

Sepiolit ile Sulu Çözeltilerden Ni(II) İyonunun Giderilmesi

Emel Kurtaran Ersal

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2013

Removal of Ni(II) Ion from Aqueous Solutions by Sepiolite

Emel Kurtaran Ersal

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

January 2013

# Sepiolit ile Sulu Çözeltilerden Ni(II) İyonunun Giderilmesi

Emel Kurtaran Ersal

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

Danışmanlar: Prof. Dr. Mine Özdemir  
Yrd. Doç. Dr. İlker Kıpçak

Ocak 2013

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Emel Kurtaran Ersal'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Sepiolit ile Sulu Çözeltilerden Ni (II) İyonunun Giderilmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR

**İkinci Danışman** : Yrd. Doç. Dr. İlker KIPÇAK

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

**Üye:** Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. İlker KIPÇAK

**Üye:** Prof. Dr. Kadir SARIİZ

**Üye:** Prof. Dr. Neşe ÖZTÜRK

**Üye:** Doç. Dr. Nezihe AZCAN

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

Prof.Dr.Nimetullah BURNAK  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada sulu çözeltilerden, önemli bir kirletici ve ağır metal özelliğine sahip olan nikel iyonunun giderilmesinde, lületaşı oymacılığında kullanılan  $\alpha$ -sepiolitinin artıklarının ve endüstriyel  $\beta$ -sepiolitinin adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlandı. Öncelikle, ısı ve asit aktivasyonunun sepiolitlerin nikel adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelendi ve aktivasyon işlemlerinin sepiolitler üzerinde nikel adsorpsiyonu açısından olumlu bir etkisi görülmedi. Doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile nikel iyonu adsorpsiyonuna adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri kesikli adsorpsiyon yöntemi ile araştırıldı.

En uygun adsorban dozajı 50 mL nikel çözeltisinde 0,6 g sepiolit ve en uygun pH değeri 6 olarak belirlendi. Adsorpsiyon dengesi  $\alpha$ -sepiolit için 480 dakikada,  $\beta$ -sepiolit için 360 dakikada kuruldu.

Adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeline ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlendi. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri 45 °C sıcaklıkta  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için sırasıyla 23,92 mg/g ve 12,33 mg/g olarak saptandı. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, endotermik olarak gerçekleştiği ve düzensizliğin arttığı gözlemlendi.

Sonuç olarak, doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitinin sulu çözeltilerden nikel iyonunun giderilmesinde etkili ve ekonomik bir adsorban olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler :** Adsorpsiyon, Sepiolit, Nikel Giderimi

## SUMMARY

In this study, it has been investigated the usability of  $\alpha$ -sepiolite residues caused from meerschaum carving and industrial  $\beta$ -sepiolite as adsorbents in removing nickel ion which is an important pollutant and a heavy metal, from aqueous solutions. First of all, the influences of thermal and acid activations on the nickel adsorption were investigated, and there were no positive effects of both activation processes on the nickel adsorption. The effects of adsorbent dosage, pH, contact time, initial concentration and temperature on the adsorption of nickel ion onto  $\alpha$  and  $\beta$ -sepiolites were investigated using a batch method.

The optimum adsorbent dosage was determined as 0,6 g sepiolite in 50 mL nickel solution and optimum pH value was 6. The equilibrium was reached in 480 min for  $\alpha$ -sepiolite and 360 min for  $\beta$ -sepiolite.

It has been determined that the adsorption process obeyed the Langmuir isotherm model and the pseudo second order kinetic model. For  $\alpha$  and  $\beta$ -sepiolites, maximum Langmuir adsorption capacities at 45°C were determined as 23.92 mg/g and 12.33 mg/g, respectively. Also, it has been observed that the adsorption process was spontaneous and endothermic, and the randomness was increased.

As a result, it is considered that  $\alpha$  and  $\beta$ -sepiolites can be used as efficient and economic adsorbents for the removal of nickel ion from aqueous solutions.

**Key Words:** Adsorption, Sepiolite, Nickel Removal

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli tecrübelerini benimle paylaşan ve çalışmalarımı yönlendirip destekleyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR'e ve laboratuardaki deney çalışmalarımda yanımda olan, bana her türlü desteği vermekten çekinmeyen değerli ikinci danışman hocam Yrd. Doç. Dr. İlker KIPÇAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda kullandığım lületaşı artıklarını bana temin eden çok değerli lületaşı sanatkarı Muharrem YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına gösterdiği ilgi ve destekten dolayı Prof. Dr. Kadir SARIİZ'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamın laboratuvar ön hazırlık aşamasında XRD ve XRF okumalarını gerçekleştiren, son derece ilgili Seramik Araştırma Merkezi personeline ve çalışmalarına destek olmak için her türlü imkanı sağlayan Prof. Dr. Alpagut KARA'ya teşekkür ederim.

İş hayatımda mesai konusunda bana her türlü kolaylığı sağlayan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli müdürüm Mahmut YILMAZ'a ve çalışmalarım esnasında verdiği destekler için değerli iş arkadaşım İsmet KENAR'a teşekkür ederim. Ayrıca iş arkadaşım Gülay BAYINDIR'a çalışmalarım esnasında sağladığı kolaylıklardan dolayı teşekkür ederim.

Öğrenimim sırasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, üzerimde büyük emekleri olan sevgili anneme ve babama, her konuda sevgi ve desteklerini hissettiğim canım kızlarım Ece ve Ceren'e, kariyer hayatımda bana verdiği destekle hep yanımda olan, tez çalışmalarım boyunca da en çok fedakarlığı göstermiş olan değerli eşim Dr. Yusuf ERSAL'a minnetle teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET .....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>.vi</b>
<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>.xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ .....</b>	<b>.xiii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>.xv</b>
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. SEPIOLİT.....</b>	<b>4</b>
2.1. Sepiolitin Kristal Yapısı ve Özellikleri.....	4
2.2. Sepiolitin Isıl ve Asit Aktivasyonu .....	9
2.3. Türkiye’de Sepiolit Rezervleri ve Üretimi .....	11
2.3.1. Rezervler .....	11
2.3.2. Üretim yöntem ve teknolojisi .....	13
2.3.3. Üretim miktarları ve dış ticaret .....	13
2.4. Dünyada Sepiolit Rezervleri ve Üretimi.....	14
2.5. Sepiolitin Kullanım Alanları.....	15
2.5.1. Absorban ve adsorban olarak.....	15
2.5.2. Katalitik uygulamalar .....	18
2.5.3. Reolojik özelliklerinden dolayı kullanım .....	18
2.5.4. Dolgu maddesi olarak .....	19



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5.5. Diğer kullanım alanları .....	19
<b>3. AĞIR METALLER .....</b>	<b>21</b>
3.1. Nikel ve Özellikleri .....	22
3.2. Nikel Elementinin Kullanım Alanları .....	24
3.3. Nikel Kirliliğini Oluşturan Kaynaklar .....	26
3.4. Nikelin İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri.....	27
<b>4. ADSORPSİYON .....</b>	<b>28</b>
4.1. Adsorpsiyon Türleri .....	29
4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etkenler .....	32
4.2.1. Adsorplanan madde .....	32
4.2.2. Adsorban yapısı .....	33
4.2.3. pH.....	33
4.2.4. Sıcaklık .....	34
4.2.5. Karıştırma hızı .....	35
4.2.6. Temas süresi .....	35
4.3. Adsorpsiyon İzotermi .....	35
4.3.1. Langmuir izoterm modeli .....	36
4.3.2. Freundlich izoterm modeli.....	38
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....	39
4.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model .....	39
4.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	40
4.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli .....	41
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	41

## İÇİNDEKİLER (devam)

### Sayfa

<b>5. NİKEL GİDERİMİ ÜZERİNE LİTERATÜR TARAMASI.....</b>	<b>43</b>
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>48</b>
6.1. Malzeme Temini ve Hazırlanması .....	48
6.2. DeneY Yöntemi .....	50
6.3. Kesikli Adsorpsiyon DeneYleri.....	52
6.3.1. Isıl işlem ve asit aktivasyonu-uygun adsorbanın seçilmesi .....	52
6.3.2. Adsorban dozajı etkisi .....	52
6.3.3. pH etkisi .....	53
6.3.4. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi .....	53
6.3.5. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi .....	53
6.3.6. Desorpsiyon çalışması .....	54
<b>7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>55</b>
7.1. Isıl ve Asit Aktivasyonunun Etkisi ve Adsorban Seçimi.....	55
7.2. Adsorban Dozajı Etkisi .....	56
7.3. pH Etkisi .....	58
7.4. Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi .....	60
7.5. Başlangıç Çözelti Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi.....	65
7.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	70
7.7. İzoterm Modelleri .....	75
7.8. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	78
7.9. Desorpsiyon Çalışması .....	80
<b>8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>81</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>83</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Silikatların temel yapıtaşları .....	5
2.2. Sepiolitin birim hücresinin izdüşümü .....	6
4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri .....	30
4.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi.....	31
6.1. $\alpha$ -sepiolitin X-ray difraktogramı .....	49
6.2. $\beta$ -sepiolitin X-ray difraktogramı .....	50
7.1. Adsorban dozajının adsorpsiyon kapasitesine etkisi .....	57
7.2. Adsorban dozajının nikel giderim verimine etkisi.....	57
7.3. pH'nın adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	59
7.4. pH'nın nikel giderim verimine etkisi .....	59
7.5. Temas süresinin farklı sıcaklıklarda $\alpha$ -sepiolitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi .....	62
7.6. Temas süresinin farklı sıcaklıklarda $\beta$ -sepiolitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi .....	62
7.7. Temas süresinin farklı sıcaklıklarda $\alpha$ -sepiolitin nikel giderim verimine etkisi.....	64
7.8. Temas süresinin farklı sıcaklıklarda $\beta$ -sepiolitin nikel giderim verimine etkisi.....	64
7.9. Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda $\alpha$ -sepiolitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	66
7.10. Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda $\beta$ -sepiolitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi .....	66

## ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.11. Başlangıç çözelti derişiminin $\alpha$ -sepiolitin nikel giderim verimine etkisi .....	68
7.12. Başlangıç çözelti derişiminin $\beta$ -sepiolitin nikel giderim verimine etkisi .....	68
7.13. $\alpha$ -sepiolitin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denge izotermi.....	69
7.14. $\beta$ -sepiolitin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denge izotermi.....	70
7.15. $\alpha$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik eğrileri.....	71
7.16. $\beta$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik eğrileri.....	72
7.17. $\alpha$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik eğrileri .....	72
7.18. $\beta$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik eğrileri .....	73
7.19. $\alpha$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon modeli .....	73
7.20. $\beta$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon modeli .....	74
7.21. $\alpha$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeli .....	76
7.22. $\beta$ - sepiolitin nikel adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeli .....	76
7.23. $\alpha$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli .....	77
7.24. $\beta$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli .....	77
7.25. $\alpha$ ve $\beta$ -sepiolit ile nikel adsorpsiyonu için $1/T-\ln b$ eğrisi .....	79

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Sepiolit kristalinin birim hücre boyutları.....	6
2.2. Lületaş ve endüstriyel sepiolit % kimyasal bileşimleri .....	7
2.3. Endüstriyel sepiolit fiziksel özellikleri .....	8
2.4. Eskişehir ilindeki bazı üretim alanlarının lületaş rezervleri .....	12
2.5. Eskişehir ilindeki bazı bölgelerin mümkün endüstriyel sepiolit rezervleri .....	12
2.6. Türkiye'nin 1995-1999 yılları arası sepiolit ihracatı .....	14
3.1. Nikel metalinin fiziksel özellikleri .....	24
3.2. Nikel metalinin kimyasal özellikleri.....	24
6.1. $\alpha$ ve $\beta$ -sepiolit kimyasal bileşimleri.....	49
7.1. Isıl ve asit aktivasyonunun adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi .....	55
7.2. Adsorban dozajının adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi.....	56
7.3. pH'nın adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi.....	58
7.4. Temas süresi ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	61
7.5. Temas süresi ve sıcaklığın nikel giderim verimine etkisi.....	63
7.6. Başlangıç çözelti derişiminin $\alpha$ ve $\beta$ -sepiolit adsorpsiyon kapasitesine etkisi .....	65

**ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
7.7. Başlangıç çözelti derişiminin $\alpha$ ve $\beta$ -sepiolit nikel giderim verimine etkisi .....	67
7.8. Nikel iyonunun $\alpha$ ve $\beta$ -sepiolit ile adsorpsiyonunun kinetik modellerinin parametreleri .....	74
7.9. Nikel iyonlarının $\alpha$ ve $\beta$ -sepiolit ile adsorpsiyonunun izoterm model sabitleri .....	78
7.10. $\alpha$ ve $\beta$ -sepiolit ile nikel adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri .....	79
7.11. Saf su ve farklı derişimlerdeki HCl çözeltileriyle $\alpha$ ve $\beta$ -sepiolit nikel iyonu desorpsiyon verimi.....	80

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angström
b	Langmuir izoterm modeli sabiti (L/mg)
$C_0$	Başlangıç çözeltisindeki madde derişimi (mg/L),
$C_e$	Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi(mg/L)
$C_t$	Herhangi bir zamanda çözeltideki madde derişimi (mg/L)
$K_f$	Freundlich adsorpsiyon izotermi sabiti ( $\text{mg}^{(1-1/n)}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ )
$k_p$	Tanecik içi difüzyon katsayısı ( $\text{mg}/\text{gdk}^{1/2}$ )
$k_1$	Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
$k_2$	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti(g/mgdk)
m	Adsorban miktarı (g)
n	Adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich izoterm sabiti
$R_L$	Langmuir izotermi için ayırma faktörü
t	Zaman (dk)
T	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C},\text{K}$ )
$q_0$	Maksimum adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_e$	Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_t$	t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
V	Çözelti hacmi (L)
$\Delta G^{\circ}$	Gibbs serbest enerji değişimi ( kJ/mol)
$\Delta H^{\circ}$	Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)
$\Delta S^{\circ}$	Serbest entropi değişimi (J/molK)

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWWA	American Water Works Association
dk	Dakika
DTA	Differansiyel termik analiz
DTGA	Dinamik termogravimetri
et al.	Ve diğerleri
g	Gram
IR	Kızıl ötesi
K.K.	Kızdırma kaybı
L	Litre
log	Logaritma
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
TGA	Termogravimetrik analiz
vd.	Ve diğerleri
XRD	X ışını difraksiyonu
µm	Mikrometre



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ VE AMAÇ

Sanayinin çevre üzerindeki olumsuz rolü belki diğer tüm faktörlerden çok daha fazladır. Ülkemizde özellikle sanayi kuruluşlarının sıvı atıkları ile su kirliliğine ve dolaylı olarak yine su kirliliğine bağlı, toprak ve bitki örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere neden olduğu ve hızlı bir şekilde çevrenin tahribine yol açtığı bilinmektedir. Su kaynaklarından büyük ölçüde yararlanılmayı sınırlayacak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve kalitesinde değişikliklere neden olması su kirliliği olarak tanımlanabilir. Kirlenme olgusunun su açısından önemi; suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve böylece kullanım alanlarının kısıtlanması, biyolojik yaşantıyı bozması ile bünyesinde bulundurabileceği, salgın hastalıklara yol açan mikroorganizmalardan ve kimyasal kirleticilerden kaynaklanmaktadır (Taşkaya, 2004).

Endüstri kuruluşlarından, imalathanelerden, atölyelerden, tamirhanelerden, küçük sanayi sitelerinden ve organize sanayi bölgelerinden kaynaklanan her türlü işlem ve yıkama artığı suları, süreç suları ile karıştırılmadan ayrı olarak işlem görüp uzaklaştırılan kazan ve soğutma suları endüstriyel atıksu olarak adlandırılmaktadır (Anonim, 2005). Endüstriyel atıksular içerisinde sektörün çeşidine göre yoğun olarak ağır metaller bulunmaktadır. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir (Aydın vd., 2004).

Ağır metal iyonu içeren atık suların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atık suyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla beraber temelde metal iyonunun kimyasal olarak

çöktürülmesine dayanır. Ekonomik ve pratik olmayan bu yöntemler atık sudaki aşırı metal kirliliğini kabul edilebilir seviyelere azaltmak için kullanılır. Ancak endüstriyel atık suların içerdikleri metallerin ekonomik olarak geri kazanılması bu metaller için ikincil kullanımda bir kaynak oluşturabilir (Türkman et al., 2001).

Sudan ağır metal gideriminde günümüzde kullanılan en yaygın yöntemler: iyon değişimi, çöktürme, elektrokimyasal işlemler, kimyasal koagülasyon ve adsorpsiyondur. Ağır metal giderim tekniklerindeki temel kısıtlamalar, metal iyonlarının iz seviyelere düşürülmesindeki düşük verimlilik veya yüksek maliyet olmaktadır. Söz konusu arıtma alternatifleri içerisinde adsorpsiyon süreci, ağır metallerin düşük seviyelere kadar gideriminde düşük maliyetli ve etkili bir süreç olarak kullanılmaktadır (Banerjee et al., 2003). Özellikle aktif karbon, sulu çözeltilerden metal iyonları gideriminde oldukça etkili bir adsorban olmasına rağmen maliyetinin yüksek olması araştırmacıları maliyeti daha düşük adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir.

Sepiolit adsorban özelliği sebebiyle çevre teknolojilerinde ve özellikle ileri atık su arıtımında kullanılan diğer birçok yapay zeolitin yerini alabilecek kalitede bir doğal madde olarak bilimsel çalışmalarda yer almaya başlamıştır. Endüstriyel atık sulardan ağır metal giderimi için yaygın olarak uygulanan yöntemler olan kimyasal çöktürme, sentetik zeolitlerle iyon değiştirme gibi yöntemlerin yüksek maliyetleri sebebiyle özellikle adsorpsiyon üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. Ucuz ve bol bulunabilen alternatif adsorban madde arayışları hız kazanmıştır.

Sepiolitin adsorpsiyon özelliği ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır (Çetişli, 1989; Brigatti et al., 1996; Sağlam et al., 1997; Bayar, 2001; Gonzalez et al., 2001; Kara et al., 2003; Balcı, 2004; Turan et al., 2005, Sabah ve Çelik, 2006; Tekin et al., 2006; Wang et al., 2006; Lazarevic et al., 2007; Özdemir et al., 2007; Doğan et al., 2008; Öztürk and Köse, 2008; Barrera et al., 2009; Kilislioğlu and Aras, 2010).

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden nikel iyonunun giderilmesinde lületaşı oymacılığında kullanılan  $\alpha$ -sepiolitinin artıklarının ve endüstriyel  $\beta$ -sepiolitinin adsorban olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Isıl ve asit aktivasyonunun nikel adsorpsiyonuna

etkisi incelendi. Nikel iyonu adsorpsiyonuna adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri kesikli adsorpsiyon yöntemi ile araştırıldı. Adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamiği incelendi. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

## BÖLÜM 2

### SEPIOLİT

Sepiolit, paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir (Nagy and Bradley, 1955). Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunması, dokusal özelliği, kristal yapısındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek yüzey alanı ile adsorpsiyon özelliği, sepioliti değerli bir hammadde ve adsorban haline getirmiştir (Anonim, 2001).

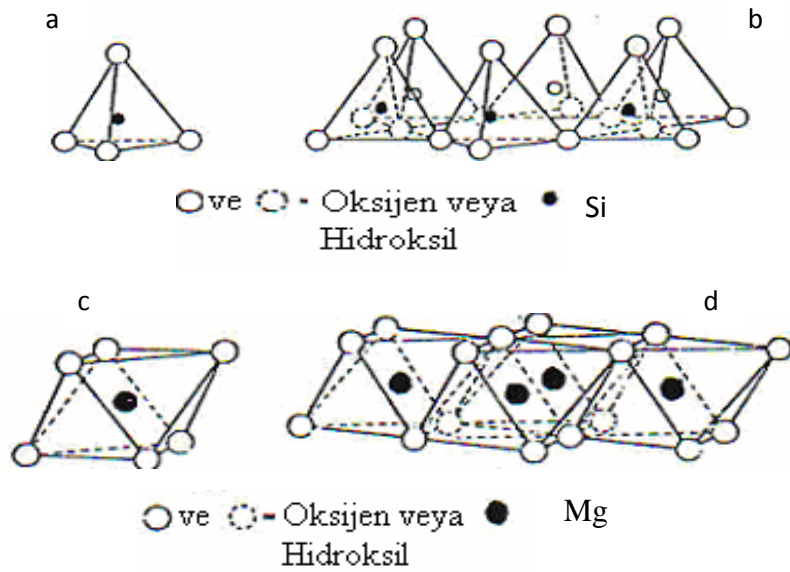
Bu bölümde öncelikle sepiolitin kristal yapısı, özellikleri, ısıl ve asit aktivasyonu hakkında bilgi verildi, daha sonra Türkiye'deki ve dünyadaki sepiolit rezervleri, üretimi ve kullanım alanlarından bahsedildi.

