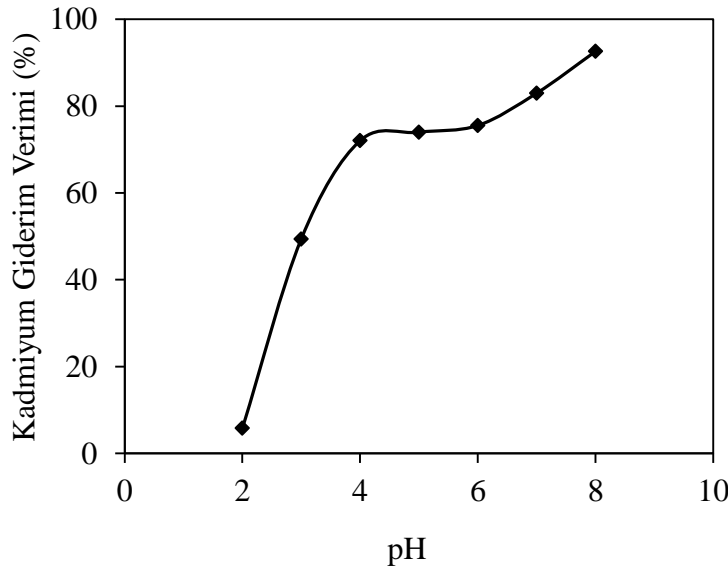
Çözeltinin başlangıç pH'nın kadmiyum adsorpsiyonuna etkisi 2-8 pH aralığında araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.11 ile Şekil 7.18 ve 7.19'da verilmiştir.

Çizelge 7.11. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'nın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,03 g/50 mL, temas süresi 24 saat, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

pH	q_e (mg/g)	Giderim Verimi (%)
2	5,18	5,79
3	44,20	49,39
4	64,46	72,03
5	66,20	73,97
6	67,60	75,53
7	74,26	82,97
8	82,86	92,58



Şekil 7.18. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'nın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 7.19. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç pH'nın kadmiyum giderim verimine etkisi.

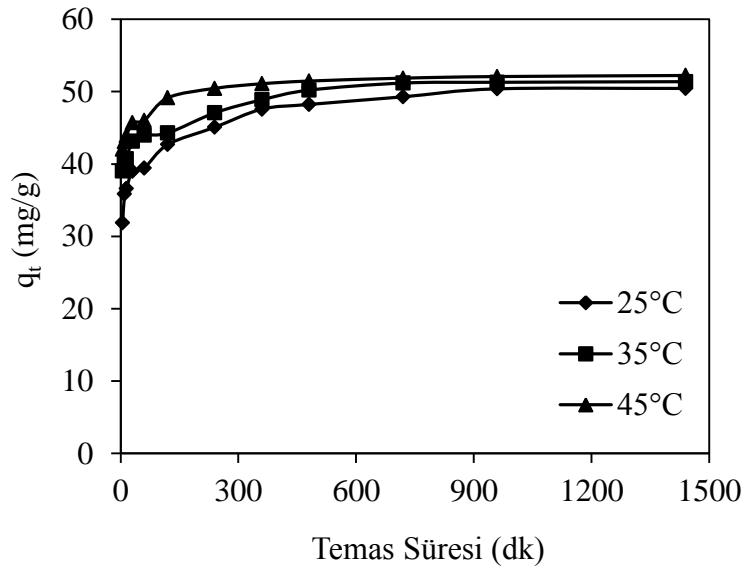
Çizelge 7.11'deki veriler incelendiğinde pH değerinin 6'ya kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimlerinin önceleri hızla, sonrasında yavaşlayarak arttığı gözlenmektedir. Bu değerlerdeki artış pH 6'dan sonra tekrar hızlanmaktadır. Kapasite ve giderim değerlerindeki artışın pH 6'dan sonra tekrar hızlanması kadmiyumun pH 6'dan sonra hidroksit halinde çökmeye başlamasından kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarda da gözlenmiştir (Jiang vd., 2013; Siswoyo vd., 2014). Adsorpsiyon kapasitesindeki pH 6'ya kadar gözlenen artış adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezlerle ilgilidir. Yüzeyde çok sayıda aktif merkez içeren adsorban düşük pH değerlerinde pozitif yüklenir. Dolayısıyla +2 yüklü kadmiyum iyonlarının yüzeye tutunması güçleşir. Ayrıca adsorpsiyon merkezlerine tutunmak için H^+ ve Cd^{2+} iyonlarının rekabeti de artar. pH arttığı zaman aktif yüzeylerin pozitif yükü azalmaya başlar ve azalan H^+ iyonu derişimi nedeniyle rekabet de azalır. Sonuç olarak elektrostatik çekme kuvvetlerinden dolayı pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonu da artar (Unuabonah vd., 2007; Berkan, 2010). Bu veriler ışığında giderim için en uygun pH değeri, aynı zamanda çözeltinin orijinal pH değeri olan 6 olarak saptanmıştır.

7.3.3. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

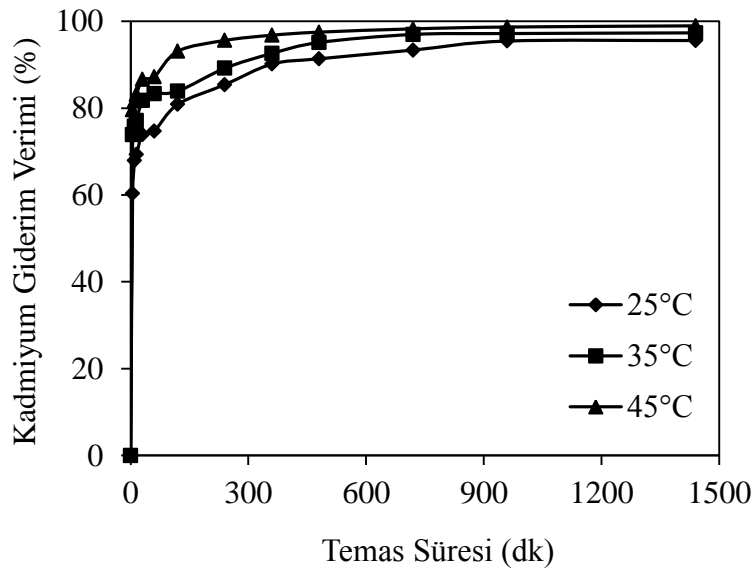
Kadmiyum adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda ve 5-1440 dk zaman aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.12 ve Şekil 7.20 ile 7.21’de verilmiştir.

Çizelge 7.12. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresi ve sıcaklığın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,05 g/50 mL, pH 6, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L)

Temas Süresi (dk)	q _t (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	31,85	39,02	42,04	60,34	73,92	79,65
10	35,86	40,02	43,07	67,95	75,83	81,61
15	36,60	40,69	43,89	69,34	77,10	83,16
30	38,99	43,15	45,71	73,88	81,76	86,60
60	39,43	43,97	46,02	74,70	83,30	87,18
120	42,68	44,27	49,14	80,86	83,88	93,10
240	45,07	47,07	50,45	85,40	89,18	95,59
360	47,58	48,87	51,08	90,14	92,58	96,79
480	48,22	50,20	51,46	91,36	95,11	97,50
720	49,28	51,18	51,86	93,36	96,96	98,25
960	50,38	51,29	52,08	95,45	97,17	98,67
1440	50,44	51,37	52,22	95,56	97,33	98,95



Şekil.7.20. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresinin farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 7.21. Demir oksit kaplı sepiolit için temas süresinin farklı sıcaklıklarda kadmiyum giderim verimine etkisi.

