

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL KLİNOPTİLOLİT İLE SULU
ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN GİDERİMİ

134365

Serdar KARA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ

GEBZE
2003

134365

Serdar KARA' nın tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/06/2003 tarih ve 2003/18 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Yard.Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ
(Tez Danışmanı)

N. Bektaş

ÜYE : Prof.Dr. Ferruh ERTÜRK

F. Ertürk

ÜYE :Yard.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

M. Kobyay

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
19.08.2003 tarih ve 2003/25 sayılı kararı.

Prof. Dr. Adem KILIÇ
GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri
Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Doğal zeolitlerle iyon değişirme yöntemiyle ağır metal giderimi diğer proseslere oranla daha az maliyetli olmasından dolayı son yıllarda tercih edilmeye başlanmıştır. Doğal zeolitler çoğu ağır metaller için yüksek seçiciliğe sahiptirler. Bu çalışmada, Bigadiç yöresinde bulunan doğal zeolit türü klinoptilolit kullanılarak sulu çözeltilerden kurşun iyonu giderimi araştırılmıştır. Klinoptilolit 2 M NaCl çözeltisi ile şartlandırılarak iyon değişirme kapasitesinin artması sağlanmıştır. Na formuna dönüştürülen klinoptilolit sulu çözeltilerdeki kurşun iyonları ile olan iyon değişirme özelliği incelenmiştir.

Sulu çözelti ortamındaki kurşun iyonlarının başlangıç kurşun konsantrasyonu (C_0), çalkalama hızı (ω) ve zeolit partikül boyutu (d_R) gibi farklı ortamlarda zamana karşı giderimi araştırılmış ve Lagergren, Elovich, birinci ve yalancı ikinci derece kinetik model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Ayrıca kesikli sistemde sıcaklık (T), çalkalama hızı (ω), pH ve zeolit partikül boyutu (d_R) gibi etkenler incelenmiş olup, elde edilen sonuçların iyon değişim denge izotermine (Langmuir, Freundlich ve Temkin) uygunluğu araştırılmıştır.

Karıştırma hızının iyon değişimi ile kurşun gideriminde önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Karıştırma hızının artışına bağlı olarak giderilen kurşun iyonu miktarının arttığı saptanmıştır. Birim zeolit başına adsorplanan kurşun miktarının başlangıç pH değerinin değişimine bağlı olarak farklılık gösterdiği görülmüş ve pH 4' te iyon değişiminin maksimum olduğu bulunmuştur. Kurşun iyonlarının iyon değişimi yolu ile gideriminde iyon değiştirici zeolit partikül boyutunun diğer önemli parametrelerden biri olduğu ve küçük partikül boyutundaki zeolitlerin daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Kurşun iyonlarının giderimine sıcaklığın etkisi çalışmalarında hesaplanan entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri pozitif olup sırasıyla 18.54 kJ/mol ve 0.0727 kJ/K mol olarak hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji (ΔG°) değeri ise negatif olarak bulunmuş ve reaksiyonun endotermik olduğu saptanmıştır.

Farklı parametrelerde yapılan deneysel çalışmalar sonunda reaksiyonun adsorpsiyon kinetik modellerinden yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu kesikli sistemde yapılan izoterm çalışmalarında ise klinoptilolit ile kurşun iyonu gideriminin Langmuir izoterm modeline uyduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada, Na ile şartlandırılmış klinoptilolit kurşun iyonu için iyon değiştirme kapasitesinin (q_{max}) (pH 4, karıştırma hızı 175 rpm, partikül çapı 0.315-0.500 mm ve sıcaklık 20 °C) 187 mg Pb^{2+} /mg zeolit olduğu sonucu elde edilmiştir.

SUMMARY

Ion exchange process using natural zeolites for heavy metal removal have been excessively used due to their low cost. Natural zeolites have a high selectivity for most heavy metals. In this study, clinoptilolite obtained from Bigadiç, was used to remove lead ions from aqueous solutions. Clinoptilolite was modified by 2 M NaCl to increase its ion exchange capacity and then ion exchange properties for lead ions were investigated.

The effects of the initial metal concentration, agitation speed and particle size on the removal of lead against time were studied. The results were analyzed according to Lagergren, Elovich, first order and pseudo second order kinetic models. And also, effect of temperature (T), agitation speed (ω), pH and particle size (d_R) on the removal of lead ions in batch system were investigated according to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms models.

It was seen that agitation speed was an important parameter for lead ions in ion exchange process. The amount of lead ions taken by clinoptilolite was increasing with the increasing of agitation speed. The effect of pH on the adsorption equilibrium for the removal of lead ions was determined. It was seen that uptake of lead ions by clinoptilolite at pH was maximum. The other parameter for the adsorption of lead ions is the particle size of the zeolite. The zeolites, which have small particle sizes, were found to be the most effective to remove the lead ions from aqueous solutions. The removal of lead ions by clinoptilolite was studied in different temperatures to find the effect of temperature on the adsorption equilibrium. ΔH° and ΔS° were calculated and found to be as 18.54 kJ/mole and 0.0727 kJ/K mole, respectively. ΔG° was found negative and it was seen that the reaction was endothermic.

In experimental works it has been found that in adsorption kinetics the pseudo second order model was best fitted for different parameters and in batch systems Langmuir isotherm model was best fitted for lead removal by clinoptilolite.

Finally it has been seen that maximum ion exchange capacity (q_{max}) of clinoptilolite modified by NaCl was 187 mg Pb^{2+} /mg zeolit in best suitable conditions (pH 4, agitation speed 175 rpm, particle size 0.315-0.500 mm and temperature 20 °C).

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanması süresince her türlü kolaylıkları sağlayan, yol gösteren tez yöneticisi hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmamın başından sonuna kadar ki tüm aşamalarda gösterdikleri yakın ilgi ve desteklerden dolayı, GYTE Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU' ya , Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA' ya ve Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında laboratuardaki yardımlarından dolayı Araştırma Görevlisi Mahir İNCE' ye, oda arkadaşlarım Abdurrahman AKYOL, Elif Şentürk ve Tuğba İMRE' ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan sevgi ve imkanlarını esirgemeyen, bana her zaman destek olan sevili eşim F. İlknur KARA' ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ix

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. ZEOLİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Tarihçe Ve Gelişim	3
2.2. Zeolitlerin Kristal Yapıları	4
2.3. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri	7
2.4. Zeolitlerin Kimyasal Özellikleri Ve Sınıflandırılması	8
2.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları	10
2.5.1. Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları İle İlgili Olarak Yararlanılan Fonksiyonel Özellikleri	13
2.5.1.1. İyon Değiştirme Özelliği	13
2.5.1.2. Gaz Adsorpsiyonu	15
2.5.1.3. Nem Adsorpsiyonu / Desorpsiyonu	16
2.5.1.4. Doğal Zeolitlerin Katalizör Özellikleri	16
2.6. Dünyada Ve Türkiye’de Durum	16
2.6.1 Dünya’da Mevcut Zeolit Rezervleri	16
2.6.2. Türkiye’deki Zeolit Rezervleri	18
2.7. Klinoptilolit’in Yapısı Ve Özellikleri	20
2.7.1. Klinoptilolit’in Yapısı	20
2.7.2. Klinoptilolit’in Özellikleri	21
2.7.3. Bigadiç Klinoptiloliti ve Özellikleri	21

3. ATIKSULARDAKİ KURŞUN KİRLİLİĞİ ve ARITIMI	24
3.1. Atıksulardaki Kurşun Konsantrasyonları	24
3.2. Kurşun Arıtım Teknolojileri	25
3.2.1. Kimyasal Çöktürme	25
3.2.2. Koagülasyonla Kurşun Giderimi	28
3.2.3. İyon Değişimi ile Kurşun Giderimi	29
3.2.4. Diğer Prosesler	29
4. İYON DEĞİŞİMİ ve İYON DEĞİŞTİRİCİLER	31
4.1. İyon Değiştiriciler	32
4.1.1. Kuvvetli Asit Katyon Değiştiriciler	32
4.1.2. Zayıf Asit Katyon Değiştiriciler	33
4.1.3. Kuvvetli Baz Anyon Değiştiriciler	33
4.1.4. Zayıf Baz Anyon Değiştiriciler	34
4.1.5. Organik Kökenli İyon Değiştiriciler	35
4.1.6. İnorganik İyon Değiştiriciler	35
4.2. Denge ve Adsorpsiyon İzotermi	37
4.2.1. Adsorpsiyon İzotermi	39
4.2.1.1. Langmuir İzotermi	40
4.2.1.2. Freundlich İzotermi	42
4.2.1.3. Temkin İzotermi	43
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	43
4.3.1. Lagergren amprik kinetik modeli	44
4.3.2. Elovich kinetik model	44
4.3.3. Birinci derece kinetik model	45
4.3.4. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model	46
5. MATERYAL VE METOD	48
5.1. Klinoptilolit Örnekleri ve Karakteristikleri	48
5.2. Klinoptilolit Sodyum ile Şartlandırılması	49
5.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler	49
5.4. Kesikli Sistemde Kurşun İyonu Giderimi	49
5.5. İyon Değişimi Denge Çalışmaları	50

5.6. Çözeltilerde Kurşun Analizi	50
5.7. Deneysel Sonuçların Analizi	51
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	52
6.1. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonunun Etkisi	52
6.2. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Zeolit Miktarının Etkisi	55
6.3. Kurşun Adsorpsiyon Kinetikleri	57
6.3.1. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi	58
6.3.2. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Kurşun Konsantrasyonu Etkisi	62
6.3.3. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Zeolit Boyutunun Etkisi	66
6.4. Kurşun Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	71
6.4.1. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	73
6.4.2. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	80
6.4.3. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine pH' nın Etkisi	85
6.4.4. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Zeolit Partikül Boyutunun Etkisi	91
7. DEĞERLENDİRME	97
7.1. Literatürde Yer Alan Diğer Çalışmalarla Karşılaştırma	99
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	114

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

	Birim
a_F	Freundlich izoterm sabiti
a_L	Langmuir izoterm sabiti
a_T	Temkin izoterm sabiti
C_e	Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu
C_0	Başlangıç kurşun konsantrasyonu
d	Zeolit partikül boyutu
EPA	Çevre Koruma Teşkilatı
EU	Avrupa Birliği içme suyu standartları
k	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti
K_{ad}	Lagergren hız sabiti
k_a	Adsorpsiyon orantı sabiti
$k_{a,y}$	Yüzey komplekslerin denge sabiti
$k_{b,y}$	Yüzey komplekslerin denge sabiti
k_d	Desorpsiyon orantı sabiti
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_a	Adsorpsiyon prosesinde gözlenen denge sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
K_T	Temkin izoterm sabiti
pH	Çözeltideki Hidrojen iyonu konsantrasyonu
q_e	Birim zeolit başına adsorplanan kurşun miktarı
q_t	t anında zeolit tarafından adsorplanan kurşun miktarı
q_{max}	Adsorplanan maksimum kurşun miktarı
R	Gaz sabiti
S	Adsorbentin toplam yüzey alanı
T	Sıcaklık
X_0	Katı fazdaki denge konsantrasyonu
V	Çözelti hacmi
w_d	Zeolit miktarı

Greek Harfleri

ω	Çalkalama hızı
Θ	Adsorbentin yüzey kesri
∇H°	Adsorpsiyonun entalpi değişimi
∇S°	Adsorpsiyonun entropi değişimi
∇G°	Gibbs serbest enerji değişimi
α	Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti
β	Desorpsiyon sabiti

Birim

[rpm]
[mg/10 ³ l]
[J/mol]
[J/ °K mol]
[J/mol]
[mg. g ⁻¹ .dak ⁻¹]
[mg. g ⁻¹]



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1 Zeolitlerin Kristal Yapısını Oluşturan Tetrahedrallerin Zincir Bağlanmaları	5
2.2 Zeolit Kristallerindeki İkincil Yapı Birimleri	7
4.1 Katyon değiştiricinin şematik görünümü	32
4.2 Bir doğal reçine (zeolit) partikülünün, çözelti içindeki katyon değişimi adımları.	38
5.1 Bigadiç Klinoptiloliti'nin XRD analizi	48
6.1 Zeolit ile Kurşun İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonu Etkisi	53
6.2 Zeolit ile Kurşun İyonlarının Yüzde (%) Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonu Etkisi	53
6.3 Kurşun İyonlarının Giderimi Üzerine Zeolit Miktarının (w_R) Etkisi	55
6.4 Zeolit ile Kurşun İyonlarının Yüzde (%) Giderimi Üzerine Zeolit Miktarının Etkisi	56
6.5 Farklı Karıştırma Hızlarında Zamana Karşı Zeolit'in Kurşun Tutma Kapasitesi	58
6.6 Farklı Karıştırma Hızlarında Zeolit'in Kurşun Giderme Verimine Etkisi	59
6.7 Farklı Karıştırma Hızlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz	60
6.8 Farklı Karıştırma Hızlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	60
6.9 Farklı Karıştırma Hızlarında Birinci Derece Kinetik Modele Göre Analiz	61
6.10 Farklı Karıştırma Hızlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modele Göre Analiz	61
6.11 Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz	63
6.12 Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	64
6.13 Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Birinci Derece	

Kinetik Modele Göre Analiz	64
6.14 Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modele Göre Analiz	65
6.15 Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti, k , ile C_0 Arasındaki İlişki	66
6.16 Zeolit ile Kurşun İyonlarının Giderimi Üzerine Farklı Zeolit Partikül Boyutunun Etkisi	67
6.17 Zeolit ile Kurşun İyonlarının Giderim Verimi Üzerine Farklı Zeolit Partikül Boyutunun Etkisi	68
6.18 Farklı Partikül Boyutlarında Lagregren Kinetik Modele Göre Analiz	68
6.19 Farklı Partikül Boyutlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz	69
6.20 Farklı Partikül Boyutlarında Birinci Derece Kinetik Modele Göre Analiz	69
6.21 Farklı Partikül Boyutlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modele Göre Analiz	70
6.22 Kullanılan Zeolitin Başlangıç Kurşun İyonuna Göre Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi	72
6.23 Zeolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi.	74
6.24 Zeolit ile Kurşun İyonu Giderim Veriminin Üzerine Sıcaklığın Etkisi	74
6.25 Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analiz	75
6.26 Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analiz	75
6.27 Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analiz	76
6.28 Zeolit için $K_a - 1/T$ arasındaki ilişki ($r^2 = 0.849$)	79
6.29 Zeolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi.	81
6.30 Zeolit ile Kurşun İyonu Giderim Verimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi	82
6.31 Farklı Karıştırma Hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz	82
6.32 Farklı Karıştırma Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz	83
6.33 Farklı Karıştırma Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analiz	83
6.34 Zeolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine pH' nın Etkisi	85
6.35 Zeolit ile Kurşun İyonu Giderim Verimi Üzerine Karıştırma	

Hızının Etkisi	86
6.36 Farklı pH' larda Langmuir İzotermine Göre Analiz	86
6.37 Farklı pH' larda Freundlich İzotermine Göre Analiz	87
6.38 Farklı pH' larda Temkin İzotermine Göre Analiz	87
6.39 Zeolit için K_L – pH Arasındaki İlişki	90
6.40 Zeolit için Başlangıç pH Değerine Göre Adsorplanan Pb^{2+} Miktarı	91
6.41 Zeolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Dane Boyutunun Etkisi	93
6.42 Zeolit ile Kurşun İyonu Giderim Verimi Üzerine Partikül Boyutunun Etkisi	93
6.43 Farklı Partikül Boyutlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz	94
6.44 Farklı Partikül Boyutlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz	94
6.45 Farklı Partikül Boyutlarında Temkin İzotermine Göre Analiz	95
7.1 Çeşitli Adsorbentlerin Maksimum İyon Değiştirme Kapasiteleri	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo		Sayfa
2.1	Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri	5
2.2	Tortul kayaçlar içerisinde rastlanan zeolit mineralleri ve özellikleri	9
2.3	Dünyada zeolit oluşumları	17
2.4	Yörelere Göre Türkiye'deki Zeolit Minerali Bileşimleri	19
2.5	Klinoptilolit' e Ait Bazı Bilgiler	20
2.6	Bigadiç Yöresine Ait Klinoptilolit'in Kimyasal Bileşimi	23
3.1	Endüstriyel Atıksulardaki Kurşun Seviyeleri	26
3.2	Literatürde Yer Alan Kurşun Giderim Prosesleri ve Verimleri	30
5.1	Deneyisel Verilerin Analizinde Kullanılan Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri	51
6.1	Farklı Karıştırma Hızlarında Kinetik Model Analiz Sonuçları	62
6.2	Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Kinetik Model Analiz Sonuçları	65
6.3	Farklı Partikül Boyutlarında Kinetik Modele Analiz Sonuçları	71
6.4	Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri	76
6.5	Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	77
6.6	Zeolit için Gözlene Denge Sabiti Değerleri	78
6.7	Zeolit için hesaplanan Termodinamik İfade Değerleri	80
6.8	Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri	84
6.9	Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	84
6.10	Farklı pH Değerlerinde Elde Edilen İzoterm Sabitleri	88
6.11	Farklı pH Değerlerinde Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	89
6.12	Farklı Dane Çapı Değerlerinde Elde Edilen İzoterm Sabitleri	95
6.13	Farklı Dane Çapı Değerlerinde Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri	95
7.1	Çeşitli Adsorbent Türleri ile Yapılan Kurşun Giderim Çalışmalarında Elde Edilen $q_{\max}$ (mgPb ²⁺ /g adsorbent) Değerleri	100
7.2	Çeşitli Adsorbentlerle Yapılan Kurşun İyonu Gideriminde Elde Edilen İzoterm Sabitleri	102

1. GİRİŞ

Çevre sorunları teknolojik gelişmelere paralel olarak gün geçtikçe artmaktadır. Her geçen gün ilerleyen endüstri ve artan nüfus ile doğal kaynakların başında gelen suya ihtiyaç artmaktadır. Atıksular su kaynaklarının kalitesinin önemli ölçüde bozulmasına sebep olurlar. Özellikle yüksek kirlilik yoğunluğu olan büyük şehirlerde oluşan atıkların geri kazanılması yapılması gereken önemli bir olaydır. Geleceğin ihtiyaçlarını karşılamak için atıksuların tekrar geri kazanımı ve kullanılması gelecekte kaçınılmaz bir olay olacaktır.

Son yıllarda yüzeysel sulara çoğu endüstriden kaynaklanan ağır metal deşarjı artmıştır. Ağır metallerin mikroorganizmalar, balıklar ve bitkiler tarafından alınarak insanlara geçtiği bilinmektedir. Evsel atıksularda ağır metal konsantrasyonları fazla bulunmamakla beraber endüstriden özellikle metal işleme sanayinden gelen atıksular da çok yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonları bulunmaktadır.

Kurşun; batarya, cam, benzin (fuel oil), kibrit, patlayıcı madde ve fotoğraf malzemelerinin üretildiği fabrikalarda hammadde olarak kullanılmaktadır. Doğal maden yataklarından kolaylıkla ayrıştırılması, korozyona karşı dayanıklılığı ve diğer özelliklerinden dolayı sanayide çok kullanılan bir metaldir. Kurşunun besin zincirinde biriktiğinden suda bulunması sağlık açısından tehlikelidir. Kurşun, biyolojik olarak parçalanamayan bir element olduğundan ağır metallerin bulunduğu atıksularda oluşan en önemli problem biyolojik arıtmada olmaktadır. Atıksulardaki ağır metal iyonları biyolojik reaksiyonlara etki ederek verimli bir arıtmanın olmasını engellerler. Bunu önlemenin en iyi yolu endüstriyel atıksuyu kaynağında arıtarak ağır metal iyonlarını gidermektir. İçme suyunda kurşun EC ve WHO'ya göre 0.01 mg/L'ye inmesini tavsiye etmektedir (WHO, 1993; europa.eu.int). Türkiye'de ise bu oran 0.05mg/L'dir (TS266, 1997). EPA'nın arıtım tesisi çıkışlarında maksimum kirletici konsantrasyon (MCL) limitlerinde 0.005mg/L müsaade etmektedir (EPA, 1990).

Kurşun arıtımı; kireç, soda külü veya fosfat, ters ozmoz, aktif karbon adsorpsiyonu veya iyon değiştirme yöntemlerinden biri tarafından kurşun bileşiklerinin çöktürülmesi veya koagülasyonu şeklinde yapılmaktadır. Kurşunu kurşun hidroksit ($Pb(OH)_2$) şeklinde çöktürmek için kireç ya da kostik, kurşun karbonat ($PbCO_3$) için soda külü ve kurşun fosfat ($Pb_3(PO_4)_2$) için ise fosfat gibi

çöktürme kimyasalları kullanılmaktadır. Bunun yanında amonyak trisodyum fosfat, sodyum sülfür, demir sülfat gibi kimyasallar da çöktürme işlemi için kullanılmaktadır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve FeSO_4 gibi koagülantlar kullanılarak koagülasyonla kurşun giderilebilir. Ayrıca kurşun, alum, Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyonu, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi arıtım yöntemleriyle de atıksulardan giderilir ve geri kazanılabilir. Yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonları içeren atıksuların arıtımı için kullanılan bu giderim metodları, bu atıksulardaki ağır metal konsantrasyonunu su kalite standartlarının altına indirmek için yetersiz kalmaktadır. Bundan dolayı, aktif karbon ile adsorpsiyon veya iyon değiştirme gibi üçüncül arıtma teknolojileri kullanılarak atıksulardan ağır metal giderimi yapılmaktadır.

Diğer arıtma proseslerine göre iyon değiştirme yöntemi atıksulardan ağır metal giderimi için en uygun arıtma teknolojisi olarak görülmüştür. İyon değiştirme teknolojisi ile yüksek kalitede arıtma elde edilebilir (Patterson, 1985). Doğal zeolitlerle iyon değiştirme yöntemiyle ağır metal giderimi diğer proseslere oranla daha az maliyetli olmasından dolayı son yıllarda tercih edilmektedir. Doğal zeolitler çoğu ağır metaller için yüksek seçiciliğe sahiptirler. Çalışılan doğal zeolitler içinde özellikle klinoptilolitin ağır metaller için yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmüştür (Chelischev, 1973, Kesraoui-Ouki, 1993).

Doğal zeoliter ile iyon değişimi ile kurşun giderimi çoğu araştırmacının dikkatini çekmiştir. Blanchard ve arkadaşları (1983) içme suyu arıtımında en son adım olarak amonyum ve ağır metal katyonlarının gideriminde zeoliti kullanmışlardır. Amonyum iyonlarının da bulunduğu bir atıksuda ağır metallerin seçiciliği sodyum ile şartlandırılmış klinoptilolitlerle izoterm olarak çalışılmıştır. Buna göre zeolitin seçiciliğini $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ şeklinde bulmuşlardır. Filtre edilen çözeltilerin konsantrasyonları 0,05 mg/L olmuştur.

Bu çalışmada, endüstriyel atıksularda önemli bir kirletici olarak ortaya çıkan kurşun iyonunun klinoptilolit zeoliti ile giderimi incelenmiştir. Öncelikle zeolitler ile kurşun iyonlarının giderilmesi üzerine pH, sıcaklık, kurşun konsantrasyonu, zeolit miktarı gibi birçok parametrenin etkisi araştırılmış, iyon değişiminin reaksiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek, iyon değişim sabitleri belirlenmiştir.

2. ZEOLİTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. TARİHÇE VE GELİŞİM

Zeolitler, içinde sınırlı da olsa tersinir iyon değişimine ve dehidrasyona izin veren alkali ve/veya toprak alkali katyonlarla su moleküllerinin bulunduğu gözenekleri barındıran, üç boyutlu ağ örgüsüne sahip aminosilikatlardır (Mumpton 1983; Flanigen 1983 ve Gottardi 1978). Yapılarındaki kanallar ve delikler bir miktar su ve değişebilir katyonlarla doludur (Gottardi, 1985). İlk olarak İsveçli bir mineralojist olan Cronstedt, 1756 yılında bulduğu minerallerin ısıtılma sonucu patladığını ve küçük parçalara ayrıldığını gözlemlemiştir. Bu nedenle bu minerallere Yunanca "kaynayan taş" anlamına gelen "zeolit" adını vermiştir (Mumpton, 1978; Gottardi, 1978).

Zeolitler son çeyrek asırda önem kazanmalarına karşın, gerçekte onların kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanır. Özellikle zeolit içeren tüfler hafif, dayanıklı ve kolaylıkla kesilip işlenebilir olduklarından Romalılar devrinden beri yapı taşı olarak kullanılmışlardır. Güney Meksika'da bir çok bina Napoli kentinin hemen tüm binaları klinoptilolit, şabazit, filipisit ve mordenit gibi zeolit minerallerini içeren tüflerden yapılmıştır. Yine, Napoli yakınlarındaki zeolitik tüfler Romalılar tarafından pozzolon çimentosu yapımında kullanılmıştır.

Zeolitlerin mineral türleri 1750'li yıllarda bilinmesine rağmen kristal yapılarının anlaşılması, x-Ray, NMR, IR ve ESR yöntemlerinin geliştirilmesine paralel olarak ancak 1930'lu yıllarda başarılmıştır. 1932 yılında Mc. Brain, zeolitlerin birer "moleküler elek" olduklarını bulmuştur. Gerçekten de zeolitler kristal kafesleri içerisindeki kanal genişliklerine gaz moleküllerinin boy ve yapılarına göre bazı moleküllerin geçmelerine izin verirken bazılarının geçişini engeller ve bazılarını da adsorbe (yüzeyde tutma) ederler. 1940'lı yıllarda şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin gaz ayırma potansiyelleri ortaya konmuştur (Mumpton, 1978). Bu özellik zeolitlerin daha sonra büyük önem kazanmalarını sağlamış, zeolitlere geniş kullanım alanı getirmiştir (Breck, 1975).

1950'li yıllara kadar doğada çok az zeolit oluşumu bilinmekteydi. Bu yüzden araştırmalar önceleri yapay zeolit üretimi yönünde geliştirilmiştir. Bu amaçla 1940-

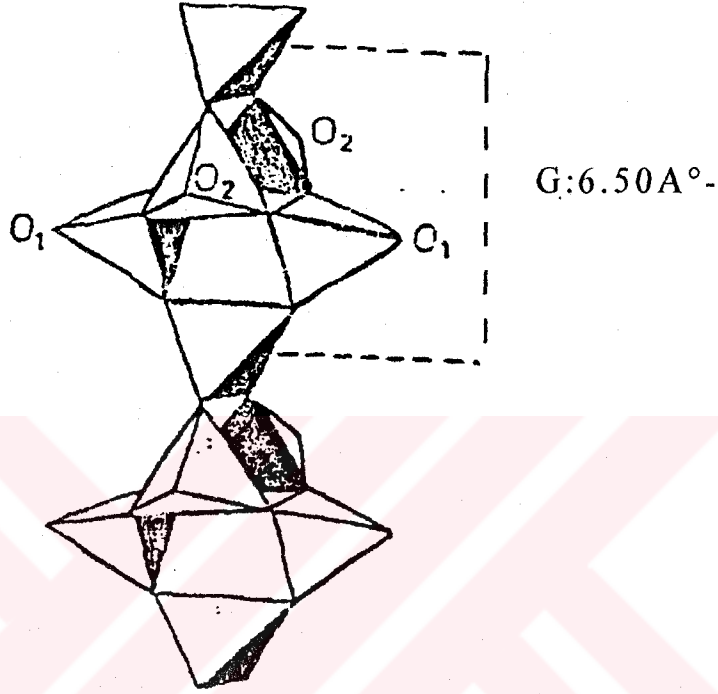
1960 yılları arasında laboratuvar çalışmaları sonucunda moleküler elek özelliği bakımından doğal zeolitten çok daha iyi özellikte olan Linde A adında bir sentetik zeolit üretilmiştir. Elde edilen bu sentetik zeolit türü, üretim tekniği ve laboratuvar şartları bakımından kolaylıkla elde edilebilmesine rağmen üretim maliyeti yüksek olmaktaydı. Ayrıca geniş kullanıma yetecek ölçüde üretim sağlanamamaktaydı. Bunun üzerine büyük miktarlarda üretim yapabilecek doğal zeolit yataklarının araştırılmasına geçilmiştir. Bunun yanısıra yapay zeolit üretim çalışmaları terk edilmeyerek geliştirilmiştir ve günümüzde sanayiinin birçok dalında başarı ile kullanılır duruma getirilmiştir (Mumpton, 1978).

2.2. ZEOLİTLERİN KRİSTAL YAPILARI

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip üç boyutlu sulu aluminosilikatlardır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarında ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Zeolitlerin kristal yapıları en küçük yapı birimi olan SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinden oluşmaktadır (Şenatalar, 1976). Zeolitlerin kristal yapısını oluşturan tetrahedrallerin zincir bağlanmalarının gösterildiği Şekil 2.1'de dörtyüzlü (tedraeder)'lerin merkezlerinde Si^{4+} veya Al^{3+} atomu ve köşelerinde ise oksijen (O^{2-}) atomu bulunmaktadır. Her O^{2-} atomu komşu iki dörtyüzlü tarafından paylaşılmaktadır. Dörtyüzlülerin birbirlerine bağlanmaları sonucu farklı geometrilere sahip çok köşeli boşlukları ve kanalları olan kristal yapıdaki zeolitler meydana gelmektedir. Dörtyüzlülerdeki oksijenle bağ yapan merkezdeki Si^{4+} iyonunun yerine üç bağ yapabilen Al^{3+} iyonu almasıyla kristal yapıda negatif yük fazlası oluşmaktadır. Bu negatif yükün Na, Ca ve K gibi pozitif yüklü alkali ya da toprak alkali iyonlar tarafından dengelenmesi gerekmektedir. Tam dengeli bir yapıda silisyumun yerini alüminyum, en fazla 1/1 oranında alabilir. (Yücel, 1987; Sirkecioglu, 1993; DPT Raporu, 1996).

Ayrıca katyonlarla birlikte bulunan su molekülleri de 100-350°C' de yapıyı bozmadan dışarı atılabilir. Burada önemli olan, tüm ağırlığının %10-25' ini oluşturan bu moleküllerinin yapıya zarar vermeden uzaklaştırılmasıdır. Bu sağlandığı takdirde oldukça geniş bir yer değiştirme alanı elde edilir. Su moleküllerinin uzaklaştırılması sırasında katyonlardan bazıları da yapıdan ayrılabilir ve yapının elektrik dengesini korumak için diğer bazı katyonlar bunların yerini alabilirler. Bu olay, yapıdaki

kanalların genişliklerinin artması veya azalması ile doğrudan ilişkilidir. Örneğin dengeyi yeniden kurmak için bir Ca^{+2} katyonu iki K^{+} katyonunun yerini alırsa, kanal genişliği artacak, ancak bunun tersi bir durumda örneğin 2Na^{+} katyonu bir Ca^{+2} katyonunun yerini alırsa kanal genişliği azalacaktır (Esenli, 1986).



Şekil 2.1. Zeolitlerin Kristal Yapısını Oluşturan Tetrahedrallerin Zincir Bağlanmaları (Şenatalar, 1976).

Zeolitleri benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayıran en önemli özelliklerinden biride yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Bu boşluklarda Na, Ca, K katyonları su molekülleri ile çevrilidirler.

Zeolitlerin gözenek boyutları, kristal yapılarına ve belirli oranlarda içerdikleri katyonlara bağlıdır. Genelde zeolitlerin kristal yapısı Si-Al-O atomlarının oluşturduğu halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit "pencere" olarak adlandırılır. Pencere boyutu bu halkardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere 4 ile 12 arasında değişen sayıda oksijen atomu, aynı zamanda eşit sayıda silisyum ve alüminyum atomu içerirler. Moleküler elek özelliklerinin öne çıktığı adsorpsiyon ve katalitik uygulamalarında zeolitin gözenek açıklığı önem

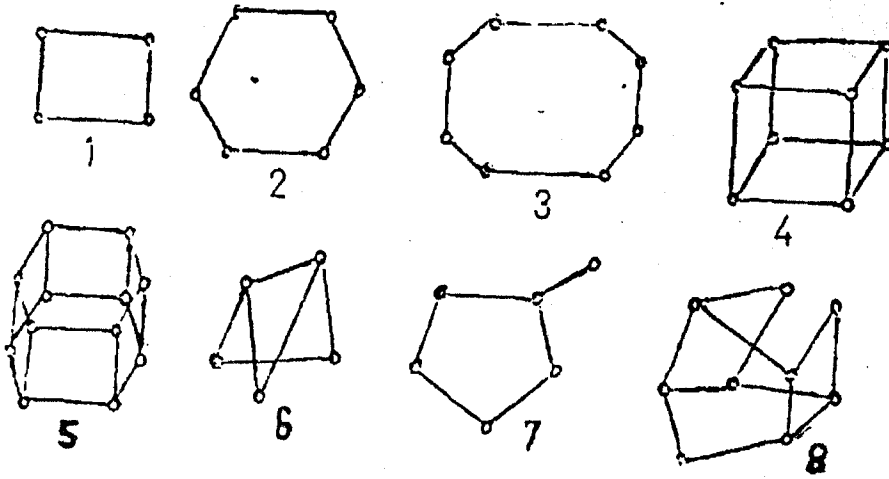
kazanmaktadır. Zeolitlerin gözenek boyutları, zeolitin kristal boyutu ve bir dereceye kadar da içerdği katyonlara bağlı olarak belirlenmektedir. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8-10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6, 7 Å dolaylarındadır. 4 ya da 6 halkalı pencerelerden oluşan yapıları adsorblama bakımından pek önem taşımazlar. Çünkü 6 elemanlı pencerenin boyutu yaklaşık 2,5 Å kadardır ve ancak çok küçük moleküller (su gibi) bu pencereden geçebilirler.

Zeolitlerin kristal yapısının temel ögesi, Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu *birincil yapı* üniteleridir. Birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek veya çift dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş halkalı *ikincil yapı üniteleri* ve ikincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli *çok yüzlüler (polieder)* meydana gelmektedir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi sonucu mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkmaktadır. Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklılığı veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Kristal yapının değişmesi ise benzer kristal kimyasına sahip zeolit minerallerinin fizikokimyasal özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır (Esenli, 1999; Yücel, 1987).

Zeolit minerallerinde aynı grup dörtyüzlülerin değişik yapılarda ortaya çıkışı, zeolitlerin iskelet yapılarında farklılığa neden olan ikincil yapı birimlerini meydana getirir. Başlıca ikincil yapı birimleri şunlardır:

- S4R. Tek 4 halkalı grup
- S6R. Tek 6 halkalı grup
- S8R. Tek 8 halkalı grup
- D4R. Çift 4 halkalı grup
- D6R. Çift 6 halkalı grup
- 4 = 1 Grubu
- 5 - 1 Grubu
- 4-4 = 1 Grubu

Şekil 2.2' de ikincil yapı birimleri sadece Si atomunun durumuna göre gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Zeolit Kristallerindeki İkincil Yapı Birimleri (Breck, 1994).

Son kırk yılda yaklaşık olarak 150'nin üzerinde zeolit çeşidi yapay olarak sentezlenmiştir. Doğada bulunan 40'a yakın zeolit mineralinin yaklaşık 8 tanesinin sedimentar kayalarda oldukça saf ve büyük miktarlarda bulunduğu saptanmıştır. Endüstriyel alanda kullanımı olan sentetik zeolitler ve özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri (Barrer, 1978)

Zeolit Türleri	Gözenek boyutu Å ⁰	Si/Al Oranı
KA	3	1
NaA	4	1
CaA	5	1
X	7.4	1-1.5
Y	7.4	1.3-3
Mordenit (Zeolon)	6.7x7	5
ZSM-5	5.4x5.6	15
Omega	?	3-4

2.3. ZEOLİTLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Zeolit minerallerinin hemen hepsi cam parlaklığındadır. Çoğunlukla renkleri renksizden beyaz sarımsı ten rengine kadar değişir. Nadiren de birlikte bulunduğu yabancı maddeler nedeni ile renkleri kahverengimsi veya kırmızımsı olur. Sertlikleri genelde 2,5 - 5,5; yoğunlukları ise 1,7-2,4 arasındadır. Kırılma indisleri 1,47-1,54 değerleri arasındadır.

Zeolitler ıslandıklarında içerdiği suyun ani olarak buhar fazına geçmesi ile genişmekte ve bu anda soğuma sağlanırsa hafif ve gözenekli bir silikat malzemesi

oluşturmaktadır. Böyle genişletilmiş, zeolitlerde özgül ağırlık 0.8 gr /cm^3 'e düşmekte gözeneklilik de %65'e kadar çıkabilmektedir.

2.4. ZEOLİTLERİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ ve SINIFLANDIRILMASI

Doğal zeolitler, değişik türde jeolojik yapılarda ve kayalarda oluşmakta ve özellikle volkanik bölgelerde, bunun yanısıra tortul kayalarda bulunmaktadır. Türlerin oluşumları kayanın yapı ve bileşimine, çatlaklardaki suyun kompozisyonuna, sıcaklığına ve zamana bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Genellikle gözenek suyunun, katı alüminosilikatlarla (volkanik cam, feldspat, kil mineralleri v.b.) reaksiyona girmesi sonucu meydana gelmektedir. Oluşumunu tamamlayan bir zeolit, bir başka tür zeolitin oluşumuna yardımcı olabilmekte ve fiziksel ve kimyasal çevrenin değişimi sonucunda veya daha kararlı bir zeolit oluşumu için yeter sürenin bulunması ile ortaya çıkmaktadır (Aydos, 1994).

Tortul kayalardaki zeolitler, tortulların gömülmesinden sonra alüminosilikatların (katı malzemenin) gözenek suyu ile reaksiyonu sonucu oluşmuşlardır. Bu durumda en önemli alüminosilikatlar volkanik camlardır. Ayrıca kil mineralleri, feldspatlar feldspatoidler ve Al-Si jelleri de, koşulların uygun olduğu ortamlarda zeolite dönüşebilirler (DSİ, 1981). Zeolit oluşumu bir jeokimyasal olay dizisi olup, çeşitli etkenlerle kontrol edilirler.

