



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MODİFİYE EDİLMİŞ KLİNOPTİLOLİTLE
SULU ÇÖZELTİLERDEN
KROMAT VE FOSFAT ANYONLARININ
GİDERİMİ

134337

Duygu SOYSAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ



GEBZE
2003



Duygu SOYSAL'ın 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.

JÜRI

N. Bektaş

ÜYE

: Yard.Doç.Dr. Nihal BEKTAŞ

(Tez Danışmanı)

A. Dimoglo

ÜYE

: Prof.Dr. Anotoly DİMOGLO

E. Demirbaş

ÜYE

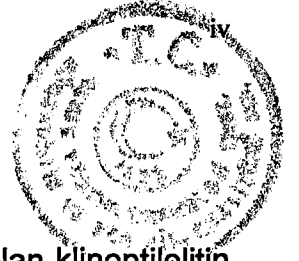
:Yard.Doç.Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..22.07.2003..... tarih ve ..2003/23..... sayılı kararı.



ÖZET

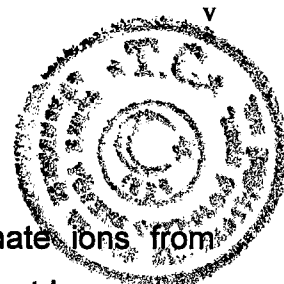


Bu çalışmada, zeolitin en çok bilinen türlerinden biri olan klinoptilolitin Hexadecyltrimethylammonium Brom (HDTMA-Br) ile modifiye edilerek sulu çözeltilerden kesikli sistemlerde kromat ve fosfat anyonlarının giderimi araştırılmıştır. Krom, toksik ve kanserojen bir maddedir. Fosfat ise alıcı ortamlarda ötrifikasyona neden olduğundan alıcı ortamlara deşarjlarında sınırlamalar getirilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalarda, kromat ve fosfat anyonlarının modifiye edilmiş klinoptilolit ile giderim verimleri başlangıç konsantrasyonları, çalkalama hızı, pH, partikül büyüklüğü ve partikül miktarları gibi farklı deneysel koşullarda incelenmiştir. Kromat için denge zamanının 180 dakika, fosfat içinse 120 dakika olduğu tespit edilmiştir. Kromat anyonu için klinoptilolit boyutu ve pH deneyleri sonucunda uygun klinoptilolit büyüklüğünün 0,5-0,8 mm ve pH değerinin ise 4 olduğu görülürken, fosfat için tane büyüklüğünün 0,3-0,5 mm ve pH değerinin ise 6 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca her iki anyon için de yapılan deneylerde çalkalama hızı ve klinoptilolit miktarının artmasıyla giderim veriminin de arttığı görülmüştür.

Kromat ve fosfat anyonları için izoterm ve kinetik çalışmaları yapılmıştır. Kromat ve fosfat için yapılan kinetik model çalışmalarında her ikisi için de deneysel sonuçların yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Kromat ve fosfat anyonları için yapılan izoterm çalışmalarında ise en iyi sonuç Langmuir izoterm modelinde elde edilmiştir.

SUMMARY

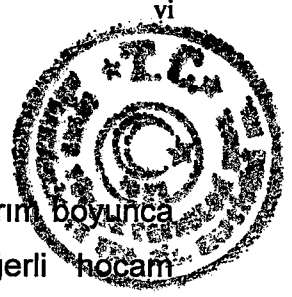


In this work, the removal of chromate and phosphate ions from aqueous solutions using modified clinoptilolite, which is the best-known type of zeolite were investigated. There is legal limitation of discharge chromium and phosphate into the watercourse due to their toxic effect to the living organisms.

The influence of specific parameters such as of initial concentrations, pH, agitation speed, particle size, and particle amount for removal of chromate and phosphate from aqueous solution by modified clinoptilolite were explored. The equilibrium time was found to be 180 minutes for chromate whereas 120 minutes found for phosphate. The optimum particle size of 0,5-0,8 mm and 0,3-0,8 mm were found for chromate and phosphate removal, respectively. Again the optimum pH values were found to be 4 and 6 for chromate and phosphate removal, respectively. The removal efficiencies were increased with the agitation speed and particle amount for both anions.

The equilibrium isotherms and kinetic models for chromate and phosphate ions were also evaluated. The equilibrium processes of chromate and phosphate removal were described well by the Langmuir isotherm. The pseudo-second order kinetic reaction model found to be the best correlation of the data for both anions removal from aqueous solution using modified clinoptilolite.