Çizelge 7.12' den görüldüğü gibi temas süresinin ve sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi artmaktadır. Kadmiyum adsorpsiyon sürecinin 960 dk sonunda hemen hemen dengeye ulaştığı söylenebilir. En yüksek giderimin

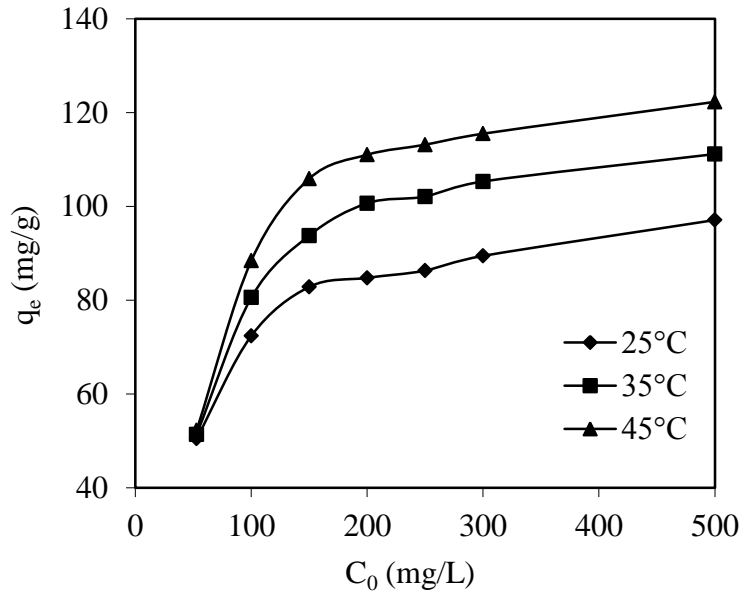
gözlendiği 45°C sıcaklıkta, 960 dk sonunda adsorpsiyon kapasitesi 52,08 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değer %98,67' lik giderim verimine karşılık gelmektedir. Sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminde artış görülmesi sistemin endotermik olduğunu göstermektedir.

7.3.4. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi

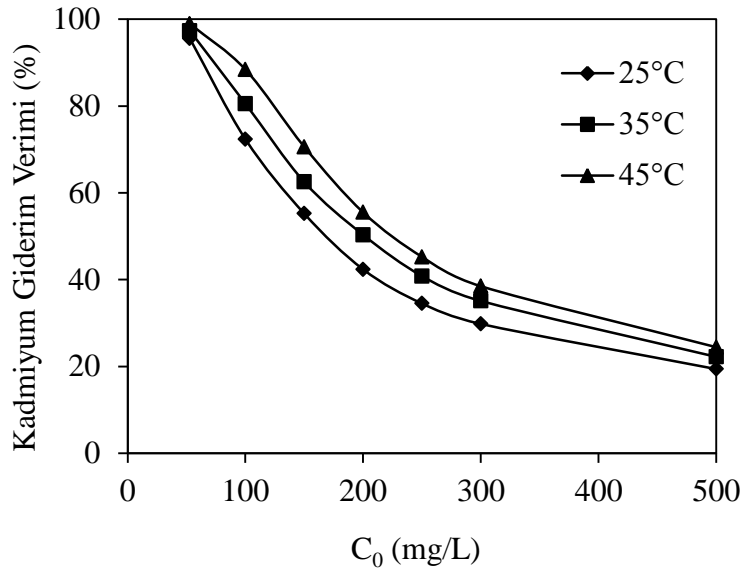
Kadmiyum adsorpsiyonunda başlangıç çözelti derişiminin etkisi 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda ve 50-500 mg/L başlangıç çözelti derişimi aralığında demir oksit kaplı sepiolit adsorbantı için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.13 ile Şekil ve 7.22. ve 7.23'te verilmektedir. Ayrıca Şekil 7.24'te adsorpsiyon denge izotemleri verilmiştir.

Çizelge 7.13. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın kadmiyum adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimine etkisi (adsorbant dozajı 0,05 g/50 mL, pH 6, temas süresi 24 saat)

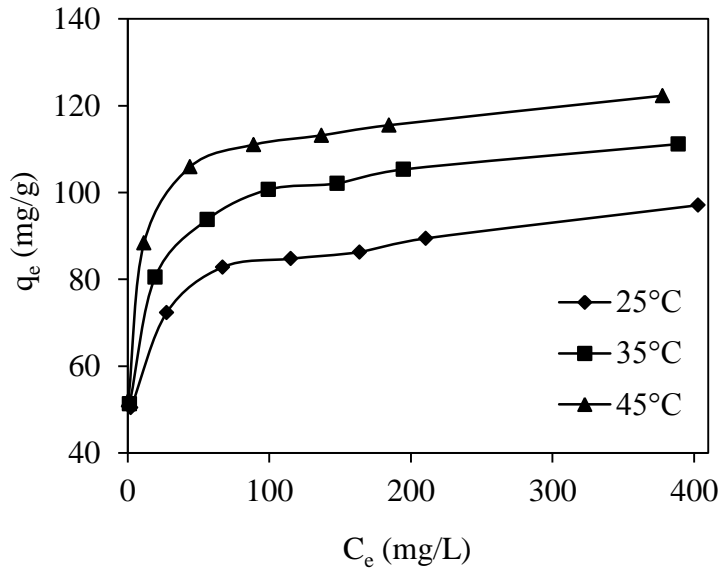
Başlangıç Çözelti Derişimi, (mg/L)	q _e (mg/g)			Giderim Verimi (%)		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
50	50,44	51,37	52,22	95,56	97,33	98,95
100	72,37	80,55	88,41	72,37	80,55	88,41
150	82,83	93,77	105,90	55,22	62,52	70,60
200	84,76	100,66	111,02	42,38	50,33	55,51
250	86,29	102,09	113,15	34,52	40,83	45,26
300	89,44	105,32	115,50	29,81	35,11	38,50
500	97,08	111,15	122,29	19,42	22,23	24,46



Şekil 7.22. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 7.23. Demir oksit kaplı sepiolit için başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda kadmiyum giderim verimine etkisi.



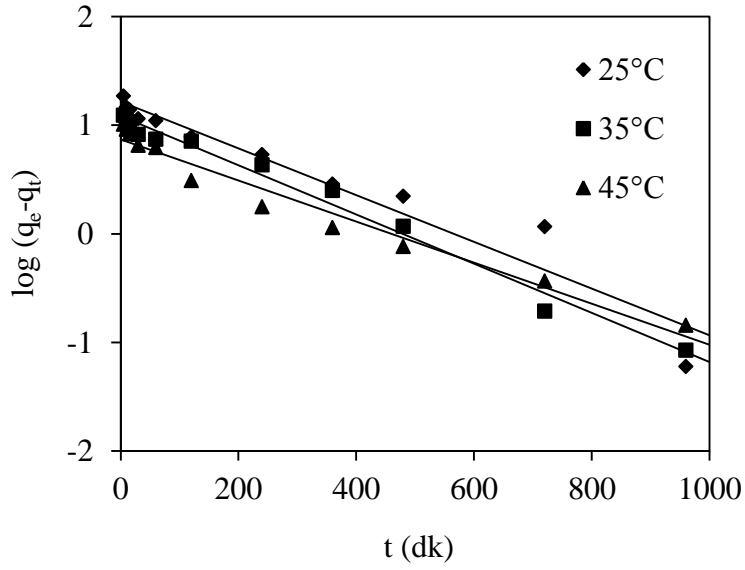
Şekil 7.24. Demir oksit kaplı sepiolitle farklı sıcaklıklarda kadmiyum adsorpsiyonu için denge izotermi.