Tuzluluk, pH, suda çözünmüş iyon konsantrasyonu, basınç ve sıcaklık zeolit oluşumu sırasında mineral içeriğini etkilemektedir. Kuzey ve Orta Amerika'da, Orta ve Güney Avrupa, Rusya, Japonya, Kore ve Yeni Zelanda'da yaygın zeolit oluşumlarına rastlanmıştır. (Esenli, 1999; Aydos, 1994). Analsim, Filipsit, Eriyonit, Şabazit, Mordenit ve Klinoptilolit gibi zeolit türleri doğada en çok rastlanan zeolit türleridir. Tablo 2.2' de bu zeolitlerin özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Tortul kayalar içerisinde rastlanan zeolit mineralleri ve özellikleri (Industrial Minerals, 2000, Esenli 1999, DPT Raporu, 1996)

ZEOLİT TÜRÜ	KİMYASAL BİLEŞİMİ	KRİSTAL SİSTEMİ	EGEMEN KATYON	Si / (Al/Fe ⁺³)	Halka Çesidi	Halka Boy A°	Esas Sorpsiyon alanı	Boşluk Kısmı %	Isıl Karar.	İyon Değiş. Kapasitesi (meq/gr)	Özgül Ağırlık gr/cm ³	PH Karar. Limiti*
Analsim	Na ₁₆ (Al ₁₆ Si ₃₂ O ₉₆) 16H ₂ O	Kübik	Na	1.7-2.9	6	2.8	Kanal	18	Yüksek	4.54	2.24-2.29	~5
Flipsit	(Na, K) ₁₀ (Al ₁₀ Si ₂₂ O ₆₄) 20H ₂ O	Ortorombik	Na, K	1.3-2.9	8-8	4.2x4.4	Kanal	31	Orta	3.31	2.15-2.2	~4
Eriyonit	(Na, K, Ca) ₉ (Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂) 27 H ₂ O	Hekzagonal	Na, K	3-4	8	4.2x3.6	Boşluk	35	Yüksek	3.12	2.02-2.08	~3
Şabazit	(Ca, Na) ₆ (Al ₁₂ Si ₂₄ O ₇₂) 40 H ₂ O	Hekzagonal	Ca, Na	1.4-2.8	8	4.1x3.7	Boşluk	20	Yüksek	3.84	2.05-2.1	~4
Mordenit	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆) 24 H ₂ O	Ortorombik	Na > K	4.4-5.5	12	7x6.7	Kanal	28	Yüksek	2.29	2.12-2.15	<2
Klinoptilolit	(K ₄ , Na ₄) (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆) 24 H ₂ O	Monoklinal	K > Na	2.7-5.3	10-8	7.9x3.5 4.4x3.0	Kanal	34	Yüksek	2.16	2.16	<2

* : Bu pH'da yapısal bozunma saptanabilir

960 ve 1970'li yıllarda, sedimanter zeolitlerle ilgili yapılan çalışmalar sonucunda altı farklı jeolojik ortamda oluşan zeolit minerallerine rastlanmıştır (Hay, 1981).

- i. Tuzlu ve Alkali Göl Birikimleri
- ii. Tuzlu-Alkalin Topraklar veya Yüzey Birikimleri
- iii. Deniz Dibi Tortuları
- iv. Açık Sistem Birikimleri
- v. Yeraltı Diyojenezi Birikimler
- vi. Hidrotermal Ayırışım Birikimleri

2.5. ZEOLİTLERİN KULLANIM ALANLARI

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabildiği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve gölsel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir.

Zeolitlerin iyon değişimi yapabilme, adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, açık renkli olma, hafiflik, gözenek yapısı gibi başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri, bunların çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Bu alanları 5 ana bölümde toplayabiliriz.

1. Kirlilik Kontrolü

- a- Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi
- b- Atık Suların Temizlenmesi
- c- Baca Gazlarının Temizlenmesi
- d- Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi
- e- Oksijen Üretimi:
- f- Çöp Deponi Alanları

2. Enerji

- a- Doğal Gazların Saflaştırılması
- b- Güneş Enerjisinden Faydalanma
- c- Petrol Ürünleri Üretimi

3. Tarım ve Hayvancılık

- a- Gübreleme ve Toprak Hazırlanması
- b- Tarımsal Mücadele
- c- Toprak Kirliliğinin Kontrolü
- d- Besicilik
- e- Organik Atıkların Muamelesi
- f- Su Kültürü

4. Madencilik ve Metalürji

5. Diğer Kullanım Alanları

- a- Kağıt Endüstrisi
- b- İnşaat Sektörü
- c- Sağlık Sektörü
- d- Deterjan Sektörü

İlk çağlardan beri doğal zeolitler yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin sedimentar kayalarda yaygın olarak bulunması ve kolay çıkarılıp işlenebilen bir maden olması özelliği ile avantajları vardır. Ancak bu zeolitlerin bugüne kadar yaygın olarak kullanılamamasının sebepleri arasında istenilen saflık ve gözenek çapında olmaması ve aynı rezervde bu özelliklerin değişim gösterebilmesi sayılabilir. Bu nedenle dünya pazarında tam yerini alamamış ve yapay zeolite doğru yönelim olmuştur. Son yıllarda ise önemli endüstriyel ham madde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları giderek artmıştır. Doğal zeolitler kullanılarak nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotoplar tutulabilmektedir (Mercer and Ames, 1978; DPT, 1996; Esenli, 1999). Özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında beslenme zincirinde istenmeyen Pb, Cd, Ni, Ag, Zn ve Cu gibi bazı ağır metallerin doğal zeolit ile giderilmesi sağlanabilmektedir (Blanchard *et al.*, 1984; Semmens and Martin, 1988; Papachristou *et al.*, 1993; Kesraoul-Ouki *et al.*, 1993; Malliou, 1992; Curkovic *et al.*, 1997; Weber *et al.*, 1984). CO_2 ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorplayıcı özelliği sayesinde yakıt petrol ve kömür kullanan endüstri baca gazlarının temizlenmesi mümkün olabilmektedir (Sirkecioğlu *et al.*, 1995 ve DPT Raporu, 1996). Klinoptilolit ve Mordenit bu alanda çok iyi sonuçlar vermiştir. Kirlilik kontrolünde yeni gelişen bir alan da, aktifleştirilmiş zeolitin, genleştirilmiş perlit,

sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla pelletlenmiş halde petrol sızıntılarının temizlenmesi amacıyla kullanımıdır. Toprak kirliliği kontrolü için klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilerek bitki tarafından alınan Sr^{90} miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır (Leppert, 1990). Doğal zeolitlerden klinoptilolit ve modernit oksijenin üretimi amacıyla da kullanılmaktadır (DPT, 1996; Utine and Ataman, 1976). Madencilik ve metalürji faaliyetleri sonucu ortaya çıkan atıksular çevre sağlığı açısından tehlikeli olabilen ağır metal katyonları içermektedir. Bu atık sular zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilir. Bu alanda özellikle klinoptilolit kullanılması çok uygundur.

Zeolitli tüfler gübrenin kötü kokusunu gidermek amacıyla ve asit volkanik toprakların pH' nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır (DPT Raporu, 1996). Çoğunlukla kil bakımından fakir topraklar için yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle doğal zeolitler kullanılmaktadır (Tüzüner ve Tinay, 1984; Küçük *et al.*, 1996). Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle, gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanımıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin bir biçimde kullanılması sağlanmakta ve böylece gübre tasarrufu yapılmış olmaktadır. (Desborough, 1996). Doğal zeolitler iyon değiştirme ve adsorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Yemlerine zeolit ilave edilen domuz, tavuk, ve geviş getiren diğer hayvanların normal yemlerle beslenenlere göre sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Klinoptilolit ve modernit en çok besicilik alanında kullanılan zeolit olmaktadır (Torii, 1974; Çolpan *et al.*, 1986; Öztürk *et al.*, 1996). Doğal zeolitlerin, dışkılarının kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve oksijensiz ortamda çürümesi ile oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağladığı belirtilmektedir. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşullar yaratılmaktadır.

Dünyanın enerji ihtiyacı her gün artmasına rağmen petrol ve kömür gibi belli başlı enerji kaynakları aynı oranda artmamakta aksine azalmaktadır. Bu nedenle kömür ve petrol dışında yeni enerji kaynaklarına yönelim başlamıştır. Nükleer enerji, güneş enerjisi ve rüzgar enerjisi vb. gibi kullanılan ve/veya geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan enerji ihtiyacı karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların

enerjiye dönüştürülmesi sırasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır (Tchernev, 1978; Yörükoğulları, 1987). Zeolitlerin sıcaklığına bağlı olarak su verip alma özelliklerinden faydalanılarak klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, başka bir ifade ile zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün olabilmektedir.

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli ve saf olmayan doğal gazlardan CO₂ uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Tabii gazlardan CO₂ ve su klinoptilolit, mordenit, şabazit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizör üretilmiştir (Axente *et all.*, 1983; DPT, 1996).

Kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla zeolit kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıdın kil katkılı kağıt ile karşılaştırıldığında daha tok olduğu daha kolay kesilebildiği ve mürekkebi daha az dağıttığı görülmüştür. %28 zeolit tozu katkılı karışımdan üretilmiş kağıt, normal kağıda göre çok daha hafiftir (Torii, 1978). Çevre kirliliği nedeniyle deterjan üretiminde fosfat yerine zeolitler kullanılmaktadır. Doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte en önemlisi klinoptilolit flüorürlü dış macunlarında katkı maddesi olarak kullanılmasıdır. Puzzolan çimento ve beton malzemesi olarak ve ayrıca hafif agregat olarak inşaat sektöründe doğal zeolitler kullanım alanı bulmuştur (DPT, 1996; Bay sal *et all.*, 1986).

2.5.1. Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları İle İlgili Olarak

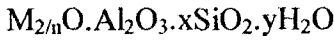
Yararlanılan Fonksiyonel Özellikleri

Doğal zeolitlerin başlıca dört fonksiyonel özelliğinden yararlanılarak çeşitli alanlarda kullanılmaları sağlanmaktadır.

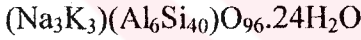
2.5.1.1. İyon Değiştirme Özelliği

Zeolitler, kristal yapılı, hidrate olmuş alkali ve toprak alkali aluminosilikatlardır. Kristal yapıları üç boyutlu atomik yapılardan oluşmaktadır. Zeolitler kristal yapılarını bozmadan su adsorplayıp desorplayabilirler ve yapıdaki

bazı atomları değiştirebilirler. Zeolitler SiO_4 tetrahedrasının üç boyutlu yapılanmasıdır ve bu yapılanmanın dört köşesinin herbirindeki oksijen atomu, bitişik tetrahedranın köşesi ile paylaşılmaktadır. Yapıdaki tetrahedronların herbirindeki silis merkezde yer alıyorsa, zeolit, kuvarsta (SiO_2) olduğu gibi elektriksel açıdan nötr'dür. Zeolit yapılarda dört değerlikli silis, üç değerlikli alüminyumla değiştirilmiş olabilir. Bu takdirde pozitif yük eksikliği söz konusudur. Bu eksik bir veya iki değerlikli Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi atomların yapıda yer alması ile giderilir. Bu görüşler ışığında ampirik bir zeolit formülü aşağıdaki gibi yazılabilir,



Burada "M" Na^+ , K^+ gibi tek değerlikli bir alkali veya Ca^{++} , Mg^{++} ve Ba^{++} gibi toprak alkali atomunu, "n" sözkonusu atomun yükünü göstermektedir. $x = 2-10$ arasında, $y = 2-7$ arasında değişen bir rakamdır. En yaygın doğal zeolitlerden birisi olan klinoptilolit'in formülü ise aşağıdaki gibidir.

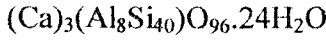


Oksijenle birlikte zeolit yapısının rijit omurgasını oluşturmaları nedeni ile ikinci parantez içindeki atomlara, "yapı atomları" denilmektedir. Sulu çözeltilerdeki başka iyonlarla, zeolit yapısını bozmadan kolaylıkla değiştirilebildiklerinden ilk parantez içindeki atomlara "değiştirilebilir atomlar" denilmektedir. Bu atomların değiştirilmesine "iyon değiştirme" veya "katyon değiştirme" denilmektedir. İyon değiştirmede, zeolitteki bir tek değerlikli atom sulu çözeltideki bir tek değerlikli atomla değiştirilir veya zeolitteki çift değerlikli bir atom, sulu çözeltiden iki adet tek değerlikli atomla yer değiştirir. İyon değiştirmenin miktarı "iyon değiştirme kapasitesi" (İDK) ile ifade edilmektedir. İDK'nın ölçüsü gram veya 100 gram zeolit başına değiştirilebilen mol sayıdır. Bazan mol sayısı yerine eşdeğer ağırlık da kullanılmaktadır.

Bir katyon'un mol'u, o katyonun gram-molekül ağırlığıdır. Dolayısı ile bir mol sodyum (Na) 22.95 gramdır. Aynı şekilde, bir mol kalsiyum (Ca) 40.08 gramdır. İyon değişimi, değiştirilen atomların yükleri ile kontrol edildiğinden bir Ca^{+2} iyonu iki adet Na^+ veya K^+ iyonu ile değiştirilmektedir. İDK eşdeğer veya mili-eşdeğer cinsinden ifade edildiğinde birebir değişimler söz konusu olduğundan bu tür ifadeler gereklilikten kalmamaktadır. Zira, eşdeğer değeri bulabilmek için söz konusu

iyonun atom ağırlığı yük değerine bölünmektedir. Örneğin; kalsiyumun gram eşdeğer değeri $40.08/2 = 20.04$ yani atom ağırlığının yarısıdır.

Herhangi bir zeolitin İyon değiştirme kapasitesinin hesaplanabilmesi için söz konusu zeolitin formülünün bilinmesi gerekmektedir. Örneğin; klinoptilolitin yukarda belirtilen formülü dikkate alınırsa herbir formül ağırlığı için üç adet Na^+ üç adet K^+ iyonunun veya altı eşdeğer katyonun değiştirilebileceği görülmektedir. Klinoptilolitin molekül ağırlığı 2774.37 gram olduğuna göre klinoptilolitin İDK'sı gram başına 0.00216 eşdeğer veya 2.16 mili-eşdeğer olacaktır. Eğer klinoptilolit formülünde N^+ ve K^+ yerine Ca^{+2} olsaydı; formülü



şeklinde olacaktı. Eğer bu formülden Ca için mili-eşdeğer değeri hesaplırsak Na^+ , K^+ için bulunan değer in aynısı bulunacaktır.

Aktive edilmiş doğal zeolitlerin yüksek katyon değiştirme kapasiteleri ve bazı iyonları daha seçici olarak değiştirebilme özellikleri nedeniyle, bu tür zeolitler su arıtma ve hazırlama uygulamalarında başarı ile kullanılabilir. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin uygun koşullarda kullanımı ile sulardan ve atık sulardan temizlenebilecek olan katyonlar Rb^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ag^+ , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Cu^{+2} , Ca^{+2} , Hg^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Al^{+3} ve Cr^{+3} olabilir.

2.5.1.2. Gaz Adsorpsiyonu

Aktive edilmiş doğal zeolitlerin çeşitli gazları adsorplayabilme özellikleri, büyüklükleri zeolit türüne göre 2.5-4.3 Å arasında değişen, yapılarındaki kanallardan kaynaklanmaktadır. Bir zeolit türünden diğerine değişen bu spesifik kanal boyutu, zeolitlerin moleküler elek gibi davranarak çeşitli gazları seçici olarak adsorplamasına yol açmaktadır. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin bazılarında, zeolitin % 47'si bu kanallardan oluşan gözenekler oluşturabilmekte ve bu zeolitlerin yüzey alanları 500 m²/g değerine kadar ulaşabilmektedir. Böylece oldukça yüksek gaz adsorplama değerleri elde edilebilmektedir. CO, CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, HCHO, Ar, O₂, N₂, H₂O, He, H₂, Kr, Xe, CH₃OH ve Freon gibi gazlar doğal zeolitlerce adsorplanabilen gazlara örnekler verilebilir. Bu özellikleri sayesinde zeolitler koku

giderilmesi ve kontrolunda ve bazı gazların, gaz karışımlarından seçici olarak ayrılmasında kullanılmaktadır.

2.5.1.3. Nem Adsorpsiyonu / Desorpsiyonu

Doğal zeolitlerin önemli boyutlarda bir nem çekme eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle kolaylıkla su adsorplayabilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu geri verebilmektedirler (desorpsiyon). Bu özellikleri nedeni ile aktive edilmiş doğal zeolitler desikant (nem çekici) olarak yaygın olarak kullanılabilir. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere has çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır.

Doğal zeolitler, kristal yapılarını bozmadan su adsorplamaları ve desorplamaları ve su adsorplama ısılarının yüksek olması nedeni ile, daha sonra kullanılmak üzere ısının efektif ve yüksek verimli bir biçimde depolanmasında da kullanılabilir. Zeolitler dışında bu amaçla kullanılma potansiyeli olan maddelerin verimlerinin düşük olması ve pahalı olmaları, zeolitlerin bu alandaki önemini daha da arttırmaktadır.

2.5.1.4. Doğal Zeolitlerin Katalizör Özellikleri

Doğal zeolitler, son yıllarda bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaya başlanılmıştır. Doğal zeolitler katalizör olarak kimya sanayiinde kullanılmaktadır. Bu zeolitler olduğu gibi ve/veya modifikasyonla özelliklerinin geliştirilmesi şeklinde de kullanılmaktadırlar.

2.6. DÜNYADA ve TÜRKİYE'DE DURUM

2.6.1 Dünya'da Mevcut Zeolit Rezervleri

Dünya'da zeolit oluşumları 1950'li yıllardan sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen kıtaların tümünde yaygın olduğu görülmüştür. Dünya zeolit oluşumları Tablo 2.3'te verilmiştir. Dünyada en önemli rezervlere sahip ve üretici ülke

niteliğinde Küba, eski SSCB, A.B.D., Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan görülmektedir (DPT Raporu, 1996 ve Baysal, 1986).

Tablo 2.3. Dünyada zeolit oluşumları (DPT, 1996).

Ülke	Türü	Ülke	Türü	Ülke	Türü
Belçika	Lamontit	Iran	Klinoptilolit	Angola	Klinoptilolit
Bulgaristan	Klinoptilolit, Mordenit Analsim, Natrolit	İsrail	Klinoptilolit	Jotswana	Klinoptilolit
Çekoslovakya	Klinoptilolit	Pakistan	Analsim	Kongo	Analsim
Danimarka	Klinoptilolit	Avusturalya	Klinoptilolit Analsim	Asin	Holandit
Finlandiya	Lamontit	Çin	Klinoptilolit	Kenya	Filipsit Erionit
Fransa	Klinoptilolit	Formoza	Klinoptilolit Lamontit Analsim	Afrika	Analsim Mordenit Klinoptilolit
Almanya	Şabazit	Japonya	Klinoptilolit Mordenit Analsim Lamontit	G.Afrika	Klinoptilolit Analsim
İngiltere	Analsim Klinoptilolit	Kore	Klinoptilolit	Tanzanya	Erionit Filipsit Klinoptilolit
Macaristan	Lamontit Klinoptilolit Mordenit	Yeni Zelanda	Analsim Klinoptilolit Mordenit Lamontit Erionit	Guatemala	Klinoptilolit
İtalya	Şabazit Filipsit Analsim	Okyanusya	Lamontit Klinoptilolit	Meksika	Klinoptilolit Mordenit Analsim Erionit Filipsit
Polonya	Klinoptilolit	Arjantin	Klinoptilolit Analsim	Panama	Klinoptilolit
Romanya	Klinoptilolit	Şili	Klinoptilolit	Batı Hint Adaları	Lamontit Klinoptilolit
Eski Rusya	Klinoptilolit Mordenit Şabazit Analsim Lamontit	ABD	Klinoptilolit Şabazit Erionit Mordenit	Antartika	Lamontit Filipsit
İspanya	Klinoptilolit Mordenit	Kanada	Lamontit Klinoptilolit	Küba	Klinoptilolit Mordenit
İsviçre	Klinoptilolit	Yugoslavya	Klinoptilolit Analsim Mordenit Erionit		

2.6.2. Türkiye'deki Zeolit Rezervleri

Ülkemiz doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına rağmen, ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volcano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır. Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tuf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv olduğu tahmin edilmektedir (Ataman, 1976). Gördes, Bigadiç, Emet, Kırka ve Karamürsel gibi bazı bölgeler için gerek zeolitli zonlar gerekse kayaç içerisindeki zeolit oranları ile ilgili yapılan ayrıntılı çalışmalar milyarlarca ton zeolitli tuf rezervini ortaya koymuştur. Özellikle Gördes ve Bigadiç'de kayaç içerisindeki zeolit oranı ortalama % 80 civarındadır (Esenli, Göktekin, 1999). Türkiye'deki doğal zeolitler, mineral türleri ile birlikte Tablo 2.4' te verilmektedir (Köktürk, 1999).

Türkiye'deki yatakların büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır. Türkiye'de zeolit tüketimi ile ilgili Bigadiç ve Lalapaşa yörelerinde üretilen zeolitik tüfler, taş olarak çimento fabrikalarında kullanılmaktadır. Yapıtaşı ve başka amaçlı zeolit tuf kullanımı henüz Türkiye'de çok azdır. Ülkemizde halen Gördes' deki (Manisa) iki bölgede (Softalar ve Dedetepe) özel sektöre ait iki şirket kısıtlı ölçülerde zeolit madenciliği yapmaktadır.

Tablo 2.4. Yörelere Göre Türkiye'deki Zeolit Minerali Bileşimleri

Yörelere	Mineral Bileşimler
Gördes, Manisa	Holandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit, Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit, Filipsit
MustafaKemalPaşa, Bursa	Holandit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel-Yalova, Yalova	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, Wairakit, Şabazit
Gediz, Kütahya	Analsim, Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya	Klinoptilolit
Urla, İzmir	Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çankırı-Çorum-Şabanözü	Analsim
Kalecik-Ankara	Analsim
Polatlı-Ayaş-Nallıhan-Çayırhan	Analsim
Sandıklı, Afyon	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Yağmurlu, Manisa	Klinoptilolit, Holandit, Kuvarts, Mikroklin, Kalsit
Foça, İzmir	Klinoptilolit, Holandit, Mikroklin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çeşme, İzmir	Klinoptilolit, Holandit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Holandit, Mikroklin, Eriyonit, Mordenit

2.7. KLİNOPTİLOLİTİN YAPISI ve ÖZELLİKLERİ

2.7.1. Klinoptilolit Yapısı

Tortul kayalarda en yaygın bulunan doğal zeolitlerden biri olan klinoptilolit, 1890 yılında Pirsson tarafından ilk olarak tanıtılmıştır. 1932 yılında Schaller, Pirsson'ın verilerinden faydalanan ve yeni optik bulgulara yola çıkarak tabaka halindeki kristal şeklinden dolayı bu minerali mordeniti çağrıştıran **Klinoptilolit** adı ile tanımlamıştır (Mumpton, 1978).

Klinoptilolit doğada yaygın olarak bulunan bir mineraldir. Tablo 2.5' te klinoptilolit ile ilgili bazı özellikler verilmiştir. verilmektedir. Klinoptilolit kapalı, açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen mineral bileşenidir. Kapalı sistemde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camsı bileşenler ile reaksiyona girerek bu minerali oluştururlar. Bu tür sistemlerde klinoptilolit yanısıra alkali feldsparlar, kil mineralleri, camsı malzeme ve analsim de oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularının tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camsı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Volkanik camların yüksek basınç altında dönüşmesi sonucu, deniz dibi birikimlerinde en yaygın biçimde klinoptilolit oluşumlarına rastlanmaktadır.

Tablo 2.5. Klinoptilolit' e Ait Bazı Bilgiler

Kimyası	$(Na, K, Ca)_{2-3} Al_3(Al, Si)_2 Si_{13} O_{36} 12H_2O$ Hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum aluminosilikat
Sınıfı	Silikatlar
Alt sınıfı	Tekno silikat
Grubu	Zeolit (Höländit)
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık Geçirgenliği	Saydam, yarı saydam
Kristal sistemi	Monoklinik 2/m
Sertliği	3.5 – 4 (yüzeyde daha yumuşak)
Özgül ağırlığı	2.2 (çok hafif)
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma
Birlikte olduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit, hektorit, kuvars apofilit, opal, kil, pirit, halit, mordenit, hoylandit, şabazit, analsim, erionit, terrerit, filipsit ve çeşitli borat mineralleri

Klinoptilolit, Hoylandit ile eş kristal yapıdadır. Fakat dehidrasyona karşı kararlılığı, H₂O ve O₂'i hemen adsorplaması, Si/Al oranının yüksekliği, değişebilen kation içeriği ve havada termal kararlılığını 700 °C ye kadar korumasıyla Hoylandit'ten farklılıklar göstermektedir. Klinoptilolit morfolojik olarak lamelar yapıya sahip yedinci grup zeolitlerindendir. Klinoptilolit mineralinin yapısındaki Si/Al oranı ve içerdiği kation çeşitleri, mineralin çıkarıldığı bölgelere, hatta aynı bölgedeki yörelere göre farklılık göstermektedir.

2.7.2. Klinoptilolitin Özellikleri

Yeryüzünde çeşitli bölgelerde en bol bulunan, bilinen zeolit türlerinden biri olan klinoptilolit, Brogg sınıfına göre C grubunda, yani lamel yapıli zeolitler sınıfında gösterilen yüksek silika içerikli bir mineraldir. İkincil Yapı Birimine (SBU) göre 7. grupta yer almaktadır. Tipik birim hücre formülü genel olarak,



şeklinde verilmektedir. Fakat, oluştuğu ortamın özelliklerine bağıli olarak çok farklı kation içeriklerine sahip olabilir. iskelet yapı yoğunluğu genelde 1.71 g/cm³, boşluk oranı %34 olarak verilmektedir. Yüksek silikaalümina oranı sayesinde asitler ve ısıya dayanıklılığı yüksektir. ve bu özelliğı sayesinde değışik kullanım amaçları doğrultusunda farklı modifikasyon yöntemlerine açıktır. Genellikle 973°K'de kristal yapısını koruyabilmektedir. Özgün yapısı ile ilgili verilenlerin fazla olmaması nedeni ile diğeri zeolitlerden ayrı ele alınır. Yapısal olarak iki boyutlu ağı örgüsü yapısına sahip olan ve en fazla ticari kullanım değeri bulunan mordenite benzer. Silika-alümina mol oranı çoğunlukla 9-12 arasındadır.

2.7.3. Bigadiç Klinoptiloliti ve Özellikleri

Ekonomik olarak değeriendirilebilir bir kaynak olarak görülen tek zeolit klinoptilolittir. Bu mineral oldukça saf ve bol miktarlarda Ege Bölgesinde bulunmuştur. Türkiye'de bulunan klinoptilolit mineralinin esas itibari ile kalsiyum ve potasyum içerikli olduğu Ataman tarafından belirlenmektedir. Bu durum genellikle klinoptilolit yakın bir yapıda olan ve klinoptilolit aynı ikincil yapı birimine

sahip doğal zeolit olan hoylanditi çağrıştırmaktaysa da aynı araştırmacı tarafından yapılan ısı dayanıklılık testi ile Ege Bölgesi zeolit oluşumlarının klinoptilolit olduğu kesinlik kazanmıştır. Bigadiç bölgesindeki zeolitlerin de ısı kararlılıklarının klinoptilolit uyduğu belirlenmiştir. Ege bölgesinde özellikle Şaphane, Gediz, Emet, Gördes ve Bigadiç bölgesinde varlıkları saptanmış olan klinoptilolitik oluşumların; kaba rezerv hesaplarıyla yaklaşık 50 milyon ton civarında olduğu belirlenmiştir.

Bigadiç yöresinin Neojen formasyonları ile ilgili ayrıntılı çalışmalar borat yataklarının ortaya çıkarılması ile başlamış olup zeolit oluşumları ile ilgili ilk bilgiler 1977 yılında Ataman tarafından verilmiştir. 300 km² 'den daha büyük bir alana yayılmış olan ve 2 milyar ton rezerv olduğu tahmin edilen Balıkesir-Bigadiç zeolit yatağı yüksek klinoptilolit içeriği ile Türkiye'nin en önemli klinoptilolit kaynağı durumundadır. Bigadiç'te iki borat katmanı arasında bulunan klinoptilolitçe zengin yer yer 250 m kalınlığa ulaşan zeolit oluşumları, danecik boyutu farklılaşması göstermektedir. Bu bölgedeki volkanosedimenter tabakada üstte ince taneli camsı toz tuf ve altta kaba taneli camsı kil tuf bulunur. İnce taneli tufün kalınlığı 45-140 m 'ye ulaşırken kaba taneli tuf tabakasının kalınlığı 110-220 m aralığında değişmektedir (Göktekin, 1989; Sirkecioğlu, *et all.*, 1990; Şenatalar, *et all.*, 1992).

Bigadiç bölgesinden alınan zeolit örneklerinde yapılan analizler sonucunda, ince taneli tüflerin kalsiyum açısından, kaba taneli tüflerin ise potasyum açısından zengin olduğu belirlenmiştir. Katyon içeriklerindeki bu farklılık zeolitlerin ısı kararlılığında da kendini göstermektedir. İnce taneli tüfler 550 °C 'ye kadar kristal yapılarını korurken, 700 °C sıcaklıkta kristal yapıda bozulmalar saptanmıştır. Buna karşın kaba taneli tüflerin kristal yapılarını 700°C sıcaklıkta dahi korudukları belirlenmiştir (Göktekin, 1989; Sirkecioğlu, *et all* 1990; Sirkecioğlu, *et all* 1993). Bigadiç klinoptilolitinin kimyasal bileşimi Tablo 2.6'da gösterilmiştir. Zeolitin Si/Al oranı yaklaşık 5' tir ve kalsiyum, potasyum, magnezyum ve sodyum gibi iyonları içermektedir. Bu zeolit örneklerinin teorik iyon değiştirme kapasitesi 2.57 meq/g' dir.

Bigadiç klinoptilolitinin toplam amonyak değişim kapasitesi 1.57 meq/g Cs için iyon değişim kapasitesi 2.3 meq/g olarak tespit edilmiştir. Bigadiç klinoptilolitinin Zn⁺ ve Hg⁺² değişim kapasitesinin çok sınırlı olduğu görülmüştür. Pb ve Cu değişim kapasiteleri sırasıyla 0.703 meq/g ve 0.683 meq/g olarak

saptanmıştır. Zeolit numunelerinin kaba yoğunluğu ortalama 1.3 gr/cm^3 , gözenekliliği % 34 dolayında, gözenek büyüklüğü dağılımı 10 - 100.000 nm aralığında ve numunelerin iç yüzey alanı $7\text{-}27 \text{ m}^2/\text{g}$ civarında olarak belirlenmiştir (Göktekin, 1989).

Tablo 2.6. Bigadiç Yöresine Ait Klinoptilolit Kimyasal Bileşimi

Oksitler	% Ağırlık	Değişebilir Katyonlar	Meq katyon / Klinoptilolite
SiO ₂	63.98	-	-
Al ₂ O ₃	12.84	-	-
Fe ₂ O ₃	0.62	-	-
MgO	1.17	Mg	0.58
CaO	3.46	Ca	1.23
Na ₂ O	0.45	Na	0.14
K ₂ O	2.90	K	0.617
MnO	-	-	-
TiO ₂	0.03	-	-
H ₂ O	15.37	-	-
Toplam	100.82	Toplam	2.57

Bigadiç zeolitinin ağır metallerden kurşun, bakır ve krom tutma kapasitelerinin sırasıyla 0.70meq/g, 0.42 meq/g ve 0.17 meq/g olduğu Çelenli ve arkadaşlarının (1994) çalışmaları ile saptanmıştır. Atıksulardan bu ağır metallerin gideriminin Bigadiç klinoptilolitinin kullanımı ile mümkün olacağı belirlenmiştir.

3. ATIKSULARDAKİ KURŞUN KİRLİLİĞİ ve ARITIMI

3.1. Atıksulardaki Kurşun Konsantrasyonları

Kurşun; sanayide çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Özellikle petrol endüstrisi ile akümülatörlerin, bataryaların, pigmentlerin, kurşunlanmış camların, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır.

Petrol rafinasyonunda kullanılan kurşun (sodyum plumbite olarak) genellikle kurşunun geri kazanılabildiği kurşun çamuru oluşturur. Kurşun ayrıca bir çok kaplama atıklarında da bulunur. Kurşun; civata somunları, civatalar, rulmanlar ve akümülatör batarya parçalarının üzerine bir koruyucu tabaka şeklinde kaplanır. Kaplama banyolarında florosilikat ve floroborat çok sıkça kullanılırlar. Kaplama işlemi durulama atıksularındaki kurşun konsantrasyonunun 98 mg/l'den daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Pinkerton, 1962; Patterson, 1985). Makine parçalarının kaplandığı bir tesisteki atık sularındaki kurşun içeriğinin 2-140 mg/l arasında değiştiği ifade edilmiştir (Patterson, 1985). Ayrıca kirlenmiş kaplama banyosu atıksularında, yani atılacak atıksularda yüksek konsantrasyonlarda kurşun bulunmaktadır.

Batarya üretiminde meydana gelen atıksularda en yüksek kurşun konsantrasyonları plaka hazırlama bölümünden kaynaklanmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş kurşun bulunduran bu suyun pH'sı, 3'ün altındadır. Eski bataryalardan kurşun geri kazanımı yapan ikincil bir kurşun-batarya tesisinden kaynaklanan atıksularda 11.7 mg/l kurşun olduğu belirtilmiştir (Mezey, 1979; Patterson, 1985).

Kurşun nitratın veya asetatın sodyum kromat (Na_2CrO_4) veya sodyum dikromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ile reaksiyonu sonucu boya pigmenti olarak kullanılan kromat sarısı pigmentler oluşmaktadır. Kromat sarısı pigmentler çok fazla kullanılan pigmentlerdir. Diğer taraftan kurşun sülfat (PbSO_4), kromat ve molibdat içeren molibdat-kromat oranj pigmenti daha az kullanılmaktadır. Kromat-sarısı pigmenti üretiminde atıksuyun kurşun seviyesi 0.2-172 mg/l arasında değişmektedir

(Patterson, 1985). Molibdat kromat-oranj pigment üretiminde atık kurşun içeriğinin 843 mg/l olduğu görülmüştür. Buradaki kurşun çözünmeyen kurşun formundadır.

Cam üretiminde seyreltik asit çözeltileri ile cam üretim malzemesi karışımının çözünmesi sonucu asidik atıksularda kurşun ve flor bulunmakta olup, kurşun konsantrasyonunun 400 mg/l olduğu belirtilmiştir (Rohrer, 1971).

Bir çok kurşun atığında kurşun inorganik formdadır. Diğer taraftan tetraetil kurşun atıksularında önemli derecede organik kurşun bileşikleri bulunmaktadır. Bu kurşun bileşikleri inorganik kurşunu gidermek için gerekli çöktürme işlemlerinden hiçbiri ile giderilememektedir.

Diğer kurşun içeren atıksuların kaynakları çelik üretimi, klor üretim işlemleri ve lastik hortum üretim işlemleridir. Tablo 3.1.'de endüstriyel atıksulardaki kurşun seviyeleri verilmiştir (USEPA, 1974, Patterson, 1985).

3.2. Kurşun Arıtım Teknolojileri

Atıksulardaki çözünür kurşun iyonunu alum, Fe^{2+} - Fe^{3+} gibi maddelerle kimyasal çöktürme, sülfat koagülasyonu, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi arıtım yöntemleriyle atıksulardan giderilir ve geri kazanılabilir.

3.2.1. Kimyasal Çöktürme

Atıksulardaki kurşun, genellikle kurşun karbonat ($PbCO_3$) veya kurşun hidroksit $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülerek giderilir. Kimyasal çöktürme işlemi; atıksuda bulunan karbonat miktarı ve ya ilave edilecek karbonat miktarı ve atıksuyun pH'sına bağlıdır. Kurşun içeren atıksular genellikle asidik karakterde olduklarından karbonat konsantrasyonları oldukça düşüktür. Bundan dolayı atık sulara eğer dışardan karbonat ilave edilmezse kurşun iyonu $Pb(OH)_2$ şeklinde çökecektir. Oluşan çamurun susuzlaştırılmasına ait özellikler ve istenen çökelmenin sağlanması açısından $PbCO_3$ ' in çöktürülmesi $Pb(OH)_2$ ' den daha iyidir. $pH=7$ civarında $PbCO_3$ genellikle $Pb(OH)_2$ ' e göre daha az çözünürdür. Kurşunun kurşun karbonat şeklinde çöktürülmesi için gerekli karbonat konsantrasyonu (optimum) 200 mg/l $CaCO_3$

olduğu belirtilmiştir (Naylor and Dague, 1975).

Tablo 3.1.Endüstriyel Atıksulardaki Kurşun Seviyeleri (Patterson, 1985)

Endüstri	Konsantrasyon, (mg/l)
Batarya üretimi	11,7
Partikül kurşun	0.4-66.5
Çözünür kurşun	0.5-25
Kaplama	0-140
Kaplama asitle temizleme sıvıları	10
Televizyon tüpü üretimi	380-400
Baskılı devre bord üretimi	1.65
Cam üretimi	0.43-100
Porselen emayeleme	2.9
Klor-alkali tesisi	1.160
Maden proses suyu	0.018-0.098
Cephane tesisi	6.5
Organik tetraetil kurşun üretimi	126.7-144.8
İnorganik tetraetil kurşun üretimi	66.1-84.9
Kullanılmış mürekkep	94
Boya ve mürekkep formulasyonu	1-200
Boya üretimi	1.1-10
Pigment üretimi	0.2-843
Tekstil boyama	8.4
Çelik üretimi (vakumla gaz giderim prosesi)	0.47-1.39
Lastik hortum üretimi (kurşun kaplama prosesi)	63
Dökümhaneler	7.7-170
Piston halka üretimi	94.6

Aşırı miktarda karbonat ilavesi ve ya pH'ın 9'un üzerine çıkmasıyla arıtımda çöktürme verimi azalacaktır. Atıksulardan kurşunun $PbCO_3$ şeklinde çöktürülmesinde optimum pH'nın 7.5-9 arasında olduğu bir çok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir. (Rohrer, 1975; Naylor and Dague, 1975; Hem and Durum, 1973; Day et al, 1974; Patterson et al, 1977).

Kurşunun; $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülmesinde optimum çökeltme pH değeri üzerinde literatürde farklı görüşler mevcuttur. Bir çalışmada Pb^{2+} 'nin $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülmesinde optimum pH=6 olduğu (Dean et al, 1972), diğer bir çalışmada ise optimum pH=6-7 arasında olduğu (Patterson,1985) ileri sürülmüştür.

Bir metal kaplama işleminden oluşan kurşun atıklarının etkili bir şekilde gideriminin pH=8.7-9.3 arasında gerçekleştiği, hatta yüksek pH'larda (pH=10'un üzerinde) daha iyi giderimin olduğu görülmüştür (Nilson, 1971).

Tesis verileri ve teorik çözünürlük hesaplamalarının ikisinde en etkili $Pb(OH)_2$ çökmesinin pH=10 civarında meydana geldiğini göstermektedir (Hem and Durum, 1973; Day *et al*, 1974).

