

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKONUN BENTONİT İLE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ezel URAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKONUN BENTONİT İLE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ezel URAZ
(506121012)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülhayat NASUN SAYGILI

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121012 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ezel URAZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ÇİNKONUN BENTONİT İLE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gülhayat NASUN SAYGILI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Özgül TAŞPINAR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **20 Mayıs 2015**

Canım aileme,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince önerileri ile beni yönlendiren ve bana güvenen, hatalarımı hoşgörüyle karşılayan, kıymetli zamanını ayırıp yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini benimle her zaman paylaşan, bu projeyi benim için verimli ve keyifli bir deneyime dönüştüren ve bana çalışmam için gerekli imkanları sağlayarak desteğini ve iyi niyetini esirgemeyen tez danışmanım, Prof. Dr. Gülhayat NASÜN SAYGILI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen ve bundan sonra da esirgemeyeceklerini bildiğim canım aileme karşı her daim minnettarım.

Tezimizi yaparken desteklerini ve ilgilerini eksik etmeyen tüm güzel insanlara teşekkür ederim.

Mayıs 2015

Ezel URAZ
Kimya Mühendisliği

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KİLLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Killer	3
2.2 Killerin Mineralojik Özellikleri.....	4
2.3 Kil Mineralleri Çeşitleri	6
2.3.1 Kaolinit	6
2.3.2 Montmorillonit	6
2.3.3 İllit	8
2.3.4 Halloysit	8
2.3.5 Vermikülit	8
2.3.6 Klorit	9
2.4 Isının Kil Mineralleri Üzerine Etkisi.....	9
2.5 Kil Minerallerinde Bulunan Su Türleri	10
2.6 Katyon Değişirme Kapasiteleri	11
2.7 Kil Minerallerinin Şişmesi	12
2.8 Modifiye Kil Çeşitleri.....	13
2.8.1 İyon değiştirilmiş (yüklenmiş) killer.....	13
2.8.2 Asitle aktifleştirilmiş killer.....	14
2.8.3 Desteklenmiş (Sütunlanmış) killer	16
2.9 Endüstriyel Killerin Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması	18
2.9.1 Kaolinler	18
2.9.2 Bağlanma killeri	19
2.9.3 Halloysit türü kil grubu	19
2.9.4 Şamot killeri (Ateş Kili)	19
2.9.5 Bentonit	20
2.9.6 Yıkama kili (Fuller toprağı)	20
2.9.7 Diğer killer (Adi killer, şistler).....	20
3. BENTONİTİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	21
3.1 Bentonit	21
3.1.1 Bentonitin şişme özelliğı	22
3.1.2 Tiksotropi	22
3.1.3 Viskozite	22
3.1.4 Çamur pastası yapabilme özelliğı	22

3.1.5 Elektriksel özelliği.....	22
3.2 Bentonitin Kullanım Alanları	23
3.3 Dünya ve Türkiye’deki Bentonit Rezervleri	25
4. SU KİRLİLİĞİ VE ATIK SULAR.....	27
4.1 Su ve Su Kirliliği.....	27
4.2 Su Kirliliği Kaynakları	27
4.3 Atık Sular ve Genel Özellikleri	29
5. ÇİNKO ÖZELLİKLERİ, KULLANIM ALANLARI, KİRLİLİĞİ VE ARITIMI.....	31
5.1 Çinkonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	31
5.1.1 Çinkonun fiziksel özellikleri	31
5.1.2 Çinkonun kimyasal özellikleri	32
5.2 Çinko Rezervleri.....	34
5.2.1 Dünyadaki mevcut durum	34
5.2.2 Türkiye’deki mevcut durum.....	36
5.3 Çinko Üretimi.....	38
5.3.1 Çinko ürünleri	41
5.3.2 Çinko üretiminde geri kazanımın önemi	42
5.4 Çinkonun Sanayideki Önemi ve Kullanım Alanları.....	43
5.5 Çinkonun İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri	44
5.6 Atık Sullardaki Çinko Metal İyonlarının Giderme Yöntemleri.....	45
5.6.1 İyon değiştirme yöntemi.....	45
5.6.2 Kimyasal çöktürme yöntemi	46
5.6.3 Membran prosesleri.....	46
5.6.4 Biyolojik sistemler	47
5.6.5 Adsorpsiyon	47
6. ADSORPSİYON.....	49
6.1 Adsorpsiyon Teorisi	49
6.2 Adsorpsiyon Türleri.....	51
6.2.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	51
6.2.2 Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	51
6.2.3 Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)	53
6.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	54
6.3.1 pH’ın etkisi.....	55
6.3.2 Metal iyonunun rolü	55
6.3.3 İşlem sıcaklığının etkisi.....	55
6.3.4 Temas süresi.....	56
6.3.5 Katı adsorbanın türü ve miktarı.....	56
6.4 Adsorplayıcı katılar ve özellikleri	56
6.5 Adsorpsiyon Kinetiği.....	58
6.5.1 Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği	58
6.5.2 Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	58
6.6 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	58
6.7 Adsorpsiyon Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Çinko İyonlarının Giderilmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar	60
6.8 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	62
6.8.1 Langmuir izoterm modeli.....	63
6.8.2 Freundlich izoterm modeli	64
6.8.3 BET (Brauner- Emmet -Teller) izoterm modeli.....	65
6.8.4 Gibbs adsorpsiyon modeli	65

6.8.5 Temkin izoterm modeli	66
6.8.6 Fowler izoterm mdeli	66
6.8.7 Harkins Jura izoterm modeli	67
6.8.8 Polonyi izoterm modeli	67
6.8.9 Dubinin-Radushkevich-Kagener izoterm m odeli.....	67
6.8.10 Kiselev izoterm modeli	68
7. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	71
7.1 Materyal ve Metod	71
7.1.1 Çalışma kullanılan malzemeler ve cihazlar	71
7.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metod	72
7.2 Çalışmada Kullanılan Ca-Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Analizi	72
7.3 Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	73
7.3.1 Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna ortam pH'ının etkisi	73
7.3.2 Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna farklı bentonit miktarlarının etkisi	76
7.3.3 Zn^{+2} iyonunun bentonit ile zamana bağlı adsorpsiyonu	78
7.3.4 Farklı Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonlarıyla adsorpsiyon	83
7.3.5 Bentonit ile Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyon izoterm modellerinin türetilmesi	85
7.3.6 Bentonitin asit ile modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi	88
7.3.6.1 Bentonitin HNO_3 ile modifikasyonu	88
7.3.6.2 Bentonitin H_2SO_4 ile modifikasyonu	89
7.3.7 Ham bentonit ve asit modifiye bentonitlerin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin karşılaştırması.....	90
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	99
8.1 Sonuçlar	99
8.2 Öneriler	100
KAYNAKLAR.....	101
EKLER	107
ÖZGEÇMİŞ.....	111

KISALTMALAR

IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
EPA	: Environmental Protection Agency
WHO	: World of Health Organization
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
ILZSG	: International Lead and Zinc Study Group

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli kil minerallerinin formülleri.....	6
Çizelge 2.2 : Sütunlanmış killerin özellikleri	17
Çizelge 3.1 : Dünya bentonit rezervleri (milyon ton).....	25
Çizelge 3.2 : Türkiye bentonit yatakları	26
Çizelge 4.1: Atık sulara metal bırakan temel endüstriyel sektörler.....	29
Çizelge 5.1: Çinkonun önemli fiziksel özellikleri	32
Çizelge 5.2 : Dünya çinko rezervleri	35
Çizelge 5.3 : Dünyada çinko üretimi.	40
Çizelge 5.4 : Çinko hurdalarının kullanımdaki payı.....	42
Çizelge 5.5 : Çinko içeren ürünlerin tipik geri dönüşüm süreleri.....	43
Çizelge 5.6 : İçme suları başta olmak üzere sulardaki çinko standartları.....	44
Çizelge 6.1 : Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	53
Çizelge 6.2 : Gözenek çeşitlerine göre adsorpsiyon izoterm şekilleri.....	59
Çizelge 7.1 : Ca-Bentonitin fiziksel özellikleri.	73
Çizelge 7.2 : Ca-Bentonit yüzde kimyasal bileşimi	73
Çizelge 7.3 : pH'ın Zn ⁺² adsorpsiyonuna etkisi.	74
Çizelge 7.4 : Farklı miktardaki bentonit adsorbanlarıyla Zn ⁺² iyonu.	76
Çizelge 7.5 : Bentonitin zamana bağlı Zn ⁺² adsorpsiyonu.....	78
Çizelge 7.6 : Bentonitle farklı Zn ⁺² başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon.....	83
Çizelge 7.7 : Bentonitin Zn ⁺² iyon adsorpsiyonuna ait izoterm katsayıları	86
Çizelge 7.8 : Asit modifiye ve ham bentonitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi	90
Çizelge 7.9 : Ham bentonit ve asit modifiye bentonitlerin spesifik yüzey alanları. ..	91

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bir tetrahedron ve silika tabakası.	5
Şekil 2.2 : Bir oktahedron ve alümina tabakası.	5
Şekil 2.3 : Montmorillonit kil minerali örneği.	7
Şekil 2.4 : Montmorillonitin kristal yapısı.	7
Şekil 2.5 : Sıcaklık artışı ile asitlik değişimi.	10
Şekil 2.6 : Fe^{+3} yüklü kil ile Friedel-Crafts alkilasyonu.	14
Şekil 2.7 : Killerin asit ile aktifleştirilmesi.	15
Şekil 2.8 : : Sütunlama işlemi.	16
Şekil 3.1 : Montmorillonitin kenar yükünün pH ile değişimi.....	23
Şekil 5.1 : Zn^{2+} iyonunun sulu çözeltilerinin pH'a bağlı tür dağılım diyagramı.	34
Şekil 5.2 : Türkiye'deki kurşun-çinko maden yatakları.	38
Şekil 6.1 : Adsorpsiyon teorisi.	49
Şekil 6.2 : Sıvı fazında adsorpsiyonun gösterilmesi.	50
Şekil 6.3 : Fiziksel adsorpsiyon	51
Şekil 6.4 : Adsorpsiyon izotermi.	59
Şekil 6.5 : Freundlich izotermi.	65
Şekil 7.1 : pH'ın adsorpsiyon verimine etkisi.	75
Şekil 7.2 : pH'ın qe üzerine etkisi.	75
Şekil 7.3 : Farklı miktarlardaki bentonitin adsorpsiyon verimine etkisi.	77
Şekil 7.4 : Farklı miktarlardaki bentonitin $[Zn]^{+2}$ adsorpsiyonuna etkisi.	78
Şekil 7.5 : Deney öncesi ve sonrası ham bentonitin FTIR analizi.	79
Şekil 7.6 : Ham bentonitin xrd analizi.	80
Şekil 7.7 : Deney sonrası bentonitin xrd analizi.	81
Şekil 7.8 : Zamanın adsorpsiyon verimine etkisi.	82
Şekil 7.9 : Zamanın qe değerine etkisi.	82
Şekil 7.10 : Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi.	84
Şekil 7.11 : Başlangıç konsantrasyonunun qe değerine etkisi.	84
Şekil 7.12 : Zn^{+2} iyonlarının ,bentonit ile adsorpsiyonuna ait izoterm model eğrileri.	88
Şekil 7.13 : Bentonitin asitle modifikasyonu deney düzeneği.	89
Şekil 7.14 : Ham bentonit ve asitle modifiye edilmiş bentonitlerin kıyaslanması. ..	91
Şekil 7.15 : Deney öncesi ve sonrası nitrik asitle modifiye edilmiş bentonitin FTIR analizi.	92
Şekil 7.16 : Deney öncesi ve sonrası sülfürik asitle modifiye edilmiş bentonitin FTIR analizi.	92
Şekil 7.17 : Bentonitin nitrik asit ile modifikasyonu.	93
Şekil 7.18 : Nitrik asit ile modifiye edilmiş bentonitin deney sonrası xrd analizi. ...	94
Şekil 7.19 : Bentonitin sülfürik asit ile modifikasyonu.	95

Şekil 7.20 : Sülfürik asit ile modifiye edilmiş bentonitin deney sonrası xrd analizi.	96
Şekil 7.21 : Asit modifiye ve ham bentonitin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.	98
Şekil 7.22 : Asit modifiye ve ham bentonitin qe üzerine etkisi.	98
Şekil A : Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile uyumu.	107
Şekil B : Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile uyumu.	107
Şekil C : Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonun Temkin izotermi ile uyumu.	108
Şekil D : Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonun BET izotermi ile uyumu.	108
Şekil E : Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonun D-R izotermi ile uyumu.	109

ÇİNKONUN BENTONİT ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Teknolojinin ilerlemesi, sanayileşmenin artması hayatı kolaylaştırmaktadır ancak bu bağlamda doğa kaynaklarının bilinçsizce kullanılması, kaynakların tükenmesine ve zarar görmesine sebep olmaktadır. Doğanın zarar görmesi hava, su, toprak ve içinde yaşayan canlıların yaşamlarını tehdit etmektedir. Günümüzde küresel ısınma ve bunun sonucu olarak mevsimlerin değişmesi, buzulların erimesi, yağışların azalması gibi olumsuz doğa afetleri, insanlara doğayı koruma ve doğayla uyumlu bir şekilde yaşama ödevini tekrar hatırlatmıştır. Bu nedenle insanların uymakla yükümlü oldukları yasaların kapsamı genişletilmiştir.

Ağır metaller sanayide çok yaygın kullanım alanına sahiptir dolayısıyla oluşan atık sularda oldukça yüksek oranlarda bulunmaktadır. Atık sular doğaya bırakılmadan önce içinde bulunan özellikle ağır metallerin belirli bir seviyenin altına düşürülmesi gerekmektedir. Yeni yasalarla bu seviye daha da azaltılmıştır. Sanayi çalışanı bu sebeple ağır metal kirliliğini azaltabilmek için sürekli alternatif yollar aramaktadır.

Ağır metallerin giderilmesi için kullanılan kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, solvent ekstraksiyonu, biyolojik prosesler ve adsorpsiyon gibi yöntemlerin yüksek yatırım ve işletme maliyeti, fazla enerji tüketimi ve karmaşık proses aşamaları gibi dezavantajları olması nedeniyle atık sulardan ağır metallerin gideriminde daha ekonomik yöntemlerin tasarlanması gerekmektedir. Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bir kil türü olan bentonit ülkemizde ve doğada kolay bulunabilir ve ekonomik olması gibi olumlu özellikleriyle atık sulardan ağır metal gideriminde kullanılabilecek iyi bir adsorban malzemedir. Bu çalışmada Ordu-Ünye yöresine ait, montmorillonit kil minerali oranı yüksek olan bentonit ile çinkonun adsorpsiyonu için gerekli olan en uygun koşullar araştırılmıştır. Bu bağlamda, ortam pH'ı, temas süresi, başlangıç iyon konsantrasyonu, adsorban miktarı gibi adsorpsiyonu etkileyen önemli parametreler incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu değiştirilerek gerçekleştirilen deney sonuçları ile beş farklı izoterm modeli türetilmiş ve yorumlanmıştır. Ayrıca literatürde asitle modifiye etmenin bentonitin yüzey alanını arttırarak adsorpsiyon verimini yükselttiği yönündeki teorilerin pratikteki karşılığının bulması amacıyla, bentonit iki farklı şekilde iki farklı asitle modifiye edilmiş ve adsorpsiyona katkısı incelenmiştir.

ZINC ADSORPTION BY BENTONITE AND INVESTIGATION OF ITS ADSORPTION PROPERTIES

SUMMARY

Main industries containing heavy metals in discharged waters are mining, moulding, metal coating and battery production. $[\text{Cu}^{+2}]$, $[\text{Zn}^{+2}]$, $[\text{Ni}^{+2}]$, $[\text{Cd}^{+2}]$, $[\text{Hg}^{+1}]$, $[\text{Co}^{+2}]$ are the most common heavy metals in these wastewaters. Zinc is in the list of priority pollutants proposed by Environmental Protection Agency (EPA) gives rise to serious poisoning cases. The main symptoms of zinc poisoning are dehydration, electrolyte imbalance, stomachache, nausea, dizziness and incoordination in muscles. Because of that hazardous effects, some operations should be applied to reduce the heavy metal ion concentration to the standard limit values. The permissible zinc concentration level in drinking water as set by World Health Organization (WHO) is 5 mg/L.

The heavy metals can be treated from wastewater by using various physicochemical methods. Adsorption, ion exchange, chemical settling and reverse osmosis, membrane filtration, electrochemical techniques, ozonation and fungal decolourization are the most frequently preferred methods. Among them, adsorption receives considerable interest with the high efficiency in heavy metal removal. There are many adsorbents used in adsorption methods. Active carbon is the most common one used in wastewater treatment all over the world. However, its high cost causes restrictions in use. For this reason, many studies have been carried out in order to find out effective and low cost adsorbents. Different adsorbents are used in zinc removal such as chitosan, eutrophic and oligotrophic marsh peat, fly ash, and agricultural wastes like wheat shell and cacao shell. Natural clay is evaluated as an appropriate adsorbent due to its low cost and high removal efficiency. Their sorption capabilities come from their high surface area and exchange capacities. The negative charge on the structure of clay minerals gives the capability to attract metal ions.

In this study, bentonite is used as adsorbent to remove zinc in aqueous solutions. Bentonite, which is predominantly montmorillonite clay, is characterized by one Al octahedral sheet placed between two Si tetrahedral sheets. The isomorphous substitution of Al^{+3} for Si^{+4} in the tetrahedral layer and Mg^{+2} for Al^{+3} in the octahedral layer results in a net negative surface charge on the bentonite. This charge imbalance is offset by exchangeable cations (Na^{+} and Ca^{+2} , etc.) at the bentonite surface. There are three types of pores in bentonites as in most solids. Empty spaces in a solid that are smaller than 2 nm are called micropores, those between 2 and 50 nm are called mesopores and those larger than 50 nm are called macropores. Although the micropores and mesopores lie within the particles, the macropores lie between the particles. The adsorption capacity of the macropores is at negligible level compared to that of the micropores and mesopores. Bentonites are the most important among solids that contain natural mesopores. They also, contain a small amount of micropores. The large amount of smectite minerals contained in

bentonites is the main sources of porosity. The physico-chemical properties of bentonites such as absorption and catalytic activity depend extensively on the micro- and meso-pores. Using bentonite clays as natural adsorbents deserves a great deal of attention because of their low cost, efficiency and ease of storage.

In this study, batch studies were performed to determine the effects of the most important parameters as pH, contact time, adsorbent amount and initial zinc concentration on zinc removal. Equilibrium isotherms of batch system were also analyzed by Langmuir, Freundlich, Temkin, BET and Dubinin-Redushkevich isotherm models.

The amount of ions retained in the adsorbent phase at equilibrium q_e (mg/g) was calculated by using the following equation;

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{M} \right] * V$$

where C_0 and C_e are the initial and final concentrations of ions in solution (mg/L), M is the mass of the adsorbent (g) and V is the volume of the solution (L).

The adsorption capacity was calculated by using the following equation;

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) * 100$$

Adsorption capacity of bentonite was found % 95.8 according to zincon method. The maximum zinc adsorption was occurred at pH 5 with 60 minutes shaking. Initial zinc concentration has also important effect on adsorption capacity. Increase in the initial zinc concentration led to the increase in equilibrium adsorption to a certain degree; then, decrease was obtained at higher concentrations.

Activation is the chemical or physical treatment applied to certain types of clays to develop a capacity to absorb coloring matter and other impurities in oils and solutions. The term of activity denotes chemical and physico-chemical reactivity, whose increase is usually traceable to an increase in surface area of solid. Activation of bentonite by acid is an important step for adsorption of some impurities by active clay. This is so-called “activation process”. The most significant mechanism in the activation of natural bentonite is cation exchange by H^+ ions. During the activation process, a considerable amount of cations were substituted by hydrogen cations which increases the specific surface area. These transformations in montmorillonite and illite layers give rise to significant changes in cation exchange capacity (CEC), chemical and mineralogical characteristics of bentonite.

The most important variables affecting the properties of the acid activated bentonite are temperature, treating time, and acid concentration. Other variables are the nature of activation agent and the humidity of the clay. When bentonite is treated with acid, the exchangeable ions are replaced by hydrogen ions. During this process, the crystal structure of the bentonite is altered by the leaching of Al^{+3} , Fe^{+2} and Mg^{+2} ions and the specific surface area and porosity are increased. As the mentioned ions leave the clay mineral structures and activation progresses, specific surface area and specific

pore volume increase rapidly, reach a maximum and then diminish. The rise in these factors is a result of unoccupied octahedral and tetrahedral spaces, remaining from the mentioned ions that have left the clay mineral layers. The empty spaces grow and micropores are transformed into mesopores and finally some of mesopores disappear due to decomposition of clay mineral structures, leading to drop in specific surface area and specific pore volume.

In this study, acid activation of bentonite effect on adsorption was also investigated according to theoretical information in literature. Raw bentonite and 2 different acid which are nitric acid and sulphuric acid activated bentonites effects on adsorption capacity were compared. According to results, acid-activation of the bentonite reduced the maximum uptake of Zn ions nearly 50-60%. In other words, The acid attack of the bentonite had a detrimental effect on the uptake capacity because of the marked destruction of montmorillonite and the formation of amorphous silica. This fact also might be explained by considering that the acid treatment neutralises part of the negative charge of the clay surface and might even generate positively charged sites (protonation of SiOH groups or acceptance of protons by octahedrally coordinated Al^{+3} or Fe^{+3}). This makes the reaction with the positively charged zinc ions more difficult and so tends to decrease adsorption.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Gelişen teknolojinin insan yaşantısına getirdiği rahatlık yanında, bu gelişmenin doğaya verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Çeşitli kaynaklardan çıkan katı, sıvı ve gaz halindeki kirlenici maddelerin hava, su ve toprağa yüksek oranda karışması çevre kirliliğine neden olmaktadır. Özellikle sanayi kuruluşlarının sıvı atıkları ile su kirliliğine ve su kirliliğine bağlı, toprak ve bitki örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere neden olduğu ve hızlı bir şekilde çevrenin tahribine yol açtığı bilinmektedir. Bu sebeplerden ötürü çevrenin yaşanabilir olması ve kirlenici maddelerin arındırılması çalışmaları gittikçe daha çok önem kazanmıştır [1].

Suda kirliliğe neden olan etmenlerin en önemlilerinden biri ağır metallerle oluşan kirlenmedir. Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak insanlar üzerindeki etkisi de tehlikeli değerlere ulaşmıştır. Sanayi kaynaklı atık sular kurşun, kadmiyum, bakır, civa, krom, nikel, kalay, kobalt ve çinko gibi ağır metalleri içermektedir. Bu metaller bitkilerden ve hayvanlardan besin zinciri yoluyla insanlara ulaşarak metabolizmada biyokimyasal reaksiyonların temelini oluşturan enzimlere bağlanarak toksik özellik gösterirler [2].

Çinkonun sanayide oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Özellikle boya, polimer üretimi, galvanizleme, fosil yakıt, otomotiv sektöründe döküm kalıp yapımı, gübrelemede oldukça yüksek oranda kullanılmaktadır. Çinko (Zn^{+2}) tek başına toksik olmasının yanında, toksikliği kromat (CrO_4^{-2}) anyonuyla birleşerek yüksek zehirleyici ve kanserojen olmasındandır [3]. Bu nedenle atık sulardaki çinkonun giderilmesi için çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlardan en çok tercih edilenler iyon değişirme, filtrasyon, kimyasal çöktürme, elektrokimyasal yöntemler, biyolojik yöntemler ve adsorpsiyondur [4].

Atık suların içerdiği ağır metallerin giderilmesi için, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değişirme, solvent ekstraksiyonu, biyolojik prosesler ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin birçoğunun yüksek yatırım ve işletme maliyeti, fazla enerji tüketimi ve karmaşık

proses aşamaları gibi dezavantajları olması nedeniyle atık sulardan ağır metallerin gideriminde daha ekonomik yöntemlerin tasarlanması gerekmektedir. Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak diğer yöntemlere oranla daha ekonomik ve etkin bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır [5].

Killer uygarlığın başlangıcından beri kullanılmakta olup en önemli endüstriyel adsorbanlar arasında yerini hala korumaktadır. Geniş spesifik yüzey alanı, kation değiştirme kapasitesi ve organik ve inorganik iyonlar için adsorpsiyon ilgisi fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, bir kil türü olan bentonit, ağır metal atıklarının uzaklaştırılması ve arıtılması gibi uygulamalar için en önemli, gelecek vaat eden adaylardan biri sayılmaktadır. Ayrıca kolay bulunabilir ve ekonomik olması gibi yadsınmaz özellikleri de bentoniti sadece teoride değil pratikte de rahatlıkla kullanılabilecek bir adsorban materyal haline getirmektedir [6].

Bentonitin bazı ağır metalleri adsorplaması konusunda yapılan detaylı çalışmalar literatürde mevcuttur fakat çinko varlığında ve farklı pH'lardaki davranışı ve ağır metalin konsantrasyonları gibi koşulların değişmesi durumunda adsorpsiyon performansının incelenmesi gibi konular hakkında yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu çalışmanın esas amacı farklı koşullar altında çinkonun bentonitin yapısına alınması konusundaki boşlukları doldurmaktır. Bu nedenle başlangıç pH'ı, başlangıç iyon konsantrasyonu, temas süresi ve bentonit miktarı gibi parametrelerin doğal bentonitin adsorpsiyon özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla detaylı bir çalışma yürütülmüştür. Ayrıca literatürde bentonitin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı belirtilen iki çeşit asit seçilmiş ve modifikasyon işlemi gerçekleştirilerek çinko adsorpsiyonuna etkileri gözlenmiştir.

2. KİLLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1 Killer

Killer, taşların fiziksel nedenlerden dolayı en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan 2μ veya daha küçük boyutlu tanecikler içeren tortul kayaçlardır. Bir başka deyişle ana kimyasal bileşimi sulu alüminyum silis ve diğer bazı elementlerden oluşan plastik ve kohezif özelliğine sahip, kuruduğu zaman büzülen, ıslandığı zaman şişen ve sıkıştırıldığında suyunu dışarıya atabilen, koloidal tane boyundaki ince dokulu toprak malzemedir. Genellikle $2\mu\text{m}$ 'dan daha küçük taneli malzemeye kil adı verilmektedir ancak bu boyutun altında kil dışında da mineraller bulunabilmektedir.

Kil doğada bol miktarda bulunmaktadır ancak saf kil bulmak oldukça zordur. Doğal yatağından alınan bir kil içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve attapulgit gibi kil minerallerinin biri ya da birkaçı yanında; kuars, amfibol, α -kristabolit, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korendum gibi kil dışı minerallerin biri ya da birkaçı bulunmaktadır. Ayrıca, bazı killerde az da olsa organik maddelere rastlanmaktadır. İçerdiği kil minerallerinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı bir kilin kalitesini belirler.

Killerin başlıca dört özelliği bulunmaktadır. Bunlar; plastisite, kohezyon, renk ve rötredir.

Plastisite özelliği sayesinde ezilmiş kile uygun miktarda su karıştırıldığı zaman işlenebilme ve şekillendirme özelliği kolaylaşır. Böylece kil kolayca şekil alır. Buna karşılık kum, su ile karıştırıldığı zaman herhangi bir plastik özellik kazanamaz. Kilin plastisite özelliği kazanabilmesi için muhakkak surette su ile karıştırılması gereklidir. Su dışında hiçbir madde kile plastisite özelliği kazandırmaz. Bu konuda yapılmış deneylerde birçok sıvı (alkol, gaz, terebentin, amonyak, aseton vb.) kullanılmışsa da hiç birisi ile bu özellik elde edilmemiştir [7].

Kohezyon özelliği kilin kuruduğu zaman kendisine verilmiş olan şekli muhafaza etme kabiliyeti sağlar. Örneğin kum bu özelliğe sahip olmadığı için su ile ıslandıktan sonra kurumaya terk edildiği zaman küçük bir darbe ile kendi kendine dağılır. Kilin

kohezyona sahip olabilmesi için mutlaka su ile yoğrulması gereklidir. Su dışında kalan diğer sıvılarla kil kohezyon kazanmaz [7].

Renk özelliği sayesinde killeri ayırt edilebilirler. Killeri metal oksitlerle karışık bir şekilde bulunduklarından doğal olarak renklenmiş durumdadırlar. Ayrıca organik maddeler de ihtiva eder.

Kilin saf olması halinde rengi beyaz olur ve kaolen adını alır. Bunun ötesinde killerin renkleri sarı, pembe, kırmızımsı, mavimsi gri, yeşil ve siyahımsı olabilir. Kilin rengi içinde bulunan maddeler hakkında fikir vermektedir. Kilde limonit bulunması halinde rengi esmerdir, demir peroksit bulunması halinde rengi kırmızıdır, manganez bioksit bulunması halinde rengi siyahtır. Kilde organik maddeler bulunması halinde ise menekşe rengindedir. Bununla beraber, kilin pişmeden evvelki rengi piştikten sonrada aynı renkte kalacağını göstermez. Çünkü oksitlerin yüksek sıcaklık derecelerinde renkleri değişir [7].

Son olarak rötre yani büzüşme özelliği sayesinde kil su ile yoğrulup şekillendikten sonra kurumaya terk edilirse şekillendirme sırasında verilmiş olan ölçüleri küçülür. Diğer bir değişle kil hamurunun kuruma sırasında hacmi küçülür. Bu olaya kilin rötre yapması denir. Rötre, kilin kuruması sırasında olduğu gibi pişmesi sırasında da devam eder. Kilin kurumasından meydana gelen rötre, kilin plastisite özelliğine bağlıdır [7].

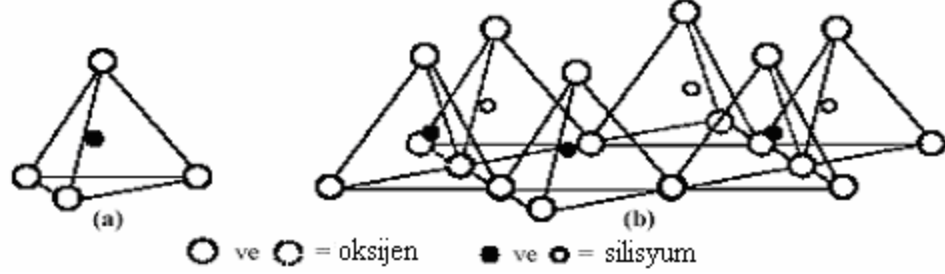
Killer, yüksek yüzey alanlarıyla adsorplama, negatif elektrik yükleri ile katyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. Bir değişikliğe uğratılmamış kilin termal kararlılığı 200°C'ye kadar, yüzey alanı 30-70 m²/ g, tabakalar arası uzaklık 10-20 Å, asitlik 30 mmol/100 g'dır [8].

Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel özelliklerine, kimyasal özelliklerine ve kullanım alanlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır [9].

2.2 Killerin Mineralojik Özellikleri

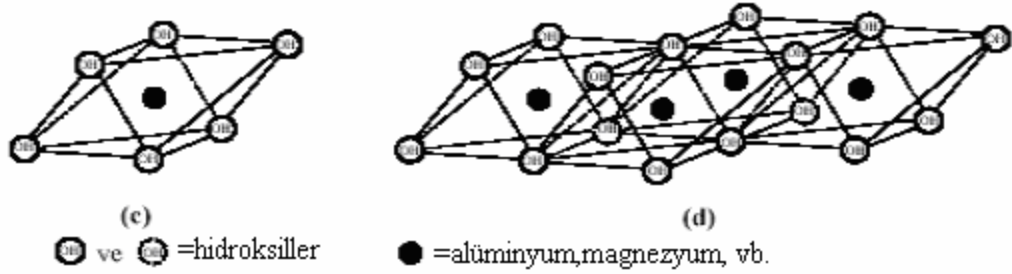
Kil minerallerinin başlangıçta küre şeklinde olduğu düşünülmüştür fakat elektron mikroskopuyla yapılan incelemelerde killerin levhamsı veya tabakamsı (yaprakçıklı) bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Killerin sıkı istiflenme, plâstiklik ve hacimce genişleyip daralma gibi özellikleri, onların tabakalı yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.

Kimyasal analiz sonuçlarının L.Pauling tarafından 1930'lu yıllarda başlatılan X-ışınları difraksiyonu çalışmaları ile birleştirilmesinden kil minerallerinin Şekil 2.1 ve Şekil 2.2' de görülen farklı iki yapı taşından oluştuğu ortaya çıkmıştır [10].



Şekil 2.1 : Bir tetrahedron ve silika tabakası.

Birinci yapı taşı bir Si atomunun etrafına dizilmiş dört oksijen atomunun (yapı dengesi için bazen hidroksil olabilir) oluşturduğu Si tetrahedronudur (Şekil 2.1). İdeal bir yapı içinde bu tetrahedronlar, elektronlarını aralarında ortaklaşarak ya da iyonik ve kovalent bağ kombinasyonlarıyla bağlanarak bir tabaka oluştururlar. Bu tabakaya silika tabakası veya tetrahedral tabaka denilmektedir. Burada tetrahedronun tabanını oluşturan üç oksijen atomu üç tetrahedron tarafından ortaklaşa kullanılır.



Şekil 2.2 : Bir oktahedron ve alümina tabakası.

İkinci ünite, bir Al atomu etrafında eşit uzaklıkta dizilmiş altı hidroksil iyonu ve/veya oksijen atomunun oluşturduğu Al-oktahedronudur. Bu oktahedronlar elektronlarını kendi aralarında ve tetrahedronlarla ortaklaşarak veya iyonik ve kovalent bağ kombinasyonu ile bağlanarak bir tabaka meydana getirirler. Oluşan bu üniteye de alümina tabakası veya oktahedral tabaka denilmektedir. Oktahedron tabakasındaki her hidroksil iyonu bitişik üç oktahedron tarafından kullanılmaktadır (Şekil 2.2) [11].

2.3 Kil Mineralleri Çeşitleri

Killer çok saf olduğu zaman hidrate alümin silikat (kaolinit) adını alır. Kaolinit tabakalı bir yapı ile birleşen killerin tetrahedron-oktahedron şeklindeki iki tabakalı killerin en güzel örneğidir. Tetrahedron-oktahedron-tetrahedron şeklindeki üç tabakalı yapıya sahip killere başlıca örnek olarak montmorillonit ve illit verilebilir. Kil minerallerinin ağırlıklarına göre kimyasal bileşimleri Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 : Çeşitli kil minerallerinin formülleri.