TEŞEKKÜR



2001 - 2003 yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca göstermiş oldukları yakın ilgi ve sabırlarından dolayı değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nihal BEKTAŞ'a ve Sayın Arş. Gör. Serdar KARA'ya;

Laboratuvar çalışmalarım sırasında büyük bir sabır göstererek yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Hilal YILDIZ AKBULUT'a ve Sayın Lab. Tekn. İpek AKIN'a;

Evdeki çalışmalarım sırasında elverişli ortamı sağlayarak büyük bir sabır gösteren aileme ve şu an yanımda olmasa da varlığını sürekli hissettiğim, teşvikleriyle daha bir güçlendiğim nişanlım Sayın Makine Yüksek Mühendisi Kürşat SAVAŞ'a gönülden teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Temmuz – 2003

Duygu SOYSAL

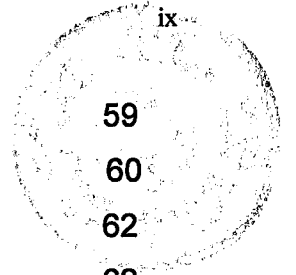
İÇİNDEKİLER DİZİNİ



Sayfa

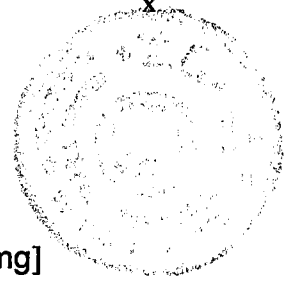
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. ZEOLİTLER	3
2.1. Zeolitlerin Yapısı ve Özellikleri	4
2.2. Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları	9
2.3. Sentetik Zeolit Üretimi	11
2.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları	12
2.4.1. İyon Değişim Uygulamaları	13
2.4.2. Katalitik Uygulamaları	14
2.4.3. Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları	16
2.5. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri	17
2.6. Türkiye'deki Zeolit Bölgeleri	19
2.7. Bigadiç Bölgesi Zeolitli Tüflerin Dünyadaki Benzerleri ile Karşılaştırılması	20
3. ADSORPSİYON TEORİSİ	21
3.1. Temel Kavramlar	21
3.2. Adsorpsiyonun Mekanizması	22
3.3. Adsorpsiyon Türleri	24
3.3.1. Değişim Adsorpsiyonu	24
3.3.2. Fiziksel Adsorpsiyon	25
3.3.3. Kimyasal Adsorpsiyon	26
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	29
3.4.1. Adsorbentin Yüzey Alanı	29

3.4.2. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri	29
3.4.3. Adsorpsiyon Sıcaklığı	30
3.4.4. Karıştırma Hızı	30
3.4.5. Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri	30
3.5. Adsorpsiyon Uygulamaları	30
3.6. Adsorpsiyon İzotermi	31
3.6.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	32
3.6.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	33
3.6.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi	34
3.7. Adsorpsiyon Kinetiği	35
3.7.1. Birinci Mertebeden Geri Dönüşümlü Kinetik Modeli	35
3.7.2. Lagergren Ampirik Kinetik Modeli	37
3.7.3. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model	38
3.7.4. Elovich Kinetik Modeli	39
4. KROMAT VE FOSFAT ANYONLARININ GİDERİM YÖNTEMLERİ	40
4.1. Kromla İlgili Genel Bilgiler	40
4.1.1. Kimyasal İndirgeme ve Çökme	42
4.1.2. Adsorpsiyon	43
4.1.3. İyon Değiştirme	43
4.2. Fosfatla İlgili Genel Bilgiler	44
4.2.1. Ötrifikasyon	47
4.2.2. Fosfor Devri	48
4.2.3. Fosforun Arıtımı	50
4.2.3.1. Kimyasal Çöktürme ile Fosfor Arıtımı	51
4.2.3.2. Biyolojik Yöntemle Fosfor Arıtımı	52
4.2.3.3. Biyolojik ve Kimyasal Yöntemle Fosfor Arıtımı	53
4.2.3.4. Biyolojik Arıtmadan Sonra Kimyasal Yöntemle Fosfor Arıtımı	53
5. SURFAKTANTLA MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİT (SMZ) ÇALIŞMALARI	55
6. MATERYAL VE METOD	58
6.1. Klinoptilolit Örnekleri ve Karakteristikleri	58



6.2. Surfaktant-Modifiye Klinoptilolit Hazırlanması	59
6.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler ve Cihazlar	60
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	62
7.1. Kromat Anyonu Sorpsiyonu	62
7.1.1. Temas Süresini Etkisi	62
7.1.2. Tane Büyüklüğünün Etkisi	64
7.1.3. pH'ın Etkisi	65
7.1.4. Kinoptilolit Miktarının Etkisi	67
7.1.5. Çalkalama Hızının Etkisi	68
7.1.5.1. SMK ve Doğal Klinoptilolit Farklı Çalkalama Hızlarında Karşılaştırılması	69
7.2. Krom Anyonu Sorpsiyonu Kinetikleri	73
7.2.1. Kromat Anyonu Sorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Kromat Anyonu Konsantrasyonu Etkisi	73
7.2.2. Kromat Anyonu Sorpsiyon Kinetiği Üzerine Farklı Karıştırma Hızlarının Etkisi	75
7.3. Kromat Anyonu İzotermi	78
7.4. Fosfat Anyonu Sorpsiyonu	81
7.4.1 Temas Süresinin Etkisi	81
7.4.2. Tane Büyüklüğünün Etkisi	82
7.4.3. pH'ın Etkisi	84
7.4.4. Klinoptilolit Miktarının Etkisi	85
7.4.5. Çalkalama Hızının Etkisi	86
7.5. Fosfat Anyonu Sorpsiyon Kinetikleri	88
7.5.1. Fosfat Anyonu Sorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Fosfat Anyonu Konsantrasyonu Etkisi	88
7.5.2. Fosfat Anyonu Sorpsiyon Kinetiği Üzerine Farklı Zeolit Büyüklüğünün Fosfat Anyonu Konsantrasyonuna Etkisi	90
7.6. Fosfat Anyonu İzotermi	93
8. TARTIŞMA VE SONUÇ	97
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ	106