Çizelge 7.13'ten, hem başlangıç derişiminin hem de sıcaklığın artmasıyla demir oksit kaplı sepiolitin kadmiyum iyonlarını tutma kapasitesinin arttığı görülmektedir. Çözelti derişiminin artması ile birlikte kadmiyum giderim veriminde düşüş gözlenmiştir. Kadmiyum giderim verimindeki düşüş derişim artışı ile aktif merkezlerin doymuş hale gelmesi ve birim kadmiyum iyonu başına düşen aktif merkez sayısının azalması şeklinde açıklanabilmektedir.

7.3.5. Adsorpsiyon kinetiği

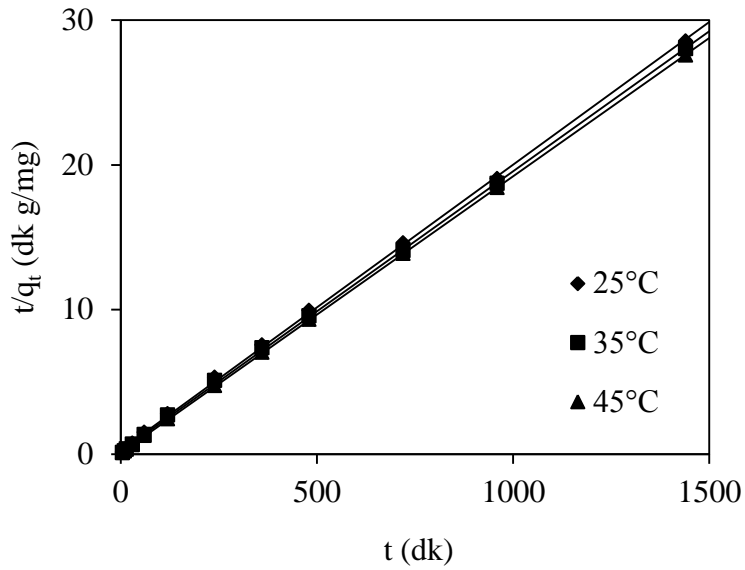
Adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanılarak incelenmiştir. 24 saat deney süresi baz alınarak kadmiyum giderimi için en uygun kinetik model araştırılmıştır.

Yalancı birinci derece kinetik modeline göre farklı sıcaklıklar için zamana karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiğe geçirilerek eğimden hız sabitleri (k_1) ve kesim noktasından dengede adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) belirlenmiştir. Çizilen grafik Şekil 7.25'te verilmiştir.



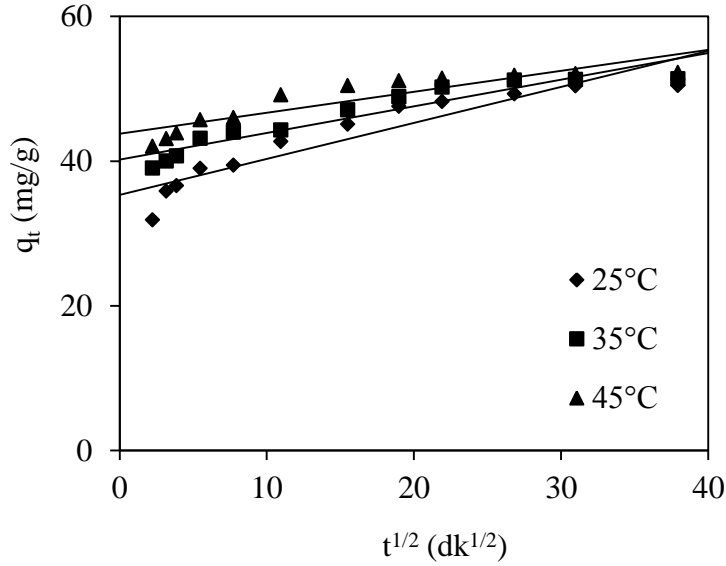
Şekil 7.25. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için yalancı birinci derece kinetik model eğrileri.

Yalancı ikinci derece kinetik modeli için, Şekil 7.26'da verildiği gibi, zamana karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilerek oluşan doğrunun eğiminden dengede adsorpsiyon kapasiteleri (q_e) ve kesim noktasından da hız sabitleri (k_2) hesaplanmıştır.



Şekil 7.26. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik model eğrileri.

Tanecik içi difüzyon modeline göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerleri grafiğe geçirilmiş, doğruların eğiminden k_p hız sabitleri belirlenmiştir. İlgili grafik Şekil 7.27'de verilmiştir.



Şekil 7.27. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli eğrileri.

Yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modeli kinetik sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.14'te verilmiştir.

Çizelge 7.14. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için araştırılan kinetik modellerin parametreleri

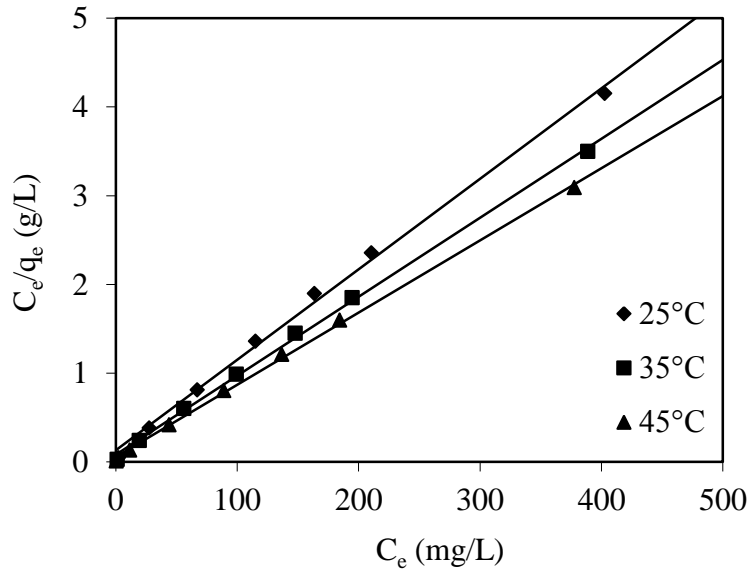
T (°C)	q _{deney} (mg/g)	Yalancı Birinci Derece			Yalancı İkinci Derece			Tanecik İçi Difüzyon	
		q _e (mg/g)	k ₁ , 10 ⁻³ (1/dk)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ , 10 ⁻³ (g/mgdk)	R ²	k _p , 10 ⁻³ (g/mgdk ^{1/2})	R ²
25	50,44	16,50	5,07	0,934	50,76	1,34	1,000	497,8	0,871
35	51,37	12,14	5,30	0,986	51,55	1,87	1,000	368,4	0,893
45	52,22	7,41	4,38	0,967	52,36	3,40	1,000	290,1	0,810

İncelenen üç kinetik modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında (Çizelge 7.14) kadmiyum adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile daha uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca yalancı ikinci derece kinetik modeli için hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri (q_e), deneysel olarak elde edilen değerlerle (q_{deney}) uyum göstermektedir.