Çeşitli Kil Minerallerinin Formülleri	
Na-Montmorillonit	$\text{Si}_8(\text{Al}_{3,31} \text{Mg}_{0,66}) \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Na}^{+}_{0,66}, n\text{H}_2\text{O}$
Ca-Montmorillonit	$\text{Si}_8(\text{Al}_{3,31} \text{Mg}_{0,66}) \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Ca}^{++}_{0,66}, n\text{H}_2\text{O}$
Beidellit	$(\text{Si}_{7,33} \text{Al}_{0,67}) \text{Al}_4 \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Na}^{+}_{0,67}, n\text{H}_2\text{O}$
Nontronit	$\text{Si}_{7,33} \text{Al}_{0,67} \text{Fe}_4 \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Na}^{+}_{0,67}, n\text{H}_2\text{O}$
Saponit	$\text{Si}_{7,33} \text{Al}_{0,67} \text{Mg}_6 \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Na}^{+}_{0,67}, n\text{H}_2\text{O}$
Vermikülit	$(\text{Si}, \text{Al})_8(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{Mg}^{++}_{0,7}, n\text{H}_2\text{O}$

2.3.1 Kaolinit

Kaolinit kayaların hava koşullarıyla oluşturduğu en fazla kil minerali tipidir. İki tabakalı birbirine sıkıca bağlanmış bir yapıya sahip olan kaolinitin, tabakaları arasındaki elektrik çekim kuvveti sebebiyle su ve besin elementlerinin bu tabakalar arasına girmesi önlenir. Ayrıca bu durum kaoliniti çok daha fazla stabil yapmaktadır. Doygun halde ayrılmayan kaolinitin içsel sürtünme açısı diğer kil minerallerine göre daha yüksektir. Kaolinitin kimyasal formülü $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ’dir.

2.3.2 Montmorillonit

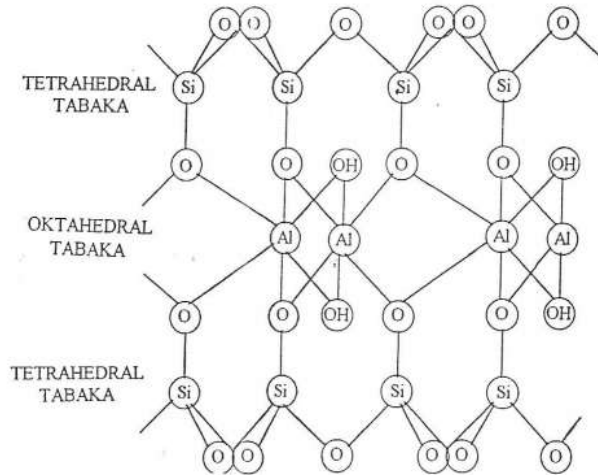
Bentonitin esas minerali olduğundan, bentonit yataklarında rahatça bulunabilmektedir. Kimyasal formülü $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2, n\text{H}_2\text{O}$

şeklindedir. Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te açıkça görüleceği üzere montmorillonit minerali bir alümina oktahedral tabakasının iki silika tetrahedral tabakası arasında sıkışması ile meydana gelmektedir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, kil minerallerinin üst üste gelmesiyle oluşan birim tabakalar birbirlerine zayıf bağlarla bağlanmıştır [11]. Çekim kuvvetinin zayıf olması iki eşdeğer tabaka yüzeyi karşı karşıya gelmesinden kaynaklanır. Bunun sonucu olarak ise özellikle ıslak olduğunda stabil olmayan bir mineral oluşturmaktadır.



Şekil 2.3 : Montmorillonit kil minerali örneği.

Bir montmorillonit mineral taneciği, suyu giderilmiş halde yaklaşık 20 tane birim ünite içerir. Montmorillonit, negatif yüklü silikat tabakaları arasında değiştirilebilir katyonik türleri içeren tabakalı bir yapıya sahiptir. Montmorillonit'in negatif yükü, tabakalardaki Si atomunun Al atomuyla ya da Al atomunun Mg atomuyla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu negatif yük tabakalar arası bölgede bulunan katyonik türlerle (Ca^{+2} , Na^{+} gibi) dengelenmektedir [12].



Şekil 2.4 : Montmorillonitin kristal yapısı.

Montmorillonit minerali şişme ve genişleme özelliğinden dolayı su ile benzerlik göstermektedir. Doygun halden kurduğunda büzülme ve kırılma meydana gelir. Montmorillonit minerali yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olduğu için benzidin ile güzel renk reaksiyonları verdiği ispatlanmıştır.

2.3.3 İllit

Kimyasal formülü $(OH)_4Ky(Al_4Fe_4Mg_4)(Si_8yAl_y)O_{20}$ olan illit minerali yapısal olarak montmorillonitlere benzemekle birlikte kimyasal olarak daha farklıdır. Ana yapısı bir gibsit oktahedral tabakasının iki silika tetrahedral tabakasının arasında yerleşmesinden oluşan yeni bir tabakayı içerir.

Montmorillonit partiküllerinin son derece ufak ve su ile büyük etkileşimi olmasına karşı, illit partikülleri su ile daha az etkileşir. Buna bağlı olarak da genişleme özellikleri daha azdır. Ayrıca içsek sürtünme açısı montmorillonitlere göre daha fazla, kation değişim kapasitesi ise daha azdır.

İllit minerali, kil ve kil olmayan minerallere göre çok daha ince ve karmaşık partiküllerden oluşmuştur. Tabakaları arasındaki potasyum iyonlarından dolayı iç tabaka bağları son derece kuvvetlidir.

2.3.4 Halloysit

Halloysit de kaolinit gibi bir tetrahedron, bir de oktahedron tabakasının üst üste gelmesi ile meydana gelir. Ancak kaolinitin aksine silikat tabakaları arasında su molekülleri yer almıştır. Bu nedenle 7,2 Å olan esas kalınlık su alıp şişerek 10,1 Å 'a kadar artabilir. Yaprakçıklar arasındaki 2,7 Å olan kaolinitde değişmediği halde halloysit de su alıp şişme sonucunda artar. Halloysit su alıp şişebildiği için toprakta suyun tutulmasında faydalı olur.

2.3.5 Vermikülit

Mikanın doğal aşınmasıyla oluşmuş magnezyum alüminosilikat kil mineralidir. Uzun süre bir çeşit trioktahedral mika minerali olarak bilinen vermikülit, hızlı ısıtma ile yapraklara ayrılır ve küçük kurtçuklara benzeyen bir şekil alır. Vermikülit terimi, bu özelliği kullanılarak Latince vermiculare'den türetilmiş ve 2:1 genleşebilen, tabaka yükü simektikinden büyük olan ve mikaya benzeyen mineraller için kullanılmıştır.

Doğada; oluşumuna ve bulunduğu ortamlara göre, toprak, otojenik, metamorfik ve makroskopik olmak üzere dört tipine rastlanmıştır [13].

Vermikülit biotitten gelişmiş olan illitin fazla miktarda potasyum kaybetmesi ve yaprakçıkları arasında potasyum yerine magnezyum katyonlarının girmesi ile gelişir. Vermikülitin esas kalınlığı 10 Å olduğu halde su alıp şişerek Mg^{++} veya Ca^{++} ile doyurulduğunda kalınlık 15 Å 'e ulaşır. Eğer vermikülit mineralleri yüksek miktarda K^+ veya NH_4^+ katyonları ile karşılaşılırsa bu katyonlar değiştirilebilir durumdaki Mg^{++} ve Ca^{++} yerine geçerler. Bu durum vermikülitli toprakların yüksek miktarda potasyumlu veya amonyumlu gübrelere gübrelenmesi sonucunda oluşur. Yeniden K^+ ve NH_4^+ ile doymakla şişmediği kalınlığın 10 Å 'e indiği ve illite dönüştüğü görülür. İllite dönüşme ile artık potasyumun toprak suyuna geçmesi zorlaşır veya mümkün olmaz

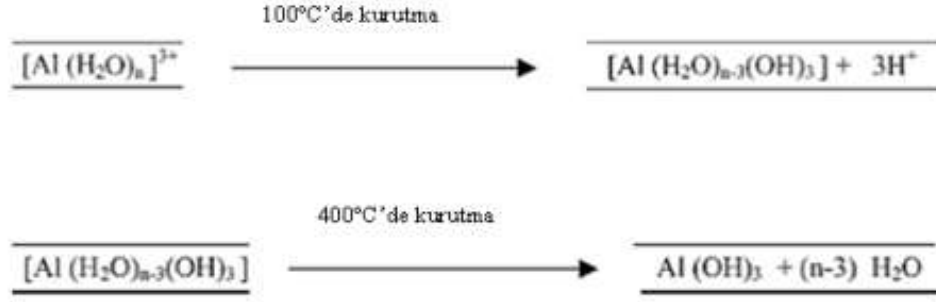
2.3.6 Klorit

Klorit bir magnezyum silikat olup klorit şistlerinde (başkalaşım kayalarından) bulunur. Kloritlerin yaprakçıkları 4 tabakalı yapıda olduğundan su alıp şişmezler. Kloritlerin esas kalınlığı 14 Å 'dur. Su alıp şişmedikleri için iç yüzey genişleyemez ve katyon değişiminde kullanılamaz. Asit topraklarda ayrışma sonucunda klorit yaprakçıklarındaki tabakalar arasından bir oktahedron tabakasının ayrılması sonucunda $Al(OH)_3$ (Gibsit = Hidrarjillit) teşekkülü ile dört tabakalı klorit yaprakçığı üç tabakalı sekunder klorit'e dönüşür. Sekunder klorit yaprakçıkları tetrahedron-oktahedron-tetrahedron-oktahedron yapısı bozulduğu için su alınca şişme özelliği gösterirler.

2.4 Isının Kil Mineralleri Üzerine Etkisi

Çoğu hidrat mineralleri ısıtıldığı zaman su kaybeder. Kaolinit , nakrit ve diskrit 450 °C'nin üzerine kadar ısıtıldığında su kaybederken montmorillonit 100 – 200°C arasında ısıtılırsa, önce tetrahedral tabakalar arasında tutulan su uzaklaşır, yaklaşık 700°C'de de kil minerallerindeki yapı suyu ayrılarak bozulur. Geriye amorf bir silika kütlesi, alüminyum oksit ve magnezyum oksit kalır [14]. Kaolende su, sadece dış yüzeylere ve tane kenarlarına adsorbe olur. Suyun kaolene adsorpsiyonunun entalpisi oldukça düşüktür ve ortam sıcaklığının çok az artırılması ile büyük oranda yapıdan uzaklaşır.

Killerin asitlik değişimi sıcaklıkla ilişkilidir. Killer ısıtıldıklarında Bronsted asitlikleri azalırken, Levis asitlikleri artar. Killer düşük sıcaklıklarda ısıtıldıklarında, sahip oldukları suyun bir kısmı uzaklaşır ve yapıdaki protonlardan ötürü Bronsted asitlikleri iyidir. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında ise suyun tamamı uzaklaşır ve metal hidroksitlerine dönüşerek Levis asitliği gösterirler (şekil 2.5).



şekil 2.5 : Sıcaklık artışı ile asitlik değişimi.

Montmorillonit, sahip olduğu hidrasyon durumu ile Brønsted asitliğine, değiştirilebilir katyon çeşitleri ile de Levis asitliğine sahiptir. Bu yüzden katalitik uygulamalarda her iki tipte uygulama alanı bulmuştur.

2.5 Kil Minerallerinde Bulunan Su Türleri

Kil minerali içinde başlıca 8 çeşit sudan söz edilebilir [15].

- 1) Birleşik Su: Kristal kafesinin bir parçasıdır ve sadece yüksek sıcaklıklarda mineral bozunduğunda uzaklaşabilir.
- 2) Kristal Suyu: Birleşik sudan daha düşük sıcaklıklarda kristal yapıdan uzaklaşır ve madde tekrar hidrate edildiğinde yapıya dahil olabilir. Çoğu hidratlarda katyonlarla iyonik etkileşime girer ve miktarı katyonun koordinasyon sayısına bağlıdır.
- 3) Kırık-bağ Suyu: Alüminosilikatların öğütölmesi esnasında meydana gelen kristalin kırık köşelerindeki yük denksizliği sebebiyle tutunan sudur.
- 4) Havadan kuvvetlice tutunan su molekülleri ile köşeler arasında yer alır ve yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılabilir.
- 5) Kolloidal Su: Kırık-bağ suyunun aşırısı olarak düşünölebilir.

6) Absorbe Su: Nemli havaya maruz bırakılmış kilin kristal kafesi içerisine emilen sudur. Kafes boşluklarına yerleşen su molekülleri tabakalar arasını açarlar. Basit bir yüzey suyundan daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılırlar ve mineralde herhangi bir bozulma olmaz.

7) Tutunmuş Su: Kristal kafesi içine nüfuz eden sudur ve miktarı mineralin yüzey alanı ile orantılıdır.

8) Serbest Su: Çoğu zaman bu suya gözenek suyu da denir. Gözenek suyu miktarı bazen nem kapasitesi olarak ifade edilir.

2.6 Katyon Değişirme Kapasiteleri

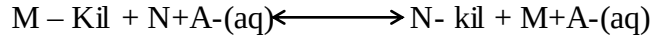
Killerin kristal yapısını oluşturan tetrahedral ve oktahedral yapıların içinde bulunan katyonlar (Si ve Al) birbirleriyle yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirmeye izomorf yer değiştirme denir. Bu yer değiştirmeler sonunda katyonların farklı yük miktarlarından dolayı bulundukları yapılarda elektriksel yük dengeleri bozulur ve pozitif yük fazlalıkları oluşur. Bu durum tabakaların yüzeyleri negatif olarak yüklenmesine neden olur. Negatif yükler çevrelerinde bulunan katyonları adsorplarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak nötrlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar. Adsorplanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bunlara değişebilir katyonlar denir [16]. Değişebilen katyonlar tabakaların içinde değil yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar [17].

Kil minerallerinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin özelliğini ve kolloidallığını etkiler. Bağlı nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonların cinsine bağlıdır [16,18].

M⁺ tipi katyonları adsorplanmış kil, M-kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır.



M⁺ katyonunun, N⁺ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi olasıdır. Kilin, NA gibi bir N⁺ tuzu çözeltisiyle reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



N^+ ile yer değiştiren M^+ 'nin miktarı kullanılan NA çözeltisinin derişimine, M^+ ve N^+ katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerkliklerine ve MA ürününün çözünürlüğüne bağıdır.

Killerin değışebilen katyonlarının miktarı 100 gr kuru kil numunesi için ölçülür. Ölçüm birimi miliekivalanttir. Bentonit için değışebilen katyon kapasitesi 80–150 miliekivalanttir [16].

Killerde katyon değışiminin nedenleri 3 ana maddeyle özetlenebilir:

- 1) Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değışebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağı olarak katyon değıştirme kapasitesi artacaktır.
- 2) Örgü içi yer değıştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir.
- 3) Açıktaki hidroksillerin hidrojeni değışebilir katyonlarla yer değıştirebilir [19].

2.7 Kil Minerallerinin Şişmesi

Bugün genel olarak kilin yüzeyindeki suyu tutan iki mekanizmadan söz edilmektedir: Bu mekanizmalardan biri kilin yüzeyinde adsorbe edilen suyun, su molekülünün dipol özelliğinden ileri geldiğini öne sürer. Buna göre negatif yüklü kil yüzeyinde, suyun pozitif ucu kile doğru gelir ve negatif taraf ise dışarıya doğrudur. Böylece diğer su molekülleri de birbirleri üzerinde yer alırlar. Kil yüzeyinde suyu tutan ikinci mekanizma ise değışebilen katyonların mobilitesidir. Katyonlar negatif kil yüzeyinden uzaklaşamayacaklarından suyu çekerler, bu nedenle değışebilen katyonlar kil-su sisteminde önemli yer tutar [20, 21].

Örneğin, montmorillonitlerde basal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağı olarak iki tip şişme olur. Bunlar kristalsi ve ozmotik şişmedir. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesi sonucunda oluşur [22]. Adsorplanan su moleküllerinin birinci tabakası hegzagonal yapıdaki oksijen atomlarına hidrojen bağları ile bağlanması ile oluşur [23]. Değışebilir katyon olarak Na^+ , Li^+ gibi hidratlı katyonlara sahip olan montmorillonitler 30-40 Å' a kadar şişerler hatta bu bazen

yüzler mertebesine kadar çıkabilir. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır [24].

2.8 Modifiye Kil Çeşitleri

Killer doğadaki halleriyle direkt reaksiyonlarda kullanılmamaktadır. Killer, reaksiyonlarda kullanılmadan önce çeşitli işlemler uygulanarak aktif hale getirilirler. Çeşitli işlemlere mahruz bırakılan killerin özellikleri son derece iyileşmektedir. Bu reaksiyonların daha yüksek verim ve seçicilikle gerçekleşmesini sağlar. Killere uygulanan bu işlemleri 3 başlık altında toplayabiliriz:

- İyon değiştirilmiş (yüklenmiş) killer,
- Asitle aktifleştirilmiş killer ,
- Desteklenmiş (sütunlanmış) killer.

2.8.1 İyon değiştirilmiş (yüklenmiş) killer

Monmorillonitin tabakaları arasındaki değiştirilebilir iyonlar değiştirilerek, asit özelliği kolayca değiştirilebilir. İyon değiştirmede, Al^{+3} [25], Fe^{+2} , Fe^{+3} [26], Zn^{+2} [27], Sn^{+2} [28] gibi katyonlar ile Mn-salen (salen=N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin) [29] gibi kompleksler de kullanılabilir. Bu iyonlarla, montmorillonitin tabakaları arasında değiştirilebilir K^{+} ve Na^{+} gibi iyonlarının yer değiştirmesi, kilin asitliğinin yükselmesine yol açar.

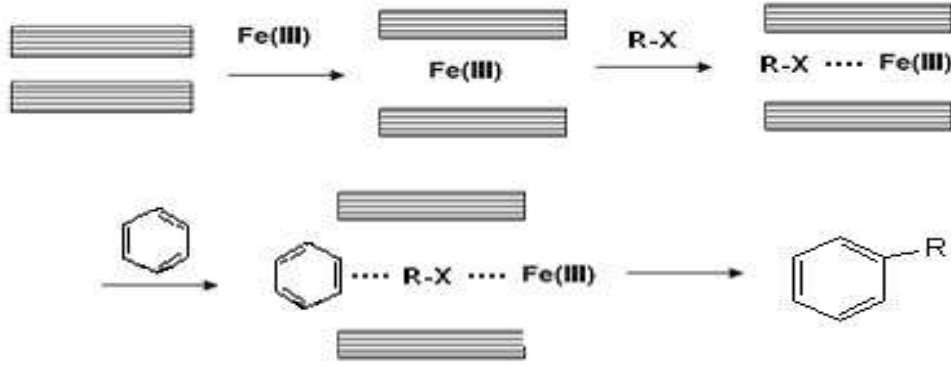
Killere metal iyonu yükleme işlemi, yüklenecek metalin tuzunu içeren çözeltiyle kilin belirli sürelerde karıştırılmasıyla yapılabilir.

Kil minerallerindeki tabakalar arasına dışarıdan katılan bileşikler, tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonlarla yer değiştirerek ya da silikat tabakalarının yüzey oksijen atomları ile hidrojen bağı yaparak bağlanabilmektedir.

MMT üzerinde uygun yüklenmiş metal katyonları ile kilin asitliği arttığından, iyon yüklenmiş killer, Friedel-Crafts reaksiyonları [29], aldol reaksiyonları Michael reaksiyonları [28] gibi reaksiyonlarda asit katalizörü olarak kullanılmaktadır.

İyon yüklenmiş kilin reaksiyonlarda nasıl davrandığı sembolik olarak Şekil 2.6'da görülmektedir. Burada kile Fe^{+3} iyonu yüklenmiş olup Friedel-Crafts reaksiyonu şematize edilmektedir. Kil tabakaları arasına ilk önce iyon yüklenmekte, bu metal

katyonunun Levis asit katalizörlüğü sayesinde Friedel-Crafts reaksiyonu tabakalar arasında basamaklar halinde gerçekleşmektedir [30].



Şekil 2.6 : Fe^{+3} yüklü kil ile Friedel-Crafts alkilasyonu.

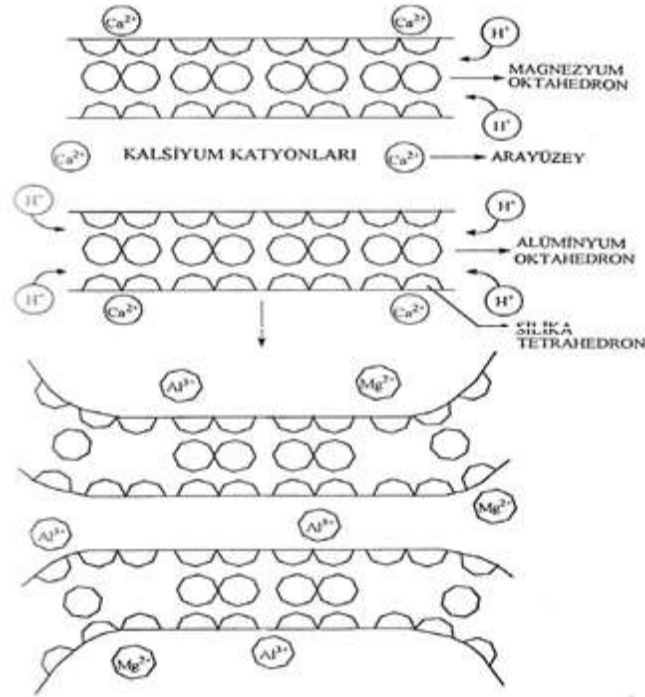
Yapılan bazı çalışmalarda değişik metallere yüklenen killerin reaksiyon verimini üzerindeki etkisi ve bunun nedeni araştırılmıştır. Komadel tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara göre Co, Cd, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sb ve Bi ile yüklü MMT ler ılımlı, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba ile yüklü killer düşük verimli ürünler verirken La, Cr, Ce, Al, Zn, Zr ve H yüklü killer yüksek verimli ürünler verdiği görülür. Aktivite sırası değişen metal iyonlar için kabul edilen iyonik potansiyel (yük / çap oranı) ile çizgi halindedir ve bu da katyonların koordine olmuş su moleküllerini polarize etme yeteneğini yansıtır [31].

2.8.2 Asitle aktifleştirilmiş killer

Asitler ile montmorillonitin muamelesi killerin katalitik özelliklerini belirleyen yüzey asitliliğini verir. Asit merkezlerinin sayısı ve gücüne dayanarak yüzey asitlik kil mineralinin katalitik özelliğini etkiler. Tercih edilen organik dönüşümlerin tipine dayanarak farklı yüzey asitliğe sahip killere talep vardır. Bu yüzden asit merkezlerinin gücü, sayısı ve doğasına dayanarak, özel reaksiyonlar için gerekli olan yüzey asitliğe sahip, asitle muamele edilmiş killeri geliştirmek önemlidir.

Killerin asitle aktifleştirilmesi, sıcak mineral asitlerin (H_2SO_4 , HCl vs.) uygun konsantrasyonlarının, belirli sürede kil ile muamele edilmesi işlemi içerir. Asit ile killerin muamelesi H^+ iyonları ile tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonların yer değiştirmesi, oktahedral merkezlerin dışına Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonlarının çıkarılmasıdır. Fakat burada SiO_4 gruplarına hiçbir şey olmamaktadır (Şekil 2.7). Bu şekilde asitle muamele edilmiş killerin kısmi olarak tabakalarından metaller çıkarılmıştır ve

genişçe yüzey alanı, boşluk hacmi ve boşluk çapına sahip olur iken KDK (kasyon değiştirebilme kapasitesi) ilgili kilden daha azdır. Örneğin; piyasada satılan asitle aktifleştirilmiş MMT-K10 kilinin yüzey alanı 220-270 m²/g'dır. Oysa normal kilde bu değer 30-70 m²/g'dır [32].



Şekil 2.7 : Killerin asit ile aktifleştirilmesi.

Kilin tabakaları arasındaki boşlukta ve yüzeyinde protonların ve koordinatif olarak doymamış katyonik merkezlerin bulunması kile Brønsted ve Levis asitliği kazandırır. Böylece kilin katalitik özellikleri ve adsorpsiyonunda iyileşmeler görülür. Hammet skalasında; doğal killerin yüzey asitliği (+1.5)-(-3) arasındadır. Asit aktifleştirilmiş kilin yüzey asitliği bu skalada (-8)-(-6)'ya denk gelir. Hammet skalasında konsantre HNO₃ :(-5), konsantre H₂SO₄:(-12) değerlerine sahiptir. Killerin asitle muamelesinin onlara oldukça asitlik kazandırdığı buradan da açıkça görülmektedir [33].

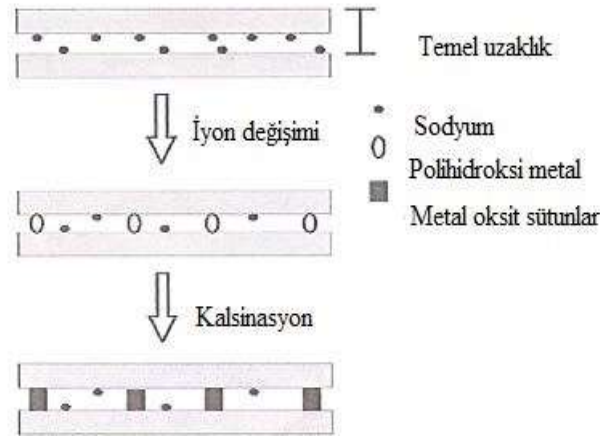
Asit aktifleştirilmiş montmorillonit killeri, kağıt, kimyasal üretimi, yiyecek, içecek endüstrilerinde çeşitli uygulamalarda kullanılır. Bu killer, açılasyon, alkilasyon, izomerizasyon vs. gibi reaksiyonlarda katı asit katalizörü olarak ta kullanılırlar.

2.8.3 Desteklenmiş (Sütunlanmış) killer

Sütunlama, hidroksi metal katyonları ile kil tabakalarını destekler ve bu tabakaları birbirinden ayırır. Sütunlama işlemi için en yaygın kullanılan metaller; Al, Zr, Ti, Cr, Ga, Nb ve Fe'dir. Genelde sütunlama seyreltik sistemlerde yapılır. Sütunlama çözeltisinin konsantrasyonu 0.5 M'in üzerine çıkmamakta, kil süspansiyonu da ağırlıkça %2'den daha fazla olmamaktadır [34].

Sütunlanmış killer, hem Levis hem de Bronsted asitliğine sahiptir. Levis asitliği metal oksit sütunlarından ileri gelir. Bronsted asitliği ise kil matriksinden ileri gelir.

Desteklenmiş killer, kilin dağıldığı çözeltideki hidroksimetale katyonları ile kildeki alkali katyonlar arasında katyon değişimi ile elde edilir. Hidroksimetale katyonlar, bir metal tuzuyla ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$ gibi), NaOH çözeltisinin karıştırılmasıyla elde edilebilmektedir. Hidroksimetale katyonlar, alkali metal katyonlarından çok büyük oldukları için tabakalar arasına girmeleri, tabaka mesafesinde bir artışa neden olur. Böylece kil tabakaları birbirinden ayrılır. Tabakalar arasına hidroksimetale katyonları girmiş killerin kalsinasyonu (bir maddenin ısıtılarak suyunun uzaklaştırılması) esnasında (400-500°C), hidroksimetale katyonlarının dehidrasyonu ve dehidroksilasyonu meydana gelir. Sonuç olarak da, kil tabakaları kararlı metal oksit sütunları ile ayrılırlar.



Şekil 2.8 : Sütunlama işlemi.

Killerin sütunlanması ile, yüzey alanı, tabakalar arası uzaklık, mikrogözeneklilik, asitlik, termal kararlılık artar. Bu olay Çizelge 2.2'de açıkça görülmektedir [8].

Çizelge 2.2 : Sütunlanmış killerin özellikleri.

Özellik	Doğal kil	Sütunlanmış kil
Yüzey alanı	30-70 m ² /g	200-800 m ² /g
Tabakalar arası uzaklık	10-20 Å	60-90 Å
Mikrogözeneklilik	0.020 cm ³ /g	0.150-0.300 cm ³ /g
Asitlik	30 mmol/100g	40-50 mmol/100g
Termal kararlılık	200 °C	600-700 °C

Sütunlanmış killerin Çizelge 2.2'deki özellikleri, sütunlama işleminin metodlarına ve sütunlamada kullanılan metal türlerine bağlıdır. Sütunlanmış killerde kurutma metodunun bile gözenek yapısı üzerinde etkili olduğu görülür. Havada kurutulan örnekler düzenli bir mikrogözenek yapısına sahiptir. İyon değişim işlemi yavaş yapıldığı zaman sütunların homojen dağılımı sağlanır. Zaten mevcut olan oldukça yüklü tabakalar arası katyonlar ve sütunlama katyonları arasında bir yarış olduğu zaman iyon değişim işlemi yavaş gerçekleşir. Yine alümina ile sütunlanmış killerin Levis asit merkezleri fazlayken, zirkonyum ile sütunlanmış killer Bronsted asitliğince zengin, titanyum ile sütunlanmış killer ise büyük gözeneklere sahiptir. Ayrıca alüminyum ile sütunlama kil yapısına zarar vermeksizin kolayca oluşturulur. Silisyum ile desteklenen killer de yüksek yüzey alanı, uygun termal özellikler ve iyi asidik özelliklere sahip olmaktadır [35].

Sütunlama işlemi, tabakalar arasında kovalent bağlar oluşturduğundan geri dönüşümü olmayan bir olaydır. Tabakalar arası ve sütunlar arası boşluklardan dolayı iki yönlü gözenek yapısına sahip kararlı bir materyal elde edilmektedir.

Sütunlanmış killer son 25 yılda ortaya çıkmış katalizörlerin yeni bir sınıfıdır. Sütunlanmış killerin tam yapısı, özellikle yerleşmesi ve oksit sütunlarının kil tabakalarına bağlanması hala tam bilinmez.

Sütunlanmış killer, alkollerin dehidrasyonu, oligomerizasyon, alkilasyon, yağ krakingi, hidrokarbonların dehidrojenasyonu, aromatik bileşiklerin oksidasyonu gibi çeşitli reaksiyonlarda kullanılmaktadır.

Son zamanlarda sütunlanmış killer üzerine yapılan araştırmalarda temel yönelimlerden biri alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonları ile sütunlanmış

killerin yüklenmesidir. Bu yol kullanılarak yeni katalitik özellikler geliştirileceği umulmaktadır. Sütunlanmış killer, metal katyonu içeren bir çözelti içine bir kil örneğinin dispersiyonu ile iyon yüklenebilir.

Ayrıca asit aktiveştirilmiş kile sütunlama işlemi de yapılabilir. Böyle elde edilen kile; “sütunlanmış asit aktif kil” adı verilir. Bu sayede kilin asiditesi artar ve kararlı bir kil oluşur.

2.9 Endüstriyel Killerin Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması

Çok çeşitli sınıflandırmaya sahip killerin tüketim alanlarının özelliklerine göre ayrılması ve bu spesifikasyonlara yanıt verecek test metotlarının uygulanması gerekir. Killerin çok değişik yapı ve özellik değişimine uygun olarak kullanım amaçlarına uygun test yöntemleri uygulanmaktadır [36].

2.9.1 Kaolinler

Genellikle feldspatların bozuşması sonucu oluşan kaolinler; değişen oranlarda, feldspat, mika, kuvars, demir ve titan oksitlerle diğer kil minerallerini içerirler. Kaolinler kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilirler gibi alüminli, silisli, demirli, kaolin şeklinde mineralojik bileşimine, yağlı, sert, döküm, yumuşak, plastik kaolin, refrakter kaolini şeklinde fiziksel özelliklerine göre de sınıflandırabilirler. Kaolinin kullanım alanlarının sınıflandırması ise en çok tüketilen ve tüketildiği alanda ana girdi teşkil etmesinden şu şekilde sınıflandırmak mümkündür:

- Seramik Alanında Kullanılan Kaolinler
- Dolgu Alanında Kullanılan Kaolinler(Kağıt, Plastik, Tekstil, Boya, Cam)
- Diğer Sanayii Dallarında kullanılan Kaolinler (Çimento, İlaç, Kozmetik, Deri, Yağ)

Kaolin çeşitli yapı ve spesifikasyonlarda olmasının en büyük nedeni oluşum esnasındaki ana kayaçların farklılığı ve taşıma - yıkanma olaylarındaki değişkenliklerdir. Tüketimde en çok kullanım alanı dolgu, kağıt sanayinde olmaktadır. Bunu plastik ve seramik sanayii izlemektedir [36].

2.9.2 Bağlanma killeri

Bu killer kaolinit türü killerin alt grubudur. Oluşum evresindeki farklılıktan bu tür killer var olmuşlardır. Bağlama killeri kaolinlerden daha ince tane yapışma sahiptirler ve daha fazla safsızlık içermektedir. Özellikle karbonat içerikleri daha fazladır. Bu tür killerin içindeki safsızlıkların çokluğu ve çeşitliliği özellikle ısı ile renk değişimi özelliğini kazandırmaktadır. Su absorbe özellikleri ve plastiktik özellikleri daha fazladır. Bu tür killerin kullanım alanlarına göre sınıflandırmaları;

- Seramik sanayinde Kullanılanlar
- Diğer Sanayii Dallarında Kullanılanlar (Yapay abrasivler, emaye, asbest üretimi)

Bu tür killerin kullanım spesifikasyonlarını belirleyen en önemli özellik ise içindeki safsızlıklarıdır [36].

2.9.3 Halloysit türü kil grubu

Halloysit, kaolinlerin oluşumunda daha fazla hidrasyona uğramış olan türüdür. Bu kil mineralini kaolinden ayırt etmek oldukça güçtür. Bu mineralleri tanımak için ek olarak fiziksel ve kimyasal testler uygulamak gerekir. Halloysitlerin kullanım alanları ise aşağıdaki sistematiktir [36]:

- Seramik ve Porselen Sanayii
- Döküm Sanayii
- Petrol ve Yağ Endüstrisi (katalizör olarak)

2.9.4 Şamot killeri (Ateş Kili)

Bu killer genellikle kömür yataklarında, kömür tabakaları üstünde bulunurlar. Bu nedenle çoğu kömür madeninde kazı esnasında veya dekapaj yapılırken kazanılırlar. Bu killer genellikle saf ve temiz olarak bulunurlar. Bu killer kendi arasında plastik, semiflint, flint ve nodular flint olarak sınıflandırılırlar. Bu dört sınıfın kullanım alanlarına göre sınıflandırılması ise:

- Seramik alanında (Fayans, Tuğla, Kanalizasyon Borusu, Çanak Çömlek)
- Diğer Kullanım Alanları (Refrakter Sanayii, Çimento, Sondaj, Kimya, Dolęu) olarak bilinir.

Bu kilin kullanımında esas parametre plastiklik derecesi ve sertliği olmaktadır. Özellikle refrakter alanında aranan bir hammaddedir. Bu killer az plastikliği ve yüksek alumina içeriği ile diğer killerden ayrılırlar ve özellikle fiziksel özellikleri ön plandadırlar [36].