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ



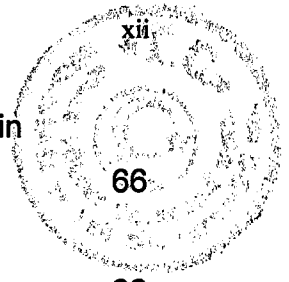
a_F	Freundlich izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
a_L	Langmuir izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
a_T	Temkin izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
C_e	Adsorplanan maddenin denge konsantasyonu	$[mg/L]$
C_o	Başlangıç madde konsantrasyonu	$[mg/L]$
k	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti	$[g.mg.dak^{-1}]$
K_{ad}	Lagergren hız sabiti	$[l.dak^{-1}]$
K_F	Freundlich izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
K_L	Langmuir izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
K_T	Temkin izoterm sabiti	$[dm^3/mg]$
pH	Çözeltideki Hidrojen iyonu konsantrasyonu	$[-]$
q_e	Birim zeolit başına adsorplanan madde miktarı	$[mg/g]$
q_t	t anında zeolit tarafından adsorplanan madde miktarı	$[mg/g]$
q_{max}	Adsorplanan maksimum madde miktarı	$[mg/g]$

ŞEKİLLER DİZİNİ

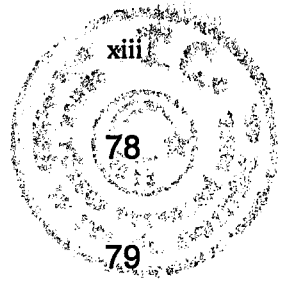


Sekil

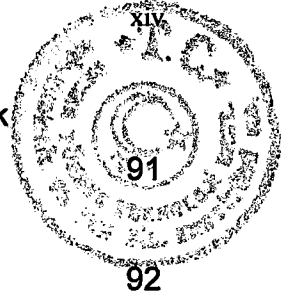
2.1. Zeolitlerin basit yapısal üniteleri	4
2.2. İkincil yapı üniteleri için örnekler	6
2.3. Zeolit iskeletleri çok yüzlüleri	6
2.4. Zeolit yapının yaygın gösterimi	7
2.5. Zeolitler içindeki kanallar	8
2.6. Klinoptilolit kanallarının farklı halka yapıları arasındaki ilişki	8
2.7. Otojenetik zeolit ve faldispatların paternleri	10
3.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde gözenek ve film difüzyonu	23
4.1. Fosfor devrinin büyük ölçüde basitleştirilmiş şekli	49
4.2. Aktif çamur arıtma sistemi ile birlikte kimyasal çöktürme suretiyle fosfor arıtan bir tesisin akım şeması	53
4.3. Biyolojik arıtmadan sonra kimyasal çöktürme yapan bir tesisin akım şeması	54
5.1. (a) HDTMA molekülü (b) Çözeltideki HDTMA-Br zeolit yüzeyindeki tutunmuş misel hali ve anyon değişimi	55
6.1. Klinoptilolit XRD analiz grafiği	59
7.1. Klinoptilolit ile kromat anyonlarının giderim kapasitesi üzerine temas süresinin ve başlangıç kromat konsantrasyonunun etkisi	63
7.2. Klinoptilolit ile kromat anyonlarının yüzde giderimi üzerine temas süresi ve başlangıç kromat anyonu konsantrasyonunun etkisi	64
7.3. Klinoptilolit ile kromat anyonları giderimi üzerine farklı klinoptilolit büyüklüklerinin etkisi	64
7.4. Klinoptilolit ile kromat anyonlarının yüzde giderim verimi üzerine farklı partikül büyüklüklerinin etkisi	65