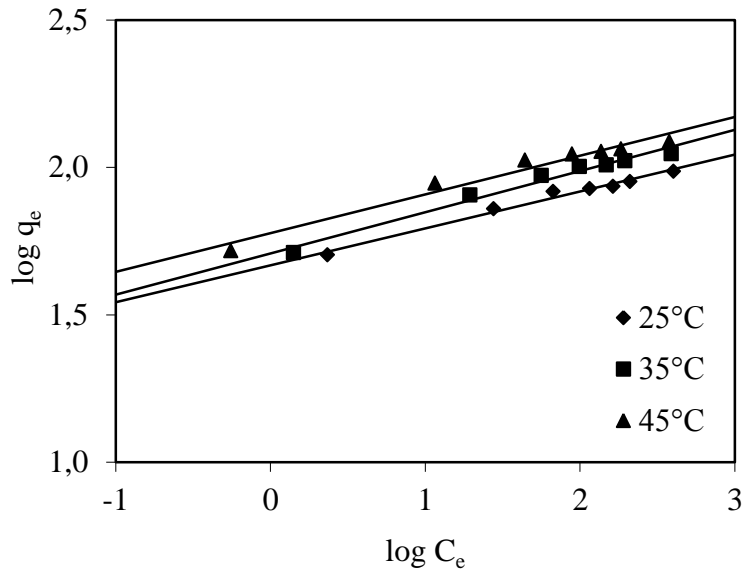
7.3.6. Adsorpsiyon izotermi

Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için elde edilen deneysel sonuçların Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğu araştırılmış, sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

Langmuir izoterm modeline göre, demir oksit kaplı sepiolit ile kadmiyum giderimi için belirlenen C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktasından q_0 ve b sabitleri belirlenmiştir (Şekil 7.28). Freundlich izoterm modeline göre çizilen ve Şekil 7.29'da verilen $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiğinden eğim ve kesim noktası değerlerinden n ve K_f sabitleri belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.15'te verilmiştir.



Şekil 7.28. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli eğrileri.



Şekil 7.29. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli eğrileri.

Çizelge 7.15. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için izoterm model sabitleri

T (°C)	Langmuir İzotermi				Freundlich İzotermi		
	b, 10 ⁻² (L/mg)	q _o (mg/g)	R _L	R ²	n	K _f (mg ^(1-1/n) L ^{1/n} /g)	R ²
25	7,97	98,04	0,024-0,201	0,997	7,98	46,54	0,983
35	10,88	112,36	0,018-0,155	0,999	7,15	51,09	0,977
45	14,73	123,46	0,013-0,120	0,999	7,62	59,94	0,963

Çizelge 7.15'te yer alan deneysel sonuçlar incelendiğinde demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde, tek tabakalı ve kimyasal bir tutunma olduğunu göstermektedir. Ayrıca hesaplanan R_L değerlerinin 0-1 arasında olması da varılan sonucu desteklemektedir. Kadmiyumun demir oksit kaplı sepiolitle adsorpsiyonu için maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasiteleri 25, 35 ve 45°C sıcaklıklar için sırasıyla 98,04 mg/g, 112,36 mg/g ve 123,46 mg/g olarak bulunmuştur. Daha önce yapılan bir çalışmada, bu çalışmada demir oksit kaplanarak kullanılan sepiolitin

orjinal hali ile sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine çalışılmıştır. İlgili çalışmada kadmiyumun sepiolitle adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uygun olduğu saptanmış, adsorpsiyon kapasiteleri 25, 35 ve 45°C sıcaklıklar için sırasıyla 37,59 mg/g, 45,25 mg/g ve 51,28 mg/g olarak bulunmuştur (Kıpçak vd., 2014). Bu değerler demir oksit kaplamanın, sepiolitin kadmiyum adsorplama kapasitesini 2-3 kat artırdığını göstermektedir.

Çeşitli adsorbanların kadmiyum adsorplama kapasiteleri, demir oksit kaplı sepiolitle karşılaştırmalı olarak Çizelge 7.16'da verilmiştir.

Çizelge 7.16. Çeşitli adsorbanların Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine göre kadmiyum adsorpsiyonu açısından karşılaştırılması

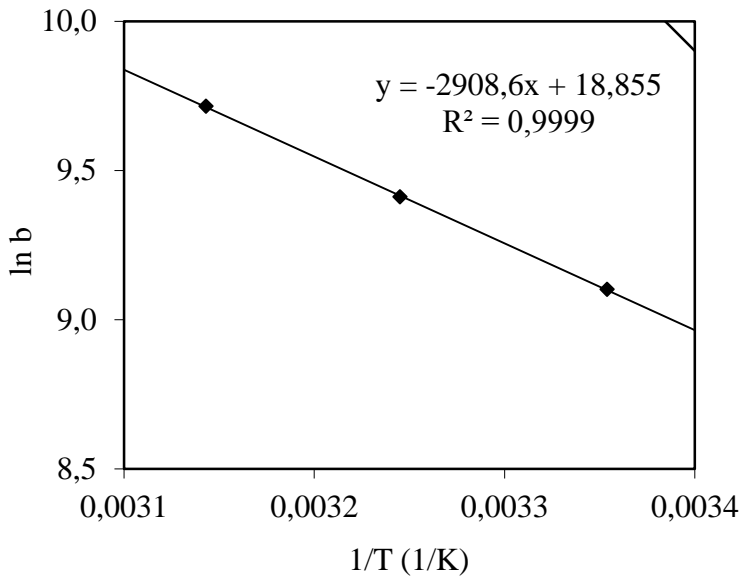
Adsorban Türü	q ₀ (mg/g)	Sıcaklık (°C)	pH	Kaynak
Buğday kabuğu	39,99	25	6	Saeed vd., 2005
Aktif karbon	58,20	20	6	Sardella vd., 2015
Reçine (Duolite ES 467)	13,77	30	4,6	Srinivasa Rao vd., 2010
Atık Çamur	15,73	25	6	Hur vd., 2001
Bentonit	20	25	6	Naseem ve Tahir, 2001
Demir oksit	72	25	6	Srivastava, 1988
MnO ₂ kaplı karbon nanotüpler	38,00	20	5	Lou vd., 2013
Sepiolit	37,59	25	6	Kıpçak vd., 2014
Demir oksit kaplı sepiolit	98,04	25	6	Mevcut çalışma

Çizelge 7.16'dan demir oksit kaplı sepiolitin, diğer adsorbanlara kıyasla kadmiyum gideriminde yüksek bir giderim kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Doğal bir madde olan sepiolitin az maliyetli ve çevre dostu olması gibi birçok avantajının yanında giderim kapasitesinin de bu şekilde artırılmış olması adsorban olarak kullanılabilirliğini arttırmaktadır.

7.3.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Farklı başlangıç çözeltilerinde demir oksit kaplı sepiolit ile 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda gerçekteştirilen kadmiyum adsorpsiyonu deneylerinde elde edilen verilerin Langmuir izoterm modeline uygunluğu belirlendikten sonra her sıcaklık için hesaplanan b değerleri termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır.