Bu pH aralığında çıkış kurşun konsantrasyonunun 0.01-0.03 mg/l arasında değiştiği ifade edilmiştir. $Pb(OH)_2$ 'in optimum çökme pH değerinin sınırlı olduğu gözlenmiştir. Daha büyük pH değerlerinde ise $Pb(OH)_2$ 'in oluşum veriminin hızlı bir şekilde azaldığı deneysel olarak saptanmıştır. Ayrıca çökelti çamurlarından kurşunun geri kazanılabileceği ifade edilmiştir (Patterson, 1985).

Çoğu çöktürme proseslerinde kurşun gideriminde iki faktör etkilidir. Bunlar; kurşunun çözünürlüğü ve çöktürülen kurşunun filtrasyon işlemi uygulanmadan çökebilirliğidir.

Çözünmüş kurşunun dolomit ile (Na_2CO_3 $MgCO_3$) kurşun karbonat şeklinde çöktürülebileceği belirtilmiştir (Voznesenskic *et al*, 1940). Kurşun içeren atıksu kalsine edilmiş dolomit yatak boyunca prosesde filtre edilmiş, reaksiyona giren kurşunun çökeldiği görülmüştür. Dolomit filtreler; proseste oluşan $PbCO_3$ 'in giderimi için su ile geri yıkanarak rejenere edilmiştir. Dolamitteki magnezyum iyonunun ortaya çıkması sonucu bir dereceye kadar kompleksleşmeyle $PbCC_3$ çökmektedir. Yapılan bir çalışmada $CaCO_3$ eş değeri olarak ifade edilen 150 mg/l magnezyum seviyesinde $Pb(OH)_2$ çöktürmesiyle girişimin az olduğu görülmüştür (Naylor and Dague, 1975).

Bir kurşun madeni atıksularının arıtımından elde edilen verilere göre çok düşük kurşun konsantrasyonlarında dolomit ile kurşun arasındaki reaksiyon sonucu kurşunun $PbCO_3$ şeklinde çökeldiği görülmüştür (Wixson *et all*, 1969; Jennett and Wixson, 1971; Bolter *et all*, 1972).

Kurşun gideriminde Na_3PO_4 'ün kullanılarak kurşunun $Pb_3(PO_4)_2$ şeklinde çöktürülerek giderilebileceği ifade edilmiştir (Crandall and Rodenberg, 1974; Rohrer, 1971). Kurşun fosfatın çözünürlüğünü arıtım pH'sı ve fosfat dozajı

belirlemektedir. Genellikle bütün arıtma şartlarında pH'nın 7'nin üzerinde olması ve 3.7 lb Na_3PO_4 / lb kursun olacak şekilde sodyum fosfat ilavesi yapılması gerektiği belirtilmiştir. pH=7.2-7.4'de Na_3PO_4 ile bir batarya atıksuyunun arıtımında toplam kurşunun 0.2-0.6 mg/l ve çözünür kurşunun ise 0.1 mg/l olduğu görülmüştür (Crandall and Rondenberg, 1974, Rohrer, 1971).

3.2.2. Koagülasyonla Kurşun Giderimi

Atıksulardaki çözünür kurşun iyonunu alum, Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyonu ile etkili bir şekilde arıtılabilmektedir. İnorganik kurşun atıksuları Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyonu ile etkili bir şekilde arıtılarak çöktürme ile katı kurşun ve kurşun oksit şeklinde tutularak geri kazanılabilmektedir.

Bir tetraetil kurşun tesisi atıksuyu arıtımı incelenmiş, çözeltide inorganik kurşun tuzlarının kolloidal olarak ve organik kurşun tuzlarının olduğu ve alkali olan bir çıkış atıksuyunun olduğu ifade edilmiştir (Patterson, 1985). pH 8-9 arasında ayarlanmış ve kireç ilavesi ile inorganik kurşun çökeltmiştir. Çökelmeye yardımcı olarak koagülant maddesi demir sülfat kullanılmıştır. Arıtma çıkışına sedimentasyon tankı ilave edilmiştir. Sedimentasyon tankından alınan kurşun çamuru bir filtrede susuzlaştırılmış ve bir kurşun cüruf rafinerasyonu ile geri kazanılmıştır.

Bir tetraetil kurşun üretim prosesi inorganik ve organik kurşun içeren atıksularının bulunduğu iki kategoride ele alınmıştır (Nozaki and Hatotani, 1967). İnorganik kurşun atıksuları (66.1 mg/l) Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyonu ile etkili bir şekilde arıtılarak çöktürme ile katı kurşun ve kurşun oksit şeklinde tutularak geri kazanılmıştır. 13.3 mg/l ve 84.9 mg/l konsantrasyonlarda organik ve inorganik kurşun içeren atıksuların birlikte arıtımının etkili olmadığı belirtilmiştir. Kesikli ölçekte bir arıtım prosesinde organik kurşun çıkışı değerlendirilmiş ve organik kurşun bileşiklerinin kuvvetli bir katyon değiştirici reçine ile etkili bir şekilde giderildiği görülmüştür. 126.7-144.8 mg/l aralığındaki organik kurşunun 0.020-0.53 mg/l'ye kadar giderilebildiği rapor edilmiştir. İyon değiştirici reçine üzerine adsorplanan organik kursun bileşiklerinin kostik soda ile rejenerasyonu rejeneratın 45 dakika 95 °C'de klor gazının enjekte edildiği bir reaktörde toplanarak gerçekleştirilmiştir. Organik kurşun bileşikleri tamamen inorganik kurşun

bileşiklerine dönüştürülmüş ve arıtma tesisi çıkışında toplam kurşun 1 mg/l' nin altına düşürülmüştür. Bu işlemi takiben organik kurşun giderimi gerçekleştirilmiştir (Nozaki and Hatotani, 1967).

Bir tetraetil tesisi kurşunlu atıksularının arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada inorganik kurşunlu atıksuların benzer arıtım etkileri ifade edilmiştir (Robb, 1961). Üretim prosesi çıkışındaki kurşun konsantrasyonu 45 mg/l olup; FeSO_4 ilavesiyle pH=10.4-10.8'de çöktirmeyle 1,7 mg/l' ye düşürülmüştür. Kurşun çamurundan kurşun; ekstrakte edilerek geri kazanılmış ve geriye döngüsü sağlanmıştır. Atıksu arıtma tesisi yatırım maliyeti toplam tesis maliyetinin %4.2'ni teşkil etmektedir. Atıksu arıtımında kurşun gideriminin yanısıra, çökebilir katı ve klor kontrolü yapılmıştır.

pH=6.8 - 7 de alum koagülasyonunda kurşun 17 den 1.3 mg/l' ye düşürülmüştür. Alum ile yapılan diğer bir çalışmada alum doajının artması ile kurşun gideriminin arttığı ifade edilmiştir. 50 mg/l alumda çıkış kurşun konsantrasyonu 1.3 mg/l iken, 200 mg/l' de ise 0.7 mg/l olmuştur (Naylor and Dague, 1975).

3.2.3. İyon Değişimi ile Kurşun Giderimi

Organik ve inorganik kurşunun iyon değişimiyle etkili bir şekilde arıtıldığı ifade edilmiştir (Shannon, 1967; Nozaki and Hatotani, 1967; Liebig *et al*, 1943) Cephane endüstrisi atıklarının arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada, kurşun çöktürme ile 6.5 mg/l' den 0.1 mg/l' ye düşürülmüştür. Fosforik asit tipi bir reçine ile çıkış pH'sı 5-5.2 olan iyon değişim sistemiyle arıtımda çıkış kurşun konsantrasyonu 0.01 mg/L'ye indirgenmiştir (Shanon, 1967). Diğer bir çalışmada, çıkış kurşun konsantrasyonu 0.002 mg/l olmuştur (Liebig, 1943). Kuvvetli bir katyon değiştirici reçine ile organik kurşunun 100 mg/l' den 0.5 mg/l'ye düşürüldüğü rapor edilmiştir (Nozaki and Hatotani, 1967).

3.2.4. Diğer Prosesler

Aktif karbon ile organik kurşunun başarılı bir şekilde giderilebildiği, bunun

tam ölçekli bir sistemde uygulanması yapılmamıştır (Otto, 1978; Edmondson, 1977). Bir laboratuvar çalışmasında aktif karbon ise 6 mg/l' den, 0.4 mg/l'ye düşürülmüştür (Oho, 1970). Diğer bir çalışmada ise aktif karbon ile organik kurşun giderimi % 58-96 oranında olmuştur (Edmondson, 1977). Kurşun içeren atıksuların arıtımı konusundaki bilgiler Tablo 3.2'de özet olarak verilmiştir. Kireç veya dolomit ile çöktürme sonucu oluşan atık çamurdaki kurşunun geri kazanımında iyon değişimi prosesinin etkili olduğu görülmüştür. Çöktürmeyi takiben çökeltmede arıtım verilerinin tam ölçekli sistemler için % 99 olduğu gözlemlenmiştir. Filtrasyon ile çıkış kurşun seviyeleri daha da düşmektedir. Uzun çökeltme tank kalış, süresi (1 gün ve ya daha büyük) filtre verimlerinin aynı olduğu görülmüştür.

Tablo 3.2. Literatürde Yeralan Kurşun Giderim Prosesleri ve Verimleri

Arıtım Prosesi	Arıtım pH	Kurşun Konsantrasyonu (mg/l)		
		Giriş	Çıkış	% Giderim
İyon değiştirme	5-5.2	0.1	0.01	90
İyon değiştirme *	—	0.055	0.0015	97.3
Kireç + Çöktürme	8.3	126.7-144.8	0.020-0.053	99.9
	7.1	11.7	0.27	97.7
	8.2	0.91	0.19	79.1
	—	1.2	0.15	87.5
	—	30	1	96
	—	6.5	0.1	98.5
Kireç + 8 saat çöktürme	7.7	0.31	0.1	97
Kireç + 30 saat çöktürme	6.8	98	39	40
Kostik (NaOH) + 1 saat çöktürme		—	0.48	—
Kostik (NaOH) + 24 saat çöktürme	5.5	—	1.8	—
NH ₄ OH	7.8	--	0.04	—
Kireç + Fe (SO ₄) ₃ + Filtrasyon*	10	5	23.9	95
Kireç + çöktürme + filtrasyon*	11.50	5	0.25	99.4
	9.5	0.9-4.6	0.029	96
	9.5	0.9-4.6	0.20	99.6
Kostik (NaOH) + soda külü*	9-9.5	5	0.019	82-99
Na ₂ CO ₃ + Filtrasyon*	6.4-8.7	10.20-70	0.11-0.21	83-93
Na ₃ PO ₄ + Filtrasyon*	7.2-7.5	3-5	0.10-0.17	95
Fe ₂ (SO ₄) ₃ + çöktürme + filtrasyon*	6	5	0.01-0.03	99.4
	6	5	0.2-3.6	96.4
FeSO ₄ + çöktürme	10.4-10.8	45	0.2-0.6	96.2

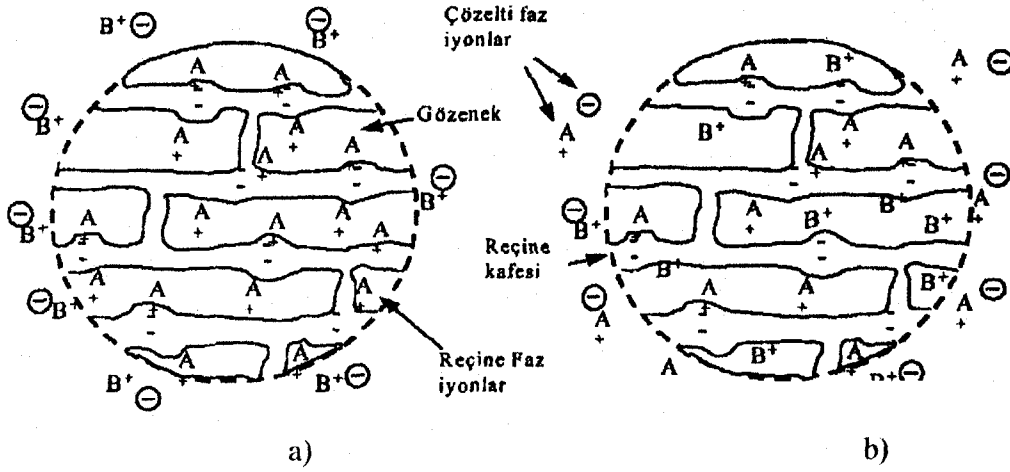
* Pilot tesis sonuçları

4. İYON DEĞİŞİMİ ve İYON DEĞİŞTİRİCİLER

İyon değişimi esasen bir adsorpsiyon prosesidir ve genellikle su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çözeltideki mevcut iyonlar, iyon değiştirici tarafından sorbe edilirler. Özellikle su kaynağında kalsiyum ve magnezyum sertlik iyonlarının giderilmesi, yüzeysel su kaynaklarından demir ve manganez gideriminde ve ayrıca Pb^{2+} , Hg^{+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} gibi ağır metallerin gideriminde kullanılmaktadır.

Bütün bu iyonlar iyon değiştirici katı madde veya reçine tarafından tutulmaktadır. İyon değişimi esnasında meydana gelen reaksiyonlar tersinirdir ve kütle transfer kanunlarına uygun olarak gerçekleşmektedir (Sengupta, 1995; Eckenfelder, 1989; Reynolds, 1982; Benefield *et al.*, 1982). Van der Waals çekim kuvvetleri ile gerçekleşen *fiziksel adsorpsiyon* ve kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşen *kimyasal adsorpsiyondan* farklı olarak *iyon değişimi* elektrostatik güçlerle gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür. Bu olay; malzemenin yüzeyindeki fonksiyonel gruptaki yüklü iyon ile içinde bulunduğu çözeltideki aynı yüklü iyonların elektrostatik kuvvetler ile yer değiştirdiği bir yüzey prosesidir (Weber 1972). İyon değiştirme, çözeltideki bir iyonun katı fazda bulunan diğer bir iyonla yer değiştirme prosesi olarak da tanımlanabilir.

Değişimin meydana geldiği fonksiyonel gruplar katının yüzeyindedir ve değişen iyonların çözeltiden katı faza geçerek katı fazda konsantre olması söz konusu olduğu için iyon değiştirme, yukarıda bahsedilen üç temel adsorpsiyon proseslerinden birisidir (Weber, 1972). Katyon değiştirici bir reçinenin şematik gösterimi Şekil 4.1 de verilmiştir. Burada görüldüğü gibi reçine, fonksiyonel iyonik gruplara bağlanmış moleküler çatıdan ibarettir. Reçineye bu basit iyonik gruplar tarafından verilen yükler, elektronötraliteyi sürdürmek için zıt yüklü karşı iyonlar tarafından dengelenirler. Eğer başlangıç olarak A katyonu içeren reçine, B katyonu içeren bir elektrolit çözeltisinin içerisine konursa, çözeltide ve reçinede bulunan iyonlar arasındaki konsantrasyon farkı nedeniyle A katyonunun çözeltiliye ve B katyonunun reçineye geçişi dengeye ulaşıncaya kadar devam etmektedir.



Şekil 4.1 Katyon değişiricinin şematik görünümü a) B^+ katyonu ile değişim reaksiyonundan önceki başlangıç durumu b) Değişim reaksiyonundan sonraki denge durumu (Weber, 1972)

4.1. İyon Değişiriciler

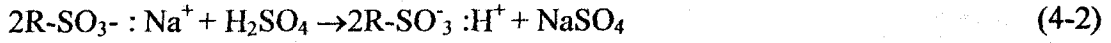
İyon değişirici reçineler; kuvvetli asidik ve zayıf asidik katyon değişiriciler, kuvvetli bazik ve zayıf bazik anyon değişiriciler, organik kökenli iyon değişiriciler ve inorganik kökenli iyon değişiriciler olarak sınıflandırılmaktadır (Benefield et al., 1982).

4.1.1. Kuvvetli Asit Katyon Değişiriciler

Kuvvetli asit reçineler kuvvetli bir asitin (genellikle H_2SO_4 asiti) iyonlaşan fonksiyonel gruplarını içermektedirler. Daha çok H_2SO_4 asitinin iyonlaşması sonucu oluşan sülfonik asit (SO_3H^+) grubuna sahiptirler. Kuvvetli asit reçinelerin esas yapısında polistirenden oluşmaktadır. Sülfonik asit grupları ise doğrudan bu aromatik yapıya bağlanmış şekildedir. Kuvvetli asit katyon değişirici reçineler doğal tuzları ayırmada kullanılabilir. İyon değişim işleminde kullanılan tuzları asite dönüştürürler.

Bu reçineler H_2SO_4 veya HCl asit gibi güçlü asitlerle rejenere edilebilirler. Bu reçinelerin rejenerasyon etkinliği %30-50 arasında değişmektedir (Eckenfelder, 1989; Benefield et al., 1982).





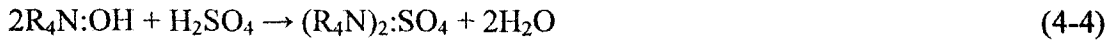
4.1.2. Zayıf Asit Katyon Değiştiriciler

Zayıf asit değiştirici reçineler, fenolik veya karboksil şeklinde bir zayıf asitten türetilmiş fonksiyonel grupları içermektedirler. Zayıf asitlerin elektrolit özelliğinden dolayı pH değerine bağlı olarak karboksilik asit grupları ayrılmaktadır. Ancak bunlar pH=3 ve altındaki değerlerde ayrılmazlar, pH=10 'da ise bu gruplar tamamen ayrılırlar.

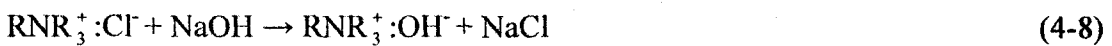
Zayıf asit katyon değiştirici reçineler karbonik asit oluşumuna yol açan alkali sulardan katyonların giderilmesinde kullanılabilir. Nötral tuzların ayrılması için uygun değildirler. Bu reçineler %100 yakın bir rejenerasyon verimine sahiptirler. Kuvvetli bir asit ile rejenere edilebilirler (Eckenfelder, 1989; Benefield et al., 1982).

4.1.3. Kuvvetli Baz Anyon Değiştiriciler

Kuvvetli baz anyon değiştirici reçinelerin eldesinde önce stiren-divinilbenzen reçinesi klorometilendirme reaksiyonuna sokulur. Daha sonra tersiyer aminle muamele edilerek quaterner amonyum tuzları oluşturulur. Bu polimer reçineler NH_4OH gibi hareket ederler ve $[-CH_2H^+R_3Cl^-]$ grupları ihtiva ederler. Sulu çözeltilerdeki SO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- , gibi kuvvetli asit anyonlarını ve HCO_3^- ve SiO_3^{2-} gibi zayıf asit anyonlarını bünyelerinde tutarlar. Hidroksil grupları içeren bu reçineler zayıf ve kuvvetli asitleri nötralleştirirler (Eckenfelder, 1989; Benefield et al., 1982).



Bu reçinelerin rejenerasyonunda NaOH kullanılmaktadır. Bu reçinelerin rejenerasyon etkinliği %30-50 arasındadır.



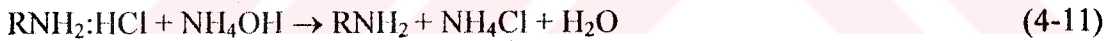
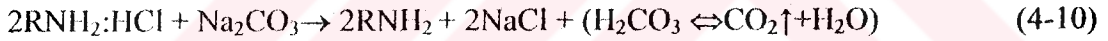
Pahalı reçinelerdir. Genellikle NO_3^- iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar. Kanalizasyon sularının tasfiyesinde kullanıldıklarında, NO_3^- ve PO_4^{3-} iyonlarının %95 'ini uzaklaştırmaktadırlar (Mutluay ve Demirak, 1996).

4.1.4. Zayıf Baz Anyon Değiştiriciler

Zayıf baz reçineler; primer $[-\text{NH}_2]$, sekonder $[\text{NHR}]$, tersiyer $[\text{NR}_2]$ veya bunların karışımı olan amino gruplarını içermektedirler. Bu grupları taşıyan zayıf baz anyon değiştirici reçineler inert olup polar değiştirici(fonksiyonel) grup olarak NH_3 ve NH_4OH gibi davranmaktadırlar. Eldeleri için primer ve sekonder aminler epiklorhidrinle reaksiyona sokulmaktadır. Sulardaki Cl^- ve SO_4^{2-} gibi kuvvetli asit anyonlarını bünyelerinde tutarlar. Kuvvetli asitlerle birleşmeleri tıpkı NH_3 ile HCl arasındaki reaksiyona benzemektedir (Mutluay ve Demirak, 1996; Eckenfelder, 1989; Benefield et al., 1982).



Bu reçineler adsorbladığı asite göre oldukça basit ve ekonomik biçimde NaOH , Na_2CO_3 veya NH_4OH gibi bazlarla rejenere edilebilmektedirler.



Bu reçinelerin rejenerasyon verimliliği %100 e yakındır. Fakat bunlar pH değeri 7 'den küçük olan sulara uygulanmaz.

Bazı durumlarda anyon iyon değiştiriciler, hidrojen iyon değiştirici reçinelerle bir arada kullanılmaktadırlar. Karışık yatak sistemiyle iyon değiştirme adı verilen bu proseste yumuşatılacak su önce bir H^+ katyon değiştiriciden sonra ise bir anyon değiştiriciden geçirilmektedir. Sonuçta adeta saf su gibi son derece yumuşak bir su elde edilmektedir. Kolona alttan su gönderilerek rejenerasyon yapılır. Hafif anyon üstten, ağır katyon altta kalarak iki faz oluşur. Kolonun üstüne NaOH , altına H_2SO_4 gönderilir ve sonra hava verilerek karışım sağlanır. Bu proseste oluşan reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



4.1.5. Organik Kökenli İyon Değiştiriciler

Organik kökenli iyon değiştiriciler sülfone kömür ve reçine kökenli iyon değiştiriciler olmak üzere iki kategoride ele alınabilir. Hidrojen ve sodyum iyon değiştiriciler sülfone kömür kökenli iyon değiştiriciler kategorisine girmektedir. Polar değiştirici grup olarak [$-\text{COOH}$, RSO_3H ve fenolik OH^-] gruplarını içermektedirler. Kömür veya hidrokarbonların H_2SO_4 veya SO_2 ile reaksiyonundan elde edilirler. Bu reçinelerin 1 litresi $\text{pH} = 2-10$ arasında 20-80 g sertlik gidermekte olup orta kapasiteli ve ucuzdurlar. Silikatlı iyon değiştiricilere göre değiştirme kapasiteleri daha yüksektir. Bunlarda yumuşak suya SiO_2 geçişi görülmez. Geniş bir pH aralığında kullanılabilirler.

Hem sodyum ve hidrojen iyon değiştiriciler hemde zayıf ve kuvvetli bazik anyon değiştiriciler reçine kökenli iyon değiştiriciler kategorisine girmektedirler. Stiren-divenilbenzen kopolimerizasyonu ürünleri katyon değiştiriciler olarak kullanılırlar. Bu reçinelerde iyon değiştirici grup karbona bağlı [$-\text{SO}_3\text{H}$] gruplarıdır. Ayrıca fenol polietilen ve stiren reçineleri de bu sınıfa girmektedirler. Litre başına 50-80 g sentetik yapıcı madde giderirler. Kanalizasyon suları ve endüstriyel atıksulardan NH_3 uzaklaştırılmasında kullanılan bu reçinelerin kapasiteleri çok yüksektir. Hem yüksek sıcaklığa hem de serbest kloru büyük direnç gösterirler.

4.1.6. İnorganik İyon Değiştiriciler

İnorganik iyon değiştiriciler doğal ve yapay zeolitler şeklinde ele alınabilir. Doğal zeolitler, doğal silikat mineralleridir. Bileşimleri $x\text{Na}_2\text{O}$, $y\text{Al}_2\text{O}_3$, ZSiO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$ olan bu doğal maddeler önce yıkanıp elenirler. Sonrada yüzeysel erimeye kadar ısıtıldıktan sonra NaOH ile işleme sokulurlar, yüksek direçli ve inertiirler. Gözenekleri az olup kimyasal etkilere dirençlidirler. Değiştirme kapasiteleri az olduğundan kullanımları büyük cihazlar gerektirir. Demir konsantrasyonu yüksek ve sertliği az $\text{pH} = 7-8$ olan sular için uygundurlar. Bu zeolitlerin 1 litresi 7-11 g sertlik giderebilmektedir (Mutluay ve Demirak, 1996). Bu reçineler özellikle başka bir yumuşatma işlemine sokulmuş, bulanıklık ve demir içeren sular için uygundurlar. Çünkü demir ve bulanıklıktan fazla etkilenmezler.

Yapay zeolitler ise, çok gözenekli olup bu iyon değiştiriciler Na_2SiO_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltilerinin birbiriyle karıştırılmasıyla çöktürölerek hazırlanırlar. Az dirençli olup kimyasal etkilere daha az direnç gösterirler. Litre başına $\text{pH} = 5-8$ arasında 20-50 sertlik giderirler. Değişme kapasiteleri yüksek olduğundan sert sular için uygundurlar. Fakat bu suların çözünmüş O_2 ve demir miktarları az olmalıdır. Aksi halde yüzeyleri demir ile kaplanır.

Reçinenin seçiciliğine bağlı olarak iyon değişiminin belli bir iyonun lehine olup olmadığı belirlenmektedir. Genellikle iyon değişimi için reçine seçiciliği iyonik yük ve boyutuna bağlı olarak değişmektedir. İyon seçiciliğinde en önemli etki iyon yüküdür. Sentetik bir iyon değiştirici reçine, çözeltideki yüksek değerlikli iyonları tercih eder. Doğal reçine ise tek değerlikli iyonları birinci sırada tercih eder. Böylece su ve atıksu arıtımında kullanılan reçinenin sentetik ve doğal olma özelliğine ve katyonik veya anyonik olma özelliğine göre iyon tercih sırası oluşmaktadır. Örnek olarak bir sentetik anyon reçine için $\text{PO}_4^{3+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cr}$ tercih sırasını göstermektedir. Benzer şekilde bir sentetik katyon reçine için $\text{Th}^{+4} > \text{Nd}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$ verilebilir (Weber, 1972).

Su gibi polar bir çözücüde, reçinedeki sabit iyonlar hem reçinedeki ve hem de çözeltideki serbest iyonlar kendilerini su molekülleri ile çevrelemek isterler. Bunun sonucunda reçinenin içinde şişme basıncı oluşur ve bu da seçiciliği etkileyen önemli bir faktördür.

Seçicilikte önemli olan diğer bir faktör, iyon değiştirici ve çözeltideki iyonların etkileşimidir. Kural olarak iyon değiştiricinin kendisi, sabit iyonik gruplar ile en kuvvetli ilişkideki iyonları tercih eder. Yapıca benzer gruplar özel bir iyonla kompleks oluşturursa reçine o iyonu tercih eder.

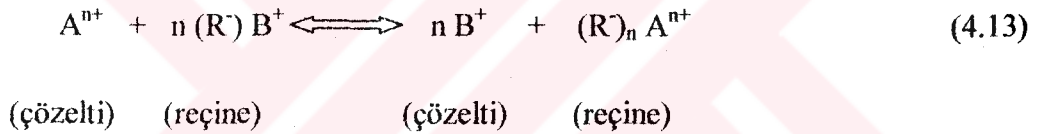
Reçinenin elek özelliği seçicilik üzerinde etkili olan diğer önemli bir faktördür. Reçinenin gözenek yapısı, değişebilir iyonların serbest hareketini önlemeyecek kadar büyük olmalıdır. İyon değişimi olabilmesi için iyonlar reçine içine ve dışına rahatça difüze olabilmelidir. Organik iyonlar ve inorganik kompleksler bir değiştiricinin matrisine girebilmek için çok büyük olabilmektedirler.

4.2. Denge ve Adsorpsiyon İzotermi

Bir katı-sıvı sisteminde çözünmüş halde bulunan belli bir iyonun sıvı ortamdan uzaklaştırılması sırasında çözelti içinde kalan ve katı faz tarafından adsorplanan iyonlar dinamik bir denge içinde bulunmaktadır. Başka bir deyişle dengede çözünen maddenin belirli oranlarda katı ve sıvı faz arasındaki dağılımı söz konusudur. Bu oran iyon konsantrasyonu ve diğer iyonların mevcudiyeti ile yakından ilgilidir.

Çözeltideki iyonlar ve reçine matrisine bağlı iyonlar arasındaki denge değişim reaksiyonu kural olarak tersinir bir reaksiyondur. İyon değişimi reaksiyonunda, sabit reçine matrisine bağlı iyonlar bir iyon için seçicidir. İyon değişimi dengesinin niteliksel tanımı birkaç yoldan yapılabilir, en çok bir kimyasal reaksiyona benzerlik olayına yakınlığı kullanılmaktadır (Weber, 1972).

Değişim basit bir stokiyometrik reaksiyon olarak kabul edilirse o zaman bir katyon değişimi Denklem (3.13)'teki gibi olmaktadır.



Burada (R^-) iyon değiştirici reçineye bağlı sabit fonksiyonel anyon grubunu A ve B iyon değişimindeki iyonları gösterir. Kütle dengesine göre Denklem (4.13) ile tanımlanan reaksiyon için denge ilişkisi Denklem (4.14)'te verilmiştir.

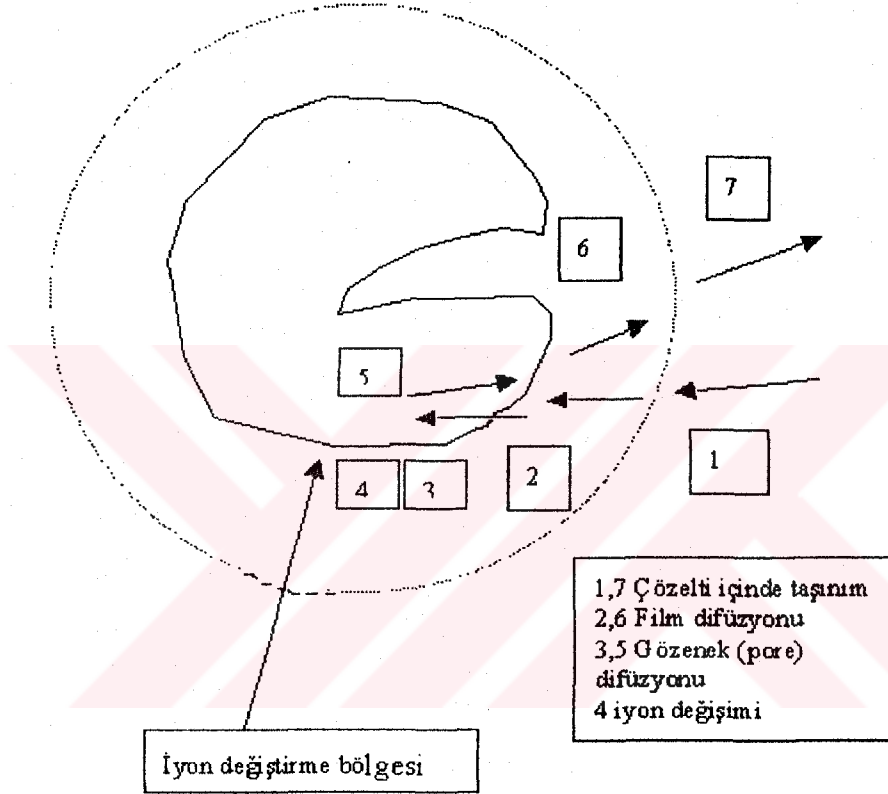
$$K_B^A = \frac{(a_B)^n (a_{RnA})}{(a_A) (a_{RB})^n} \quad (4.14)$$

Burada a_B ve a_A sırasıyla B ve A iyonlarının çözeltideki aktivitesidir. a_{RB} ve a_{RnA} ise iyonların reçinedeki aktivitesidir. Denklem (4.14)'te K_B^A terimi, seçicilik katsayısı, genellikle sabit olmayıp deneysel durumlara bağlı olarak değişmektedir.

İyon değişimi reaksiyonlarında yer alan klasik işlemler, aktif karbon ile çözeltiden madde adsorpsiyonundaki işlemlere çok benzer. Şekil 4.2' de aşağıda belirtilen adımların şematik gösterimi verilmiştir. İyon değişimi hızı;

- Çözeltiden film tabakası yüzeyine değişen iyonların taşınım hızına,
- Film tabakasından katı faz yüzeyine taşınım hızına,

- İyonların değişim bölgelerine olan gözenek taşınım hızına,
- Gerçek değişim işleminin hızına,
- Yüzeyden ayrılan iyonların aktif değişim bölgelerinden film tabakasına doğru gözenek taşınım hızına,
- Yüzeyden ayrılan iyonların film tabakasından çözeltiye taşınım hızına,
- Değişim iyonunun çözeltiye doğru taşınım hızına bağlıdır.



Şekil 4.2. Bir doğal reçine (zeolit) partikülünün, çözelti içindeki kation değişimi adımları. Burada noktalı çizgi, partikül üzerindeki sabit su filmini göstermektedir (Semmens, 1984).

İyon değişimi mekanizmasından farklı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda bu hız kısıtlayıcı adımların ilk dördü söz konusudur. Bu da adsorpsiyon ile iyon değişimi mekanizması arasındaki farkı göstermektedir. Bu adımlardan en yavaş olanı hız kısıtlayıcı adım olmaktadır. Değişim reaksiyonunun denge durumuna yaklaşma hızı, nadiren gerçek değişim işlemine bağlıdır. Tipik su ve atıksu arıtma debisinde işletilen iyi karışımli kesikli bir sistemde ya da bir kolon sisteminde değişim kinetiği genellikle iki hız işleminden biriyle belirlenmektedir. Bu hız işlemlerinin esasını difüzyon oluşturmaktadır. Bunlardan biri iyonların bir film

tabakasından difüzyonu, diğeri de iyonların reçine parçacığının iç gözeneklerinden olan difüzyonudur. İlk işlem genellikle film difüzyonu, diğeri de gözenek difüzyonu olarak bilinmektedir. Ancak kolon sistemlerinde genel olarak film difüzyonu etkilidir. Film difüzyonu ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen iyon değişimi reaksiyonları arasında pratikte ve uygulamada farklar mevcuttur (Weber, 1972).

Debi veya karışım hızı: Film difüzyon işlemleri karışım hızı veya debiye bağlıdır. Debi veya karışım hızı arttıkça değişim hızı artar. Gözenek difüzyonu işlemleri karışım hızı ve debi işlemlerinden etkilenmemektedir.

Reçine parçacık büyüklüğü: Film difüzyonu kontrolündeki işlemler için değişim hızı parçacık büyüklüğüyle, gözenek difüzyonu işlemleri için ise parçacık büyüklüğünün karesi ile ters orantılıdır.

Konsantrasyonu: Film difüzyon işlemleri iyonun çözeltideki düşük konsantrasyonlarında, gözenek difüzyonu ise yüksek konsantrasyonlarında baskın olmaktadır.

Reçinenin gözenek yapısı: Değişim hızında reçinenin yapısının etkisi film difüzyonu işlemlerinden daha çok gözenekli difüzyon işlemleri için geçerlidir.

4.2.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işleminde bir denge söz konusudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltilerden adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki madde konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltilerde kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilir.

Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur. Adsorbsiyon izotermi su ve atıksu arıtımı uygulamalarında yaygın

olarak kirleticilerin adsorpsiyon davranışını tanımlamak için kullanılır. Bir adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğridir. Adsorbsyon izotermi; bir adsorbentin, özellikleri bilinen bir atık sudaki kullanımının ekonomik olup olmayacağını, arıtım verimi ve adsorbent maddenin kirlenme ömrünün ne kadar olacağını anlamak için yapılır. Farklı tipte izoterm modelleri mevcut olup, su ve atıksu arıtımında en fazla Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır. Bu çalışmada Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanmıştır.

4.2.1.1. Langmuir İzotermi

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve aşağıda verilen varsayımlara dayanır. Adsorbant üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge bulunmaktadır. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabaka şeklinde oluşur. Maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin artık hareket etmediği, doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Adsorpsiyon hızı; adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılıdır. Bu izotermde adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur (Langmuir, 1918; Kinniburgh, 1986; Choy *et al.*, 1999).

Adsorbentin toplam yüzeyi S , herhangi bir andaki moleküller tarafından örtülen yüzey kesri Θ ile gösterildiğinde serbest yüzey $(1-\Theta)S$ olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyon ile orantılıdır. Buradan, moleküllerin adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon hızı, serbest yüzey kesri ve adsorplanan madde konsantrasyonuna bağlı olduğu görülür. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir. Eğer, C_e adsorplanan madde konsantrasyonu, k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon orantı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

$$k_a C_e (1-\Theta) S dt = k_d \Theta S dt \quad (4-15)$$

şeklinde bir denklem elde edilir. Burada $K_L = (k_a/k_d)$ şeklinde tanımlanır. Birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı (q_e), örtülen yüzey kesri (Θ) ile orantılıdır.

$$q_e = a_L \Theta = (K_L a_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (4-16)$$

Bu eşitlik Langmuir Adsorpsiyon İzoterm eşitliği olarak bilinir. Langmuir modelini ifade eden bu eşitlik lineerleştirilirse aşağıda verilen eşitlik elde edilir. Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel verilere göre (C_e/q_e) değerlerine karşı C_e değerleri arasında çizilen doğrulardan yararlanarak Langmuir izoterm sabitleri, a_L ve K_L bulunur.

$$q_e = (a_L K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (4-17)$$

$$(C_e/q_e) = [1/a_L K_L + (1/a_L) C_e] \quad (4-18)$$

Bu eşitliklerde; q_e : dengede birim adsorbant ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) olup aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W_R} \quad (4.19)$$

Bu eşitliklerde C_o : Adsorplanan maddenin veya kirleticinin başlangıç konsantrasyonu, (mg/l), m : çözeltideki adsorbentin miktarı, (mg), C_e : çözeltide adsorplanan denge konsantrasyonu (mg/l), V : çözelti hacmi (L), W_R : zeolit miktarı (g), K_L : Heterojen yüzey enerjisini ifade etmekte olup, adsorpsiyon ısısının değişimine bağlıdır ve yüzey örtüsünün bir fonksiyonu olarak değişmektedir (1/mg).

Langmuir adsorpsiyon izoterminde C_e 'nin degerinin çok küçük olması durumunda izoterm eşitliğinde $1 \gg K_L C_e$ olacağından; bu terim ihmal edilebilir. Langmuir izoterm eşitliği: $q_e = a_L K_L C_e$ olacaktır. Bu eşitlik Henry Kanununu ifade eden bir eşitliktir. Langmuir adsorpsiyon eşitliğinde C_e 'nin çok büyük olması halinde ($K_L C_e \gg 1$) ise, $q_e = a_L$ olacaktır.