7.5. Kromat anyonlarının giderim kapasiteleri üzerine pH değişiminin etkisi	66
7.6. Klinoptilolit ile kromat iyonlarının yüzde giderimi üzerine pH etkisi	66
7.7. Kromat anyonlarının giderim kapasitesi üzerine klinoptilolit miktarının etkisi	67
7.8. Klinoptilolit ile kromat anyonlarının yüzde giderimi üzerine klinoptilolit miktarının etkisi	67
7.9. Kromat anyonlarının giderim kapasitesi üzerine çalkalama hızının etkisi	68
7.10. Klinoptilolit ile kromat anyonlarının yüzde giderimi üzerine çalkalama hızının etkisi	69
7.11. Doğal ve modifiye klinoptilolit sorpsiyon kapasitelerinin konsantrasyon değişimi	70
7.12. Doğal ve modifiye klinoptilolit giderim verimlerinin konsantrasyon ile değişimi	70
7.13. Doğal ve modifiye klinoptilolit sorpsiyon kapasitelerinin konsantrasyon değişimi	71
7.14. Doğal ve modifiye klinoptilolit giderim verimlerinin konsantrasyon ile değişimi	71
7.15. Doğal ve modifiye klinoptilolit sorpsiyon kapasitelerinin konsantrasyon değişimi	72
7.16. Doğal ve modifiye klinoptilolit giderim verimlerinin konsantrasyon ile değişimi	72
7.17. Farklı başlangıç kromat konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modeline göre analiz	73
7.18. Farklı başlangıç kromat konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeline göre analiz	74
7.19. Farklı başlangıç kromat konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modeline göre analiz	74
7.20. Farklı alkalama hızlarında Lagergren Kinetik Modele göre analiz	76
7.21. Farklı alkalama hızlarında Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele göre analiz	76
7.22. Farklı alkalama hızlarında Elovich Kinetik Modele göre analiz	77



7.23. Kromat için deneysel çalışmlarla elde edilmiş izoterm modeli	78
7.24. Klinoptilolitin kromat tutma kapasitesi değişiminin Langmuir İzotermi Modeline göre analizi	79
7.25. Klinoptilolitin kromat tutma kapasitesi değişiminin Freundlich İzotermi Modeline göre analizi	79
7.26. Klinoptilolitin kromat tutma kapasitesi değişiminin Temkin İzotermi Modeline göre analizi	80
7.27. Klinoptilolit ile fosfat anyonlarının giderimi üzerine temas süresinin ve başlangıç fosfat konsantrasyonunun etkisi	81
7.28. Klinoptilolit ile fosfat anyonlarının yüzde giderimi üzerine temas süresinin başlangıç fosfat iyonu konsantrasyonunun etkisi	82
7.29. Klinoptilolit ile fosfat anyonları giderimi üzerine farklı klinoptilolit büyüklüklerinin etkisi	83
7.30. Klinoptilolit ile fosfat anyonlarının yüzde giderim verimi üzerine farklı klinoptilolit büyüklüklerinin etkisi	83
7.31. Fosfat anyonlarının giderim kapasiteleri üzerine pH değişiminin etkisi	84
7.32. Klinoptilolit ile fosfat anyonlarının yüzde giderimi üzerine pH ın etkisi	85
7.33. Fosfat anyonlarının giderim kapasitesi üzerine klinoptilolit miktarının etkisi	85
7.34. Klinoptilolit ile fosfat anyonlarının yüzde giderimi üzerine klinoptilolit miktarının etkisi	86
7.35. Fosfat anyonlarının giderim kapasitesi üzerine çalkalama hızının etkisi	87
7.36. Klinoptilolit ile fosfat anyonlarının yüzde giderimi üzerine çalkalama hızının etkisi	87
7.37. Farklı başlangıç fosfat konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modele göre analiz	88
7.38. Farklı başlangıç fosfat konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Modele göre analiz	89
7.39. Farklı başlangıç fosfat konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele göre analiz	89



7.40. 0,500-0,800 mm klinoptilolit büyüklüğünde Lagergren Kinetik Modele göre analiz	91
7.41. 0,500-0,800 mm klinoptilolit büyüklüğünde Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele göre analiz	92
7.42. 0,500-0,800 mm klinoptilolit büyüklüğünde Elovich Kinetik Modele göre analiz	92
7.43. Fosfat için deneysel çalışmalarla elde edilmiş İzoterm modeli	94
7.44. Klinoptilolit ile fosfat tutma kapasitesi değişiminin Langmuir izoterm modeline göre analizi	95
7.45. Klinoptilolit ile fosfat tutma kapasitesi değişiminin Freundlich izoterm modeline göre analizi	95
7.46. Klinoptilolit ile fosfat tutma kapasitesi değişiminin Temkin izoterm modeline göre analizi	96



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. İyon değişim uygulamaları	13
2.2. Zeolitlerin kataliz kullanımları	15
2.3. Seçilmiş bazı katalitik reaksiyonlar için beleme/ürün değerleri	15
2.4. Doğal zeolitlerin kullanım alanları	16
2.5. Zeolitlerin adsorplayıcı olarak kullanım alanları	19
2.6. Dünya klinoptilolit dağılımı	20
3.1. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	28
4.1. Kıtaçi su kaynaklarının sınıflara göre kalite kriterleri	42
4.2. Endüstri atıksularında P yükleri	45
4.3. Fosfor içeren bileşiklerin sınıflandırılması	46
5.1. Literatürdeki maksimum kapasite değerleri	57
6.1. Bigadiç yöresine ait klinoptilolit kimyasal bileşimi	58
7.1. Farklı başlangıç kromat konsantrasyonlarında elde edilen kinetik model sabitleri	75
7.2. Farklı başlangıç kromat konsantrasyonlarında elde edilen kinetik model eşitlikleri	75
7.3. Farklı çalkalama hızlarında kinetik model sabitleri	77
7.4. Farklı çalkalama hızlarında kinetik model eşitlikleri	77
7.5. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen izoterm sabitleri	80
7.6. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen izoterm eşitlikleri	80
7.7. Farklı başlangıç fosfat anyonu konsantrasyonlarında elde edilen kinetik model sabitleri	90
7.8. Farklı başlangıç fosfat anyonu konsantrasyonlarında elde edilen kinetik model eşitlikleri	90
7.9. 0,500-0,800 mm klinoptilolit büyüklüğünde elde edilen kinetik model sabitleri	93