2.9.5 Bentonit

Bütün bentonitler Montmorillonit grubu kil minerallerindendir. Montmorillonit mineralleri üç tabakalı bir yapı gösterirler ve bu onların karakteristik özelliğidir. Tabakalar arasında su molekülleri ve değişebilen iyonlar yer alır. Mevcut bu tabakalar arasında su ve organik moleküller girerek yapının genişmesine neden olurlar. Bu özellik killerin şişmesi olarak tanımlanırlar. Tabakalar arasındaki değişebilen iyonlar değişik safsızlıkların varlığı kilin değişik karakteristik özelliklerini belirler. Endüstriyel kullanımlar için bentonitin değerlendirilmesinde, kimyasal bileşimden ziyade fiziksel özellikleri önemlidir [36].

Bu çalışmada adsorban olarak bentonit kullanıldığı için Bölüm 3'te ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

2.9.6 Yıkama kili (Fuller toprağı)

Montmorillonit grubu killerdendir. Volkanik kökenli oluşumlardandır. Bentonit özelliklerini taşırlar. Çoğu kez bentonit alt grubu olarak tanımlanırlar. En önemli farklılıkları kullanım alanlarıdır. Yağ absorbe özelliği çok yüksek olan killerdir. Bu nedenle; absorbans ve yağ rafinasyonunda ilaç, sondaj ve dolgu sanayinde kullanılırlar [36].

2.9.7 Diğer killer (Adi killer, şistler)

Adi killer yüzeyde bulunurlar ve tuğla imali ile çimento imalinde kullanılırlar. Şistler ise genellikle yakın jeolojik evrelerde oluşmuşlardır. Bunların en çok kullanıldığı alanlar ise tuğla imalatı ve çimento sanayidir [36].

3. BENTONİTİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

3.1 Bentonit

Ana minerali montmorillonit ya da montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türeyen smektit grubunun bir başka elemanı olan killere bentonit adı verilmiştir. Çamur hale getirildiklerinde plastik özellik gösteren bentonitler içinde kolloidal halde dağılmış diğer silikatlar da bulunmaktadır. Beyaz, açık krem, açık mavi, açık yeşil, sarı, kahverenginin farklı tonları ve kırmızı renklerde bentonitlere rastlanmaktadır.

Bentonit yerine volkanik kil, sabun kil, mineral sabun, ağartma kili, ağartma toprağı, adsorplayıcı kil ve adsorplayıcı toprak gibi isimler de kullanılmaktadır. Çoğu zaman bazı bentonitlere yüksek orandaki ana minerallerinden dolayı doğrudan montmorillonit de denilmektedir.

Tüm smektit grubunda olan killer gibi bentonit de 2:1 tabakalıdır. İki tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabakası olan birim hücreye sahiptirler [37].

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

- a) Alkali bentonitler: Asit ile reaksiyona girdiklerinde özelliklerini korurlar ve kolayca yer değiştiren alkali bazları içerirler.
- b) Alkali yarı bentonitler: Yer değiştirebilen alkali bazları içerirler ve asitle reaksiyona girdiğinde özelliklerini kaybederler.
- c) Toprak alkali bentonitler: Yer değiştirebilen alkali bazları içerirler ve alkali tuz ile reaksiyona girdiklerinde özelliklerini kaybeder.
- d) Toprak alkali yarı bentonitler: Asitle işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliğı kazanamazlar [38]. Bentonitin bir gram içindeki boşluklarının hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin duvarlarının alanları toplamına ise özgül yüzey alanı adı verilir. Özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı

adsorplama özelliklerinin nicel ölçüleridir [39]. Gözeneklilik bentonitlerin bazı mekanik ve termik özelliklerini etkilemektedir.

3.1.1 Bentonitin şişme özelliği

Bentonitin şişme özelliği, kendi hacim ve ağırlığının birçok katı kadar suyu emmesidir. Kendi hacimlerinin 10 veya 30 katı kadar şişen bentonitlerin kazandığı plastik şekil bentonitin sondaj çamurunda kullanılma nedenidir. Suyun silikat düzlemleri arasındaki bentonit kütlesine nüfuz etmesi ile genişleyen hacim şişmeyi sağlar.

3.1.2 Tiksotropi

Tiksotropi çamurun dinlenmeye bırakıldığı zaman sirkülasyona veya karıştırılmaya başlandığı zaman akışkan haline geçebilme özelliğidir. Sıcaklığın artması ve pH değerlerinin yükselmesi jelleşmeyi çabuklaştırır.

3.1.3 Viskozite

Viskozite bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Bentonitin şişmesi, çamurun viskozitesini de yükseltir. Sıcaklığın artışı çamurun görünür viskozitesinde önce bir azalma, arkasından da bir yükselme gösterir. Çok yüksek sıcaklıklar bentonitin kolloidal özelliklerinin tamamen kaybolmasına sebep olmuştur.

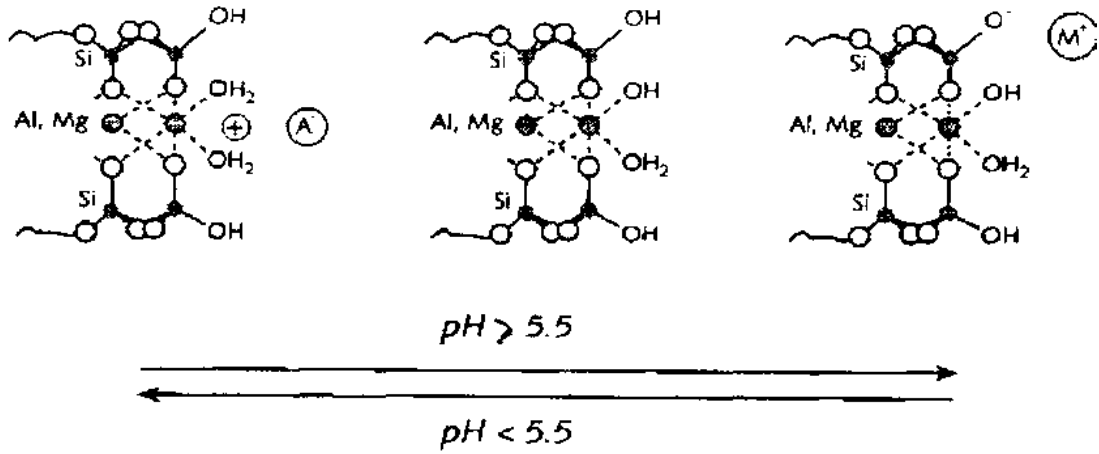
3.1.4 Çamur pastası yapabilme özelliği

Sondaj çamurunun en önemli özelliklerinden biri de kuyunun duvarlarına ince ve geçirgen olmayan bir film (pasta) çökerterek su kaçağını önlemek, böylece killi formasyonların şişmesini engellemek ve çöküntüye mani olmaktır.

3.1.5 Elektriksel özelliği

Bentonit partikülleri birim hücrelerin içlerindeki katyonların izomorf yer değiştirmeleri sonucu yüzeyleri negatif elektrik yüklüdür. Kenarları kırılmalar nedeni ile pozitif yüklüdür. Hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH bağımlılıkları vardır. Bir sıvı çözelti içerisine özellikle elektrolit çözeltisi içerisine atılan bentonitlerin yüzeyleri ve kenarları sıvı içerisindeki zıt yükler ile çevrelenir. Aynı zamanda kili çevreleyen bu yükler yüzeyden difüze olma eğilimindedirler. Böylece aynı anda çekme ve itme kuvvetleri ortaya çıkar. İyonların yoğunluğu sebebiyle itme

ve çekme kuvvetleri yüzeyden uzaklaştıkça eksapotansiyel olarak azalır. Birbirlerine zıt yüklerden meydana gelen bu katı – sıvı yüzeyine, bu yüklerin düzenine elektriksel çift tabaka denir. Elektriksel çift tabaka sabit ve hareketli olmak üzere iki tabakadan oluşur. Yüzeydeki çekme kuvvetinin etkisiyle yüzeyde iyon konsantrasyonu daha yüksek olur. Difüze olma eğiliminde olan iyonlar daha az sayıdadır. Bu iki çekim arasında kalan bölgedeki ara yüzey potansiyeli zeta potansiyeli olarak adlandırılır. Zeta potansiyelinin miktarı parçacıklar arası etkileşmelerinin ölçüsüdür. Hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH bağımlılıkları vardır. Düşük pH değerlerinde kenarlar pozitif yük taşırlar. pH arttıkça yük azalır. Yüzeylerdeki yük pH' a bağımlı değildir [40].



Şekil 3.1 : Montmorillonitin kenar yükünün pH ile değişimi.

Bütün bu özellikler killerin çevre dostu teknolojilerde kullanılmasına yol açmıştır.

3.2 Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonit içerikli kil minerallerinin endüstride kullanım alanları oldukça geniştir. Başlıca tüketim alanları;

- 1) Döküm endüstrisi: Bentonitlerin koloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı kuma bağlayıcı özellik kazandırmasından dolayı en çok kullandığı yerlerden birisidir.
- 2) Petrol endüstrisi: Bu alanda bentonit başlıca sondaj çamuru, alkilleme izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır.

- 3) Gıda endüstrisi: Şarap, likör, bira, meyve suları ve sirkeye bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin gideriminde bentonit kullanılmaktadır. Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprakları da aktiveleştirilmiş bentonitlerdir. Ayrıca şeker kamışı şerbetinin renginin gideriminde, saflaştırılmasında ve berraklaştırılmasında kireçle birlikte bentonit de kullanılmaktadır.
- 4) Seramik endüstrisi: Bentonit, seramik hamurunun plastisitesini geliştirerek çalışma kolaylığı sağlamaktadır. Seramik çamurunun homojen karışmasını sağlayarak, kuruma çatlaklarını ve seramiğin pıstikten sonraki kırılmasını azaltmaktadır.
- 5) Çimento üretimi: Bentonit eklenmesi, çimento ve beton harçlarının homojen olmasını sağlamakta, hava ve su geçirme özelliğini ve donma zamanını azaltarak betonun dayanımını arttırmaktadır.
- 6) Boya ve mürekkep üretimi: Bentonitler inert dolgu maddesi olarak hem yağasaslı hem de su-esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Bu amaçla bentonitin süspansiyon, koyulaştırıcı ve emülsiyon yapıcı etkisinden yararlanılmaktadır.
- 7) Kağıt endüstrisi: Bu alanda dolgu maddesi olarak kaolinit kullanılmakla birlikte kağıt hamuru harcını %1 bentonit katılması, zift, katran, yağlar ve reçinemi maddelerin toplanması önleyici etki yapmaktadır. Ayrıca eski gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde, bentonit adsorban olarak kullanılmaktadır.
- 8) İlaç ve kozmetik endüstrisi: Morfin, kokain ve nikotin toksitesinde bentonitler antidotal etki göstermektedir. Radyolojik ölçümler için kullanılan $BaSO_4$ süspansiyonlarını iyileştirmektedir. Ayrıca bentonit, bazı antibiyotiklerin kararlılığının artırılmasında, saflaştırmada, vitamin derişimlerinin hazırlanmasında, krem ve diş macunu üretiminde kullanılmaktadır.
- 9) Temizlik malzemeleri ürünleri: Bentonitler, karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon ve dispersiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadır.
- 10) Lastik ve kauçuk üretimi: Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla latekse katkı olarak kullanılmaktadırlar.
- 11) Yangın söndürücü olarak: Özellikle orman yangınlarında bentonitin su tutma özelliğinden yararlanılmaktadır.

12)Yapıştırıcı üretimi: Bu alanda bentonitin yüksek dispersiyon ve süspansiyon yapıcı özelliklerinden yararlanılmaktadır.

13) Su arıtımında: Bentonitlerden dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atık suların arıtımında yararlanılmaktadır.

14) Smektit-organik kompleksleri: Bentonit eklenmesi, iyon değişim reaksiyonları ile elde edilen smektit-organik komplekslerine hidrofobik ve olefinik özellik kazandırmaktadır.

15) Tarım ve hayvancılık: Bu alanda bentonitlerin adsorplama, su tutma, bağlayıcı ve süspansiyon yapıcı özelliklerinden yararlanılmaktadır.

16)Radyoaktif atıkların arıtımı: Yüksek katyon değişim kapasitesinden dolayı bentonitik killer ^{137}Cs ve ^{90}Sr izotoplarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [41].

3.3 Dünya ve Türkiye’deki Bentonit Rezervleri

Dünya bentonit rezervi 1870 milyon tondur. Dünyanın en önemli bentonit rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere’de bulunmaktadır. Dünya bentonit rezervlerinin %19’u da Türkiye’de bulunmaktadır.

Çizelge 3.1 : Dünya bentonit rezervleri (milyon ton).

ÜLKE	REZERV (milyon ton)
AMERİKA	950
K.Amerika	900
A.B.D	800
G.Amerika	50
Diğer	100
AVRUPA	720
B.D.T	250
Türkiye	370

DİĞER	100
AFRİKA	-
ASYA	-
AVUSTURALYA	50
DİĞER	150
TOPLAM	1870

Türkiye'nin önemli bentonit yatakları Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Tokat ve Ordu illerinde bulunur. Bunlardan sondaj bentoniti bakımından verimli yataklar Ankara ve Tokat; döküm bentoniti yatakları Çankırı, Çorum, Çanakkale; kağıt ve deterjan ile yağların ağartılmasına uygun bentonitler ise Edirne, Ordu, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir illerindedir.

Türkiye'nin toplam potansiyel bentonit rezervi 281 000 000 ton'dur. Bu rezervlerin illere göre dağılımı Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Türkiye bentonit yatakları.

YERİ	REZERVİ (TON)	KALİTE/TENÖR
Ankara-Kalecik-Hançili	19 000 000 (1+2)	iyi
Ankara-Keskin-Besler	240 000 (1+2)	iyi
Artvin-Derinköy	800 000 (k)	-
Çankırı-Çerkes-Bayındır	43 000 (1+2)	iyi
Çankırı-Eldivan-Küçük Hacibey Köyü	300 000 (1+2)	iyi
Çankırı-Eldivan-Büyük Hacibey Köyü	100 000 (1+2)	iyi
Çankırı-İlgaz-Kizilbrik	200 000 (1+2)	iyi
Çankırı-Eskipazar-Baspınar	800 000 (T)	iyi
Çorum-Sungurlu-Mecitözü	400 000 (1+2)	iyi
Edirne-Enez	50 000 000 (1+2)	iyi
Giresun-Tirebolu	4 000 000 (1+2)	kötü
Istanbul-Sile-Kızılcağöl-Çamasırdere	180 000 (3)	
Konya-Sağlık	2 400 000 (1+2)	
Konya-Sille	24 000 (1+2)	
Ordu-Fatsa-Ünye	2 564 000 (3)	
Tokat-resadiye-Akdöğmüç-Kaspınar	200 000 000 (k)	
Trabzon-Araklı-Arsin-Yolüstü	60 000 (2)	iyi
Toplam Bentonit Rezervi (R)	79 000 000	

4. SU KİRLİLİĞİ VE ATIK SULAR

4.1 Su ve Su Kirliliği

Dünya yüzeyinin dörtte üçü sularla kaplıdır. Ancak bu suyun büyük bir kısmı tuzlu su halinde denizlerde bulunur. Dünya su rezervinin ancak % 2,6'sı tatlı sulardan oluşur. Bunun çok büyük bir kısmı da kutup bölgelerinde buzullar halindedir. Tatlı suların az bir bölümü ise, atmosferde buhar, yerkabuğunda yüzey ve yeraltı suyu şeklindedir. Su yalnız yaşamın değil, atmosferde meydana gelen bütün meteorolojik olayların da temelini oluşturur. Atmosferde bulunan diğer bütün gazlar homojen olarak dağılırken, su buharı homojen dağılmaz. Bu farklılık ve enerji alışverişi ile birlikte yürüten faz değişimleri ekolojik dengenin kurulmasında önemli rol oynar. Özgül ısı ve buharlaşma entalpisi oldukça yüksek bir akışkan olan su, aynı zamanda yeryüzüne düşen güneş enerjisinin gündüzden geceye ve yazdan kışa aktarımında ve böylece iklim koşullarının yumuşatılmasında da etkili olur.

Su yeryüzünde sürekli hareket halindedir. Su kullanılır, fakat tüketilemez. Kullanılmış olan su genellikle aynı miktarda, kirlenmiş olarak yeniden çevreye verilir. Dünya nüfusunun hızla artmasına rağmen su kaynaklarının sabit olması, bu kaynakların kirlenmemesini ve çok iyi kullanılmasını gerektirmektedir. Atıkların artırılmadan su yataklarına verilmesi, katı atıkların düzensiz olarak alıcı ortama bırakılması, ayrıca bilinçsizce yapılan tarımsal ilaçlama ve gübrelemeden dolayı yüzey suları kirlenmektedir.

4.2 Su Kirliliği Kaynakları

Hızlı sanayileşme ve şehirleşme sonucunda zehirli metal miktarındaki artma ekosistem için potansiyel bir risk haline gelmiştir. Madencilik ve akımla kaplamanın yer aldığı pek çok endüstride uranyum, kadmiyum, kurşun, civa ve bakır gibi ağır metaller yüksek seviyede dışarıya verilmektedir. Bu üretim süreçleri sonucu oluşan işlenmemiş atıkların çevre üzerinde olumsuz etkileri vardır [42]. Etkili bir arıtım yapılmaması durumunda, bu tür atıkların göl, nehir, deniz, okyanus gibi alıcı

ortamlara boşaltılması, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlı sistemleri ve çevresi için zehirli etki yaratmaktadır. Ayrıca, arıtım sistemlerinde hiçbir zaman parçalanmayan bu maddeler, temel arıtmada etkin olan; özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde önemli görevi bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb) için de çok küçük miktarlarda bile zehirli etki yaptığı için arıtımın gerçekleşmediği görülmektedir [43].

Ağır metal kirliliği içeren atık su kaynakları başlıca üç grupta toplanabilir.

Maden endüstrisi: Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak atılması gereken asidik maden drenajları, yüksek derişimlerde Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Fe^{+2} , düşük derişimlerde Al^{+3} , Mn^{+2} ve diğer ağır metal iyonlarını içerir. Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi metalleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması sırasında oldukça fazla su kullanılır.

Metal endüstrileri: Başta demir – çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, krom, çinko endüstrileri çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanırlar.

Sanayi kuruluşları: En çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan bu grupta başta metal kaplama sanayi olmak üzere, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya sanayileri atık suları yer alır [44].

Bunların yanı sıra, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, kimya, endüstrileri de metal kirliliği içeren atık sulara sahiptir. Çizelge 4.1.'de atık sulara metal bırakan temel endüstriyel sektörler verilmiştir [45].

Çizelge 4.1: Atık sulara metal bırakan temel endüstriyel sektörler.

Endüstri	Metaller	Bulunması olası diğer maddeler
Maden prosesleri	Katyonlar: Cu, Zn, Pb, Mn, U,... Anyonlar: Cr, As, Se, V,...	Fe, Al Sülfatlar, fosfatlar
Akım ile kaplama prosesleri	Cr, Ni, Cd, Zn	Fe, yüzey aktif maddeler
Metal işleme	Cu, Zn, Mn	Fe, Al, yüzey aktif maddeler
Yanmış kömür güç kaynakları	Cu, Cd, Mn, Zn,...	Fe, Al
Nükleer endüstri	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am,...	Fe
Özel prosesler	Hg, Au ve değerli metaller	

4.3 Atık Sular ve Genel Özellikleri

Endüstride ve kentlerde kullanıldıktan sonra alıcı ortam olan nehir, deniz ve göllere boşaltılan sulara atık su denir. Su kirliliği ise su ortamının doğal dengesinin bozulması olarak genel bir ifadeyle tanımlanabilir. Sular, fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir.

Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi [renk, koku, tat, sıcaklık, saflık vs.] fiziksel kirliliğe neden olur. Suyun sıcaklığının değişmesi, gazların sudaki çözünürlüğünü değiştirir. Ayrıca suyun yoğunluğu, viskozitesi, yüzey gerilimi sıcaklıkla değişir. Koku ve tat suyun estetik değerini etkiler. Diğer kirlitici parametrelerin ve aerobik/anaerobik ortamların varlığının göstergelerinden biridir. Renk ve bulanıklık ise suya ışık sızmasını ve buna bağlı olarak organizma gelişimini etkiler ve suyun estetik özelliklerini değiştirir. Su yaşamına zararlı etki gösterebilir ve diğer kirliticilerin varlığının göstergelerinden biridir [46].

Suda bulunan ağır metaller ve inorganik atıklar atık suda kimyasal kirlilik yapar. Azot, fosfor, ağır metaller ve radyoaktif maddeler suyun yoğunluğunu, tadını ve osmotik basıncını, iletkenliğini değiştirir. Bu maddeler suyun içerdiği çözünmüş

oksijen derişimini düşürür ve suda yasayan canlıları etkiler. Kimyasal kirleticiler özelliklerine göre üç sınıfta toplanabilir:

1. Bozulmadan kalanlar: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

2. Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir. Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşürler.

3. Kalıcılar: Zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir

5. ÇİNKO ÖZELLİKLERİ, KULLANIM ALANLARI, KİRLİLİĞİ VE ARITIMI

Günümüzde çinko; alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan ağır metaldir. Çinko doğada daha çok sülfür (ZnS) ve karbonat (ZnCO₃) hallerinde bulunur ve bu filizlerden elde edilir [47].

Çinko ilk olarak M.Ö. 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından alaşım materyali olarak, pirinç yapımında kullanılmıştır. Bilinen en eski çinko arkeolojik kalıntı Romanya Transilvanya'da Doroseh şehrindeki prehistorik Dacian yerleşim merkezinde bulunmuştur. Bu heykel parçası üzerinde yapılan analizler sonucunda, % 87.5 Zn, % 11.5 Pb ve % 1 oranında Fe içerdiği tespit edilmiştir [48].

Hindistanda ise MS 1000-1300 yıllarında çinkonun metal olarak kullanıldığı ve 14. yy.'da ticari amaçla izabesinin yapıldığı bilinmektedir. Çinko metali hakkında ilk bilimsel çalışmalar Paracelsus (1490-1541) tarafından yapılmıştır. Çinkonun Avrupa pazarına girişi 17. ve 18. yy.'a rastlamaktadır. İlk izabe teknolojisi 1730 yılında Çin'den İngiltere'ye getirilmiştir. İlk çinko izabe tesisi de 200 ton/yıl kapasite ile Bristol yakınlarında kurulmuştur. ABD'de ise ilk çinko üretimi Washington DC Arsenal'de yapılmıştır. Çinko endüstrisi ise 1860'lı yıllarda La Salle ve South Bethlehem'de kurulmuştur [49].

5.1 Çinkonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko sülfür, oksit ve karbonatları yüksek klorürlü suda çözünür, çinko sülfat tuzları çinko hidroksit ve çinko karbonat şeklinde hidrolize olmaya meyillidir. Doğal sularda çinko az bulunur [47].

5.1.1 Çinkonun fiziksel özellikleri

Çinko, atom ağırlığı 65.39 g/mol ve atom numarası 30 olan gümüş renkli bir metaldir. Önemli fiziksel özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Düşük kaynama

sıcaklığı dikkat çekicidir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etmendir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım alanı bulur [50].

Erimiş çinko soğuk suya dökülünce süngerimsi, geniş yüzeyli parçalar halinde donar. Adi derecelerde işlenmeyecek kadar kırılgan bir metaldir. 100–150 °C arasında kırılganlık özelliğini kaybeder ve tel levha haline getirilir; 150 °C'nin üzerinde yine kırılgan bir hal alırken 250 °C'de ise havanda dövülerek toz haline gelebilir [47].

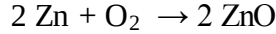
Çizelge 5.1 : Çinkonun önemli fiziksel özellikleri.

Erime Sıcaklığı	419.47°C
Kaynama Sıcaklığı	906 °C
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Kafer Parametreleri (%99.99 Zn)	a=2.66 Å, b=4.936 Å, c/a=1.856
Yoğunluk	20°C'de 7.14 g/cm ³ , Erime sıcaklığında 9.56 g/cm ³
Mineral Sertliği (Mohs)	2.5
30°C'de Sıkıştırılabilirlik Katsayısı	$\beta = 1.69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$
Elastiklik modülü	E= 10000 kg/mm ² (20°C)
Burulma Modülü	F= 3935 kg/mm ² (20°C)
Isı İletkenliği	116 W m ⁻¹ K ⁻¹ (0°C)
Isıl Genleşme	30,2 µm/(m·K) (25°C)
Buharlaştırma Isısı	123.6 kJ/mol
Isı Kapasitesi	25,390 J/(mol·K) (25 °C)
Spesifik Elektrik İletkenliği	16.82 m ohm ⁻¹ mm ² (25 °C)
Süper İletkenliğe Geçiş Sıcaklığı	0.905 K (20°C)
Yüzey Gerilimi (%99.99 Zn)	790 mN/m (500°C)

5.1.2 Çinkonun kimyasal özellikleri

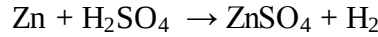
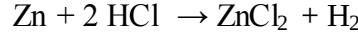
Çinko, düşük sıcaklıklarda havadan kolaylıkla etkilenir, matlaşır, bazik karbonat ZnCO₃, Zn(OH)₂'den ibaret bir tabaka ile örtülür. Erimiş çinko ısıldığında gayet

parlak mavimtrak bir alevle yanar ve beyaz dumanlar halinde çinko oksit (ZnO) verir.

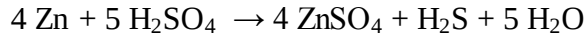
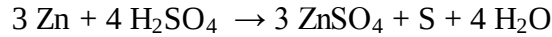


Bu dumanlar pamuk parçaları halinde yoğunlaştığından Feylesof yünü adını almıştır. Kükürt çinko sülfürü (ZnS), klor ise çinko klorürü (ZnCl₂) yapar.

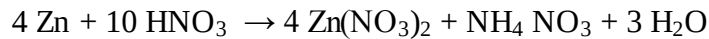
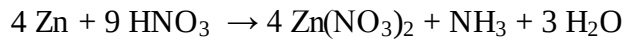
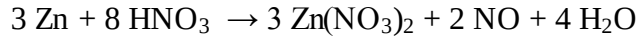
Sulu HCl ve H₂SO₄ çinkoya etki ettiğinde H₂ çıkışı meydana gelir:



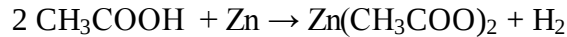
Yoğun sülfürik asidin yüksek sıcaklıklarda çinkoya etkimesinden bu metalin sülfatı oluşurken SO₂, kükürt S ve hatta H₂S'e kadar bir redüklemeye görülür. Reaksiyonlar şu şekildedir:



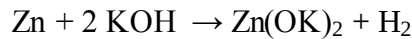
Nitrik asit, yoğun olarak etkidiğinde NO, sulu olarak etkidiğinde ise NH₃ çıkarıcı rol oynar ve her iki halde de çinko nitratını yapar:



Asetik asit gibi zayıf organik asitler bile çinkoya etkimektedir:

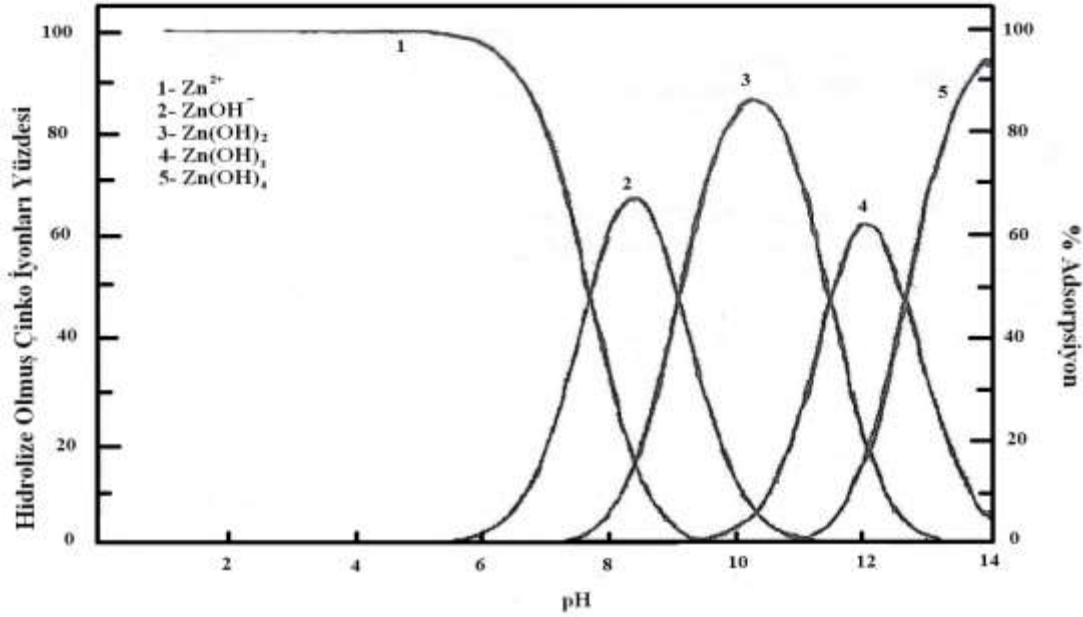


Kaynar sodyum veya potasyum hidroksit toz halinde çinkoya kolayca etkir ve hidrojen açığa çıkararak suda çözünen alkali zinkat veya çinkatlarını yapar:



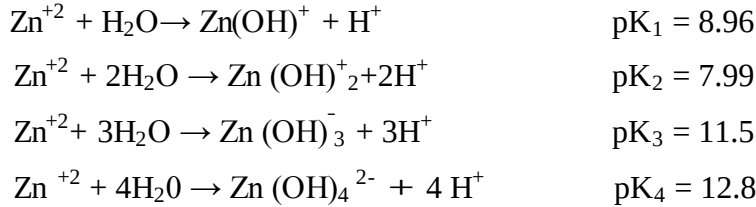
Bundan dolayı çinko da amfoter bir metaldir [47].Sıcaklık, çinkonun erime noktasının üzerinde tutularak buharlaşan çinko soğutularak sıvı halde toplanır. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda ZnSO₄ bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak eldesi tercih edilmektedir. Kompleks cevherlerden yapılan bakır bazlı

alaşımların üretiminde ortaya çıkmasına rağmen, metalik çinkonun üretimi hakkında kesin bir bilgi mevcut değildir [47].



Şekil 5.1 : Zn²⁺ iyonunun sulu çözeltilerinin pH'a bağlı tür dağılım diyagramı.

Şekil 5.1'de açıkça görülmekte olan çinkonun sulu çözeltiler içerisinde pH'a bağlı olarak oluşturduğu tür dağılımı aşağıdaki reaksiyon denklemleri ile açıklanmaktadır [47].



5.2 Çinko Rezervleri

Çinko tabiatta tek başına bulunabileceği gibi değişik oranlarda bakır, kurşun ve çinkonun birlikte bulunduğu yataklara da sıklıkla rastlanmaktadır. Çinkoca zengin yataklarda kadmiyum metalleri yüksek oranlardadır.

5.2.1 Dünyadaki mevcut durum

1984 yılı dünya çinko baz rezervleri 290 milyon ton metal çinko civarındadır. 1984-1993 yılları arasında 108.7 milyon ton civarında yeni rezervler bulunmuştur. Aynı yıllar arasında 68.7 milyon ton üretim yapılmış olup, 1994 yılı çinko baz rezervleri

330 milyon ton metal çinko civarındadır. Şu anda Dünya’da bilinen çinko kaynakları 1.8 milyar ton civarında olup, ekonomik olmayan kaynaklarda dikkate alındığında bu miktar 4.4 milyar tona kadar çıkmaktadır. Dünya çinko rezervleri Çizelge 5.2’de verilmiştir [47].

Çizelge 5.2 : Dünya çinko rezervleri.

Ülkeler	Rezervler (Milyon Ton)	Rezerv oranı (%)
Afrika Kıtası	9	6.2
G.Afrika	3	2.1
Zaire	5	3.4
Diğer	31	0.6
Asya Kıtası	5	21.4
Çin	7	3.4
Kazakistan	4	4.8
Kuzey Kore	2	2.8
Diğer	35	1.4
Kuzey Amerika	37	25.5
Kanada	21	14.5
A.B.D	16	11
Orta, Güney Amerika	16	11
Brezilya	2	1.4
Meksika	6	4.1
Peru	7	4.8
Diğer	1	0.7
Okyanusya	17	11.7
Avusturalya	17	11.7
Avrupa Kıtası	35	24.1
İrlanda	5	3.4
Polonya	3	2.1
Rusya	3	2.1
İspanya	5	3.4
Türkiye	5	3.4
Toplam	145	100

Dünya’da mevcut çinko ocaklarının hemen hemen hepsi yeraltı işletmesi olarak çalışmaktadır. Buna neden olarak mevcut çinko yataklarının açık işletmeye elverişli derinliklerde olmayışı gösterilmektedir. Yeraltı maden işletmeciliği; maden yatağının şekli,boyutu ile cevher ve yan taşının jeomekanik özelliklerine bağlı olarak değişik yöntemlerle yapılmaktadır. Çinko madenciliğinde ise genellikle damar tipi ve masif cevherlerde yatay dilimli dolgulu ayak (cut and fill) ve ambarlama (caving) yöntemleri, tabakalı ve yatay damarlarda ise; oda topuk (room and pillar) yöntemleri uygulanmaktadır. Ara kat kazı ve ara kat göçertme yöntemleri de kullanılan yaygın yöntemlerdir. Son zamanlarda değişik bir dolgulu tavan ayak yöntemi olan basamak kazısı yöntemi (Bench stoping) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Gelişen teknolojiye bağlı olarak özellikle kazı, yükleme ve taşımada elde edilen büyük aşamalar sonucunda maden üretim kapasiteleri 7,000-10,000 ton/gün seviyesine çıkmıştır. Yeraltı maden işletmelerinde LHD ve kamyonların ve Jumbo denilen büyük delicilerin kullanılması olağan hale gelmiştir. Ayrıca otomasyon sonucu oldukça pahalıya temin edilen işçilik giderleri düşürülmüş ve üretim randımanları artırılmıştır. Uzaktan kumandalı bu araçların kullanılması ile tehlikeli bölgelerde bile üretim yapılmakta ve işletme kayıpları minimuma indirilmektedir [49].

5.2.2 Türkiye’deki mevcut durum

Türkiye’de kurşun ve çinko madenciliği M.Ö. 400 yıllarında başlamıştır. Önce Yunanlılar, Romalılar daha sonra Bizanslılar, Selçuklular bu madenleri zaman zaman işletmişler ve yalnız kurşun ile gümüş üretimi yapmışlardır. Bu nedenle curuflarda çinko yüzdesi kurşuna oranla daha yüksek bulunmaktadır. Bolkardağ, Akdağ madeni, Gümüşköy, Balya ve Anamur’da eski çağlara ait curuflar bulunmaktadır. Eskiden beri, zaman zaman işletilen bu yataklardan en yüksek üretim 19. yy. sonrası ile 20. yy. başlarında Fransız, İtalyan ve Yunan imtiyazı altında yapılmıştır. Balya simli kurşun madeni bunun tipik bir örneğidir. Bu işletmelerin çoğu 1918- 1933 yılları arasında kapanmıştır.