4.2.1.2 Freundlich İzotermi

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği olup, yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki b enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur,

adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Kinniburgh, 1986; Choy *et al.*, 1999):

$$q_e = K_F C_e^{1/a_F} \quad (4-20)$$

Bu eşitlikte K_F ve a_F Langmuir izoterm sabitleri olup, $a_F > 1$ durumunda K_F aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$K_F \propto R T b (e^{\Delta H/RT})$$

Freundlich eşitliği temel olarak ampiriktir. Fakat veriler tanımlanmalıdır. Veriler genellikle aşağıdaki şekilde yazılır;

$$\log(q_e) = \log(K_F) + a_F \log(C_e) \quad (4-21)$$

K_F sabiti adsorbentın adsorbe etme kapasitesidir. a_F ise adsorpsiyonun kuvvetidir. Sabit C_e ve a_F değerleri için K_F 'nin büyümesi ile q_e kapasitesi artar. K_F ve C_e sabit olduğundan a_F 'in küçülmesi ile adsorpsiyon bağı kuvvetlenir. a_F değeri çok küçüldüğünde kapasite C_e 'den bağımsız olmaya yönelir ve izoterm yatay hale gelir. Sonuçta q_e değeri sabitleşir, izoterm tersinir olmayan hale gelir. a_F değeri büyükse , adsorpsiyon bağı zayıftır, q_e değeri C_e deki küçük değişimlerden etkilenir.

Freundlich izoterminde doğrunun eğimi a_F olur. Doğrunun orijinden uzaklığı ise $C = 1$ için ($\log C = 0$) olacağından $\log(K_F)$ değerini verecektir. Bu uzaklık kabaca tutulma kapasitesini ve eğim de adsorpsiyonun şiddetini gösterir. Orta konsantrasyonlardaki deney verileri ile Langmuir ve Freundlich denklemleri uyumludur. Ancak Freundlich denklemi, Langmuir denkleminde farklı olarak çok düşük konsantrasyonlarda lineer bir adsorpsiyon ifadesine ulaşamaz. çok yüksek konsantrasyonlarda langmuir denklemine benzerlik gösterir. Çünkü yüzey tamamen kaplandığında a_F bir limite yaklaşmak zorundadır.

Langmuir eşitliği adsorpsiyon verilerini Freundlich eşitliği kadar doğru tanımlayamaz. Çünkü deneysel olarak belirlenen a_F ve K_L değerleri tüm konsantrasyonlarda sabit değildir. Adsorbe edici yüzey heterojen olmasına rağmen model geliştirilirken homojen kabul edilmiş ve adsorbe olan moleküller arası etkileşim ihmal edilmiştir. Endüstriyel atıksular için genellikle Langmuir ve

Freundlich izotermi kullanılmaktadır. Bu atıksular Freundlich izotermine daha uygun sonuçlar verir. İzotermilere etki eden önemli adsorbant karakteristikleri, yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey kimyasıdır. Maksimum adsorpsiyon miktarı, adsorplanan madde miktarının ulaşabildiği gözeneklerin içindeki yüzey alanı büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Adsorbe edilecek maddenin sudaki çözünürlüğü değiştikçe adsorplanabilme oranı artar. Molekül boyutu büyüdükçe çözünürlük düşer, adsorbe edilebilirlik artar.

4.2.1.3. Temkin İzotermi

Adsorpsiyon izotermi üzerine dolaylı adsorbent - adsorbat etkileşimlerini göz önüne alan bir izotermidir (Kinniburgh, 1986; Choy *et al.*, 1999). Adsorbent - adsorbat etkileşimlerinden dolayı tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyonu lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e) \quad (4-22)$$

Bu eşitlik lineerleştirilirse ve $(RT)/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (4-23)$$

Bu eşitlikte; R: gaz sabiti (J/mol K), T: sıcaklık (K) ve a_T : Toth sabiti (dm³/g)'dir. Deneysel adsorpsiyon verileri (4.23) eşitliğe göre analiz edilirse, diğer bir ifade ile q_e , $\ln(C_e)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri belirlenir.

4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetikleri sorpsiyon reaksiyonun mekanizmasını ve reaksiyonun türünü tanımladığı için atıksu arıtımında önemlidir. Kinetikler sulu çözeltideki iyonların tutunma hızını ve katı-çözelti arayüzündeki optimum zamanın bulunmasını açıklarlar. Literatürde çeşitli adsorpsiyon sistemleri araştırılmıştır. Ho ve McKay, kirlenmiş atıksuların arıtımında kullanılan sorbentlerin kullanımını açıklamak için uygulanan sorpsiyon kinetik modelleri üzerine bir literatür çalışması yapmıştır. Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan en yaygın kinetik modelleri

aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Periasamy, 1994; Kithome ve arkadaşları, 1998; Ho, 1999):

4.3.1. Lagergren amprik kinetik modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren amprik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir (Periasamy and Namasivayam, 1994). Genel Lagergren eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad} (q_e - q_t) \quad (4.24)$$

Bu eşitlikte, K_{ad} , birinci mertebeden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitidir (1/dak), q_e : dengede adsorplanan kurşun miktarı veya adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g), q_t ise t anında adsorplanan kurşun konsantrasyonudur (mg/g). (4.24) eşitliği sınırlı tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse (4.25) eşitliği elde edilir:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{K_{ad}}{2,303} t \quad (4.25)$$

Bu eşitlikte $\log (q_e - q_t)$ -t (zaman) grafiğe geçirilirse lineer doğrunun eğimi bize K_{ad} katsayısının değerini verecektir.

4.3.2. Elovich kinetik modeli

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır (Low, 1960):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (4-26)$$

Bu eşitlikte; α ve β Elovich model kinetik sabitleridir. Diğer bir ifadeyle; α : başlangıç adsorpsiyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dak}^{-1}$), β ise: desorpsiyon sabitidir (g mg^{-1}) q_t : ise t anında adsorplanan kurşun konsantrasyonudur (mg g^{-1}).

Elovich eşitliği ($\alpha\beta t > t$) kabulü yapılarak basitleştirilmiş (Chien and Clayton; 1980) ve sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t = t$ 'ye ve $q_t = 0$ 'dan $q_t = q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilerek düzenlenmiştir (Sparks, 1986):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4-27)$$

(4.27) eşitliğinde (q_t)- $\ln(t)$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse elde edilen doğru denkleminde Elovich sabitleri α ve β hesaplanır.

4.3.2. Birinci derece kinetik model

Birinci derece kinetik model denge halinde iki faz arasında meydana gelen geri döndürülebilir reaksiyon üzerine kurulmuştur. Birinci derece kinetik model şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = C_A \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 (C_{A0} - C_{A0} X_A) - k_2 (C_{B0} - C_A - C_A X_A) \quad (4.28)$$

Bu eşitlikte; C_B , sorbent üzerindeki çözünmüş madde konsantrasyonu (mg/g), C_A , her hangi bir anda çözeltideki çözünmüş madde miktarı (mg/l), C_{B0} ve C_{A0} , sırasıyla sorbent ve çözeltideki giriş çözünmüş madde konsantrasyonu (mg/l), X_A , çözünmüş maddenin dönüşme fraksiyonu, k_1 ve k_2 ise birinci derece hız sabitleridir.

Denge şartlarında,

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = 0 \text{ ve} \quad (4.29)$$

$$X_{Ae} = \frac{K_C - \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} \right)}{K_C + 1} \quad (4.30)$$

$$K_C = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} = \frac{C_{B0} - C_{A0} X_{Ae}}{C_{A0} - C_{A0} X_{Ae}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (4.31)$$

Burada X_{Ae} , çözünmüş maddenin dengedeki dönüşme fraksiyonu ve K_C , denge sabiti, C_{Be} ve C_{Ae} sırasıyla sorbent ve çözeltideki çözünmüş madde denge konsantrasyonları, k_1 ve k_2 ise denge hız sabitleridir (1/dakika). (4.28), (4.30) ve (4.31) eşitliklerinden elde edilen hız denklemi ise;

$$\frac{dX_A}{dt} = (k_1 + k_2)(X_{Ae} - X_A) \quad (4.32)$$

olarak elde edilir.

Denklem (4.32)'yi birleştirerek ve bu denklemdeki k_2 'yi çekerek aşağıdaki denklemi elde ederiz.

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = k_1\left(1 + \frac{1}{K_C}\right)t \quad (4.33)$$

$$\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = (1 - U_t) \quad (4.34)$$

$U_t = \frac{X_A}{X_{Ae}}$ olarak tanımlanırsa,

$$-\ln(1 - U_t) = k_1\left(1 + \frac{1}{K_C}\right)t \quad (4.35)$$

Hız sabitlerini elde etmek için $-\ln(1 - U_t)$ 'ye karşı zaman (t) grafiği çizilir.

4.3.3. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (4-36)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k t \quad (4-37)$$

Ve bu eşitlik ters çevrilip yeniden düzenlenirse yalancı ikinci mertebeden lineerleştirilmiş eşitlik elde edilir.

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \frac{1}{kq_e} + \frac{1}{q_e}(t) \quad (4-38)$$

Bu eşitlikte; k yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir ($\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$). q_e : dengede adsorplanan kurşun miktarı (mg g^{-1}), q_t : ise t anında adsorplanan kurşun konsantrasyonudur (mg g^{-1}). Bu eşitliğe göre (t/q_t) - t grafiğe geçirilirse k hesaplanır.

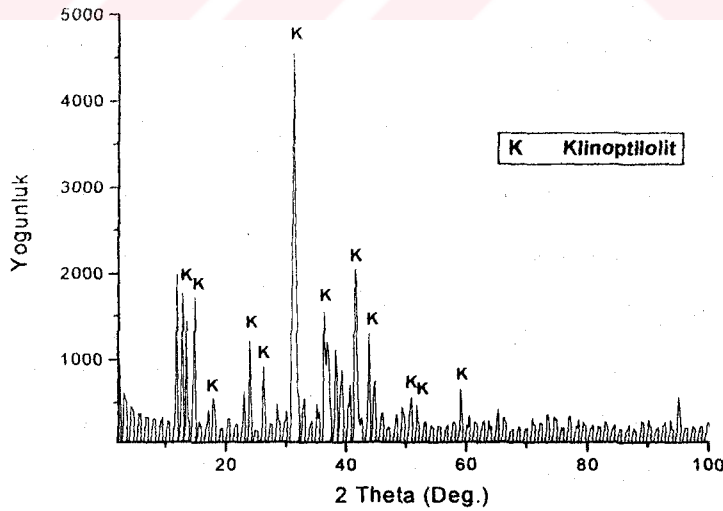


5. MATERİYAL VE METOD

5.1. Klinoptilolit Örnekleri ve Karakteristikleri

Bu çalışmada kurşun iyonlarının iyon değişimi ile giderimini sağlamak için kullanılan zeolit (Klinoptilolit) örnekleri Bigadiç yöresine ait rezervlerden alınmıştır. Doğal zeolit numuneleri parçalanarak elek analizine tabi tutulmuştur. Elek analizi sonunda, 0.315-0.500, 0.500-0.800, 0.800-1.000, 1.000-1.600 mm boyutlarında 4 farklı klinoptilolit numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan klinoptilolit örneklerinde oluşan ince tozların yüzeylerden uzaklaştırılması için, numuneler 250 ml' lik beherlerde berrak saf su elde edilene kadar 1/10' luk katı/sıvı oranlarında saf su ile karıştırılmıştır. Yıkama işleminden sonra zeolit numuneleri oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Bigadiç zeolit mineralinin X-ray (XRD) ölçümleri Rigaku D-max 1000 model XRD cihazı ile ölçülmüş ve Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Şekil 5.1'den görüldüğü gibi zeolit minerali klinoptilolitten oluşmaktadır.



Şekil 5.1. Bigadiç Klinoptiloliti'nin XRD analizi

5.2. Klinoptilolit'in Sodyum ile Şartlandırılması

Zeolit'in iyon değiştirme kapasitesini arttırmak için farklı boyutlardaki doğal zeolit örnekleri ayrı ayrı sodyum formuna dönüştürölmek amacıyla NaCl ile şartlandırılmıştır. Bunun için 50g zeolit örneği alınıp 500 ml 2M NaCl çözeltisinde üç gün boyunca çalkalanmıştır. Şartlandırma işleminden sonra zeolit örnekeleri saf su ile yıkanarak üzerlerindeki klor iyonlarının giderimi sağlanmışır. Daha sonra zeolit numuneleri oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Şartlandırma işlemine tabi tutulan zeolit numuneleri çalkalama işlemi sırasında kırılmalar olabileceği düşünölerek tekrar elek analizine tabi tutularak kullanıma hazır hale getirilmişlerdir.

5.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler

Stok Kurşun Çözeltisi: $Pb(NO_3)_2$ (Merck, %98) kullanılarak 1000 $mgPb^{2+}/l$ çözeltisi günlük hazırlanmış olup; bu çözeltilerden uygun seyreltmeler yapılarak belli konsantrasyonlarda kurşun çözeltileri hazırlanmıştır.

Standart Kurşun Çözeltisi: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (AAS 6000 Model, Perkin Elmer) kurşun analizinde sertifikalı 1000 $mgPb^{2+}/l$ çözeltisi kullanıldı.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: NaOH (Merck, %99.5) kullanılarak 1N NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti pH ayarlamalarında kullanılmışır.

Nitrik Asit Çözeltisi: $H(NO_3)$ (Merck, %99.5) kullanılarak 1N $H(NO_3)$ çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti pH ayarlamalarında kullanılmışır.

5.4. Kesikli Sistemde Kurşun İyonu Giderimi

Kesikli sistemde iyon değiştirme deneyleri sabit sıcaklıkta çalışabilen çalkalayacı (GFL 1068 marka) ile yapılmıştır. Daha önce hazırlanan stok kurşun çözeltisinden 50' şer ml alınarak 100 ml' lik şilifli erlenlere konmuş ve üzerine farklı veya sabit miktarlarda zeolit ilave edilmiştir.

5.5. İyon Değişimi Denge Çalışmaları

Sodyum iyonları (Na^+) içeren klinoptilolit, kurşun iyonları (Pb^{2+}) içeren bir çözeltiye ilave edildiğinde kurşun iyonları sodyum iyonları ile yer değiştirir. Böylece klinoptilolit yüzeyindeki sodyum iyonları ile çözeltideki kurşun iyonları yer değiştirmiş olur. Klinoptilolit ile çözeltideki kurşun iyonları arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabilir.



Bir katı madde (zeolit) bir çözelti ile temas ediyor ve sonuçta bu çözeltideki iyonların konsantrasyonu azalıyorsa iyonlar katı madde veya reçine tarafından adsorplanıyor demektir.

Kesikli iyon değişim denge deneyleri, farklı başlangıç kurşun konsantrasyonlarında (50, 100, 250, 500, 1000, 1750, 2500, 3200 mg/l) deneyler yapılarak zeolit – kurşun arasındaki denge zamanı tespit edilmiştir. Zeolit iyon değişim dengesi tespit edildikten sonra, zeolit miktarı 0.1-1.0 g arasında değiştirilerek kurşun iyonu giderimine bakılmıştır. Daha sonra sırasıyla farklı çalkalama hızı ($\omega = 100, 150, 175$ ve 225 devir/dak.), farklı sıcaklık ($T = 20, 30, 40$ ve 50 °C) ve farklı pH' larda (2,3,4,5,6 ve 7) giderilen kurşun iyonu konsantrasyonları belirlenmiştir. Sıcaklık, çalkalama hızları ve pH deneylerinde 0.5 g zeolit kullanılmış olup; optimum çalkalama hızının tespiti için yapılan deneylerin dışında, çalkalama hızı $\omega = 175$ rpm' de sabit tutulmuştur.

Aynı şekilde sıcaklığın iyon değişim dengesi üzerine etkisi dışında tüm deneylerde $T = 25$ °C sabit tutulmuştur. pH ise iyon değişim dengesi üzerine etkisi dışındaki tüm deneylerde hiç bir ayarlama yapılmadan çözeltinin doğal pH' sı (5.85) uygulanmıştır. Partikül boyutunun etkisi için ise 4 farklı boyutta zeolit kullanılmış olup iyon değişimi için yapılan diğer bütün deneylerde 0.315-0.500 mm çapındaki zeolit kullanılmıştır.

5.6. Çözeltilerde Kurşun Analizi

İyon değişimi deneylerinde yapılan her deney için alınan numunelerde kurşun konsantrasyonu, Grafit Fırın (THGA: Graphite Furnace Transverse Heated Graphite

Atomizer) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS 6000 Model, Perkin Elmer) kullanılarak belirlenmiştir. Sertifikalı 1000 mgPb²⁺/l çözeltisinden 250 µgPb²⁺/l' lik çözelti hazırlanmış ve absorbans değerleri okunmuştur. Dalga boyu (λ) 283.3' de Hollow Katod Kurşun Lambası ile 62.5, 125, 187.5 ve 250 µgPb²⁺/l' lik standart konsantrasyonlara karşı absorbans değerleri okunarak çizilen lineer doğru kullanılarak numunelerdeki bilinmeyen kurşun konsantrasyonları tespit edilmiştir.

5.7. Deneysel Sonuçların Analizi

Elde edilen deneysel verilerin analizinde kullanılan ve düzenlenmiş izoterm eşitlikleri Tablo 5.1' de özet halinde verilmiştir.

Tablo 5.1. Deneysel Verilerin Analizinde Kullanılan Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

İzoterm	Genel İzoterm Eşitliği	Lineerleştirilmiş İzoterm Eşitliği	Sabitler
Langmuir	$q_e = (a_L K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$	$(C_e/q_e) = [1/a_L K_L + (1/a_L) C_e]$	K_L, a_L
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$	K_f, a_f
Temkin	$q_e = (RT/b) \ln(a_T C_e)$	$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e)$	K_T, a_T

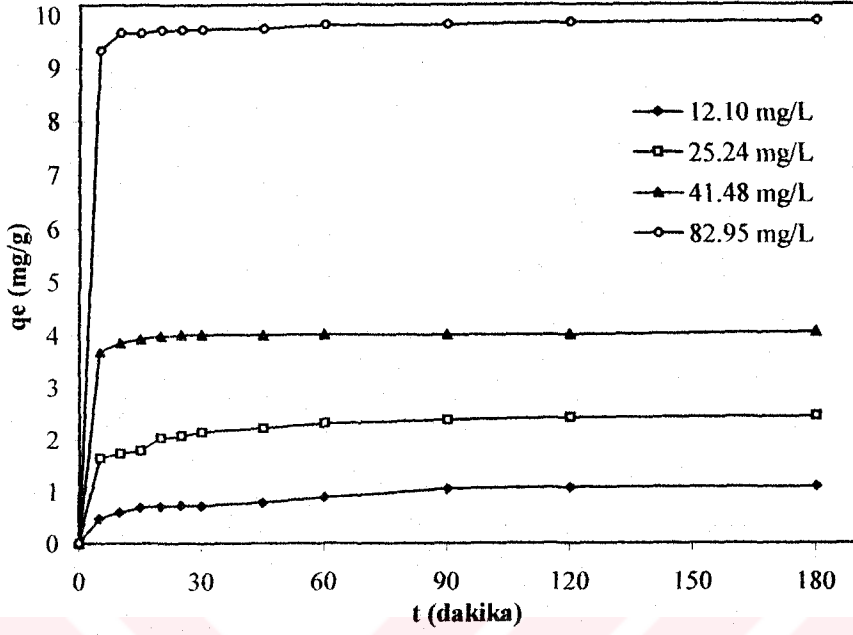
6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Arıtılacak su ve atıksularda bulunan iyonların iyon değıştiricilerle gideriminde iyon değışimi için kullanılan maddenin iyon değıştirme kapasitesinin belirlenmesi önemlidir. Bigadiç yöresinden elde edilen bir zeolit türü olan klinoptilolit ile sulu çözeltilerden kurşun iyonu giderim kapasitesi üzerine değışik şartlarda araştırmalar yapılmıştır. Çözeltilerden kurşun iyonlarının zeolit ile gideriminde iyon değıştirme kapasitesi; iyon değışim reaksiyon süresi, başlangıç kurşun konsantrasyonu, zeolit miktarı ve boyutu, çözelti karıştırma hızı, çözeltinin pH değeri ve sıcaklık gibi fizikokimyasal özelliklere bağılı olacaktır. Aşağıda bu fizikokimyasal parametrelerin kurşun iyonlarının zeolit ile giderimi üzerine etkileri verilmiştir.

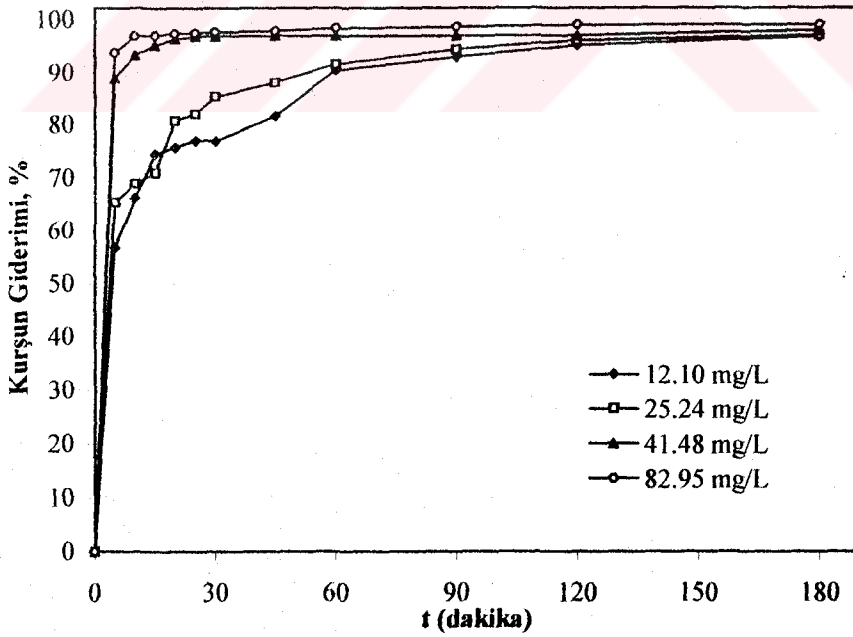
6.1. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonunun Etkisi

Şartlandırılmış zeolit ile sulu çözeltilerden başlangıç kurşun konsantrasyonu (C_0)' na bağılı olarak kurşun iyonu giderimi üzerine temas süresinin etkisi incelenmiştir. Deneyler 100 ml'lik erlenler içine 50 ml kurşun çözeltisi ve 0,5 g zeolit ilave edilerek yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda sıcaklık 20°C, dane çapı=0.315-0.500 mm, pH=5.85 ve karıştırma hızı (w) 175 rpm olarak alınmıştır. Başlangıç kurşun konsantrasyonları 12.1, 25.2, 41.5 ve 82.9 mg Pb^{2+} /L olarak seçilmiştir. Her bir konsantrasyonda temas süresine bağılı olarak iyon değışimi yoluyla oluşan q_e (mg Pb^{2+} /g zeolit) değeri ve yüzde giderim verimleri hesaplanmış ve sırasıyla Şekil 6.1 – Şekil 6.2' de gösterilmiştir.

Şekil 6.1' e göre q_e değeri 12.1 ve 25.2 mg Pb^{2+} /L gibi düşük başlangıç konsantrasyonlarında 120 dakikaya kadar artmakta ve q_e değeri sırasıyla 1.07 ve 2.41 mg Pb^{2+} /g zeolit olmaktadır. 41.5 ve 82.9 mg Pb^{2+} /L başlangıç kurşun konsantrasyonlarında ise 30 dakikalık temas süresi sonunda sulu çözeltideki kurşun iyonu konsantrasyonları dengeye gelmektedir. Bu başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonlarında 30 dakikalık temas süreleri sonunda q_e değeri sırasıyla 4.01 ve 9.73 mg Pb^{2+} /g zeolit olduğu görülmüştür. 180 dakikaya kadar devam eden



Şekil 6.1. Zeolit ile Kurşun İyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonu Etkisi ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.85$, $\omega = 175\text{ rpm}$)



Şekil 6.2. Zeolit ile Kurşun İyonlarının Yüzde (%) Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Kurşun İyonu Konsantrasyonu Etkisi ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.85$, $\omega = 175\text{ rpm}$)

deneysel çalışmalar sonunda her bir başlangıç kurşun konsantrasyonlarında elde edilen qe değerleri sırasıyla 1.09, 2.44, 4.08 ve 9.92 mg Pb²⁺/g zeolit olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlara göre düşük konsantrasyonlar için 120 dakikalık bir temas süresi gerekirken daha yüksek konsantrasyonlarda sistem 30 dakikalık bir temas süresi sonunda dengeye gelmektedir.

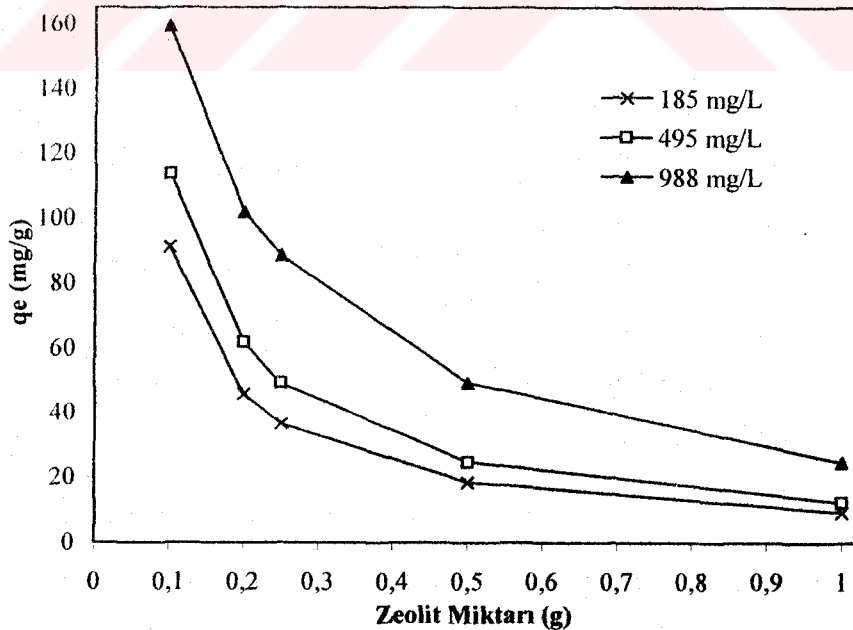
Şekil 6.2' de ise her bir başlangıç kurşun konsantrasyonlarının % giderim verimleri gösterilmiştir. 12.1, 25.24, 41.48 ve 82.95 mg Pb²⁺/ L başlangıç kurşun konsantrasyonlarında temas süresi 180 dakikaya kadar devam ettiğinde kurşun iyonu giderim verimleri sırasıyla 96.6, 96.9, 97.8 ve 98.9 olarak bulunmuştur. Giriş konsantrasyonları 44.25 ve 81.24 mgPb²⁺/ L gibi yüksek olan çözeltilerde ilk 30 dakikada kurşun giderim verimlerinin sırasıyla %96.7 ve %97.5 olduğu görülmüştür. Fakat giriş konsantrasyonları az olan çözeltilerde ise kurşun giderim verimlerinin ancak 120 dakikalık temas süresi sonunda %92.8 ve %94 olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; her bir başlangıç kurşun konsantrasyonlarında çözeltideki kurşun iyonları ile klinoptilolit arasındaki iyon değişiminin çok hızlı olduğu ve sistemin 120 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Kurşun iyonlarının %90' nın giderilmesi için yüksek kurşun konsantrasyonu içeren çözelti lerde 30 dakikalık bir temas süresi yeterli iken bu sürenin düşük kurşun konsantrasyonlu çözelti lerde 120 dakika olduğu görülmüştür. Yüksek konsantrasyonlarda sulu çözelti içerisinde yoğun halde bulunan kurşun iyonlarının zeolit in yüzeyindeki Na^+ iyonları ile daha kolay ve hızlı bir şekilde etkileşime girerek yer değiştirmesi iyon değişimi reaksiyonunun daha hızlı olmasına sebep olmaktadır. Bölüm 2.7.3' te Bigadiç klinoptilolit in kimyasal bileşiminin gösterildiği Tablo 2.6' da klinoptilolit in teorik iyon değiştirme kapasitesi, $q_{\text{max}} = 2.57 \text{ meq/g zeolit}$ ($266.25 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g zeolit}$) olarak belirtilmiştir. Kurşun iyonu giderimi üzerine temas süresi ve başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonunun etkisi için yapılan çalışmalarda kullanılan en yüksek kurşun konsantrasyonu $82.95 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{L}$ ' dir. Bu giriş konsantrasyonunda 180 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen maksimum qe değeri $9.92 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g zeolit}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer klinoptilolit in maksimum iyon değiştirme kapasitesinden çok düşüktür ve dolayısıyla klinoptilolit daha fazla kurşun iyonu tutma eğilimindedir.

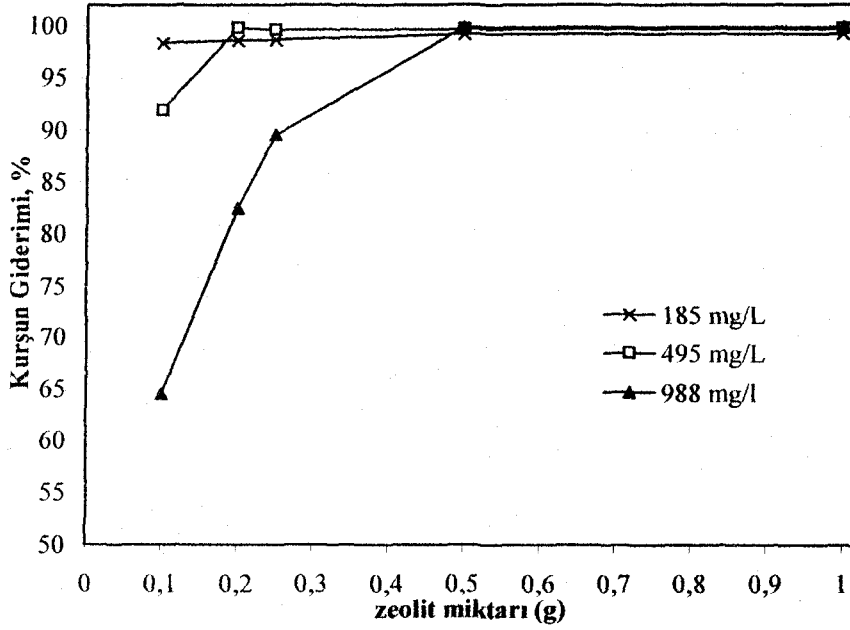
6.2. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Zeolit Miktarının Etkisi

Sulu çözeltilerden kurşun iyonu giderimi üzerine zeolit miktarının etkisi; 0.1, 0.2, 0.25, 0.5, ve 1.0g zeolit alınarak 100 ml'lik erlenlere 25 ml hacimli 185, 495 ve 988 mg Pb^{+2} /L kurşun çözeltilerine ilave edilerek incelenmiştir. Temas süresi 16 saat, sıcaklık 20 °C, karıştırma hızı 175 rpm olarak sabit tutulmuştur. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak zeolit tarafından adsorplanan kurşun miktarı ile zeolit miktarı arasındaki ilişki Şekil 6.3'te ve zeolitin kurşun giderme verimi ile zeolit miktarı arasındaki ilişki ise Şekil 6.4' te gösterilmiştir.

Şekil 6.3'teki değerlere göre zeolit miktarı arttıkça gram zeolit miktarı başına adsorplanan kurşun miktarının azaldığı görülmüştür. 0.1 g zeolitin 185.6, 495 ve 988 mg Pb^{+2} /L başlangıç kurşun konsantrasyonlarında adsorpladığı kurşun miktarları sırasıyla 91.2, 113.7 ve 159.3 mg Pb^{2+} /g zeolit iken 1 g zeolitin adsorpladığı kurşun miktarları 9.2, 12.3 ve 24.6 mg Pb^{2+} /g zeolit olmaktadır.



Şekil 6.3. Kurşun İyonlarının Giderimi Üzerine Zeolit Miktarının (w_R) Etkisi
($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.85$, $\omega = 175\text{ rpm}$)



Şekil 6.4. Zeolit ile Kurşun İyonlarının Yüzde (%) Giderimi Üzerine Zeolit Miktarının Etkisi ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.85$, $\omega = 175\text{ rpm}$)

Şekil 6.4'te ise zeolit miktarı arttıkça kurşun giderim veriminin arttığı görülmektedir. 0.1 g zeolitin 185.6, 495 ve 988 mg Pb^{2+}/L başlangıç kurşun konsantrasyonlarında giderim verimleri sırasıyla %98.3, %91.9 ve %64.5 iken 1 g zeolitin kurşun giderim verimleri %98.5, %99.7 ve %99.8' e kadar artmaktadır.

Sonuç olarak; başlangıç kurşun konsantrasyonuna bağlı olarak zeolit miktarı arttıkça q_e değerinin azaldığı bulunmuştur. 1g zeolit daha fazla kurşun iyonu gidermesine karşılık birim gram başına adsorpladığı kurşun iyonu miktarı azalmaktadır. Buna karşılık çözelti içerisine konulan 0.1 g zeolitin yüzey alanı, 1 g zeolite göre daha küçük olduğu için kurşun adsorpsiyonu az olmakta fakat birim gram başına adsorpladığı kurşun miktarı daha fazla olmaktadır. 185.6, 495 ve 988 mg Pb^{2+}/L başlangıç kurşun çözeltilerinde zeolit miktarı 1 g iken zeolit tarafından adsorplanan kurşun miktarları sırasıyla 184.1, 493.7 ve 986.5 mg Pb^{2+}/L olurken zeolit miktarı 0.1 g olduğunda adsorplanan kurşun miktarları 182.4, 455 ve 637.2 mg Pb^{2+}/L olarak bulunmuştur.

6.3. Kurşun Adsorpsiyon Kinetikleri

Adsorpsiyon kinetikleri, sulu çözelti içerisindeki çözünmüş bir maddenin sorbent tarafından tutunma hızını tanımlayan adsorpsiyon reaksiyonunun tamamlanması için gerekli zamanı açıklamaktadır. Bu çalışmada yaygın olarak kullanılan kinetik modellerden Lagergren ampirik kinetik model, Elovich kinetik model, birinci derece kinetik model ve yalancı ikinci mertebeden kinetik model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Bölüm 4'te ayrıntılı olarak teorileri açıklanan bu kinetik modellerin lineerleştirilmiş denklemleri aşağıda sırasıyla verilmiştir.

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{K_{ad}}{2,303} t \quad (\text{Lagergren kinetik model}) \quad (4.24)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{Elovich kinetik model}) \quad (4.26)$$

$$-\ln(1 - U_t) = k_1 \left(1 + \frac{1}{K_c} \right) t \quad (\text{Birinci derece kinetik model}) \quad (4.34)$$

$$\left(\frac{t}{q_t} \right) = \frac{1}{kq_e} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (\text{Yalancı ikinci derece kinetik model}) \quad (4.37)$$

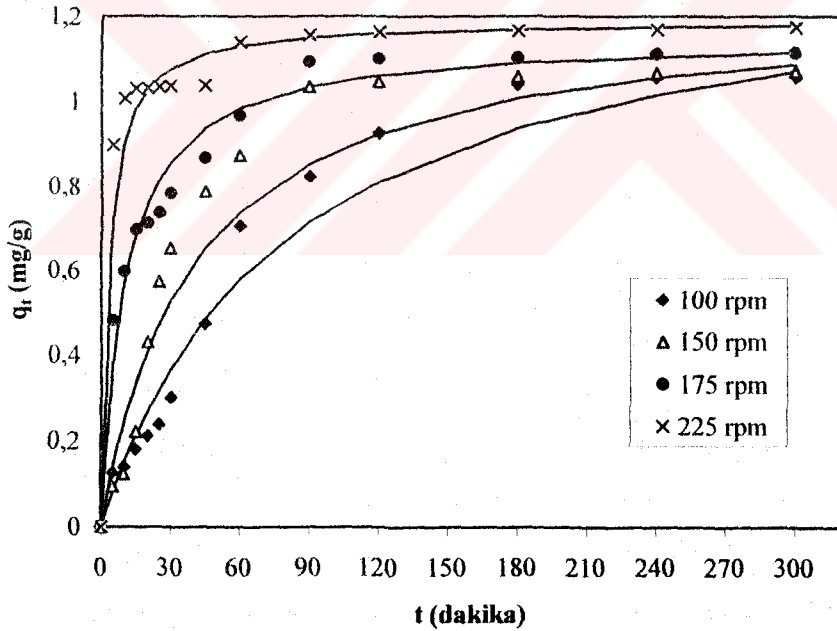
Bu eşitliklerde K_{ad} Lagergren ampirik kinetik model, α ve β Elovich kinetik model, U_t , k_1 ve K_c birinci derece kinetik model ve k yalancı ikinci mertebeden kinetik model sabitleridir. Bu sabitler lineer eşitliklerin regreasyon analizi ile belirlenmiştir.

Kurşun adsorpsiyon kinetiği üzerine; karıştırma hızı (w), başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu (C_0) ve zeolit partikül boyutunun (d) etkisi incelenmiş olup, her bir kinetik modele uygunluğu analiz edilmiştir.

6.3.1. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi

Çalkalama hızının kurşun adsorpsiyonu üzerine etkisi sıcaklık (T) 20 °C, pH = 5.85, başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu (C_0) 12.1 mgPb²⁺/L ve 0.315-0.500 mm dane çapındaki zeolit partikül boyutunda 100, 150, 175 ve 225 rpm karıştırma hızlarında yapılan deneysel çalışmalar ile incelenmiştir. Zeolitın iyon değiştirme kapasitesi (q_e , mg Pb²⁺/g) üzerine çalkalama hızının etkisinin zamana göre karşılaştırılması Şekil 6.5' te gösterilmiştir. Zeolitlerin zamana karşı kurşun giderme verimleri ile çalkalama hızı arasındaki ilişkiler ise Şekil 6.6' da gösterilmiştir.