#### 2.1. Sepiolitin Kristal Yapısı ve Özellikleri

Sepiolit minerali iki farklı yapı taşından oluşmaktadır (Grim, 1968). Merkezinde silisyum, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan birinci yapıtaşı düzgün dörtyüzlü şeklindedir. Şekil 2.1 a'da bu düzgün dörtyüzlü verilmiştir. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde kalmak üzere, köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle silika tabakası oluşur. Şekil 2.1 b'de düzgün silika dört yüzlü tabakası verilmiştir. Diğer yapı taşı ise merkezinde magnezyum, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan düzgün sekizyüzlü şeklindedir. Şekil 2.1 c ve 2.1 d'de düzgün sekizyüzlünün tek ve tabaka halindeki görünüşü verilmiştir (Yariv et al., 2002). Bazı dört yüzlü merkezlerde alüminyum, bazı sekizyüzlü merkezlerde ise alüminyum, mangan, demir, nikel, titan, bakır, kalsiyum, baryum, sodyum ve potasyum gibi metal katyonları safsızlık olarak bulunabilmektedir.

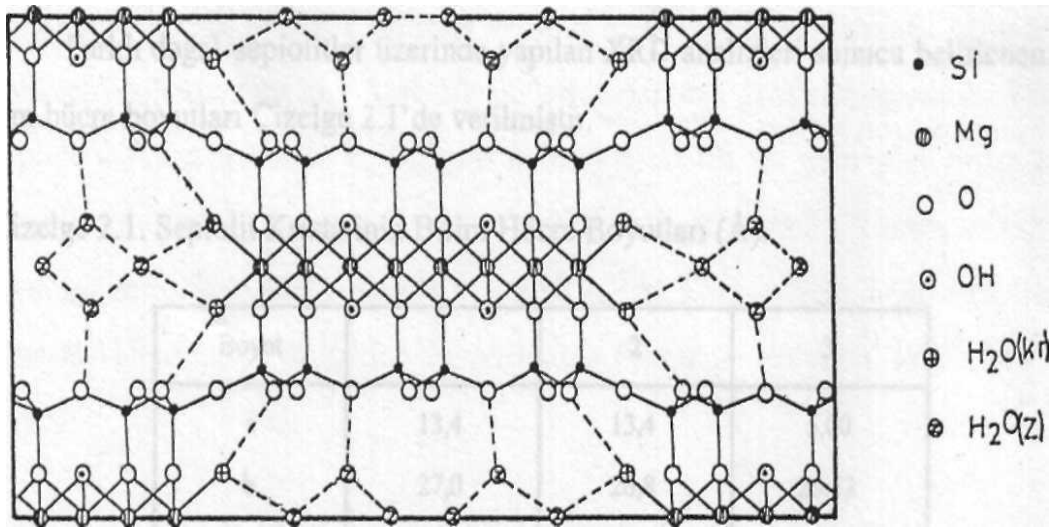
Sepiolitin kristal yapısındaki silisyum atomu koordinasyonuna katılan her dört oksijen atomundan biri, aynı zamanda sekizyüzlü koordinasyona da katılmaktadır. Sekizyüzlü takabakanın uç magnezyum atomları su moleküllerine (kristal suyu), ortada

bulunan magnezyum atomları ise hidroksil gruplarına bağlıdır. Silisyum dörtyüzlü tabakaları ile magnezyum sekizyüzlü tabakaları tarafından çevrelenen ve lif boyunca devam eden kanal boşlukları bulunmaktadır. Bu kanal boşluklarında su molekülleri (zeolitik su) bulunmaktadır (Nagy and Bradley, 1955; Brauner and Preisinger, 1956).



**Şekil 2.1.** Silikatların temel yapı taşları.

Brauner ve Preisinger (1956) sepiolitin yapısında sekizyüzlü düzenleme sayısının 8 olduğunu ispatlamış ve  $Mg_8(OH)_4(H_2O)_4Si_{12}O_{30} \cdot 8H_2O$  formülünü önermişlerdir. Şekil 2.2' de Brauner ve Preisinger (1956) tarafından önerilen kristal yapı birim hücre şeması verilmiştir (Kıpçak, 1999).



Şekil 2.2. Sepiolitin birim hücrenin izdüşümü .

Farklı doğal sepiolitler üzerinde yapılan XRD analizleri sonucu belirlenen birim hücre boyutları Çizelge 2.1'de verilmiştir (Kıpçak,1999).

Çizelge 2.1. Sepiolit kristalinin birim hücre boyutları

Boyut (Å)	Nagy and Bradley(1955)	Brauner and Preisinger(1956)	İrkeç (1991)
a	13,4	13,4	5,00
b	27,0	26,8	26,52
c	5,3	5,28	13,73

Sepiolit, Fersman'a (1913) göre doğada iki değişik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve yumru şeklinde olan  $\alpha$ -sepiolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan  $\beta$ -sepiolittir. Pratikte ve ticari anlamda işlenmeye elverişli yumru biçimli  $\alpha$ -sepiolit türüne lületaşı denir. Tabakalı ya da endüstriyel sepiolit olarak bilinen  $\beta$ -sepiolit ise doğada katmanlımsı yatak şeklinde bulunur ve lületaşı ile fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimleri açısından farklılık gösterir. Lületaşı 4-5  $\mu\text{m}$  uzunluk ve 0,2  $\mu\text{m}$  kalınlıkta elyaflı bir yapı gösterirken endüstriyel sepiolit daha az elyaflı yapıdadır ve pulcuklar halinde görünür. Eskişehir yöresindeki lületaşı ve endüstriyel sepiolit kimyasal bileşimleri Çizelge 2.2' de verilmiştir (Sarıız ve Nuhoglu, 1992).

**Çizelge 2.2.** Lületaşı ve endüstriyel sepiolit % kimyasal bileşimleri

Bileşenler	Eskişehir Sarısu (Lületaşı)	Eskişehir Kepeztepe (Endüstriyel)	Eskişehir Yörükçayır (Endüstriyel)	Eskişehir Sivrihisar-Tatarköy (Endüstriyel)
SiO	60,41	58,65	55,24	54,04
MgO	27,75	18,14	24,79	20,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	0,75	4,14	2,15	2,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	2,86	1,05	1,08
CaO	0,16	2,93	2,44	0,19
K <sub>2</sub> O	—	—	—	0,69
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	0,11
Kızdırma Kaybı	10,62	13,14	14,33	20,03
Toplam	99,71	99,86	100,00	99,68

İnce taneli, toprağımsı bir yapıya sahip endüstriyel sepiolit, genellikle beyaz, pembemsi beyaz, sarımtırak beyaz, yeşilimsi sarı, gri ve kahverengi renklerinde olabilmektedir. Saflık derecesi arttıkça beyaz renk artarken safsızlık türü ve miktarına bağlı olarak diğer renklerde de bulunabilir. Lületaşı ise bembeyaz renktedir ve nemli iken kolayca işlenebilir ancak higroskopik ve zeolitik suyunu kaybettikçe sertleşir ve

işlenmesi zorlaşır. Endüstriyel sepiolit suda kolaylıkla dağılırken, lületaşı suda yüzme özelliği gösterir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker (Yeniyol,1992). Endüstriyel sepiolitin fiziksel özellikleri Çizelge 2.3’de verilmiştir (İrkeç, 1991).

**Çizelge 2.3.** Endüstriyel sepiolitin fiziksel özellikleri

<b>Yapı</b>	Lifsi, toprağımsı
<b>Görünüm ve Renk</b>	Kaygan Beyaz,krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
<b>Lif Boyutları</b>	
Uzunluk	100 Å -3 ile 5 µm
Genişlik	100-300 Å
Kalınlık	50-100 Å
<b>Gözenek Boyutları</b>	
Mikropor çapı	15 Å
Mezopor yarıçapı	15-45 Å
<b>Yoğunluk</b>	2 - 2,5 g/cm <sup>3</sup>
<b>Sertlik (Mohs'a göre)</b>	2 - 2,5
<b>Kırılma İndeksi</b>	1,50
<b>Kuruma Sıcaklığı</b>	40°C
<b>Erime Sıcaklığı</b>	1400°C -1450°C

Sepiolit düşük derişimlerde yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturur. Dağılma sırasında lif demetleri ayrılarak sıvıyı hapseden dağınık bir hal alırlar ve sistemin viskozitesini artırırılar (İrkeç, 1991).

Sepiolitin katyon değışim kapasitesi oldukça küçüktür. Sepiolitin oluştuğı bölgeye bağılı olarak 100 g sepiolit başına katyon değışim kapasitesi 20-45 meg arasında değışmektedir. Katyon değışim kapasitesi, silisyumun üç değerlikli katyonlarla yer



değişimi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değişimleri ile dengelenmeye çalışılan elektriksel yük ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalleşme gösteren sepiolitlerde, katyon değişim kapasitesinin en önemli etkenidir (Jones and Galan, 1988). Katyon değişim kapasitesinin kullanılan iyonların iyonik büyüklüklerinden bağımsız olması değişebilen grupların kanal içinde değil, kolayca ulaşılabilen dış yüzeylerde bulunduğunu göstermektedir. Eskişehir sepiolitinin katyon değişim kapasitesi 27 meg/100 g'dır (Çetişli, 1988).

## 2.2. Sepiolitin Isıl ve Asit Aktivasyonu

Aktivasyon işlemleri ile sepiolit kristal yapısında, fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimleri ve bunların sepiolit adsorpsiyonuna etkisini belirlemek mümkündür. Sepiolitin özgül yüzey alanı ve gözenekliliği ısıl aktivasyon, asitle aktivasyon ve her ikisinin kombinasyonu ile değişebilmektedir.

Isıl aktivasyon; sepiolit içerdiği fiziksel adsorplanmış higroskopik su, zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı ve hidroksil suyunun, sepiolite ısıl işlem uygulandığında değişik termal davranışlar göstererek yapıyı terk etmesi olayıdır (Çetişli, 1988).

Sepiolit yapıdaki su türlerinin ve sekizyüzlü-dörtüzlü koordinasyonlara katılan hidroksillerin ısıl aktivasyon karşısında davranışları, bu grupların yapıdan ayrılma şartları, bu grupların yapıdaki oranları ve yapıdaki değişimler gravimetrik, DTA, TGA, DTGA, XRD ve IR yöntemleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre su, sepiolit yapıdan dört farklı grupta ayrılmaktadır (Kıpçak, 1999).

**Higroskopik Su:** Tüm katı yüzeylerde görülebilen, sepiolit yüzeyine adsorplanmış su molekülleridir. Nisbi nemliliğe göre oranı değişebilmektedir.

**Zeolitik Su:** Sepiolit yapıdaki kanal boşluklarına yerleşmiş sudur. Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yapan bu su moleküllerinin sayısı Brauner ve Preisinger modeline göre birim hücre başına 8'dir.

**Bağlı Su:** Sepiolit yapıdaki sekizyüzlü tabakanın uç magnezyumları koordinasyonunda görev alan su molekülleridir. Herbir uç magnezyum atomu başına iki olmak üzere birim hücrede 4 moleküldür.

**Hidroksil Suyu:** Sepiolit yapıdaki sekizyüzlü tabakanın ortasındaki magnezyum koordinasyonunda görev alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülleridir. Kristal örgü kusurlarından kaynaklanan ve silisyum koordinasyonuna katılan hidroksiller de bu gruba alınabilmektedir. Birim hücre başına sekizyüzlü koordinasyona katılan hidroksil sayısı 4 olup, sepiolit yapıdan 2 molekül su halinde ayrılmaktadır (Çetişli, 1988).

DTA ve TGA sonuçlarına göre sepiolitın bozunmasıyla 4 endotermik ve 1 ekzotermik pik elde edilmektedir. Birinci endotermik pik, oda-200°C sıcaklıkları arasında gözlenmiştir ve zeolitik suyun yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir. Sepiolitin kristal yapısında herhangi önemli bir değişiklik olmamaktadır. Pik maksimumu 60°C-130°C arasında değişmektedir.

300-400°C sıcaklıkları arasında gözlenen ikinci endotermik pik, bağlı suyun yarısının yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir. Sepiolitin kristal yapısında değişiklik meydana gelmektedir. Pik maksimumu 350°C-370°C arasında değişmektedir.

450-600°C sıcaklıkları arasında gözlenen üçüncü endotermik pik, bağlı suyun diğer yarısının yapıdan ayrılmasına karşılık gelmektedir. Pik maksimumu 520°C sıcaklığındadır.

Dördüncü endotermik pik 650-800°C sıcaklıkları arasında değişmektedir, yapıdaki hidroksillerin bozunmasına karşılık olup, pik maksimumu örneğe göre değişmektedir. Bu aşamada yapıyı terk eden iki su molekülü daha önceki su moleküllerinden daha kuvvetli olarak kristale bağlıdır. Su kaybı ile kristalin yapısı da değişmektedir (Çetişli, 1988; Arık vd., 1996).

Gözlenen tek ekzotermik pik 815-830°C sıcaklıkları arasındadır. Pik maksimumu 820°C sıcaklığındadır. Bu pik sepiolit yapısındaki hidroksillerin yapıdan uzaklaşmasından sonra magnezyum silikat faz değişimini göstermektedir (Çetişli, 1988).

Sepiolitin asit aktivasyonunda ise; asitin yapıdaki kanal içine difüzlenip, yüzey tepkimesine girmesi ile sekizyüzlü tabadaki magnezyum ile magnezyuma bağlı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmı çözültideki hidrojen iyonları ile yer değiştirerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Asit aktivasyonu mineralde zaten var olan özelliklerin mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan artırılması işlemidir (Özdemir and Kıpçak, 2004).

Sepiolitin asit ve ısı aktivasyonu, asit ön aktivasyonundan sonra sepioliti belirli sıcaklıklarda ısıtma işlemidir. Buna uygun olarak yapılan aktivasyon çalışmalarında, değişik derişimlerde nitrik asit ile ön aktivasyona tabi tutulan sepiolit örneği, daha sonra 200-300°C ara sıcaklıklarda ısıtılmış ve böylelikle sepiolitın yüzey alanının 449 m<sup>2</sup>/g'a kadar yükseldiği belirlenmiştir (Sabah ve Çelik, 1999).

### **2.3. Türkiye'de Sepiolit Rezervleri ve Üretimi**

#### **2.3.1. Rezervler**

Ülkemizde lületaşı oluşumları, Eskişehir ve Konya illerinde bulunmakla birlikte, en fazla ekonomik öneme sahip olan ve uzun yıllardan beri işletilenler, Eskişehir ilinin yakın çevresinde yer alır. Eskişehir'in doğusunda Sepetçi, Margı, Sarısu, Kayı, Gökçeoğlu ve Türkmentokat bölgesi ile batısında Nemli-Dutluca bölgeleri lületaşı açısından en önemli bölgelerdir. Çizelge 2.4' de bazı üretim alanlarının mümkün rezervleri verilmektedir (Anonim, 2001).

Türkiye İspanya'dan sonra en büyük sepiolit rezervlerine sahip ülkedir. Sepiolit yataklarının aranması ve değerlendirilmesine ilişkin çalışmalar, MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1990 yılında başlatılmış ve İç Anadolu Neojen Havzasının Yukarı Sakarya

Kesiminde (Eskişehir-Sivrihisar güneyi) jeolojik etütler, havza etütleri bazında hemen hemen tamamlanmıştır. Sepiolitli dolomitler ile saf sepiolit oluşumları şeklinde gözlenen cevherleşme, Türktaciri, İlyaspaşa, Tatar (Yenidoğan), Kurtşeyh ve Oğlakçı köyleri civarlarında ekonomik boyuttadır. Bunun dışında, % 50 nin üzerinde sepiolit içeren rezerv, görünür rezerv bazında 1,5 milyon ton civarındadır. Sepiolit içeriği % 50'nin altında olan ve dokusal özellikleri nedeniyle hayvan yetiştirilen yerlerde koku giderici malzeme olarak kullanılabilceği belirlenen oluşumlar saptanmıştır (Anonim, 2001). Çizelge 2.5'de Eskişehir ilindeki bazı bölgelere ait mümkün endüstriyel sepiolit rezervleri görülmektedir (Can, 1992).

**Çizelge 2.4.** Eskişehir ilindeki bazı üretim alanlarının lületaşı rezervleri

<b>BÖLGE</b>	<b>REZERV (Mümkün)</b>	
	Sandık	Ton
Sarısu Bölgesi	460.000	5.520
Kayıköyü Bölgesi	853.000	10.236
Gökçeoğlu Bölgesi	50.670	608
<b>TOPLAM</b>	<b>1.363.670</b>	<b>16.364</b>

**Çizelge 2.5.** Eskişehir ilindeki bazı bölgelerin mümkün endüstriyel sepiolit rezervleri

<b>BÖLGE</b>	<b>REZERV (Mümkün, ton)</b>
Yörükçayır	4.680.000
Kepeztepe	3.200.000
Çerkezkireç	32.000.000
Söğütlük	16.800.000
<b>TOPLAM</b>	<b>56.680.000</b>

### 2.3.2. Üretim yöntem ve teknolojisi

Ülkemizde lületaşı üretimi ikiyüz seneden beri genellikle ilkel yöntemlerle yapılmaktadır. Lületaşı bulunan seviyelere tahkimatsız bir kuyu ile inilip dar galeriler sürülerek yapılan en eski yöntemde ikili veya üçlü ekiplerle çalışılır. Güvenlik tedbirleri alınmadan uygulanan bu yöntemde çıkırcık yöntemi denilmektedir. Son yıllarda madencilikte bazı gelişmeler görülmekte, bir veya iki kompresör kullanılarak kuyugaleri sisteminde 5-10 işçi çalıştırılabilmektedir. Bazı işletmelerde ise, derin kuyular sürülerek madencilik yapılmakta, ancak yeraltı suyu problemi ve pompalama maliyetleri yükseltmektedir. Açık işletme yönteminde kazma işlemi beş metre derinliğe kadar dozer ve kepçelerle yapılmakta, ancak derinlik arttıkça madencilik zorlaşmaktadır (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992; Anonim, 2001).

Çıkarılan lületaşı yumruları, önce ocaklarda rutubetli bir yerde ıslak çuvallarla örtülerek bekletilir ve bünye suyunu kaybetmemesi sağlanır. Türkiye’de ocaktan çıkarılan sepiolit işletmede kırma, eleme ve fırınlama işlemlerine tabi tutulur. Parlatma ve tasnif aşamasından sonra yarı mamul haline gelen lületaşı, iriliklerine göre altı gruba ayrılarak pipo ve sanat eserleri yapımı için atölyelere satılır. Lületaşının en çok kullanılan alanı olan pipo üretiminde el sanatı ile işleme önde gelmektedir. Pipo yapımının yanısıra, iyi kaliteli büyük lületaşı oyma ile sanat eserleri haline getirilmekte, ufak lületaşları ise, küçük heykel, sigara ağızlığı, broş, kolye, iğne, tespih ve bilezik yapımında kullanılmaktadır. Lületaşı üretim ve imalat artıkları, toz haline getirilip preslenerek pipo yapılmakta veya pipo astarı olarak da kullanılabilmektedir (Anonim, 2001).

### 2.3.3. Üretim miktarları ve dış ticaret

Ülkemizde lületaşı ve endüstriyel sepiolit üretimi özel sektör tarafından gerçekleştirilmektedir. Türkiye lületaşı üretimi, 1993 yılında 3050 kg, 1994 yılında 2350 kg, 1995 yılında 1000 kg, 1996 yılında 500 kg, 1997 yılında ise 400 kg olmuştur Türkiye’de üretim yapan başlıca kuruluşlar arasında Mayaş Madencilik A.Ş., Turan

Madencilik A.Ş., Doğu Madencilik A.Ş. ve Koral Industrial Minerals Madencilik San. Tic. Ltd. Şti. sayılabilir (Anonim, 2001).

Üretim kapasitesi ve ihracat miktarları 1995 yılından bu yana sürekli bir artış durumundadır. Özellikle kedi-kumu amaçlı kullanılan sepiolit ürünü üretiminde, gerek yeni hammadde kaynaklarının ortaya çıkarılmış olması, gerekse Avrupa pazarlarında yerli üretimin rekabet şansındaki yükseklik, bu alanda yatırımlara ağırlık verilmesine neden olmuştur. Tesis aşamasında çok karmaşık teknolojik süreçler gerektirmemesi, üretim kolaylığı ve diğer madencilik konularına göre daha rahat ve esnek olan pazar imkanları da bunda etkindir. 1999 yılından itibaren bu artış grafiği daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Türkiye'nin sepiolit ihracatı Çizelge 2.6'da verilmektedir (Anonim, 2001).