1935 yılında Maden Tetkik Arama (MTA) Enstitüsü’nün kurulması ile kurşun-çinko aramalarının daha bilimsel olarak yapılmasına başlanmıştır. Etibank’ın aynı zamanda devreye girmesi, Türkiye’de metalik madenlerin işletilmesi ve izabesi için atılmış

önemli bir girişimdir. 1952 yılında Etibank Keban Konsantre Tesisleri Türkiye’de ilk yerli konsantrasyon tesisi olarak faaliyete geçmiştir.

1960 yılından sonra özel sektör tarafından küçük kapasiteli konsantrasyon ve kalsinasyon tesisleri kurulmuş ve ürünleri genellikle dışsatıma yönelik olmuştur.

1975 yılı itibari ile çinko-kurşun madenciligi sektöründe, Maden Dairesince kamu ve özel kuruluşlara verilen “Arama Ruhsatı” sayısı 2000’nin üzerinde olmuştur. Bu arama ruhsatlarının yüzde olarak en yoğun olduğu bölgeler Doğu Karadeniz, İç ve Batı Anadolu’dur.

Ülkemizde sedimanter, volkanik ve metamorfik birimler içinde her yerde mostra, zuhur ve yatak olarak kurşun ve çinkoya rastlanmaktadır. Bunun belli başlı üç önemli olay ile yakından ilgisi bulunmaktadır. Bunlardan birincisi; Doğu Alplerin Macaristan-Romanya-Yugoslavya ve Bulgaristan üzerinden Sinop dolaylarından Türkiye’ye giren ve Doğu Karadeniz sahili boyunca uzanarak, Kafkaslar üzerinden İran’a geçen Volcano-sedimanter formasyonların oluşturduğu ve üzerinde bir çok bakır yatağının da yer aldığı, damar veya kuroko tipi sayısız sülfürlü yatak ve zuhurlarını içermesi, ikincisi; Yunanistan’ı boyuna katederek güneybatıdan Türkiye’ye giren Toroslar kuşağı üzerinde yer alan Misisipi vadisi tipi Pb-Zn yatakları ile kıyaslanabilecek karbonatlı ve sülfürlü yine sayısız fakat küçük rezervli zuhur ve yataklar, üçüncüsü ise; özellikle kuzeybatı Anadolu’da karbonatlı sedimanlar arasına sokulum yaparak skarnlara bağlı, değişik boyutlarda bir çok yatak ve zuhurların oluşmasına neden olan Alpin intrüziflerinin bulunmasıdır. Bu bağlamda Türkiye Cu-Pb-Zn yatakları:

A) Kuzey Türkiye bakır, kurşun, çinko kuşağı, B) Güneydoğu Türkiye ofiyolit kuşağı, C) Kuzeybatı Türkiye kurşun-çinko kuşağı, D) Güney Türkiye karbonat tipi çinko-kurşun kuşağı, olmak üzere 4 metalojeni kuşağında yer almaktadır [51].

kondensasyonun fırın üstünde pık plakalar üzerinde yapılmasını kapsayan Wetherill-American prosesi geliştirilmiştir. 1860–1880 arasında Avrupa'da sekonder hava ısıtmalı ve gaz yakmalı fırınlar yapılmış ve ilk ısı değıştiriciler kullanılmıştır. Dikey mufla fırınlarındaki ilk uygulamalar 1878'de Fransa'da ve A.B.D.'de gerçekleştirilmiştir. Yatay retort işlemi ise ilk kez 1872'de, A.B.D.'de La Salle-Illinois'de denenmiştir. 1880'lerde sülfürlü cevherleri kavurmak ve H_2SO_4 üretimi için mekanik karıştırmalı muflalı fırın (Hegeler) geliştirilmiştir [54].

1881'de asidik $ZnSO_4$ çözeltisinden katodik çinko üretimi denenmiş ve başarısız olunmuştur. Kavurma-Liç-Elektroliz'le çinko üretimini amaçlayan ilk tesis 1914'ten sonra gerçekleştirilmiştir. 1895'te çinko izabesinde ilk defa doğal gaz kullanılmıştır. 20. yüzyılın başlangıcında flotasyon devreye girmiş ve 1920'lerde sfalerit'in (ZnS) selektif flotasyonu gerçekleştirilmiştir. 1917'de sinterleyici kavurma uygulaması çinko üretimini arttırmıştır. 1920'den itibaren Japonya, İtalya ve Fransa'da küçük, Norveç'te Odda'da, Kanada Manitoba'da (Flin Flon) ve Almanya'da Magdeburg'ta büyük kapasiteli elektrolitik çinko tesisleri kurulmuştur. Dikey retort + sürekli distilasyon işlemi 1925'den sonra Almanya ve İngiltere'de uygulanmış; ancak en başarılısı A.B.D.'deki New Jersey prosesi olmuştur [54].

II. Dünya Savaşından sonra çinko izabesinde en büyük gelişmeler kavurmada akışkan yatak ve üretimde ISP (Imperial Smelting Process 1950-1960) uygulamalarının başlaması olmuştur. 1960-1980 yılları arasında ise nötr liç artıklarının değerlendirilmesi konusundaki çalışmalar tamamlanmıştır [54].

Günümüzün en büyük çinko cevher üreticileri Avustralya, Kanada, Çin, Peru ve ABD'dir. Avrupalı üreticiler arasında ise; Belçika'da Vieille Montagne, İrlanda'da Tara ve İsveç'te Zinkgruvan sayılabilir. Çinko metali ekstraktif metalurji yöntemleri ile elde edilir. Çinko sülfür minerali, flotasyon tekniği kullanılarak zenginleştirilir ve ardından pirometalurjik yöntemlerle kavurma işlemi uygulanarak çinko sülfürün, çinko okside kavrulması sağlanır. Çinko oksit daha sonra sülfürik asitte liç edilir ve elde edilen çözelti çinko tozu ile arındırılır. Nihayet çinko metali, bu temiz çözeltiden elektroliz yoluyla katot levhalar halinde kazanılır. Çinko katotlar ya doğrudan dökümhaneye gönderilerek ingotlar halinde dökülür ya da alüminyum ile alaşımlandırılır [55]

Bir diğerk çinko üretim prosesi de pirometalurjik bir proses olan flaş ergitme yöntemidir, ancak bu yöntemle elde edilen çinko oksit, hidrometalurjik alternatifine göre daha düşük saflıkta çinko üretimine yol açmaktadır [55].

Çizelge 5.3 : Dünyada çinko üretimi.

Sıra	Ülke	Çinko Üretimi (Ton)
	Dünya (Toplam)	10.000.000
1	Çin	2.600.000
2	Avustralya	1.380.000
3	Peru	1.201.794
4	ABD	727.000
5	Kanada	710.000
6	Meksika	480.000
7	İrlanda	425.700
8	Hindistan	420.800
9	Kazakistan	400.000
10	İsveç	192.400
11	Rusya	190.000
12	Brezilya	176.000
13	Bolivya	175.000
14	İran	166.000
15	Polonya	135.600
16	Morokko	73.000
17	Namibiya	68.000
18	Kuzey Kore	67.000
19	Türkiye	50.000
20	Vietnam	48.000

Cevher zenginleştirme tesislerimizin tamamına yakını halen Dünya'da en yaygın ve gelişmiş metot olan flotasyon yöntemine göre tasarlanmışlardır. Ancak, bu tesislerin bir çoğunda teknolojik problemlerin yanında mineralojik problemler de olduğundan daha değerli olan seçilmiş (selektif) ürünler yerine daha kolay elde edilebilen toplu (bulk) konsantre üretimine yönelinmiştir. Ayrıca kurtarma randımanları (%60-90)

arasında değişmekte olup, bu değerler, %85-95 olan AB ülkeleri ortalamasına göre düşüktür.

Cevher yataklarının oluşumuna paralel olarak ülkemizde sektöre giren çinko-kurşun cevher ve konsantreleri oksitli ve sülfürlü şekilde bulunmaktadır. Oksitli çinko cevherlerin tamamı yurt içinde ÇİNKUR tarafından tüketilerek elektrolitik külçe çinko elde edilmekte, kurşun içeriği yüksek olan çinko cevherleri ise ihraç edilmektedir [56].

5.3.1 Çinko ürünleri

Çinko asetat, çinko oksit ve çinko karbonatın asetik asitte çözülmesi ile üretilir. En önemli kullanım yerleri ahşap malzemenin korunmasında ve ilaç yapımıdır. Çinko amonyum klorür, stokiometrik olarak karıştırılmış konsantre çinko klorür ve amonyum klorür çözeltisinden çöktürme veya hidroklorik asitli bir çinko klorür çözeltisinden amonyak gazı geçirilerek üretilir. Galvanizlemede ve lehimcilikte flaks maddesi olarak kullanılır.

Çinko borat, amorf beyaz toz halinde veya triklinik kristaller halinde bulunur. Çinko oksit ve B_2O_3 'ün birlikte ergitilmesi ile üretilir. Seramik endüstrisinde hatalı üretimi önlemek için flaks, sentetik maddelerin alev almasını önleyici ve tıpta antiseptik madde olarak kullanılır.

Çinko bromür, renksiz rombik kristallere sahip çok higroskopik bir maddedir. Çinko bromür benzolün bromlanması katalizör, aktif karbon üretiminde aktif madde olarak kullanım alanı bulur. Önemli bir diğer uygulaması da ultraviyole ışığa karşı hassasiyet kazandırmak için fotoğrafik jelatinlere eklenmesidir.

Çinko karbonat, doğada simitsonit mineraller olarak romboedrik kristaller halinde bulunur. Sentetik olarak taze çöktürülmüş çinko hidroksitten oluşan süspansiyondan basınçlı CO_2 geçirilmesi veya soğuk çinko çözeltisine yine soğuk bikarbonat çözeltisi eklenmesiyle elde edilir. Tekstil boyalarında, farmakolojide, derin sondajların temizlenmesinde çıkacak H_2S 'in absorpsiyonunda kullanılır.

Çinko klorür, hekzoagonal- romboedrik kristaller halinde, beyaz taneli bir toz maddedir. Suda, alkolde, eterde, asetonunda, asetik esterde, gliserinde, pridinde, amin ve nitrillerde çok iyi çözünür. Çok kuvvetli higroskopiktir. Çok saf çinko klorür, çinkonun HCl gazı ile $700^\circ C$ 'de tepkimesiyle elde edilir. Çinko klorür aktif kömürde

aktive edici kömürün hidrürlenmesinde amonyum klorürle birlikte katalizör, galvanizlemede flaks, organik sentezlerde su giderici, aletlerde nem alıcı, vulkanize fiber üretiminde rezerve ve tıpta antiseptik madde olarak kullanılır. Çinko alaşımlarının karakteri, baz metal olan çinkonun hekzagonal yapısı tarafından belirlenir. Çinko alaşımları; Al, Cu, Ti ve Mg gibi alaşım elementleri, tane inceltici, karışım kristali oluşturuvcu veya sertleştirici etkileri ile çinkonun mekanik ve teknolojik özelliklerini geliştirirler [57].

5.3.2 Çinko üretiminde geri kazanımın önemi

Dünya çinko üretiminde ana girdi, çinko cevheri olmakla beraber hurda çinko girdisi de oldukça önemlidir. Günümüzde zamanla zengin, saf ya da en azından kolay işlenebilen cevherlerin gün geçtikçe azalması çinko hurdalarının değerlendirilmesinin önemini arttırmıştır [58].

Çizelge 5.4'te çinko hurdalarının geri dönüşüm için kullanımlarındaki yüzdeleri görülmektedir. Burada da görüldüğü üzere pirinç döküm atıkları ve galvanizasyon atıkları önemli yer tutmaktadır. Günümüzde çinko cevherinin azalmakta olması ve her sene artan tüketim miktarları geri kazanımı zorunlu kılmaktadır. Ülkemizde ise şu anda bile yeterli üretim sağlanamadığı için İran'dan cevher ithalatı yapılmaktadır ve yapılan araştırmalar sonucu yıllık çinko tüketiminin her yıl %4 oranında artacağını göstermektedir. Bu sebeplerden dolayı ülkemizde de geri kazanım için gerekli yatırım ve araştırmaların yapılması gerekmektedir [59].

Çizelge 5.4 : Çinko hurdalarının kullanımdaki payı.

Kaynaklar	Kullanımdaki Payı
Çelik Tesisleri Tozları	8
Galvanizasyon Artıkları	23
Eski Çinko Plakaları	10
Döküm Artıkları	16
Pirinç Döküm Artıkları	32

Çizelge 5.5: Çinko içeren ürünlerin tipik geri dönüşüm süreleri.

Ürün	Kullanım alanları	Geri Dönüş Süresi (Yıl)
Çinko plaka	Çinko kaplama	100
	Kaplama	200
Pirinç ürünler	Geniş aralık	10
Özel dökümler	Bilgisayar, otomotiv, makine-teçhizat	10-15
Galvanize edilmiş plaka ve şeritler	Otomotiv, çatı kaplama	10-25
Çinko bileşikleri	Lastik tekerlek	1-25
Fabrikasyon ürünleri	Geniş aralıkta kullanım: endüstri, yol, demiryolu	25

5.4 Çinkonun Sanayideki Önemi ve Kullanım Alanları

Çinko bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirir. Mineral asitlerle H_2 gazı çıkışıyla çözünür. Ancak nitrik asitte NO_x çıkışı olur. Dolayısıyla çinko toz halde çok etkili bir redükleyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk koroze eder. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazladır. Fakat yanıcı değildir. Cıva ile sert amalgam meydana getirir. Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok ağır çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksitin teknik ve ekonomik değeri vardır. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu en önemli kullanıma sahiptir [56].

Çinko en çok galvanizlemede kullanılmaktadır. İnşaat sektöründeki galvanizli saçlar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer hava hat direkleri galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlardır. Pirinç alaşımı ile özellikle otomotiv sanayinde döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinkonun kullanıldığı diğer önemli

alanlardır. Çinko oksit yağlı boya ve lastik üretiminde kullanılmaktadır. Çinko demir konstrüksiyon malzemelerinkine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [56].

5.5 Çinkonun İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

Doğal sularda çinko az bulunur. Adsorpsiyonla çözülmüş çinkonun miktarı düşer. Musluk suyunda çinko miktarı, galvanizli pirinç borular ve diğer çinkolu yapılardan gelen çinko nedeniyle yüzey sularından daha fazladır. Musluk suyunda çinko miktarı 0,01–1,0 mg/L arasında genel olarak değişiklik gösterir. Normal bir insan gıdalarla ortalama günde 12 mg çinko almaktadır, içme suyuyla alınan miktar 400 mikro gramı geçmez. Gerek insan ve gerekse hayvanlarda çinkonun adsorpsiyonu, protein, vitamin ve metallerin alınması gibi birçok faktörlerden etkilenmektedir. Alınan çinkonun fazlası vücuttan atılır, dokularda birikim olmaz. Suda fazla bulunması halinde suya opalimsi bir görüntü verir. Sudaki çinko metal kaplama sanayinden kaynaklanır [60].

Çizelge 5.6: İçme suları başta olmak üzere sulardaki çinko standartları.

Parametre	İçme Suyu Standardı (TSE)	İçme Suyu Standardı (EPA)	Kanalizasyon Sistemleri Tam Arıtma ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri Ön Arıtma + Derin Deniz Deşarjı ile Sonuçlanan Atıksu Altyapı Tesislerinde
Müsaade Edilen Çinko Miktarı (ppm)	5	5	10	10

İnsanlarda çinko zehirlenmesinin belirtisi, kusma, su eksikliği, elektrolit dengesizliği, karın ağrısı, bulantı, uyuşukluk, baş dönmesi, adale kondisyonunda eksiklik şeklinde

görülür. Çinko klorürün neden olduğu böbrek yetersizliği görülmüştür. Çinko suya arzu edilmeyen ilaç tadı verir. Litrede 5 mg dan fazla çinko opesans görünüşe neden olur ve kaynama esnasında yağlı bir film tabakası meydana getirir. Bu değer tavsiye edilen limit değer olup problem çıkmaması için çinko miktarı bu değer altında tutulmalıdır [61].

Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla, yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{2+} yüzünden değil anyonik CrO_4^{2-} bileşeni sebebiyledir. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; 5 mg/m^3 (MAK) ile 10 mg/m^3 (TLV-TWA) ve çinko oksit dumanı için izin verilen değerler ise 5 mg/m^3 (TLV-TWA) ile 10 mg/m^3 (TLV-STEL)'dir [62].

Çinko madenleri ve metal işletmeleri, çinko ve pirinç kaplama sanayi, galvanizleme endüstrisi, asidik maden drenajları, viskoz rayon fabrika atık sularında istenmeyen ölçüde çinko (II) kirliliğine rastlanmaktadır. Metal temizleme atık sularında 10- 100 mg/L, metal işleme atık sularında 8- 400 mg/L, rayon atık sularında 20- 120 mg/L arasında çinko kirliliğine rastlanmaktadır [62].

5.6 Atık Sulardaki Çinko Metal İyonlarının Giderme Yöntemleri

Çinko Ağır Metali aşağıdaki yöntemlerle de arıtılabilmektedir.

5.6.1 İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme, çözünmeyen katı maddenin yüzeyindeki anyon ve katyonun çözeltideki aynı yüke sahip farklı iyonla yer değiştirmesi prensibine dayanan bir prosestir [63]. Bu amaçla sulu çözeltideki istenmeyen metallerin tutulması için alüminyum silikatlar, zeolitler, sentetik reçineler ve sülfatlanmış karbon malzemeler kullanılmaktadır. İyon değiştirici reçineler hafif ve gözenekli katılardır. Küçük küreler veya tabaka şeklinde olabilirler. İyon değiştiricilerin önemli bir karakteristiği seçici özellikler göstermeleridir. İyon değiştirme yöntemi, endüstriyel atık su

arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında, suların yumuşatılmasında ve deiyonizasyonunda kullanılmaktadır.

İyon değıştirme eser miktarda metallerin gideriminde ideal yöntemlerden biri olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır. İyon değıştirici reçinelerde yağ, gres, kum, kil, silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik meydana gelebilir ancak rejenerasyon işlemiyle bu kirlilik giderilerek seçicilik özelliğı tekrar kazandırılabilmektedir [64-65].

5.6.2 Kimyasal çöktürme yöntemi

Kimyasal çöktürme, atık sulardan ağır metal ve fosfor giderimi için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal çöktürme yöntemi, çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değıştirerek çökelmeyi kolaylaştırma prensibine dayanmaktadır. Kimyasal çöktürme işleminde sulu çözeltiye $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$ ve polielektrolit ilave edilerek ağır metallerin suda çözünürlükleri az olan hidroksit ve sülfat bileşiklerine dönüşmesi sağlanmaktadır. Genellikle, ağır metaller çözünürlüklerinin en az olduğu pH değerinde kostik veya kireç ilavesi ile hidroksit bileşigi olarak çöktürülmektedir.

5.6.3 Membran prosesleri

Membran prosesleri, ters ozmoz ve ultrafiltrasyon şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Ters ozmoz yönteminde, yüksek basınçta yarı geçirgen sentetik membran ile suyun içerisinde çözünmüş halde bulunan organik ve inorganik maddelerin, tuzların, ağır metallerin ve bakterilerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir. Bir pompa ile ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında yarı geçirgen membran sadece saf suyun geçişine izin verirken, diğer parçacıklar gözeneklerden geçemez ve derişik çözelti halinde tutulur. Ters ozmoz yönteminin, uygulandığı sistemlerde dengedeki ozmotik basıncın 4-20 katı basınç altında çalışılmaktadır [67].

Ultrafiltrasyon işlemi, yarı geçirgen membranların kullanıldığı, ters ozmoz sistemine oranla daha düşük basınçlarda gerçekleştirilen, içerisinde kil, mikroorganizma, kolloid ve makromoleküllerin yer aldığı atık suların temizlenmesinde sıklıkla kullanılan bir ileri arıtma yöntemidir [66, 68].

5.6.4 Biyolojik sistemler

Biyolojik arıtma, atık suda bulunan çözünmüş ya da askıdaki organik maddelerin, mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını veya çökebiyen biyolojik yumaklar haline dönüştürülmesi prensibine dayanmaktadır. Suda yaşayan çeşitli algler, bakteriler ve mayalar ağır metal iyonlarını ve radyoaktif elementleri adsorplayarak atık suların arıtılmasını sağlarlar. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için pH, sıcaklık, çözünmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ancak temel olarak ortamda oksijen varlığına ve yokluğuna göre aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılırlar [66].

5.6.5 Adsorpsiyon

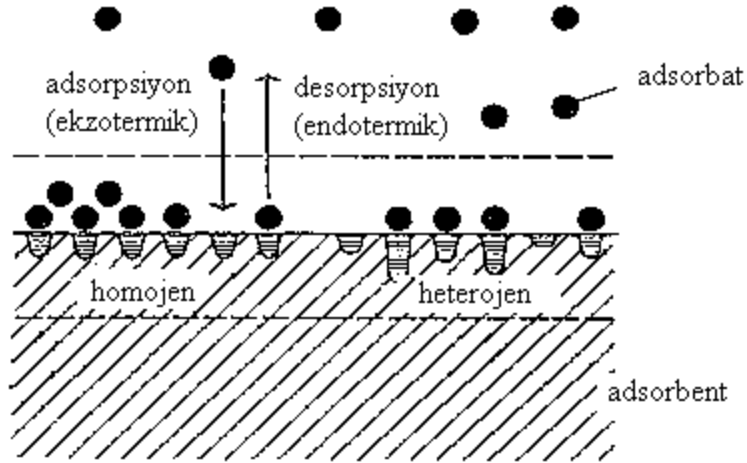
Atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla giderimi, özellikle maliyeti düşük olan adsorbanlar kullanıldığında diğer yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve etkin olabilmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon atık sulardaki ağır metal iyonlarının giderilmesinde tercih edilen yöntemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmada sulu çözeltilerdeki çinko iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderilmesi incelendiği için Bölüm 6'da ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

6. ADSORPSİYON

6.1 Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon olayı ilk defa, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından keşfedilmiştir. Yüzeyde tutulan maddeye “adsorplanan” (adsorbat), yüzeyinde tutulan maddeye de “adsorban” (adsorbent) denir. Su ve atık su işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı- katı adsorpsiyonudur.

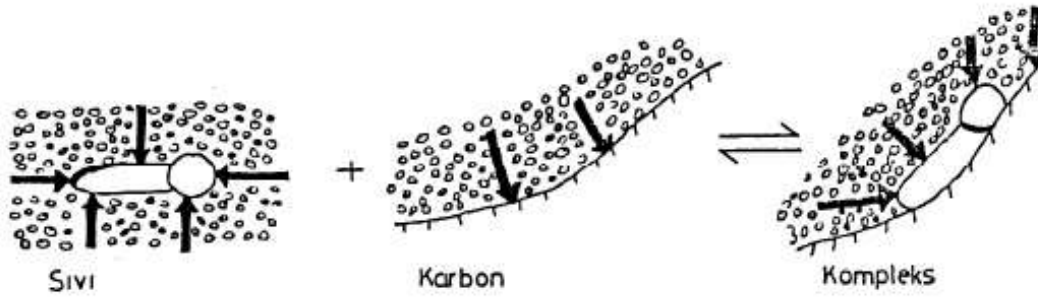


Şekil 6.1 : Adsorpsiyon teorisi.

Adsorpsiyon, bir yüzey ya da arakesit üzerinde maddenin birikimi ve derişiminin artmasıdır. Bu ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilir. Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir [68].

Çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikme veya dağılması adsorbat ve çözücünün relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Polar olmayan moleküllerdeki meyil ara yüzeylere doğrudur, bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve tutucu yüzey ıslanır [69].

Yüzey gerilimindeki değişiklikten meydana gelen adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır [69].



Şekil 6.2 : Sıvı fazında adsorpsiyonun gösterilmesi.

Solid yüzeyinde adsorpsiyon olayı özetle şu özellikleri gösterir [69]:

Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Aynı adsorban tarafından bazı maddeler az veya çok, bazıları ise hiç adsorplanmayabilir.

Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir olaydır. Adsorbanın doygunluğa yaklaşması oranında hız azalır.

Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına bağlı değildir. Adsorbanın kimyasal özelliklerine ve geçirmiş olduğu birtakım ön işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorpsiyon güçleri daha fazladır.

Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözeltideki madde konsantrasyonu ile bazen çeşitli matematiksel fonksiyonlar yoluyla bağlantılıdır.

Adsorpsiyon bazen iki yönlü bir olaydır ve kısmen tersinebilir; yani adsorpsiyon yoluyla tutunabilen madde, adsorban yüzeyinden desorbe olabilir (serbest kalarak tekrar çözeltiye difüzlenebilir).

6.2 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi farklı yöntemlerle gerçekleşir [70].

6.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Değişik gazlar ve maddelerin aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına ve sıvılaşmalarına sebep olan kuvvetin Van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlüdür, çünkü enerji ihtiyacı azdır. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkıldığı takdirde hızlı bir şekilde azalır [71].

6.2.2 Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olup gerçek bir reaksiyon oluşmaktadır. Bu esnada açığa çıkan adsorpsiyon enerjisi 10–50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olmakla beraber fiziksel adsorpsiyona nazaran daha kuvvetli etkiler doğrultusunda yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise; katı ile adsorplananın molekülleri arasında kimyasal reaksiyondaki kuvvetler etkindir. Katı yüzeyi ile adsorplanan molekülleri arasında bir yüzey kompleksi oluşur. Bu kompleksin sağlamlığı etkileşen moleküller arasındaki elektron yoğunluğuna ve elektron alışverişine bağlıdır [72].



Şekil 6.3 : Fiziksel adsorpsiyon.

Genel olarak fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farkları izah edecek olursak [73]:

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler (Van der Waals) etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Halbuki kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış veriş veya paylaşımı ile kimyasal bir bağ oluşmakta ve bu bağ fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup aynı ortam sıcaklığında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmez bir reaksiyondur.

Fiziksel adsorpsiyon adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde serbest olarak hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda adsorbat molekülleri katı yüzeyi ile belirli noktalarda reaksiyona girerek kimyasal bir bağ oluştururlar.

Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol ün altında iken kimyasal adsorpsiyonda bu değer 40 kcal/mol den büyüktür. Bu değerler kesin olmayıp fiziksel adsorpsiyonda, özellikle dar gözenekli adsorbanların olduğu durumlarda adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol den daha fazla olabilir. Yine kimyasal adsorpsiyonda oluşan adsorpsiyon ısı 40 kcal/mol den daha yüksek veya daha düşük değerlerde de olabilir.

Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. Müteakip tabakalar ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilir.

Kimyasal adsorpsiyonda bir aktivasyon gerekebilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon için böyle bir durum söz konusu değildir.

Çizelge 6.1 : Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorbat	Çözülmüş maddeler Kritik sıcaklık altında tüm gazlar	Çözülmüş maddeler Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısı kJ/mol	20-40 sıvılaşma ısı	>80 hacim faz kimyasal reaksiyonları
Hız (aktivasyon enerjisi)	Çok hızlı (düşük E)	Aktif olmayan, düşük E Aktif olan, yüksek E
Geri dönüşüm hızı (desorpsiyon)	Kolay (düşük basınç veya artan sıcaklıkta)	Geri dönüşümsüz (yüksek sıcaklıkta bağlarını kırmak ister)
Tek tabaka kapsamı	Koşullara bağımlı olarak tekli veya çoklu tabakalar	Tek tabaka
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve merkez alanının tayini için

6.2.3 Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Atık sudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atık su proseslerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fiziko-kimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşma, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu ileri sürülmüştür. Tutuklanmış mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve katyonların alıkonması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi “biyosorbsiyon” olarak tanımlanmıştır.

Son yıllarda önem kazanan biyosorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyosorpsiyon, mikroorganizma tutuklanmış inert madde ile hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte gerçekleşmesidir. İntert

maddeye mikroorganizmanın tutuklanması, adsorpsiyonu hızlandırır ve işlemin sürekliliğini sağlar. Biyosorpsiyonda, inert maddeler tampon ve depo görevlerini üstlenirler; zehirli maddeyi adsorplama esnasında tutuklanmış mikroorganizmayı korurken, zehirli maddenin biyodegradasyonu için ortam sağlamaktadırlar.

Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon) için mikroorganizma tutuklanmış özel katılar adsorbent, çözülmüş maddeler adsorbat olarak kullanılabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemde mikroorganizma cinsine göre düşük aktivasyon geçerlidir, bunun yanı sıra biyosorpsiyonun gerçekleştiği tabaka sayısı ve geri dönüşüm konusun da yeterli çalışma yapılmamıştır. Biyosorpsiyon, alanına bağlı biyokimyasal mekanizmaların açıklanması açısından çok önemlidir [73].

6.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Aktif karbonun adsorpsiyonunun karakteristikleri ağır metal iyon şekline ve değerliklerine, ortamın pH değerine ve kompleks teşkil eden maddelerin adsorplama ortamında bulunup bulunmamasına bağlıdır. Adsorpsiyon işleminde etkili olan kriterler şunlardır :

- Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir değişken olup adsorpsiyonun da tipini karakterize eder.
- Ortamın pH değeri: Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 verime sahip olabilmektedir.
- Adsorbanın parçacık boyutu: Parçacık boyutunun azalması ile adsorplanma kapasitesinin arttığı belirtilmiştir.
- Adsorbanın yüzey alanı: Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Adsorbanın yüzeyi genişledikçe adsorplanan miktar da artar.
- Başlangıç adsorbat derişimi: Adsorpsiyon hızı çözünen adsorbat derişimi ile orantılıdır.

6.3.1 pH'ın etkisi

Ağır metal adsorpsiyonunun (örneğin kiler üzerine), çözelti pH'ına bağıllığı eskiden farkına varılmıştır. Genellikle düşük pH değerlerde ağır metal adsorpsiyonu küçüktür. Yüksek pH değerlerinde metal iyonları büyük ölçüde giderilir. Çözeltinin pH'ının artmasıyla adsorplanan madde miktarı bazı durumlarda ise azalmaktadır [74]. Bunun nedeni çözeltideki adsorbat iyonlarının ve adsorban yüzeyinin atomlarının ya da moleküllerinin pH değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada adsorbat iyonları kompleks iyonlara dönüşmektedir ve adsorban yüzeyi yeni oluşan iyonlarla etkileşerek yeni iyonları tercih etmesi sonucu adsorpsiyonun düşmesine neden olmaktadır.

6.3.2 Metal iyonunun rolü

Genellikle metal seçiciliğinin tutarlı yasaları, reaktif yüzey grupların kimyasal doğası, adsorpsiyon derecesi (yani, yüze tutunan/yüze tutan oranı), adsorpsiyonun ölçüldüğü pH, adsorpsiyonun ölçüldüğü bağlanma yerleri için diğer katyonlarla rekabetin şiddetini belirleyen çözeltinin iyonik şiddeti ve serbest metallerle kompleks oluşturabilen çözünür. Bütün bu değişkenler metal adsorpsiyon izotermelerini değiştirebilir [74].

Adsorpsiyon hızı, çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin derişimi ile doğru orantılıdır. Çözeltinin derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorban yüzeyinin adsorbe edilen maddelerle doymasından sonra, derişimin artması adsorpsiyonu yavaş artırır. Kullanılan adsorbanın miktarı sabit tutulup başlangıç metal derişimleri değiştirilerek adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmektedir. Kullanılan adsorbanın adsorpsiyon kapasitesine ve bağlantı zamanına göre başlangıç çözelti derişimi deneysel olarak belirlenir [74].

6.3.3 İşlem sıcaklığının etkisi

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağılıdır. Eğer adsorpsiyon ekzotermik ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarının ya da adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olur. Adsorpsiyon endotermik olduğunda ise, sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını artırır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması ayrıca, adsorplanan

türün çözünürlüğüne, adsorbanın gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplanan iyon ya da moleküllerin difüzyon hızlarının artmasına da bağlıdır [74].

6.3.4 Temas süresi

Temas süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşması için gerekli olan zaman belirlenen bu zaman dilimi 30 dk. ile 72 saat arasında olabilmektedir. Ancak yapılan bilimsel çalışmalarda, ekonomik ve teknolojik koşullar göz önünde bulundurularak, bu zaman dilimi 10 dk ile 2 saat arasında sınırlı tutulmuştur [74].

6.3.5 Katı adsorbanın türü ve miktarı

Genel olarak katı adsorbanın türü, yüzey alanı, gözenek yapısı ve adsorbanın yüzey yüküne bakılarak belirlenir ve seçilirler. Ekonomik olarak maliyetinin düşük olması, adsorbanın ve adsorplanan maddenin geri kazanımının yüksek olması, adsorbanın tekrar tekrar kullanılabilme özelliğine sahip olması, katı yüzeyinde karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarının bulunması, yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, mikro gözenekli yapı, adsorpsiyon seçiciliği, radyasyon kararlılığı ve saflık derecesinin yüksek olması bir adsorban için öncelikle aranan koşullardır. Kullanılacak olan katı adsorban miktarı ise işlem koşullarına göre deneysel olarak belirlenir. Kullanılan adsorbanın miktarı arttırıldıkça metallerin tutunacağı yüzey alanının ve fonksiyonel grupların sayısının artması nedeniyle, adsorplanan metal miktarı da doğal olarak artacaktır [74,75].

6.4 Adsorplayıcı katılar ve özellikleri

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killeri, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz [76].

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm den küçük olanlara

mikro gözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo gözenek, 50 nm den büyük olanlara ise makro gözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan toplam gözeneklerin hacmine özgül gözenek hacmi bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka ifadeyle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok, gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [76].

Mikro ve mezo gözenekler kimyasal işlem ve yüksek sıcaklıktan etkilendiği halde, makro gözenekler yüksek basınçtan etkilenmektedir. Yeterince yüksek sıcaklık uygulandığında partiküller birbirleriyle kaynayarak sinterleşmesinden dolayı önce mikro gözenekler sonra da mezo gözenekler ortadan kaldırılabilir. Benzer şekilde, yeterince yüksek basınç uygulandığında daha çok partiküller arasındaki boşluklardan kaynaklanan makro gözenekler mezo- ya da mikrogözenek boyutuna küçültülerek ortadan kaldırılabilir. Asit ve bazlarla işlenerek bir katı içindeki mikro ve mezo gözeneklerin sayısı ve dolayısıyla özgül yüzey alanı artırılabilir [76].

Makro gözeneklerin adsorplama gücü çok azdır. Makro gözeneklerin duvarlarının yüzeylerinden kaynaklanan alan, mikro- ve mezo gözeneklerden kaynaklanan alan yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Genişliği 50 nm 'den daha büyük olan makro gözeneklerin hacmi, içlerine zorla doldurulan cıvanın hacmine eşit olarak alınır [76].