şekil 7.30’da 1/T’ye karşı ln b değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden standart entalpi değişimi (ΔH°), kesim noktasından ise standart entropi değişimi (ΔS°) belirlenmiştir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) Denklem 4.10’a göre hesaplanmıştır. Hesaplanan ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri Çizelge 7.17’de verilmektedir.



şekil 7.30. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için 1/T-lnb eğrisi.

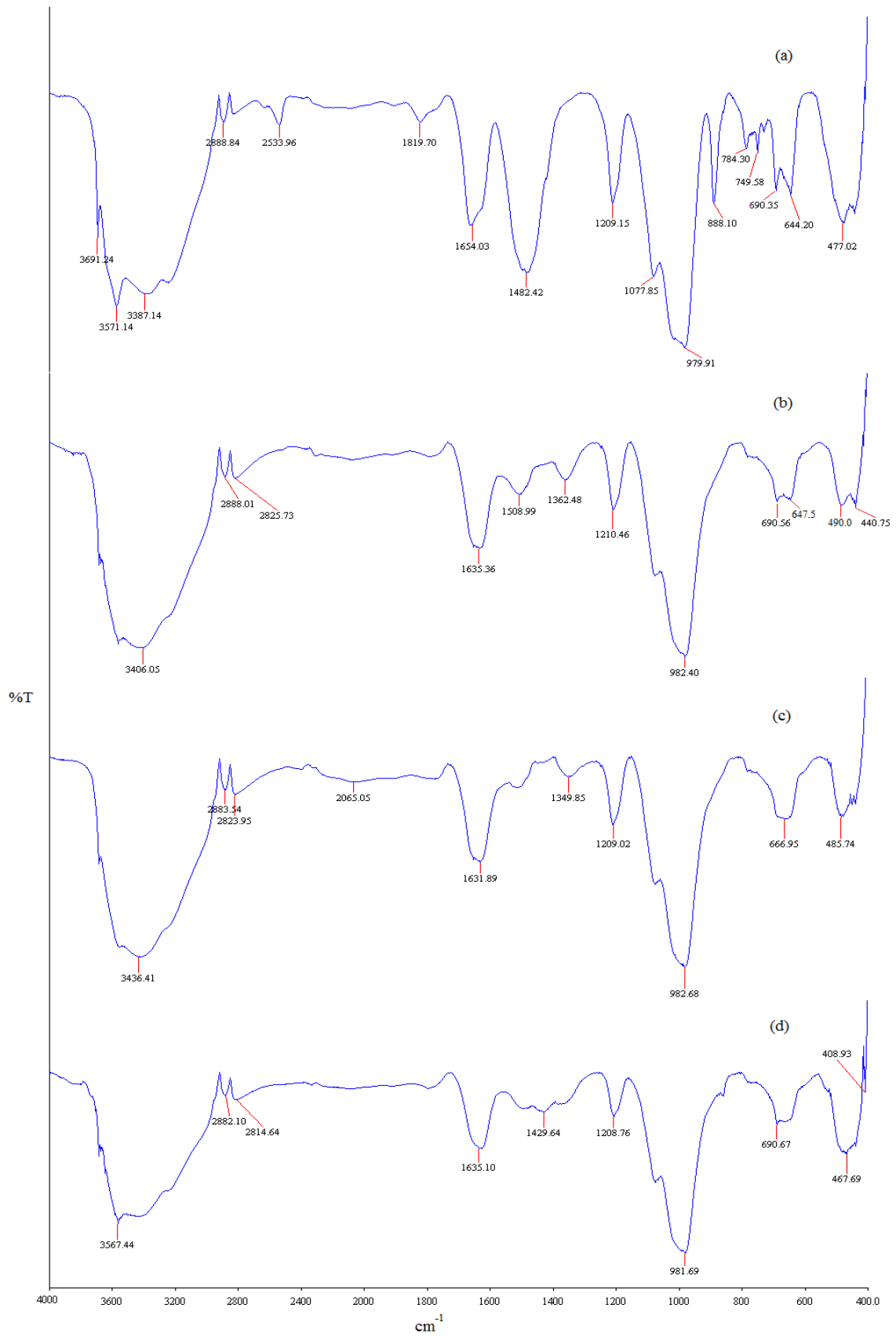
Çizelge 7.17. Demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔG° (kJ/mol)		
		25°C	35°C	45°C
24,18	156,76	-22,56	-24,11	-25,70

Çizelge 7.17'den görüldüğü gibi, Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin negatif değere sahip olması adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Standart entalpi değişimi değerinin pozitif olması sistemin endotermik olduğunu ve standart entropi değişiminin pozitif olması sıvı-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Orjinal sepiolitle yapılan kadmiyum gideriminde ΔH° değeri 19,06 kJ/mol, ΔS° değeri ise 144,52 J/molK olarak bulunmuştur (Kıpçak vd., 2014). Bu değerlerle kıyaslandığında demir oksit kaplı sepiolite ait ΔH° ve ΔS° değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu da demir oksit kaplı sepiolitle kadmiyum adsorpsiyonu sırasında daha fazla ısı alındığını ve düzensizliğin daha fazla arttığını göstermektedir.

7.4. FTIR Analizi Sonuçları

Orjinal sepiolit, demir oksit kaplı sepiolit, nikel adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolit ve kadmiyum adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolitin karakterizasyonu Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) metodu ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.31'de verilmektedir.



Şekil 7.31. (a) Orijinal, (b) demir oksit kaplı, (c) nikel adsorplatılmış demir oksit kaplı ve (d) kadmiyum adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolitlerin FTIR spektrumları.

Çizelge 7.18’de orijinal sepiolit, demir oksit kaplı sepiolit, nikel ve kadmiyum adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolitlere ait muhtemel yapısal birimler verilmektedir.

Çizelge 7.18. Orijinal sepiolit, demir oksit kaplı sepiolit, nikel ve kadmiyum adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolitlere ait muhtemel yapısal birimler

Yapısal Birim	Dalga boyu (cm ⁻¹)			
	Orijinal sepiolit	Demir oksit kaplı sepiolit	Nikel adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolit	Kadmiyum adsorplatılmış demir oksit kaplı sepiolit
Mg-OH gerilmesi	3691	-	-	-
O-H gerilmesi	3571	-	-	3567
O-H gerilmesi	3387	3406	3436	-
O-H bükülmesi	1654	1635	1632	1635
O-H bükülmesi	1482	1509	-	-
NO ₃ ⁻ titreşimi	-	1362	1350	-
Si-O gerilmesi	1209	1210	1209	1209
Si-O gerilmesi	980	982	983	982
Mg-O gerilmesi	888	-	-	-
O-H bükülmesi	784	-	-	-
Mg-O gerilmesi	690	691	-	691
Mg-O gerilmesi	644	648	667	-
O-Si-O bükülmesi	477	490	486	468
Cd	-	-	-	409