**Çizelge 2.6.** Türkiye'nin 1995-1999 yılları arası sepiolit ihracatı

<b>Kalite (ton/yıl)</b>	<b>1995</b>	<b>1996</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>
Kedi Kumu Kalitesinde	12.000	15.000	17.000	23.000	30.000
Yüksek Kalitede	1.500	2.200	-	800	-

#### **2.4. Dünyada Sepiolit Rezervleri ve Üretimi**

Dünyada lületaşı tipi sepiolit yatakları, ülkemiz dışında başlıca Somali, Tanzanya, Kenya ve Meksika'da bulunmaktadır. Somali'de iyi kaliteli, düşük yoğunluklu ve yüksek poroziteli lületaşı ile birlikte endüstriyel sepiolit oluşumları da mevcuttur. Bunların toplam rezervleri, 2 milyon tonu görünür olmak üzere 50-100 milyon ton civarında tahmin edilmektedir. Tanzanya lületaşı hakkında ayrıntılı bilgi bulunmamakla beraber, çeşitli kalitelere beyaz, açık yeşil ve açık kahverengi renklerde olduğu bilinmektedir. Kenya'daki lületaşı oluşumları, muhtemelen alt Pleyistosen yaşlı Sinya Yatakları olarak bilinen ve Tanzanya'da da devam eden, Amboseli Gölsel

Havzası içinde tatlısu kaynakları ile ilişkili bölgede yer almaktadır. Sinya Yatakları, hem balmumu görünümlü bir sepiolit türü ve hem de lületaşı içermektedir. Meksika'daki nodüllü veya bloklu yapıdaki iki yatak ticari olarak işletilmeye elverişlidir. Bunlar dışında, Madagaskar, Fas, İran, Hindistan, Fransa, Eski Yugoslavya Devletleri, Çekoslovakya, Yunanistan, İspanya, Avusturya ve ABD gibi ülkelerde de varlığı bilinmekle birlikte, ticari değerleri ve rezervleri hakkında bir bilgi elde edilememiştir. Büyük olasılıkla ekonomik rezerve sahip yataklar değildir.

Dünya endüstriyel sepiolit üretiminin ise hemen hemen tamamı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Bu ülkede pek çok sepiolit yatağı bulunmakla birlikte, rezervleri konusunda bilgi edinilememiştir. İspanya dışında Çin Halk Cumhuriyeti'nde 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 Japonya'ya gönderildiği bilinmektedir (Anonim, 2001).

## **2.5. Sepiolitin Kullanım Alanları**

Sepiolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fiziko-kimyasal 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. Japonya ve İspanya'da sepiolit teknolojik kullanımı ile ilgili olarak alınmış çok sayıda patent mevcuttur (İrkeç, 1995). Sepiolitin başlıca kullanım alanları aşağıdaki alt bölümlerde verildi.

### **2.5.1. Adsorban ve adsorban olarak**

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 sorplama

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 m<sup>2</sup>/g dış yüzey ve 500 m<sup>2</sup>/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 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. Büyük moleküller ya da düşük polarlığa sahip küçük moleküller kanallar içine diffüzenemez 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, sorpsiyon 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 çözeltilerdeki iyon veya molekülleri adsorplayabilecek durumda bulunmaktadır. Böylece, şişme özelliği olmayıp, hem organik molekülleri hem de diğer iyonları adsorplama özelliği göstermektedirler. Bu durum özellikle sepiolit kanallı yapısından kaynaklanmakta ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmasını sağlamaktadır. Sepiolitin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek oluşunun diğer nedeni de üç farklı türde aktif merkezlerinin bulunmasıdır.



1- Dörtüzlü tabakadaki oksijen iyonları dörtüzlü tabaka birimlerinde izomorf değişimler çok az olduğundan, zayıf elektron verici olarak etki eder ve adsorplanan moleküllerle zayıf bir etkileşmeye girebilir.

2- Yapıda yer alan Mg iyonları su molekülleri ile sarılmışlardır. Her bir Mg iyonu iki tane su molekülü ile sarılır. Bu moleküller asimetrik olup, her molekülün bir protonu komşu yapıdaki oksijenlerle hidrojen bağı yapar (Demirci vd., 1995).

3- Blokları birbirine bağlayan uç Si-O-Si gruplarının kopması ve oluşan yük fazlalığının, H<sup>+</sup> veya OH<sup>-</sup> iyonlarının bağlanması ile dengelenmesi sonucu lületaşı yüzeyinde Si-OH (silanol) grupları oluşur. Silanol gruplarının oluşması lif boyutuna ve kristal kusurlarına bağlı olup, asidik işleme artar. Bu gruplar organik moleküllerle doğrudan etkileşmeye girerek kovalent bağ oluşturabilmektedirler (Serratos, 1979; Akyüz vd., 1991; Galan, 1996).

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 (Chambers, 1959; İrkeç, 1993 ve 1995; Gonzalez, 2001).

### 2.5.2. Katalitik uygulamalar

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).

### 2.5.3. Reolojik özelliklerinden dolayı kullanım

Elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde, sepiolitın iğne şeklindeki tanecik yığımları yapısında olduğu ve bunların çalı-ot yığımlarına benzer geniş lif kümeleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu lif yığımları, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer çözücülerde kolayca dağılarak sıvıyı bünyelerine hapseder ve bu yolla süspansiyonun viskozitesini artırırılar. 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).

#### **2.5.4. Dolgu maddesi olarak**

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).

#### **2.5.5. 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 bioreaktör olarak kullanımı geliştirilmiştir (İrkeç, 1993).

## BÖLÜM 3

### AĞIR METALLER

Düzensiz şehirleşme, kontrolsüz nüfus artışı ve endüstrinin plansız gelişmesi sonucunda açığa çıkan ve kirliliğe neden olan maddelere atık denir. Bu atıklar, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik özellikleri olan, girdikleri ortamın özelliklerini bozarak değişime uğratan katı, sıvı, gaz halindeki maddeler olarak tanımlanır. Sınıflandırılmaları ne olursa olsun, aralarında solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu ile canlı bünyesine giren ve dışarı atılmayarak girdiği ortamda birikerek uzun sürede kronik toksisite ve kanserojen etki gösteren, biyolojik arıtmaya karşı dirençli olan, yeraltı ve yüzeysel suları kirletmemeleri için kesin önlem alınması gereken atıklar ise tehlikeli ve zararlı atıklar sınıfındadır. Bu sınıfa girenler arasında toksisitenin asıl kaynağının ağır metaller olduğu belirtilmektedir (Anonim, 2004).

Madenlerin işletilmesi, cevherlerin çıkarılıp suyla temizlenmesi, çimento yapımı ve cam üretimi sırasında kullanılan sularda oldukça fazla miktarlarda ağır metallere rastlamak mümkündür. Petrokimya tesisleri, tekstil, deri sanayi, demir çelik üretimi, metal hazırlama, işleme ve galvanizleme, dağlama, elektronik kaplama, akü ve pil imalatı, elektrik makine imalatı, motorlu motorsuz taşıt tamirhaneleri, otomobil imalat sanayi, tehlikeli atık bertaraf tesisi ve arazide depolama gibi sektörlerden çıkan atık sularda da ağır metallerin biri veya birkaçı değişik derişimlerde bulunabilmektedir (AWWA, 1989; Winston and Sirkar, 1992; Reed, 2001; Banerjee et al., 2003).

Atıksuda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve bünyede birikirler (Siegel, 2002).

Su veya atıksularda bulunan ağır metaller, insan ve çevre sağlığı açısından tehlike oluşturmaktadır. Çevrede ağır metallerle ortaya çıkabilecek çeşitli problemler, esasen, ağır metallerin besin zinciri içerisinde birikmesinden ve biyolojik bozunmaya karşı dirençliliklerinden ileri gelmektedir (Keskinler et al., 2004). Ağır metaller besin zinciri içerisinde kolayca birikebilmekte, zincirin ilk halkalarından itibaren küçük miktarlarda dahi, zincirin üst halkalarında yer alan canlılar ve özellikle insanlar için tehdit edici bir etki potansiyeline sahip bulunmaktadır (Pivato et al., 1999).

Günümüzde endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan klasik arıtma teknolojilerinin artan kaliteli su ihtiyacını karşılamadaki yetersizliği, yeni teknolojilerin araştırılmasını zorunlu kılmıştır. Çevresel ortamdaki ağır metallerin canlı türler üzerine olumsuz etki yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle su ve atıksulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, özellikle çevre ve halk sağlığı açısından önem arz etmektedir (Yıldız, 1995). Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının genel olarak iki ana nedeni bulunmaktadır. Bunlardan birincisi toksisitenin azaltılması, diğeri ise ekonomik değeri olan metallerin geri kazanılmasıdır (Akmil, 1999).

### 3.1. Nikel ve Özellikleri

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 mineralojist 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 (Denklem 3.1).



Doğada nikel birincil olarak oksit ve sülfat filizleri şeklinde bulunur. Yüksek elektriksel ve ısı iletkenliğe sahiptir ve  $-200^{\circ}\text{C}$  ile  $+300^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkları arasında paslanmaya karşı dirençlidir. Metalik nikel sert, parlak, gümüşü beyaz bir metaldir, özgül ağırlığı 8,9'dur, erime noktası  $1455^{\circ}\text{C}$ , kaynama noktası  $2732^{\circ}\text{C}$ 'dir. Suda ve amonyum hidroksitte çözünmez, inceltmiş (sulandırılmış) nitrik asite çözünür, hidroklorik ve sülfirik asitte yarı çözünürdür( Çokadar vd., 2003).

Atmosferde nikel en çok  $2\ \mu\text{m}$  çapında küçük solunabilir parçacıklar biçiminde bulunur. Nikel karbonil karbonmonoksitle etkileşime girdiğinde oluşan bileşik renksiz ve uçucudur.  $43^{\circ}\text{C}$ 'de kaynar ve  $50^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde ayrışır. Bu bileşik, havada kararsız bir bileşiktir ve 30 dakikadan sonra genelde ölçülemez. Saf molekölü akciğerler tarafından emilir ve suda çözünmez, fakat çoğu inorganik çözeltilerde çözölmektedir (Chen et al., 2006).

Nikel, yağmur suyunda partiküller halinde birincil dip kaya materyallerinin çözölmesi ve ikincil toprak seviyeleri yoluyla olmak üzere üç şekilde yüzey sularına karışır. Sulu sistemlerde nikel, kil parçaları, organik maddeler ve diğ er maddeler tarafından emilen ya da onlarla etkileşebilen çözölebilir tuzlar şeklindedir. Nikel klorür hegzahidrat ve nikel sülfat hegzahidrat, 2.400-2.500 g/L değerlerinde sularda fazlasıyla çözönebilirlerdir. Suda daha az çözönebilir nikel bileşikleri nikel nitrat (45 g/L), nikel hidroksit (0,13 g/L) ve nikel karbonat (0,09 g/L) içerir. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri, Çizelge 3.1 ve 3.2'de verilmiştir (Çokadar vd., 2003).

**Çizelge 3.1.** Nikel metalinin fiziksel özellikleri

Yoğunluğu	8,908 g/mL
Erime noktası	1455 °C ( 1728 K)
Kaynama noktası	2913 °C ( 3186 K)
Molar hacmi	6,59 mL/mol
Mineral sertliği (Mohs'a göre)	4,0
Isıl iletkenliği(300K)	0,907 W/ cm K
Özgül ısısı	0,440 J/ g K
Buharlaşma entalpisi	378 kJ/mol
Atomlaşma entalpisi	431 kJ/mol

**Çizelge 3.2.** Nikel metalinin kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu	$3d^8.4s^2$
Kabuk yapısı	2.8.16.2
Elektron ilgisi	112 kJ/mol
Elektronegatiflik	1,91 ( Pauling birimine göre)
	1,94 (Sanderson elektronegatifliğine göre)
Atomik yarıçapı	135 pm (149 pm hesaplama ile)

### 3.2. Nikel Elementinin Kullanım Alanları

Levha, toz, pelet ya da külçe halinde satılan nikel, taşıdığı kimyasal ve fiziksel niteliklerden dolayı, kullanım yelpazesi son derece geniş, genişleme süreci de sürmekte olan bir metaldir. Buna karşın, yaklaşık % 85'i diğer metallerle alaşımı yapılarak ve böylelikle, farklı fiziksel ve mekanik özellikler kazandırılarak tüketilmektedir.



Bakır ve nikel alaşımının, özellikle 19. yüzyıldan itibaren, değişik ülkelerde para yapımında kullanımı yaygındır. Binalarda, altyapılarda, kimyasal üretiminde, haberleşmede, enerji arzında, çevre korumada, gıda hazırlamada, su arıtmada ve daha birçok alanda nikel, bünyesine girdiği malzemelere kazandırdığı nitelikler ve yerine başka bir metal kullanımının güçlüğü dolayısıyla önemli bir metaldir. Nikel tüketiminin genel sektörel dağılımında ülkelerin sanayi yapısı ve zaman belirleyici etken olmakla birlikte, tüm dünya esas alındığında, farklı kaynaklara ve kıstaslara göre değişen kullanım oranları olduğu görülmektedir. Paslanmaz çelik sektörü nikel tüketiminde dünyada en büyük paya sahiptir (Anonim, 2012).

Çelik üretiminde nikel, genellikle krom ile birlikte kullanılmaktadır. Kromnikelli çelikler paslanmaz olup, yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Çelikte nikel içeriği oldukça değişkendir. Otomobil sanayinde hareketli miller, sübaplar ve benzeri makine elemanları yapımında kullanılan sementasyon çeliklerinde nikel oranı % 0,5-1,5 arasındadır. Yaklaşık 100 °C sıcaklığa kadar boyut değişimine uğramadığından laboratuvar aletlerinin üretiminde tercih edilen çeliklerde % 36-46, elektrik direnç telleri yapılan çeliklerde % 24-32 ve tuzlu su ve korozyona karşı dayanıklı çeliklerde de % 22 nikel bulunmaktadır (Yıldız, 2010).

Malzemelere korozyona karşı dayanıklılık sağlamak ve dekoratif görünüm kazandırmak amacıyla uygulaması yaygın olan elektrokaplama (galvanoplasti) uzun süredir iyi bilinen bir tekniktir. Son zamanlarda gelişen, plastikler üzerine kaplama tekniğinden ise otomobil döşeme, banyo armatürleri ve elektronik bağlantı aparatlarında yararlanılmaktadır. Kimyasal süreçlerde oynadığı katalizör rolü nedeniyle, bitkisel yağların hidrojenasyonu, hidrokarbonların düzenlenmesi ve ayrıca, gübre, böcek ve mantar öldürücülerin üretilmesinde de kullanılmaktadır (Cutler, 1998). Ayrıca, metalik malzemelerin korozyona maruz kaldığı yerlerde, kostik çözeltilerin, sıvılaştırılmış gazların naklinde ve muhafazasında, petrol sanayinde; mutfak eşyaları (çatal, bıçak, kaşık gibi), ev aletleri (çekiç, pense gibi) ve tıbbi gereçlerin üretiminde yararlanılmaktadır.

Motorlu araçlar ve parçaları, elektrikli makineler ve parçalarında da nikel girdi maddeleri arasındadır. Bazı özel alaşımları yüksek sıcaklıkta basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan gaz tribünleri ve jet motorlarının üretiminde, uçaklarda elektrolizle kaplama gerektiren kısımların yapımında nikel kullanılmaktadır. Gemiler ve diğer deniz taşıtlarında birçok donanım sürekli tuzlu suyla temas ettiğinden, bunların dayanıklılığını arttırmak üzere de nikelli malzemelerden imal edilmeleri gerekmektedir (Anonim, 2012).

Ayrıca, sülfat, klorür ve bromürü içeren çoğu nikel tozu 1800'lerin ortalarından sonlarına kadar baş ağrısı, ishal ve sara hastalığını tedavi etmek için ilaçlarda ve antiseptiklerde kullanılmıştır. Nikel bileşiklerinin tedavilerdeki kullanımı bu tuzların kronik ve kuvvetli zehirlilikleri hayvanların kullanıldığı deneylerde ispatlandıktan sonra sona ermiştir. Bazı nikel tuzlarının kullanımları düzenleyici mercilerce onaylanmamasına rağmen bitkilerde hastalıklara neden olan bakterilerle savaşmak için mantar öldürücü ilaçların içine katılmaktadır (Murat, 2007).

### **3.3. Nikel Kirliliğini Oluşturan Kaynaklar**

Dünyadaki nikelin % 90'ından fazlası Kanada'da ve Eski Sovyetler Birliği'nde yeraltından çıkarılan bir nikel-sülfat mineral olan pentlandinden  $[(FeNi)_9S_8]$  elde edilmektedir. Dünyadaki toplam nikel üretiminin 1900'den 2002'ye kadar 7.500 tondan 2 milyon tona çıktığı görülür. Daha sonraki yıllarda artıklardan elde edilen ikincil nikel endüstriyel uygulamalar için ana kaynak olmuştur. Hava yoluyla oluşan nikel kirliliğinin kaynakları arazi tozu, deniz tuzu, volkanlar, orman yangınları, bitki örtüsü sızıntılarıdır ve atmosferik nikel yükünün %16'sını oluşturmaktadır. İnsan kaynaklı atmosferdeki nikel toplam atmosferdeki nikel kirliliğinin %84'ünü oluşturmaktadır. Nikel filizi madenciliği, tasfiyesi ve rafineri faaliyetleri, fosilli yakıtların ısınma güç ve motorlu araçlarda yakılması/kullanılması, lağım tortularının yakılması, nikel kimyasalları üretimi, elektro kaplama, nikel kadmiyum pil üretimi, taşpamuğu madenciliği ve preslenmesi, çimento üretimi gibi aktiviteler sonucu insan kaynaklı nikel kirliliği artmaktadır (Özer, 2007).

### 3.4. Nikelin İnsan Sağlığına ve Çevreye Etkileri

Nikelin insanlar üzerindeki etkisi tam tanımlanmasa da insan yaşamına olumsuz etkileri vardır. İnsanlara sulu yiyeceklerden ve soluma yoluyla geçer. Nikel metalinin, insanlar üzerinde bilinen en önemli etkisi nikel alerjisi de denilen deri yangısıdır (Denkhaus and Salnikow, 2002). Saat ve mücevher gibi nikelden yapılmış eşyalar bu alerjiye neden olur. Uzun süre nikel maruz kalan insanlarda ise, nikelin vücutta birikmesi sonucunda cilt, börekler, kalp ve akciğer zarar görür. Nikel arıtma tesislerinde çalışanlar üzerinde yapılan bir çalışmada, mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkate alınması gereken bir konudur (Çokadar vd., 2003). Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda nikel bileşiklerinin tümöre yol açtığı tespit edilmiştir. Bazı bitki türleri için yararlı bir element olan nikel belli bir doz aşımında (0,18-5 ppm) zehirli olmaktadır (Akçin, 2004; Murat, 2007).

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<sup>2+</sup>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).

## BÖLÜM 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).

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 et al., 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 adsorbanlarla yaygın olarak kullanılmaktadır (Slejko, 1985). Bütün katıların adsorplayabilme özelliğinin yanı sıra verilen kütleye göre büyük yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle bazı adsorplayıcı maddeler: silika jel, aktif kömür, moleküler elekler (zeolit), alüminyum temelli bileşenler ve doğal kil mineralleri (sepiolit) özellikle 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:

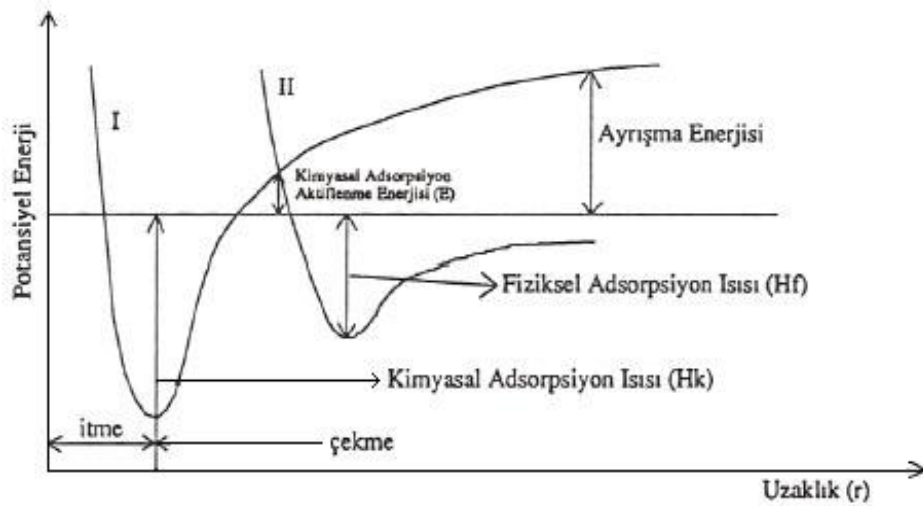
- 1) Büyük yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini artırır.
- 2) Büyük gözenek boyutu, büyük moleküller için adsorpsiyon kapasitesini artırır.
- 3) Çözünen maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış olur.
- 4) Sıcaklık değişimleri adsorpsiyon kapasitesini etkiler.

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 çözünmüş zehirli maddelerin sıvılardan ayrılması gibi birçok işlem gerçekleştirilmektedir (Gül, 1992).

#### **4.1 Adsorpsiyon Türleri**

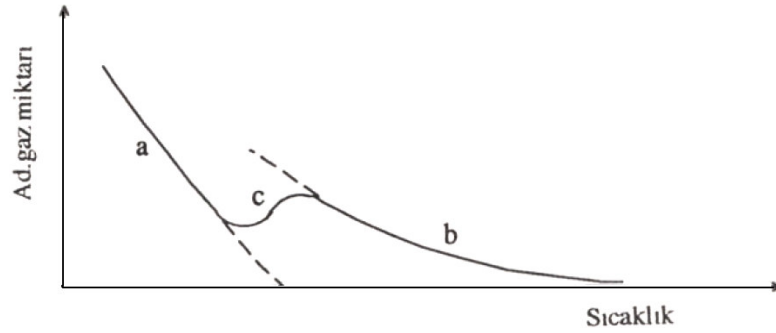
Katı yüzeylerde meydana gelen adsorpsiyon olayları fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır (Sarıkaya, 2004). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyona ait

potansiyel enerji diyagramı Şekil 4.1’de gösterilmiştir (Yörükogulları, 1997; Dikmen, 2007).