Adsorbanların yüzey alanları 100 m²/g ile 3000 m²/g arasında olabilir. Normal yüzey alanları yaklaşık 300 m²/g – 1200 m²/g arasındadır [77].

Adsorban yıpranmaya karşı direnç ve dayanıklılık gibi mekanik özellikleri olmalıdır. Bunun yanında adsorblanan molekülleri adsorpsiyon alanına hızlı bir şekilde transfer edecek kinetik özellikleri olmalıdır. Pek çok uygulamada adsorban kullandıktan sonra rejenere edilmektedir. Bu yüzden rejenarasyon işleminde aktif karbonun mekanik ve adsorplayıcı özelliklerine zarar vermeden yapılması arzu edilir. Hammaddelerin ve adsorban üretim yöntemlerinin nihai olarak pahalı olmaması gerekir. Çünkü alternatif ayırma prosesleri ile rekabet edebilmelidir [77].

6.5 Adsorpsiyon Kinetiği

6.5.1 Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

Birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_1} * \left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{q_1} \quad (6.1)$$

Burada q_t , farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mol g⁻¹), q_1 adsorpsiyon kapasitesini (mol g⁻¹), k_1 adsorpsiyon için birinci-dereceden hız sabitini (dk⁻¹) göstermektedir.

Birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiği çizildiğinde, eğimi k_1/q_1 ve ordinatı kesim noktası $1/q_1$ olan bir doğru elde edilir [72].

6.5.2 Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

Yalancı-ikinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği Eşitlik 6.2'de gösterildiği gibidir:

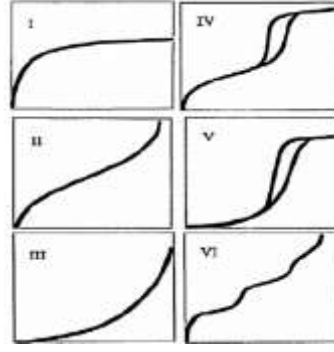
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_2^2} + \frac{1}{q_2} * t \quad (6.2)$$

Burada; k_2 yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (g mol⁻¹ dk⁻¹)'dir. Eşitlik 6.2'deki t 'ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi $1/q_2$ ve ordinatı kesim noktası $1/(k_2 * q_2^2)$ olan bir doğru elde edilir [72].

6.6 Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzemektedir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi denge konumuna erişinceye kadar azalır. Diğer bir deyişle çözeltideki çözünenler, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar, çözeltiden yüzeye adsorpsiyon sürer. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz [78].

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile derişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Şekil 6.4'de adsorpsiyon izotermi ve çizelge 6.2'de gözenek çeşitlerine göre adsorpsiyon izoterm şekilleri gösterilmiştir ve alt kısımda açıklamalar yapılmıştır.



Şekil 6.4 : Adsorpsiyon izotermi.

Çizelge 6.2 : Gözenek çeşitlerine göre adsorpsiyon izoterm şekilleri.

	Mikro gözenek (<2nm)	Mezo-gözenek (2-50 nm)	Makro- gözenek (>50 nm)
Güçlü etkileşim	Tip I (aktif karbon, zeolit)	Tip IV (jel, zeolit)	Tip II (kil, pigment)
Zayıf etkileşim		Tip V Kömür üzerine suyun ads.	Tip III Silika jel üzerine bromun ads.

- Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi, Tip I eğrisine benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri mono moleküler olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri mono moleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.
- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Önce tek tabaka sonra çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.
- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması ile açıklanabilir. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.
- Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tip eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğrilere benzemektedir.
- Basamaklı olan bu tip izotermle az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tip eğrilere benzemektedir [79].

6.7 Adsorpsiyon Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Çinko İyonlarının Giderilmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar

A Kaya ve A.H. Ören, çinko miktarının yoğun olduğu sulu çözeltiden, çinkonun doğal ve sodyumca zenginleştirilmiş bentonitle adsorpsiyonu konusu üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalarında farklı pH, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve adsorban miktarını denemişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasını, düşük pH değerlerinde çinkonun ortamdaki hidrojen iyonlarıyla yarışıyla, pH 4-7 arasında bentonit üzerinde yer alan alkali metallerle çinkonun yer değiştirmesiyle, pH>8'den olduğunda ise oluşan çinko hidroksil türevlerinin hem bentonit üzerinde birikmesi hem de çökmesiyle adsorpsiyona katkıda bulunduğu şeklinde açıklamışlardır. Bu nedenle en uygun pH değerini 4 olarak belirlemişlerdir. Başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla, adsorpsiyonun belli bir yere kadar arttığını ancak sonrasında sabitlendiğini tespit etmişlerdir. Adsorban miktarının artmasıyla, partiküllerin iyi disperse olamadığını, bundan ötürü adsorpsiyonun düştüğü yönünde sonuca varmışlardır. Sonuçları incelediklerinde Na-bentonitin doğal bentonite göre daha iyi adsorplama kapasitesi olduğunu belirlemişlerdir. Deneysel çalışmalarını Langmuir ve Freundlich izotermiyle açıklamışlardır. Langmuir izoterm modelinin Freundlich'e göre daha uygun olduğunu saptamışlardır [80].

T.K. Sen ve D. Gomez, doğal bentonit ile sulu çözeltilerden çinko adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Çinko adsorpsiyonunun başlangıç iyon konsantrasyonu ve süre arttıkça, pH değerinin çinko hidroksil çökeltisi oluşana kadar asitlikten bazikliğe doğru ilerledikçe (optimum pH değeri 6.76) arttığını, ancak artan sıcaklık ve adsorban miktarıyla azaldığını tespit etmişlerdir. Kinetik çalışmalarıyla adsorpsiyonun psödo-ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu göstermişlerdir. Langmuir ve Freundlich izotermi türetmişler ve Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğunu saptamışlardır. Son olarak termodinamik çalışmalarıyla, adsorpsiyonun negatif entalpi değeri, azalan entropiden dolayı ekzotermik olduğunu belirlemişlerdir [81].

J.Kennedy ve arkadaşları endüstriyel atık sulardan asitle aktive edilmiş montmorillonit-illit tipi kil ile bakır ve çinko adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Kili sülfirik asit ile 97°C’de 6 saat boyunca muamele ederek aktive etmişlerdir. 4 adsorpsiyon modeli türetmişler ve bakır için BET, çinko için Langmuir izoterm modelinin uygun olduğunu belirlemişlerdir. Başka bir deyişle, bakırın çok tabakalı, çinko içinse tek tabakalı adsorpsiyon prosesiyle gerçekleştiğini saptamışlardır [82]

G. Turan ve arkadaşları, illit tipi kil ile yoğun miktarda bakır ve çinko ağır metali bulunan atık sudan bakır ve çinkonun adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. 2 farklı pH, süre ve adsorban miktarlarının farklı şekillerde kombinasyonlarını kullanarak adsorpsiyon için gerekli olan optimum koşulları belirlemişlerdir. Kinetik çalışmasıyla adsorpsiyonun psödo-ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu göstermişlerdir. pH arttıkça adsorpsiyonun arttığını ancak sürenin artmasıyla kayda değer bir değişimin olmadığını tespit etmişlerdir. Sonuç olarak illit tipi kilin atık sulardan bakır ve çinko giderimi için kullanılan aktifleştirilmiş karbona iyi bir alternatif olduğunu belirlemişlerdir [83].

B. Owalabi ve arkadaşları sulu çözeltiden sülfat ve fosfatla modifiye ettikleri killeri kullanarak bakır ve çinko gideriminin kinetik ve termodinamik çalışmasını yapmışlardır. Sülfat ve fosfat modifikasyonlarıyla kilin katyon değişim kapasitesinin, adsorpsiyon veriminin ve her iki ağır metal için belirlenen psödo-ikinci dereceden reaksiyon hız sabitinin arttığını belirlemişlerdir. Buna karşılık sülfat ve fosfat anyonlarının kilin yüzey alanını azalttığını saptamışlardır. Fosfat ile modifiye edilmiş bentonitle her iki ağır metal için de en yüksek adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir.

Fosfatla modifikasyonun ayrıca adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesine katkıda bulunduğunu tespit etmişlerdir [84].

S. Veli ve B. Alyüz sulu çözeltilerden bentonit kullanarak bakır ve çinko adsorpsiyonunu incelemişlerdir. pH, kil miktarı, ağır metal konsantrasyonu ve adsorpsiyon zamanının verime olan etkisini çalışmışlardır. pH arttıkça adsorpsiyonun arttığını ve çok kısa sürede (çinko için beş dakika, bakır için on dakika) adsorpsiyonun tamamlandığını belirlemişlerdir. Bentonitin etkinliğini tespit etmek için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerini türetmişlerdir. Sonuçlar tüm izoterm modellerinin lineer olduğunu göstermiştir. Ayrıca çalışmalarında hesaplanan ve deneysel qe (birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, mg/g) değerini birbirlerine eşit olacak şekilde elde etmişlerdir. Kinetik çalışmasıyla da adsorpsiyonun psödo-ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu göstermişlerdir [85].

A.Salem ve M.Saghapour aktivasyon faktörlerinin modifiye edilmiş bentonitle metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi üzerine çalışmışlardır. Bu nedenle, asit tipi ve konsantrasyonu, aktivasyon sıcaklığı ve sürelerini değiştirerek adsorpsiyona etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar asit konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ancak 0.5 M'dan sonra azaldığını göstermiştir Benzer şekilde zaman arttıkça adsorpsiyonun arttığını ancak 60. dakikadan sonra azalmaya başladığını saptamışlardır. Aktivasyon sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi lineer bir şekilde artmıştır. Ham bentonitin ve her bir asitle optimum adsorpsiyonu sağlayan koşullarda asitle muamele edilmiş bentonitin yüzey alanlarını ölçmüşler. Ham bentonitin yüzey alanı 3.6 m²/g iken HCl ile muamele edildiğinde 17.3 m²/g, H₂SO₄ ile muamele edildiğinde 21 m²/g ve HNO₃ ile muamele edildiğinde ise 44.3 m²/g olduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak yaptıkları detaylı çalışmayla 98°C'de HNO₃ ile 1 saat boyunca muamele ettikleri bentonitin en yüksek adsorpsiyon verimi verdiğini tespit etmişlerdir [86].

6.8 Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Deneysel verilerden çizilen adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmek için çok sayıda adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayan maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı uygun olmaktadır.

Uygulanan adsorpsiyon denklemleri;

- Langmuir izoterm modeli
- Freundlich izoterm modeli
- Brunauer- Emmett- Teller (BET) denklemleri
- Gibbs adsorpsiyon izotermi
- Temkin izotermi
- Fowler izotermi
- Harkins- Jura izotermi
- Polonyi Denklemi
- Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) denklemleri
- Kiselev denklemleri

6.8.1 Langmuir izoterm modeli

Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve aşağıdaki varsayımlara dayanır;

- Adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon tersinirdir.
- Adsorplayıcı yüzeyi homojendir ve adsorpsiyon enerjisi sabittir.
- Katı yüzeyine adsorplanan moleküller tek tabaka şeklindedir.

Langmuir eşitliği (6.3)'de verilmiştir [87, 88].

$$q_s = Q_0 \frac{b \cdot C_s}{1 + b \cdot C_s} \quad (6.3)$$

Burada;

qe: Birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı, mg/g

Ce: Dengedeki çözeltide kalan madde derişimi, mg/l

b : Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili sabit

Q₀: Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı, mg/g

Langmuir denkleminin doğrusallaştırılması ile elde edilen eşitlik;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b \cdot Q_0} * \frac{1}{C_e} \quad (6.4)$$

1/ qe'ye karşı 1/ Ce grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından b, Q₀ sabitleri belirlenebilir.

6.8.2 Freundlich izoterm modeli

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından türetilen yarı-ampirik eşitlik (6.5) nolu eşitlikte verilmiştir [78]:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (6.5)$$

Bu eşitlik orta ve düşük derişim aralığında yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich izoterm eşitliğindeki K_f ve n sabitleri bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla belirlenir. Bunun için her iki tarafın logaritması alınır.

$$\log q_e = \log K_f + 1/n * \log C_e \quad (6.6)$$

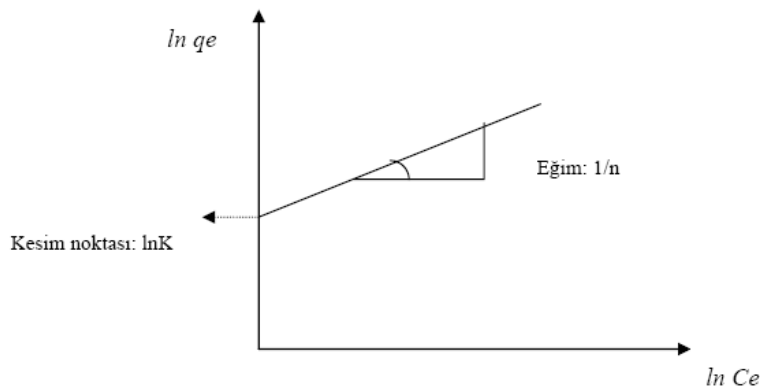
Denklemden;

qe: Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Ce: Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

K_f, n: Ampirik sabitler

Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen log qe – log Ce grafiğinden Freundlich izoterm sabitleri, K_f ve n, hesaplanmaktadır.



Şekil 6.5 : Freundlich izotermi.

6.8.3 BET (Brauner- Emmet -Teller) izoterm modeli

Çok tabakalı adsorpsiyon için türetilmiştir. Başlangıçta adsorplanan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse, izoterm eğrisinin belli bir doygunluk değerine düzleşmesi yerine sonsuza gidecek bir şekilde büyümesi beklenebilir. Çok tabakalı adsorpsiyonla ilgili en yaygın olarak kullanılan izoterm, S. Brunauer, P. Emmett ve E. Teller tarafından geliştirilen BET izotermidir. BET izoterminin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir [89]:

$$q_e = \frac{(B \cdot C_s \cdot Q)}{C_s \cdot C_e} * [1 + (B - 1) * (\frac{C}{C_s})] \quad (6.7)$$

Denklemden;

B,Q: sabitler

B: yüzey enerji alışverişi ile ilgili bir sabit

Cs: Adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu

Ce: Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

6.8.4 Gibbs adsorpsiyon modeli

Adsorpsiyonla yüzey gerilimi arasındaki doğru bağlantı ilk önce 1878 yılında J.W.Gibbs tarafından elde edilmiştir. Gibbs denklemi kimyasal potansiyelden yararlanılarak bulunmuştur ve seyreltik çözeltilerde ;

$$\Gamma = - \frac{C_e}{R \cdot T} * (\frac{d\gamma}{dC}) \quad (6.8)$$

bağıntısıyla verilir.

Burada:

Γ : Birim yüzeyde adsorbat miktarı (Adsorbat fazlalığı) (mol. m⁻²)

Ce : Konsantrasyon (mol.L⁻¹)

R : Gaz sabiti (J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : Mutlak sıcaklık (K)

d γ /dC : Çözelti konsantrasyonu ile çözeltinin yüzey geriliminin artış hızı (J.L.mol⁻¹m⁻²)

Bu denkleme göre $d\gamma/dC'$ nin konsantrasyonun artması ile ara yüzey gerilimi değişerek sağ taraf negatif olur ve Γ pozitif olur [78].

6.8.5 Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modelinde, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığı kabul edilmektedir. Ancak, Temkin modelinde adsorbanın her bir parçası farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmektedir. Temkin izoterm modelinin, daha çok katı elektrolitik yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyona uyum göstermesi, kenar ve köşelerindeki enerjinin daha ortalandaki alanlardan farklı olmasından, başka bir ifade ile yüzey üzerinde birçok alanın farklı adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilmesinden kaynaklanmaktadır [78]

Tüm bu kabuller göze alınarak türetilen Temkin izoterm denklemi aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b} * \ln(K_t * C_e) \quad (6.9)$$

(6.9) numaralı eşitlikte yer alan q_e denge anında birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g), b adsorpsiyon ısı ile ilgili bilgi veren Temkin sabitini (J/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K), T ortam sıcaklığını (K), K_t Temkin izoterm sabitini (L/g) temsil etmektedir. Temkin izoterm model denklemi lineerleştirildiğinde (6.10) numaralı denklem elde edilmektedir.

$$q_e = B * \log K_t + B * \ln C_e, \quad B = \frac{R \cdot T}{b} \quad (6.10)$$

Deneyisel çalışmalarda çizilen $q_e - \ln C_e$ grafiği ile K_t ve b Temkin izoterm sabitleri hesaplanabilmektedir.

6.8.6 Fowler izoterm modeli

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar için türetilen bu eşitlik,

$$bP = \frac{(\theta)}{(1-\theta) \exp\left(\frac{2\theta \cdot W}{k_B \cdot T}\right)} \quad (6.11)$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki P denge basıncını, θ örtülü yüzey kesrini, kB Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, b bir sabiti, w ise adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir niceliği göstermektedir [78].

6.8.7 Harkins Jura izoterm modeli

Adsorpsiyon için verilen diğer bir izoterm denklemi,

$$\log(P/P_0) = \frac{(B+C_\epsilon)}{v^2} \quad (6.12)$$

şeklinde yazılabilmektedir. $1/v^2$ değerine karşılık $\log p/p_0$ grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Denkleminde yer alan B ve C sabitleri sırasıyla bu eşitliğe göre çizilen doğrunun kayma ve eğiminden bulunur [89].

6.8.8 Polonyi izoterm modeli

Polonyi, adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür. Basıncı P denge basıncına eşit olan buhar fazından basıncı P_0 olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş Polonyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmış ve,

$$\epsilon = \Delta G = RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (6.13)$$

şeklinde gösterilmiştir. Basınçlar yerine derişimler alınarak aynı eşitlik çözüldüğünde adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir. Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polonyi potansiyeli sıcaklıkla değişmemektedir.

Adsorplanan madde miktarı $n/\text{mol.g}^{-1}$ olarak alındığında sıvı olduğu varsayılan adsorplanmış fazın hacmi,

$$v/\text{cm}^3\text{g}^{-1} = n * V_s \quad (6.14)$$

eşitliğinden bulunur. Bu hacim de sıcaklıkla değişmemektedir. Adsorpsiyon izotermi kullanılarak son iki bağıntıdan bulunan niceliklerle çizilen $\epsilon - v$ grafiğine Polonyi karakteristik eğrisi denir. Adsorplayıcı ve adsorplanan değişmedikçe ϵ ve v sıcaklıkla değişmeyeceğinden karakteristik eğri de sıcaklıkla değişmez [87,88,90].

6.8.9 Dubinin-Radushkevich-Kagener izoterm modeli

D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Tekli iyon sistemlerinde çok yaygın olarak kullanılır. Bu izotermi eğiminden,

adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözeltilerden adsorbant tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüştür. Daha sonra Dubinin-Raushkevich tarafından, adsorpsiyon potansiyeli A ile uyumlu olan ampirik bir eşitlik geliştirilmiştir.

D-R izoterm modelinin matematiksel ifadesi;

$$q_e = Q_m \exp(-B\varepsilon^2) \quad (6.15)$$

Eşitlik 6.15’de

q_e : birim adsorbanın denge halinde adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

Q_m : adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

B : adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit bir değer (mmol²/kJ²),

ε : Polanyi potansiyeli (J/mmol) olarak gösterilmektedir.

Eşitlik 6.15’in lineerleştirilmiş hali Eşitlik 6.16’de gösterilmiştir.

$$\ln q_e = \ln Q_m - B\varepsilon^2 \quad (6.16)$$

ε^2 ’ye karşılık $\ln q_e$ grafiği çizildiğinde Q_m ve B değerleri hesaplanmaktadır.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (6.17)$$

B değeri, her bir adsorbat molekülünün çözeltilerden katı yüzeyine transferinde adsorpsiyon ortalama serbest enerjisini (E [kJ/mmol]) belirtmek için kullanılan bir sabittir. Burada ortalama serbest enerji (E) Eşitlik 6.18’de belirtildiği gibi hesaplanmaktadır [91,92,93].

$$E = \frac{1}{(2B)^{1/2}} \quad (6.18)$$

6.8.10 Kiselev izoterm modeli

En küçük mezo gözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezo gözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sahip olduğu duvarların yüzeyleri çıplak olan gözeneklere por (pore), çok tabakalı olarak kaplanmış olan gözeneklere ise kor (core) adı verilmektedir. Katının bir gramı içinde

bulunan porların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı A , korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı ise A_k ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon tabakası ile kaplanan gözeneklerin duvar yüzeylerinin alanı azaldığından dolayı A_k değeri A değerinden biraz daha küçük olacaktır.

Kılcal yoğunlaşma başladığında adsorpsiyon filmi ile buhar arasındaki ara yüz bozulmaya başlamakta ve kılcal yoğunlaşma sonlandığında tümüyle ortadan kalkmaktadır. Kılcal yoğunlaşma sırasında ortadan kalkan A_k alanı adsorpsiyon izoterminin kılcal yoğunlaşma bölgesinden yararlanılarak bulunabilmektedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta buhar basıncı p_0 olan yoğun sıvıdan buhar basıncı p olan kılcal sıvıya dn mol madde aktarımı için iki farklı şekilde yazılan serbest entalpi değişimi birbirine eşitlendikten sonra ele geçen diferansiyel denkleminin belirli integrali alınarak Kiselev denklemi aşağıdaki gibi bulunur;

$$d_g = dn RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \sigma dA_k \quad (6.19)$$

$$A_k = \left(\frac{RT}{\sigma}\right) \int_{n_k}^n \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) dn \quad (6.20)$$

Kılcal yoğunlaşma başladığında A_k değerinde olan özgül kor yüzeyi, kılcal yoğunlaşma tamamlandığında ortadan kalkmakta yani sıfır olmaktadır. Kiselev denklemindeki σ sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimini, n_k korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin molar miktarını, n ise mezo gözenekler tümüyle dolana dek katıda tutunan maddenin toplam molar miktarını göstermektedir. Bu denklemdeki belirli integral grafiksel yoldan bulunur. Bu amaçla adsorpsiyon eğrisinden yararlanılarak $\ln(P/P_0)$ - n grafiği çizildikten sonra n_k ve n sınırları arasında kalan eğrinin altındaki alan bulunur [78].

7. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1 Materyal ve Metod

7.1.1 Çalışma kullanılan malzemeler ve cihazlar

Bentonit ile tekli adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği bu çalışmada kullanılan adsorban ve adsorbata ait özellikler, analizlerde kullanılan malzeme ve cihazların teknik ayrıntıları ile çalışmada izlenen yöntem sırasıyla bu bölümde açıklanmıştır.

Bu çalışmada adsorban olarak Ordu-Ünye yöresine ait Ünye Madencilik Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi tarafından temin edilmiş olan bentonit kullanılmıştır. Deneylerin öncesinde bentonit yaklaşık 2 saat süresince 100°C’de kurutulmuştur.

Adsorbat olarak kullanılan çinko stok çözeltilerinin hazırlanmasında Merck firmasının ürettiği olduğu çinko (II) klorür kullanılmıştır. Çinko iyonu derişimi için 1000 ppm’lik stok çözelti hazırlanmış olup çalışmalar süresince bu stok çözelti ile diğer çözeltiler hazırlanmıştır.

Çinko (Zn^{+2}) çözeltileri deneyler için hazırlanırken stok çözelti deiyonize su ile seyreltilmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılan adsorbat çözeltilerinin pH ayarları, seyreltik HNO_3 ve $NaOH$ çözeltileriyle ayarlanmıştır. Inolab WTW markalı Series pH720 modeli ile de pH ölçümü yapılmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri, oda sıcaklığında Buhler marka çalkalama cihazında 250 rpm hızda çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

Adsorbat çözeltilerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki çinko iyonu derişimleri Jenway firmasının 6305 model uv adsorpsiyon spektrometresi ve Zincon Metod ile belirlenmiştir. $Zn(II)$ ölçüm aralığı 0 mg/L ile 14mg /L dir. Ölçümler 620 nm dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir.

Deney öncesi ve sonrası katı numune analizleri için Nova 1200 markalı BET-Yüzey karakterizasyon cihazı, Perkin Elmer Frontier markalı FT-IR spektrometre ve Bruker 8D Advance markalı XRD cihazı kullanılmıştır.

7.1.2 Çalışmada kullanılan deneysel metod

Zn^{+2} iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelendiği bu çalışmada, adsorban olarak bentonit kullanılmış, Zn^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun koşul aranmış ve temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı değiştirilerek adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Adsorbat çözeltisinin adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki çinko iyonlarının derişimleri ölçülmüş ve 7.1. numaralı eşitlikten yararlanılarak % Adsorpsiyon hesaplanmıştır.

$$\% Adsorpsiyon = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) * 100 \quad (7.1)$$

Adsorbanların denge durumunda adsorpladığı iyon miktarı, q_e (mg/g) ise Eşitlik 7.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \left[\frac{C_0 - C_e}{M}\right] * V \quad (7.2)$$

Yukarıda verilen eşitliklerdeki C_0 ve C_t sırasıyla; adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında çözeltideki iyon derişimine, C_e denge anında çözeltideki iyon derişimine, M adsorpsiyonda kullanılan kuru adsorban miktarına (g) ve V ise çözelti hacmine (ml) eşittir.

7.2 Çalışmada Kullanılan Ca-Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Analizi

Çalışmada kullanılan bentonitin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2’de belirtildiği gibidir.

Çizelge 7.1 : Ca-Bentonitin fiziksel özellikleri.

Özellikler	
Yoğunluk	1.5 g/cm ³
Nem	31 %
pH seviyesi	8,5
Beyazlık	86 %
Montmorillonit	84 %
Grid	9 %
Kızdırma Kaybı	5,92 %

Çizelge 7.2 : Ca-Bentonit yüzde kimyasal bileşimi.

Ca-Betonit İçinde bulunan Kimyasal Gruplar	% Miktarları
SiO ₂	62.94 %
Al ₂ O ₃	19.17 %
CaO	2.04 %
Fe ₂ O ₃	2.71 %
MgO	3.88 %
TiO ₂	0.18 %
Na ₂ O	0.80 %
K ₂ O	2.36 %
LECO Karbon	0,020 %
LECO Sulfur	0,008 %

7.3 Sonuçlarının Değerlendirilmesi

7.3.1 Zn⁺² iyonunun adsorpsiyonuna ortam pH'ının etkisi

Bentonitin farklı koşullarda Zn⁺² iyonlarını adsorplama özelliklerinin incelendiği bu çalışmada öncelikle, ortam pH'ına bağlı değişimleri incelenmiş ve dengeye ulaştığı, en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH belirlenmiştir.

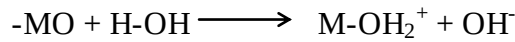
Çinko giderimi üzerinde pH etkisini incelemek için; başlangıç konsantrasyonları 50 ppm olan ve pH' ları 3-9 aralığında değişen çinko çözeltileri hazırlanmıştır. 0.2 g bentonit varlığında yürütülen deneyler 2 saatte tamamlanmıştır. Çözeltilerin pH'larının ayarlanması için 0.01 M HNO₃ - 0.01 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Deney sonuçları 7.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 7.3 : pH'ın Zn^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.

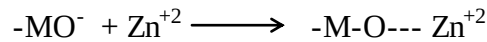
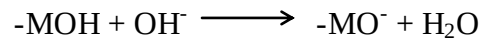
pH(aralıkları)	Ce(mg/L)	qe(mg/gr)	Verim (%)
3	1,25	12,19	97,50
4	1,25	12,19	97,50
5	1,61	12,10	96,78
6	1,61	12,10	96,78
7	1,61	12,10	96,78
8	1,81	12,05	96,40
9	1,91	12,01	96,08

Çözeltinin pH'ı iyonlaşma derecesini, metal iyonunun kimyasını ve mineralin yüzey özelliklerini etkilemektedir. Yüksek asitli bir ortamda, mineralin silanol (SiO^-) ve alüminal (AlO^-) yüzey aktif fonksiyonel grupları proton yüklenir dolayısıyla yüzeyde pozitif yük egemen olur. Bu durumda ortamda bulunan ağır metal ve mineral arasındaki çekim azalır.

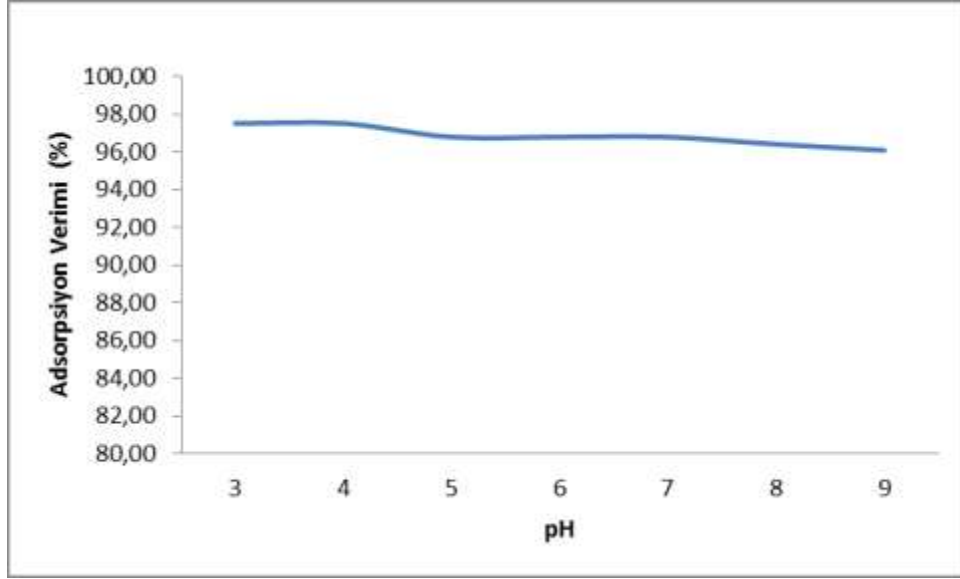
Başka bir ifadeyle $pH < 3$ olduğu çok asitli bir ortamda, M aktif yüzey fonksiyonel grupları temsil edecek şekilde, yüzeyde meydana gelen pozitif yüklenme aşağıda gösterildiği gibi meydana gelir:



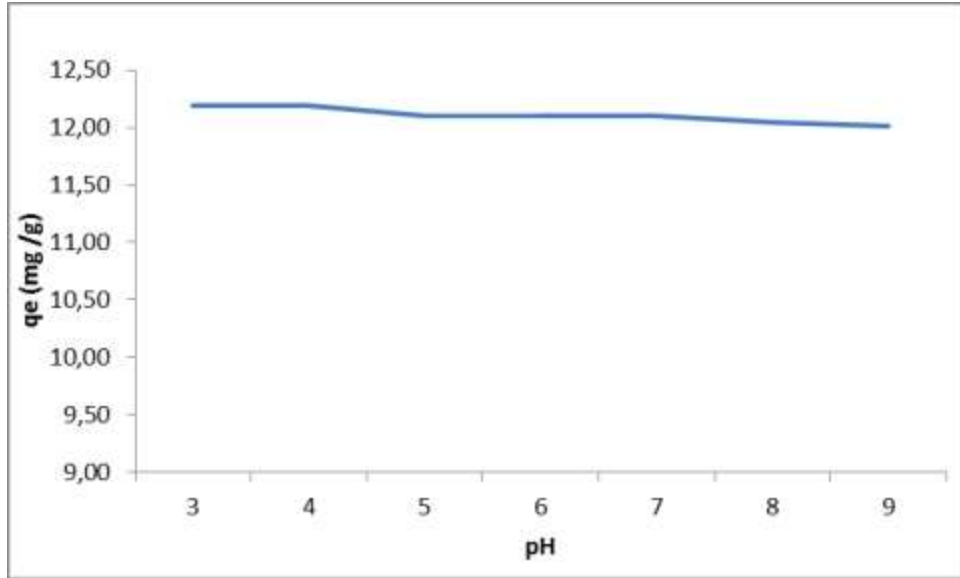
pH arttıkça protonlaşma azalmaya, negatif yük artmaya başlar. Bu durumda da ağır metal iyonu ile mineral arasındaki etkileşim artmaya başlar. Alkali ortamda gerçekleşen mekanizma aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Ancak alkali ortamda ağır metallerin çözünürlükleri azalır ve hidroksilli bileşikleri oluşmaya başlar ve çökme meydana gelir. Çökmeye ortamdaki ağır metalin konsantrasyonunun azalması, ağır metalin mineral üzerine gerçek adsorpsiyon mekanizmasını markeler. Çinkonun pH 5'ten sonra çözünürlüğünün azaldığı literatürde belirtilmiştir [81].



Şekil 7.1 : pH'nin adsorpsiyon verimine etkisi.



Şekil 7.2 : pH'nin qe üzerine etkisi.

Yapılan deneysel çalışma için Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'den açıkça görüleceği üzere en yüksek adsorpsiyon pH 3 ve 4'te gerçekleşmektedir. pH 7 de dahil $[H]^+$ iyonu derişimi azaldıkça verim çok az miktarda azalmış ancak sabitlenmiştir. Adsorpsiyon verimi pH 8'den sonra azalmaya başlamıştır. Literatürde yer alan çinkonun pH 5'ten sonra çözünürlüğünün azaldığı yönündeki bilgi de göz önünde bulundurularak çalışma koşullarına en uygun pH değeri % 96,78 giderim oranıyla 5 olarak belirlenmiştir.

Farklı araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda benzer sonuçları kaydetmişlerdir. Birçok çalışmada en düşük adsorpsiyonun $pH < 3$ olduğu durumlarda, en yüksek adsorpsiyonun ise pH 5-8 arasında gerçekleştiği gözlenmiştir [81].

Seçilen pH değeri, adsorban miktarı, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, ve temas süresi gibi diğer faktörlerin etkisinin analizinde kullanılmıştır.