Şekil 7.32 (a)’da verilen orijinal sepiolitin FTIR spektrumunda 3691 cm⁻¹ dalga boyunda gözlenen absorpsiyon bandı Mg–OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 3571 cm⁻¹ ve 3387 cm⁻¹ bantları sırasıyla bağlı suyun ve zeolitik suyun OH gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. Diğer taraftan, 1654 cm⁻¹ bandı oktahedral tabakadaki magnezyum iyonlarına bağlı suyu temsil eden OH bükülmelerinden ortaya çıkmaktadır. 1482 cm⁻¹ bandı bağlı suyun varlığını gösteren hidroksil titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1209 ve 980 cm⁻¹ dalga boylarında gözlenen bantlar, tetrahedral tabaka yer alan Si-O-Si gruplarındaki Si-O gerilmeleri temsil etmektedir. 888 cm⁻¹ piki Mg-O gerilmesine karşılık

gelmektedir. 784 cm^{-1} 'de gözlenen bant Mg-Fe-OH'in O-H bükülme titreşimine karşılık gelmektedir. 690 cm^{-1} ve 644 cm^{-1} bantlarında gözlenen pikler Mg-O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 477 cm^{-1} 'de gözlenen pik Si-O-Si bükülme titreşimlerini temsil etmektedir (Alkan vd., 2005; Eren and Gümüş, 2011; Duman vd., 2015).

Şekil 7.31'de (a) ve (b) spektrumları kıyaslandığında, demir oksit kaplama sonrası $3700\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde önemli derecede değişiklik olduğu görülmektedir. Bu bölgedeki 3691 , 3571 ve 3387 cm^{-1} bantları yerlerini 3406 cm^{-1} 'deki geniş bir banda bırakmıştır. 3406 cm^{-1} 'deki bu geniş bant demir oksit kaplı sepiolitteki monomerik hidrojen bağı titreşimine işaret etmektedir. Şekil 7.31 (b)'de görüldüğü gibi demir oksit kaplı sepiolite 1362 cm^{-1} 'de yeni bir bant oluşmuştur. Bu bandın NO_3^- 'e ait olabileceği düşünülmektedir. Gözlenen NO_3^- titreşim bandı sepiolitin tabakaları arasındaki dış yüzeyinde pozitif yüklü demir varlığını gösterir. Bu nedenle, NO_3^- anyonları demirin pozitif yükünü dengeleyici anyonlar olarak davranır (Eren vd., 2010). Orijinal sepiolitte 477 cm^{-1} 'de görülen bandın demir oksit kaplı sepiolitte 490 cm^{-1} 'e kayması Si-O tabakası ile demir bileşiği arasında yeni bağların olduğuna dair bir başka işarettir.

Şekil 7.31'deki (c) ve (d) spektrumları (b) ile karşılaştırıldığında, nikel ve kadmiyum adsorpsiyonu sonrasında demir oksit kaplı sepiolitte gözlenen bazı absorpsiyon bantlarında kaymalar olduğu görülmektedir. Bazı absorpsiyon bantları ise metal tutunması sonrasında kaybolmaktadır. Ayrıca (d) spektrumunda 409 cm^{-1} 'de yeni bir band ortaya çıkmıştır. Çizelge 7.18'de de verilen bu değişiklikler adsorpsiyon sırasında önemli etkileşimlerin olduğunu göstermektedir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada sepiolitin demir oksit kaplanmasıyla hazırlanan adsorbanının sulu çözeltilerden nikel ve kadmiyum iyonlarını adsorpsiyon yoluyla gidermede kullanılabilirliği araştırılmıştır. En uygun işletme koşullarının belirlenmesi için adsorban dozağı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. 50 mg/L başlangıç derişimi ile çalışıldığında en uygun adsorban dozağı nikel giderimi için 0,10 g/50 mL, kadmiyum giderimi için ise 0,05 g/50 mL olarak belirlenmiştir. Nikel ve kadmiyum adsorpsiyonlarında en uygun pH değeri çözeltilerin orjinal pH'ı olan 6 olarak belirlenmiştir.

Demir oksit kaplı sepiolitle nikel ve kadmiyum giderimi için gerçekleştirilen adsorpsiyon kinetiğı çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin her iki metal için de yalancı ikinci dereceden kinetik modeliyle uyum sağladığını göstermiştir. 25°C sıcaklıkta yalancı ikinci derece hız sabitleri nikel ve kadmiyum için sırasıyla $2,42 \cdot 10^{-3}$ g/mgdk ve $1,34 \cdot 10^{-3}$ g/mgdk olarak bulunmuştur.

Demir oksit kaplı sepiolit ile nikel ve kadmiyum gideriminden elde edilen denge verilerinin Langmuir izotermi modeline uyum gösterdiği belirlenmiştir. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri 25°C sıcaklıkta demir oksit kaplı sepiolit ile nikel giderimi için 46,95 mg/g, kadmiyum giderimi için 98,04 mg/g olarak bulunmuştur.

Yapılan termodinamik incelemelerden, nikel ve kadmiyum adsorpsiyonu için standart entalpi değışimi (ΔH°) değerlerinin sırasıyla 42,05 kJ/molK ve 24,18 kJ/molK; standart entropi değışimlerinin (ΔS°) ise sırasıyla 208,52 J/molK 156,76 J/molK olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Gibbs serbest enerji değışimi (ΔG°) değerlerinin negatif olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar her iki metal için adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, endotermik olarak gerçekleştiğini ve düzensizliğın arttığını göstermiştir.

Bu kapsamda yürütölen deneysel çalışmalardan elde edilen veriler ışığında demir oksit kaplı sepiolit adsorbanının kullanıldığı adsorpsiyon yönteminin uygulanabilir bir nikel ve kadmiyum giderme yöntemi olacağı söylenebilir. Yapılan çalışma çerçevesinde

elde edilen bilgiler doğrultusunda adsorpsiyon sürecinin daha yüksek verimle ve daha uygulanabilir gerçekleştirilebilmesi açısından yapılması gereken başlıca çalışma önerileri;

- Prosesin gerçek atıksu üzerinde denenmesinin daha yararlı olacağı;
- Çözelti içerisinde bulunabilecek yabancı iyonların adsorpsiyon sürecine etkisinin detaylı bir şekilde incelenmesinin yararlı olabileceği;
- Sabit yataklı kolonda sürekli giderim çalışmalarının yapılmasının endüstriye uyarılama açısından fayda sağlayabileceği;
- İşletme koşullarında yapılacak arıtma çalışmalarının daha uygulanabilir sonuçlar verebileceği