7.10. 0,500-0,800 mm klinoptilolit büyüklüğünde elde edilen
kinetik model eşitlikleri

7.11. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen izoterm
sabitleri

7.12. . Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen izoterm
eşitlikleri



94

96



1. GİRİŞ



Endüstrileşmenin ve nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirliliğine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmek günümüzün önemli konuları arasındadır. Toksik ve ağır metal kirleticilerini sıvı atıklardan arıtmak bugün her ülkenin karşılaştığı önemli çevre sorunlarından biridir. Bu çalışmada metal kaplama, paslanmaz çelik imalatı, çimento, boya, tekstil, kağıt sanayiinde kullanılan kromat ile su ortamında büyümeyi sınırlandıran ve yüzeysel sulardaki miktarı arttığında su canlılarının aşırı derecede çoğalmasına neden olan ayrıca evsel atık sularda oldukça fazla miktarda bulunan fosforun atık sulardan arıtımı incelenmiştir.

Atık sulardan krom arıtımında kimyasal çöktürme, adsorpsiyon ve iyon değiştirme metotlarından kimyasal çöktürmenin yüksek maliyetli olmasından dolayı daha düşük maliyetli olan iyon değiştirme tercih edilmiştir. Aynı zamanda fosforun arıtımında da fiziksel, biyolojik, kimyasal, kimyasal+biyolojik yöntemler, stabilizasyon havuzları ve arazide arıtım yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak atık sudan fosfat gideriminde her sistem aynı oranda verim sağlamamaktadır. Kullanılan yöntemde kullanılacak maddelerin kolay elde edilebilir, ucuz işletme ve yüksek verimde çalışması istenir. Bundan dolayı iyon değiştirme ile giderim proseslerinde zeolitler tercih edilmiştir.

Zeolitler, kristal kafesleri içerisindeki kanal genişliklerine ve gaz moleküllerinin boy ve yapılarına göre moleküllerin geçmesine izin verirken bazılarını geri çeviriyor ve bazılarını da adsorbe edebilirler. Aynı zamanda yüzeylerindeki negatif yük dolayısıyla modifiye edilerek uygun maddelerle şartlandırılmaları sonucu kirleticilerin iyon değiştirme ile sorpsiyonunu da mümkün kılmaktadır.

Bu çalışmada, sulu çözeltelerde bulunan kromat ve fosfat anyonlarının, modifiye edilen klinoptilolit ile giderimi incelenmiştir. Bu amaçla modifiye edilen klinoptilolit ile kromat ve fosfat iyonlarının giderilmesi üzerine pH, madde konsantrasyonu, tane boyutu gibi birçok parametrenin etkisi araştırılmış, adsorbsiyon reaksiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek, adsorpsiyon sabitleri saptanmıştır.



2. ZEOLİTLER

Zeolitlerin mineral türleri 18. yüzyılda bilinmesine rağmen onların kristal yapılarının anlaşılması ancak X ışınları kırınımı, IR, NMR ve ESR gibi yöntemlerin geliştirilmesine bağlı olarak daha sonra başarılmıştır. 1756 yılında Cronstedt tarafından, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyu çıkartırken köpürmelerinden dolayı “kaynayan taş” olarak isimlendirilen zeolitler alkali ve toprak alkali kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanırlar. Oksijen, alüminyum ve silisyumdan oluşan kristal yapının en küçük yapı birimi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{3-}$ dörtyüzlüsüdür.

Weigel ve Steinhof tarafından 1925 yılında yapılan çalışmalarla suyu uçurulmuş zeolitlerin, kanal çaplarından daha küçük molekülleri absorblayabilecekleri fakat daha büyük çaplı molekülleri kabul etmedikleri saptanmış ve 1932 yılında J.W.McBain tarafından zeolitlere “moleküler elek” adı verilmiştir [Kıbaroğlu, 1995]. Gerçekten de zeolitlerin kristal kafesleri içerisindeki kanal genişliklerine ve gaz moleküllerinin boy ve yapılarına göre bazı moleküllerin geçmelerine izin verirken bazılarını geri çeviriyor ve bazılarını da adsorbe ediyorlardı. İşte zeolitlerin daha sonra büyük önem kazanmalarını sağlayacak, ona geniş kullanım alanı getirecek özellikleri bu “moleküler elek” olmalarıydı [Ülküseven, 1993].