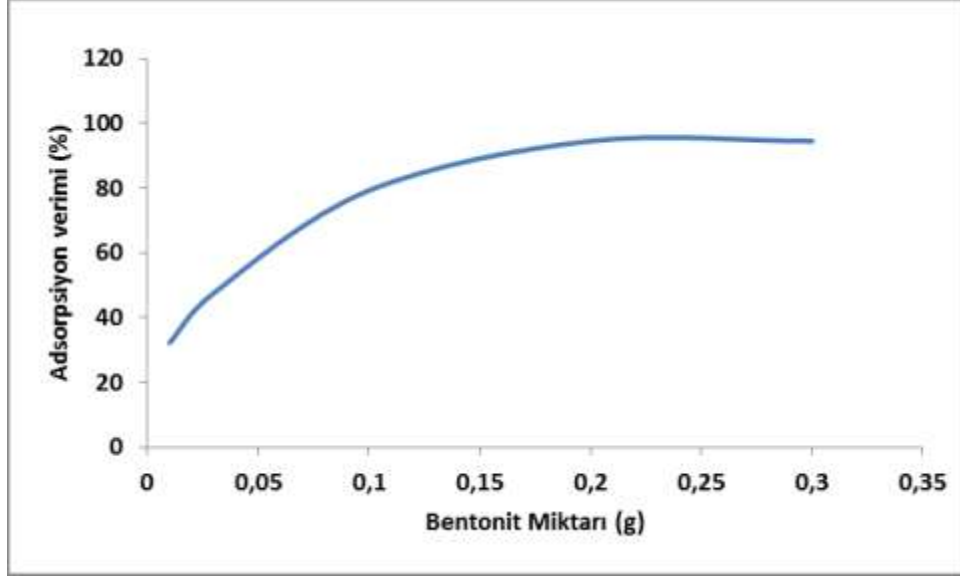
7.3.2 Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyonuna farklı bentonit miktarlarının etkisi

Adsorban miktarı da çinko adsorpsiyonu üzerinde etkili bir diğer parametredir. Başlangıç konsantrasyonu 50 ppm ve pH 5 olan çinko çözeltileriyle 2 saatlik temas süresine bağlı olarak yapılan deneylerde kullanılan bentonit miktar aralığı 0.01 – 1 gramdır. Yürütülen deneyin sonuçları Çizelge 7.4’te özetlenmiştir.

Çizelge 7.4 : Farklı miktardaki bentonit adsorbanlarıyla Zn^{+2} iyonu.

Adsorban miktarı (g)	ce(mg/l)	qe (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)
0,01	33,869	80,66	32,26
0,03	26,2	39,67	47,60
0,05	26,03	23,97	47,94
0,1	10,385	19,81	79,23
0,2	2,77	11,81	94,46
0,3	2,77	7,87	94,46
1	2,77	2,36	94,46

Artan mineral miktarıyla sabit bir hacim içerisindeki metal iyonlarını absorbe edebilecek fonksiyonel grupların sayısının arttığı, böylelikle adsorpsiyon miktarının arttığı bilinmektedir. Birçok araştırmacı yürüttükleri deneylerde artan mineral miktarı ile adsorpsiyon yüzdesinin arttığı ancak mineralin birim kütlesi başına adsorbe ettiği metal iyonu miktarının düştüğü yönünde sonuçlar elde etmişlerdir. X. Wu ve arkadaşları çalışmalarında, çözelti içerisindeki tüm metal iyonlarının adsorbe olabildiği kritik mineral miktarını aştığı takdirde adsorpsiyon kapasitesinin düştüğünü gözlemlemişlerdir [94].

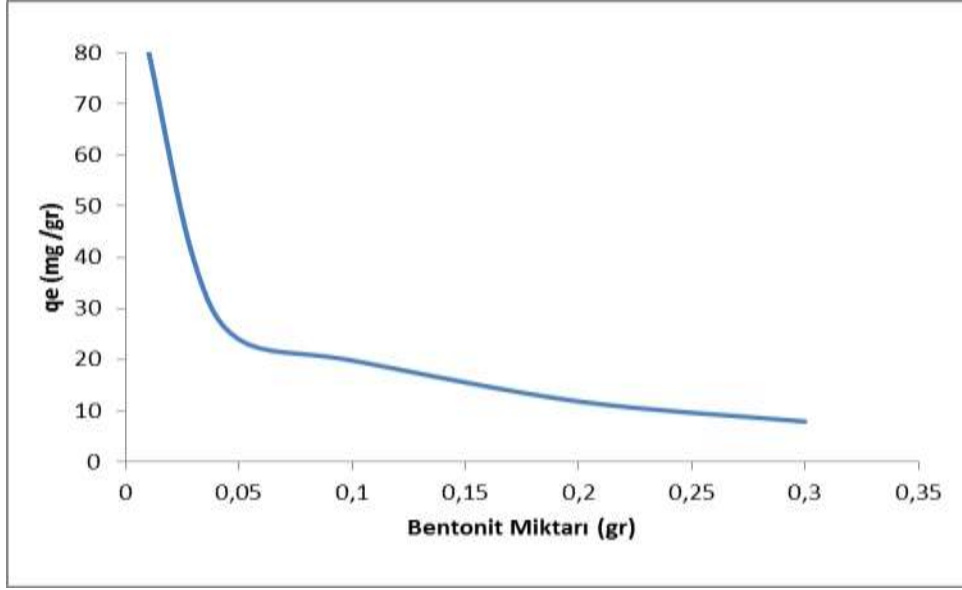


Şekil 7.3 : Farklı miktarlardaki bentonitin adsorpsiyon verimine etkisi.

Yürütülen deney için Şekil 7.3'ten de görüleceği üzere, artan bentonit miktarı ile adsorpsiyon verimi başta hızlı bir şekilde artmış ancak sonrasında sabitlenmiştir.

Mineral miktarının artmasıyla ortamın pH'ı genellikle artar. Mineralin yüzeyindeki negatif yükler, ortamdaki $[H^+]$ iyonlarının mineral yüzeyine adsorbe olmasına dolayısıyla sayılarının azalmasına sebep olur. Bu duruma kanıt olarak adsorpsiyon sonrası çözelti ortamının pH'nın artması gösterilebilir [81]

Sabit hacim içerisindeki artan mineral miktarı aynı zamanda, mineral parçacıklarının birbirleriyle olan etkileşimini önemli hale getirir ve agregasyon (topaklaşma) meydana gelebilir. Mineral parçacıkları arasındaki elektrostatik etkileşme adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi azaltabilir ve adsorpsiyon mekanizmasını karmaşık hale getirebilir. Her ne kadar mineral yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği fonksiyonel grupların sayısı sabit olsa da, mineral miktarının artmasıyla partiküller arasında meydana gelen etkileşimlerden dolayı mineralin birim kütle başına metal iyonunu adsorbe edebilecek uygun fonksiyonel gruplarının sayısı azalır.



Şekil 7.4 : Farklı miktarlardaki bentonitin $[Zn]^{+2}$ adsorpsiyonuna etkisi.

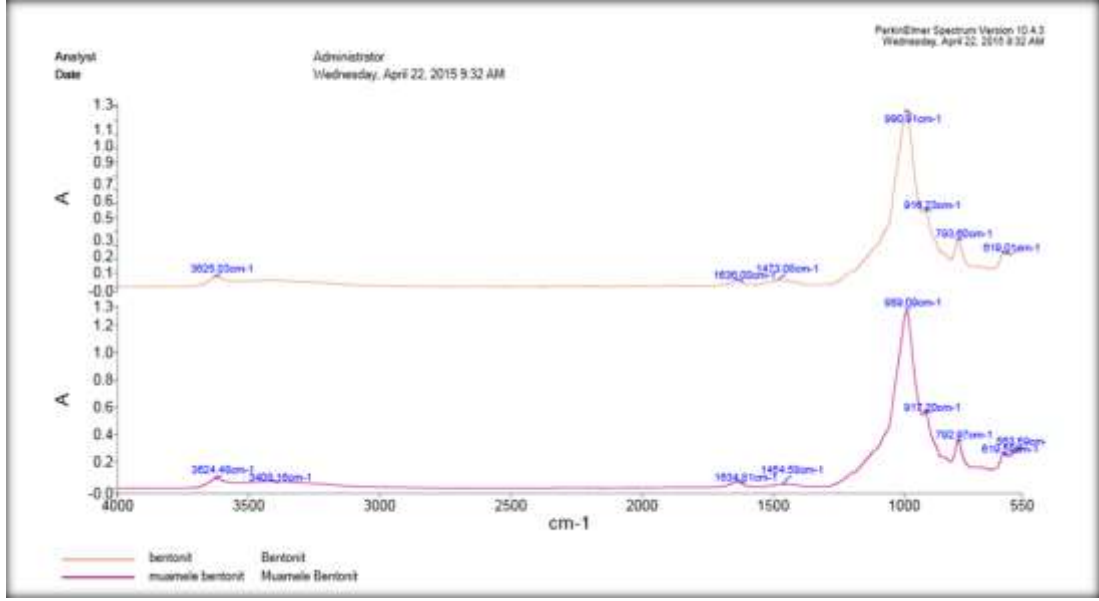
Yürütülen kesikli deneyler sonucunda artan bentonit miktarıyla adsorpsiyon verimi artmıştır ancak birim bentonit başına çinko adsorpsiyonu (q_e) Şekil 7.4'ten görüldüğü üzere düşmüştür. Maksimum adsorpsiyonun 0.2 g bentonit ile sağlandığı ve sonrasında artan miktarla bu oranın sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerde 0.2 g bentonit kullanılmıştır.

7.3.3 Zn^{+2} iyonunun bentonit ile zamana bağlı adsorpsiyonu

Temas süresi de adsorpsiyon üzerinde etkili parametrelerden biridir. Bentonit miktarı 0.2 g alınarak başlangıç konsantrasyonu 50 ppm ve pH'ı 5 olan çinko çözeltileriyle süreye bağlı deneyler yapılmıştır. Uygun adsorpsiyon koşullarının bulunması amacıyla genel çalışma prosedürü temas süresi 15 – 120 dk aralığında değiştirilerek uygulanmıştır. Deney sonuçları Çizelge 7.5'de özetlenmiştir.

Çizelge 7.5 : Bentonitin zamana bağlı Zn^{+2} adsorpsiyonu.

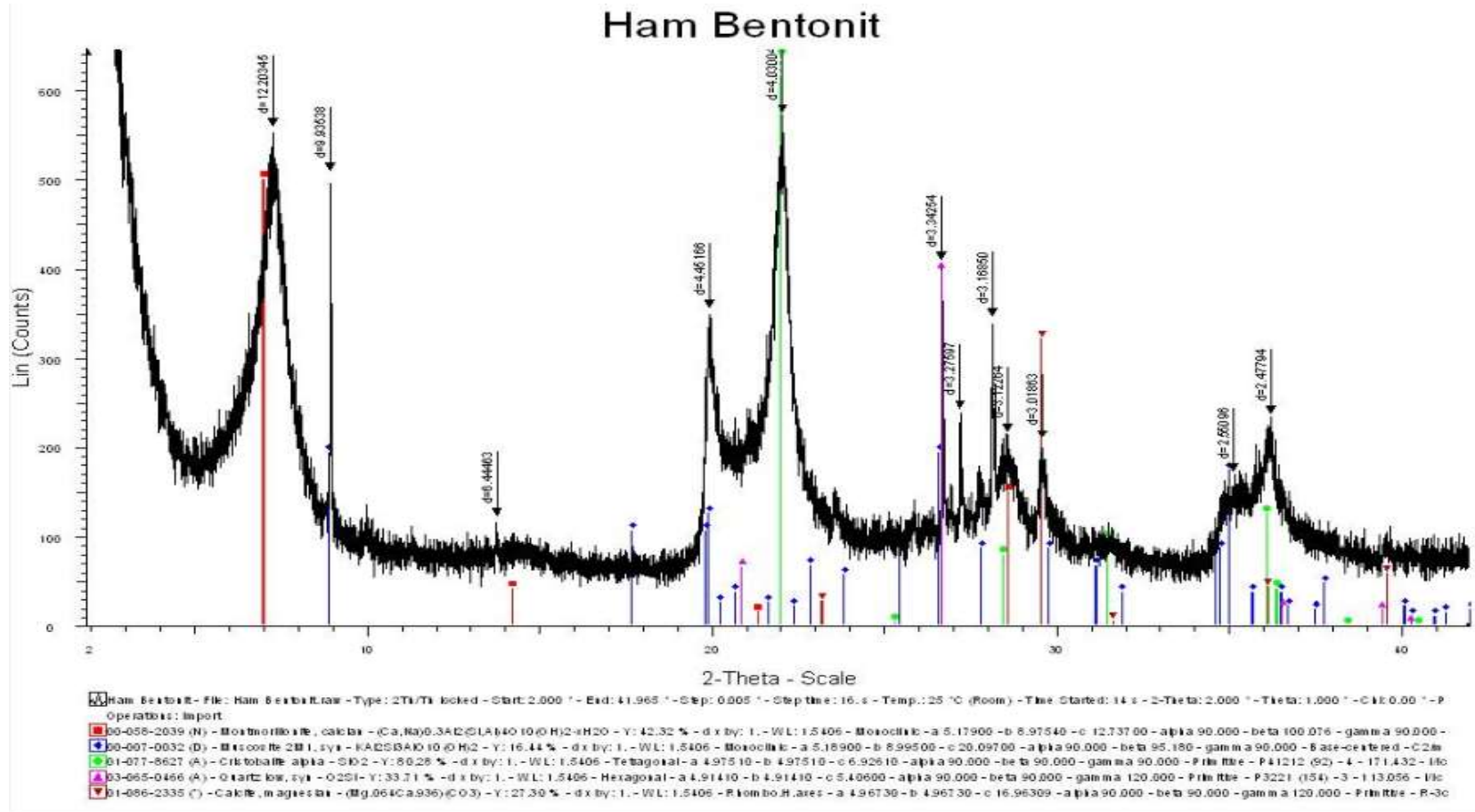
Zaman (saat)	Ce (mg/l)	q_e (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)
15	2,5	11,88	95
30	2,5	11,88	95
45	2,5	11,88	95
60	2,1	11,98	95,80
90	2,1	11,98	95,80
120	2,1	11,98	95,80



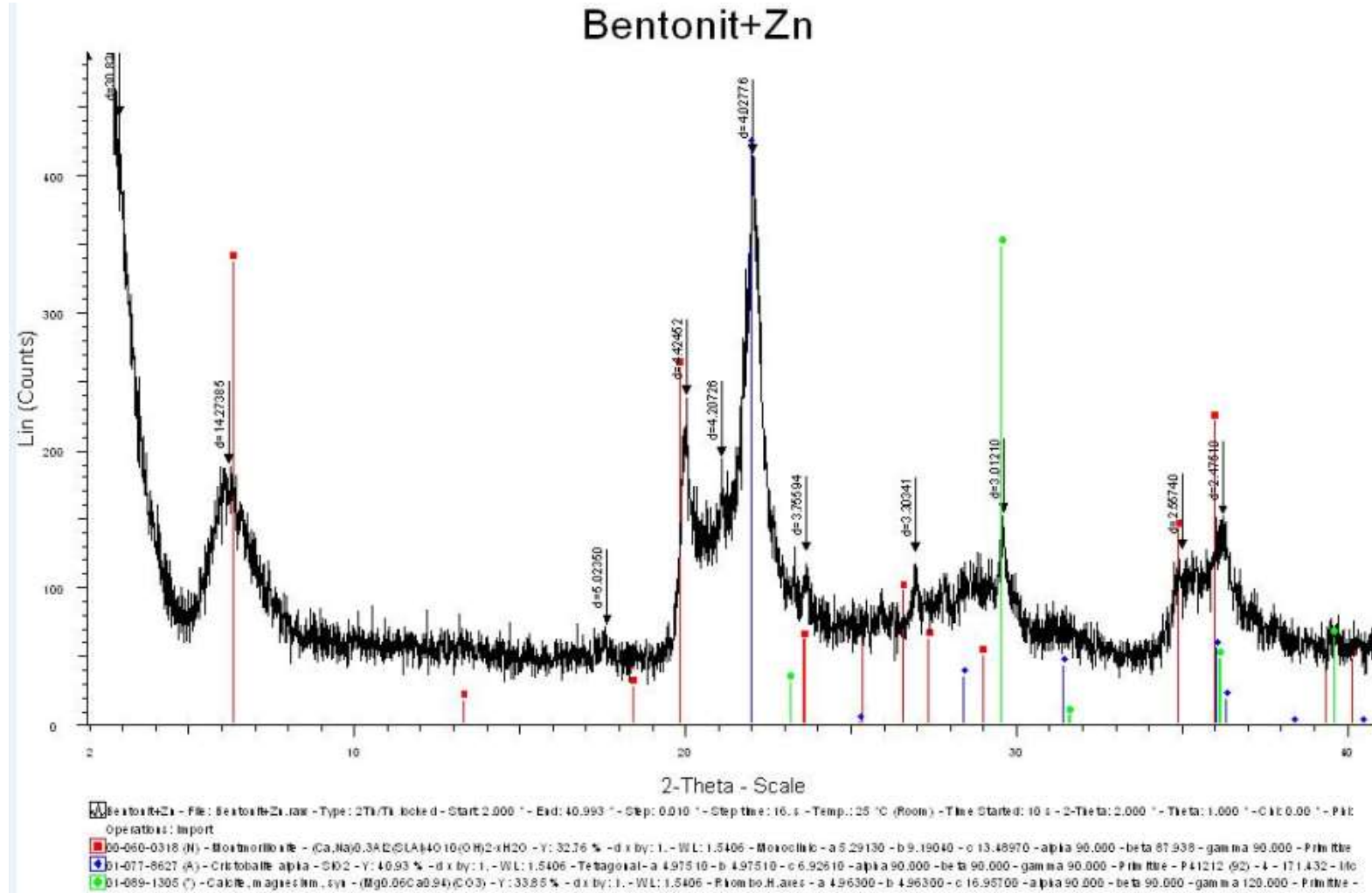
Şekil 7.5 : Deney öncesi ve sonrası ham bentonitin FTIR analizi.

Deney öncesi ve sonrası bentonitin FTIR analizi yapılmış olup, Şekil 7.5'te verilmiştir. FTIR analizi ile 550-4000 bandı üzerinde bentonitin hidroksil, karboksil, SiO gibi önemli fonksiyonel grupları tayin edilmiştir. 3400-3600 cm⁻¹ bandında oktahedral yapıdaki OH-, 1000 cm⁻¹ bandında SiOH , 800-850 cm⁻¹ bandında AlMgOH bileşenindeki OH-, 900-920 cm⁻¹ bandında Al₂OH bileşiğindeki OH-, 1630 cm⁻¹ bandında suyun OH-, deformasyonu ve son olarak 520-600 cm⁻¹ bandında Si-O-Al yer almaktadır. Deney öncesi ve sonrasında bentonitin yapısında değişiklik olmadığı görülmektedir.

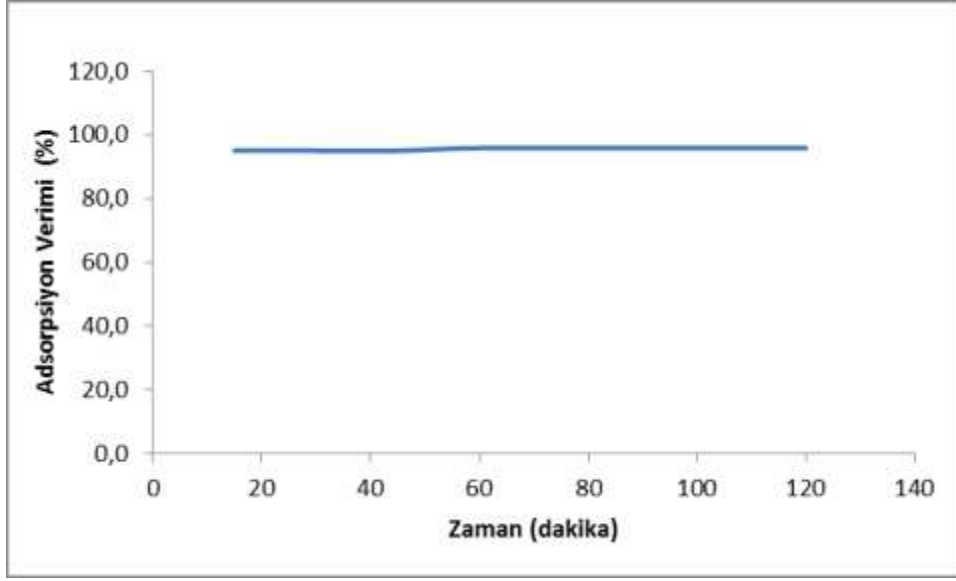
Deney öncesi ve sonrası bentonit xrd analiziyle incelenmiş olup, Şekil 7.6 ve 7.7'de görülmektedir. Deney öncesi ham bentonitin yapısında kalsit, muskovit, quartz, kristobalit ve montmorillonit kil minerali bulunmaktadır. Deney sonrasında yine aynı safsızlıklar ve kil minerali görülmektedir ancak Zn⁺² iyonu görülmemektedir. Zn⁺² iyonunun az olması ve/veya adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğu yorumu yapılabilir.



Şekil 7.6 : Ham bentonitin xrd analizi.

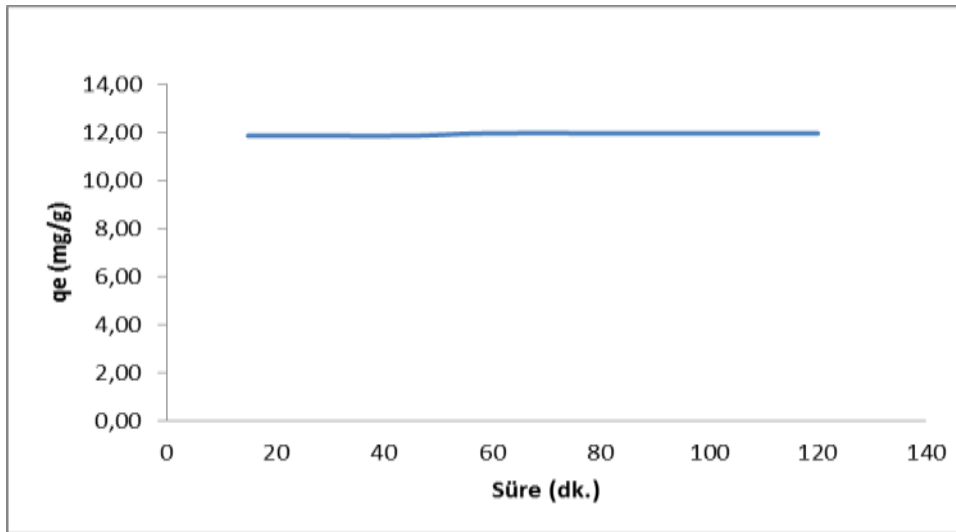


Şekil 7.7 : Deney sonrası bentonitin xrd analizi.



Şekil 7.8 : Zamanın adsorpsiyon verimine etkisi.

H. Zhang ve arkadaşları, sulu çözelti içinden çinkonun Ca-Bentonit kullanarak adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. pH 6.5 ve 1 gram bentonit kullanarak gerçekleştirdikleri deneylerinde çinkonun bentonit üzerine başta çok hızlı bir şekilde adsorbe olduğunu, sonrasında artan zamanla asimptotik olarak dengeye geldiğini tespit etmişlerdir [95]. G.Turan ve arkadaşları bakır ve çinkonun illit üzerine adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Elde ettikleri verilere dayanarak 10-120 dakika olarak değiştirdikleri temas süresinin adsorpsiyon mekanizması üstünde önemli bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir [83]. S.Veli ve B. Alyüz'ün doğal kil üzerine çinko ve bakırın adsorpsiyon mekanizmasını inceledikleri çalışmalarında çinkonun 5.dakıkada maksimum adsorpsiyon verimine ulaştığını tespit etmişlerdir [85].



Şekil 7.9 : Zamanın qe değerine etkisi.

Şekil 7.8 ve Şekil 7.9 incelendiğinde, adsorpsiyon veriminin 15. Dakikadan itibaren % 95'e ulaştığı, 60. dakikadan sonra az miktarda artışla % 95,80 olarak sabitlendiği görülmektedir. Bu durumda tekli iyon sisteminde bentonit üzerine $[Zn^{+2}]$ adsorpsiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir. Yapılan çalışmayla uygun çalışma koşulları için gerekli olan temas süresi 60 dakika olarak seçilmiştir.

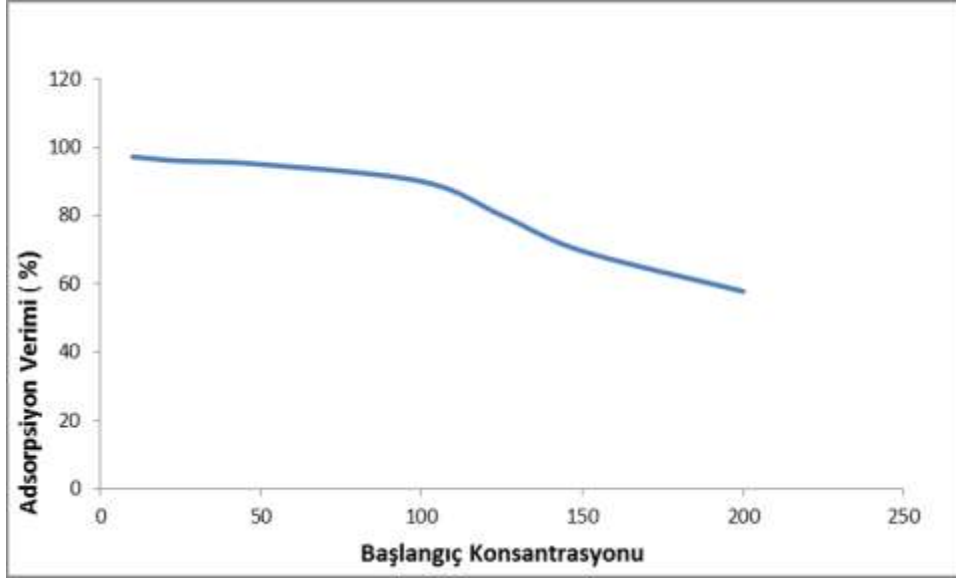
7.3.4 Farklı Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonlarıyla adsorpsiyon

Çinko başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi çalışılırken, Zn^{+2} konsantrasyonu 10-200 ppm aralığında olacak şekilde başlangıç çözeltileri hazırlanmıştır. Deney koşulları pH 5'de, 0.2 g bentonit ve 60 dk temas süresi olarak seçilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 7.6'da özetlenmiştir.

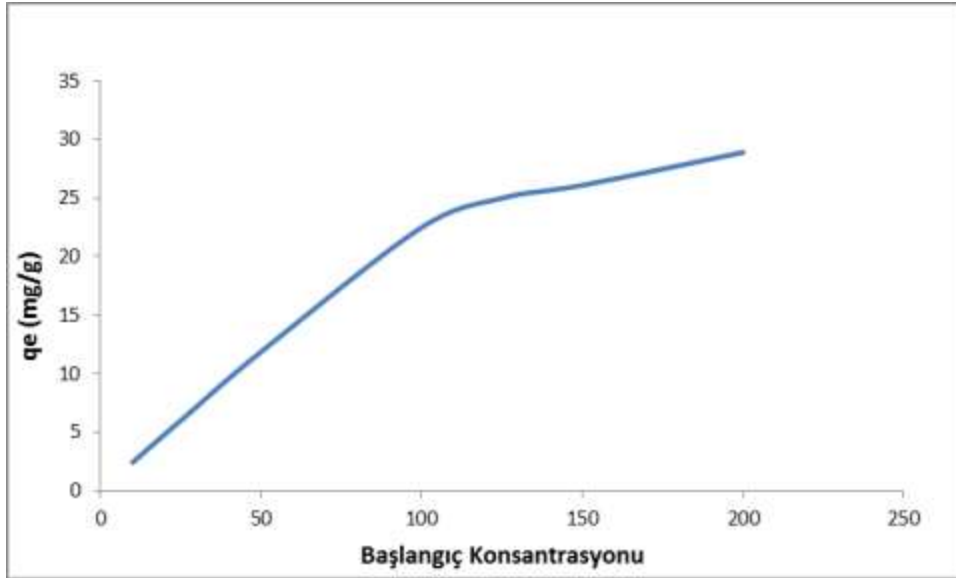
Çizelge 7.6 : Bentonitle farklı Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon.

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)
10	0.28	2.43	97.2
25	1	6.00	96
50	2.5	11.88	95
100	10	22.50	90
125	25	25	80
150	45.6	26.1	69.6
200	84.4	28.9	57.8

Metal iyonun türü, sıvı faz, yarıscı katyonların varlığı, adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ve bu grupların metal iyonunu bağlama gücü gibi parametreler başlangıç iyon konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisini belirler. Çok düşük konsantrasyonlarda ortamdaki metal iyonu konsantrasyonu adsorban miktarı yanında oldukça düşüktür ve bu nedenle metal iyonlarının adsorban yüzeyine yerleşebileceği yeterli yüzey alanı mevcuttur. Bu durumlarda adsorpsiyon mekanizması başlangıç iyon konsantrasyonundan etkilenmez. Başlangıç iyon konsantrasyonu arttıkça ortamda daha fazla metal iyonu olacağı için adsorban yüzeyine adsorbe olan metal iyon konsantrasyonu artar. Ancak yüksek derişimlerde çözeltideki metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunarak yerleşebileceği alanın oranı düşmekte ve bu durumda metal iyonu giderimi başlangıç iyon derişimine bağlı olarak azalmaktadır.



Şekil 7.10 : Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi.



Şekil 7.11 : Başlangıç konsantrasyonunun qe değerine etkisi.

Farklı araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda başlangıç iyon konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ancak adsorpsiyon veriminin azaldığını tespit etmişlerdir. C.O. Ijagbemi ve arkadaşları nikelin montmorillonit yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını inceledikleri çalışmada, adsorpsiyon kapasitesinin artan konsantrasyonla arttığını ancak belirli seviyeden sonra değişmeyip sabitlendiğini belirlemiştir [96]. E. Erdem, çinkonun doğal zeolit üzerine adsorpsiyonunu incelemiş ve başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon veriminin düştüğünü bulmuştur [97]. H. Kaya ve A.H. Ören, çinkonun doğal ve Na-bentonit üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlar ve her iki bentonitin de qe değerinin

başlangıç konsantrasyonu ile arttığını ancak belirli bir konsantrasyondan sonra değişmeyip neredeyse sabitlendiğini tespit etmişlerdir [80]. S.Veli ve B.Alyüz, Çankırı yöresine ait bentonit üzerine çinko adsorpsiyonunu çalışmışlar diğer araştırmacılarla benzer şekilde artan konsantrasyonla adsorpsiyonun belirli bir noktaya kadar arttığını ancak sonrasında konsantrasyon artmaya devam etse de qe değerinin değişmediğini gözlemlemişlerdir [85]. X. Wu ve arkadaşları vermikülit üzerine çinko adsorpsiyonu çalışmasında, qe değerinin artan konsantrasyonla arttığını, adsorpsiyon veriminin ise azaldığını kaydetmiştir [94]. S.K. Quki ve M. Kavannagh, nikel ve çinkonun kabazit üzerine adsorpsiyonunu incelemişler ve maksimum adsorpsiyon veriminin seçtikleri metal iyonu konsantrasyon aralığının orta seviyelerinde gerçekleştiğini saptamışlardır [98].

Yürütülen deneyde, Şekil 7.10'dan görüleceği üzere adsorpsiyon verimi $[Zn^{+2}]$ iyonu konsantrasyonu arttıkça yüksek seyrederken 100 ppm'den sonra düşmeye başlamıştır. 50 ppm ile 100 ppm konsantrasyon aralığında adsorbanın doygunluğa ulaştığı sonucuna varılmıştır. 100 ppm'den sonra doygunluğa ulaşmış adsorbanın çinko iyonunu adsorbe edebilecek yeterli alanı olmadığı için, artan çinko konsantrasyonu adsorpsiyon verimini düşürmüştür. 50 ppm ile 100 ppm konsantrasyon aralığında adsorbanın doygunluğa ulaştığı varsayımını Şekil 7.11'den açıkça görülmekte olan qe değerinin neredeyse sabit kalması da desteklemektedir.

7.3.5 Bentonit ile Zn^{+2} iyonunun adsorpsiyon izoterm modellerinin türetilmesi

Farklı Zn^{+2} başlangıç konsantrasyonlarıyla yapılan bentonit adsorpsiyonu deneyindeki Ce değerleri ve qe değerleri kullanılarak Langmuir izotermi (eşitlik 6.4), Freundlich izotermi (eşitlik 6.6), BET izotermi (eşitlik 6.7), Temkin izotermi (eşitlik 6.10) ve Dubinin Reduschkevich (D-R) izotermi (eşitlik 6.16) ye ait izoterm eğrileri Ekler A 'da verilmiş olan grafiklerde görüldüğü üzere çıkarılmıştır. İzoterm eğrilerinden 6.4, 6.6, 6.7, 6.10 ve 6.16 izoterm eşitlikleri yardımıyla, izoterm katsayıları elde edilmiş olup Çizelge 7.7'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Çizelge 7.7'den görüldüğü üzere Langmuir ve Temkin modellerinin korelasyon sayıları en yüksek değerleri vermiştir. Çıkarılan izoterm katsayılarıyla, deneye ait olan Ce değerleri kullanılarak teorik qe değerleri hesaplanmış ve her bir izoterm modeline ait eğriler Şekil 7.12'de verilmiştir.

Çizelge 7.7 : Bentonitin Zn^{+2} iyon adsorpsiyonuna ait izoterm katsayıları.

Langmuir		Freundlich		D-R	
Q_0	25.5102	K_f	5.9731	B	0.1632
b	0.370161	n	2.3272	Q_m	20.0655
R^2	0.9948	R^2	0.904	R^2	0.8096

Temkin		BET	
B	4.9706	qm	21.0526
K_t	40.9543	k	10.7954
R^2	0.9742	R^2	0.7738

Langmuir modeli enerji düzeyi bakımından özdeş ve homojen yüzeylerde tek tabakalı tutunmayı esas almakta ve aktif merkezlerde tutunan moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını kabul etmektedir. Maksimum adsorpsiyon Q_0 değeri ile ifade edilir. b sabiti ise metal iyonunun adsorbana bağlanma enerjisi ile orantılıdır. Q_0 'ın ve b değerlerinin yüksek olması beklenir. Yüksek b değeri metal iyonu ile adsorban arasındaki bağın güçlü olduğu gösterir. Yürütülen deneyde Çizelge 7.7'den de görüleceği üzere Q_0 ; 25.51 mg/g , b; 0.37 olarak bulunmuştur.

M. Hajjaji ve H. Arfaoui ham bentonit ve asitle aktive edilmiş bentonitin metilen mavisi ve çinko adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemişler ve ham bentonitle gerçekleştirdikleri deneyde çinkonun b değerinin metilen mavisine göre oldukça yüksek olduğu bulmuşlardır. Burdan yola çıkarak, çinkonun metilen mavisine göre ham bentonit üzerine daha kuvvetli bağlandığını ileri sürmüşlerdir. Adsorban ile metal arasındaki bağın gücü metal iyonunun iyonik potansiyeliyle de ilişkilidir. Çinko iyonu için iyonik potansiyel 2.7 Å^{-1} iken metilen mavisi için 0.2 Å^{-1} 'dır. Çinkonun iyonik potansiyelinin metilen mavisine göre yüksek olması, çinkonun ham bentonit üzerine daha kuvvetli bağlandığının bir diğer kanıtı [99].