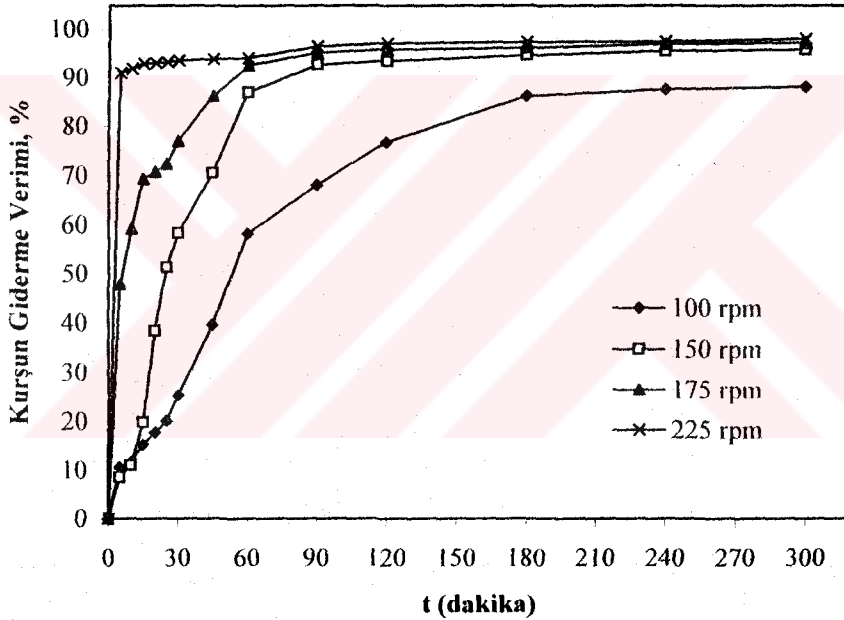
Lagergren kinetik modeline göre analizi Şekil 6.7' de, Elovich kinetik modele göre analizi Şekil 6.8' de, birinci derece kinetik modele göre analizi Şekil 6.9' da ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modele göre analizi Şekil 6.10' da verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen kinetik model sabitleri ise Tablo 6.1' de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Farklı Karıştırma Hızlarında Zamana Karşı Zeolit Kurşun Tutma Kapasitesi (T = 20 °C, pH = 5.85, C_0 = 11mg Pb²⁺/L, w_R = 0.5g, d = 0.315-0.500 mm).

Şekil 6.5' e göre her bir karıştırma hızı için 180 dakikalık temas süresi sonunda zeolitın iyon değiştirme kapasitesinin dengeye geldiği görülmektedir. Değişik hızlardaki karıştırma hızlarında zeolitların iyon değiştirme kapasitelerine

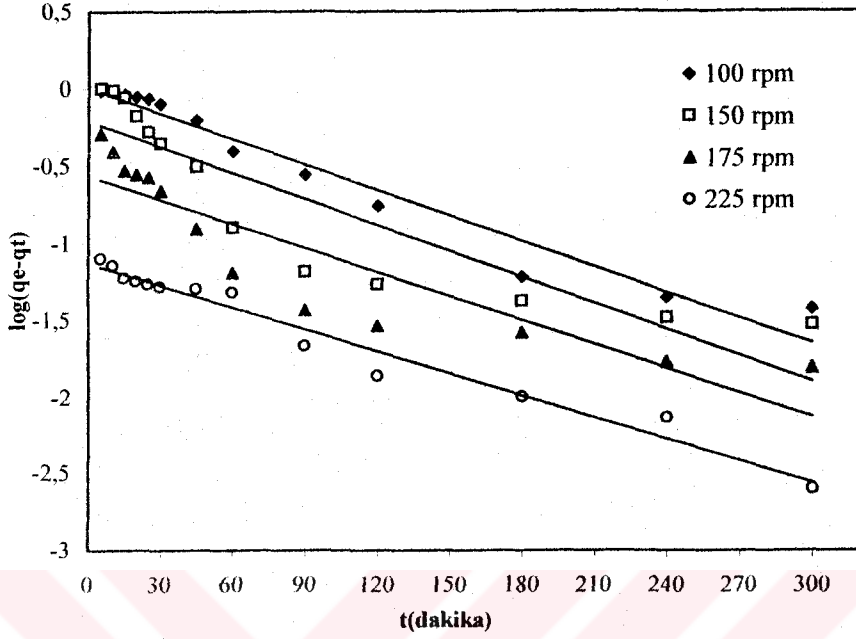
bakıldığında, 100 rpm ve 150 rpm’ de 180 dakikalık temas süresi sonunda zeolitlerin iyon değişirme kapasitelerinin sırasıyla 1.04 ve 1.06 mg Pb²⁺/g zeolit olduğu görülmüş, 175 rpm ve 225 rpm karıştırma hızlarında aynı temas süresi için ise zeolitlerin iyon değişirme kapasitelerinin 1.09 ve 1.17 mg Pb²⁺/g zeolit olduğu görülmüştür. Karıştırma hızı arttıkça zeolitlerin kurşun iyonunu tutma kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Özellikle 225 rpm karıştırma hızında bu değer maksimum olmaktadır. Fakat bu hızda çalkalanan zeolitlerin kırıldığı görülmüştür. Zeolitler kırıldığından yüzey alanı artmakta bunun sonucunda ise iyon değişirme kapasiteleri artmaktadır. Zeolitlerin kırılması izoterm çalışmalarında sonucu etkilediğinden istenmeyen bir durumdur. Bu yüzden izoterm çalışmalarında optimum çalkalama hızı olarak 175 rpm kullanılmıştır.



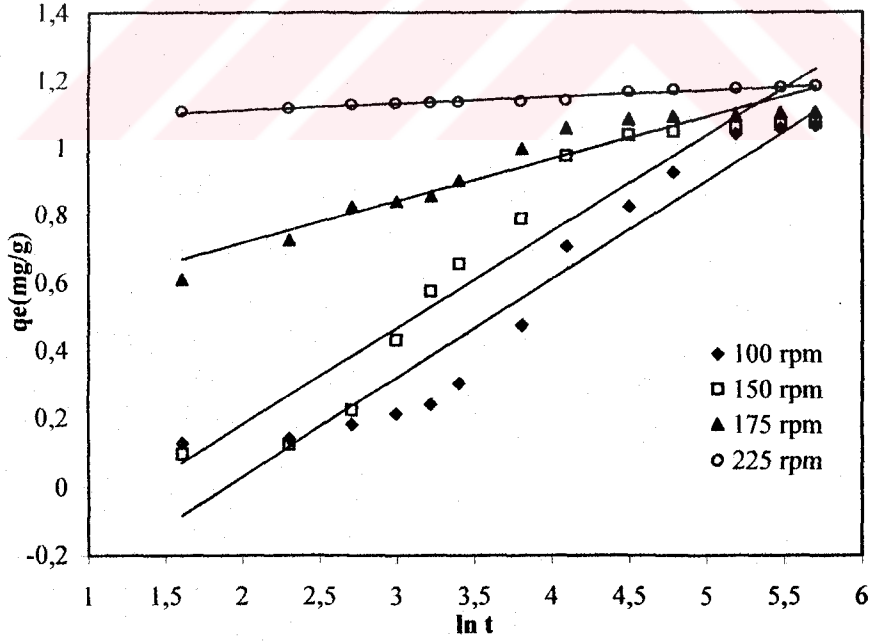
Şekil 6.6. Farklı Karıştırma Hızlarında Zeolit Kurşun Giderme Verimine Etkisi ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.85$, $C_0 = 11\text{ mg Pb}^{2+}/\text{L}$, $w_R = 0.5\text{ g}$, $d = 0.315\text{--}0.500\text{ mm}$).

Şekil 6.6 incelendiğinde en iyi kurşun gideriminin 225 rpm çalkalama hızında yapıldığı görülmektedir. Bu çalkalama hızı ile 180 dakikalık bir temas süresi sonunda kurşun giderim verimi %97.4 olurken, 175 rpm hızda kurşun giderim verimi aynı süre sonunda %96.2 olarak bulunmuştur. 225 rpm’ de zeolit partiküllerinin parçalanması sonucu kurşun iyonlarının 175 rpm’ e göre daha iyi giderildiği görülmektedir. 100 rpm ve 150 rpm çalkama hızlarında ise 180 dakikalık temas süresi sonunda kurşun iyonu giderim verimleri ise sırasıyla %86.2 ve %94.7 olarak bulunmuştur. Karıştırma hızı azaldıkça sulu çözelti içindeki kurşun iyonlarının zeolit

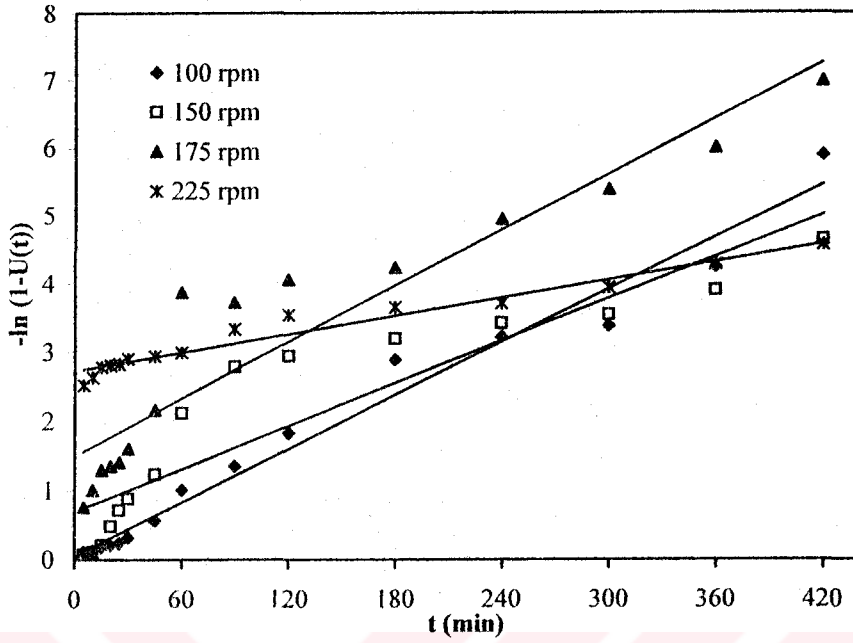
ile olan etkileşimi azalmakta dolayısıyla daha az kurşun iyonu giderimi elde edilmektedir.



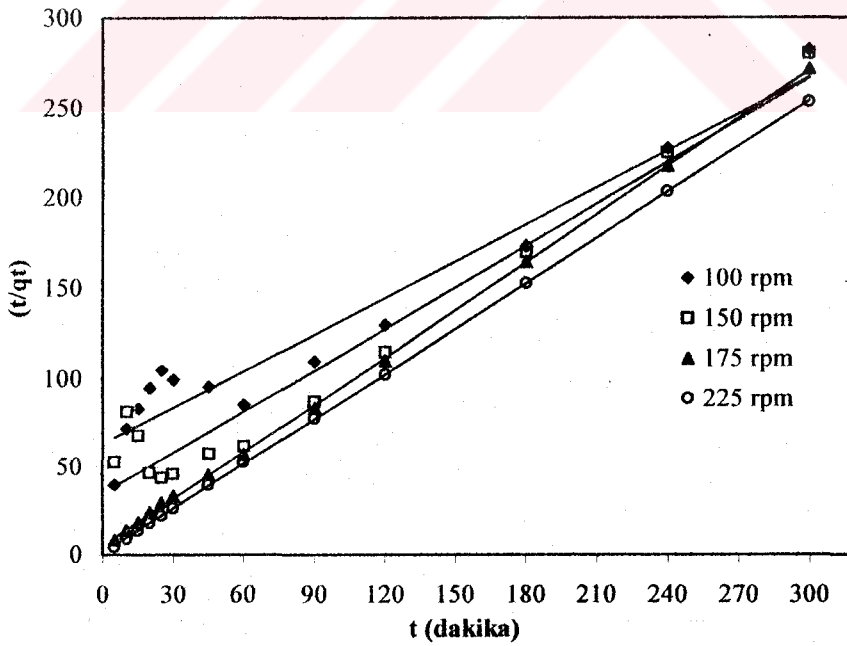
Şekil 6.7. Farklı Karıştırma Hızlarında Lagergren Kinetik Modeline Göre Analiz



Şekil 6.8. Farklı Karıştırma Hızlarında Elovich Kinetik Modeline Göre Analiz



Şekil 6.9. Farklı Karıştırma Hızlarında Birinci Derece Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 6.10. Farklı Karıştırma Hızlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modele Göre Analiz

Tablo 6.1.Farklı Karıştırma Hızlarında Kinetik Model Analiz Sonuçları

Karıştırma Hızı, ω rpm	Lagregren Modeli		Elovich Modeli			Yalancı 2. Mertebe Kinetik Model		Birinci Derece Kinetik Model				
	$K_{ad} \cdot 10^3$	r^2	α	β	r^2	k	r^2	K_c	k'	k_1	$k_2 \cdot 10^3$	r^2
100	-12.6	0.9599	0.0434	3.441	0.9260	0.014	0.9414	64,476	-0,0129	-0,0127	-0,1970	0,9759
150	-12.9	0.8018	0.0728	3.512	0.9035	0.026	0.9476	74,137	-0,0103	-0,0102	-0,1370	0,8386
175	-11.9	0.8148	5.4047	8.045	0.9202	0.165	0.9998	86,301	-0,0137	-0,0135	-0,1569	0,8908
225	-11.0	0.9700	$3.4 \cdot 10^{21}$	50.00	0.9503	0.802	0.9999	104,09	-0,0044	-0,0043	-0,0418	0,9576

Farklı karıştırma hızlarında yapılmış olan deneylerde elde edilen veriler Lagergren, Elovich, birinci derece kinetik ve yalancı ikinci mertebe kinetik model eşitliklerine göre değerlendirildiğinde; her bir kinetik model için oldukça yüksek regrasyon katsayıları (r^2) elde edilmiştir. Bu regrasyon katsayıları incelendiğinde farklı karıştırma hızlarında kurşun iyonu gideriminin en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Buna göre karıştırma hızı 100 rpm'den 225 rpm'e arttırıldığında kurşun iyonlarının çözeltiden zeolite geçme hızı olarak tarif edilen " k (g/mg dakika)" değerinin de 0.014'ten 0.802'ye çıktığı görülmüştür.

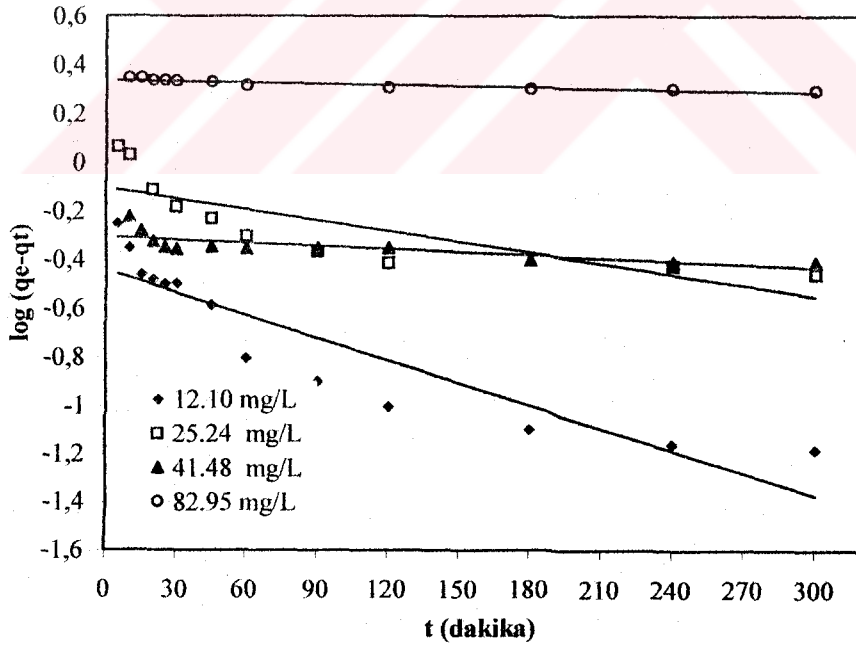
Sonuç olarak karıştırma hızının iyon değişimi ile kurşun gideriminde önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Kurşun adsorpsiyon kinetiği için yapılan deneylerde görüldüğü gibi düşük çalkalama hızlarında iyon değişiminin yavaş olduğu ve hızın arttıkça iyon değişimi hızının da arttığı görülmüştür. Karıştırma hızının artması sonucu iyon değişimi hızının da artması, iyon değişimi hızının çözeltiden film tabakası yüzeyine değişen iyonların taşınım hızına ve değişim iyonunun çözeltiye doğru olan taşınım hızına bağlı olması şeklinde açıklanmaktadır.

6.3.2. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Kurşun Konsantrasyonu Etkisi

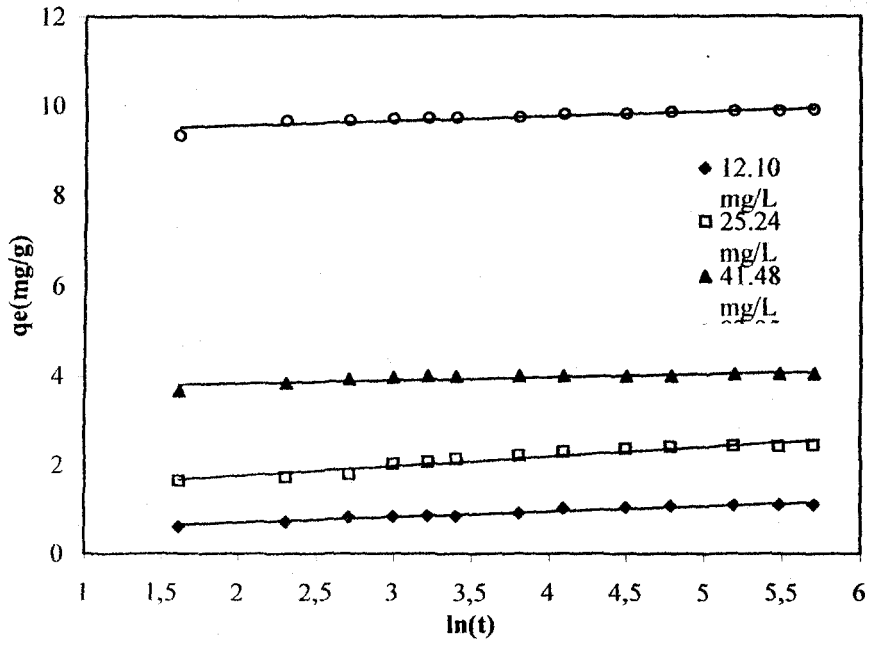
Farklı başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonlarında ($C_0 = 10.064, 25.24, 41.48$ ve 82.95 mg Pb^{2+}/L) zamana bağlı olarak gram zeolit başına adsorplanan kurşun

miktarı (q_t) incelenmiştir. Daha önce Bölüm 6.1’de verilen kinetik veriler kinetik modellere göre analiz edilmiştir. Lagergren kinetik modeline göre analizi Şekil 6.11’de, Elovich kinetik modele göre analizi Şekil 6.12’de, birinci derece kinetik modele göre Şekil 6.13’te ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modele göre analizi ise Şekil 6.14’te verilmiştir.

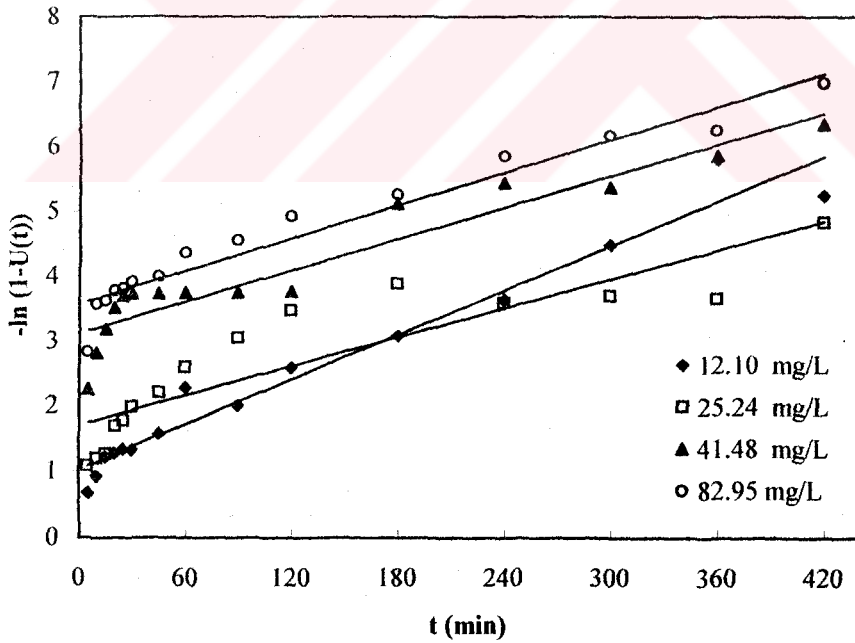
Farklı başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak gram zeolit başına adsorplanan kurşun miktarı (q_t) için her dört kinetik modele göre deneysel sonuçlar analiz edildiğinde deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu ($r^2 > 0.9997$) tespit edilmiştir. Tablo 6.2’de her bir kinetik model için elde edilen sabitler verilmiştir. Yalancı ikinci mertebe kinetik model hız sabiti (k) 12.1 mg Pb^{2+} /L giriş konsantrasyonunda 0.134 g/mg dakika iken 82.95 mg Pb^{2+} /L giriş konsantrasyonunda 0.8341 g/mg dakika olmaktadır. Görüldüğü gibi kurşun iyonlarının adsorplanma hızı giriş konsantrasyonu ile aynı oranda yaklaşık 6 kat artmaktadır.



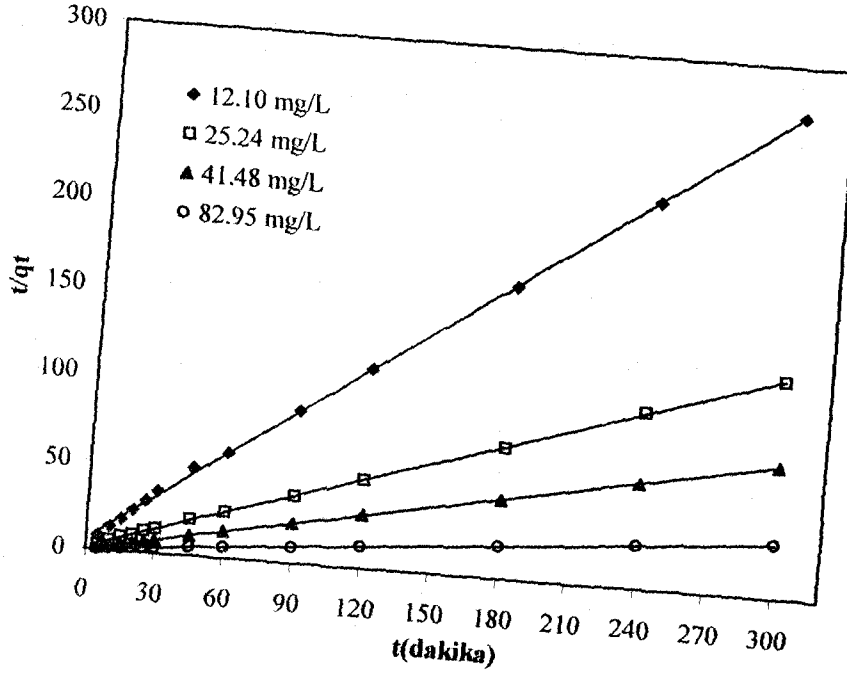
Şekil 6.11. Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 6.12. Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 6.13. Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Birinci Derece Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 6.14. Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modele Göre Analiz

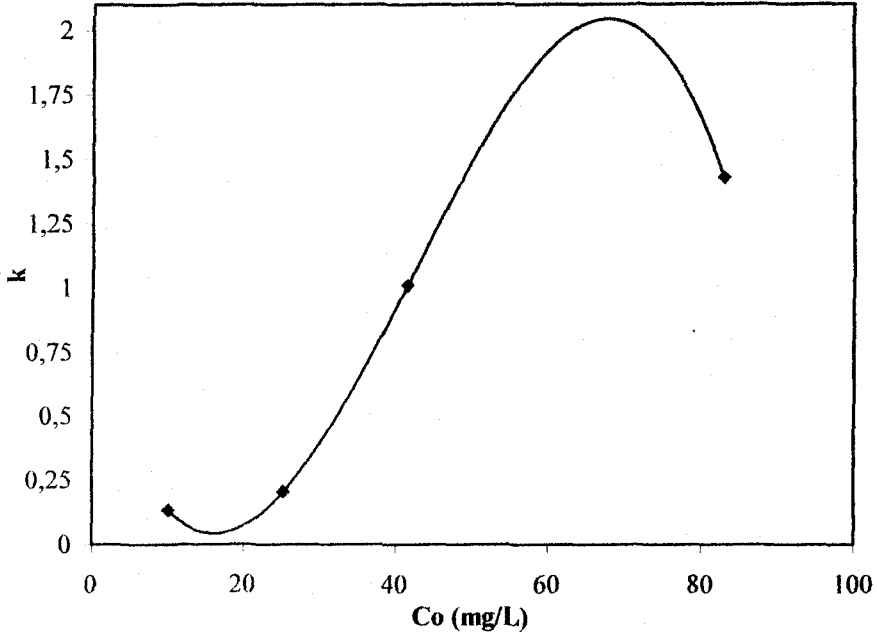
Tablo 6.2. Farklı Başlangıç Kurşun Konsantrasyonlarında Kinetik Model Analiz Sonuçları

C_0 (mg/l)	Lagregren Modeli		Elovich Modeli			Yalancı 2. Mertebe Kinetik Model		Birinci Derece Kinetik Model				
	$K_{ad} \cdot 10^3$	r^2	α	β	r^2	k	r^2	K_c	k'	k_1	$k_2 \cdot 10^3$	r^2
12.10	-7.14	0.8380	5.917	8.156	0.9579	0.134	0.9997	67	-0,0115	-0,0113	-0,1691	0,9634
25.24	-3.22	0.6144	105.5	4.651	0.9159	0.205	0.9999	97,59	-0,0075	-0,0074	-0,0760	0,7972
41.48	-1.15	0.6775	$7.1 \cdot 10^{19}$	13.10	0.7414	1.012	1	119,23	-0,0081	-0,0080	-0,0673	0,8972
82.95	-0.46	0.8647	$3.6 \cdot 10^{35}$	9.017	0.8341	1.428	1	218,29	-0,0084	-0,0083	-0,0383	0,9445

Hız sabiti "k" ile C_0 arasındaki ilişki Şekil 6.13' te verilmiştir. Şekil 6.15'ten elde edilen denklem ise 5.1'de gösterilmiştir.

$$k = 0.757 - 0.0959 \cdot C_0 + 0.0037 \cdot C_0^2 - 3 \cdot 10^{-5} \cdot C_0^3 \quad (r^2 = 1)$$

(6.1)



Şekil 6.15. Yalancı İkinci Mertebe Hız Sabiti, k , ile C_0 Arasındaki İlişki

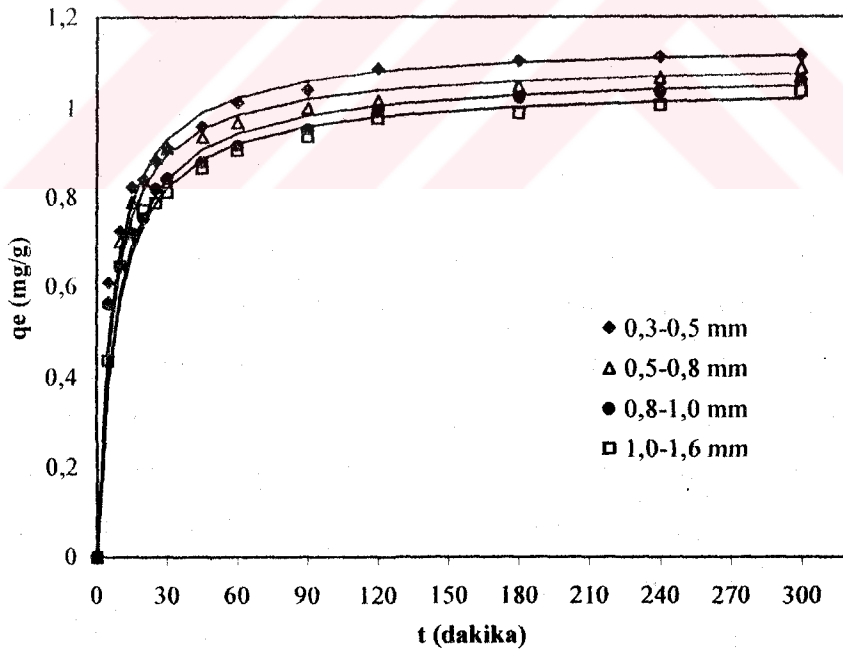
6.3.3. Kurşun Adsorpsiyon Kinetiği Üzerine Zeolit Boyutunun Etkisi

Kurşun adsorpsiyon kinetiği üzerine zeolit boyutunun etkisi dört değişik dane boyutunda (0.315-0.500, 0.500-0.800, 0.800-1.000, 1.000-1.600 mm) incelenmiştir. Deneyler 100 ml'lik erlenler içine 50 ml kurşun çözeltisi ve 0,5 g zeolit ilave edilerek yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda sıcaklık 20°C, giriş konsantrasyonu 11.3 mg Pb^{2+} /L, pH=5.85 ve karıştırma hızı (w) 175 rpm olarak alınmıştır. Zeolitın iyon değiştirme kapasitesi (q_t , mg Pb^{2+} /g) üzerine partikül boyutu etkisinin zamana göre karşılaştırılması Şekil 6.16' da gösterilmiştir. Zeolitlerin zamana karşı kurşun giderme verimleri ile dane boyutu arasındaki ilişkiler ise Şekil 6.17' de gösterilmiştir.

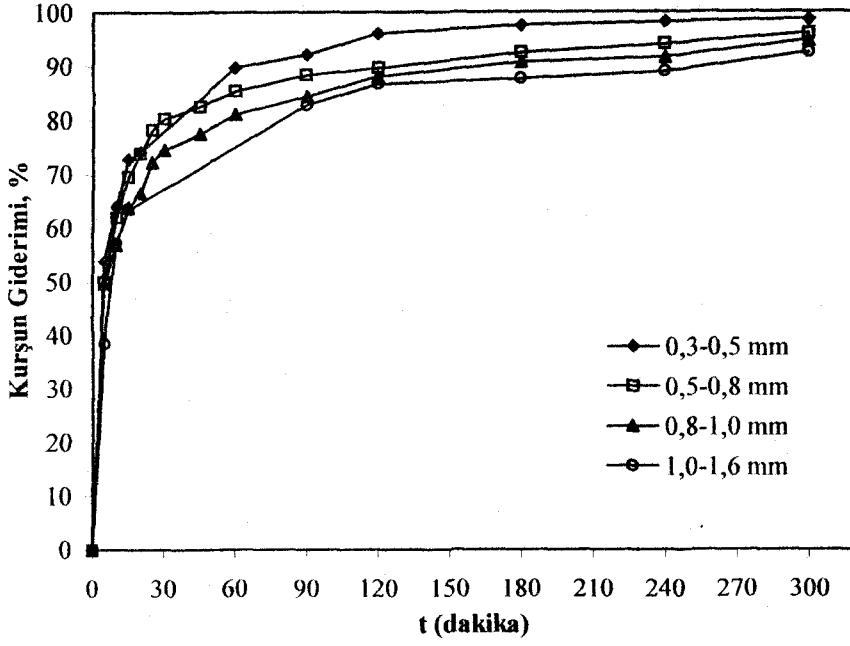
Şekil 6.16' ya göre her bir dane çapı için 120 dakikalık temas süresi sonunda zeolitın iyon değiştirme kapasitesinin dengeye geldiği görülmektedir. Değişik çaptaki zeolit dane boyutlarının iyon değiştirme kapasitelerine bakıldığında, dane çapı 0.315-0.500 mm ve 0.500-0.800 mm olan zeolitlerin iyon değiştirme kapasitelerinin sırasıyla 1.08 ve 1.02 mg Pb^{2+} /g zeolit olduğu görülmüştür. 0.800-1.000 mm ve

1.000-1.600 mm çapındaki zeolitlerin iyon değiştirme kapasitelerinin ise 0.99 ve 0.98 mg Pb²⁺/g zeolit olduğu grlmştş. Dane apı küçük olan zeolitlerin daha çok iyon değiştirme kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur.

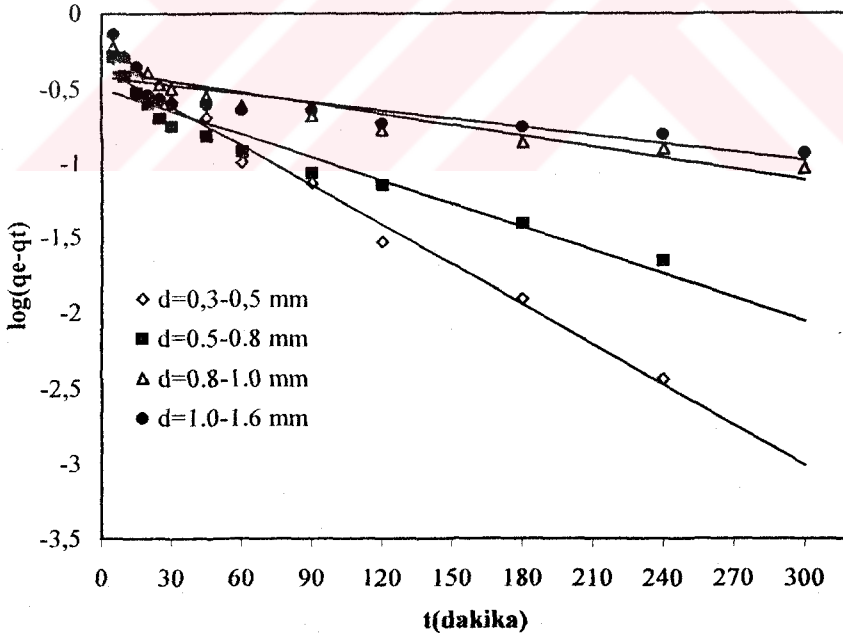
şekil 6.17 incelendiğinde 0.315-0.500 mm dane boyutundaki zeolit ile en iyi kurşun gideriminin yapıldığı görülmektedir. Bu dane çapındaki zeolit ile 120 dakikalık bir temas süresi sonunda kurşun giderim verimi %96 olurken, 1.0-1.6 mm çapındaki zeolit ile kurşun giderim verimi aynı süre sonunda %86.6 olarak bulunmuştur. Her bir dane boyutu için kurşun giderme verimleri 300 dakika süren deneysel çalışma sonunda sırasıyla %98.6, %96, %94.6 ve %92.4 olduğu grlmştş. Dane apı küçüldükçe sulu çözelti içindeki kurşun iyonlarının zeolit ile etkileşime girdiği yüzey alanı artmakta ve böylece daha iyi bir giderim sağlanmaktadır.



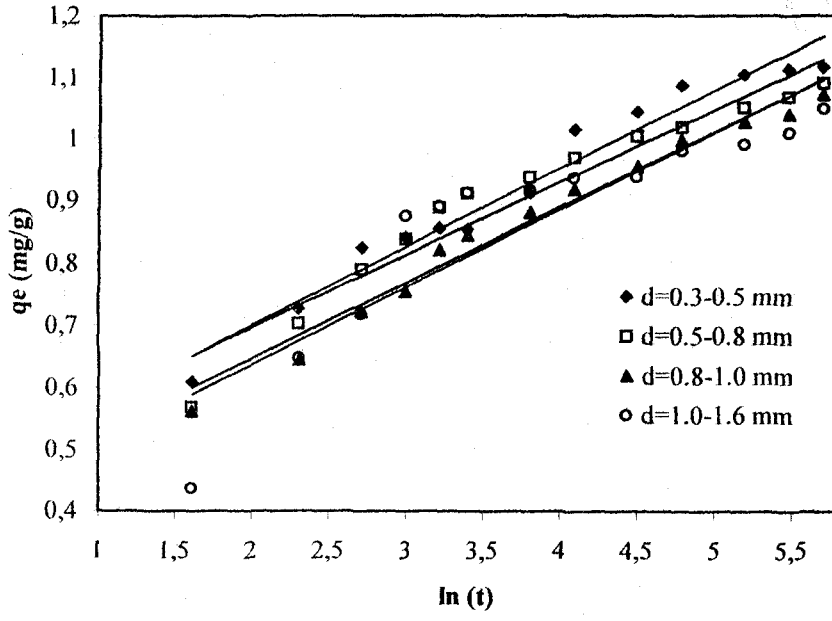
şekil 6.16. Zeolit ile Kurşun İyonlarının Giderimi zerine Farklı Zeolit Partikül Boyutunun Etkisi ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.85$, $C_0 = 11\text{ mg Pb}^{2+}/\text{L}$, $w_R = 0.5\text{ g}$).



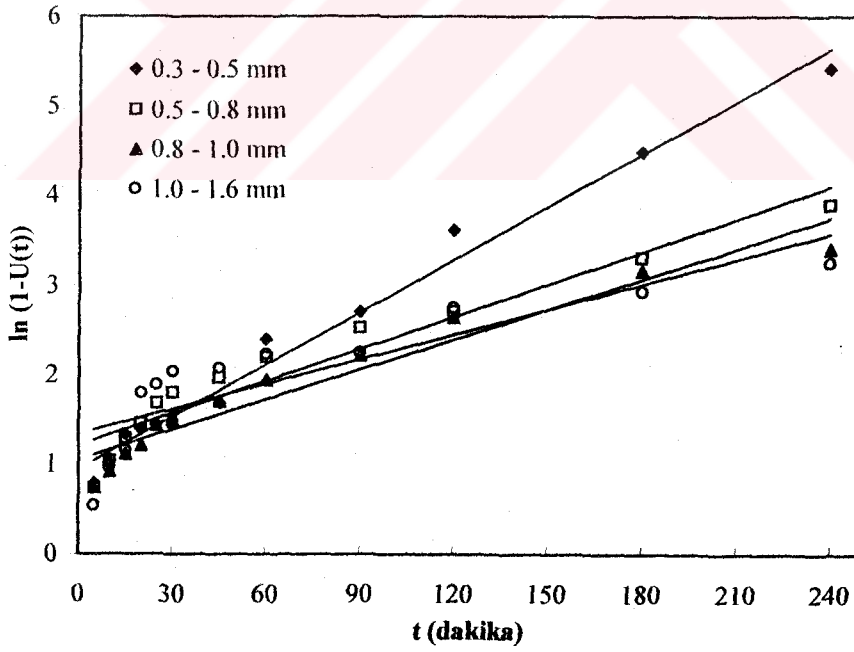
Şekil 6.17. Zeolit ile Kurşun İyonlarının Giderim Verimi Üzerine Farklı Zeolit Partikül Boyutunun Etkisi ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5.85$, $C_0 = 11\text{ mg Pb}^{2+}/\text{L}$, $w_R = 0.5\text{g}$).