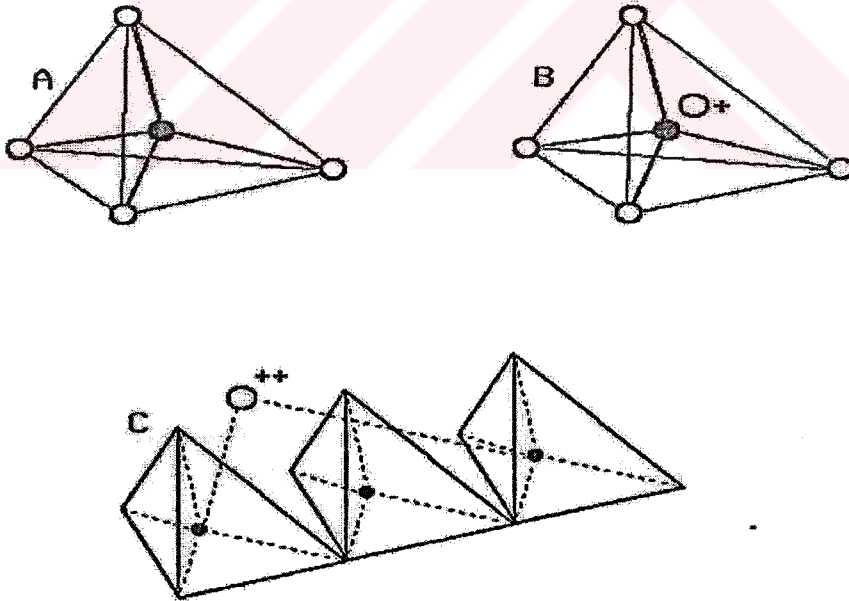
Birçok zeolitin temel silikat yapısı, dörtyüzlülerin birleşmesinde oluşmuş basit çokyüzlülerin üç yönlü bağlanmasıyla şekillenmektedir. Si ve Al dörtyüzlülerin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrili parametreler oluşmaktadır. Bu çokyüzlü ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkmaktadır. Çokyüzlüler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturmaktadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen

sıvı ve gaz molekülleri ile değiştirilebilir toprak alkali iyonlarından ileri gelen “moleküler elek” olmalarıdır [Yücel ve Çulfaz, 1984].

2.1. Zeolitlerin Yapısı ve Özellikleri

Zeolitler iskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; genelde şu formülle gösterilirler: $x[(M_1^+, M_2^{++})_{1/2} \cdot (AlO_2)] \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ Burada M^+ , Na^+ , K^+ , nadiren de Li^+ gibi tek değerli katyonlar, M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , nadiren de Fe^{++} , Sr^{++} gibi iki değerli katyonlardır. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/z) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişmektedir.

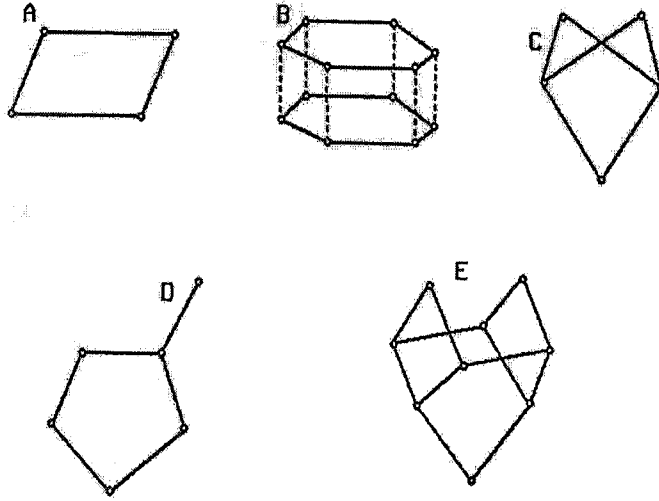
Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Şekil 2.1. de gösterildiği gibi bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silis ya da alüminyum iyonu ve köşelerde de oksijen iyonu bulunmaktadır [Kurama, 1994].



Şekil 2.1. Zeolitlerin Basit Yapısal Üniteleri [Kurama, 1994] a) Si atomunun (karalı yuvarlak) merkezde, O atomunun (boş yuvarlak) ise uç kısımlarda yer aldığı dörtyüzlü b) Si atomuyla Al atomunun yer değiştirdiği bir dörtyüzlü için yük dengesini sağlayan tek değerli metal katyonu c) Birden fazla dörtyüzlü için elektriksel yük dengesini sağlayan 2 değerli metal katyonu.