**Şekil 4.1.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.

Şekil 4.1’de adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül, bir tür adsorpsiyondan diğer adsorpsiyona enerjisinde bir değişme olmaksızın geçebilir. Aktivasyon enerjisi yüksek ise düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon iyice azalır. Bu nedenden dolayı pratikte sadece fiziksel adsorpsiyon oluşacaktır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 4.2’de gösterilmiştir (Yörükogulları, 1997; Dikmen, 2007). Şekilde fiziksel adsorpsiyonu a eğrisi, kimyasal adsorpsiyonu ise b eğrisi göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir.



**Şekil 4.2.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi.

Van der Waals ve Coulomb kuvvetleri ile gerçekleşen adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, süreç çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon ekzotermik bir olaydır. Adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol ile karakterize edilir ve adsorplanan miktar sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyonda denge çok kolay kurulur.

Fiziksel adsorpsiyon özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir.

Adsorplanan taneciklerin, adsorban yüzeyindeki atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şekli kimyasal adsorpsiyondur. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyonla genellikle katı katalizörlü tepkime sistemlerinde karşılaşılır. Genellikle yüksek sıcaklık aralığında

oluşur ve adsorpsiyon sonucu ortaya çıkan ısı tepkime ısısı mertebesinde olup 50 kcal/mol düzeyindedir. Kimyasal adsorpsiyon yavaş ve 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 (Berkem ve Baykut, 1980). Kimyasal adsorpsiyon özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri aşağıdaki şekilde karşılaştırılabilir:

1. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir.
2. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. Adsorpsiyon koşullarının değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir.
3. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükselmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükselmesi ile artış veya azalma gösterebilir.
4. Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol' ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol' den büyüktür (Smith, 1981).
5. Fiziksel adsorpsiyonun hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşerken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır (Kılıç, 2004).

## **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 atıksu bileşiklerinin çoğu iyonik halde bulunurlar. 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 et al., 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 et al., 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 negatiftir ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ).

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

Yukarıda verilen denkleme göre sabit sıcaklıkta adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için entalpi değişimi  $\Delta H^{\circ}$ , her zaman negatif olacaktır. Bu nedenle adsorpsiyon daima ekzotermiktir (Gregg and Sing, 1982).

Adsorpsiyon ısısı, adsorban ile adsorplanan moleküller arasında oluşan kuvvetlerin büyüklüğünün arasındaki 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 bir 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 ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar (Kertmen, 2006). İzotermi adsorpsiyonu incelemek için en uygun gösterimlerdir.

Katı tarafından adsorplanan 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 çözültide adsorplanmadan kalan madde derişimine karşı birim adsorban ağırlığında adsorplanan miktar grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir (Daniels and Alberty, 1972).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacı ile farklı matematiksel modeller ileri sürülmüştür. Farklı türde izotermi mevcut olup, su ve atık su arıtımında en fazla kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermi alt bölümlerde verildi.

#### 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 enerjiye 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 denklemle 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:

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

Denklemlerde,  $q_e$  dengede adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $C_e$  adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin denge derişimi (mg/L),  $b$  adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg),  $q_0$  maksimum adsorplanan madde miktarıdır (mg/g).

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 :

$$R_L = 1 / 1 + b C_0 \quad (4.4)$$

denklemleri ile hesaplanabilir.  $C_0$  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 et al., 1966; Weber and 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 et al., 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 etkin adsorban adsorplanan madde temas süresi bulunur. Adsorpsiyon sürecinin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır.

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

- 1) Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan madde, adsorbani kapsayan 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 difüzenir.
- 3) Adsorplanan madde, adsorbanın dış yüzeyinden gözenek boşluklarına gözenek içi difüzyonla difüzenerek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 4) Adsorplanan madde adsorbanın gözenek yüzeyine adsorplanır.

Adsorpsiyon üzerinde etkin olan mekanizmayı araştırmak ve kütle aktarımı, film difüzyonu, tanecik içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile çeşitli modeller kullanılabilir. Bu modeller yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç sınıfta incelenebilir.

##### 4.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik model

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren tarafından önerilen yalancı birinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.7)$$

Bu denklemde,  $k_1$  yalancı birinci dereceden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitidir ( $1/dk$ ),  $q_e$  dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $q_t$  ise  $t$  anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarıdır (mg/g). Denklem 4.7' nin  $t = 0$ 'da  $q_t = 0$  ve  $t = t$  anında  $q_t = q_t$  sınır koşullarında integrali alınırsa aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (4.8)$$

#### 4.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho and McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4.9)$$

Denklem 4.9  $t = 0$  anında  $q_t = 0$  ve  $t = t$  anında  $q_t = q_t$  sınır koşullarına göre integrali alındığında;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4.10)$$

şekline dönüşmektedir. Bu denklem ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci dereceden lineerleştirilmiş denklem elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.11)$$

Bu denklemlerde  $k_2$  yalancı ikinci dereceden hız sabitidir (g/mgdk).  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiğe geçirildiğinde eğimden  $q_e$  ve kesim noktasından  $k_2$  hesaplanır.



#### 4.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Tanecik içi difüzyon modeli aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir (Tsai et al., 2005; Ho and Mckay, 1999; Yue et al., 2007).

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (4.12)$$

Bu denklemde  $q_t$ , t anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $k_p$  tanecik içi difüzyon katsayısıdır (mg/gdk<sup>1/2</sup>).

Tanecik içi difüzyon katsayılarının saptanması amacı ile farklı başlangıç metal derişimleri ve farklı adsorban derişimleri için  $t^{1/2}$  ye karşılık  $q_t$  grafikleri çizilmektedir. Tanecik içi difüzyon modeli eğrisinin orijinden geçmesi, sınır tabaka etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise eğri orijinden geçmemekte ve kayma sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir (Bhattacharyya and Sharma, 2005).

#### 4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve standart entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ), adsorpsiyon sürecine sıcaklığın etkisini ve fizibilitesini belirleyen parametrelerdir. Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmaktadır.

Langmuir izoterm modelinden elde edilen b sabiti ile  $\Delta G^\circ$  arasındaki ilişkiyi gösteren denklem aşağıda verilmektedir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (4.13)$$

Gibbs serbest enerji değişimi Denklem (4.1) ve yukarıdaki denklemin birleştirilmesi sonucunda  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  ile b arasındaki bağıntı elde edilir.

$$\ln b = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (4.14)$$

Burada T mutlak sıcaklık (K) ve R ideal gaz sabitidir (8,314 J/molK). Denklem 4.14'e göre 1/T'ye karşı ln b grafiğinin eğiminden  $\Delta H^\circ$  ve kesim noktasından ise  $\Delta S^\circ$  değerleri hesaplanır.  $\Delta G^\circ$  değerinin negatif olması tepkimenin kendiliğinden meydana geldiğini gösterir.  $\Delta H^\circ$  değeri ise tepkimenin endotermik veya ekzotermik olduğunun bir göstergesidir. Endotermik tepkimeler için  $\Delta H^\circ$  değeri pozitif, ekzotermik tepkimeler için ise negatiftir.  $\Delta S^\circ$  tepkimedeki düzensizliği gösterir. Pozitif  $\Delta S^\circ$  değerine sahip tepkimelerde düzensizlik tepkime sonucunda artmaktadır (Sarıkaya, 2004).

## BÖLÜM 5

### NİKEL GİDERİMİ ÜZERİNE LİTERATÜR TARAMASI

Sulu çözeltilerden ve atıksulardan adsorpsiyonla ağır metal giderimi üzerine yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Bu bölümde sepiolitle nikel giderimi konusunda yapılmış çalışmalarla birlikte, nikel gideriminin farklı adsorbanlarla yapıldığı ve farklı süreçlerle gerçekleştirildiği çalışmalarla ilgili özet bilgiler bulunmaktadır.

Nikel(II) iyonlarının yeşil alglerden inaktif *cladophora crispata*ya 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'un adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada % 80 giderim verimi elde edilmiştir (Bağ et al., 1999).

Ajmal'in (2000), atıksulardaki Ni(II)'in uzaklaştırılması ve geri kazanımında portakal kabuğunu adsorban olarak kullandığı çalışmada nikel adsorpsiyonunun adsorban dozajına, başlangıç derişimine, pH ve sıcaklığa bağlı olduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin endotermik ve tek tabaka adsorpsiyon olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon 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.

Ağaç kerestesi ile nikel adsorpsiyonu ile ilgili bir çalışmada değişik sıcaklık ve derişimlerde adsorpsiyon hız derişimi incelenmiştir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi

-11,54 kJ/mol, entalpi değişimi ise -43,32 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Hasan et al., 2000).

Yüzer ve arkadaşları (2001) tarafından, atık sularındaki 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 izoterminin Frumkin izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.

Hasar (2002), badem kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerinde sulu özeltiden Ni (II)'in adsorpsiyonu, pH, temas süresi ve adsorban derişimi, metal iyonunun başlangıç derişimi, badem kabuğunun karbonizasyon sıcaklığı değiştirilerek incelenmiştir. En uygun adsorpsiyon koşulları; pH 5, adsorban derişimi 5 g/L, karbonizasyon sıcaklığı 700°C ve 50 dakika temas süresi olarak belirlenmiştir. Başlangıç derişimi 25 mg/L ve adsorban dozajı 5 g/L'de % 97,8 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin Langmuir izotermine uygun olduğu saptanmıştır.

Rao ve arkadaşlarının (2002), sulu özeltiden Cr (VI) ve Ni (II)'nin giderilmesinde adsorban olarak küspe ve uçucu kül kullandığı çalışmada; hidrojen iyonları derişimi, temas süresi, adsorban dozajı, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ve tane boyutunun krom ve nikelin adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. En uygun adsorpsiyon koşulları pH 8, 1-1,5 saat temas süresi, 14 g/L adsorban dozajı, 100 mg/L özelti derişimi ve 0,075 ile 4,75 mm'lik adsorban tane boyutu olarak saptanmıştır. Bu koşullarda krom ve nikel için sırasıyla % 56,2 ile % 96,2 ve % 83,6 ile % 100 arasında giderim verimleri elde edilmiştir.

Ni (II)'yi sulu çözeltiden 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 et al., 2002).

Ni (II) iyonunun sulu ortamdan aktif karbon ile giderilmesi konusunda yapılan çalışmada adsorpsiyon sürecinin 8 saatte dengeye ulaştığı, en uygun pH'ın 7 olduğu gözlenmiştir (Çokadar vd., 2003).

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 çözülden 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).

Çetin (2006), uygulanan gerilim altında seyreltik çözeltilerinden bakır ve nikel iyonlarının giderimi için hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz yöntemini kullanmış ve giderim yüzdesi, akım verimi, enerji tüketimi ve molar akı; uygulanan gerilim, metal derişimi, pH, sıcaklık ve akış hızının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Başlangıçtaki çözelti derişimindeki değişimin giderim hızını çok fazla etkilemediği, pH değerindeki değişimin 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.

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 (Aydiner, 2006).

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'sı 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.

Yerlikaya'nın (2008), atık sulardan 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 süreleri çalışılmıştır. Denge adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izotermi uygulanmıştır. Her iki metal için izoterm modeli olarak Langmuir izotermi uygun olduğu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 25°C sıcaklıkta nikel (II) için pH 7'de 69,13 mg/g'dır. Nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının bor endüstrisi atığı üzerinde adsorpsiyon süreci 90 dakika içinde dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden modele uyduğu bulunmuştur. Sıcaklık artışıyla birlikte adsorpsiyon veriminin azaldığı görülmüştür. Bu da nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının bor atığı üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu ve bu sebepten dolayı sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun azaldığını göstermiştir.

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

Bentonit üzerine kobalt ve nikel adsorpsiyonu ile ilgili bir çalışmada adsorpsiyon veriminin pH arttıkça arttığı, 1 M HNO<sub>3</sub> ile desorpsiyon veriminin en iyi olduğu ve Langmuir ve Freundlich modellerinin deneysel verilerle iyi bir uyum sağladığı saptanmıştır (Gültekin vd., 2009).

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 okme 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.

## BÖLÜM 6

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Aşağıdaki bölümlerde sulu çözeltilerden nikel iyonunun giderilmesinde  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitin adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmak için yapılan kesikli adsorpsiyon deneyleri anlatıldı. Deneylerde kullanılan malzemeler hakkında detaylı bilgi verildi, deney yöntemi ve çalışma koşulları açıklandı. Adsorpsiyon sürecini etkileyen parametreler ile adsorpsiyon sürecinin kinetiği, izotermi ve termodinamiği hakkında bilgiler verildi. Ayrıca, adsorpsiyon sonrası nikel iyonunun geri kazanımı için yapılan desorpsiyon çalışmaları anlatıldı.

#### 6.1. Malzeme Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan  $\alpha$ -sepiolit, Eskişehir Türkmentokat-Gökçeoğlu bölgesinden çıkarılmış olup, lületaşı sanatkarı Muharrem Yılmaz'ın atölyesinden temin edilen lületaşı işleme artıklarıdır.  $\beta$ -sepiolit ise Sakarya Madencilik A.Ş.'den temin edilmiş olup Eskişehir Beylikova Yöresinden çıkarılmıştır.

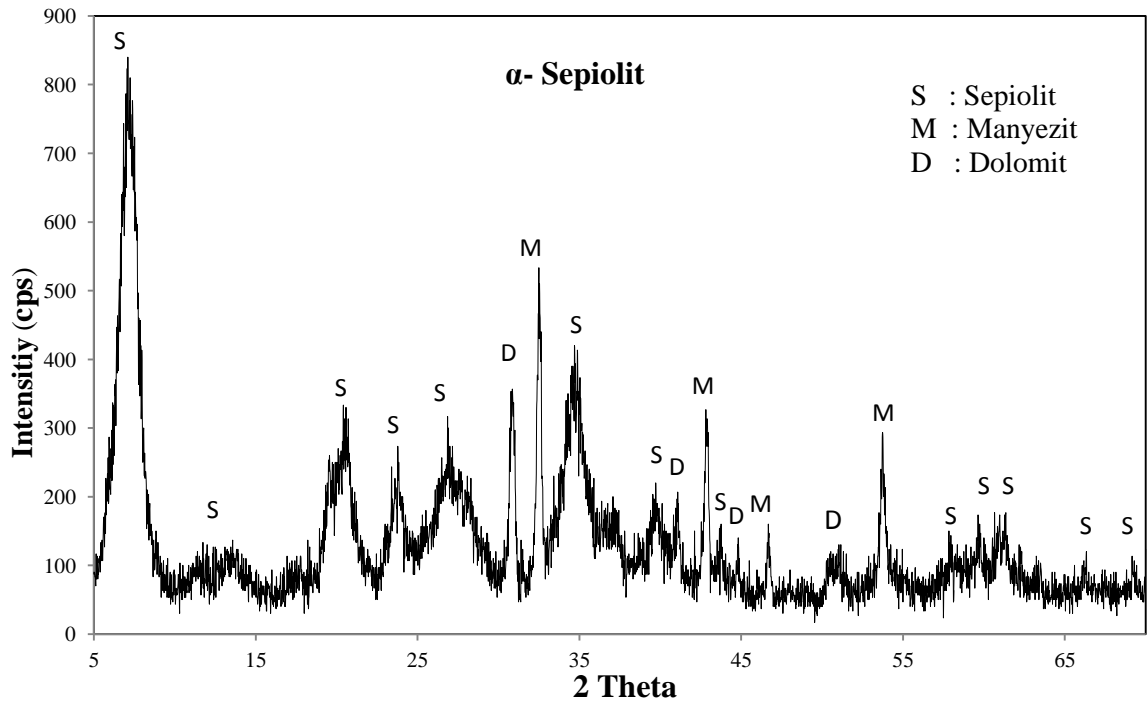
Örneklerin boyutu çeneli kırıcıda 20 mm'nin altına düşürüldü ve Fritish marka halkalı değirmende öğütülerek, ASTM standartlı elekler kullanılarak kesikli sarsmalı eleme tekniği ile  $-150+125 \mu\text{m}$ ,  $-125+90 \mu\text{m}$ ,  $-90+75 \mu\text{m}$  ve  $-75 \mu\text{m}$  boyutlarına getirildi ve  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat etüvde kurutulduktan sonra plastik kaplarda analizlerde kullanılmak üzere stoklandı.

Sepiolit örneklerinin kimyasal analizi Rigaku marka ZSX Primus model X-Ray Floresans (XRF) cihazı ile, yapısı Rigaku marka Rint 2000 model X-Ray Difraktometresi (XRD) ile aydınlatıldı.  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitin kimyasal bileşimleri Çizelge 6.1'de, XRD sonuçları sırasıyla Şekil 6.1 ve 6.2'de verildi.



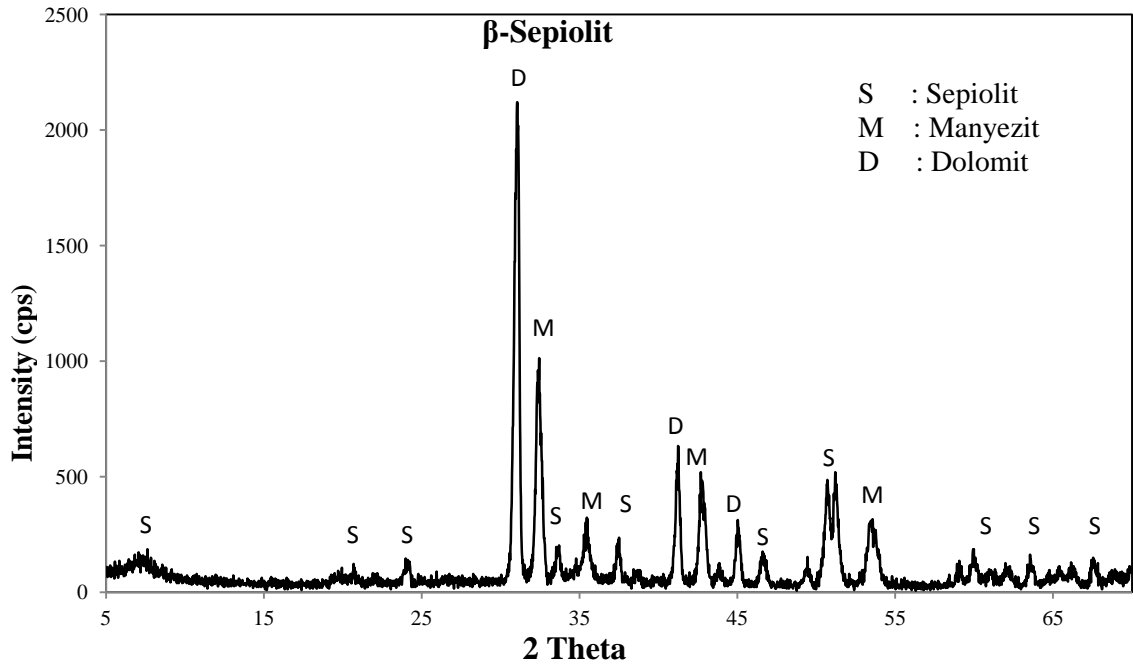
**Çizelge 6.1.**  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitin kimyasal bileşimleri

Bileşen, Ağırlıkça %	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K.K.
$\alpha$ -sepiolit	30,73	48,91	2,38	0,24	-	-	-	17,73
$\beta$ -sepiolit	30,43	8,83	14,18	0,47	0,78	0,09	0,06	45,16



**Şekil 6.1.**  $\alpha$ -sepiolitin X-ray difraktogramı.

Şekil 6.1'den,  $\alpha$ -sepiolitin yapısında az miktarda manyezit ve dolomit bulunduğu görülmektedir. Şekil 6.2'den ise  $\beta$ -sepiolitin bileşiminde yüksek oranda dolomit bulunduğu anlaşılmaktadır. Kızdırma kaybının (K.K.)  $\beta$ -sepiolitte  $\alpha$ -sepiolitten daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur.



Şekil 6.2.  $\beta$ -sepiolitinin X-ray difraktogramı.

## 6.2. Deney Yöntemi

Bu çalışmada sulu çözeltilerden nikel giderilmesinde  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitlerin adsorban olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Bu amaçla değişik koşullarda kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı.

Deneylerde  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanılarak hazırlanan 1000 mg  $\text{Ni}^{2+}/\text{L}$  derişimindeki stok çözeltisinden seyreltme yoluyla hazırlanan çözeltiler kullanıldı. Adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik kapaklı erlenlerde 50 mL nikel çözeltisiyle yapıldı.

Öncelikle adsorpsiyona etki eden parametrelerle ilgili yapılacak analizlerde kullanılacak uygun adsorbanın tayini amacıyla analizlerde kullanılacak adsorbanlar ısıtma işlemi ve asit aktivasyonuna tabi tutuldu ve adsorpsiyon kapasiteleri doğal halleriyle kıyaslandı. pH 6'da 0,5 g/50 mL adsorban dozajlı  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitlerle çalışıldı. Elde

edilen verilerin değerlendirilmesi sonucu kesikli adsorpsiyon deneylerine doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitle devam edildi.