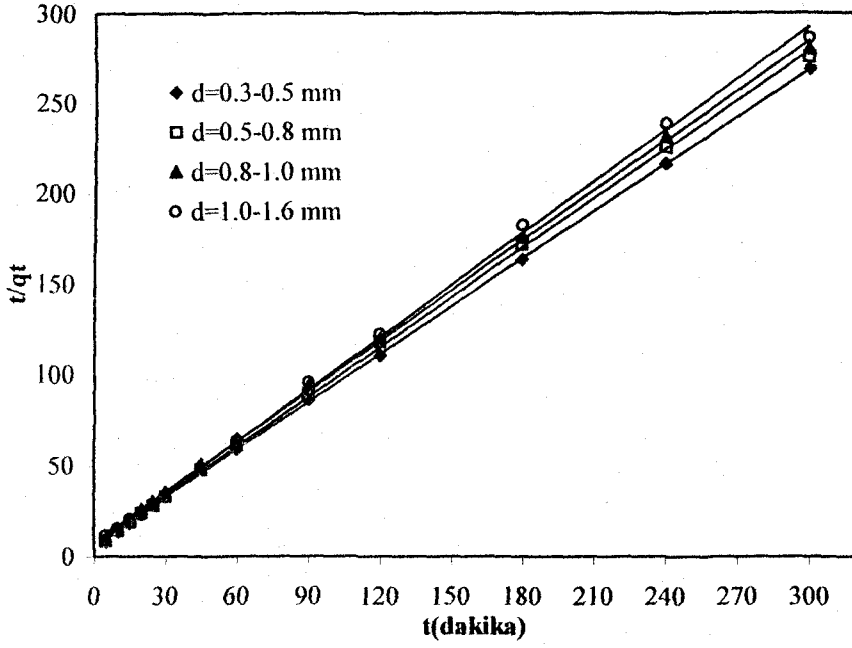
Şekil 6.18. Farklı Partikül Boyutlarında Lagregren Kinetik Modeline Göre Analiz



Şekil 6.19. Farklı Partikül Boyutlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 6.20. Farklı Partikül Boyutlarında Birinci Derece Kinetik Modele Göre Analiz



Şekil 6.21. Farklı Partikül Boyutlarında Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Modele Göre Analiz

Elde edilen veriler kinetik modellere göre analiz edilmiştir. Lagergren kinetik modeline göre analizi Şekil 6.18' de, Elovich kinetik modele göre analizi Şekil 6.19' da birinci derece kinetik modele göre analizi Şekil 6.20'de ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modele göre analizi ise Şekil 6.21' de verilmiştir.

Zeolitlerin farklı dane boyutlarında yapılmış kurşun iyonu giderme deneylerinde elde edilen veriler Lagergren, Elovich, birinci derece kinetik ve yalancı ikinci mertebe kinetik model eşitliklerine göre değerlendirildiğinde; her bir kinetik model için oldukça yüksek regrasyon katsayıları (r^2) elde edilmiştir. Her bir kinetik model için hesaplanan kinetik model sabitleri ve regrasyon katsayıları Tablo 6.3'te gösterilmiştir. Bu regrasyon katsayıları incelendiğinde deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline ($r^2 > 0.9991$) uyduğu görülmektedir. Dane çapı 0.315-0.500 mm' de hız sabiti 0.132 g/mg dakika iken 1.0-1.6 mm dane çapında ise reaksiyon hız katsayısı 0.149 g/mg dakika' ya çıkmaktadır.

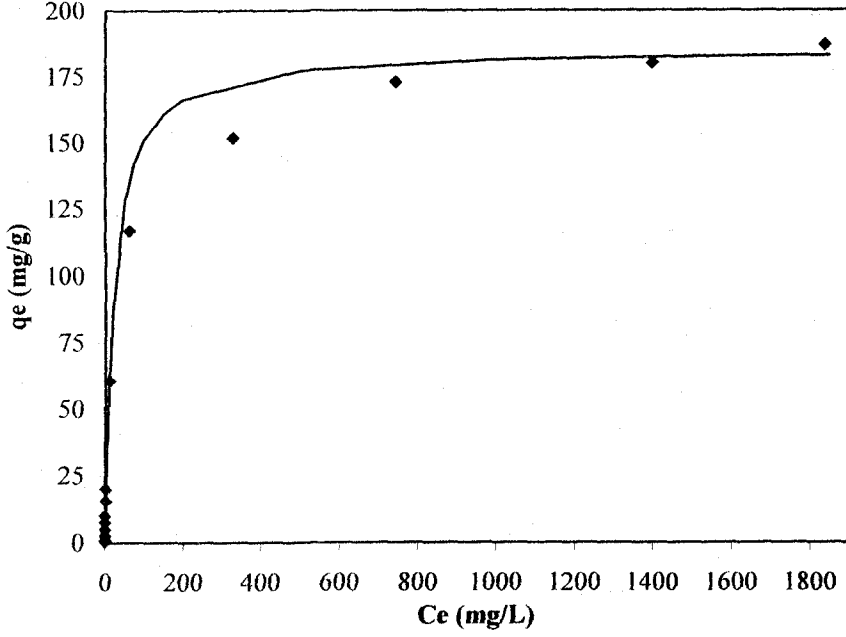
Tablo 6.3. Farklı Partikül Boyutlarında Kinetik Modele Analiz Sonuçları

d, mm	Lagregren Modeli		Elovich Modeli			Yalancı 2. Mertebe Kinetik Model		Birinci Derece Kinetik Model				
	$K_{ad} \cdot 10^3$	r^2	α	β	r^2	k	r^2	Kc	k'	k_1	$k_2 \cdot 10^3$	r^2
0.3-05	20.4	0.9902	4.427	7.943	0.9625	0.132	0.9996	69,97	-0,0195	-0,0192	-0,2747	0.9853
0.5-0.8	11.9	0.9275	6.593	8.576	0.9341	0.146	0.9996	23.58	-0,0120	-0,0115	-0,4882	0.9275
0.8-1.0	5.75	0.8815	2.861	8.071	0.9788	0.114	0.9993	17,73	-0,0112	-0,0106	-0,5976	0.9372
1.0-1.6	4.38	0.6752	3.475	8.278	0.8028	0.149	0.9991	12,28	-0,0093	-0,0086	-0,7002	0.7448

6.4. Kurşun Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonu olduğuna göre, farklı konsantrasyonlarda kurşun çözeltilerine belirli miktarda zeolit ilave edildiğinde, çözeltide adsorplanan kurşun konsantrasyonu zeolitteki ile dengeye gelinceye kadar azalacaktır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, çözelti fazındaki kurşun konsantrasyonu sabit kalacaktır. Bu durumda birim zeolit başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonu (q_e) grafiğe geçirilerek *adsorpsiyon izotermi* elde edilir. Daha sonra bulunan deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilir.

Zeolitin kurşun iyonlarını maksimum derecede adsorplama kapasitesinin belirlenmesi önemlidir. İzoterm çalışmalarında kullanılacak kurşun konsantrasyonların belirlenmesi amacıyla zeolitin maksimum iyon değiştirme kapasitesi 5-3710 mg Pb^{2+} /L aralığında araştırılmış ve Şekil 6.22' de gösterilmiştir. Başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu arttıkça zeolitin birim ağırlığı başına adsorpladığı kurşun konsantrasyonunun arttığı görülür. Başlangıç kurşun konsantrasyonu 3710 mg Pb^{2+} /L olduğunda $q_{max} = 187$ mg/g değerine ulaşmaktadır. Elde edilen bu değerlere göre Bigadiç yöresinden elde edilen zeolitin kurşun iyonlarını adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Elde ettiğimiz bu verilerden faydalanarak izoterm çalışmalarında 3200 mg Pb^{2+} /L'ye kadar kurşun konsantrasyonları kullanılmıştır.



Şekil 6.22. Kullanılan Zeolitin Başlangıç Kurşun İyonuna Göre Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi ($t = 16$ saat, $pH = 5.85$, $T = 20$ °C, $\omega = 175$ rpm, $w_R = 0,5$ g)

Kurşun iyonlarının zeolit ile giderim denge deneyleri kesikli sistem kullanılarak yapılmıştır. Kesikli sistemde başlangıç $100.8-3200$ $\text{mgPb}^{2+}/\text{L}$ kurşun konsantrasyonları aralığındaki çözeltiler kullanılarak, birim zeolit ağırlığı başına adsorplanan mg kurşun konsantrasyonu (q_e) ve denge kurşun konsantrasyonu (C_e) değerleri belirlenmiştir. Bu konsantrasyon aralığında sırasıyla; başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu, zeolit miktarı (w_R), sıcaklık (T), karıştırma hızı (ω), pH ve zeolitin dane çapının (d_R) etkileri incelenmiştir. Bir parametrenin kurşun iyonlarının giderimi üzerine etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sonuç olarak her bir parametre için (q_e) ve (C_e) değerleri elde edilmiştir.

Elde edilen (q_e) ve (C_e) değerlerinin Bölüm 4' te teorileri verilen Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğuna bakılmıştır. Kurşun iyonlarının zeolitler ile giderimi aşağıda (4.18), (4.20), (4.22) denklemlerinde verilen lineerleştirilmiş izoterm eşitliklerine göre analiz edilmiştir.

$$(C_e/q_e) = [1/a_L K_L + (1/a_L) C_e] \quad (\text{Langmuir izotermi}) \quad (4.18)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + a_F \log(C_e) \quad (\text{Freundlich izotermi}) \quad (4.20)$$

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (\text{Temkin izotermi}) \quad (4.22)$$

Bu eşitliklerde K_L ve a_L Langmuir, K_F ve a_F Freundlich, K_T ve a_T ise Temkin izoterm sabitleridir. Bu sabitler lineer eşitliklerin regrasyon analizi ile belirlenmiştir.

Kurşun iyonu giderimi üzerine; sırasıyla sıcaklığın, çalkalama hızının, pH ve partikül boyutu etkileri ve adsorpsiyon denge izotermlerine uygunluğu analiz edilmiştir.

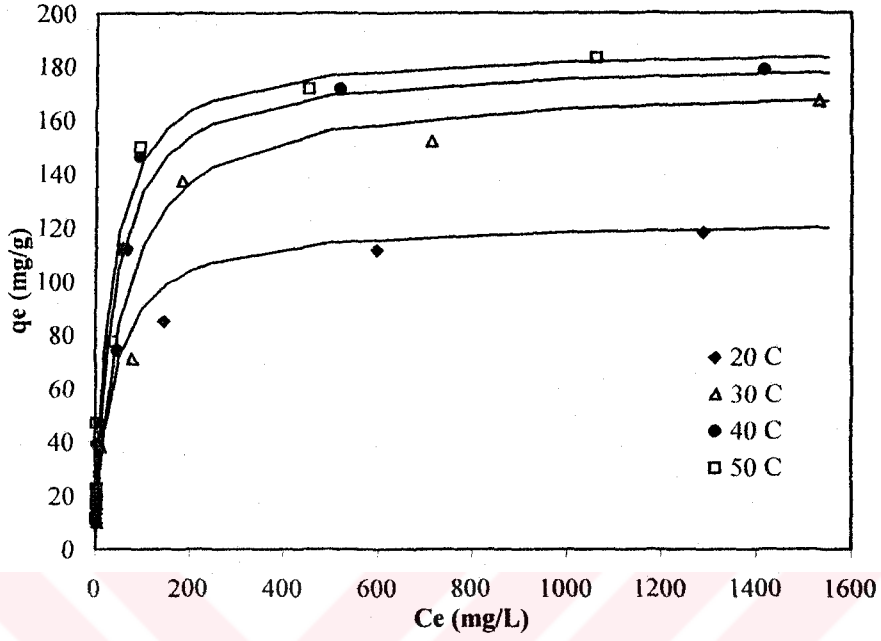
6.4.1. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Kurşun iyonunun zeolit ile giderimi 100.8-3200 mg Pb^{2+} /L başlangıç kurşun konsantrasyonu aralığında 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı yürütülmüştür. Sıcaklıkla ilgili yapılan çalışmada; karıştırma hızı (ω) 175 rpm, çözeltinin pH' sı 5.85, zeolit miktarı (w_d) 0.5 g zeolit/50 ml çözelti ve dane çapı (d) 0.315-0.500 mm aralığında, temas süresi 16 saat alınmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde kurşun iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine sıcaklığın etkisi tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen q_e ve C_e değerleri Şekil 6.23' te, başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonları ile kurşun iyonlarının giderim verimleri arasındaki ilişki de Şekil 6.24' te verilmiştir.

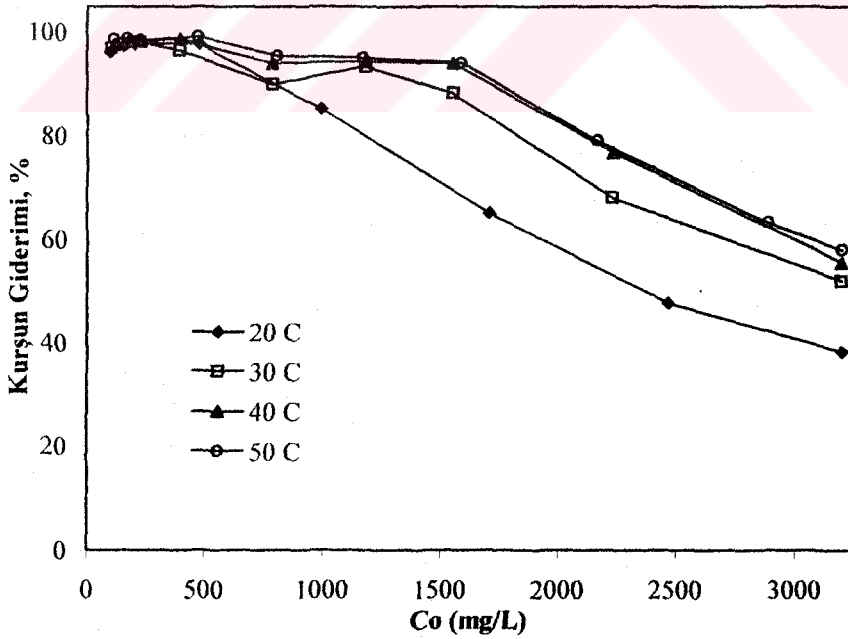
Şekil 6.23'e göre tüm sıcaklıklarda, dengedeki C_e değeri arttıkça zeolit birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonunun da (q_e) arttığı görülmektedir. 100.8 mg Pb^{2+} /L başlangıç kurşun konsantrasyonunda 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda maksimum adsorplanan kurşun miktarları (q_{max}) yaklaşık 11 mg Pb^{2+} /mg iken; 3200 mg Pb^{2+} /l başlangıç kurşun konsantrasyonunda her bir sıcaklık için ise sırasıyla 122.5, 166.8, 178.3 ve 184.9 mg Pb^{2+} /mg zeolit olarak bulunmuştur.

Şekil 6.24' e göre 20 ve 30 °C' lerde giriş konsantrasyonu 100.8 mg Pb^{2+} /L olduğunda kurşun iyonu giderim verimlerinin sırasıyla %96.2 ve %96.9; giriş konsantrasyonu 3200 mg Pb^{2+} /L olduğunda ise giderim verimlerinin %38.3 ve %52.2 olduğu görülmüştür. 40 ve 50 °C gibi yüksek sıcaklıklarda giriş konsantrasyonu 100.8 mg Pb^{2+} /L olduğunda giderim verimleri %97.51 ve %98.64 iken giriş konsantrasyonu 3200 mg Pb^{2+} /l olduğunda ise giderim verimlerinin %55.7 ve %58.1

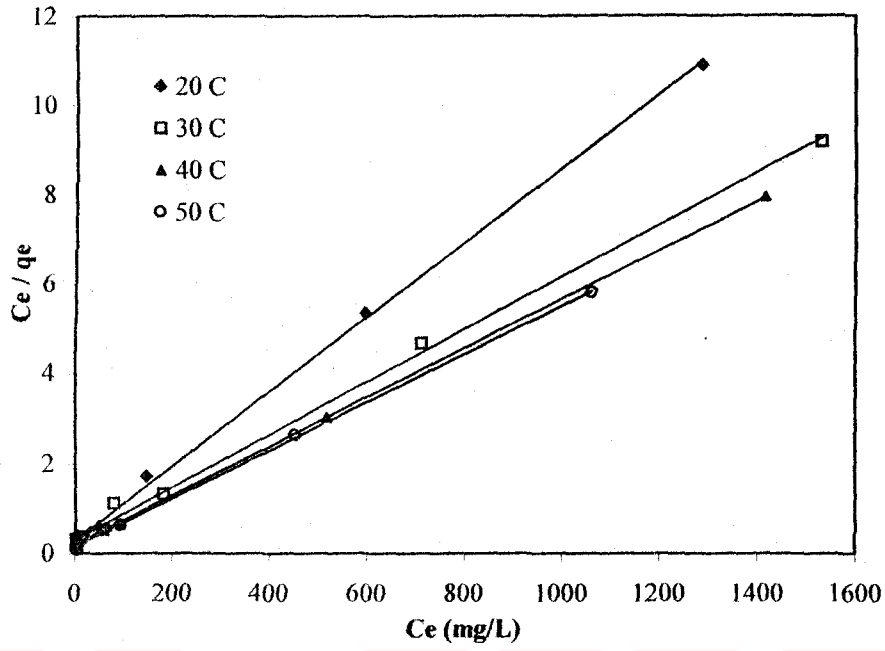
olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça zeolitler tarafından adsorbe edilen kurşun iyonu konsantrasyonu da artmaktadır.



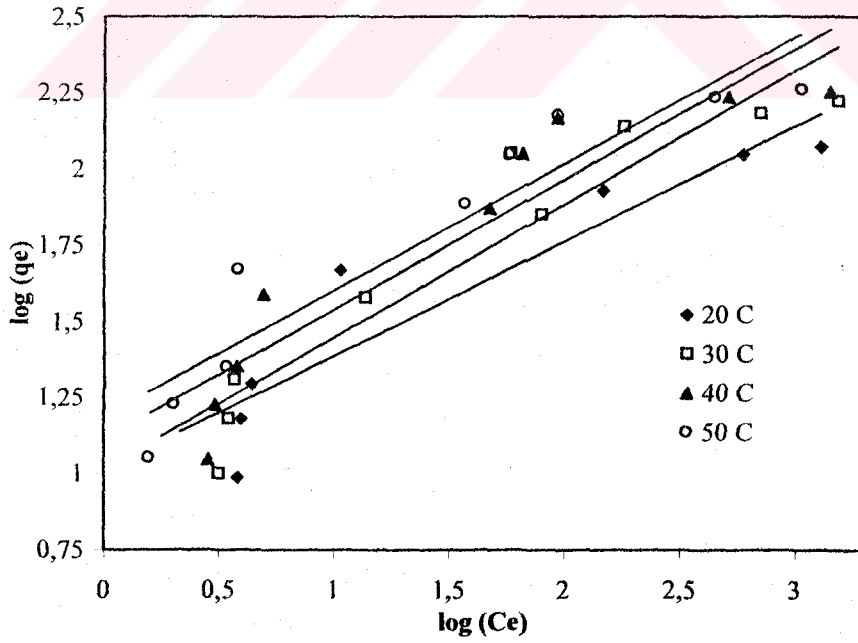
Şekil 6.23. Zeolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi.



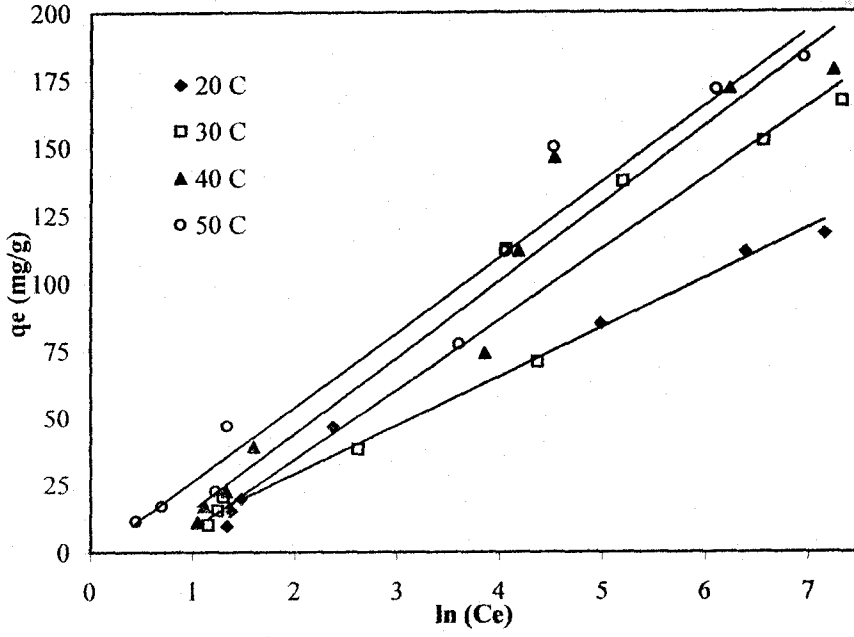
Şekil 6.24. Zeolit ile Kurşun İyonu Giderim Veriminin Üzerine Sıcaklığın Etkisi



Şekil.6.25.Farklı Sıcaklıklarda Langmuir İzotermine Göre Analiz



Şekil 6.26. Farklı Sıcaklıklarda Freundlich İzotermine Göre Analiz



Şekil 6.27. Farklı Sıcaklıklarda Temkin İzotermine Göre Analiz

20-50 °C sıcaklık aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 6.25, 6.26 ve 6.27’ de gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ve oluşan izoterm eşitlikleri sırasıyla Tablo 6.4 ve 6.5’ te verilmiştir.

Tablo 6.4 Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Sabitleri.

T (°C)	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri			Temkin İzoterm Sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
20	0.0284	120.48	0.9989	10.30	0.3751	0.8645	18.207	0.670	0.9836
30	0.0193	169.49	0.9970	10.27	0.4361	0.8900	26.095	0.505	0.9423
40	0.0279	181.81	0.9990	12.96	0.4263	0.8689	28.438	0.638	0.9512
50	0.0352	185.18	0.9988	15.49	0.4136	0.8826	27.777	0.946	0.9621

Bu sıcaklık aralıklarında kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve regrasyon katsayıları (r^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir

izotermine uyduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda her bir izoterm eşitliğine göre analiz yapılırken $n=8$ tane veri kullanılmıştır. Her bir sıcaklık için elde edilen Langmuir sabitlerine göre reaksiyon hızı (K_L) 20 °C' de 0.0284, 30 °C' de 0.0193, 40 °C' de 0.0279 ve 50 °C' de 0.0352 l/mg olarak bulunmuştur. Zeolitın maksimum adsorplama kapasitesinin (a_L) ise sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmüş ve 20 °C sıcaklıkta 120.48 mgPb²⁺/g zeolit iken 50 °C sıcaklıkta 185.18 mgPb²⁺/g zeolit olduğu görülmüştür.

Tablo 6.5. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

T (°C)	Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
20	$q_e = 3.42 C_e / (1+0.0284 C_e)$	$q_e = 10.30 (C_e)^{0.3751}$	$q_e = 18.207 \ln(0.67 C_e)$
30	$q_e = 3.27 C_e / (1+0.0193 C_e)$	$q_e = 10.27 (C_e)^{0.4361}$	$q_e = 26.095 \ln(0.505 C_e)$
40	$q_e = 5.07 C_e / (1+0.0279 C_e)$	$q_e = 12.96 (C_e)^{0.4263}$	$q_e = 28.438 \ln(0.638 C_e)$
50	$q_e = 6.52 C_e / (1+0.0352 C_e)$	$q_e = 15.49 (C_e)^{0.4136}$	$q_e = 27.777 \ln(0.946 C_e)$

Doğal olarak bir sistem en düşük enerjiye ve en yüksek entropiye ulaşma eğilimindedir. Bundan dolayı negatif ΔH° (ısı açığa çıkar) ve pozitif ΔS° (entropi artar) değerine sahip bir reaksiyon, ürünlerin oluşumu yönünde ilerler. ΔH° değeri negatif ve ΔS° değeri pozitif ise, reaksiyon istemlidir. ΔH° değeri pozitif ve ΔS° değeri negatif ise reaksiyon istemsizdir (Fair *et al.*, 1988).

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyonda girenlerin ve ürünlerin tamamının standart hallerinde bulundukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorpluyorsa, ΔH° pozitifdir. ΔH° pozitif ise reaksiyon *endotermiktir*. ΔH° negatif ise reaksiyon *ekzotermiktir*. Bir reaksiyonun itici gücü, Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T(\Delta S^\circ)$$

Negatif ΔG değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K>1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir, yani tepkime ekzotermiktir. Eğer bunun tersi bir durum söz konusu ise reaksiyon endotermiktir.

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir (Stumm and Morgan, 1996).

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2}$$

Bu eşitlik farklı sıcaklık ve denge sabitlerinde integre edilirse eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^o_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine karşı $\ln(K)-(1/T)$ verileri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^o_{ads} belirlenebilir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon ısı ve adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabitler, adsorpsiyon olayı üzerine etkinin olup olmadığını göstermektedirler. Bir adsorpsiyon prosesinin gözlenen denge sabiti (K_a), Langmuir denge izoterm sabitlerinin çarpımıdır.

$$K_a = K_L \cdot a_L$$

Zeolit ile kurşun iyonlarının giderimi 20 – 50 °C sıcaklık aralığında en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Dolayısıyla elde edilen Langmuir izoterm sabitleri çarpımından elde edilen K_a değerleri Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 6.6. Zeolit için Gözlene Denge Sabiti Değerleri

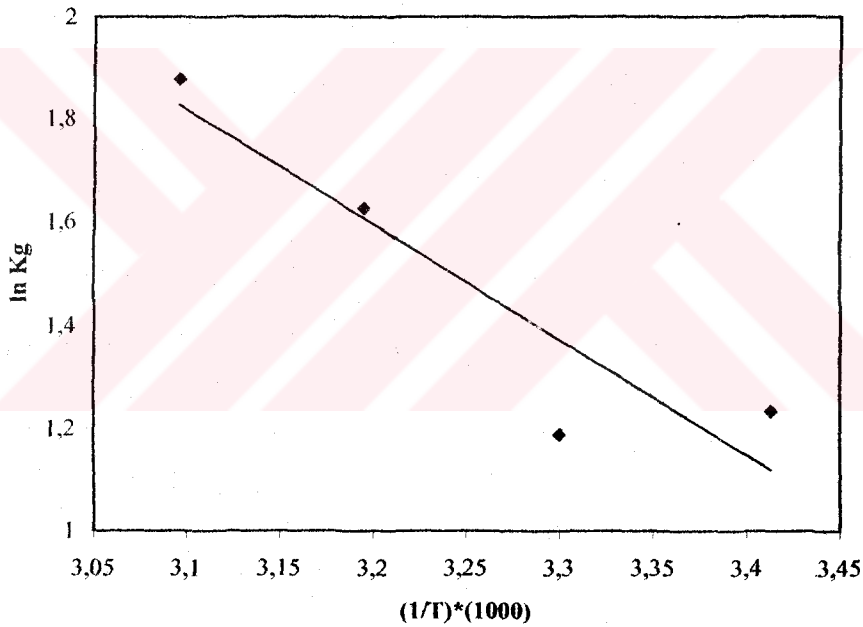
T (°C)	K_a (dm ³ /g)
20	3.421
30	3.271
40	5.072
50	6.518

Bir reaksiyonun adsorpsiyon entalpi değişimi (ΔH°), Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi değişimi (ΔS°) arasındaki ilişki ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\ln(K_a) = (\Delta S^\circ / R) - [(\Delta H^\circ / R)(1/T)]$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_a)$$

Zeolit için $\ln(K_a)$, $(1/T)$ 'ye karşı grafiğe geçirilerek Şekil 6.28'de gösterilmiş ve elde edilen termodinamik ifade değerleri ise Tablo 6.7' de verilmiştir.



Şekil 6.28. Zeolit için $K_a - 1/T$ arasındaki ilişki ($r^2 = 0.849$)

Tablo 6.7'den görüldüğü gibi ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olup sırasıyla 18.54 kJ/mol ve 0.0727 kJ/K mol olarak bulunmuştur. ΔG° değeri ise negatiftir ve sıcaklık arttıkça değeri -3 ' ten -5.05 kJ/mol değerine kadar azalmaktadır. Burada görülen reaksiyon endotermiktir ve kurşun gideriminin yüksek sıcaklıklarda daha iyi olduğu görülmektedir.

Tablo 6.7. Zeolit için hesaplanan Termodinamik İfade Değerleri

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/K mol)	ΔG° (kJ/mol)			
		293 K	303 K	313 K	323 K
18.547	0.0727	-3.006	-2.995	-4.239	-5.050

Sudaki metal iyonlarının yüksek sıcaklıklarda daha iyi çözünmeleri adsorpsiyon sıcaklığının endotermik özelliğini açıklayan bir faktördür. Metal iyonlarının adsorbe olabilmeleri için onların hidrasyon kılıflarını kaybetmeleri gerekir. İyonların bu dehidrasyon prosesi enerji gerektiren bir prosestir. Dehidrasyon enerjisi, partikül yüzeyine tutulmuş olan iyonların ekzotermitesinin yerine geçmektedir. İyonların sudan uzaklaştırılması endotermik bir prosestir. Negatif serbest enerji ΔG değerleri adsorpsiyon prosesi için istenen bir durumdur.

6.4.2. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi

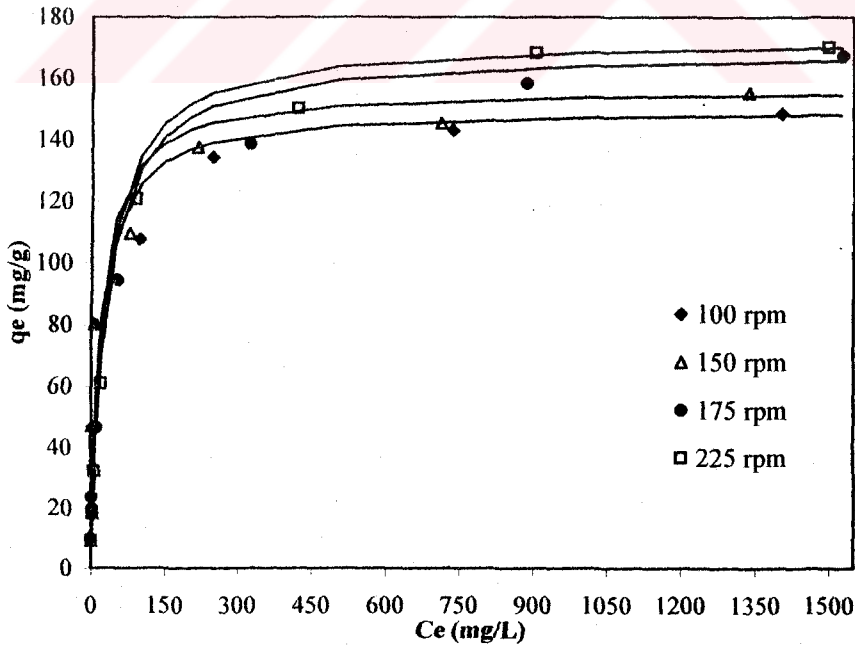
Kurşun iyonunun zeolit ile giderimi 100, 150, 175 ve 225 rpm karıştırma hızlarında 100.8-3200 mg Pb^{2+} /L başlangıç kurşun konsantrasyonları ile yapılmış ve kurşun iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Farklı karıştırma hızlarında yapılan çalışmalarda sıcaklık 20 °C, çözeltinin pH' sı 5.85, zeolit miktarı 0.5 g zeolit/50 ml kurşun çözeltisi, dane çapı (d) 0.315-0.500 mm aralığında ve temas süresi 16 saat sabit tutulmuştur.

Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerle kurşun iyonunun iyon değişim dengesi üzerine karıştırma hızının etkisinin olup olmadığı tespit edilmiştir. Her bir karıştırma hızında elde edilen q_e ve C_e değerleri ile ilgili durum Şekil 6.29' da verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde tüm karıştırma hızlarında, dengedeki C_e değeri arttıkça zeolit birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonunun da (q_e) arttığı görülmektedir. 100.8 mg Pb^{2+} /L başlangıç kurşun konsantrasyonunda 100, 150, 175 ve 225 rpm karıştırma hızında adsorplanan kurşun miktarları (q_{max}) sırasıyla 9.17, 9.18, 9.20 ve 9.21 mg Pb^{2+} /mg zeolit iken; 3200 mg Pb^{2+} /L başlangıç

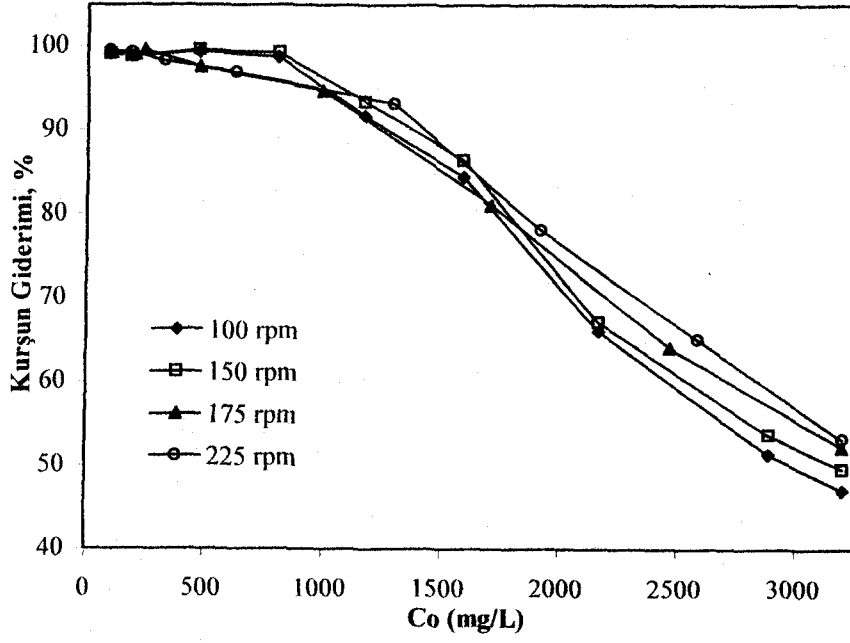
kurşun konsantrasyonunda her bir karıştırma hızı için ise sırasıyla 150.5, 158.8, 167.2 ve 170.2 mgPb²⁺/mg zeolit olarak bulunmuştur.

Şekil 6.30' da kurşun iyonu giderim verimi ile başlangıç kurşun konsantrasyonu arasındaki ilişki gösterilmiştir. Her bir karıştırma hızında başlangıç kurşun iyonu konsantrasyonu arttıkça kurşun giderim veriminin düştüğü görülmüştür. 100.8 mgPb²⁺/L başlangıç kurşun konsantrasyonunda kurşun iyonu giderim verimi her bir karıştırma hızı için %99 olurken 3200 mgPb²⁺/l başlangıç kurşun konsantrasyonunda kurşun iyonu giderim verimi 100 rpm için %47, 150 rpm için %49, 175 rpm için %52 ve 225 rpm için ise %53 olmaktadır. Karıştırma hızının artmasıyla kurşun giderim veriminin artması, çözelti içerisindeki kurşun iyonları ile zeolit partiküllerinin daha iyi temas etmesinden kaynaklanmaktadır.

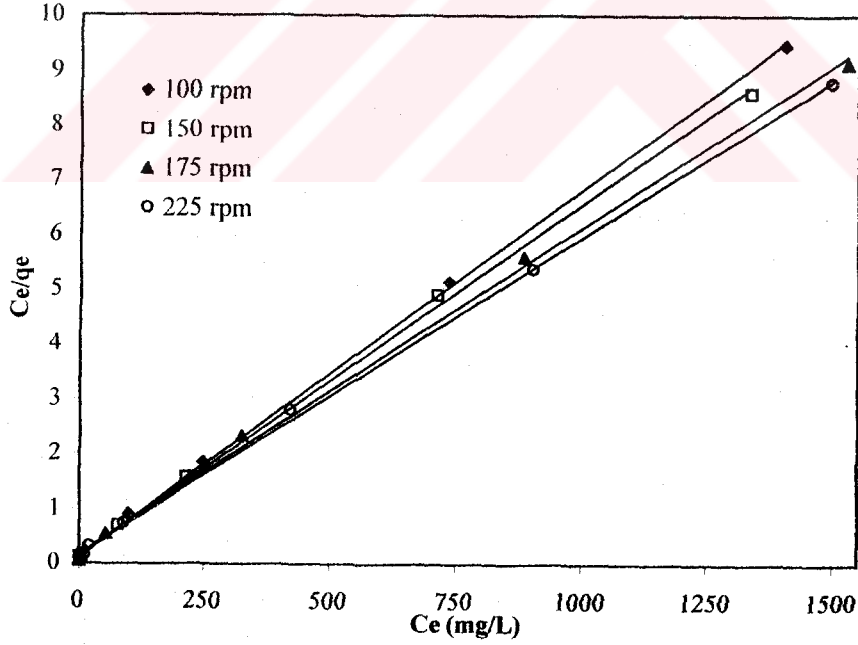
100, 150, 175 ve 225 rpm karıştırma hızlarında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 6.31, 6.32 ve 6.33' de gösterilmiştir. Lineer ilişkilerden hesaplanan izoterm sabitleri ve oluşan izoterm eşitlikleri ise Tablo 6.8 ve 6.9' da verilmiştir.



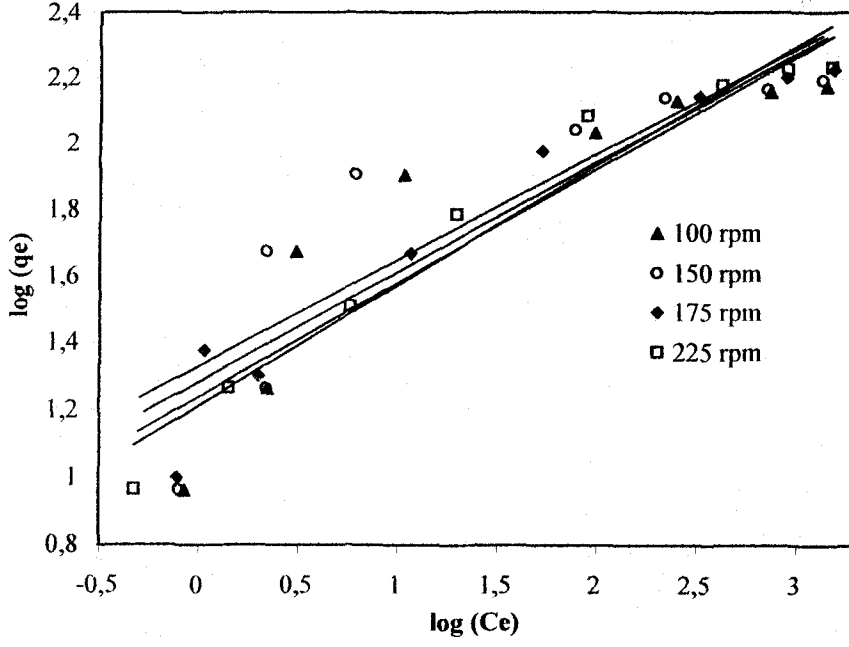
Şekil 6.29. Zeolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi.