olarak sıralanabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ajmal, M., 2000, Adsorption studies on citrus reticulata (Fruit Peel of Orange): Removal and recovery of Ni (II) from electroplating wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 9, 1-2, 117-131.
- Akın, G., Güleç, E., Sağır, M., Gültekin, T., Bektaş Y., 2005, Yaşlanma ve yaşlanmayı geciktiren çevresel etmenler, III. Ulusal Yaşlılık Kongresi, 16-19 Kasım, 127-137.
- Akikol, İ., 2005, Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 53 s.
- Al-Haj Ali, A., El-Bishtawi, R., 1997, Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69, 27-34.
- Alkan, M., Tekin, G., Namli, H., 2005, FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, 75-83.
- Alvarez, A., 1984, Sepiolite: properties and uses, *Developments in Sedimentology*, 37, 253-287.
- Anonim, 2015, <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=48&tid=15>, erişim tarihi: 20.07.2015.
- Arslan, F., Özdemir, O., Çelik, M.S., 1999, Adsorption of long-chain benzenesulfonates onto sepiolite, 3rd Industrial Raw Materials Symposium, 114-123.
- Artan, R.O., 2007, Ağır Metal İçeren Atık Suların İleri Arıtımında Su Mercimeği (*Lemna Sp.*) Bitkisinin Kullanılması, Yüksel Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 80 s.
- Atabey, E., 2005, Tıbbi Jeoloji, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Auboiroux, M., Baillif, P., Touray, J.C., Bergaya, F., 1996, Fixation of Zn^{2+} and Pb^{2+} by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: Preliminary results, *Applied Clay Science*, 11, 117-126.
- Aydın, C., Engin, O., Alaykiran, K., Fırlalı, A., 2004, Yeniden kullanım üretim süreci ve ülkemiz açısından önemi, Selçuk Üniversitesi, IV Ulusal Üretim Araştırmaları Sempozyumu, Konya.
- Aydiner, C., 2006, Hibrit Mikrofiltrasyon Teknolojisi ile Sulu Ortamdan Nikel Giderimi, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 173 s.
- Bağ, H., Türker, A.R., Lale, M., 1999, Determination of trace metals in geological by atomic absorption spectrophotometry after preconcentration of aspergillus niger immobilized on sepiolite, *Analytical Sciences*, 15, 1251-1256.
- Bayrak, E.H., 2006, Adsorpsiyon ile Renk ve Ağır Metal Giderimi ve Biyolojik Yöntemler, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baysal, A., 1989, Genel Beslenme Bilgisi, Ankara.
- Benjamin, C.L., Garman, G.R., Funston, J.H., 1997, *Human Biology*, New York.
- Berkan, P., 2010, Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(III)'ün Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 90s.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980, *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., 2008, Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, 136, 1-13.
- Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., 2009, Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 376-382.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Brown, H.G., Hensley, C.P., McKinney, G.L., 1973, Efficiency of heavy metals removal in municipal sewage treatment plants, *Environmental Letters*, 5, 103-114.
- Can, G., 1992, Dünya'da ve Türkiye'de Sepiolitik Kil, MTA Fizibilite Etüdüleri Dairesi, Ankara, 1-8.
- Chen, G.C., He, Z.L., Stoffella, P.J., Yang, X.E., Yu, S., Yang, J.Y., Calvert, D.V., 2006, Leaching potential of heavy metals (Cd, Ni, Pb, Cu and Zn) from acidic sandy soil amended with dolomite phosphate rock (DPR) fertilizers, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 20, 127-133.
- Çetin, B., 2006, Bakır ve Nikel İyonlarının Hibrit İyon Değişimi-Elektrodiyaliz Süreciyle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 104 s.
- Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, S.M., Demir, A., Varank, G., Akkaya, E., 2008, Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi, Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul.
- Çokadar, H., İleri, R., Ateş A., İzgi, B., 2003, Nikel(II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi, *ÇevKor*, 12, 46, 38-42.
- Daniels, F., Alberty, R.A., 1972, *Physical Chemistry*, 4th ed., John Wiley & Sons Co., New York, 513 s.
- Demir, R., 2005, Vişne çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile sudan nikel giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 76s.
- Denkhaus, E., Salnikow, K., 2002, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 35-56.
- DPT, 1996, Lületaş, Tabakalı Sepiolit, Atapulgit (Paligorskit), Devlet Planlama Teşkilatı VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt 1, Yayın No: DPT 2421-ÖİK:480, Ankara, 5-35.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Duman, O., Tunç, S., Polat, T.G., 2015, Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent, *Microporous and Mesoporous Materials*, 210, 176-184.
- Erdem, M., Özverdi, A., 2006, Çimento hammaddesi kille Cu(II) Cd(II) iyonlarının yarışmalı adsorpsiyonu, Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 5-8 Eylül 2004, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Eren, E., Gümüş, H., 2011, Characterization of the structural properties and Pb(II) adsorption behavior of iron oxide coated sepiolite, *Desalination*, 273, 276-284.
- Eren, E., Gümüş, H., Özbay, N., 2010, Equilibrium and thermodynamic studies of Cu(II) removal by iron oxide modified sepiolite, *Desalination*, 262, 43-49.
- Erkut, E., 2008, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Ersal, E.K., 2013, Sepiolit ile Sulu Çözeltilerden Ni(II) İyonunun Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir
- Fersman, A.E., 1913, Research on magnesium silicates, *Zap. Imp. Akad. Nauk*, 32, 321-430.
- Freundlich, H.M.F., 1906, Über die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 7A, 385-470.
- Galan, E., 1996, Properties and applications of palygorskite - sepiolite clays, *Clay Minerals*, 31, 4, 443-453.
- Gaygısız, H., 2002, Potansiyometrik Sıyırma Analizi ile Türk Şarap Örneklerinin Bakır, Kurşun ve Kadmiyum İçeriklerinin Saptanması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Gonzalez, J.C., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., 2001, Sepiolite-based adsorbents as humidity controller, *Applied Clay Science*, 20, 3, 111-118.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Gonzalez-Barros, M.R., 1995, Spanish industrial minerals and rocks, *Industrial Minerals*, May, 63-117
- Göksel, M.S., Şenel, G.İ., Kılıçoğlu, C., Çoruh, S., 2010, Kadmiyum iyonu gideriminde cam endüstrisi atıklarını kullanımı, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Gazi Üniversitesi, 22-25 Haziran 2010, Ankara.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982, *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, 303 p.
- Gül, R., 1992, Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, *DSİ Teknik Bülteni*, Sayı:75, 53-58.
- Gül, T., 2001, Fındık Kabuklarından Üretilen Aktif Karbon ile Metal Kaplama Atıksularından Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Gültekin, A., Kalebaşı, A.Y., İbar, H., 2009, Bentonit üzerine kobalt ve nikelin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 10(2), 173-177.
- Gürbüz, M.G., 2006, Bakır(II) ve Nikel(II) İyonlarının Enteromorpha Proliferaya Biyosorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 128 s.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966, Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Industrial&Engineering Chemistry Fundamentals*, 5, 212-223.
- Harte, G., Lewis, L., Owen, D., 1991, Ethical investment and the corporate reporting function, *Crit. Perspect. Accounting*, 2, 227-253.
- Hasar, H., 2002, Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon 52 prepared from almond husk, *Journal of Hazardous Materials*, 97, 1-3, 49-57.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Himes, J.H., 1991, Anthropometrics Assessment of Nutritional Status, Wiley & Sons Inc., New York.
- Ho, Y.S., MacKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption proses, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Hu, J., Chen, G., Lo, I.M.C., 2006, Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance and mechanisms, *Journal of Environmental Engineering*, 132, 709-715.
- Hur, D.H., Lee, E.H., Choi, M.S., Chung H.S., Kim, U.C., 2001, High temperature application of EDTA solvents for iron oxide removal, *Journal of Nuclear Materials*, 299, 271-273.
- İRkeç, T., 1993, Sepiolitin kullanım alanları ve MTA-GİRİN ortak araştırma projesinin sonuçları, Ankara, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 5-6, 32-37.