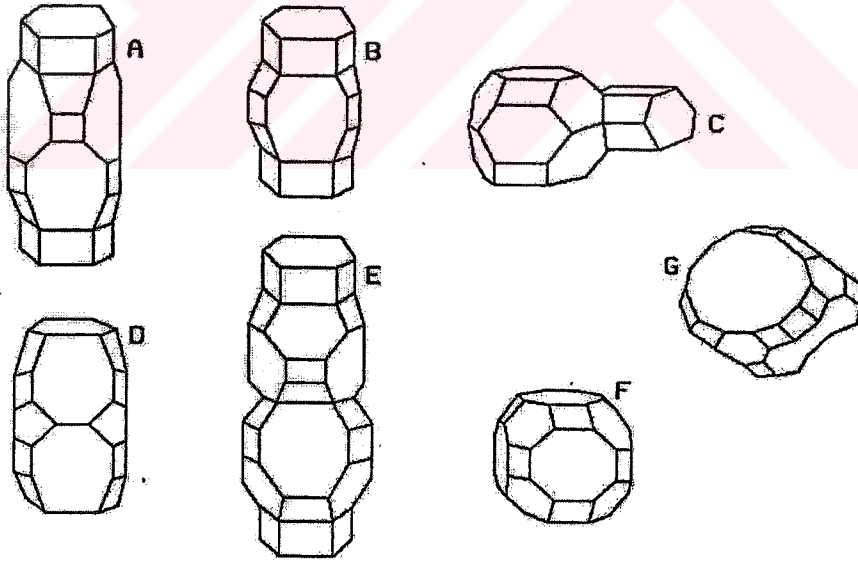
Silis iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silis iyonu kendini çevreleyen 4 oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılamaktadır. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalmakta ve başka bir silis iyonu ile birleşebilmektedir. Bunun bir sonucu olarak O/(Al + Si) atomik oranı 2 kat olmaktadır. Dörtüzlünü uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitlerin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşmaktadır. Silis iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı (+) yüke ihtiyaç vardır. Bu ek (+) yük ise Ca^{++} , Na^+ , K^+ gibi alkali ve toprak alkali iyonları tarafından sağlanmaktadır. Tam değerli bir yapıda alüminyum, silisin yerini en fazla 1/1 oranında alabilmektedir. Aynı temel silikat yapısına sahip feldispat grubu minerallerinde de açığa çıkan (-) yük Ca^{++} , Na^+ , K^+ katyonları tarafından dengelenmektedir. Yalnız feldispatlarda artı (+) yüklü katyonlar yapı içindeki küçük boşluklarda yer aldıkları ve oksijen atomlarıyla sarıldıkları için yapı bozulmadan yer değiştirememektedirler. Zeolitlerde ise dörtüzlülerin oluşturduğu alümina-silikat temel yapısında Ca^{++} , Na^+ , K^+ katyonlarının yer aldığı boşluklar daha büyüktür ve boşlukları dolduramadıkları için kolaylıkla yer değiştirebilmektedirler. Zeolitlerin benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayrılan en önemli özelliklerinden biri de yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Yapıda bu su moleküllerinin yer alabileceği birkaç olası boşluk vardır. Bu boşluklarda Ca^{++} , Na^+ , K^+ katyonları su molekülleri ile çevrilmişler ve bu su molekülleri zayıf bağlarla hem artı (+) yüklü katyonlarla hem de silikat yapısına bağlanmışlardır [Toprak, 1997].

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlı olmaktadır. Çoğu zeolitte kristal yapısı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşmaktadır. Bu halkaların oluşturduğu geçitler Şekil 2.2. de gösterildiği gibi pencere olarak adlandırılmakta ve pencere boyutları halkalardaki atom sayısı ile orantılı olmaktadır [Yücel, 1987].



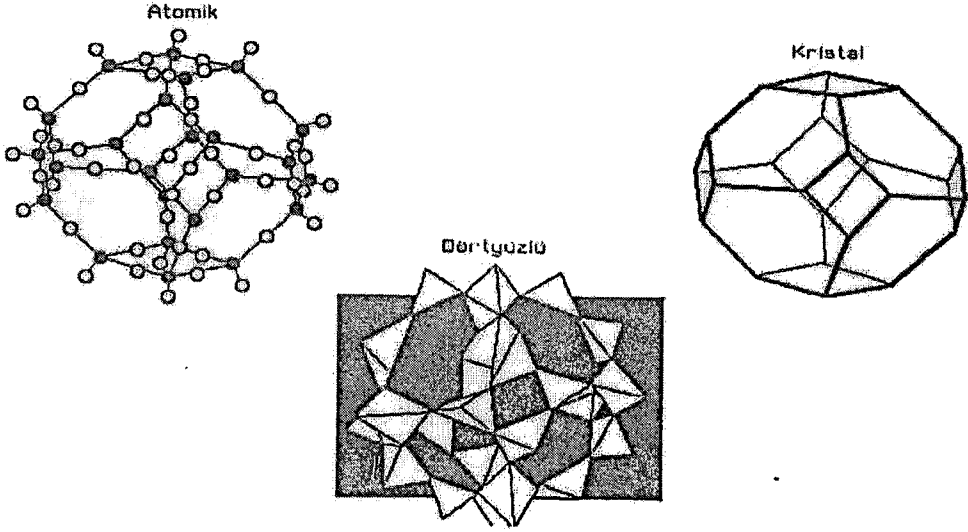
Şekil 2.2. İkincil Yapı Üniteleri İçin Örnekler; a) Tek dört halka (T4H), b) Çift altı halka (Ç6H), c) Natrolit ünitesi (4-1), d) Mordonit ünitesi (5-1), e) Stilbite ünitesi (4-4-1) [Kurama, 1994].