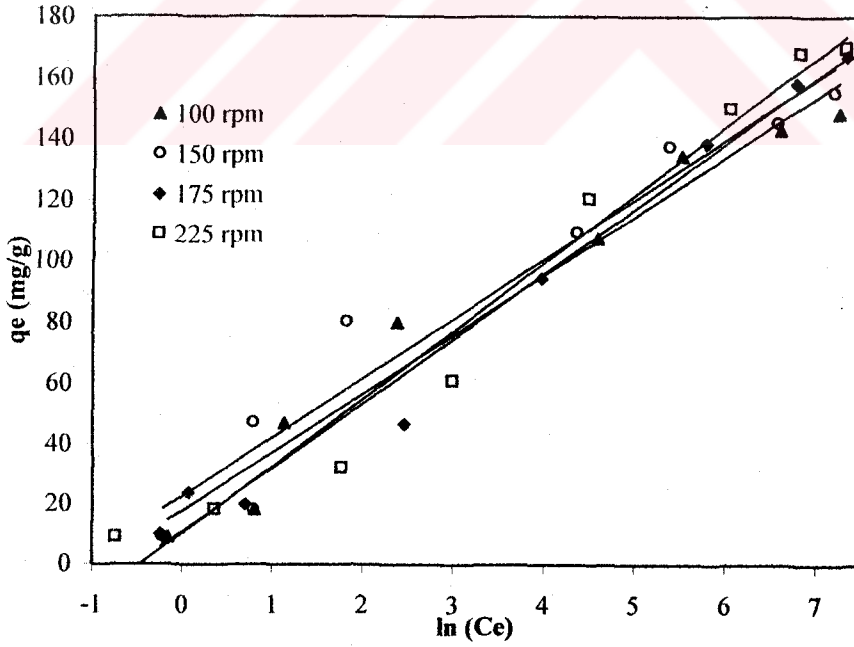
Şekil 6.30. Zeolit ile Kurşun İyonu Giderim Verimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil 6.31. Farklı Karıştırma Hızlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz



Şekil 6.32. Farklı Karıştırma Hızlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz



Şekil 6.33. Farklı Karıştırma Hızlarında Temkin İzotermine Göre Analiz

Tablo 6.8 Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri.

ω (rpm)	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri			Temkin İzoterm Sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
100	0.052	149.25	0.9994	19.107	3.022	0.8082	19.402	2.509	0.9651
150	0.053	156.25	0.9988	21.325	3.126	0.7660	19.527	3.207	0.9469
175	0.034	166.67	0.9983	17.274	2.927	0.9350	21.279	1.669	0.9837
225	0.035	172.41	0.9990	16.211	2.763	0.9543	22.356	1.577	0.9706

Farklı karıştırma hızlarında kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve regrasyon katsayıları (r^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Her bir karıştırma hızında her bir izoterm eşitliğine göre analiz yapılırken $n=8$ tane veri kullanılmıştır. Elde edilen Langmuir verilerine göre K_L hız sabiti 100 ve 150 rpm karıştırma hızlarında 0.05 l/mg iken 175 ve 225 rpm' de 0.03 l/mg olmaktadır. Zeolitin maksimum kurşun iyonu adsorplama kapasitesi ise karıştırma hızı arttıkça artmakta ve her bir karıştırma hızı için sırasıyla 149.25, 156.25, 166.67 ve 172.41 mgPb²⁺/mg zeolit olmaktadır.

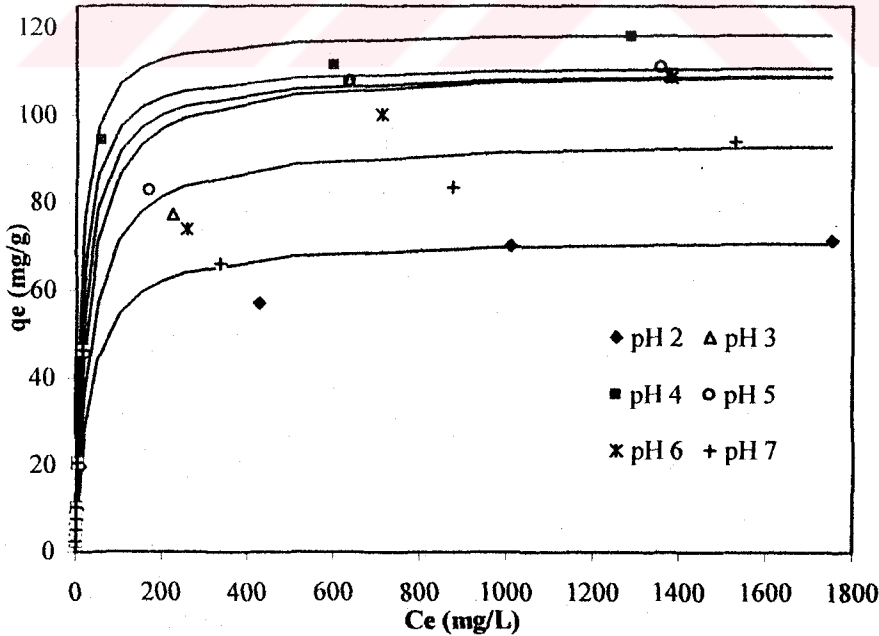
Tablo 6.9. Farklı Karıştırma Hızlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

ω (rpm)	Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
100	$q_e = 7.76 C_e / (1 + 0.052 C_e)$	$q_e = 19.107 (C_e)^{3.022}$	$q_e = 19.402 \ln(2.509 C_e)$
150	$q_e = 8.28 C_e / (1 + 0.053 C_e)$	$q_e = 21.325 (C_e)^{3.126}$	$q_e = 19.527 \ln(3.207 C_e)$
175	$q_e = 5.67 C_e / (1 + 0.034 C_e)$	$q_e = 17.274 (C_e)^{2.927}$	$q_e = 21.279 \ln(1.669 C_e)$
225	$q_e = 6.03 C_e / (1 + 0.035 C_e)$	$q_e = 16.211 (C_e)^{2.763}$	$q_e = 22.356 \ln(1.577 C_e)$

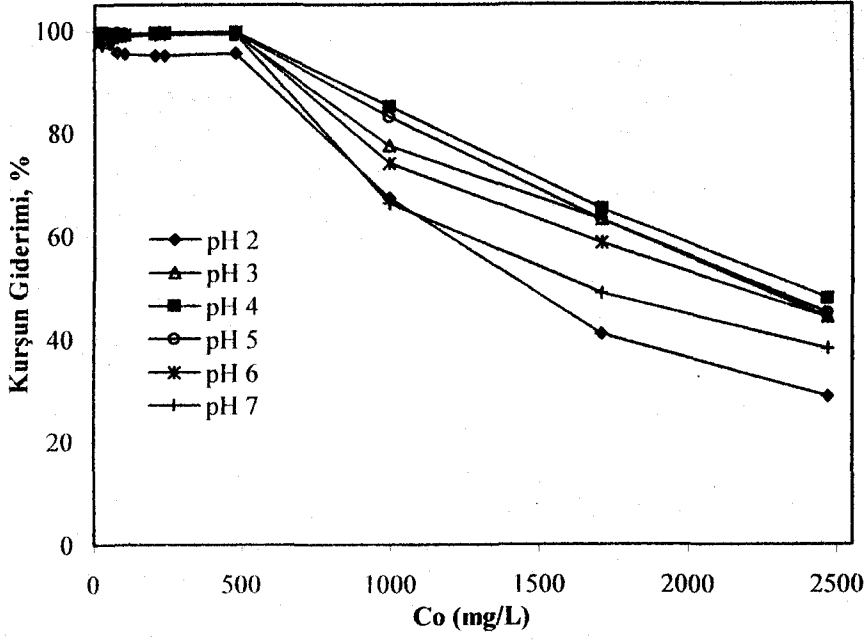
6.4.3. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine pH' nın Etkisi

Kurşun iyonunun zeolit ile giderimi pH = 2, 3, 4,5, 6 ve 7' de incelenmiştir. pH ile ilgili yapılan çalışmalarda; karıştırma hızı (ω) 175 rpm, sıcaklık (T) 20 °C, zeolit miktarı (w_d) 0.5 g zeolit/50 ml çözelti, dane çapı (d) 0.315-0.500 mm aralığında ve temas süresi 16 saat alınmıştır. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde kurşun iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine pH' nın etkisi tespit edilmiştir.

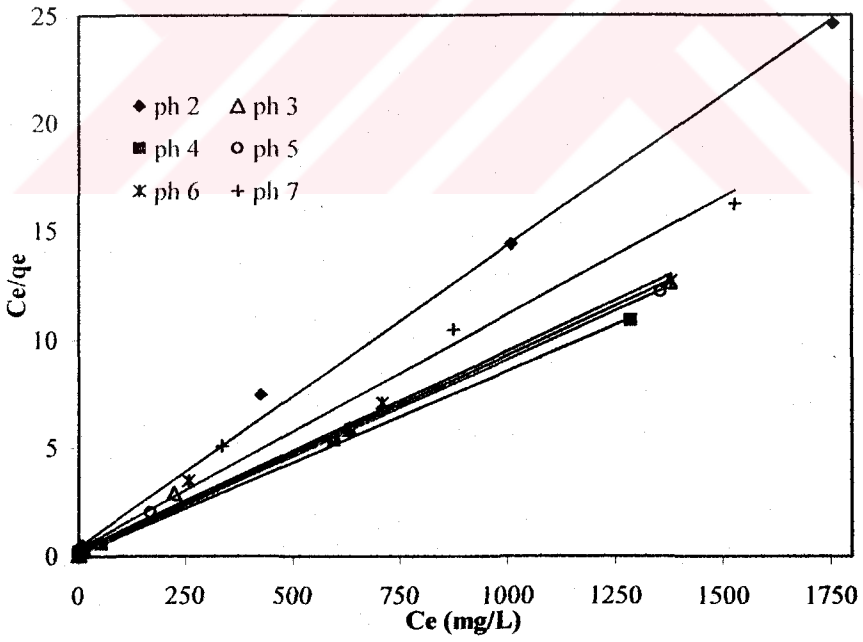
Farklı pH'larda elde edilen q_e ve C_e değerleri Şekil 6.34' te verilmiştir. pH 2-7 aralığında 51.5 mgPb²⁺/L ve 2468 mgPb²⁺/L giriş konsantrasyonlarında dengedeki C_e değeri arttıkça zeolitin birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonu (q_e)' nun arttığı görülmektedir. Giriş konsantrasyonu 51.5 mgPb²⁺/L olduğunda zeolitin adsorpladığı kurşun iyonu miktarı bütün pH' lar için yaklaşık 5 mgPb²⁺/g zeolit iken 2468 mgPb²⁺/L giriş konsantrasyonunda adsorplanan kurşun iyonu miktarı her bir pH için sırasıyla 71.3, 109, 118, 111, 108 ve 94 mgPb²⁺/g zeolit olduğu görülmüştür. Kurşun iyonları en iyi pH 4'te adsorplanabilmektedir. pH 2 ve pH 7'de ise diğer pH'lara göre daha az kurşun iyonunun adsorplandığı görülmektedir.



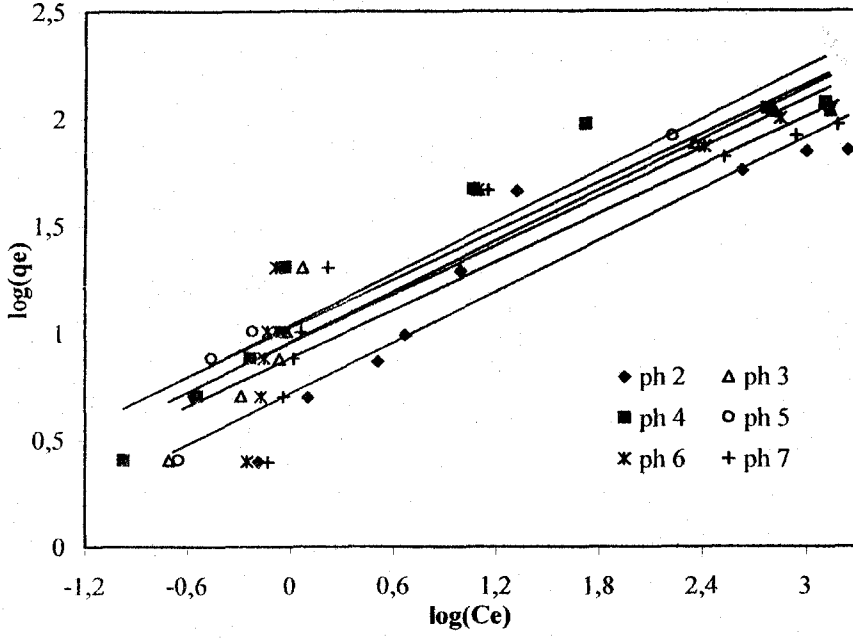
Şekil 6.34. Zeolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine pH' nın Etkisi



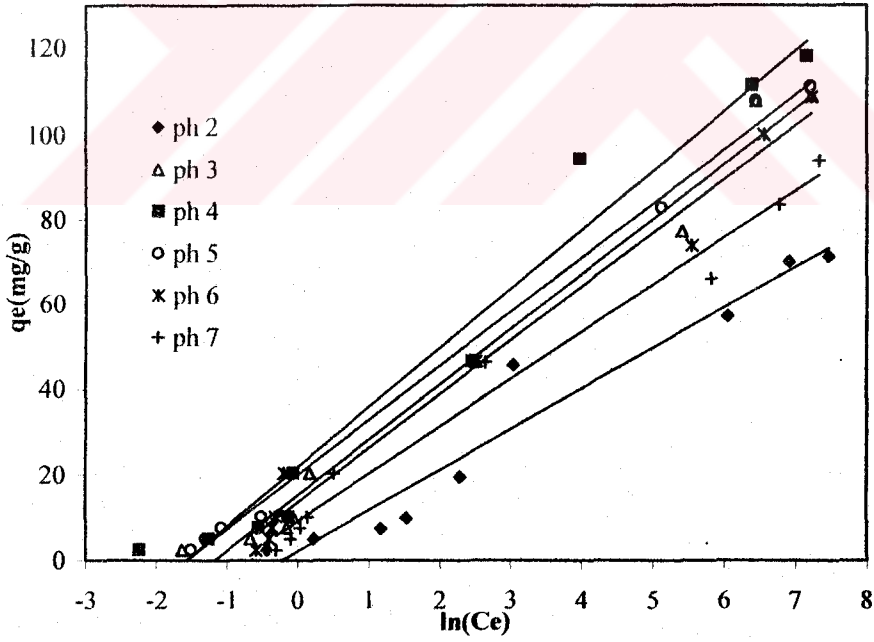
Şekil 6.35. Zeolit ile Kurşun İyonu Giderim Verimi Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi



Şekil 6.36. Farklı pH' larda Langmuir İzotermine Göre Analiz



Şekil 6.37. Farklı pH' larda Freundlich İzotermine Göre Analiz



Şekil 6.38. Farklı pH' larda Temkin İzotermine Göre Analiz

Şekil 6.35' te pH 2-7 aralığında 51.5 mgPb²⁺/L ve 2468 mgPb²⁺/L giriş konsantrasyonlarında elde edilen kurşun giderim verimleri gösterilmiştir. Kurşun iyonlarının pH 3-6 aralığında giderim veriminin iyi olduğu, pH 2 ve pH 7' de ise daha az giderim veriminin olduğu görülmüştür. 477.8 mgPb²⁺/L giriş konsantrasyonuna kadar bütün pH' larda %90' ın üzerinde kurşun iyonu giderimi sağlanırken 2468 mgPb²⁺/L başlangıç kurşun konsantrasyonunda pH 2-7 aralığında kurşun iyonu giderim verimleri sırasıyla %28.8, %44, %47.8, %45, %44 ve %38 olmaktadır.

pH = 2-7 aralığında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri sırasıyla Şekil 6.36, 6.37 ve 6.38' de gösterilmiştir. Bu eşitliklerin lineer regreasyonundan elde edilen izoterm sabitleri ve oluşan izoterm eşitlikleri de sırasıyla Tablo 6.10 ve 6.11' de verilmiştir.

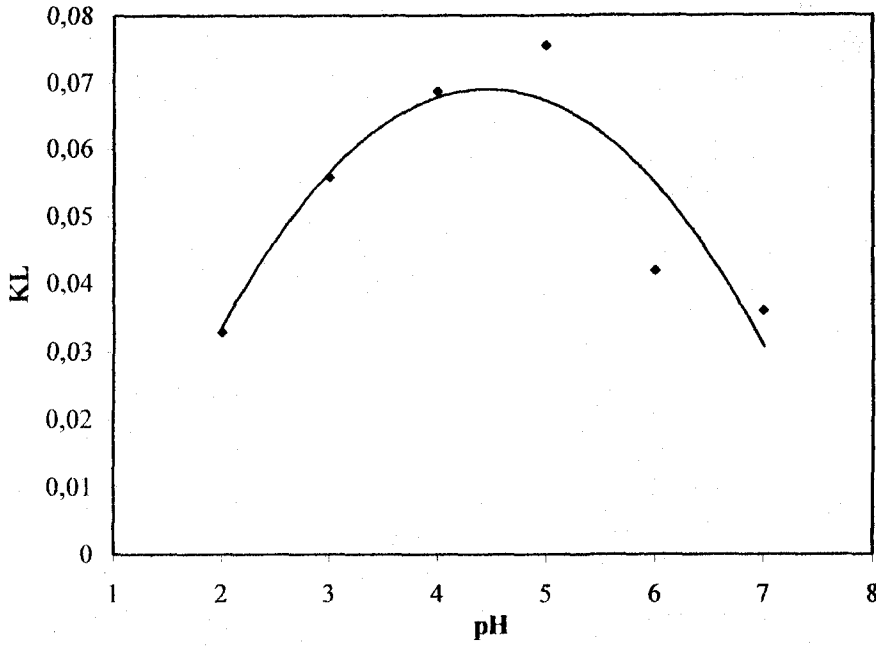
Tablo 6.10. Farklı pH Değerlerinde Elde Edilen İzoterm Sabitleri.

pH	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri			Temkin İzoterm Sabitleri		
	K _L	a _L	r ²	K _F	a _F	r ²	K _T	a _T	r ²
2	0.033	71.942	0.9977	5.615	2.548	0.8573	9.523	1.221	0.9471
3	0.056	109.89	0.9965	10.342	2.659	0.8542	12.849	3.491	0.9803
4	0.068	117.65	0.9982	11.692	2.652	0.8857	13.333	4.765	0.9823
5	0.075	111.11	0.9986	11.792	2.752	0.8547	12.688	5.039	0.9944
6	0.042	107.53	0.9935	10.486	2.818	0.7667	12.368	3.467	0.9749
7	0.036	91.743	0.9918	8.774	2.809	0.7699	10.951	2.554	0.9772

Tablo 6.11. Farklı pH Değerlerinde Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

pH	Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
2	$q_e = 2.37 C_e / (1+0.033 C_e)$	$q_e = 5.615 (C_e)^{2.548}$	$q_e = 9.523 \ln(1.221 C_e)$
3	$q_e = 6.15 C_e / (1+0.056 C_e)$	$q_e = 10.342 (C_e)^{2.659}$	$q_e = 12.849 \ln(3.491 C_e)$
4	$q_e = 8.00 C_e / (1+0.068 C_e)$	$q_e = 11.692 (C_e)^{2.652}$	$q_e = 13.333 \ln(4.765 C_e)$
5	$q_e = 8.33 C_e / (1+0.075 C_e)$	$q_e = 11.792 (C_e)^{2.752}$	$q_e = 12.688 \ln(5.039 C_e)$
6	$q_e = 7.16 C_e / (1+0.042 C_e)$	$q_e = 10.486 (C_e)^{2.818}$	$q_e = 12.368 \ln(3.467 C_e)$
7	$q_e = 3.30 C_e / (1+0.036 C_e)$	$q_e = 8.774 (C_e)^{2.809}$	$q_e = 10.951 \ln(2.554 C_e)$

Bu pH değerlerinde kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen sabitler ve regresyon katsayıları (r^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir. Her bir pH değerinde her bir izoterm eşitliğine göre analiz yapılırken $n=8$ tane veri kullanılmıştır. Elde edilen Langmuir verilerine göre hız sabiti (K_L) önce pH 5' e kadar artmakta daha sonra ise düşmektedir. K_L değerleri pH 2, 3, 4, 5, 6 ve 7'de sırasıyla 0.033, 0.056, 0.068, 0.075, 0.042 ve 0.036 l/mg olarak bulunmuştur. Zeolitin maksimum kurşun iyonu adsorplama kapasitesi ise pH 4' e kadar artmakta ve 117.6 mgPb²⁺/mg zeolit olmaktadır. pH 5'ten itibaren ise tekrar azalarak pH 7' de 91.7 mgPb²⁺/mg zeolit değerine ulaşmaktadır. Kurşun iyonu adsorplama kapasitesi pH 3, 5 ve 6' da yaklaşık 110 mgPb²⁺/mg zeolit olmaktadır. pH ile Langmuir izotermi hız sabitleri arasındaki ilişki Şekil 6.39' da verilmiştir.



Şekil 6.39. Zeolit için K_L – pH Arasındaki İlişki

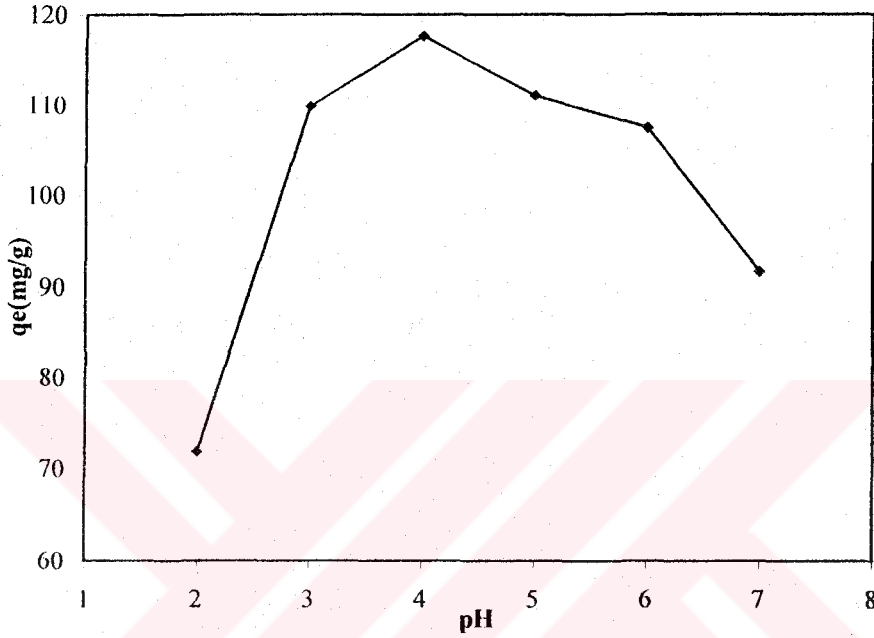
Şekil 6.37’den elde edilen matematiksel ifade denklem 6.2’ de verilmiştir:

$$K_L = -0.048 + 0.0525 (\text{pH}) - 0.0059 (\text{pH})^2 \quad (r^2 = 0.8307) \quad (6.2)$$

pH, yer değiştiren iyonlar ile zeolit karakterini etkilediği için metal gideriminde önemli bir rol oynamaktadır. Kimyasal olarak, pH ağır metal özelliğini etkilemektedir. Ağır metaller OH^- gibi inorganik ligantlarla kompleks oluştururlar. Oluşan komplekslerin ölçüsü pH, iyonik kompozisyon ve metal partiküllerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Metallerin gerçek özellikleri zeolitlerin giderim veriminde önemli etkiye sahiptir ve zeolitlerin metal seçiciliği pH’nın etkisi sonucu oluşan metal komplekslerinin karakterine bağlıdır. Eğer çok geniş kompleksler oluşursa zeolit iyon değiştirme kapasitesi olumsuz etkilenir.

Birim zeolit başına adsorplanan kurşun miktarı başlangıç pH değerinin değişimine bağlı olarak değişmektedir. Zeolit için q_e -pH arasındaki ilişki şekil 6.40’ da gösterilmiştir. Şekil 6.40’ a göre pH 2 ve pH 7’de q_e değerleri sırasıyla 71.9 ve 91.7 $\text{mgPb}^{2+}/\text{mg}$ zeolit iken, pH 3, pH 4, pH 5 ve pH 6’da q_e değerleri artarak sırasıyla 109.9, 117.6, 111.1 ve 107.53 $\text{mgPb}^{2+}/\text{mg}$ zeolit olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi kurşun giderimi en iyi pH 4’te meydana gelmektedir. Düşük pH’larda zeolit iyon değiştirme kapasitesinin düşmesi, zeolitlerin H_3O^+ iyonları

için çok yüksek seçiciliğe sahip olmasına ve sulu çözelti içindeki H_3O^+ iyonlarının konsantrasyonu arttığı zaman zeolitlerin metal değiştirme kapasitelerinin azalmasına bağlıdır. Yüksek pH'larda ise ağır metaller çöktüğü için zeolitin iyon değiştirme kapasitelerini olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil 6.40. Zeolit için Başlangıç pH Değerine Göre Adsorplanan Pb^{2+} Miktarı

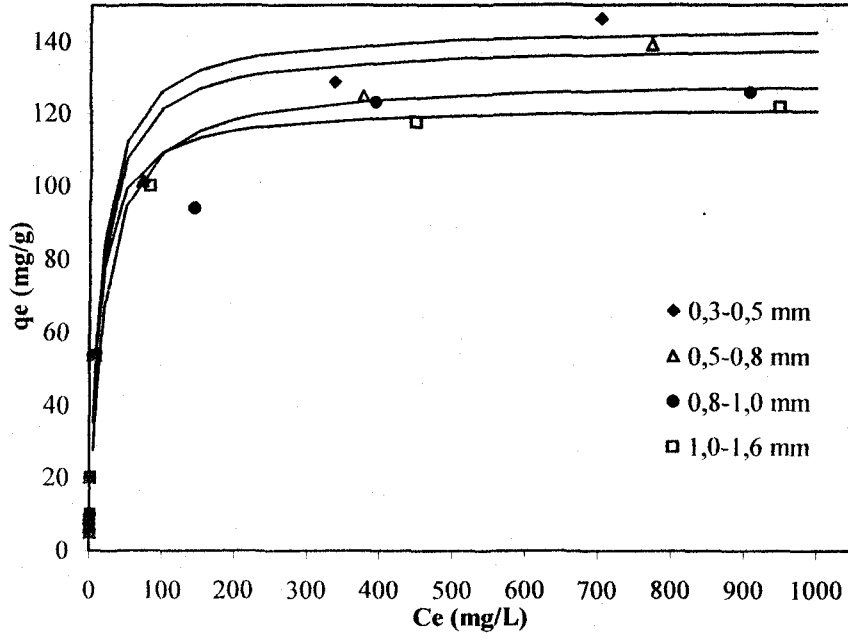
6.4.4. Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Zeolit Partikül Boyutunun Etkisi

Kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda önemli parametrelerden biri de iyon değiştirici zeolitin partikül boyutudur. Bu doğrultuda zeolit partikül çapları 0.315-0.500, 0.500-0.800, 0.800-1.000, 1.000-1.600 mm olmak üzere 4 gruba ayrılacak şekilde elekten geçirilmiştir. 50.44 ile 2166 $mgPb^{2+}/l$ arasında değişen 9 farklı konsantrasyonlarda kurşun çözeltisi hazırlanmış ve her bir çözelti bu dört gruptaki zeolitler ile karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Farklı partikül boyutlarında kurşun iyonu giderme çalışmaları sıcaklık $20\text{ }^{\circ}C$, çözeltinin pH' ısı 5.85, zeolit miktarı 0.5 g zeolit/50 ml kurşun çözeltisi, karıştırma hızı 175 rpm ve temas süresi 16 saat sabit tutularak yapılmıştır.

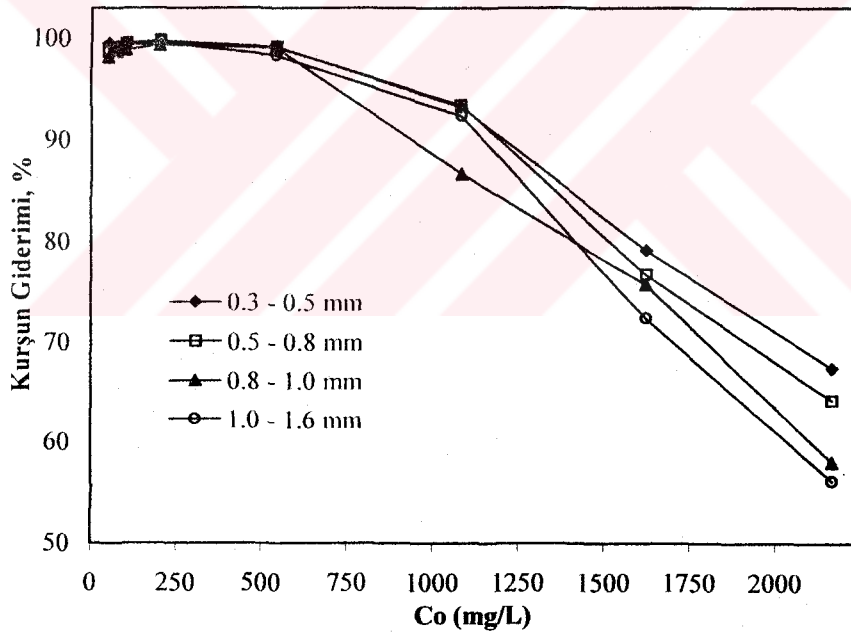
Kurşun iyonlarının giderimi üzerine zeolit partikül boyutunun etkisini gösteren grafik Şekil 6.41' de görülmektedir. Şekil 6.41 incelendiğinde, en düşük konsantrasyon olan 50.44 mgPb²⁺/l kurşun çözeltisinde her bir gruptaki zeolit partikülleri için (0.315 mm' den 1.6 mm' ye kadar) q_e değerleri sırasıyla 5.02, 4.98, 4.95 ve 4.98 mgPb²⁺/g zeolit olarak bulunmuştur. En yüksek konsantrasyon olan 2166 mgPb²⁺/l kurşun çözeltisindeki q_e değerlerini incelediğimizde; 0.315-0.500 mm için 146.2 mgPb²⁺/g zeolit, 0.5-0.8 mm için 139.14 mgPb²⁺/g zeolit, 0.8-1.0 mm için 125.74 mgPb²⁺/g zeolit ve 1.0-1.6 mm için ise 121.69 mgPb²⁺/g zeolit olarak bulunmuştur. Bu durumda küçük partikül boyutundaki zeolitlerin kurşun gideriminde daha etkili olduğu görülmüştür. Bu olay sulu çözelti içerisindeki küçük boyutlu zeolit partiküllerinin yüzey alanlarının daha fazla olması ve kurşun iyonları ile daha iyi etkileşime girmesinden kaynaklanmaktadır.

Kurşun giderim verimleri üzerine zeolit partikül boyutunun etkisini gösteren grafik Şekil 6.42' de görülmektedir. 50.44 mgPb²⁺/l başlangıç kurşun konsantrasyonunda her bir dane boyutu için kurşun iyonu giderim verimi %99 civarında olup 2618 mgPb²⁺/l başlangıç kurşun konsantrasyonunda ise kurşun iyonu giderim verimleri 0.315-0.500 mm için %67.5, 0.5-0.8 mm için %64.2, 0.8-1.0 mm için 58 ve 1.0-1.6 mm için ise %56.2 olarak bulunmuştur.

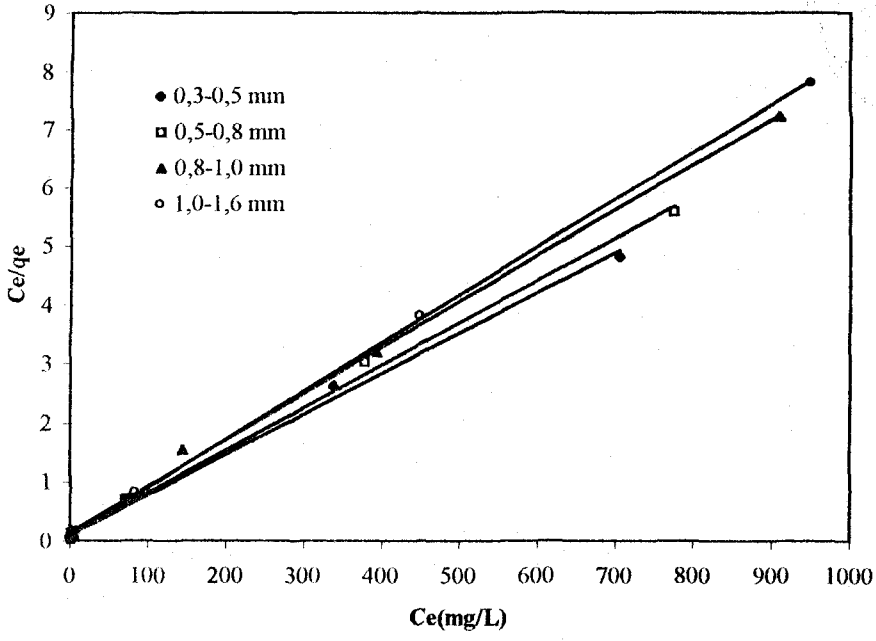
Kurşun giderimi üzerine partikül boyutunun incelenmesi aşamasında da sıcaklık, karıştırma hızı ve pH' da olduğu gibi Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermeleri incelenerek grafikleri çizilmiştir. Buna göre Şekil 6.43 Langmuir, Şekil 6.44 Freundlich ve Şekil 6.45 Temkin izotermini temsil eden grafiklerdir. Bu grafiklerden elde edilen izoterm sabitleri Tablo 6.12' de, izoterm eşitlikleri ise Tablo 6.13' te verilmiştir.



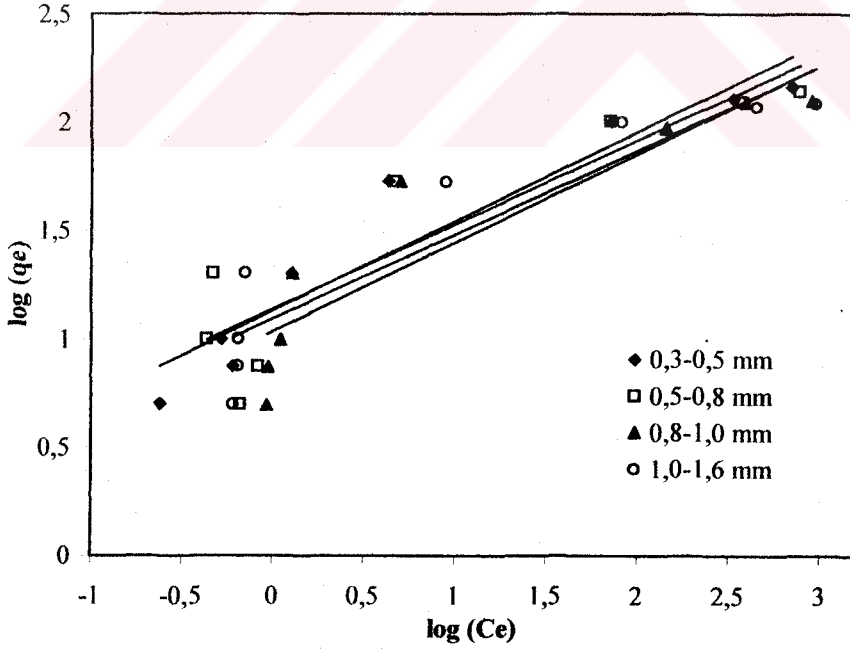
Şekil 6.41. Zeolit ile Kurşun İyonu Giderimi Üzerine Dane Boyutunun Etkisi



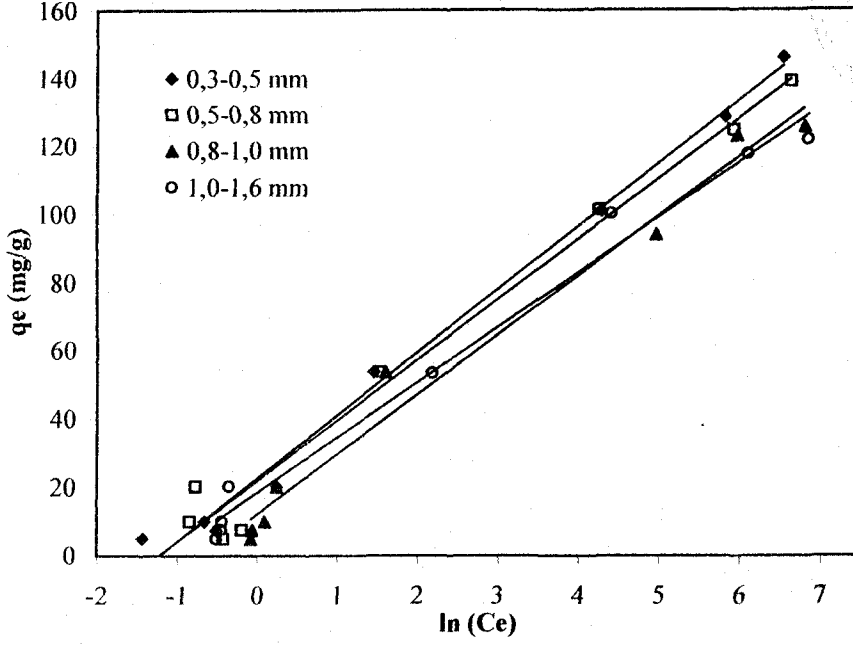
Şekil 6.42. Zeolit ile Kurşun İyonu Giderim Verimi Üzerine Partikül Boyutunun Etkisi



Şekil 6.43. Farklı Partikül Boyutlarında Langmuir İzotermine Göre Analiz



Şekil 6.44. Farklı Partikül Boyutlarında Freundlich İzotermine Göre Analiz



Şekil 6.45. Farklı Partikül Boyutlarında Temkin İzotermine Göre Analiz

Tablo 6.12 Farklı Dane Çapı Değerlerinde Elde Edilen İzoterm Sabitleri.

d (mm)	Langmuir İzoterm Sabitleri			Freundlich İzoterm Sabitleri			Temkin İzoterm Sabitleri		
	K_L	a_L	r^2	K_F	a_F	r^2	K_T	a_T	r^2
0.3-0.5	0.0697	144.92	0.9962	13.586	0.4122	0.9085	18.464	3.405	0.9922
0.5-0.8	0.0681	138.88	0.9974	13.791	0.3896	0.8218	17.722	3.437	0.9817
0.8-1.0	0.0545	128.20	0.9980	10.879	0.408	0.8380	17.474	1.999	0.9815
1.0-1.6	0.0879	121.95	0.9997	12.439	0.3874	0.8619	16.147	3.127	0.9858

Tablo 6.13. Farklı Dane Çapı Değerlerinde Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri

d(mm)	Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
0.3-0.5	$q_e = 10.1 C_e / (1+0.069 C_e)$	$q_e = 13.586 (C_e)^{0.4122}$	$q_e = 18.464 \ln(3.405 C_e)$
0.5-0.8	$q_e = 9.45 C_e / (1+0.068 C_e)$	$q_e = 13.791 (C_e)^{0.3896}$	$q_e = 17.722 \ln(3.437 C_e)$
0.8-1.0	$q_e = 6.98 C_e / (1+0.054 C_e)$	$q_e = 10.879 (C_e)^{0.408}$	$q_e = 17.474 \ln(1.999 C_e)$
1.0-1.6	$q_e = 10.7 C_e / (1+0.088 C_e)$	$q_e = 12.439 (C_e)^{0.3874}$	$q_e = 16.147 \ln(3.127 C_e)$

Dört farklı dane boyutu aralığında yapılan kurşun iyonlarının adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen sabitler ve regrasyon katsayıları (r^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir. Buna göre $d_R=0.315-1.6$ mm arasında yapılan deneylerdeki Langmuir izoterm sabitlerinden hız katsayısı $0.0879 \geq K_L$ (l/mg) ≥ 0.0545 aralığında değişmektedir. Zeolitin maksimum kurşun iyonu adsorplama kapasitesi ise partikül dane boyutu arttıkça azalmaktadır. Her bir dane boyutu aralığında zeolitin adsorplama kapasitesi sırasıyla 144.92, 139.98, 128.2 ve 121.95 mgPb²⁺/mg zeolit olmaktadır. Görüldüğü gibi kurşun iyonlarının adsorplanması dane çapı küçük olduğunda daha fazla olmaktadır.

7. DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, Bigadiç yöresinden elde edilen doğal klinoptilolit zeolitleri kullanılarak sulu çözeltilerden kurşun iyonları giderilmiştir. Klinoptilolit ilk önce 2 M NaCl çözeltisi ile şartlandırılarak zeolit iyon değiştirme kapasitesinin artması sağlanmıştır. Na formuna dönüştürülen klinoptilolit sulu çözeltilerdeki kurşun iyonları ile olan iyon değiştirme özelliği incelenmiştir.

Sulu çözelti ortamındaki kurşun iyonlarının başlangıç kurşun konsantrasyonu (C_0), çalkalama hızı (ω) ve zeolit partikül boyutu (d_R) gibi farklı ortamlarda zamana karşı giderimi araştırılmış ve Lagergren, Elovich, birinci ve yalancı ikinci derece kinetik model eşitliklerine göre analiz yapılmıştır. Ayrıca kesikli sistemde sıcaklık (T), çalkalama hızı (ω), pH ve zeolit partikül boyutu (d_R) gibi etkenler incelenmiş olup, elde edilen sonuçların iyon değişim denge izotermine (Langmuir, Freundlich ve Temkin) uygunluğu araştırılmıştır.

Kurşun iyonunun klinoptilolit ile gideriminin zamana bağlı olarak arttığı, çözeltideki kurşun iyonları ile zeolit arasındaki iyon değişiminin çok hızlı olduğu ve sistemin 120 dakikada dengeye geldiği belirlenmiştir. Kurşun iyonlarının %90' ının giderilmesi için yüksek kurşun konsantrasyonu içeren çözeltilerde 30 dakikalık bir temas süresi yeterli iken bu sürenin düşük kurşun konsantrasyonu içeren çözeltilerde 120 dakika olduğu görülmüştür. 180 dakikalık temas süresi sonunda ise kurşun iyonu giderim veriminin %99'lara ulaştığı görülmüştür.

185, 495 ve 988 mg Pb^{2+} /L başlangıç kurşun konsantrasyonlarında kullanılan 0.1-1.0 g zeolit miktarlarında kurşun iyonu giderim veriminin çok yüksek olduğu görülmüştür. 0.1 g zeolit kurşun giderim veriminin sırasıyla %98.3, %91.9 ve %64.5 iken 1 g zeolit kurşun giderim verimlerinin %98.5, %99.7 ve %99.8' e kadar arttığı görülmüştür. Sulu çözelti içerisine bırakılan zeolit miktarı arttıkça yüzey alanı genişlemekte ve daha fazla kurşun iyonu giderimi sağlanmaktadır.

Karıştırma hızının iyon değişimi ile kurşun gideriminde önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Karıştırma hızının artışına bağlı olarak birim zeolit ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu miktarının arttığı saptanmıştır. Kurşun adsorpsiyon kinetiği için yapılan deneylerde düşük çalkalama hızlarında iyon değişiminin yavaş

olduğu ve hızın arttıkça iyon değişimi hızının da arttığı görülmüştür. Karıştırma hızının artması sonucu iyon değişimi hızının da artması, iyon değişimi hızının çözeltilen film tabakası yüzeyine değişen iyonların taşınım hızına ve değişim iyonunun çözeltiliye doğru olan taşınım hızına bağlı olması şeklinde açıklanabilir. Karıştırma hızı verilerinin en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline ($r^2 > 0.9414$) uyduğu görülmüştür. Bu değerlerden en optimum karıştırma hızının 175-225 rpm olduğu bulunmuş, fakat yüksek karıştırma hızlarında zeolit parçalarının sürtünmeden dolayı kırılabileceği düşünülerek deneysel çalışmalarda karıştırma hızı 175 rpm olarak seçilmiştir. Karıştırma hızı ile yapılan izoterm çalışmalarında ise verilerin en iyi Langmuir izotermine ($r^2 > 0.9983$) uyduğu bulunmuştur.

Kurşun iyonunun zeolit ile giderimi pH = 2, 3, 4, 5, 6 ve 7' de incelenmiştir. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde kurşun iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine pH' nın etkisi tespit edilmiştir. Farklı pH değerlerinde dengedeki C_e değeri arttıkça zeolit birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonu (q_e)' nun arttığı görülmektedir. Birim zeolit başına adsorplanan kurşun miktarı başlangıç pH değerinin değişimine bağlı olarak değişmektedir. pH 2 ve 7' de birim zeolit başına adsorplanan kurşun miktarının diğer pH'lara göre daha az olduğu görülmüştür. pH 4' te zeolit iyon değişimi kapasitesi maksimum olmuş ve 111.1 mg Pb^{2+} /mg zeolit olarak bulunmuştur. Düşük pH'larda zeolit iyon değiştirme kapasitesinin düşmesi, zeolitlerin H_3O^+ iyonları için çok yüksek seçiciliğe sahip olmasına ve sulu çözelti içindeki H_3O^+ iyonlarının konsantrasyonu arttığı zaman zeolitlerin metal değiştirme kapasitelerinin azalmasına bağlıdır. Yüksek pH'larda ise ağır metaller hidroksit olarak çökeldiği için zeolit iyon değiştirme kapasitelerini olumsuz yönde etkilemektedir. Elde edilen verilerin en iyi Langmuir izotermine ($r^2 > 0.9935$) uyduğu görülmüştür. İzoterm çalışmalarında kurşun iyonu gideriminin maksimum olabilmesi için kullanılan kurşun çözeltilerinin optimum pH' sın 4 olması gerektiği bulunmuştur.

Kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda önemli parametrelerden biri de iyon değiştirici zeolit partikül boyutudur. Bu doğrultuda zeolit partikül çapları 0.315-0.500, 0.500-0.800, 0.800-1.000, 1.000-1.600 mm olmak üzere 4 gruba ayrılacak şekilde elekten geçirilmiştir. En yüksek konsantrasyon olan 2166 mg Pb^{2+} /L kurşun çözeltilisindeki q_e değerlerini incelediğimizde; 0.315-0.500 mm için 146.2, 0.5-0.8

mm için 139.14, 0.8-1.0 mm için 125.74 ve 1.0-1.6 mm için ise 121.7 mgPb²⁺/g zeolit olarak bulunmuştur. Bu durumda küçük partikül boyutundaki zeolitlerin kurşun gideriminde daha etkili olduğu görülmüştür. Bu olayın sulu çözelti içerisindeki küçük boyutlu zeolit partiküllerinin yüzey alanlarının daha fazla olması ve kurşun iyonları ile daha iyi etkileşime girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Partikül boyutu ile ilgili elde edilen veriler incelendiğinde sonuçların en iyi Langmuir izotermine ($r^2 > 0.9962$) uyduğu görülür.

Kurşun iyonunun zeolit ile giderimi 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda ayrı ayrı yürütülmüştür. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde kurşun iyonunun adsorpsiyon dengesi üzerine sıcaklığın etkisi tespit edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda, dengedeki C_e değeri arttıkça zeolitin birim ağırlığı başına adsorplanan kurşun iyonu konsantrasyonunu da (q_e) arttığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda 3200 mgPb²⁺/L giriş konsantrasyonunda giderim verimleri %38.3 ve %52.2 iken yüksek sıcaklıklarda %55.7 ve %58.1 olmaktadır. Kurşun iyonlarının giderimine sıcaklığın etkisi çalışmalarında hesaplanan ΔH° ve ΔS° değerleri pozitif olup sırasıyla 18.54 kJ/mol ve 0.0727 kJ/K mol olarak bulunmuştur. ΔG° değeri ise negatiftir ve sıcaklık arttıkça değeri -3' ten -5.05 kJ/mol değerine kadar azalmaktadır. Burada görülen reaksiyon endotermiktir ve kurşun gideriminin yüksek sıcaklıklarda daha iyi olduğu görülmektedir.

Na ile şartlandırılmış klinoptilolitin kurşun iyonu için iyon değiştirme kapasitesinin (q_{max}), 5-3710 mg Pb²⁺/L konsantrasyon aralığında optimum şartlar uygulandığında (pH 5.85), karıştırma hızı 175 rpm, partikül çapı 0.315-0.500 mm ve sıcaklık 20 °C) 187 mg Pb²⁺/mg zeolit olduğu tespit edilmiştir.

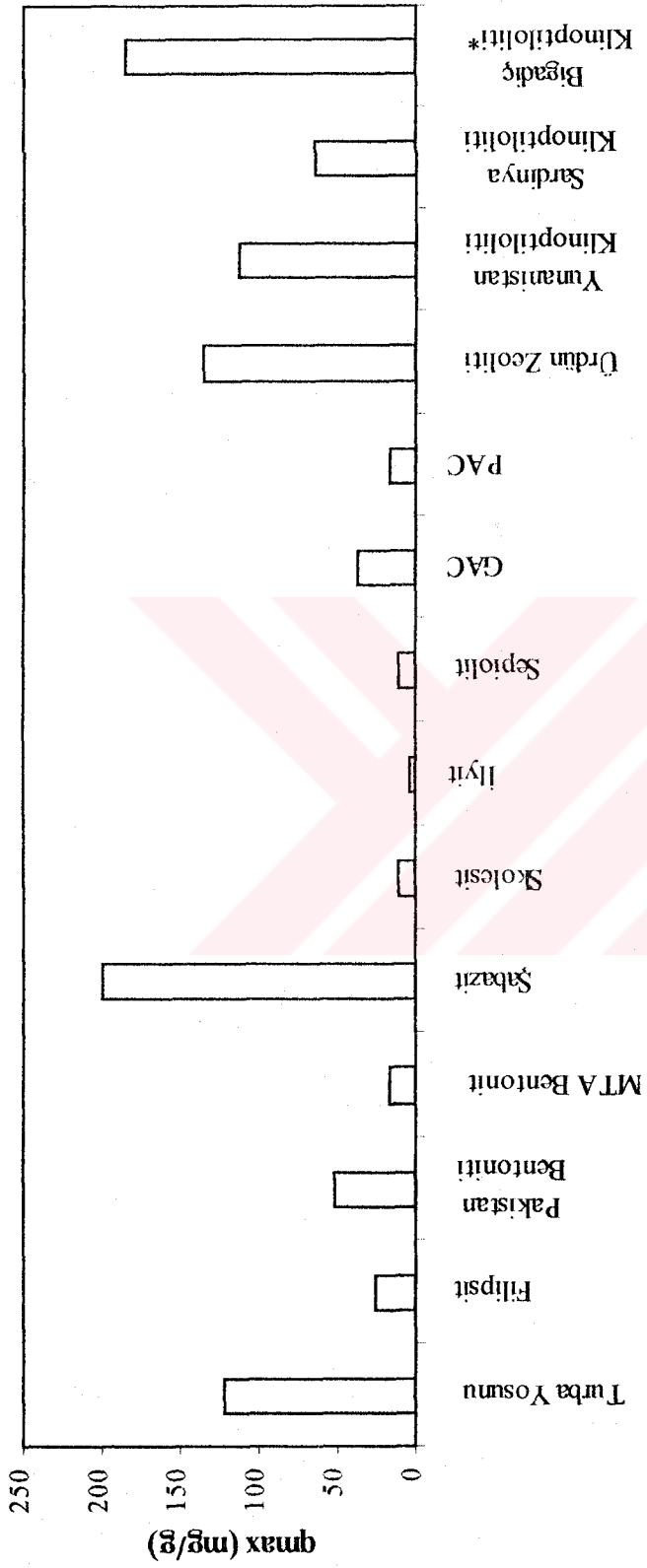
7.1. Literatürde Yer Alan Diğer Çalışmalarla Karşılaştırma

Kurşun iyonlarının değişik adsorbentlerle giderimi üzerine literatürde bir çok çalışma yer almaktadır. Başta zeolit ve kil gibi doğal mineraller olmak üzere endüstriyel atıklardan ve tarımsal ürünlerden elde edilen adsorbentlerin kurşun giderimi için oldukça etkili oldukları görülmüştür. Tablo 7.1'de zeolit, kil ve aktif karbon gibi çeşitli adsorbentlerle yapılmış kurşun iyonu giderimi çalışmaları sonunda elde edilen q_{max} (mg Pb²⁺/g adsorbent) değerleri gösterilmektedir.

Tablo 7.1. Çeşitli Adsorbent Türleri ile Yapılan Kurşun Giderim Çalışmalarında Elde Edilen $q_{\max}$ (mgPb²⁺/g adsorbent) Değerleri

Adsorbent	Adsorbent Cinsi	$q_{\max}$ (mg/g)	Referans
Zeolit	Klinoptilolit	155.4	Leppert, 1990
		62.0	Ouki ve diğerleri, 1993
		91.2	Curkovic, 1997
		103.6	Faghihian, 1998
		100.0	Ouki, 1993
		73.5	Langella ve diğerleri, 1999
		57.7	Ho Suh, 2000
		113.1	Inglezakis, 2001
		64.5	Cincotti, 2000
		135.7	Al-Haj Ali, 1997
		187.0	Bu çalışma
	Şabazit	6.0	Ouki, 1997
	Skolesit	200.0	Ouki, 1993
		11.7	Bosso, 2002
Kil	Montmorillonit	0.7	Srivastava, 1989
	Kaolin	0.1	Srivastava, 1989
		1.4	Chantawong ve diğerleri, 2001
	İlyit	4.3	Chantawong ve diğerleri, 2001
	Bentonit	38.4	Naseem, 2001
		58.0	Cadena ve diğerleri, 1990
	Sepiolit	10.3	Brigatti, 2000
Aktif Karbon	GAC	36.5	Ho Suh, 2000
	PAC	17.3	Ho Suh, 2000

Zeolit türleri ile yapılan kurşun iyonu giderim çalışmalarında zeolitlerin oldukça yüksek iyon tutuma kapasitelerinin olduğu bulunmuştur. Özellikle klinoptilolit türleri ile yapılan çalışmalarda kurşun iyonları için iyon değiştirme kapasitelerinin ($q_{\max} > 57.7$ mg/g) yüksek olduğu görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan Bigadiç yöresinden elde edilen klinoptilolitin iyon değiştirme kapasitesi 187 mgPb²⁺/g klinoptilolit olarak hesaplanmıştır. Diğer zeolit türleri ile karşılaştırıldığında kurşun iyonlarının gideriminde çok iyi bir iyon değiştirici olduğu



* Bu çalışmada kullanılan Bigadiç Klinoptiloliti

Şekil 7.1. Çeşitli Adsorbentlerin Maksimum İyon Değiştirme Kapasiteleri

görülmektedir. Şekil 7.1'de çeşitli adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri gösterilmektedir.

Bigadiç klinoptiloliti ile kurşun iyonu gideriminde yapılan izoterm çalışmalarında en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Literatürde yer alan diğer çalışmalarda da kurşun iyonu giderimi için yapılan izotermilerin Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Çeşitli adsorbentlerle yapılan kurşun iyonu gideriminde elde edilen Langmuir izoterm sabitleri Tablo 7.2' de gösterilmektedir.

Tablo 7.2: Çeşitli Adsorbentlerle Yapılan Kurşun İyonu Gideriminde Elde Edilen İzoterm Sabitleri.

Adsorbent	Langmuir İzoterm Sabitleri			Referans
	K_L (l/mg)	a_L (mg/g)	r^2	
Klinoptilolit	0.14	64.52	0.995	Cincotti, 2001
Filipsit	34.18	25.23	1.000	Al-Haj Ali, 1996
Turba Yosunu	0.374	122	0.990	Ho, 1999
Bentonit	0.063	52.63	> 0.99	Naseem, 2001
Bentonit	10.8	16.66	> 0.99	Bereket, 1996
Klinoptilolit	0.035	185.2	0.998	Bu çalışma

Sonuç olarak bu çalışmadan elde edilen verilere göre Bigadiç yöresinden elde edilen klinoptilolitin sulu çözeltilerden kurşun iyonu giderimi için yüksek seçiciliğe sahip bir mineral olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Al-Haj Ali, A. and El-Bishtawi R., 1997, Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite Tuff, J. Chem. Tech. Biotechnol., 69, pp: 27-34.
- Aydos, Z., 1994. Karamürsel Çevresindeki Volkanik Tüflerin ve Zeolitleşmenin Jeolojik, Mincrolojik ve Petrografik İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Axente, D., Abrudean, M., Baldea, A., 1983. Adsorption on Romania natural clinoptilolite, Zeolites, 3, 259-260.
- Barrer, R.M., Papadopoulos, R., ve Rees, L.V.C., 1967. "Exchange of Sodium in Clinoprilolite by Organic Cations", J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 29, pp. 2047-2063.
- Barrer, R.M., 1978. Cation exchange equilibria in zeolites and feldspathoids, Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use, Pergamon Press, Oxford, pp. 385-396.
- Barrer, R.M., 1978. "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press Inc., London.
- Baysal, O., Gündoğdu, N., Temel, A. ve Öner, F., 1986. Bigadiç zeolit oluşumlarının ekonomik jeolojik incelenmesi projesi, Proje kodu: Yuvam/85-2, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ankara.
- Benefield, L.D., Judkins, J.F., Jr. And Weand, L.B., 1982, Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, First edition, 510.
- Bereket, G., Aroğuz A.Z. and Özel M.Z., 1996, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite.
- Blanchard, G., Maunaye, M., and Martin, G., 1984. "Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites", Water Res., Vol. 18, NO. 12, pp. 1501-1507.

- Bolter E., Jennett J.C. and Wixson B.G., 1972, Geochemical Impact of Lead Mining Wastewaters on Streams in Southwestern Missouri, paper presented at the 27th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette.
- Bosso, S.T. and Enzweiler J., 2002, Evaluation of Heavy Metal Removal from aqueous solution onto Scolecite, *Wat. Res.*, 36, pp: 4795-4800.
- Breck, D.W., Zeolite Molecular Sieves, 1974, John Wiley & Sons, New York, pp. 771.
- Breck, D.W., 1975."Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Inc., Canada.
- Brigatti, M.F., Lugli C. and Poppi L., 2000, Kinetics of Heavy Metal Removal and Recovery in Sepiolite, *Applied Clay Sci.*, 16, pp: 45-57.
- Bürküt Y., Esenli V. ve Çelenli A., 1996. Bigadiç zeolitik tüflerinin bazı anyonik iyon değiştirme yetenekleri, *Yer Bilimleri*, 29
- Bürküt Y., Esenli V. ve Çelenli A., 1997. Bigadiç zeolitik tüflerinin bazı katyonik iyon değiştirme yetenekleri, *Su ve Çevre Sempozyumu*, 2-5 Haziran , İstanbul.
- Chantawong, V., N.W. Harvey, V.N. Bashkin, 2001, *Asian J. Energy Environ.* 1, pp: 33-48.
- Chelischev, N.F., Martynova, N.S., Fakina, L.K., and Berenstein, B.G., 1994. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, Vol.217, No. 5, pp. 1140
- Choy, K.K.H., McKay, G. and Porter, J.F., 1999, Sorption of Acid Dyes From Effluents Using Activated Carbon, *Resources, Conservation and Recycling*, 27, pp: 57-71.
- Cincotti, A., Lai N., Orru R. and Cao G., 2001, Sardinian Natural Clinoptilolites for Heavy Metals and Ammonium Removal: Experimental and Modelling, *Chem. Engineering J.*, 84, pp: 275-282.
- Crandall C.J. and Rondenberg J.R., 1974, Waste Lead Oxide Treatment of Lead Acid Battery Manufacturing Wastewater, paper presented at the 29th Annual Purdue Industrial Waste Conference, West Lafayette.

- Culp, R.L., Culp, G.L., 1971. "Advanced Wastewater Treatment", Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Curkovic, L., Cerjan-stefanovic, S., and Filipan, T., 1997. Metal ion exchange by natural and modified zeolites, *Wat. Res.* 31(6), pp.1379-1382.
- Çelenli A., Bürküt, Y., Suner, F., 1994. Industrial usage of natural zeolites for removal of heavy metal ions: an example from Turkey, *Proceedings second SEGMIITE International Conference on Export Oriented Development of Mineral Resource Sand Mineral Based Industries*, Karachi, Pakistan, April 11-14.
- Çolpan, İ., Yalçın, S., Çetin, O., Gündoğdu, N., 1986. Farklı düzeylerde zeolit içeren rasyonların merns kuzularında besi performansı, karkas özellikleri ile bazı kan ve rumen sayısı meabolitleri üzerine etksi, *Doğa Bilim Dergisi*, D1, 10, 32-44.
- Çulfaz, A., Yücel, H., Ural, A.T., Abusefa, A., "Türkiye'nin Doğal Zeolit Kaynaklarının Değerlendirilmesi", Proje No. KTÇAG-DPT 3, Ankara, 1995.
- Day R.V., Lee E.T. and Hochuli E.S., 1974, Bell Systems, Metal Recovery Plant, *Ind. Wastes*, 20, pp: 26-29.
- Dean J.G., Bosqui F.I. and Canouette K.L., 1972, Removing Heavy Metals from Waste Water, *Environ. Sci. Technol.*, 6, pp: 518-522.
- Desborough, G.A., 1996. Clinoptilolite-rich rocks in agricultural use for soil amendment and potential nitrogen-pollution mitigation, U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey, Open-file report 96-065, Denver. Colorado, USA.
- DPT, 1996. Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt-1, Lületaş-Tabakalı Sepiyolit-Atapulgit (Paligorskit), Grafit, Mika, Barit, Talk, Alunit, Zeolit, T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yayın No:DPT:2421-ÖİK:480, Mart,
- DSİ, Su ve Toprak Kaynaklarının Geliştirilmesi Konferansı, C.2., Mayıs 1981.

- Dyer, A., and Abou Jamous, J.K., 1994. "Zeolites for Nuclear Waste Treatment", J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 183(2), 225-233.
- Eckenfelder, W.W.Jr., 1989, Industrial Water Pollution Control, McGraw-Hill Inc., New York, Second Edition, p:400.
- Edmonson T., 1977, Removal of Organo-Lead Compounds from Aqueous Media by Reaction and Adsorption, Chem. Abstr., 87, pp: 307.
- Eisenman, G., 1962. "Cation Selective Electrode and Their Mode of Operation", Biophysical Jour., Vol. 2, pp. 259.
- EPA Report, 1977. "Manual of Treatment Technics for Meeting in Interim Primary Drinking Water Regulation", E.P.A., Cincinnati, OH.
- EPA, 1990, <http://www.epa.gov/safewater/standard/leadfs.html>.
- Erdem Şenatalar, A., Sirkecioğlu, A., Güray, I., Esenli, F. ve Kumbasar, I., 1992. I. Characterization of the clinoptilolite-rich tuffs of Bigadiç: Variation of the ion-exchange capacity with pretreatments and zeolite content, Proceedings from The Ninth Int. Zeolite Conference, Volume II, Montreal.
- Esenli, F., 1986. Devecioğlu (Bursa) Çevresindeki Zeolit Oluşumu, Yüksek Lisans Tezi.
- Esenli, F., 1999. Zeolit, İstanbul Maden İhracatçılar Birliği Endüstriyel Mineral Envanteri, s. 223-227, Ed. Önal, G., Yüce, A.E., Özpeker, I., ve Güney, A.
- Esenli, F., Özpeker, I., "Gördes Çevresinde Neojen Havzanın Zeolitik Diyajenezi ve Holandit Klinoptilolitlerin Mineralojisi", Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 8, 1-18.
- Europa.eu.int, <http://europa.eu.int/scadplus/leg/en/lvb/l28005.htm>
- Feng D., Aldrich C., Tan H., 2000, Removal of Heavy Metal Ions by Carrier Magnetic Separation of Adsorptive Particulates, Hydrometallurgy, 359-368

Flanigen, E.M., 1984, Adsorption properties of molecular sieve zeolites: In *Zeolites: Basic Principles and Modern Applications*, W. G. Pond and F.A. Mumpton Eds., Westview Press, Boulder, Colorado, pp. 55-69.

Gottardi G. and Galli E., 1985, *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Göktekin, A., 1989. Bigadiç Tülü Ovası zeolitlerinin teknolojik özelliklerinin araştırılması projesi kesin raporu, İ.T.Ü. Yer Bilimleri ve Yer Altı Kaynakları Uygulama -Araştırma Merkezi, İstanbul.

Hay, R.L., 1981. "Geology of Zeolites In Sedimentary Rocks", *Reviews In Min.*, Vol. 4, p. 53.

Hem J.D., and Durum W.H., 1973, Solubility and Occurance of Lead in Surface Water, *J. Am. Water Works Assoc.*, 651, pp: 562-568

Ho Y.S. and Mckay G., 1999, Pseudo Secon Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem.*, 34, pp: 451-465.

Ho Suh Y. and Kim D.S., 2000, Comparison of Different Sorbents (Inorganic and Biological) for the Removal of Pb^{2+} from Aqueous Solutions, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 75, pp: 279-284.

Industrial Minerals, December 2000

Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., 2001, Equilibrium and Kinetic Ion Exchange Studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on Natural Clinoptilolite, *Wat. Res.*, pp: 1-10.

Jennet, J.C. and Wixson B.G., 1971, Treatment and Control of Lead Mining Wastes in S.E. Missouri, *Proceedings of the 26th Industrial Wastre Conference*, Purdue University.

Kazemian H., Maragheh G.M., Faghihian H., 1997. "Effect of Different Parametres on the Uptake of Ag, Ni, Cd, Pb and Zn in Natural Zeolites Obtained from Semnan, Meyaneh and Firouzkooh regions in Iran", *Zeolite'97 Conference*.

- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C.R., and Perry, R., 1993. "Effects of Conditioning and Treatment of Chabazite and Clinoptilolite Prior to Lead and Cadmium Removal", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 1108-1116.
- Kinniburgh, D.G., 1986, General Purpose dsorption Isotherms, *Environ. Sci. Technol.*, 20, pp: 895-904.
- Kithome M., Paul J.W., Lavkulich L.M. and Bomke A.A., 1998, Kinetics of Ammonium adsorption and desorption by the Natural Zeolite Clinoptilolite, *Soil Sci. Am. J.*, vol 62., pp: 622-629.
- Köktürk, U., Yılmaz, H., "Ege Bölgesi Zeolit Oluşumları ve Çevre Sağlığına Etkileri", *Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu*, DEÜ, Jeololi Müh. Böl., 8-14 Mart 1994, İzmir.
- Köktürk, U., "İzmir Civarı Zeolit Oluşumları ve Çevre Etkileri", *Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu*, 8-14 Mart 1999, DEÜ, Jeoloji Mühendisliği Böl, Bornova, İzmir.
- Küçük, A.C., Yüksel, M., Sözüdoğru, S., Öner, F., Kayabalı, İ., 1996. Gördes zeolitli (klinoptilolit) tüflerinin minerolojisi ve bitki yetiştirme ortamında kullanımı, *TMMOB, Jeoloji Müh. Odası Yayını*, 48.
- Langello A., Pansini M., Cappelletti P., De Gennaro B., Colella C., 2000. " NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a Sedimentary Clinoptilolite, North Sardinia, Italy", *Microporous and Mesoporous Materials*, 37, 337-343.
- Langmuir, I., 1918, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am Chem. Soc.*, 40, pp: 1361-1371.
- Leppert, D., 1990. Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water, *Mining Engineering*, pp.604-908, June.
- Liebeg C.F., Vanselow A.P. and Cohen J.M., 1975, Removal of Heavy Metals by Physical and Chemical Treatment Processes, *J. Water Poll. Control. Fed.*, 47, pp: 962-975.

- Loizidou, M., Townsend, R.P., 1987. "Ion Exchange Properties of Natural Clinoptilolite, Ferrierite and Mordenite: Part 2. Lead-Sodium and Lead-Ammonium Equilibria", *Zeolites*, Vol. 7, pp. 153-158.
- Malliou, E., Loizidou, M., and Spyrellis, N., 1994. "Uptake of Lead and Cadmium by Clinoptilolite", *Sci. Total Environ.*, Vol. 7, pp. 139-144.
- Malliou, E., Malamis, M., and Sakellarides, P.O., 1992. "Lead and Cadmium Removal by Ion Exchange", *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 25, No.1, pp. 133-138.
- Maruyana et al., 1975. "Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes", *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 962-965.
- Mercer B.W., Ames, L.L., Thouhill, C.J., Vanslyke, W.J., Deau, R.B., 1970. Ammonium removal from secondary effluents by selective ion exchange, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 42, 95-107.
- Mercer B.W., Ames, L.L., 1978, Zeolite Ion Exchange in Radioactive and Municipal Wastewater Treatment: In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use.*, L.B. Sand and F.A. Mumpton eds., Pergamon Press., Elmsford, New York, pp: 454-462.
- Mezey, E. J., 1979, Characterization of Priority Pollutions from a Secondary Lead and Battery Manufacturing Facility, USEPA 600/2-79-039.
- Montiel, 1974. "Etude de l'élimination de certains oligo-éléments au cours des processus de coagulation floculation-décantation et l'affinage par le charbon actif", *Techn. Sci. Munic.* No.4, 147-162.
- Mumpton, F.A., 1960. "Clinoptilolite Redifened", *The American Mineralogist*, Vol. 45, pp. 351-369.
- Mumpton, F.A., Sand, L.B., 1976. "Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use", Pergamon Press, New York.

- Mumpton, F.A., 1978. Natural zeolites: A new industrial mineral commodity, natural zeolites, occurrence, properties and uses, Pergamon Press, Oxford, pp. 3-27.
- Mumpton, F. A., 1993, Reprint of Mineralogical Society of America's Reviews in Mineralogy,, Volume 4, International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, 201 pp.
- Mutluay, H., ve Demirak, A., 1996, Su Kimyası, Beta Basım Yayım Dağıtım A.Ş., 1. Basım, İstanbul, p: 139.
- Naseem, R., S.S. Tahir, 2001, Removal of Pb(II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as an Adsorbent, Water Res. 35, pp: 3982–3986.
- Naylor, I.M. and Dague R.R., 1975, Simulation of Lead Removal by Chemical Treatment, J. Am. Water Works Assoc., 67, pp: 560-565.
- Nilsson R., 1971, Removal of Metals by Chemical Treatment of Municipal Waste Water, Water Res., 5, pp: 51-60.
- Nozaki, M. and Hatotani, H., 1967, Treatment of Tetraethyl Lead Manufacturing Wastes, Water Res., 1, pp: 167-177.
- Otto J.M., 1978, Removing Dissolved Organo-Lead Compounds from Water, Chem Abstr., 88, pp: 372.
- Ouki S.K., Cheeseman C.R., Perry R., 1993, Effects of Coditioning and Treatment of Chabazite and Clinoptilolite, Environ. Sci. Technol. 27, 1108–1116.
- Öztürk, E., Sarıca, M., Karaçay, N., 1996. Etlik piliç rasyonlarına zeolit (klinoptilolit) ilavesinin besi performansına ve karkas özelliklerine etkileri, IV. Ulusal Nükleer Tarım ve Hayvancılık Kongresi, 25-27 Eylül, Bursa.
- Papachristou, P., Haralambous, K.J., Loizidou, M. and, Spyrellis. N., 1993. Studies on the nickel removal from aqueous solutions, J. Environmental Sci. Health , A18(1), pp. 135-142.
- Patterson, J.W., Allen H.E. and Scala J.J., 1977, Carbonate Precipitation of Heavy Metals Pollutions, J. Water Poll. Control. Fed., 49, pp: 2397-2410.

- Patterson, J.W., 1985. "Industrial Wastewater Treatment Technology", 2nd Ed., Butterworth Publishers.
- Periasamy K. and Namasivayam C., 1995, Adsorption of Pb(II) by Peanut Hull Carbon from Aqueous Solution, Separation Sci. and Technol., 30, pp: 2223-2237.
- Pinkerton, H.L., 1962, Waste Disposal, Electroplating Engineering Handbook, 2nd Ed., A. Kenneth Graham, ed., New York.
- Pourbaix, M., 1966. "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", 3rd ed., Pergamon Press Ltd., Oxford,
- Reynolds, T.D., and Richard, P.A., 1996, Unit Operations and Processes in Environmental Engineering, PWS Publ. Comp., Boston, Second edition, p: 798.
- Robb L.A., 1961, Waste Water Treating Facilities at Ethyl Corporation of Canada Ltd., Proceedings of the 8th Ontario Industrial Waste Conference, pp: 90-96.
- Rohrer, K.I., 1971, An Integrated Facility for the Treatment of Lead and Fluoride Wastes, Ind. Water, 17, pp: 36-39.
- Rohrer, K.I., 1975, Chemical Precipitations for Lead-Bearing Wastewaters, Ind. Water Eng., pp: 13-17.
- Sand, L.B., Mumpton, F.A., 1978. "Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use", Pergamon Press Ltd.
- Semmens, M., Klieve, J., Schnobrich, D., and Tauxe, G.W., 1981. "Modeling Ammonium Exchange and Regeneration on Clinoptilolite", Water Research, Vol. 15, pp. 655-666.
- Semmens, M., Martin, W.P., 1988. "The Influence of Pretreatment on the Capacity and Selectivity of Clinoptilolite", Water Research, Vol. 22, pp. 537-542.

Semmens and W. Martin 1979. "Studies on Heavy Metal Removal From Saline Waters by Clinoptilolite", The American Institute of Chemical Engineers Symposium Series, No.197, Vol. 76, pp. 367-376.

Semmens, M.J., Seyfarth, M., in: Sand, L.B., Mumpton, F.A.(Eds.), 1978. "Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use", Pergamon Press Ltd., Elmsford, NY, p.517.

Sengupta, A.K., 1995, Ion Exchange Technology: Advances in Pollution Control, Technomic Publ. Co. Inc., Lanchester (USA), First Edition, p: 385.

Shannon, R.E., 1973, Some Examples of the Concentration of Trace Heavy Metals with Ion Exchange Resins, Traces of Heavy Metals in Water, Removal Processes and Monitoring, Center for Environmental Studies, Princeton University.

Sirkecioğlu, A., 1987. Atıksulardan amonyum uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Sirkecioğlu, A., Erdem-Şenatalar, A., 1990. Minerological and chemical properties of Bigadic Clinoptilolite, Int. Earth Sciences congress on Aegean Regions, IESCA, Proceeding Vol I, pp.291-301, Eds. Savaşçın, M.Y., Eronat, A.H.

Sirkecioğlu, A., 1993. Bigadiç klinoptilolit rezervinin NH_4^+ değişimi ve CO_2 adsorpsiyonu yardımıyla karakterizasyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Sirkecioğlu, A., Erdem-Şenatalar, A., 1995a. Removal of ammonium ions from wastewaters by Bigadiç clinoptilolite, J. of Engineering and Environmental Science, 19, 399-405.

Sirkecioğlu, A., Altav, Y. and Erdem-Şenatalar, A., 1995b. Adsorption H_2S and SO_2 on Bigadiç Clinoptilolite, Separation Science and Technology, 30(13), pp.2747-2762.

Sparks, D.L., 1986, Kinetics of Soil Chemical Processes, Akademik Press, New York.

Srivastava, S.K., R. Tyagi, N. Pal, 1989, Environ. Technol. Lett. 10, pp: 275-282.

- Tchernev, D.I. 1978. Solar energy application of natural zeolites, in Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, Eds. Sand, L.B. and Mumpton, F.A., Pergamon Press. Oxford, pp.479-486.
- Torii, K., 1978. Utilization Natural zeolites in Japan, in Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, Eds. Sand, L.B. and Mumpton, F.A., Pergamon Press. Oxford, pp.441-450.
- Tüzüner, A., Tınay, E., 1984. Biga yöresi zeolitlerinin (klinoptilolit) toprağın bazı fiziksel özelliklerine olan etkileri, Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Toprak Su Genel Müdürlüğü Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, No. 110, Rapor No.48, Ankara.
- Utin, M.T., Ataman, G., 1976. Yurdumuzdaki doğal zeolitlerin demir-çelik sanayinde gerekli oksijenin üretilmesinde kullanılma olanağı, Yerbilimler, 2(2), sh. 312-320.
- Voznesenskic S.A., Evalonova A.B. and Suvorova R.V., 1940, Physico-Chemical Methods of Purification of Industrial Waste Water, Water Poll. Abstr., 13, pp: 135.
- Weber, M.A., Barbarick, K.A., Westfall, D.G., 1984. Application of clinoptilolite to soil amended with municipal sewage sludge, in Zeo-Agriculture Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, pp.623-271, Eds. Pon, W.G and Mumpton, F.A..
- WHO, 1993, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/en/.
- Wixson B.G., Bolter E.A., Tibbs N.H. and Handler A.R., 1969, Pollution from Mines in the New Lead Belt of Southern Missouri, Proceedings of the 24th Industrial Wastre Conferance, Purdue University, pp: 632-643.
- Vaca-Mier M., Callejas R.L., Gehr R., Cisneros B.E.J., Alvarez P.J.J., 2001, "Heavy metal removal with mexican clinoptilolite", Water Res. 35 373-378.
- Yücel, H., 1987. Zeolitler ve uygulama alanları, III. Ulusal Kil Sempozyumu, 21-27 Eylül, Bildiriler, 391-402
- Yörükoğulları, E., 1987. Isı depolama malzemesi olarak doğal zeolitler, III. Ulusal Kil Sempozyumu, 21-27 Eylül, Bildiriler, 403-409.

ÖZGEÇMİŞ

Kocaeli' nin Gebze ilçesinde doğan Serdar KARA, ilk okulu Tuzla Lisesi' nde, orta öğretimini ise Kadıköy Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1996 yılında Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2000 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü yüksek lisans eğitimine ve aynı yıl içinde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen aynı görevini sürdürmektedir.