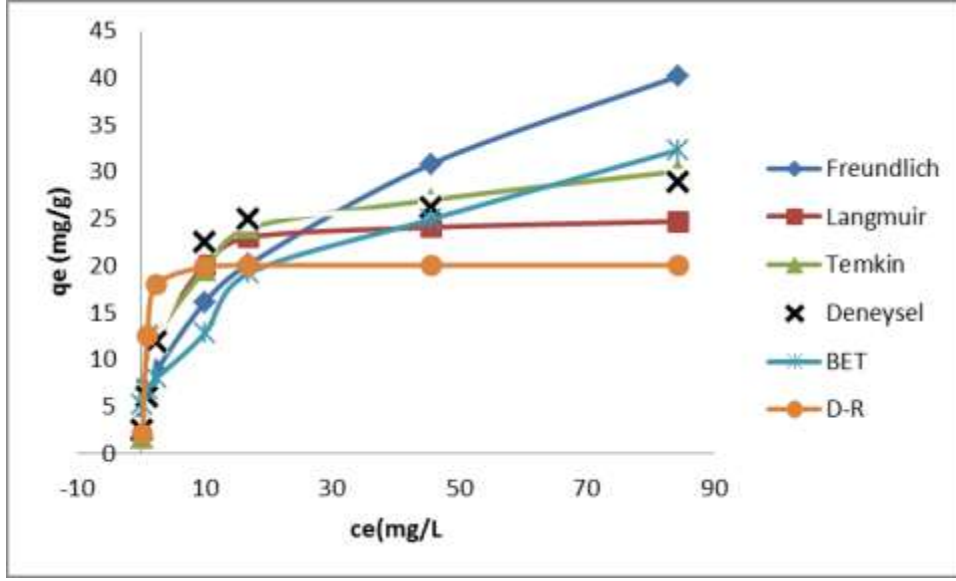
Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyonu önerirken, genel olarak adsorbat derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı adsorpsiyonu ifade etmektedir. Freundlich izoterm modeli katsayılarından $1/n$ değerlerinin tüm koşullarda 0.1 ile 1 arasında yer alması adsorpsiyonun dışarıdan herhangi bir etki olmaksızın kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin olduğunu göstermektedir. n değerinin 1'den büyük olması deneysel çalışmalara, adsorpsiyonun olumlu yönde ilerlediği yönünde ışık tutar. Çizelge 7.7'de görüldüğü gibi $n=2.3272$ olup $1/n$ değeri ise 0.4297'dir. Dolayısıyla adsorpsiyonun hiçbir etkiye gerek

kalmaksızın gerçekleşme eğilimi gösterdiği yorumunu yapabilir. Ancak Çizelge 7.7’de belirtildiği üzere korelasyon katsayısı 0.904’tür ve Şekil 7.12’den açıkça görüleceği üzere deneysel verilerle gösterdiği benzerliğin az olmasından dolayı Freundlich izoterm modeli bu çalışma için adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada yeterli değildir.

Temkin izoterm modeli, adsorban yüzeyinin birbirleriyle etkileşim halinde bulunan birçok parçadan oluştuğunu ve her bir parçanın kendi içerisinde homojen yapıda olup Langmuir izoterm modelinin özelliklerini taşıdığını kabul etmekte, ancak adsorban yüzeyinin Freundlich izoterm modelinde olduğu gibi heterojen yapıda olduğunu varsaymaktadır. B değeri adsorpsiyon ısı hakkında bilgi verir. Başka bir ifadeyle, her bir adsorbat molekülünün çözültiden katı yüzeyine transferinde adsorpsiyon ortalama serbest enerjisini [kJ/mmol] belirtmek için kullanılan bir sabittir. Yürütülen çalışmada B değeri 4.9706 kJ/mmol olarak belirlenmiştir.

BET izoterm modeli, çok tabakalı adsorpsiyonu önerir. Mekanizmasına göre başlangıçta adsorplanan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse, izoterm eğrisinin belli bir doygunluk değerine düzleşmesi yerine sonsuza gidecek bir şekilde büyümesi beklenebilir. Çizelge 7.7’den açıkça görüleceği üzere korelasyon katsayısı 0.7738 olup oldukça düşüktür. Şekil 7.12 incelendiğinde deneysel verilerle gösterdiği benzerliğin de oldukça az olduğu farkedilmektedir. BET izoterm modeli bu çalışma için adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada yetersiz kalmıştır.

Dubinin-Reduschkevich izoterm modeli, tekli iyon sistemlerinde çok yaygın olarak kullanılır. Homojen yüzey ve sabit adsorpsiyon potansiyelini reddeder. D-R izoterm modeli daha gözenekli sistemler için uygun bir adsorpsiyon modelidir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözültiden adsorbant tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. E enerji değerinin 8-16 kJ/mol olduğu zaman adsorpsiyonun daha çok iyon değişimiyle gerçekleştiği söylenir. Yürütülen deneyde E değeri 6.13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu durumda adsorpsiyon mekanizmasının daha çok fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleştiği söylenebilir ancak korelasyon katsayısı ve Şekil 7.12 incelendiğinde D-R izoterm modelinin adsorpsiyon mekanizmasını açıklamada yetersiz kaldığı görülmektedir.



Şekil 7.12 : Zn^{+2} iyonlarının bentonit ile adsorpsiyonuna ait izoterm model eğrileri.

Korelasyon sayısı R^2 'ye de bakıldığında, Langmuir ve Temkin izoterm sistemlerinin yapılan deneyi modellemek için uygun olduğu söylenebilir. Çıkarılan izoterm katsayılarıyla, deneye ait olan ce değerlerini kullanılarak teorik qe değerleri elde edilmiştir ve deneysel ce değerlerine karşılık teorik qe değerleri grafiğe geçirilip Şekil 7.12 elde edilmiştir. Bu grafiğe bakıldığında deneysel dataların Temkin izoterm modeliyle neredeyse birebir örtüştüğü görülmektedir. Böylelikle, çinkonun bentonit üzerine adsorpsiyonunun heterojen yüzeylerde gerçekleştiği, yüzeye güçlü adsorbe olduğu ve adsorpsiyonun gerçekleştiği fonksiyonel gruplar ile çok kısa sürede etkileşim gösterdiği yönünde yorumlanabilir.

7.3.6 Bentonitin asit ile modifikasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Literatürde bentonitin asit ile modifikasyonu ile yüzey alanının ve katyon değiştirme kapasitesinin artması yönünde çalışmalar bulunmaktadır ancak çinko adsorpsiyonu üzerine etkisi hakkında kısıtlı kaynak yer almaktadır. Bu nedenle asitle modifikasyon işleminin esas amacı, literatürde yer alan boşlukları doldurmaktır. Bentonitin farklı asitlerle modifiye edilmiş çalışmaları incelenip, bu çalışma için HNO_3 ve H_2SO_4 asitleri seçilmiştir [86, 99].

7.3.6.1 Bentonitin HNO_3 ile modifikasyonu

Literatürde HNO_3 ile modifiye edilmiş bentonitin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisini incelendiği bir çalışma baz alınarak bentonitin HNO_3 ile asidifikasyonu

gerçekleştirilmiştir [86]. Bunun için 4 gram bentonit Şekil 7.13'ten görüleceği üzere geri soğutmalı kondenser yardımıyla 200 ml, 0.5 mol/L konsantrasyonlu HNO_3 ile 98°C 'de 1 saat boyunca muamale edilmiştir. Ardından modifiye bentonit santrifüjlenip vakum altında süzildükten sonra nitrat iyonlarından arındırmak için birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen modifiye bentonit 100°C 'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

7.3.6.2 Bentonitin H_2SO_4 ile modifikasyonu

Y. Sarıkaya ve arkadaşlarının H_2SO_4 ile bentonitin aktivasyonunu gerçekleştirdiği çalışma göz önünde bulundurularak, 20 gram bentonit geri soğutmalı kondenser yardımıyla 200 ml, 0.25 mol/L konsantrasyonlu H_2SO_4 ile 97°C 'de 6 saat boyunca muamale edilmiştir. Ardından modifiye bentonit vakum altında süzildükten sonra sülfat iyonlarından arındırmak için birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen modifiye bentonit 100°C 'de 24 saat boyunca kurutulmuştur [100].



Şekil 7.13 : Bentonitin asitle modifikasyonu deney düzeneği.

7.3.7 Ham bentonit ve asit modifiye bentonitlerin adsorpsiyon kapasitesine etkisinin karşılaştırması

Asit modifikasyonunun adsorpsiyona etkisini gözlemlemek için 50 ml , 50 ppm'lik çinko klorür çözeltilerine 0.2 gram ham bentonit , nitrik ve sülfirik asitle muamele edilmiş bentonitler eklenerek yürütülen deneyler 60 dakikada tamamlanmıştır. Çizelge 7.8'de ham bentonitle ve asit modifiye bentonitle yapılan deney sonuçları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 7.8 : Asit modifiye ve ham bentonitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.

Adsorban türü	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Adsorpsiyon verimi (%)	Reaksiyon sonrası pH
Ham Bentonit	2.5	11.875	95	8.10
HNO ₃ modifiye bentonit	20.8	7.3	58.4	3.24
H ₂ SO ₄ modifiye bentonit	28.1	5.475	43.8	3.35

Bentonit üzerinde 3 tip gözenek bulunmaktadır. 2 nm'nin altında olan gözenekler mikropor, 2-50 nm arasında olan gözenekler mezopor ve 50nm'den daha büyük olan gözenekler ise makropor olarak adlandırılır. Makroporların adsorpsiyon kapasitesine etkisi mikro ve mezoporların yanında ihmal edilebilecek kadar azdır. Bu nedenle bentonitin adsorpsiyon kapasitesi büyük ölçüde mikro ve mezoporların varlığı ile ilişkilidir. Ayrıca smektit mineralleri bentonitin gözenekli yapıda olmasının temel kaynağıdır [86].

Aktivasyon fiziksel ve kimyasal bir işlem olup, uygun şartlarda uygulandığında kilin adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirmektedir. Bentonitin aktivasyonu sürekli karışan bir reaktörde 50-100°C gibi düşük sıcaklık altında genellikle sülfirik asit varlığında yapılmaktadır. Asit aktivasyonu bentonitin tetrahedral ve oktahedral yapısında yer alan katyonları uzaklaştırırken, gözeneklerinde birikmiş olan kalsit gibi safsızlıkları da çözer. Asit aktivasyonu ile Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} gibi değişebilir katyonlar H^{+} iyonu ile yer değiştirir. Böylelikle yüzey alanı genellikle artış gösterir. Kilin gözenekli yapısındaki değişim ve yüzey alanındaki artış, kil mineraline, kilin içerisinde diğer minerallere, kilin kimyasal kompozisyonuna, tabakalarında yer alan katyonların türüne, muamele edildiği asidin türüne, muamele sıcaklığı , süresine ve çevresel

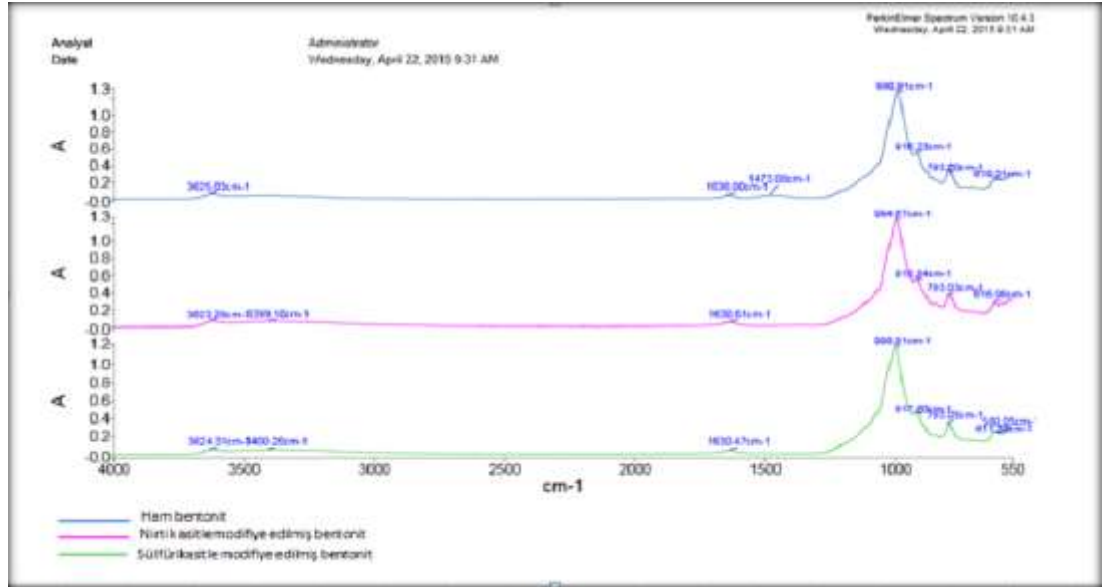
diğer faktörlere bağlıdır. Kil üzerine birikme veya adsorpsiyon büyük ölçüde kilin yüzeyindeki yük durumuyla ilişkilidir [86].

Ham bentonitin ve asitle modifiye edilmiş bentonitlerin yüzey alanları tayin edilmiş olup, sonuçlar Çizelge 7.9’da verilmiştir.

Çizelge 7.9 : Ham bentonit ve asit modifiye bentonitlerin spesifik yüzey alanları.

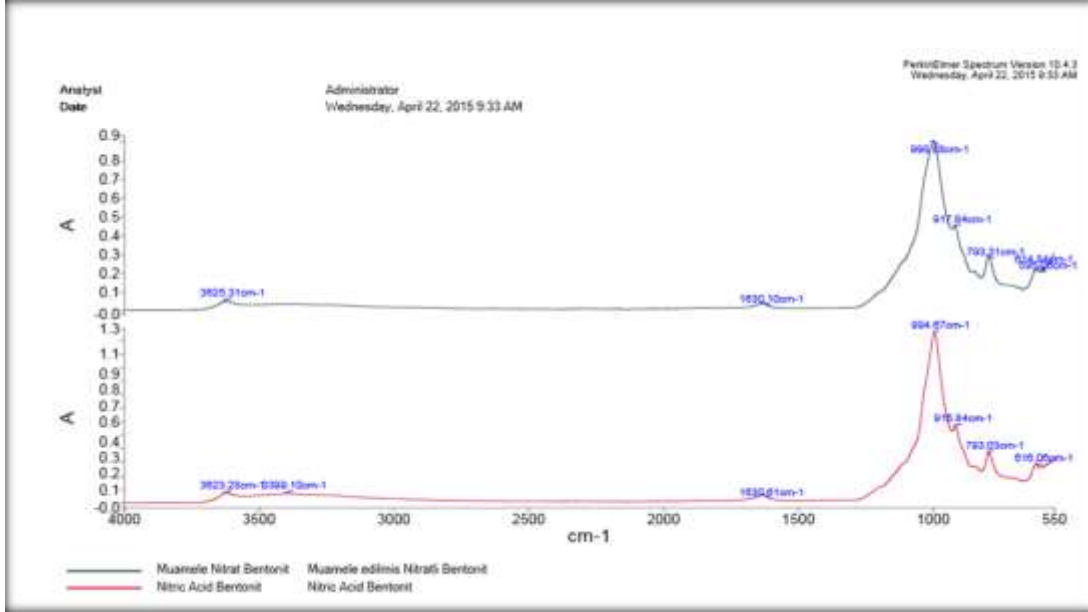
Adsorban türü	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)
Ham Bentonit	64.5565
HNO ₃ modifiye bentonit	69.1623
H ₂ SO ₄ modifiye bentonit	83.9064

Çizelge 7.9’dan görüleceği üzere bentonitin yüzey alanındaki artış sülfürik asitle modifikasyon ile daha fazladır.

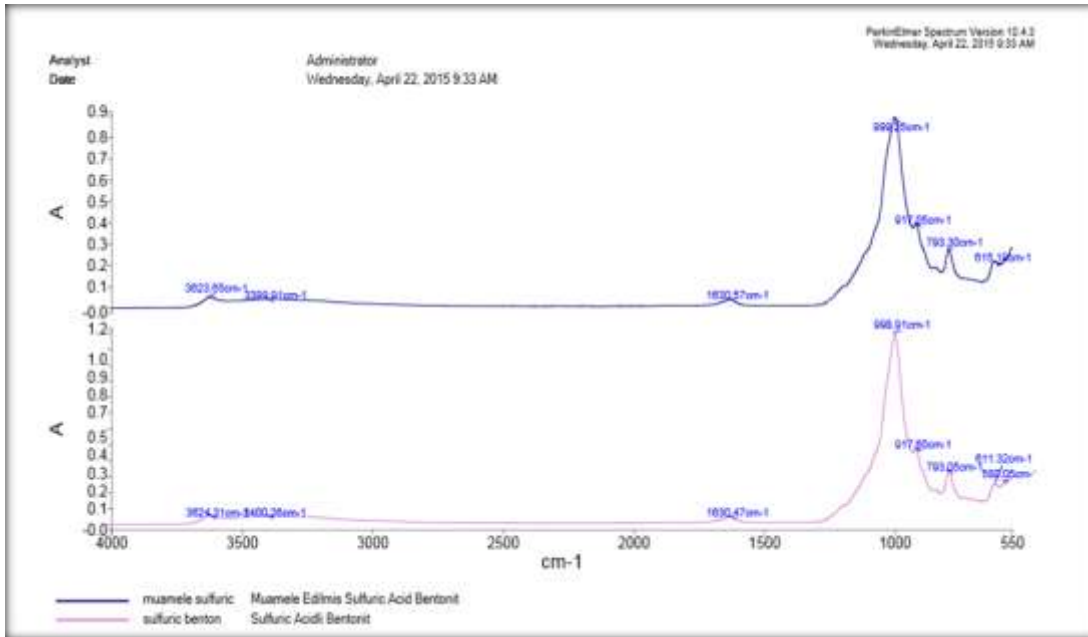


Şekil 7.14 : Ham bentonit ve asitle modifiye edilmiş bentonitlerin kıyaslanması.

Şekil 7.14’ten FTIR analizi incelendiğinde bentonitin asitle modifikasyonu sonucunda mineralojik yapısında bir değişiklik olmadığı açıkça görülmektedir. Bu durum bentonitin asitle muamele edildiği ortam koşullarının uygun olmasından ileri gelmektedir [86]. Aynı şekilde deney öncesi ve sonrasında asitle modifiye bentonitlerin yapısında değişiklik olmadığı Şekil 7.15 ve 7.16’dan görülmektedir.

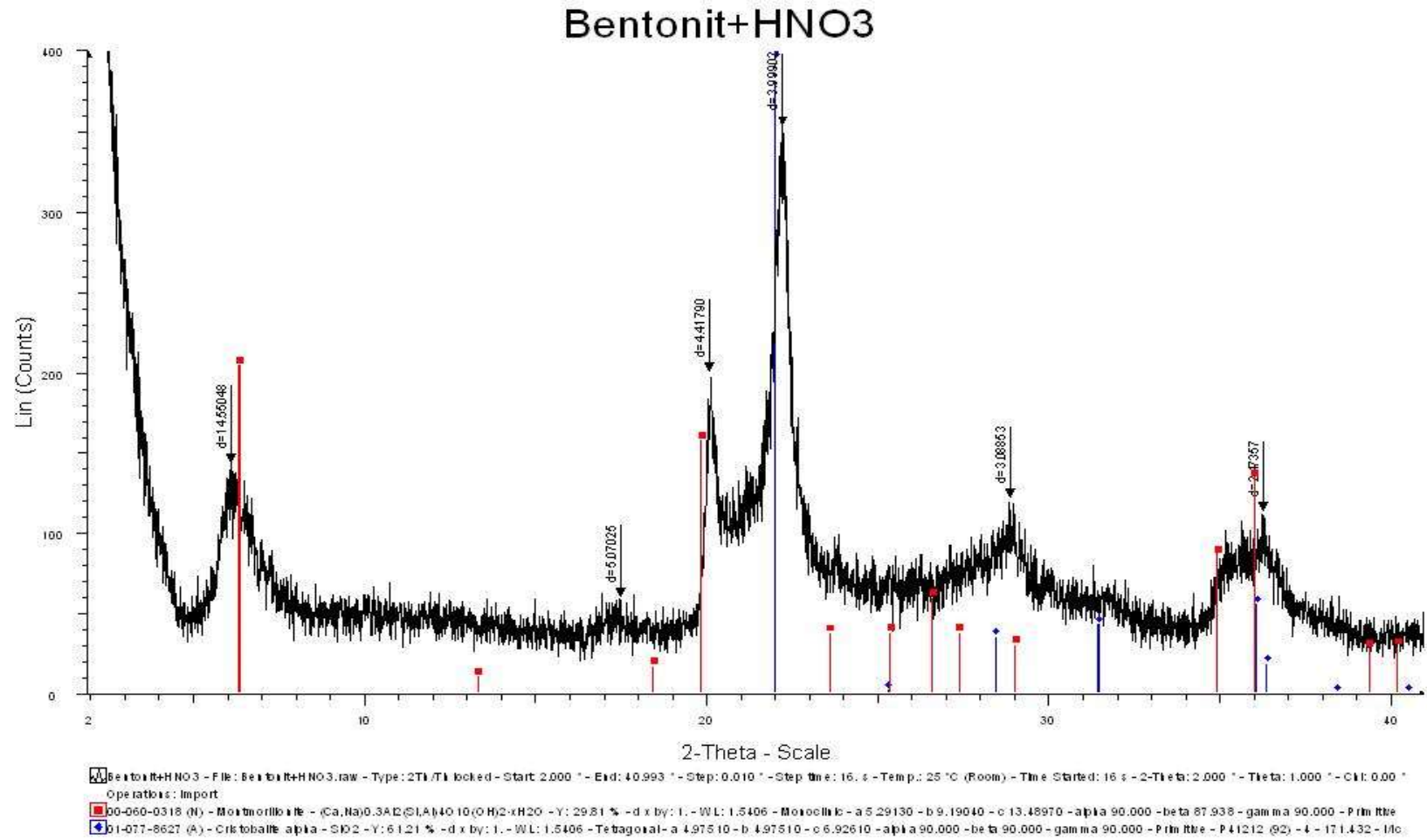


Şekil 7.15 : Deney öncesi ve sonrası nitrik asitle modifiye edilmiş bentonitin FTIR analizi.

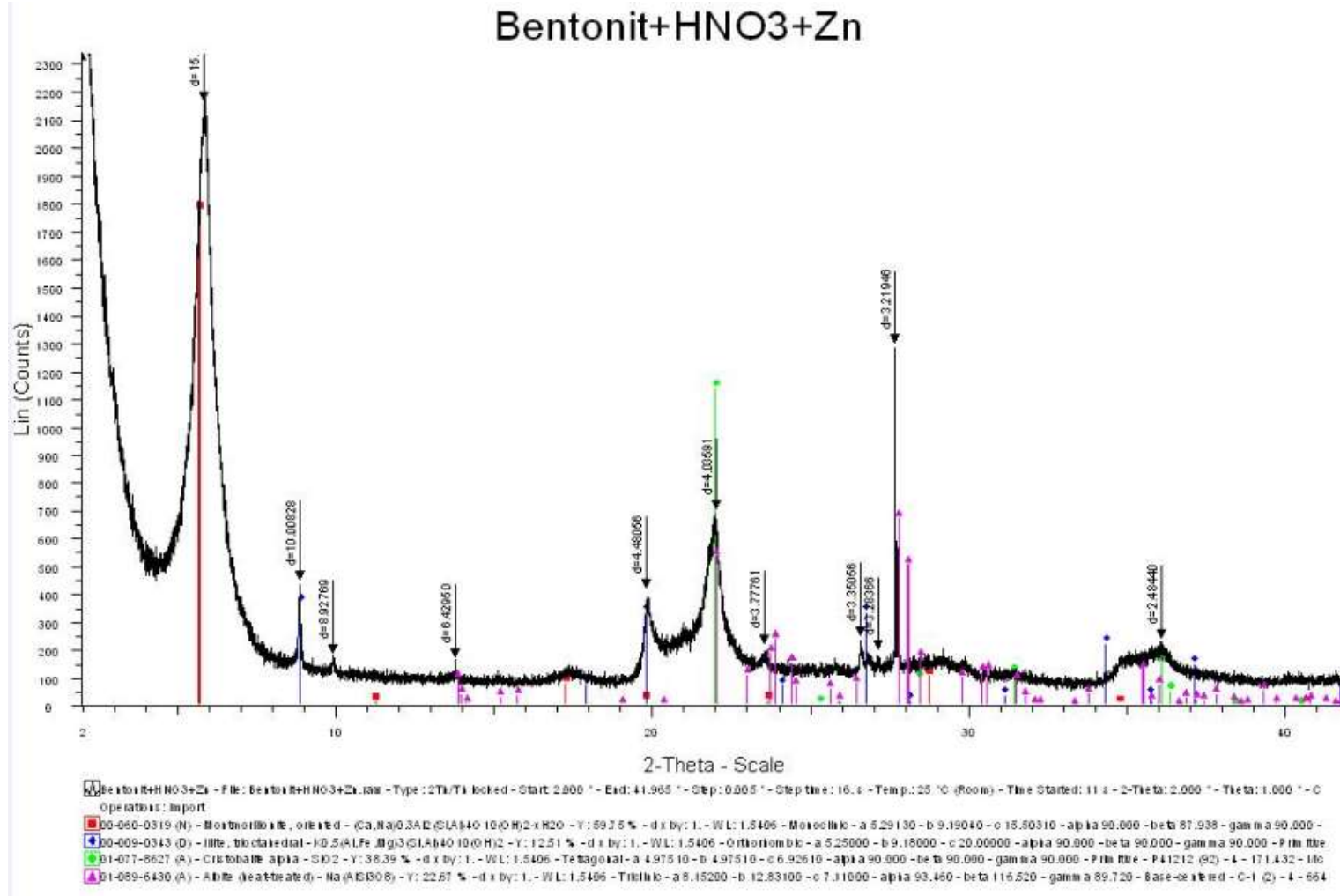


Şekil 7.16 : Deney öncesi ve sonrası sülfürik asitle modifiye edilmiş bentonitin FTIR analizi.

Benzer şekilde asit ile modifiye edilmiş bentoniterin, deney öncesi ve sonrası xrd analizi yapılmıştır. Şekil 7.17, 18, 19 ve 20 incelendiğinde asitin ham bentonitte bulunan kalsit, quartz gibi safsızlıkların çözülüp kaybolduğu görülmektedir. Montmorillonit hala gözükmemektedir ancak ham bentonite göre pikin yoğunluğu azalmıştır. Zn^{+2} iyonu xrd analizi ile tespit edilememiştir çünkü deneyde çalışılan konsantrasyon düşüktür.

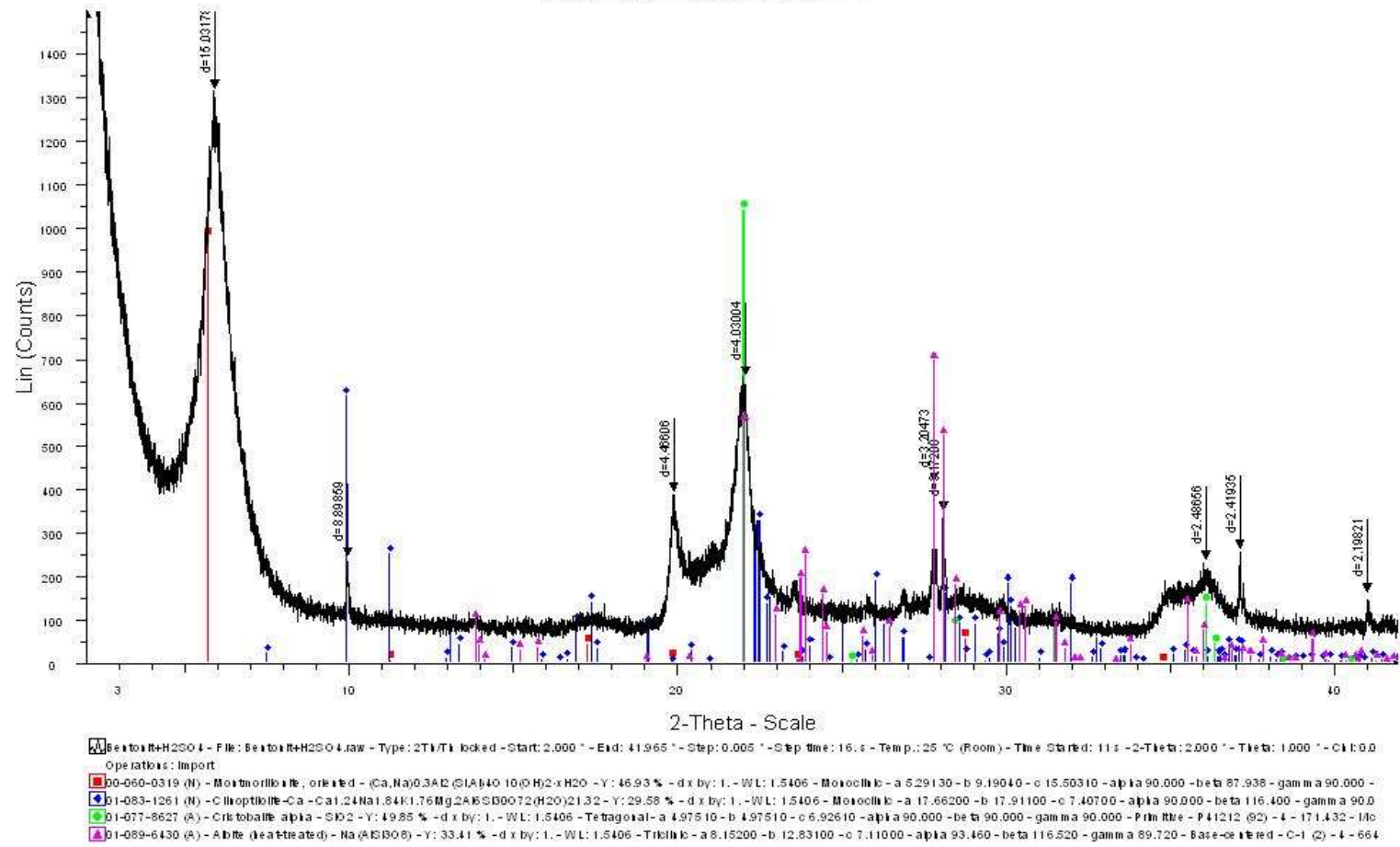


Şekil 7.17 : Bentonitin nitrik asit ile modifikasyonu.

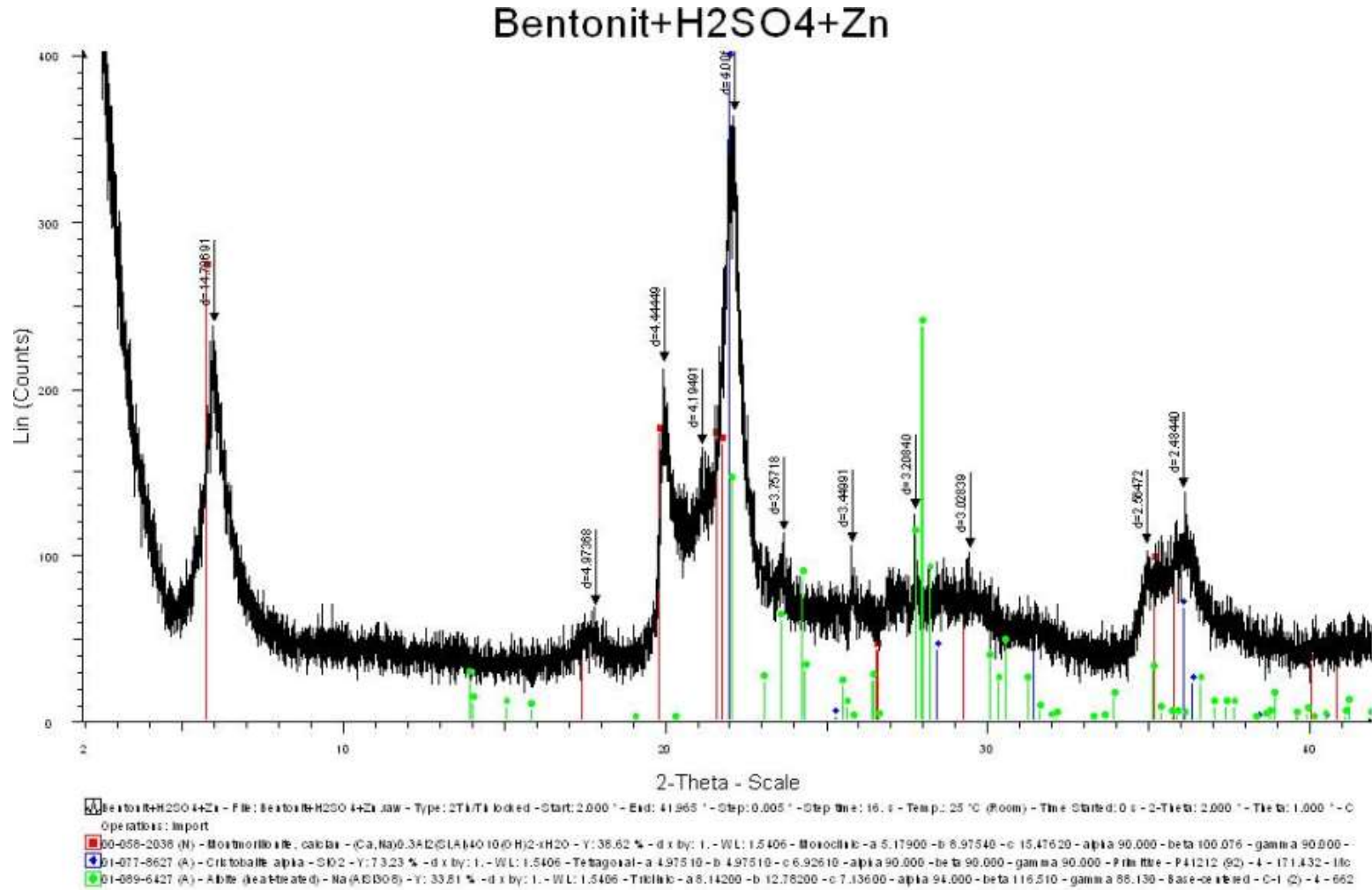


Şekil 7.18 : Nitrik asit ile modifiye edilmiş bentonitin deney sonrası xrd analizi.