Uygun adsorban tayininin ardından adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimleri ve sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkileri incelendi.

Nikel iyonu adsorpsiyonuna tabi tutulan  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitlerden nikel geri kazanımının değerlendirilmesi amacıyla 0,10 M, 0,25 M, 0,50 M HCl çözeltileri ve saf su ile desorpsiyon deneyleri yapıldı.

Analizlerde -75  $\mu$ m tane boyutunda adsorbanlar kullanıldı, elde edilen olumlu giderim değerleri diğer tane boyutlarıyla çalışmayı gerektirmedi.

Farklı pH'da çözelti örnekleri hazırlamak için gerekli pH ayarlamalarında 0,1 ve 1 M HCl çözeltileri ve 0,1 M NaOH çözeltisi kullanıldı.

Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık kontrollü ve çalkalayıcı Nüve marka su banyosunda 150 devir/dk çalkalama hızında gerçekleştirildi. Adsorpsiyon deneyleri sonrasında çözeltilerdeki nikel iyonu analizleri Thermo ICE 3300 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile 232 nm dalga boyunda yapıldı.

Adsorpsiyon deneylerinde adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ve giderim verimleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı.

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / m \quad (6.1)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \quad (6.2)$$

$C_0$  = Başlangıç çözeltisindeki nikel derişimi (mg/L)

$C_e$  = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan nikel derişimi (mg/L)

$m$  = Adsorban miktarı (g)

$q_e$  = Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan nikel miktarı (mg/g)

$V$  = Çözelti hacmi (L)

### 6.3. Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

#### 6.3.1. Isıl işlem ve asit aktivasyonu - uygun adsorbanın seçilmesi

-75  $\mu$ m tane boyutundaki 5'er gram doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitler kül fırınında 1 saat süreyle 600, 700 ve 800°C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutuldu. Isıl işlem uygulanmış örnekler desikatörde depolandı.

Asit aktivasyonu için -75  $\mu$ m tane boyutundaki 3'er gram doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit örnekleri ceketli-ısıtıcılı reaktörde, 120 mL 1,0 M HCl çözeltisiyle manyetik karıştırıcı üzerinde 1000 devir/dk hızla karıştırılarak 75°C sıcaklıkta 1 saat süreyle tepkimeye tabi tutuldu. Aktivasyon sonunda örnekler mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve 105°C sıcaklıkta 4 saat süreyle kurutularak desikatörde depolandı.

Isıl işlem görmüş, asitle aktive edilmiş ve doğal adsorbanlardan 0,5'er g alınarak, pH 6'da, 50 mL 50 mg/L nikel çözeltisinde 25°C'deki çalkalayıcı su banyosunda 24 saat adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Adsorpsiyon sonunda örnekler mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü ve AAS cihazında çözelti örneklerindeki nikel miktarları analiz edildi. Analiz sonuçlarına göre yapılan değerlendirmeler sonucu adsorban olarak doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit kullanılarak nikel adsorpsiyonuna adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi incelendi.

#### 6.3.2. Adsorban dozajı etkisi

0,1 g, 0,2 g, 0,4 g, 0,6 g, 0,8 g ve 1 g'lık doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitlerle pH'ı 6 olan 50 mL 50 mg/L nikel çözeltisinde, 25°C' de ve 24 saat çalkalayıcı su banyosunda adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Adsorpsiyon sonunda çözelti örneklerinde kalan nikel miktarı AAS cihazı ile belirlendi ve adsorbanların farklı dozajları için nikel iyonu adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplandı.

### 6.3.3. pH etkisi

Analizlerde kullanılan nikel çözeltilisinin pH'ının  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit üzerinde nikel iyonu adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan bu deneylerde; en uygun adsorban dozajı olarak belirlenen 0,6 g doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitler, 50 mg/L nikel çözeltilerine eklenerek çözeltilerin pH'ları 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 değerlerine ayarlandı. Bu çözelti örnekleri 25°C' de 24 saat çalkalayıcılı su banyosunda tutuldu. Adsorpsiyon sonunda çözelti örneklerinde kalan nikel miktarı AAS cihazı ile belirlendi ve adsorbanların farklı pH'lar için adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplandı.

### 6.3.4. Temas süresi ve sıcaklığın etkisi

0,6 g  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile pH'ı 6 olan 50 mg/L nikel çözeltilisinde 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda 5, 10, 15, 30 dakika ve 1, 2, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 36 ve 48 saat çalkalayıcılı su banyosunda adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan nikel miktarları AAS cihazı ile belirlendi ve adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplandı. Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri kullanıldı.

### 6.3.5. Başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklığın etkisi

0,6 g  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit örnekleri pH'ı 6 olan 50, 100, 150, 200, 250, 300 ve 500 mg/L derişimlerde hazırlanan nikel çözeltileriyle, 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda 24 saat çalkalayıcılı su banyosunda adsorpsiyona tabi tutuldu. Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan nikel miktarları AAS cihazı ile belirlendi ve adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri hesaplandı. Adsorpsiyon izotermini belirlemek için denge verilerine Langmuir ve Freundlich izotermi uygulandı. Langmuir sabiti ve termodinamik bağıntılardan yararlanılarak termodinamik parametreler hesaplandı.

### 6.3.6. Desorpsiyon çalışması

Desorpsiyon deneylerinde 0,6 g  $\alpha$ -sepiolit ve 0,6 g  $\beta$ -sepiolit, pH'ı 6,0 olan 50 mL, 500 mg/L nikel derişimindeki nikel çözeltisiyle 25°C sıcaklıkta 48 saat süreyle çalkalayıcılı su banyosunda temas ettirildi. Süzülerek çözeltilerden ayrılan  $\alpha$ -sepiolit ve  $\beta$ -sepiolit 25 mL hacmindeki 0,10 M, 0,25 M, 0,50 M HCl ve saf su ile 25°C'de 100 mL'lik bir beher içinde, manyetik karıştırıcı üzerinde 400 devir/dk hızla 2 saat süreyle karıştırıldı. Mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülerek ayrılan çözeltiler içindeki nikel iyonu derişimleri AAS cihazı ile belirlendi. Desorpsiyon verimi aşağıdaki denklem ile hesaplandı.

$$\text{Desorpsiyon verimi (\%)} = \frac{C_{\text{çöz.}} \times V_{\text{çöz.}}}{q_e \times m} \quad (6.3)$$

Denklemden;

$q_e$  : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan nikel miktarı (mg/g),

$m$  : Adsorban miktarı (g),

$C_{\text{çöz.}}$  : Desorpsiyon sonunda çözeltilere geçen nikel iyonu derişimi (mg/L),

$V_{\text{çöz.}}$  : Çözelti hacmi (L)'dir.

## BÖLÜM 7

### DENEYSSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 7.1. Isıl ve Asit Aktivasyonunun Etkisi ve Adsorban Seçimi

Deneyisel çalışmada kullanılacak olan adsorbanın belirlenmesi için doğal, 600-800 °C sıcaklıklar arasında ısıl işlem görmüş ve asit ile aktifleştirilmiş  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile nikel iyonu için adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Doğal sepiolit ve aktifleştirilmiş sepiolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri ve nikel giderim verimleri Çizelge 7.1’de verildi.

**Çizelge 7.1.** Isıl ve asit aktivasyonunun adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,5 g/50 mL, pH 6, temas süresi 24 saat, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

Adsorban Türü	$q_e$ (mg/g)	Giderim Verimi (%)
Doğal $\alpha$	4,70	94,20
Doğal $\beta$	4,71	95,50
Asit $\alpha$	4,37	93,64
Asit $\beta$	2,21	47,06
600°C $\alpha$	4,99	99,86
700°C $\alpha$	4,99	99,83
800°C $\alpha$	4,99	99,82
600°C $\beta$	4,99	99,84
700°C $\beta$	4,99	99,80
800°C $\beta$	4,99	99,79

Isıl işlem görmüş sepiolitlerle yapılan deneylerde adsorpsiyon sonrası çözelti pH değerlerinin 10-12 aralığında olması giderimin “çökme” şeklinde olduğunu ifade etmektedir. Doğal ve asitle aktifleştirilmiş  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitlerin adsorpsiyon sonrası pH

değerlerinin 7,95'in altında çıkması ise giderimin “çökme” şeklinde olmadığını göstermektedir.

Asit aktivasyonu nikel adsorplama kapasitesini  $\alpha$ -sepiolit için 4,70'ten 4,37'ye,  $\beta$ -sepiolit için 4,71'den 2,21'e düşürdü. Bu sonuçlar doğrultusunda adsorpsiyon deneylerine doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile devam edildi.

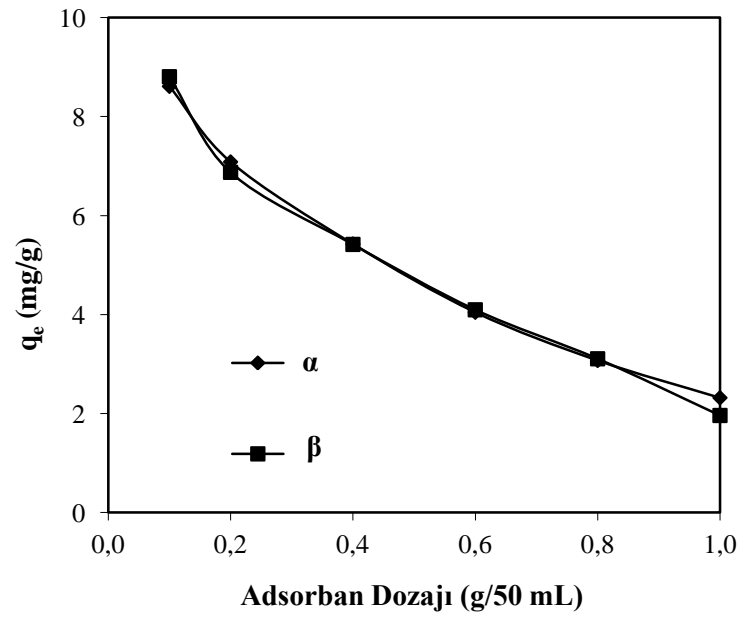
## 7.2. Adsorban Dozajı Etkisi

Nikel adsorpsiyonuna adsorban dozajının etkisi 0,1-1,0 g/50 mL aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.2 ve Şekil 7.1, 7.2'de verildi.

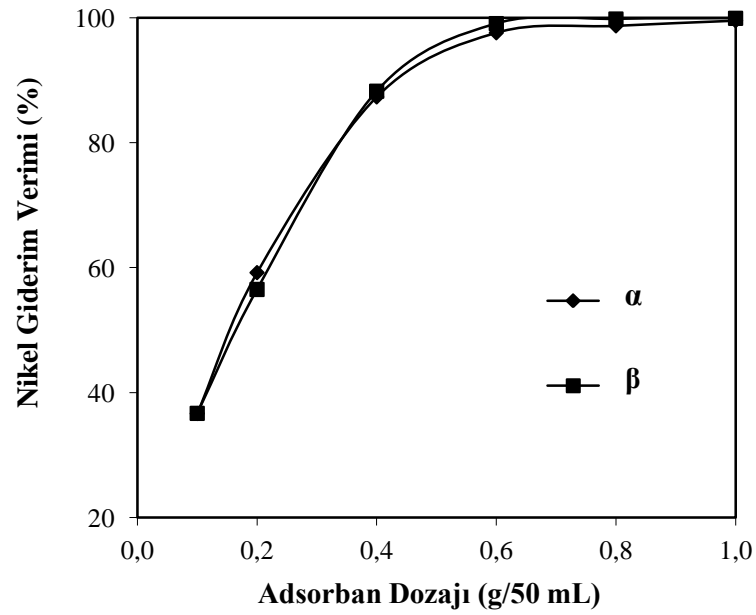
**Çizelge 7.2.** Adsorban dozajının adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi ( pH 6, temas süresi 24 saat, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

Adsorban Dozajı (g/50mL)	$q_e$ (mg/g)		Giderim Verimi (%)	
	$\alpha$ sepiolit	$\beta$ sepiolit	$\alpha$ sepiolit	$\beta$ sepiolit
0,1	8,61	8,81	36,68	36,70
0,2	7,08	6,87	59,22	56,53
0,4	5,43	5,42	87,34	88,25
0,6	4,05	4,10	97,61	99,07
0,8	3,07	3,11	98,72	99,80
1,0	2,32	1,96	99,55	99,92





Şekil 7.1. Adsorbant dozajının adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 7.2. Adsorbant dozajının nikel giderim verimine etkisi.

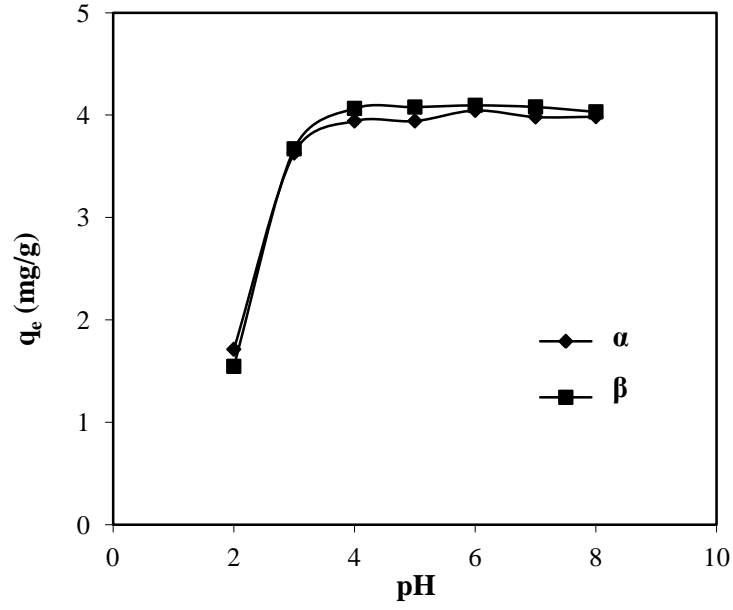
Adsorban miktarının 50 mL nikel çözeltisinde 0,1 g'dan 0,6 g'a artırılması ile  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için sırasıyla nikel giderim verimleri % 36,68'den % 97,61'e ve % 36,70'den % 99,07'ye arttı. Adsorban miktarının 0,6 g'dan daha büyük değerleri için giderim verimi biraz artarak sabit kaldı. Giderim verimindeki bu artışa, adsorbanın yüzey alanındaki artışa bağlı olarak, nikel iyonunun adsorplanabileceği uygun aktif merkez sayısının artması neden olmaktadır. En uygun adsorban dozajı 50 mL nikel çözeltisinde 0,6 g sepiolit olarak saptandı.

### 7.3. pH Etkisi

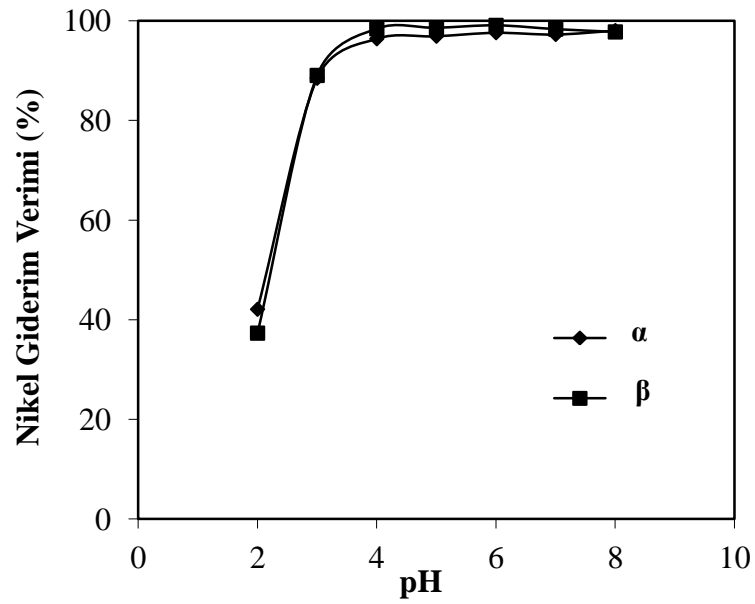
Nikel adsorpsiyonuna pH'nın etkisi nikel çözeltisinin pH değeri 2-8 arasında ayarlanarak araştırıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3, Şekil 7.3 ve 7.4'te verildi.

**Çizelge 7.3.** pH'nın adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,6 g/50 mL, temas süresi 24 saat, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L, sıcaklık 25°C)

pH	$q_e$ (mg/g)		Giderim Verimi (%)	
	$\alpha$ sepiolit	$\beta$ sepiolit	$\alpha$ sepiolit	$\beta$ sepiolit
2	1,71	1,55	42,08	37,29
3	3,63	3,67	88,46	89,02
4	3,94	4,07	96,39	98,39
5	3,94	4,08	96,90	98,58
6	4,05	4,10	97,61	99,07
7	3,98	4,08	97,26	98,31
8	3,99	4,03	98,03	97,76



Şekil 7.3. pH'nın adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



Şekil 7.4. pH'nın nikel giderim verimine etkisi.

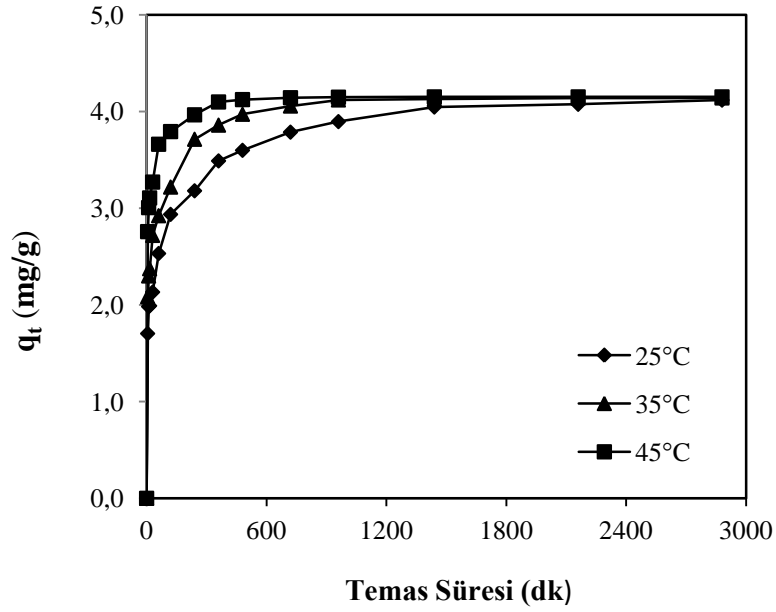
Çizelge 7.3'e göre pH değeri arttıkça adsorban kapasitesi ve giderim verimlerinin arttığı, pH 6 değerinde en yüksek değerlere ulaşıldığı ve daha sonra sabit kaldığı gözlemlendi. Her iki adsorban için de en uygun pH değeri 6 olarak belirlendi. Bu durum adsorbanların yüzeyindeki aktif merkezlerle ilgilidir. Yüzeyde çok sayıda aktif merkez içeren adsorban düşük pH değerlerinde pozitifdir. Dolayısıyla var olan adsorpsiyon merkezleri için, H<sup>+</sup> ve metal iyonları rekabeti artmaktadır. pH arttığı zaman aktif yüzeylerin negatif yüklenmesiyle rekabet azalmaktadır. Sonuç olarak elektrostatik çekme kuvvetlerinden dolayı pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonu artmaktadır (Unuabonah et al., 2007; Berkan, 2010).

#### **7.4. Temas Süresi ve Sıcaklığın Etkisi**

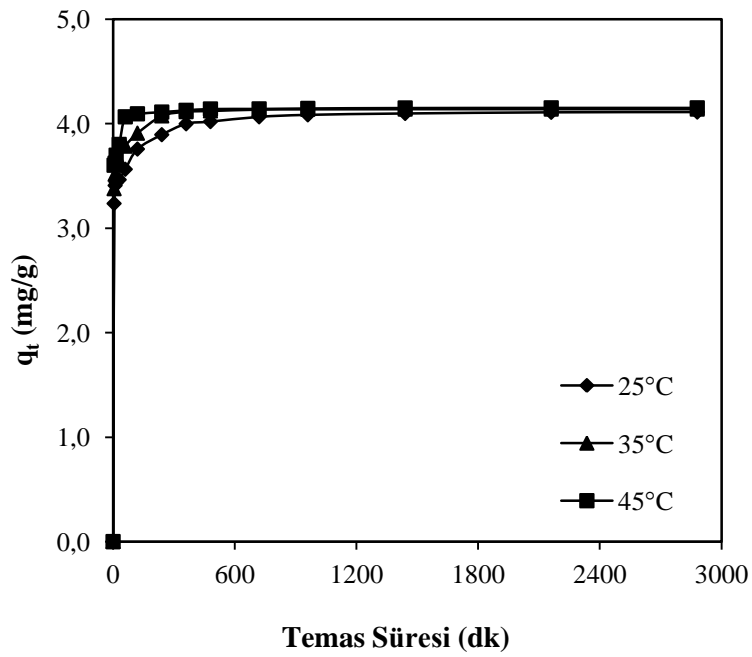
Nikel adsorpsiyonuna temas süresinin ve sıcaklığın etkisi 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda ve 5-2880 dk zaman aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4 ve 7.5 ile Şekil 7.5, 7.6, 7.7 ve 7.8'de verildi.