- İRkeç, T., 1995, Regresyondaki Türkiye madencilik sektörü için yeni bir umut: Sepiolit, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara.
- Jiang, W., Lv, J., Luo, L., Yang, K., Lin, Y., Hu, F., Zhang, J., Zhang, S., 2013, Arsenate and cadmium co-adsorption and co-precipitation on goethite, *Journal of Hazardous Materials*, 262, 55-63.
- Kadirvelu, K., Senthilkumar, P., Thamaraiselvi, K., Subburam, V., 2002, Activated carbon prepared from biomass as adsorbent: elimination of Ni(II) from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 81, 1, 87-90.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2004, Metallerin Çevresel Etkileri - I, *Metalurji*, 136. Sayı, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası.
- Kara, M., 1999, Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 247 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kaya, R.H., 2011, Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni(II)'nin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 65 s.
- Kertmen, M., 2006, Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 65 s.
- 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 Biochemistry*, 39(2), 179-183.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., 1994, Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No:35, 148-175.
- Kıpçak, İ., Erol, S., Gürakan, C., 2014, Sepiolit ile sulu çözeltilerden Cd(II) iyonunun giderilmesi, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 2-5 Eylül 2014, Eskişehir.
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Dinesh Kirupha, S., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S., 2011, Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design, *Chemical Engineering Journal*, 167, 122-131.
- Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer, Z., Demiray, H., Misci, O., 2005, Pamuk kozasının adsorbent olarak kullanımı ile sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının gideriminin araştırılması, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İTÜ, 308-313.
- Lagergren, S., 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Vetensk. Handl.*, 24, 4, 1-39.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. American Chem. Soc.*, 38, 2221-2232.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Luo, C., Wei, R., Guo, D., Zhang, S., Yan, S., 2013, Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 225, 406-415.
- Mansuroğlu, S., 2004, Kentleşmeden kaynaklanan çevre sorunlarının yeraltı sularına etkileri, 1. Yeraltı suları Ulusal Sempozyumu, Konya, 323-331.
- Nas, B., Berktaş, A., Aygün, A., Ertuğrul, T., 2004, Yeraltı suyu kirliliğinde potansiyel kaynaklar ve Konya kenti örneği, 1. Yeraltı suları Ulusal Sempozyumu, Konya, 287-297.
- Naseem, R., Tahir, S.S., 2001, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Research*, 35, 3982-3986.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., 1992, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers, 347 p.
- Öncü, E.M., 2006, Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Özer, A., Özer, D., 1998, Nikel(II) iyonlarının iki kademeli kesikli kapta *Cladophora Crispata* ile giderilmesi, *Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 22, 305-313.
- Özer, Ç., 2007, Endüstriyel atık sulardan kaynaklanan nikelin klinoptilolit kullanımı ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2009, Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *Journal of Hazardous Materials* 170, 969-977.
- Rao, M., Parwate, A.V., Bhole, A.G., 2002, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solution using bagasse and fly ash, *Waste Management*, 22, 821-830.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Saeed, A., Akhter M.W., Iqbal, M. ,2005, Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent , Separation and Purification Technology, 45, 25-31.
- Sabah, E., Çelik, M.S., 1998, Sepiyolit: Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 153 s.
- Sabah, E., Çelik, M.S., 1999, Sepiyolit özellikleri ve kullanım alanları, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Ed. H. Köse, V. Arslan ve M. Tanrıverdi, İzmir, 132-146.
- Sardella, F., Gimenez, M., Navas, C., Morandi, C., Deiana, C., Sapag, K., 2015, Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 253-260.
- Sarız, K., Ayverdi, O., 1991, Sepiyolit Madenciliğimiz, Maden, GEMAD, Aralık, s. 12-13.
- Sarız, K., Nuhoglu, İ., 1992, Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayın No.636, Müh.Mim.Fak. Yayın No.62, Eskişehir, 452 s.
- Sarıkaya, Y., 2004, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1149 s.
- Schüürmann, G., Markert, B., 1998, Ecotoxicology: Ecological Fundamentals, Chemical Exposure, and Biological Effects, John Wiley & Sons, Inc., New York, and Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. 936 p.
- Seremet, Ö., 2003, Biyolojik Olarak Arıtılmış Tekstil Endüstrisi Atıksularının Ozonlama ve Granüler Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile İleri Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri, İstanbul.
- Serratos, J.M., 1979, Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite), Developments in Sedimentology, 27, 99-109.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Siswoyo, E., Mihara, Y., Tanaka, S., 2014, Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water, *Applied Clay Science*, 97-98, 146-52.
- Slejko, F.L., 1985, *Adsorption Technology*, New York, Marcel Dekker, 214 p.
- Srinivasa Rao, K., Roy Chaudhury, G., Mishra, B.K., 2010, Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin, *International Journal of Mineral Processing*, 97, 68-73.
- Srivastava, R.K., 1988, Detailed period study of Delta Capricorni, *Astrophysics and Space Science*, 147, 335-341.
- Sunlu, U., Egemen, Ö., 1998., Homa Dalyanı ve İzmir Körfezinin (Ege Denizi) farklı bölgelerindeki kirlenme durumu ile bazı ekonomik balık türlerinde ağır metal düzeylerinin araştırılması. *Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 15, 3-4, 241-261.
- Şencan, S., 2001, Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 176 s.
- Şener, S., Gedikoğlu, İ., Bilgin, N., Güngör, H., Üstün, H., 1994, Çeşitli Etkenlerle Kirlenen Sulama Sularının Toprak Özelliklerine ve Bitki Verimine Etkisi, T.C. Başkanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü APK Daire Başkanlığı, Yayın no: 80, Ankara.
- Taştaban, M., 2014, Mangan Oksit Kaplı Sepiolitle Sulu Çözeltilerden Nikel ve Kurşun Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir
- Tatlı, İ.A., 2003, Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Treybal, R.E., 1981, Mass Transfer Operations, Third ed., Mc Graw Hill Book Company Ltd., Tokyo, 784 p.
- TS 266, 2005, Sular - İnsani Tüketim Amaçlı Sular, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Tsai, W.T., Chang, Y.M., Lai C.W., Lo C.C., 2005, Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth, Applied Clay Science, 29, 149-154.
- Tünay O., Kabdaşlı, I., 1996, Fiziksel Kimya, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O., Ofomaja, A.E., 2007, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphateimpregnated kaolinite clay, Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng. Aspects, 292, 202-211.
- Vicente Rodriguez, M.A, Lopez Gonzalez, J.D., Banares Munoz, M.A., 1994, Acid activation of a Spanish sepiolite, physicochemical karakterizatio, free silica content and surface area of the solids obtained, Clay Minerals, 29, 361-367.
- Volyutsky, S., 1978, Colloid Chemistry, Mir Publishing, Moscow, 560 p.
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, J. Am. Ins. Chem. Eng., 20, 228-238.
- WHO, 2011, Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed., WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 541 p.
- Yavuz, Y., 1998, Tekstil Atıksularından Boyarmadelerin Elektroadsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yerlikaya, E., 2008, Atık Sulardan Nikel (II) ve Kurşun (II) İyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Yıldırım, E., 2003, Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yue, Y.Q., Li, Q., Gao, B.Y., Wang, Y., 2007, Kinetics of adsoption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite, Separation and Purification Techonology, 54, 279-290.
- Yüzer, H., Kara, M., Çelik, M.S., 2001, Atık sulardaki nikel iyonlarının sepiyolit ile uzaklaştırılması, Türkiye 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, 119-123.