Bentonit+H2SO4

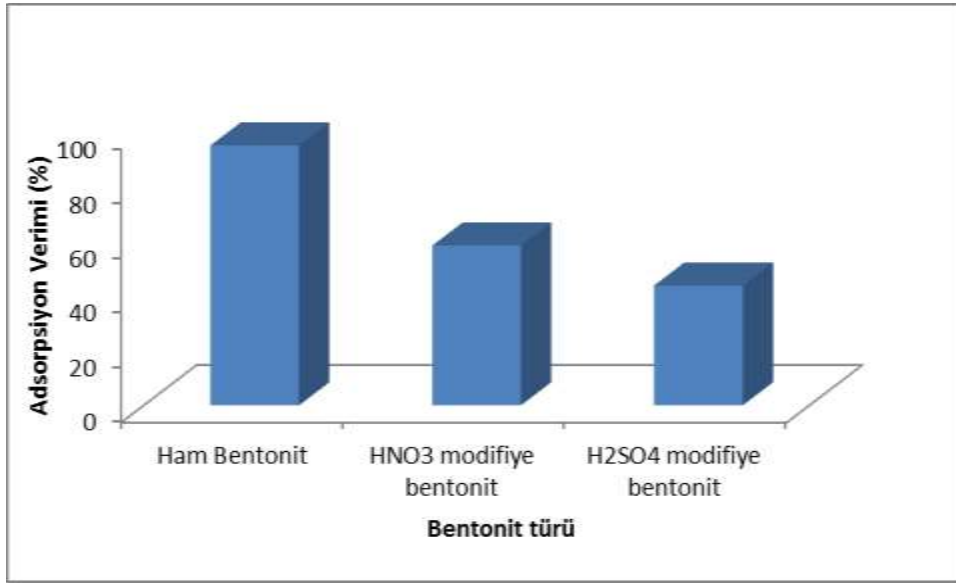


Şekil 7.19 : Bentonitin sülfürik asit ile modifikasyonu.

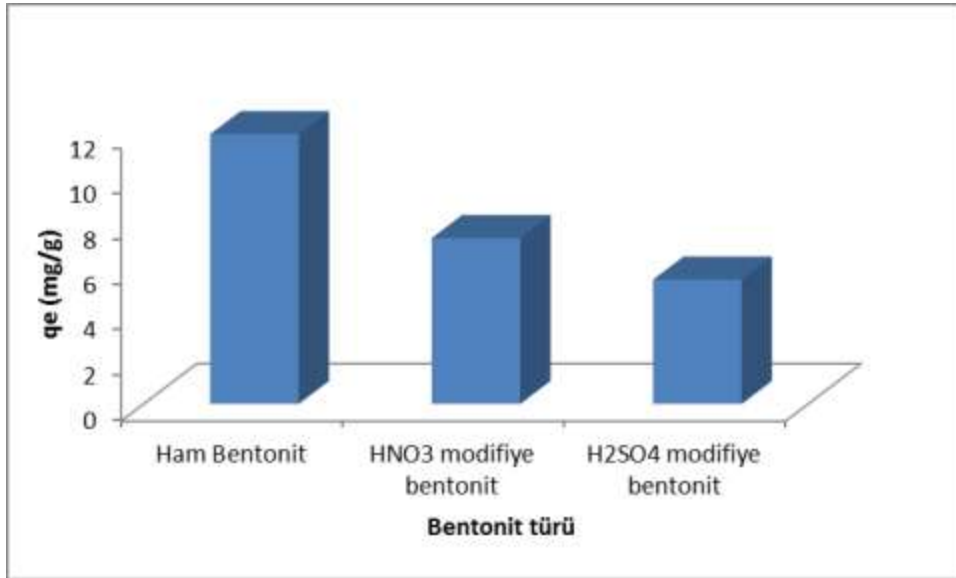


Şekil 7.20 : Sülfürik asit ile modifiye edilmiş bentonitin deney sonrası xrd analizi.

K.G. Bhattacharyya ve S.S. Gupta, kaolinit ve montmorilloniti asit ile aktive ederek Ni^{+2} ve Cu^{+2} adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. Sülfürik asit ile modifiye ettikleri kil minerallerinin adsorpsiyona olumlu yönde etki ettiklerini bulmuşlardır [101]. S.T Akar ve arkadaşları, Cr(VI) iyonlarının montmorillonit kil minerali ve bu kil mineralini aktive ve modifiye ederek adsorpsiyon mekanizması üzerine çalışmışlardır. Asit aktivasyonu ile kil minerali yüzeyinde bulunan negatif yüklerin bir bölümü nötralize olurken, SiOH gruplarının pozitif yüklendiğini ve bu nedenle negatif yüklü HCrO_4^- iyonlarının montmorillonit üzerine adsorbe olma eğiliminin arttığını tespit etmişlerdir [102]. M.Hajjaji ve H.El Arfaoui, metilen mavisini ve çinko iyonlarının doğal ve HCl ile aktive edilmiş bentonit ile adsorpsiyonunu incelemişlerdir. 5 farklı izoterm modeli türetmişlerdir. Doğal bentonit ile metilen mavisinin H-J, çinkonunsa Langmuir izoterm modeline uygun bulurlarken, asitle aktive olmuş bentonitin metilen mavisinin Freundlich , çinkonun D-R izoterm modeline uyduğunu bulmuşlardır. Asit aktivasyonu, montmorillonit mineralinin azalmasına ve amorf silika oluşumuna neden olduğu için bentonitin adsorpsiyon kapasitesine negatif etki ettiğini belirtmişlerdir [99]. G.Pradas ve arkadaşları kadmiyum ve çinkonun doğal ve asit ve ısıyla aktive edilmiş bentonit kullanarak sulu çözeltiden uzaklaştırılması üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında bentoniti ısı ile muamele ettiklerinde bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ancak asit ile modifiye ettiklerinde azaldığını saptamışlardır. Asit aktivasyonu için konsantrasyonları 0.5 ve 2.5 molar olan iki farklı sülfürik asit kullanmışlar ve yüksek konsantrasyonda adsorpsiyon kapasitesinin daha fazla düştüğünü görmüşlerdir. Ayrıca, kadmiyumun çinkoya göre polarlama etkisinin daha az olmasından dolayı bentonitin yüzeyindeki fonksiyonel grupların kadmiyumu daha fazla tercih ettiğini belirtmişlerdir [103].



Şekil 7.21 : Asit modifiye ve ham bentonitin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.



Şekil 7.22 : Asit modifiye ve ham bentonitin qe üzerine etkisi.

Şekil 7.21 ve 7.22’den açıkça görüleceği üzere adsorpsiyon kapasitesi bentonit asitle modifiye edildiği zaman düşmektedir. Bu düşüşün bentonit yüzeyindeki fonksiyonel grupların bir bölümünün nötralleşmesi ve hatta pozitif olarak yüklenmesinden kaynaklandığı öngörülmektedir. Başka bir ifadeyle, çinko iyonlarının bentonit ile etkileşmesi protonlaşan fonksiyonel grupların etkisiyle azalmıştır diye yorumlanabilir. Ölçülen son pH değerleri de bu durumu savunur niteliktedir. Çünkü kil minerali içinde bulunduğu ortamın pH’ını etkiler [81].

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1 Sonuçlar

Ordu-Ünye yöresine ait olan Ünye Madencilik'ten temin edilen bentonit ile Zn^{+2} iyonu adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve deneysel sonuçlarının izoterm modelleri çıkarılmıştır. Ayrıca bentonit iki farklı asit ile modifiye edilerek adsorpsiyona katkısı incelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Literatürdeki bilgiye göre pH arttıkça bentonit yüzeyindeki negatif yükün arttığı bilinmektedir. Negatif yükün artması da kation adsorbsiyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Öte yandan, artan pH ile çinko iyonunun hidroksilli gruplar oluşturarak çökme eğilimi göstermesi gerçek adsorpsiyonu markeler. Literatürde yer alan çinkonun pH 5'ten sonra çözünürlüğünün azaldığı yönündeki bilgi ve pH 5'te adsorpsiyon veriminin yüksek olması göz önünde bulundurularak en uygun çalışma koşullarına aranan pH değeri 5 olarak belirlenmiştir.
2. Farklı miktardaki bentonit adsorbanları kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon veriminin arttığı ancak qe değerinin azaldığı belirlenmiştir. 0.2 gram bentonit kullanılarak Zn^{+2} adsorbsiyonunun maksimum seviyeye ulaştığı ve artan bentonit miktarıyla bu seviyenin değişmediği görülmüştür. Bu nedenle bu ortam koşulları için en uygun bentonit miktarının 0.2 gram olduğu belirlenmiştir.
3. Bentonit ile yürütülen Zn^{+2} adsorbsiyonun da, adsorbsiyonun 15 dakikada yüksek adsorpsiyon verimine ulaştığı, 60. dakikadan itibaren çok az bir artış ile %96.80 olduğu ve bu değer artan zamanla değişmediği görülmüştür. Çalışma ortamı için en uygun temas süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir.
4. Başlangıç iyon konsantrasyonunun adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisi incelenmiş ve artan konsantrasyonla qe değerinin arttığı ancak adsorbanın doygunluğa ulaştığı noktada neredeyse sabitlenip değişmediği belirlenmiştir. 50 ppm'de en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiş olup bu değer % 95'tir.
5. Bentonitin farklı asitlerle modifiye edilmiş çalışmaları incelenip, bu çalışma için HNO_3 ve H_2SO_4 asitleri seçilerek bentonit modifiye edilmiştir. Bentonitin Zn^{+2} adsorpsiyonunda belirlenen uygun koşullarda asitle modifiye edilmiş bentonitlerle çalışılmış ancak adsorpsiyon veriminin HNO_3 -Bentonitin % 39 , H_2SO_4 -Bentonitin % 54 oranında düştüğü belirlenmiştir.
6. Bentonitin ve asitle modifiye edilmiş bentonitlerin FTIR sonuçları incelenmiş olup farklılık görülmemiştir. Yine aynı şekilde deney öncesi ve sonrası bentonit numunelerinin FTIR analizleri incelenmiş olup, değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.
7. Bentonitin başlangıç iyon konsantrasyonu değiştirilerek gerçekleştirilen deney sonuçları kullanılarak Freundlich, Temkin, Langmuir ,Dubinin Reduskevich ve BET izoterm modelleri ile uyumu incelenmiştir. Deneysel ce değerleri kullanılarak

qe değerleri hesaplanmış ve ce'ye karşı qe grafikleri çizilmiştir. Zn^{+2} iyonu adsorpsiyonu için Temkin izoterm modeli en uygun izoterm olarak belirlenmiştir.

8.2 neriler

- 1.Çalışmada kullanılan bentonitin, endüstriyel atık sulardaki farklı ağır metal iyonlarını giderme özellikleri incelenebilir.
- 2.İkili ve çoklu iyon sistemlerinde bentonitin adsorpsiyon özellikleri ve izoterm özellikleri incelenebilir.
- 3.Adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen sıcaklık, ortamdaki farklı katyonların varlığı, karıştırma hızı gibi bu çalışmada incelenmemiş diğer parametreler değiştirilerek bentonitin tekli sistemde çinko adsorpsiyonuna etkileri incelenebilir.
- 4.Literatürde bentonitin fosfat ve sülfat ile adsorpsiyon kapasitesini arttırdığına yönelik çalışmalar mevcuttur ancak yeterli bilgi yoktur. Bentonit fosfat ve sülfatla modifiye edilerek etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Karadağ, A.** (2008), Endüstriyel Atık Sulardan Bazı Metal iyonlarının Biyoadsorbent Kullanarak Giderimi, Yüksek Lisans tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [2] **Şehnaz, Ş.** (2010), Ağır metallerin çevresel etkileri. SDÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Isparta.
- [3] **World Health Organization.** (2003), Zinc in Drinking-water, Switzerland.
- [4] **Gakwisiri, C., Raut, N., Al-Saadi, A., Al-Aisri, S., Al-Ajmi, A.,** (2012), A Critical Review of Removal of Zinc from Wastewater, Proceedings of the World Congress on Engineering, London, U.K.
- [5] **Kanawade, S.M. and Gaikwad, R.W.** (2011), Removal of Zinc Ions from Industrial Effluent by Using Cork Powder as Adsorbent, International Journal of chemical Engineering and Application.
- [6] **Başak M., Turan, N. G.** (2010), Ağır Metal gideriminde kullanılan Doğal Maddelerin İncelenmesi. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü.
- [7] **Greenwood, Norman N., Earnshaw, Alan,** (1997). Chemistry of the Elements (2nd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [8] **Sarıkaya, Y.** (1987), Killerin önemi ve özellikleri. III. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildirileri: 13-32 (eds. A.G. Türkmenoglu ve O. Akıman) ODTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [9] **Norton, P.** (1974), Clay mineralogy and solutions to clay problems in Norway.
- [10] **Grim, R.E.** (1969), Clay mineralogy, 2nd ed., McGrawHill, New York.
- [11] **Şeren G.** (2000), Bazı eser elementlerin bentonit üzerinde zenginleştirilerek alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini, Doktora Tezi.
- [12] **Clark J. H., Rhodes C. N.** (2000), Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents.
- [13] **A. Demir, N. Seventekin.** (2009) , Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 92-103.
- [14] **Worral, W.E.** (1986), Clays and ceramic raw materials, Elsevier London.
- [15] **Grimshaw, R.W.** (1971), The degree of the plasticity depends on the type of clay mineral and properties such as the water absorption.
- [16] **Alemdar, A.** (2001). Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora tezi, İ.T.Ü fen bilimleri enstitüsü, İstanbul.

- [17] **İşçi, S.** (2002), Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorpsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi. İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.
- [18] **Yalçın, T.** (2001), Bentonit-su sistemlerinin reolojik ve elektrokinetik özellikleri üzerine yüzey aktif maddelerinin etkisi, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Sabah, E., Turan, M. ve Çelik, S.** (2002), Adsorpsiyon mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, Water res.
- [20] **Güngör, N., Yelkenkaya, A.** (1989), Bulletin of The Technical University of İstanbul, 1981, Bentonit kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarının etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
- [21] **Quirk, J.P. and Marcelja, S.** (1997), Langmuir.
- [22] **Van Oss, C.J. and Giese R.F.** (1995), Clays and clay minerals, Vol. 43, No.4, 474-477.
- [23] **Hendricks, S.B., Jefferson, M.E.** (1938), Am. Mineral, Volume 32, Issue 6, pages 202–209.
- [24] **Fukushima, Y.** (1984), Clays and clay minerals.
- [25] **Reddy C.R., Vijayakumar B., Iyengar P., Nagendrappa G., Prakash B. S. J.** (2004), ‘Synthesis of phenylacetates using aluminum-exchanged montmorillonite clay catalyst’ Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 223, 117-122.
- [26] **Pillai U. R., Sahle-Demessie E.** (2003), “Oxidation of alcohols over Fe³⁺/montmorillonite-K10 using hydrogen peroxide” Applied Catalysis, 245, 103-109.
- [27] **Khaorapapong N., Ogawa M.** (2006), ‘Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II)- and Mn(II)- montmorillonites’ Applied Clay.
- [28] **Hachemaoui A., Belbachir M.** (2005), ‘Ring opening polymerization of lactones catalyzed by ion-exchanged clay montmorillonite and the application to well-defined block copolymer synthesis with seven-membered cyclic carbonate’ Materials Letters, 59, 3904-3908.
- [29] **Boricha A. B., Mody H. M., Bajaj H. C., Jasra R. V.** (2006), “Hydrogenation of benzene over ruthenium-exchanged montmorillonite in the presence of thiophene” Applied Clay Science, 31, 120-125
- [30] **Shinde A. B., Shrigadi N. B., Samant S. D.** (2004), ‘tert-Butylation of phenols using tert-butyl alcohol in the presence of FeCl₃-montmorillonite K10’ Applied Catalysis A: General, 276, 5-8.
- [31] **Jankovič L., Komadel P.** (2003), “Metal cation-exchanged montmorillonite catalyzed protection of aromatic aldehydes with Ac₂O” Journal of Catalysis, 218, 227-233.
- [32] **Ahmed O. S., Dutta D. K.** (2005) ‘Friedel-Crafts benzylation of benzene using Zn and Cd ions exchanged clay composites’ Journal of Molecular Catalysis, 229, 227-231.

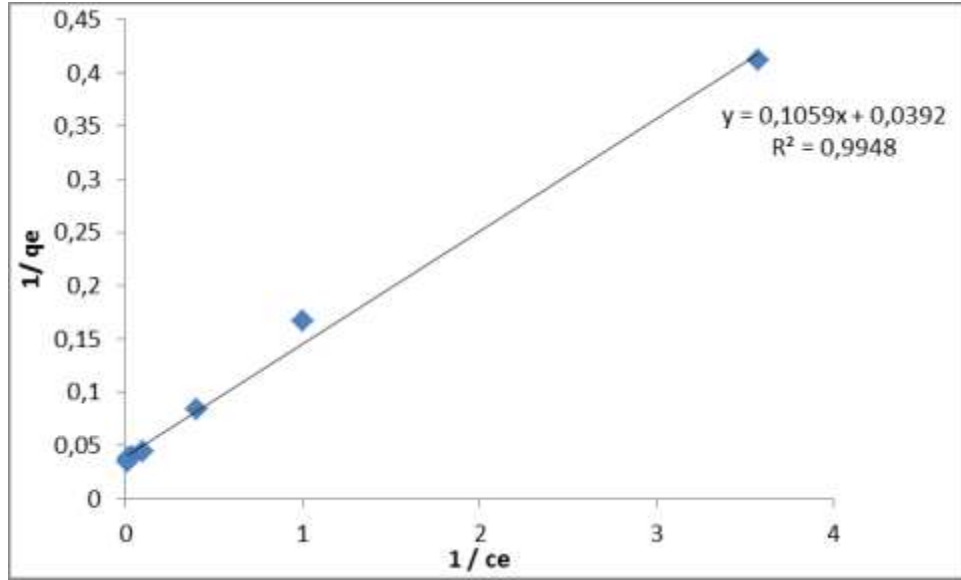
- [33] **Joseph T., Shanbhag G. V., Sawant D. P., Halligudi S. B.** (2006), 'Chemoselective anti-Markovnikov hydroamination of α,β -ethylenic compounds with amines using montmorillonite clay' *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 250, 210-217.
- [34] **Macias O., Largo J., Pesquera C., Blanco C., Gonz  les F.** (2006), 'Characterization and catalytic properties of montmorillonite pillared with aluminum/lanthanum' *Applied Catalysis A: General*, 314, 23-31.
- [35] **Molina M. F., Molina R., Moreno S.** (2005), 'Hydroconversion of heptane over a Colombian montmorillonite modified with mixed pillars of Al-Zr and Al-Si' *Catalysis Today*, 107-108, 426-430.
- [36] **Malayo  lu U. ve Akar A.** (1995), *Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi*.
- [37] **Alemdar, A.** (2001), *Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkılarının etkisi, Doktora tezi, İ.T.   fen bilimleri enstitüsü, İstanbul*.
- [38] **Seyhan, İ., Kaolin.** (1972), *Bentonit, kil ve tuğla-kiremit toprakları jeolojisi, MTA yayınları, No:13, 14-17, Ankara, Türkiye*.
- [39] **Diamond, S.** (1970), *Pore size distribution in clays. Clays and. clay minerals, Vol. 18, pp. 7-23.*
- [40] **Hunter, R.J.** (1986), *Foundation of colloid science vol.1, Clarendon Press Oxford.*
- [41] **Albayrak, F.** (1990), *Killerde a  r metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve   z  ltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, Yüksek lisans tezi, Anadolu   niversitesi, fen bilimleri enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.*
- [42] **Gavrilescu, M.** (2004), *Removal of heavy metals from environment by biosorption, Eng. Life Sci., 4(3): 219-232.*
- [43] **Sağlam, N., Cihangir, N.** (1995), *A  r metallerin biyolojik süreçlerle biyosorpsiyonu   alışmaları, Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi, 11: 157-161.*
- [44] **D.S.İ.** (1980), *"Metal kaplama sanayi atıksuları", D.S.İ. Genel M  d  rl     Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlı   Yayını, Ankara, 1-15*
- [45] **Volesky, B.** (2001), *Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century", Hydrometallurgy, 59: 203-216.*
- [46] **Aksu, Z., and Kutsal, T.** (1990), *A comparative study for biosorption characteristics of heavy metal ions with Chlorella vulgaris, Envir. Techn., 11, p 979-987.*
- [47] **DPT.** (2005), *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik   zel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Komisyonu Kuşun-  inko-Kadmiyum   alışma Gurubu Raporu.   İK: 639, ISBN: 975-19 2858-3, Ankara.*
- [48] **Addemir, O., A  ma, E., Arslan, C.** (1994), *Sistem Yayıncılık, ISBN: 975-7397-41-5, İstanbul.*

- [49] **DPT.** (2001), Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu.
- [50] **Dilekoğlu M.F.** (2003), Removal of zinc (II) by activated carbon prepared from almond husk under different conditions. *Adsorption Sci. Technol.*, 21, 799-808.
- [51] **Öztunalı Ö.** (1982), Türkiye Çinko-Kurşun Yatakları, Yerbilimlerinde Panel, Türkiye Jeol. Kur. ve TMMOB Jeol. Müh. Odası, 7-21.
- [52] **USBM.** (1995), Mineral Commodity Summaries.
- [53] **Chadwick J.** (1994), Mining Zinc and Lead at top of the World, *Mining Magazine*, 205-212.
- [54] **Tamrock.** (1983), Handbook of Underground Drilling, Finland
- [55] **Özpeker I.** (1991) Balya Pb-Zn Yataklarının Değerlendirilmesi İTÜ YBYK UYG-AR Merkezi Md.
- [56] **ILZSG.** (1997), Pocket Guide to World Zinc.
- [57] **Mining Engineering.** (1994), Minerals Processing, 440-451.
- [58] **Cummis, A.B., Given, I. SME.** (1973), Mining Engineering Handbook A, Vol 1, Vol 2.
- [59] **Study Group.** (1997), Lead and Zinc.
- [60] **TS 266.** (1984), İçme Suları. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [61] **Sümer, B.** (1992), Su Temini ve Çevre Sağlığı. İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi, Sakarya.
- [62] **Baş, A.L. ve Demet Ö.** (1992), Çevresel Toksikoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller. *Ekoloji*, s.5.
- [63] **Weber, W. J.** (1972), Physicochemical Processes: For Water Quality Control, *Wiley Interscience*, NY. pp.199-255
- [64] **Drinan, J.E.** (2001), Water & Waste Water Treatment, *A Guide for the Nonengineering Professional*, CRC Press, USA.
- [65] **Belir Baykal, B.** (2014), Adsorption and Ion Exchange in Environmental Engineering, Environmental Sciences and Engineering Program, (ders notları) Istanbul Technical University, Istanbul.
- [66] **Sarıkaya, Y.** (2003), Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [67] **Singh, V. P., and Yadava, R. N.** (2003), Wastewater Treatment and Waste Management, Allied Publishers, New Delhi.
- [68] **Url-4 < <http://www.kimyaevi.org> >, alındığı tarih: 26.03.2015.**
- [69] **Dinçer, A.** (2007), Sepiyolit ve genişmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [70] **Florence, A. T., and Siepmann, J.** (2009), Modern Pharmaceutics, Volume 1: Basic Principles and Systems, 5. Baskı, Informa Healthcare, New York, ABD.

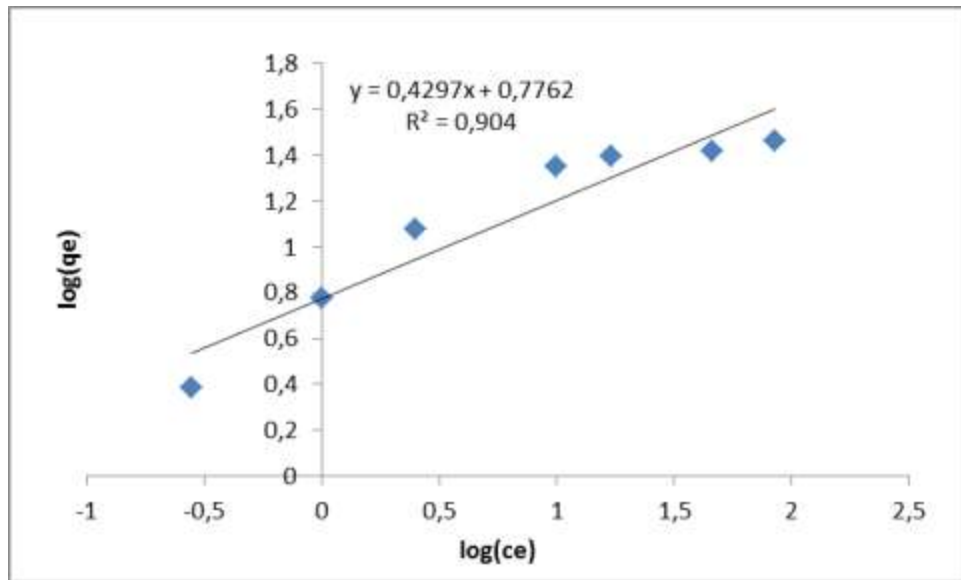
- [71] **Othmer, K.** (2008), Separation Technology, Second Edition, Vol.1, John Wiley&Sons, USA. pp.85-156.
- [72] **Özçimen, D.** (2007), Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, *Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- [73] **Filiz E.** (2007), Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen B. Enstitüsü, İstanbul.
- [74] **Voudrias E., Fytianos F., and Bozani E.** (2002). Sorption Description isotherms of Dyes from aqueous solutions and Waste Waters with Different Sorbent materials, *Global Nest, The Int.J.* 4(1),75-83.
- [75] **Gerhartz W.** (1986). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, A5, 124-140, VCH, Almanya.
- [76] **Aygün A.** (2002). Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [77] **Kowalska M., Güler H. And Cocke D.L.** (1994), Interactions of clay minerals with organic pollutants. The science of the total environment.
- [78] **Sarıkaya, Y.** (1981), Heterojen katalizörlerde yüzey alanı tayini ve porozimetri, *Doga Tu. Temel Bil. D.*, 5:203-212.
- [79] **Ömeroğlu, Ç.** (2007), Reaktif Mavisı Boyar Maddesinin Organo-Kil Üzerine Adsorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [80] **Kaya A. ve Ören A.H.** (2005), Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite *Journal of Hazardous Materials* B125, 183–189.
- [81] **Tushar K.S., Dustin G.** (2011), Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Chemical Engineering Department*, 267, 286–294.
- [82] **Oubagaranadin K., Murthy Z., Mallapur V.** (2009), Removal of Cu(II) and Zn(II) from industrial wastewater by acid-activated montmorillonite-illite type of clay, *Chemical Engineering Department*, 13, 1359–1363.
- [83] **Turan N.G., Elevli S., Mesci B.** (2010), Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments, *Chemical Engineering Department* 52, 392–399.
- [84] **Owolabia B.I., Unuabonah E.I.** (2010), Kinetic and thermodynamics of the removal of Zn^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite clay, *Journal of Hazardous Materials* 184, 731-738.
- [85] **Veli S., Alyüz B.** (2007), Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *Journal of Hazardous Materials* 149, 226–233.
- [86] **Salem A., Saghapour M.** (2012), Effect of Activation Factors on Adsorption of Methylene Blue by Modified Bentonite, *Mineral Processing Research Center, Chemical Engineering Department*, 97-108.
- [87] **Brunauer, S.** (1943), Physical Adsorption of Gases and Vapours. Oxford Univ. Press London.

- [88] **Gregg, S.J. and Sing, K. S. W.** (1967) , Adsorption, Surface Area nad Porosity . Academic Press, London.
- [89] **Alkıs, S.** (1982), Gözenekli Maddelerin Adsorplama Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara.
- [90] **Parfitt, G. D. and Sing, K. S. W.** (1964), Characterization of Powder Surfaces. Academic Press, London.
- [91] **Dubinin, M. M.** (1966), The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surces. Chem-Rev., 60, 235-241.
- [92] **Bering, B. P., Dubinin, M. M. and Serpinsky, V.V.** (1966), Theory of Volume Filling for Vapor Adsorption. J. Colloid and Interface Sci. 21, 373-393
- [93] **Dubinin, M. M.** (1967), Adsorption in Micropores. J. Colloid and Interfaces Sci., 23,487- 499.
- [94] **X. Wu, F. Zhao, M. Chen, Y. Zhang, C. Zhao, H. Zhou** Factors affecting the adsorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solution onto vermiculite, Adsorpt. Sci. Technol. 26 (2008) 145–155.
- [95] **Zhang H., Tong Z., Wei T., Tang Y.** (2010), Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite, Desalination 276, 103–108.
- [96] **Ijagbemi C.O., Baek M.-H., Kim D.-S.** (2009), Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, J. Hazard. Mater. 166, 538–546.
- [97] **Erdem E., Karapinar N., Donat R.** (2004), The removal of heavy metal cations by natural zeolites, J. Colloid Interface Sci. 280, 309–314.
- [98] **Ouki S.K., Kavannagh M.,** (1997), Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents, Waste Manag. Res. 15, 383–394.
- [99] **Hajjaji M., Arfaoui H.** (2009), Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, Applied Clay Science 46, 418–421.
- [100] **Noyan H., Önal M., Sarıkaya Y.** (The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite, Food Chemistry 105, 156–163.
- [101] **Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.** (2010), Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics, Desalination 272, 66–75.
- [102] **Akar S.T., Yetimoglu Y., Gedikbey T.** (2009), Removal of chromium (VI) ions from aqueous solutions by using Turkish montmorillonite clay: effect of activation and modification, Desalination 244, 97–108.
- [103] **Pradas, E.G., Sanchez, M.V., Cruz, F.C., Viciana, M.S., Perez, M.F.** (1994), Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. J. Chem. Tech. Biotechnol. 59: 289-295.

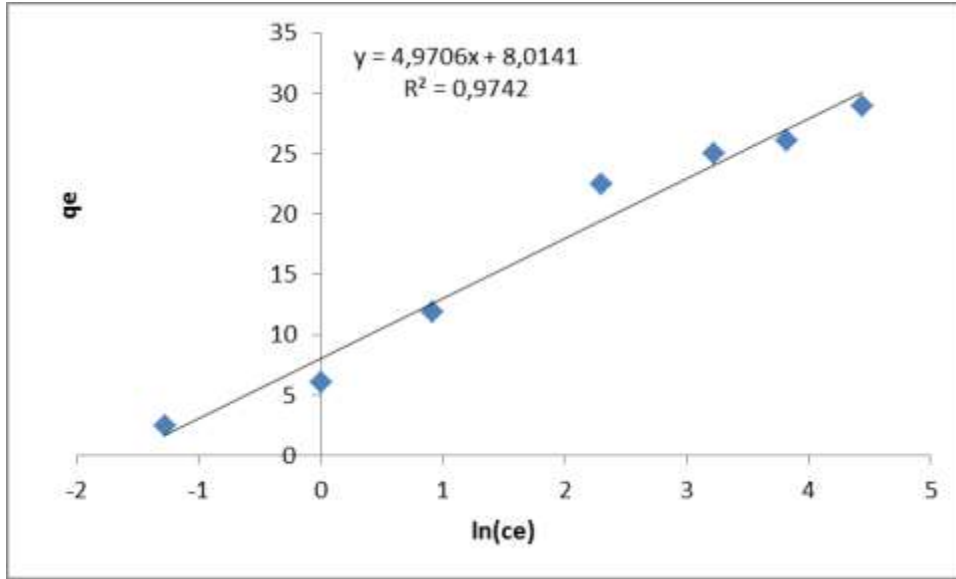
EKLER



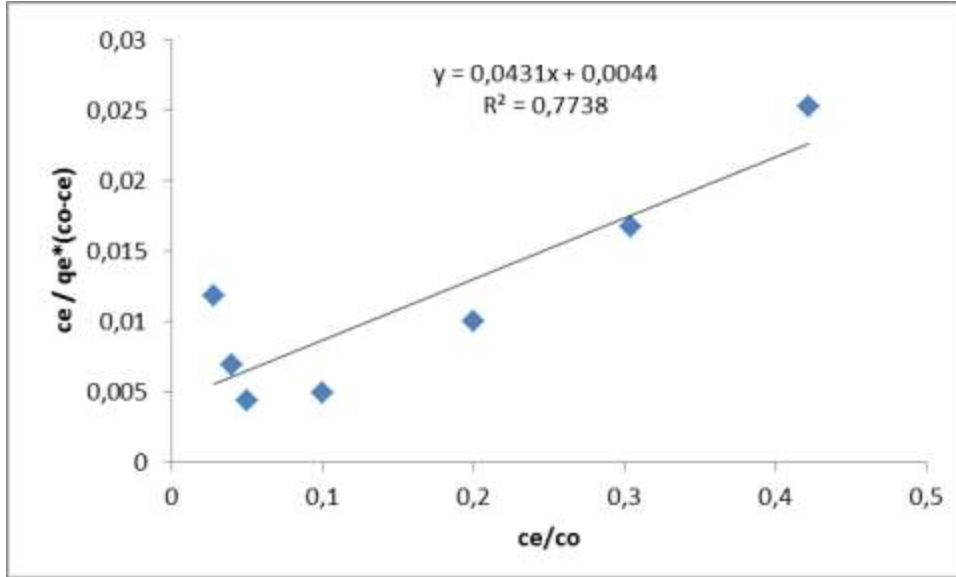
Şekil A : Zn²⁺ iyonları adsorpsiyonun Langmuir izotermi ile uyumu.



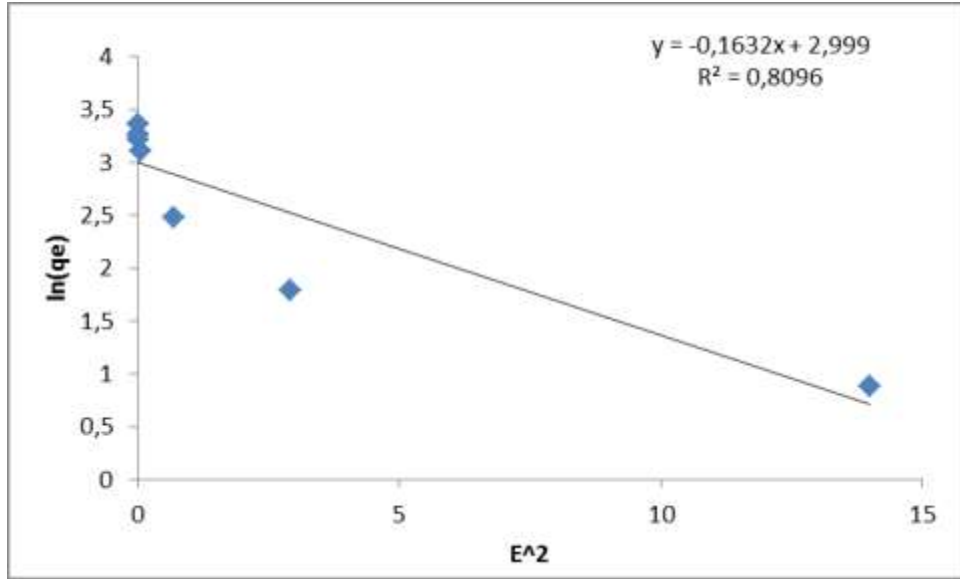
Şekil B : Zn²⁺ iyonları adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile uyumu.



Şekil C : Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonun Temkin izotermi ile uyumu.



Şekil D : Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonun BET izotermi ile uyumu.



Şekil E : Zn^{+2} iyonları adsorpsiyonun D-R izotermi ile uyumu.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ezel URAZ

Doğum Yeri ve tarihi: Çanakkale / 19.07.1989

Adres: Beyoğlu / İstanbul

E-Mail: ezeluraz@gmail.com

Lisans: Kimya Mühendisliği / Marmara Üniversitesi