**Çizelge 7.4.** Temas süresi ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi  
(adsorban dozajı 0,6 g/50 mL, pH 6, başlangıç çözelti derişimi  
50 mg/L)

Temas süresi (dk)	$q_t$ (mg/g)					
	$\alpha$ -sepiolit			$\beta$ -sepiolit		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
<b>0</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>5</b>	1,70	2,08	2,76	3,23	3,38	3,60
<b>10</b>	1,98	2,30	3,01	3,41	3,51	3,62
<b>15</b>	1,99	2,37	3,11	3,43	3,61	3,70
<b>30</b>	2,13	2,72	3,27	3,46	3,65	3,80
<b>60</b>	2,53	2,92	3,66	3,56	3,78	4,06
<b>120</b>	2,94	3,22	3,79	3,76	3,91	4,09
<b>240</b>	3,18	3,71	3,97	3,89	4,07	4,11
<b>360</b>	3,49	3,86	4,10	4,00	4,11	4,13
<b>480</b>	3,60	3,97	4,12	4,02	4,12	4,14
<b>720</b>	3,79	4,06	4,14	4,06	4,13	4,14
<b>960</b>	3,90	4,12	4,15	4,08	4,14	4,14
<b>1440</b>	4,05	4,13	4,15	4,09	4,14	4,15
<b>2160</b>	4,07	4,14	4,15	4,11	4,14	4,15
<b>2880</b>	4,12	4,14	4,15	4,11	4,14	4,15



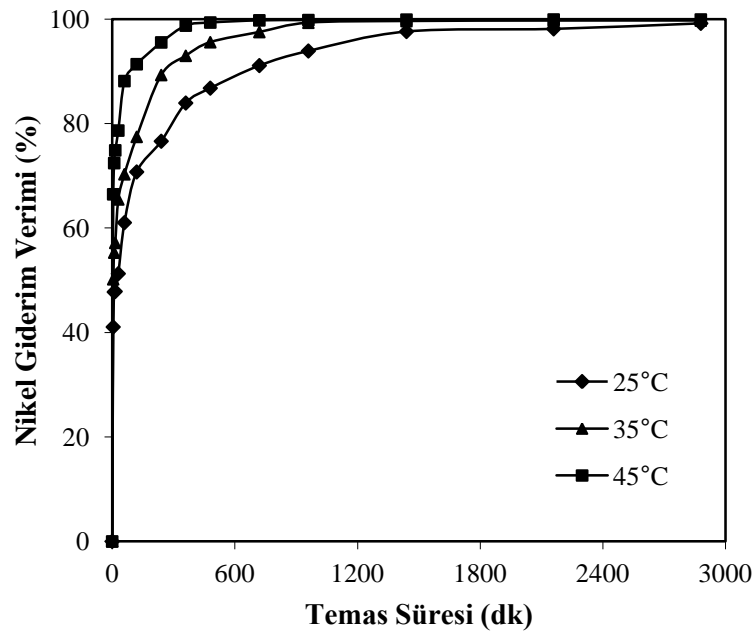
**Şekil 7.5.** Temas süresinin farklı sıcaklıklarda  $\alpha$ -sepiolitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



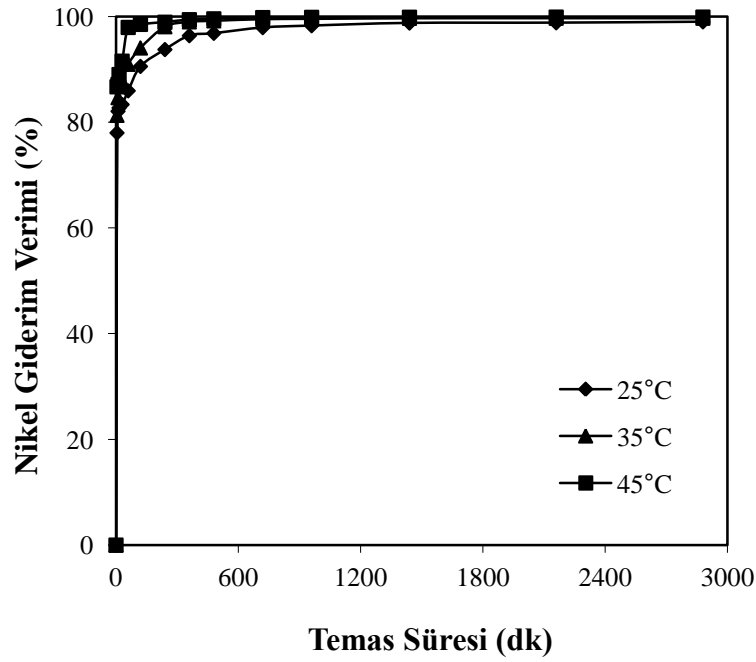
**Şekil 7.6.** Temas süresinin farklı sıcaklıklarda  $\beta$ -sepiolitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

**Çizelge 7.5.** Temas süresi ve sıcaklığın nikel giderim verimine etkisi  
(adsorban dozajı 0,6 g/50 mL, pH 6, başlangıç çözelti derişimi 50 mg/L)

Temas Süresi (dk)	Nikel Giderim Verimi (%)					
	$\alpha$ -sepiolit			$\beta$ -sepiolit		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
<b>0</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>5</b>	41,05	50,18	66,45	78,00	81,32	86,72
<b>10</b>	47,75	55,28	72,42	82,09	84,67	87,18
<b>15</b>	47,85	57,14	74,86	82,73	86,95	89,04
<b>30</b>	51,26	65,47	78,65	83,37	87,82	91,57
<b>60</b>	61,02	70,28	88,12	85,96	90,98	97,95
<b>120</b>	70,73	77,44	91,35	90,58	94,07	98,53
<b>240</b>	76,61	89,28	95,52	93,77	98,09	98,94
<b>360</b>	83,92	92,96	98,74	96,39	99,01	99,42
<b>480</b>	86,77	95,56	99,33	96,84	99,21	99,58
<b>720</b>	91,09	97,50	99,75	97,92	99,51	99,82
<b>960</b>	93,88	99,29	99,80	98,28	99,57	99,86
<b>1440</b>	97,61	99,60	99,89	98,78	99,68	99,88
<b>2160</b>	98,11	99,69	99,91	98,83	99,70	99,91
<b>2880</b>	99,18	99,70	99,91	99,01	99,70	99,91



**Şekil 7.7.** Temas süresinin farklı sıcaklıklarda  $\alpha$ -sepiolit'in nikel giderim verimine etkisi.



**Şekil 7.8.** Temas süresinin farklı sıcaklıklarda  $\beta$ -sepiolit'in nikel giderim verimine etkisi.



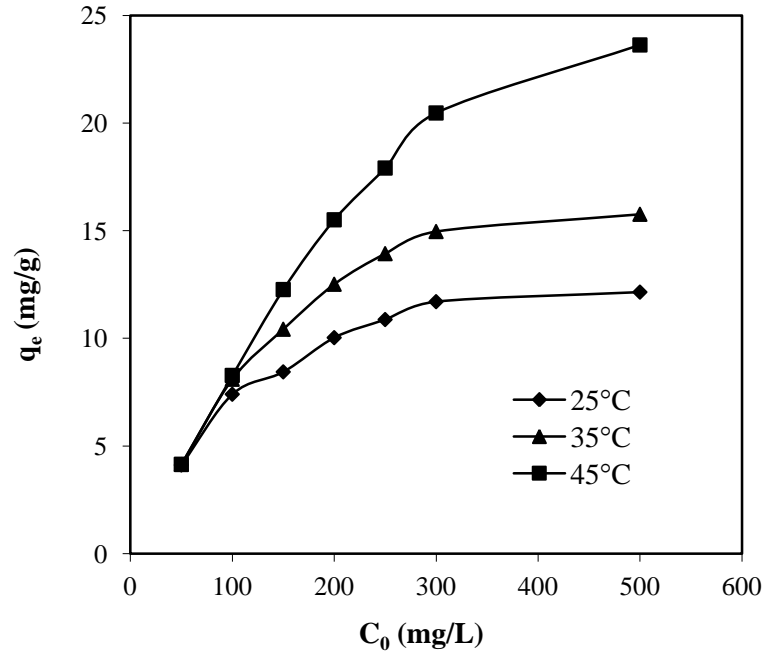
Her iki adsorban için de adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim veriminin temas süresi ve sıcaklıkla arttığı gözlemlendi. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimleri 45°C sıcaklıkta elde edildi. Belli bir süre sonunda adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim verimleri sabit değerler almaktadır.  $\alpha$ -sepiolit için 45°C’de denge süresi 480 dakika, adsorpsiyon kapasitesi 4,12 mg/g ve nikel giderim verimi % 99,33,  $\beta$ -sepiolit için ise denge süresi 360 dakika ve adsorpsiyon kapasitesi 4,13 mg/g ve nikel giderim verimi % 99,42’dir. Adsorpsiyon kapasitesi ve nikel giderim veriminin sıcaklıkla artması, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu gösterir.

### 7.5. Başlangıç Çözelti Derişimi ve Sıcaklığın Etkisi

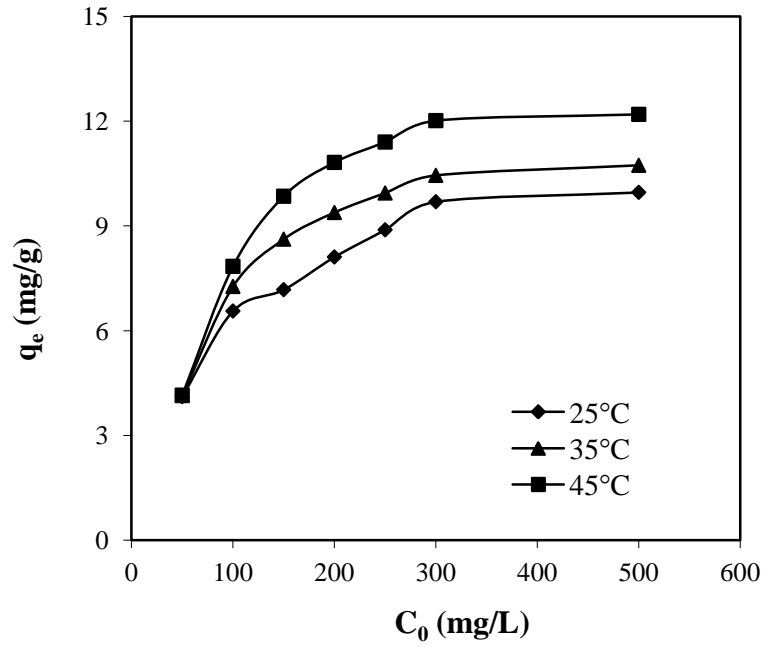
Nikel adsorpsiyonuna başlangıç çözelti derişiminin etkisi 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda ve 50-500 mg/L başlangıç çözelti derişimi aralığında araştırıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.6 ve 7.7 ile Şekil 7.9, 7.10, 7.11 ve 7.12’de verildi.

**Çizelge 7.6.** Başlangıç çözelti derişiminin  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit adsorpsiyon kapasitesine etkisi (adsorban dozajı 0,6 g/50 mL, pH 6, temas süresi 24 saat)

Başlangıç Çözelti Derişimi (mg/L)	$q_e$ (mg/g)					
	$\alpha$ - sepiolit			$\beta$ - sepiolit		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
50	4,12	4,14	4,15	4,11	4,14	4,15
100	7,40	8,10	8,28	6,56	7,26	7,84
150	8,44	10,42	12,27	7,17	8,62	9,85
200	10,03	12,51	15,51	8,11	9,38	10,82
250	10,87	13,93	17,91	8,89	9,94	11,40
300	11,70	14,96	20,47	9,69	10,45	12,01
500	12,15	15,76	23,63	9,96	10,73	12,19



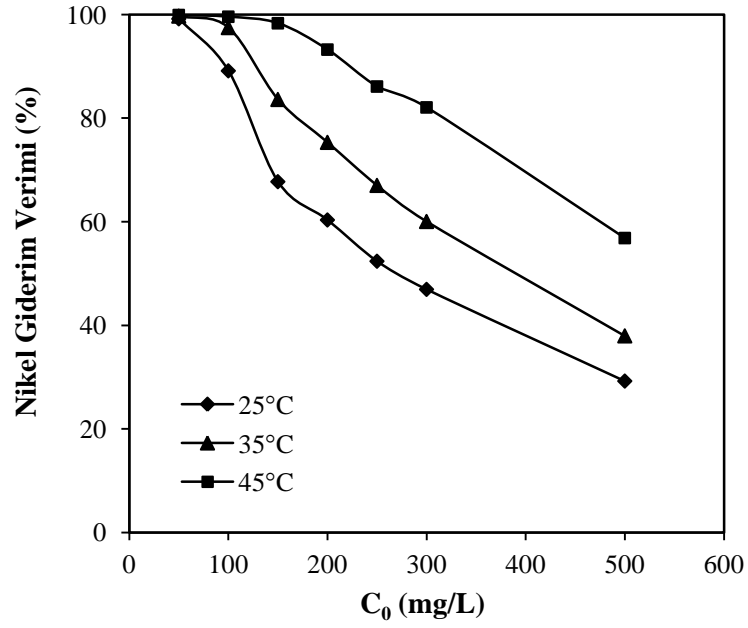
**Şekil 7.9.** Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda  $\alpha$ -sepiolitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.



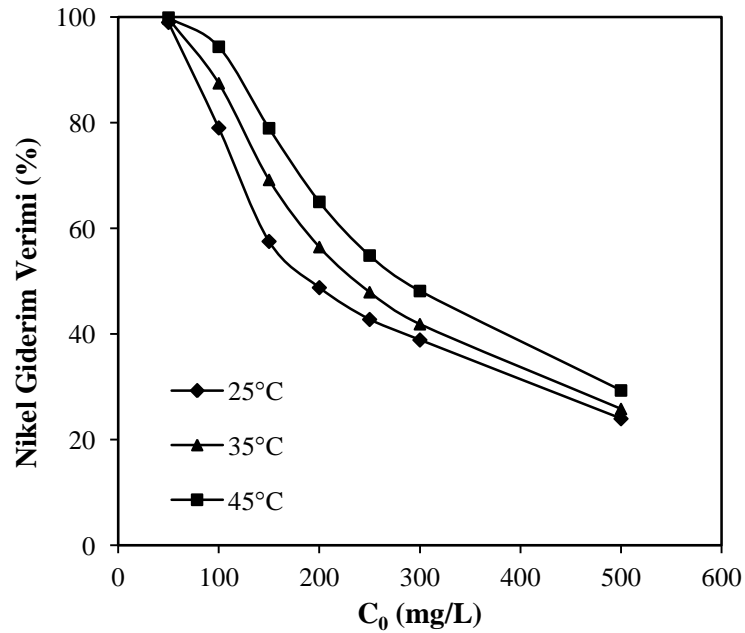
**Şekil 7.10.** Başlangıç çözelti derişiminin farklı sıcaklıklarda  $\beta$ -sepiolitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.

**Çizelge 7.7.** Başlangıç çözelti derişiminin  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit nikel giderim verimine etkisi (adsorban dozajı 0,6 g/50 mL, pH 6, temas süresi 24 saat)

Başlangıç Çözelti Derişimi (mg/L)	Nikel Giderim Verimi (%)					
	$\alpha$ -sepiolit			$\beta$ -sepiolit		
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
<b>50</b>	99,17	99,70	99,91	99,01	99,69	99,91
<b>100</b>	89,13	97,48	99,58	79,03	87,48	94,40
<b>150</b>	67,73	83,60	98,32	57,54	69,19	78,97
<b>200</b>	60,34	75,32	93,24	48,79	56,47	65,03
<b>250</b>	52,37	67,01	86,11	42,76	47,92	54,87
<b>300</b>	46,94	60,04	82,07	38,88	41,87	48,15
<b>500</b>	29,23	37,95	56,85	23,97	25,81	29,32



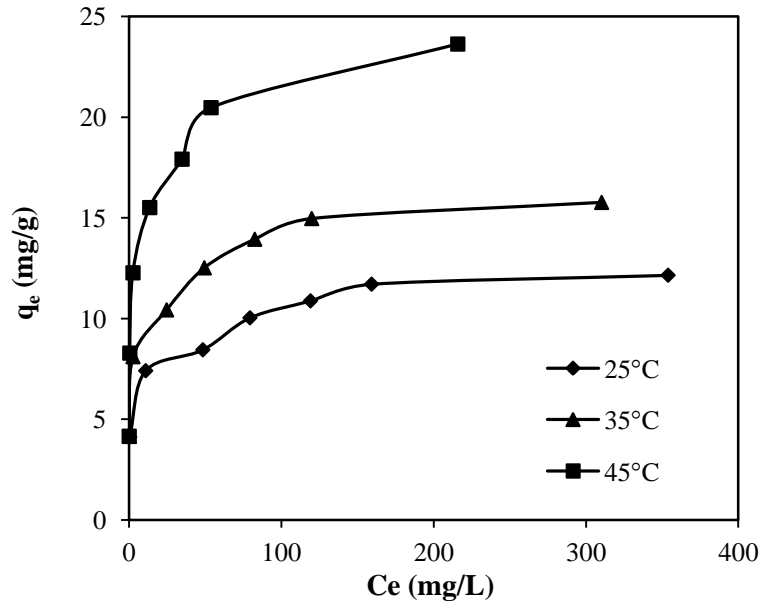
Şekil 7.11. Başlangıç çözelti derişiminin  $\alpha$ -sepiolitin nikel giderim verimine etkisi.



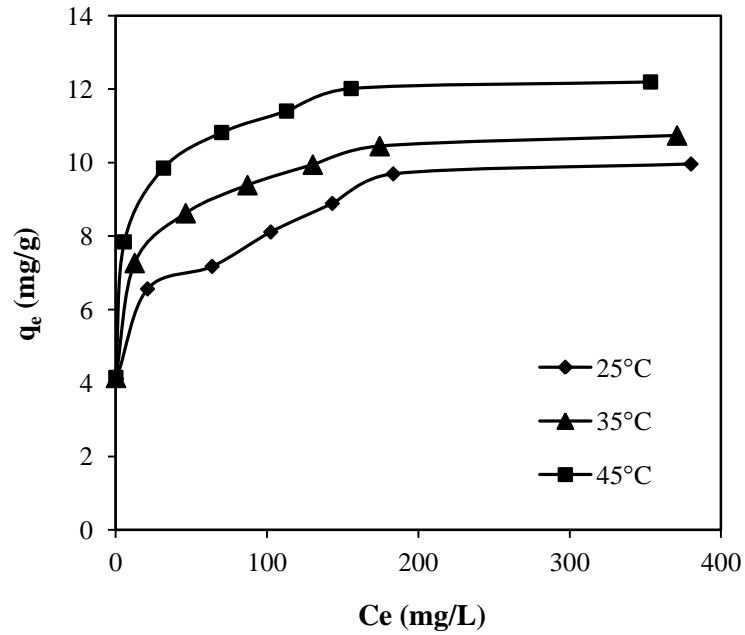
Şekil 7.12. Başlangıç çözelti derişiminin  $\beta$ -sepiolitin nikel giderim verimine etkisi.

Başlangıç çözelti derişimi arttıkça sepiolitin nikel iyonlarını tutma kapasitesinin arttığı, bu durumun sıcaklıkla da orantılı olduğu görüldü. Başlangıç derişimi ile adsorpsiyon kapasitesinin artmasının aksine nikel giderim veriminin düştüğü gözlemlendi. Bu durum nikel iyonunun bağlanacağı birim iyon başına düşen aktif merkez sayısının azalması ve yüksek derişimlerde adsorbanların doygun hale gelmesiyle açıklanabilir.

Ayrıca, Şekil 7.13 ve 7.14'te de farklı sıcaklıklarda  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitle nikel gideriminin adsorpsiyon denge izotermi verildi.



Şekil 7.13.  $\alpha$ -sepiolitin farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denge izotermi.



Şekil 7.14. β-sepiolit'in farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denge izotermi.

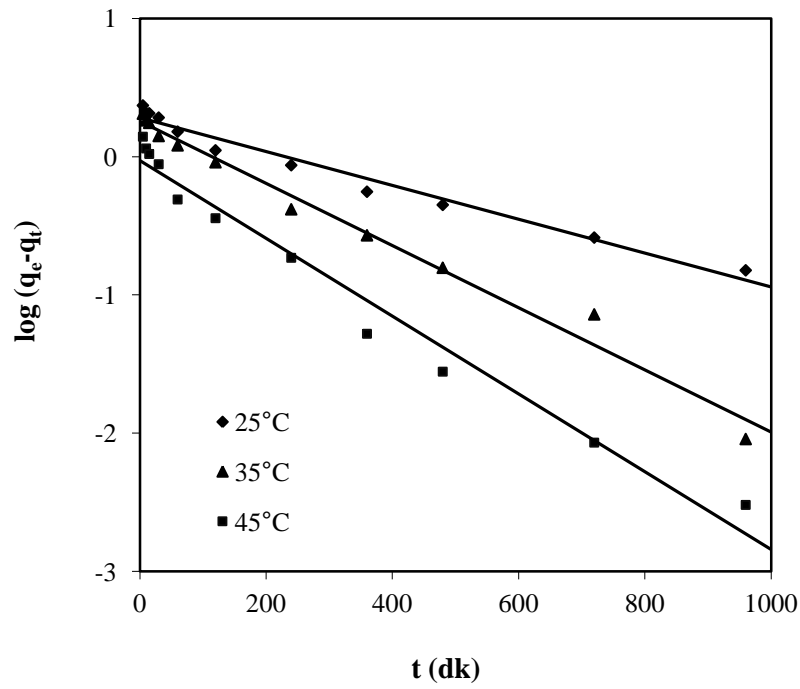
Şekil 7.13 ve 7.14'ten de görüldüğü gibi nikelin  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitle adsorpsiyonu sıcaklıkla artmaktadır. 500 mg/L nikel çözeltisi başlangıç derişiminde sıcaklığın 25°C'den 45°C'ye artmasıyla  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 12,15 mg/g'dan 23,63 mg/g'a ve 9,96 mg/g'dan 12,19 mg/g'a yükseldi.

## 7.6. Adsorpsiyon Kinetiği

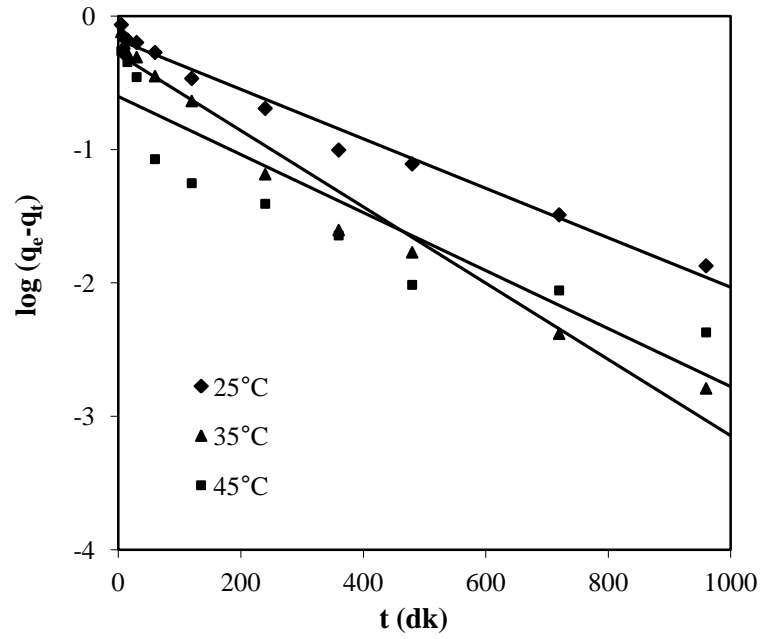
Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve tanecik içi difüzyon modelleri farklı temas sürelerinde elde edilen deneysel sonuçlara uygulandı. Dengeye gelme süresi 24 saat alınarak nikel adsorpsiyonu için en uygun kinetik model saptandı. Yalancı birinci derece kinetik modeline (Denklem 4.8) göre  $t$ 'ye karşı  $\log(q_e - q_t)$  değerleri grafiğe geçirildi ve eğimden  $k_1$  hız sabitleri ve kesim noktasından  $q_e$  dengede adsorpsiyon kapasiteleri belirlendi.  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 7.15 ve 7.16'da verildi.

Yalancı ikinci derece kinetik modeline (Denklem 4.11) göre  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  değerleri grafiğe geçirildi ve eğimden  $q_e$  dengede adsorpsiyon kapasiteleri ve kesim noktasından da  $k_2$  hız sabitleri saptandı.  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 7.17 ve 7.18'de verildi.

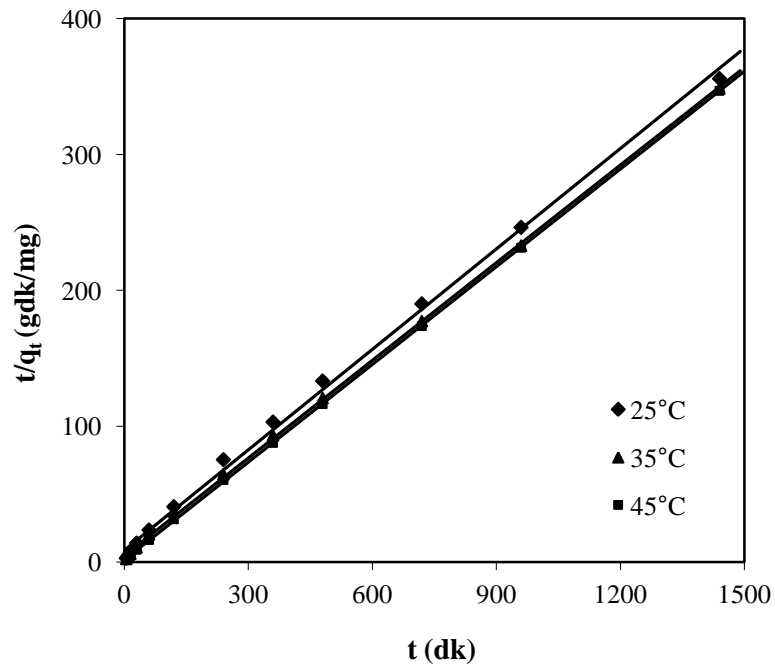
Tanecik içi difüzyon modeline (Denklem 4.12) göre  $t^{1/2}$ 'ye karşı  $q_t$  değerleri grafiğe geçirildi ve eğimden  $k_p$  hız sabitleri belirlendi.  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 7.19 ve 7.20'de gösterildi. Kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.8'de verildi.



Şekil 7.15.  $\alpha$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik eğrileri.

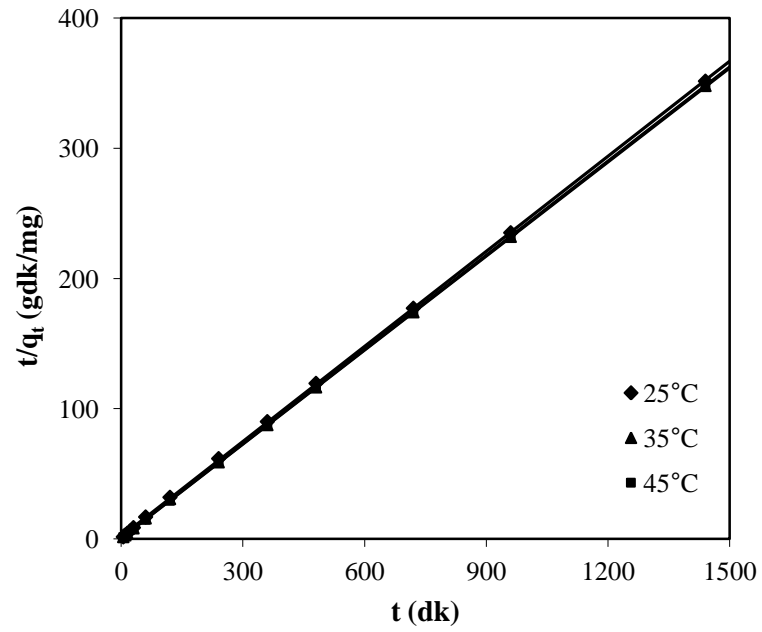


Şekil 7.16.  $\beta$ -sepiolitın nikel adsorpsiyonunun yalancı birinci derece kinetik eğrileri.

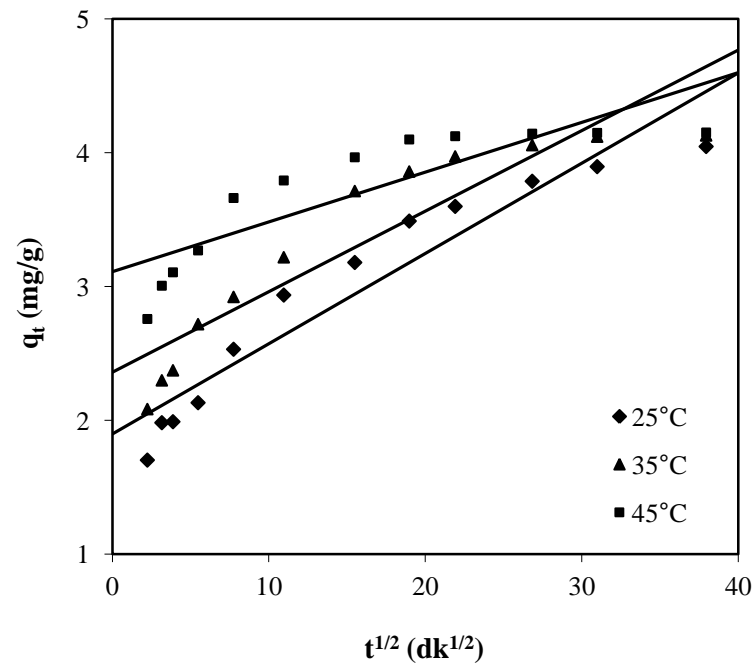


Şekil 7.17.  $\alpha$ -sepiolitın nikel adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik eğrileri.

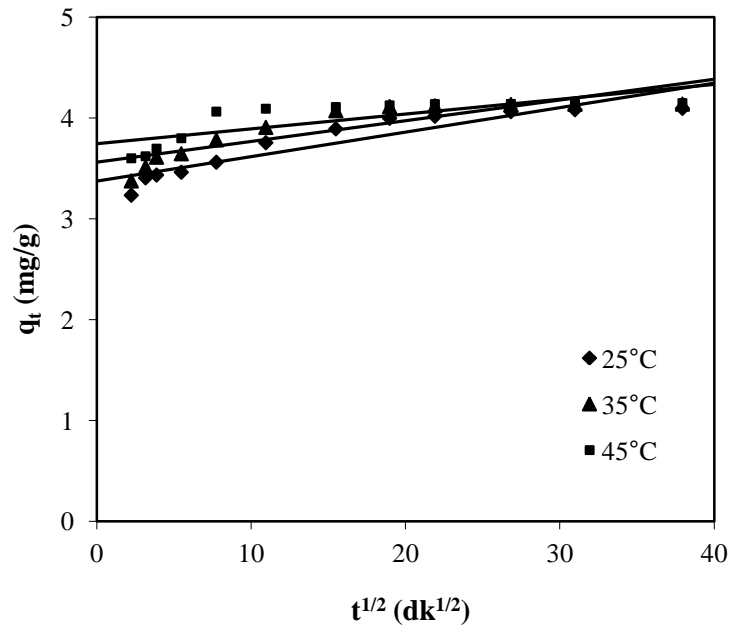




Şekil 7.18.  $\beta$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik eğrileri.



Şekil 7.19.  $\alpha$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon modeli.



Şekil 7.20.  $\beta$ -sepiolitın nikel adsorpsiyonunun tanecik içi difüzyon modeli.

Çizelge 7.8. Nikel iyonunun  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile adsorpsiyonunun kinetik modellerinin parametreleri

Adsorban Türü	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)	$R^2$	$k_p, 10^{-2}$ (mg/gdk <sup>1/2</sup> )	$R^2$
$\alpha$ sepiolit	25	4,05	1,91	2,76	0,9741	4,06	6,97	0,9977	6,74	0,9141
	35	4,13	1,80	5,07	0,9838	4,18	12,14	0,9996	6,02	0,8501
	45	4,15	0,94	6,45	0,9753	4,17	34,10	1,0000	3,71	0,7412
$\beta$ sepiolit	25	4,09	0,67	4,38	0,9831	4,11	34,84	0,9999	2,43	0,8538
	35	4,14	1,94	6,68	0,9716	4,15	66,22	1,0000	2,06	0,7622
	45	4,15	0,25	5,07	0,8285	4,15	131,42	1,0000	1,47	0,6170

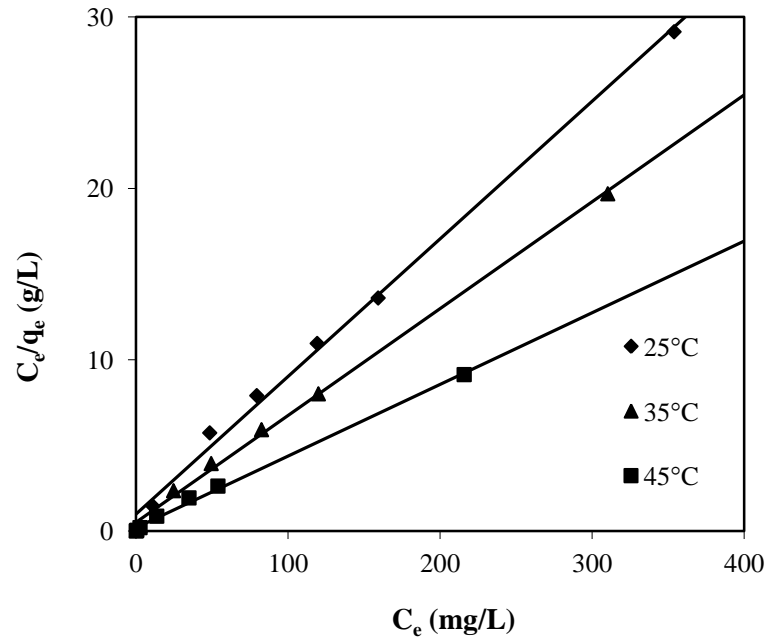
Üç kinetik modelin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında nikel adsorpsiyonunun her iki sepiolit için de yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyum sağladığı görülmektedir (Çizelge 7.8). Ayrıca bu modelde hesaplanan teorik adsorpsiyon kapasitesi değerleri ( $q_e$ ), deneysel olarak elde edilen değerlerle ( $q_{deney}$ ) uyumludur. Sıcaklık artışı ile hız sabitlerindeki artış adsorpsiyon sürecinin yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleştiğini gösterir.

### 7.7. İzoterm Modelleri

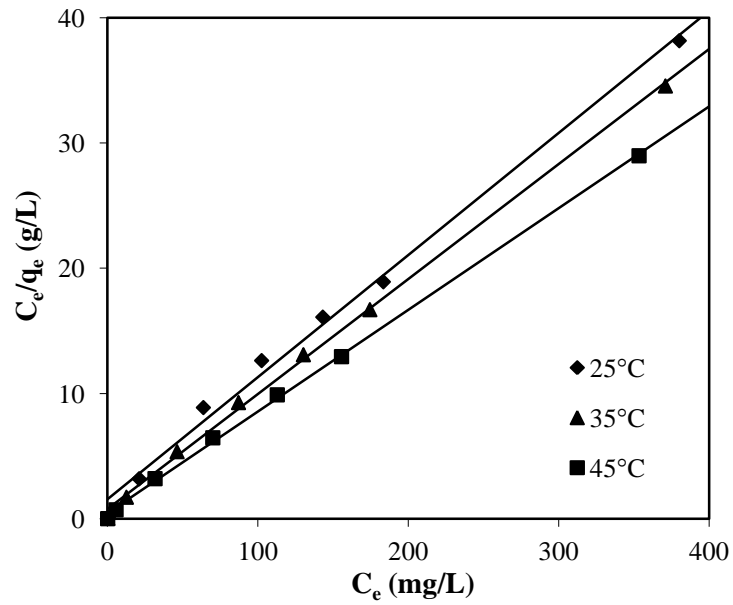
$\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile nikel iyonlarının adsorpsiyonu için elde edilen denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulandı.

Langmuir izoterm modeline (Denklem 4.3) göre  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$  değerleri grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktasından  $q_0$  ve  $b$  sabitleri saptandı.  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için elde edilen grafikler Şekil 7.21 ve 7.22'de verildi.

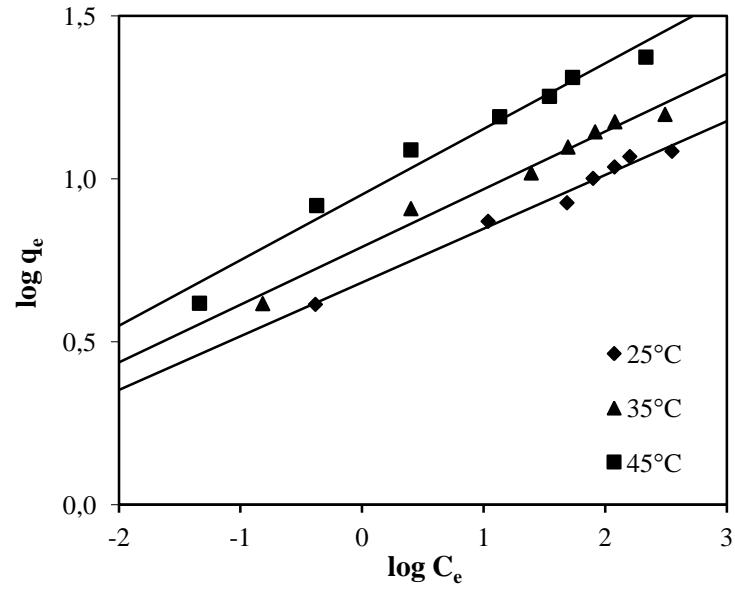
Freundlich izoterm modeline (Denklem 4.6) göre  $\log C_e$ 'ye karşı  $\log q_e$  değerleri grafiğe geçirilerek eğim ve kesim noktasından  $n$  ve  $K_f$  sabitleri belirlendi.  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için elde edilen grafikler Şekil 7.23 ve 7.24'te verildi. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.9'da verildi.



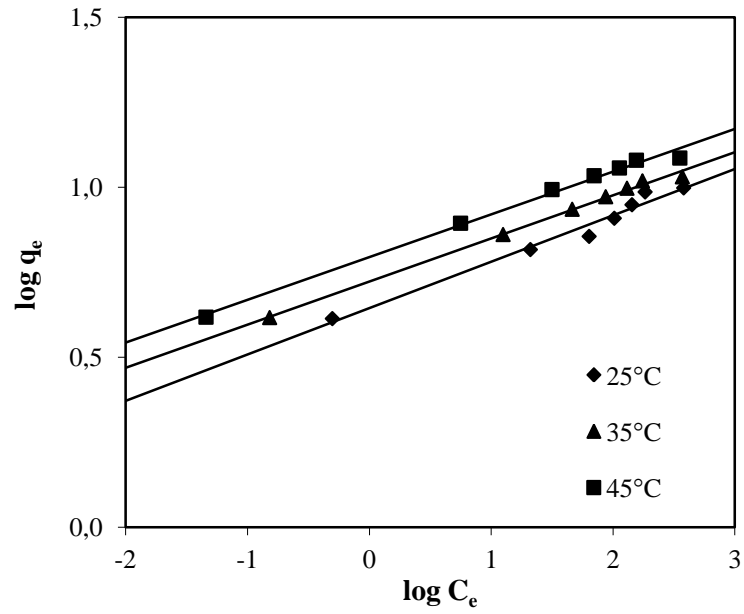
Şekil 7.21.  $\alpha$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeli.



Şekil 7.22.  $\beta$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunda Langmuir izoterm modeli.



Şekil 7.23.  $\alpha$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli.



Şekil 7.24.  $\beta$ -sepiolitin nikel adsorpsiyonunda Freundlich izoterm modeli.

**Çizelge 7.9.** Nikel iyonlarının  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile adsorpsiyonunun izoterm model sabitleri

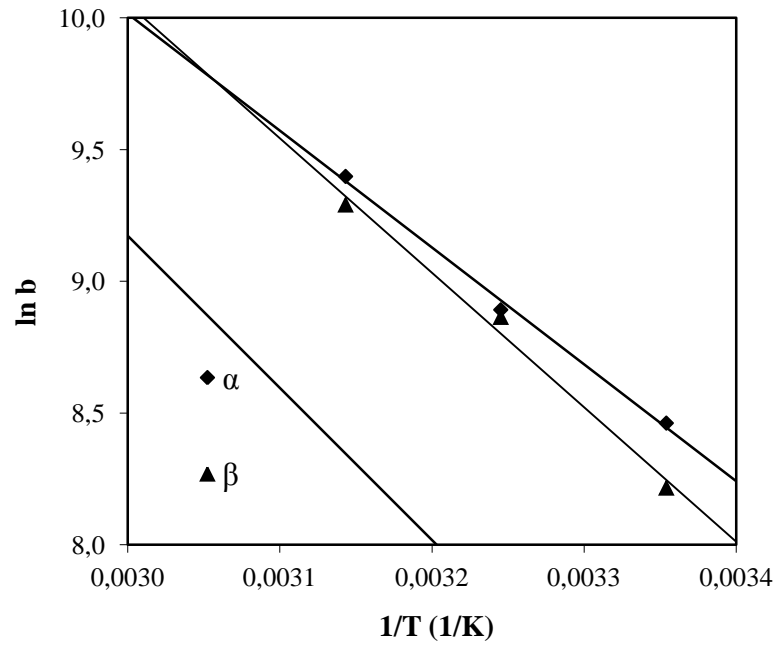
Adsorban Türü	T (°C)	Langmuir				Freundlich		
		$b, 10^{-2}$ (L/mg)	$q_0$ (mg/g)	$R_L$	$R^2$	n	$K_f$ (mg <sup>(1-1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> /g)	$R^2$
$\alpha$ -sepiolit	25	8,06	12,45	0,024-0,199	0,9960	6,06	4,81	0,9849
	35	12,39	16,03	0,016-0,139	0,9975	5,65	6,18	0,9799
	45	20,55	23,92	0,010-0,089	0,9967	4,97	8,95	0,9720
$\beta$ -sepiolit	25	6,30	10,26	0,031-0,241	0,9941	7,33	4,42	0,9746
	35	12,04	10,89	0,016-0,142	0,9986	7,88	5,28	0,9959
	45	18,44	12,33	0,011-0,098	0,9992	7,96	6,23	0,9928

Çizelge 7.9’da verilen izoterm modellerine ait sabitler ve korelasyon katsayıları  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile nikel iyonu adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu durum, adsorpsiyonun tek tabakalı kimyasal bir tutunma olduğunu ve homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir.  $\alpha$ -sepiolit için maksimum tek tabaka kapasiteleri 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklar için sırasıyla 12,45 mg/g, 16,03 mg/g ve 23,92 mg/g ve  $\beta$ -sepiolit için 10,26 mg/g, 10,89 mg/g ve 12,33 mg/g olarak bulundu. Denklem 4.4’e göre hesaplanan  $R_L$  değerlerinin 0-1 arasında olması izotermün uygun olduğuna işaret etmektedir.

### 7.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda farklı başlangıç çözelti derişimleri için gerçekleştirilen adsorpsiyon analizlerinde elde edilen deneysel verilerle adsorpsiyonun uygunluğu Langmuir izoterm modeli belirlendikten sonra her sıcaklık için elde edilen b değerleri termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanıldı.

Denklem (4.14)’ e göre  $1/T$ ’ye karşı  $\ln b$  değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 7.25) eğiminden standart entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), kesim noktasından standart entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) belirlendi. Serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) Denklem 4.13 kullanılarak hesaplandı. Termodinamik parametreler Çizelge 7.10’da verildi.



Şekil 7.25.  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile nikel adsorpsiyonu için  $1/T$ - $\ln b$  eğrisi.

Çizelge 7.10.  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile nikel adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

Adsorban Türü	$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (J/molK)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)		
			25°C	35°C	45°C
$\alpha$ -sepiolit	36,88	193,90	-20,98	-22,78	-24,86
$\beta$ -sepiolit	42,46	210,95	-20,36	-22,71	-24,57

Gibbs serbest enerji değişiminin her üç sıcaklık için negatif değere sahip olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin göstergesidir.  $\Delta G^{\circ}$  değerinin artan sıcaklıkla daha büyük negatif değerde olması, sepiolit nikel iyonuna artan ilgisinin sıcaklıkla arttığını gösterir.  $\Delta H^{\circ}$ 'ın pozitif değeri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu,  $\Delta S^{\circ}$ 'ın pozitif değeri ise katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını ifade

eder. Düzensizlikteki artış adsorplanan madde ile adsorban maddede meydana gelen bazı yapısal değişiklikleri göstermektedir.

### 7.9. Desorpsiyon Çalışması

Saf su ve 0,10 M, 0,25 M, 0,50 M HCl çözeltileri kullanılarak  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitin adsorplamış olduğu nikel iyonlarının desorpsiyonu için yapılan çalışma sonuçları Çizelge 7.11’de verildi.

**Çizelge 7.11.** Saf su ve farklı derişimlerdeki HCl çözeltileriyle  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitin nikel iyonu desorpsiyon verimleri

Adsorban Türü	$q_e$ (mg/g)	Desorpsiyon Verimi (%)			
		Saf su	0,10 M HCl	0,25 M HCl	0,50 M HCl
$\alpha$ -sepiolit	12,15	0,16	54,75	59,74	65,20
$\beta$ -sepiolit	9,96	0,26	21,65	44,33	70,57

Çizelge 7.11’den, saf su ile  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitin adsorplamış olduğu nikel iyonlarının çok azının geri alınabildiği görülmektedir. Bu nedenle saf suyun desorpsiyon için uygun olmadığı söylenebilir.  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için hidroklorik asit derişiminin artmasıyla nikel iyonu desorpsiyon veriminin arttığı ve 0,50 M HCl için sırasıyla % 65,20 ve % 70,57 oranlarına ulaştığı görülmektedir. Bu sonuç, desorpsiyon için 0,50 M HCl çözeltisinin kullanılmasının daha uygun olacağını göstermektedir.



## BÖLÜM 8

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sulu çözeltilerden nikel iyonunun giderilmesinde  $\alpha$ -sepiolit artıkları ve  $\beta$ -sepiolit adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile kesikli adsorpsiyon uygulandı. Öncelikle ısı ve asit aktivasyonunun sepiolitlerin nikel adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkileri incelendi ve aktivasyon işlemlerinin sepiolitler üzerinde nikel adsorpsiyonu açısından olumlu bir etkisinin olmadığı gözlemlendi. Doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile nikel iyonu adsorpsiyonuna adsorban dozajı, pH, temas süresi, başlangıç çözelti derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri araştırıldı.

En uygun adsorban dozajı 50 mL nikel çözeltisinde 0,6 g sepiolit ve en uygun pH değeri 6 olarak belirlendi. Adsorpsiyon dengesine  $\alpha$ -sepiolit için 480 dakikada,  $\beta$ -sepiolit için ise 360 dakikada ulaşıldı.

Doğal  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit ile nikel iyonu adsorpsiyonu için elde edilen denge verilerinin Langmuir izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu bulundu. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için sırasıyla 45°C sıcaklıkta 23,92 mg/g ve 12,33 mg/g olarak belirlendi.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları adsorpsiyon sürecinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğunu gösterdi.

Adsorpsiyon termodinamiği incelemeleri ile, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden, endotermik olarak gerçekleştiği ve düzensizliğin arttığı saptandı.

0,5 M HCl çözeltisi ile  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolit için sırasıyla % 65,20 ve % 70,57 desorpsiyon verimleri elde edildi.

Sonuç olarak bu çalışmada, lületaşı sanatkarlarının lületaşını işlemleri sırasında oluşan ve herhangi bir şekilde kullanılmayan  $\alpha$ -sepiolit artıklarının ve ekonomik değeri düşük olan  $\beta$ -sepiolitın sulu çözeltilerden nikel iyonunun giderilmesinde adsorban olarak değerlendirilebileceği ve bu şekilde ekonomiye katkı sağlanabileceği saptandı. Bundan sonraki çalışmalarda  $\alpha$  ve  $\beta$ -sepiolitın diğer ağır metallerin gideriminde kullanılabilirliği araştırılabilir.

## 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*, 79, 1-2, 117-131.
- Akçin, N., 2004, Su matrikslerinde ağır metal zenginleştirilmesinde yeni bir metod geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 63 s.
- 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.
- Akmil, C., 1999, Yüzey aktif madde dispersiyonlarının aktif karbon adsorpsiyonu ile desteklenmiş çapraz akış mikrofiltrasyonu, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akyüz, S., Akyüz, T. ve Davies, J.C., 1991, Bipridin molekülünün lületaşı tarafından yüzeysel soğurulmasının Fourier Transform Kırmızı-Altı ve Laser-Raman spektroskopileri ile incelenmesi, V. Ulusal Kil Sempozyumu, 16-20 Eylül, Anadolu Ü., Eskişehir, 247-256.
- Alvarez, A., 1984, Sepiolite: properties and uses, in:A.Singer and E. Galan, Palygorskite-sepiolite, Occurrences,Genesis and Uses, Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam, 37, 253-287.
- Anonim, 2001, Mika, zeolit, lületaşı, Devlet Planlama Teşkilatı VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II (Mika, Zeolit, Lületaşı) Çalışma Grubu Raporu, No:2619-ÖİK:630.
- Anonim, 2004, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004, Resmi Gazete, Sayı 25687.
- Anonim, 2005, Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Orman Bakanlığı, 26/11/2005, 76/464/AB.
- Anonim, 2012, TMMOB, Nikel Raporu, 52 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Arık, H., Kadir, S. ve Sarıtaş, S., 1996, Kahverengi sepiyolit in sıcaklığa bağlı olarak dönüşümlerinin ve refrakterik özelliğinin araştırılması, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 20, (4), 233-244.
- Arslan, F., Özdemir, O. and Çelik, M.S. 1999, Adsorption of long-chain benzenesulfonates onto sepiolite, 3rd Industrial Raw Materials Symposium, 114-123.
- Aydın, M.E., Senar, Ö. ve Sarı, S., 2004, Ağır metallerin doğal killerle uzaklaştırılması, 1. Ulusal Çevre Kongresi, 13-15 Ekim, 1-7.
- Aydiner, C., 2006, Hibrit mikrofiltrasyon teknolojisi ile sulu ortamdan nikel giderimi, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 173 s.
- AWWA (American Water Works Association), 1989, Membrane desalting technologies, Journal of AWWA, 81(11), 30-37.
- Bağ, H., Türker, A.R. and 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.
- Balcı, S., 2004, Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite: analysis of equilibrium data with several isotherms, Water Research, 38 (5), 1129-1138.
- Banerjee, S.S., Jayaram, R.V. and Joshi, M.V., 2003. Removal of nickel (II) and zinc (II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash, Sep. Sci. Technol., 38(5), 1015-1032.
- Barrera, A., Muramatsu, K., Viveros, T., Gomez, S., Montoya, J.A., Del Angel, P., Perez, G. and Campa-Molina, J., 2009, Influence of the type of sepiolite on the modification of the pore-size distribution in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports, Applied Clay Science, 42, 415-421.
- Bayar, D., 2001, Sulu çözeltilerden adsorpsiyonla bor giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 99 s.
- Bayrak, E.H., 2006, Adsorpsiyon ile renk ve ağır metal giderimi ve biyolojik yöntemler, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Berkan, P., 2010, Sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle Cr(III)'ün giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 90s.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Bhattacharyya, K.G. and Sharma, A., 2005, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dye and Pigments*, 65, 51- 59.
- Brauner, K. and Preisinger, A., 1956, Structur und entstehung des sepioliths, *Tschermaks Miner Petrog. Mitt.*, 6, 120-140.
- Brigatti, M.F., Medici, L. and Poppi, L., 1996, Sepiolite and industrial waste-water purification: removal of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions, *Applied Clay Science*, 11(1),43-54.
- Can, G., 1992, Dünya'da ve Türkiye'de Sepiolitik Kil, MTA Fizibilite Etüdüleri Dairesi, Ankara, 1- 8.
- Chambers, C.P.C., 1959, Some industrial applications of the clay mineral sepiolite, *Silicates Inds.*, 181 -189.
- Chen G.C., He Z.L., Stoffella P.J., Yang X.E., Yu S., Yang J.Y. and 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.
- Cutler, P., 1998, Nickel, nickel everywhere, Nickel Development Institute Reprint Series No. 14048 reprinted from *Materials World*.
- Çetin, B., 2006, Bakır ve nikel iyonlarının hibrit iyon değişimi-elektrodiyaliz süreciyle giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 104 s.
- Çetişli, H., 1988, Eskişehir sepiolitinin yüzey asit-baz özelliklerinin geçiş metal katyonlarını adsorplama kapasitesinin araştırılması, Tübitak Proje No: 704, 78 s.
- Çetişli, H., 1989, The surface acid-base properties of Eskişehir sepiolite, *The Journal of TUBITAK Doğa TU Engineering and Environmental*, 13(2), 213-227.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., Bilgili, S.M., Demir, A., Varank, G. ve Akkaya, E., 2008, Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi , Çesko 2008 bildirileri, 156 s.
- Çokadar, H., İleri, R., Ateş ve 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, 4<sup>th</sup> 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, 76 s.
- Demirci, Ş., Erdoğan, B. ve Akay, M.Y., 1995, Bentonit ve sepiyolitın şeker çözeltileri ile etkileşimi, VII. Ulusal Kil Sempozyumu, 27-30 Eylül, Ankara, 331-340.
- Denkhaus, E. and Salnikow, K., 2002, Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity, Critical Reviews in Oncology/Hematology, 42, 35-56.
- Dikmen, S., 2007, HDTMA-Zeolitın hazırlanması ve sulu çözeltilen nitrat adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 130 s.
- Doğan, M., Turan, P., Turhan, Y., Alkan, M., Namli, H. and Demirbaş, Ö., 2008, Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption, Desalination, 230, 248-268.
- 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) 57A, 385-470.
- Galan, E., 1996, Properties and applications of palygorskite - sepiolite clays, Clay Minerals, 31,(4), 443-453.
- Gonzalez, J.C., Molina-Sabio, M. and Rodríguez-Reinoso, F., 2001, Sepiolite-based adsorbents as humidity controller, Applied Clay Science, 20 (3), 111-118.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, Adsorption Surface Area and Porosity (2nd ed.). London: Academic Press, 303 p.
- Grim, R. E., 1968, Clay Mineralogy (2nd ed.), New York, McGraw-Hill, 596 p.
- Gül, R., 1992, Adsorpsiyonla kirleticilerin uzaklaştırılması, DSİ Teknik Bülteni, Sayı:75, 53-58.
- Gül, T., 2001, Tekstil sanayi atıksularının arıtılması üzerine bir araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Gültekin, A., Aktaş, Y. ve İbar, H., 2009, Bentonit üzerine kobalt ve nikelin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu, Trakya Üniversitesi J. Sci., 10(2), 173-177.
- Gürbüz, M.G., 2006, Bakır(II) ve Nikel(II) iyonlarının 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., Aerivos, A. and Vermeules, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5, 212-213.
- Hasan, S., Hashim, M.A. and Sen Gupta, B., 2000, Adsorption of Ni(SO<sub>4</sub>) on Malaysian rubber-wood ash, Bioresource Technology, 72, 153-158.
- 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.
- Ho, Y.S. and MacKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption proses, Proses Biochemistry, 34, 451-465.
- İRKEÇ, T., 1991, Bolu-Kıbrısçık sepiolitinin mineralojik ve kimyasal özellikleri ve Eskişehir-Sivrihisar sedimanter sepioliti ile karşılaştırılması, V. Ulusal Kil Sempozyumu, 16-20 Eylül, Anadolu Ü., Eskişehir, 3-17.
- İRKEÇ, T., 1993, Sepiyolit kullanım alanları ve MTA-GİRİN ortak araştırma projesinin sonuçları, Ankara, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 5-6, 32-37.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- İrkeç, T., 1995, Regresyondaki Türkiye madencilik sektörü için yeni bir umut: Sepiolit, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara.
- Jones, B.F. and Galan, E., 1988, Sepiolite and Polygorskite, Mineralogical Soc.19, 375 p.
- Kadirvelu, K., Senthilkumar, P., Thamaraiselvi, K. and Subburam, V., 2002, Activated carbon prepared from biomass as adsorbent: elimination of Ni(II) from aqueous solution, Bioresource Technology, 81(1), 87-90.
- Kara, M., 1999, Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 247 s.
- Kara, M., Yüzer, H., Sabah, E. and Çelik, M.S., 2003, Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, Wat. Res., 37 (1), 224-232.
- 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. and 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. ve 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.
- Keskinler, B., Yıldız, E., Erhan, E., Doğru, M., Bayhan, Y.K. and Akay, G., 2004, Crossflow microfiltration of low concentration-nonliving yeast suspensions, J. Membrane Sci., 233(1-2), 59-69.
- Kılıç, M., 2004, Kurşun(II) ve Cıva (II) iyonlarının biyokütle üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 156s.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kıpçak, İ., 1999, Asidik ortamda sepiolitten magnezyumun çözündürülme reaksiyonunun kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 76s.
- Kilislioğlu, A. and Aras, G., 2010, Adsorption of uranium from aqueous solution on heat and acid treated sepiolites, *Applied Radiation and Isotopes*, 68 (10), 2016-2019.
- Kumbur, H., Özsoy, H. D., Özer, Z., Demiray, H. ve 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.
- Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Jovanovic, D., Milonjic, S., Janackovic, D. and Petrovic, R., 2007, Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions onto natural and acid-activated sepiolites, *Applied Clay Science*, 37 (1-2), 47-57.
- Murat, S., 2007, Aktif karbon ile sulu çözeltilerden nikel gideriminde kolon çalışmaları , Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 56s.
- Nagy, B. and Bradley, W.F., 1955, The structural schema of sepiolite, *Am.Mineral*, 40, 885-892.
- Noll, K.E., Gounaris, V. and Hou, W., 1992, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Lewis Publishers, 347 s.
- Özdemir, M. and Kıpçak, İ., 2004, Dissolution kinetics of sepiolite in hydrochloric acid and nitric acid, *Clays and Clay Minerals*, 52(6), 714-720.
- Özdemir, O., Çınar, M., Sabah, E., Arslan, F. and Çelik, M.S., 2007, Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 625-632.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özer, A. ve 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,
- Öztürk, N. and Köse, T.E., 2008, A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powdered activated carbon, *Desalination*, 223, 174–179.
- Pivato, P., Goi, D., Pasinato, M., Dolcetti, G. and Gastaldello, A., 1999, Preliminary results of a study of AOX and the removal of heavy metals from landfill leachate by means of multistage treatment, *Plants and Reverse Osmosis, International Specialized Conference on Membrane Technology in Environmental Management*, Tokyo, Japan, 428–431.
- Rao, M., Parwate, A.V. and Bhole, A.G., 2002, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solution using bagasse and fly ash, *Waste Management*, 22, 821–830.
- Reed, B.A., 2001, Removal of heavy metals by activated carbon in environmental separation of heavy metals—engineering processes, Ed. Sen Gupta, A.K., Technomic Publishing Inc., Pittsburgh, PA., 205–261.
- Sabah, E. ve Çelik, M.S., 1999, Sepiyolit özellikleri ve kullanım alanları, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Ed. H. Köse, V. Arslan ve M. Tanrıverdi, İzmir, 132-146.
- Sabah, E. ve Çelik, M.S., 2006, Atık sulardaki kirleticilerin sepiyolit ile uzaklaştırılması, *Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi Kibited* 1(1), 55–72.
- Sağlam, H., Sabah, E., Kara, M. and Çelik, M.S., 1997, Uptake of cationic surfactants by clay absorbent: sepiolite, 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, Buenos Aires, Argentina, 277-280.
- Sarıiz, K. ve Nuhoglu, İ., 1992, Eskişehir, Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 636, 338-343.
- Sarıkaya, Y., 2004, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 1149 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Serratos, J.M., 1979, Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite), *Development Sedimentol*, 27, 99-109.
- Siegel, F.R., 2002, *Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals*, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Slejko, F.L., 1985, *Adsorption technology*, Newyork, Marcel Dekker, 214 p.
- Smith, J.M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill International Book, London.
- Şencan, S., 2001, Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 176 s.
- Taşkaya, B., 2004, Çevre ve çevre sorunları, TEAE-Bakış, 5, 1-8 s.
- Tekin, N., Dinçer, A., Demirbaş, Ö. and Alkan, M., 2006, Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 134 (1-3), 211-219.
- Treybal, R.E., 1981, *Mass Transfer Operations*, Third Edition, Mc Graw Hill Book Company Ltd., Tokyo, 784 p.
- Tsai W.T., Chang Y.M., Lai C.W. and Lo C.C., 2005, Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth, *Applied Clay Science*, 29, 149-154.
- Turan, M., Mart, U., Yüksel, B. and Çelik, M.S., 2005, Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite, *Chemosphere* 60, 1487–1492.
- Türkman, A., Aslan, Ş. and Ege, İ., 2001, Lead removal from wastewater by natural zeolites, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2, 13-19.
- Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I., Adebawale, K.O. and Ofomaja, A.E., 2007, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions by tripolyphosphate-impregnated kaolinite clay, *Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng. Aspects*, 292, 202-211.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Volyutsky, S., 1978, Colloid Chemistry, Mir Publishing, Moscow, 560 p.
- Wang, F., Liang, J., Tang, Q., Meng, J., Wu, Z. and Li, G., 2006, Microstructure of sepiolite and its adsorbing properties to dodecanol, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16 (1), 406-410.
- Weber, T.W. and Chakravorti, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, J. Am. Inst. Chem. Eng., 20, 228-238.
- Winston, W.S. and Sirkar, K.K., 1992, Membrane Handbook, Chapman & Hall, New York.
- Yariv, S., Cross, H. and Michaelian, K.H., 2002, Structure and surface acidity of clay minerals in organo-clay complexes and interactions, New York Basel: Marcel Dekker, Inc. ,1-38.
- Yeniyol, M., 1992, Yenidoğan (Sivrihisar) sepiyolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu, MTA Dergisi 114,71-84.
- Yerlikaya, E., 2008, Atık sulardan nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 56 s.
- Yıldız, E., 1995, Çapraz akış ultrafiltrasyon tekniği ile içme sularından nitrit ve nitrat uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 56 s.
- Yıldız, N., 2010, Demir Cevheri, Ertem Basım Yayın Dağıtım Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti., Ankara.
- Yörükoğulları, E., 1997, Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 58 s.
- Yue, Y.Q., Li, Q., Gao, B. Y. and Wang, Y., 2007, Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite, Separation and Purification Technology, 54, 279-290.
- Yüzer, H., Kara, M. ve Çelik, M.S., 2001, Atık sulardaki nikel iyonlarının sepiyolit ile uzaklaştırılması, Türkiye 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi-TIJMAKS.