İkincil yapı ünitelerinin değişik şekillerde birleşmeleri polihedralları (çökyüzlüleri) oluşturur (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Zeolit İskeletleri Çökyüzlüleri [Kurama, 1994]. a) Çabazit (20 yüzden oluşan hegzagonal prizma şekli) b) Qmelinit (14 yüzlü 2 tip) c) Losed (17 yüzlü 2 tipe 11 hedral kanrinit kekten oluşan yapı) d) Erionit (23 yüzlü) e) Levynit (1. tip 17 yüzlü) f) Zeolit A (1.tip 26 yüzlü) g) Faujosite (2.tip 26 yüzlü).

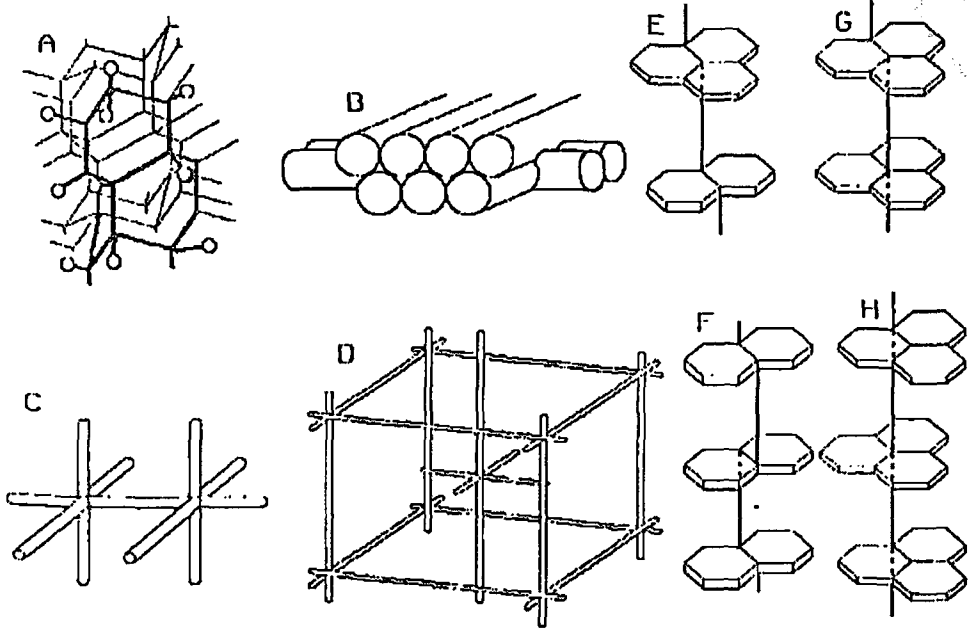
Bu dörtyüzlüler genellikle “top ve çubuk” modeli, “katı dörtyüzlü” ve “çok yüzlü” olarak gösterilirler (Şekil 2.4.)



Şekil 2.4. Zeolit Yapının Yaygın Gösterimi (sodalit alfa kek) [Kurama, 1994]. a) Top ve çubuk modeli atomları (Karalı yuvarlaklar Si’u; boş yuvarlaklar O’i gösterir) b) Katı dörtyüzlü gösterim c) Çok yüzlü gösterim.

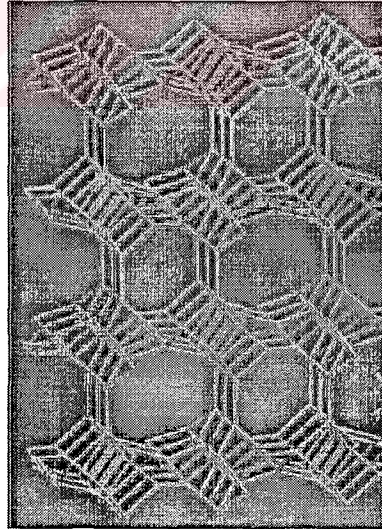
Çok yüzlü ve ikincil yapı ünitelerini farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu şekilde aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri de değişik olabilmektedir. Bugün için 40 adet doğal zeolit minerali bilinmektedir [Toprak, 1997].

Zeolit yapısı içindeki kanallar ve boşluklar ikincil yapı ünitelerinin birleşmeleri esnasında oluşur. Kanal açıklıkları mevcut katyon türüne, sıcaklığa ve yapısal oluşuma bağlı olarak farklı boyutlardadır. Pencere boyutları halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencereler 4-12 arasında oksijen atomu ve eşit sayıda Al veya Si atomu içerir (Şekil 2.5 ve 2.6) [Clifton, 1987].



Şekil 2.5. Zeolitler İçindeki Kanallar [Kurama, 1994].

a) ve b) Faujosit, zeolit X ve zeolit Y; c) Zeolit A; d) ZK – 5; e) Çabazit; f) Gmelinit; g) Erionit; h) Levynit.



Şekil 2.6. Klinoptilolit Kanallarının Farklı Halka Yapıları Arasındaki İlişki [Bowman, 2002].

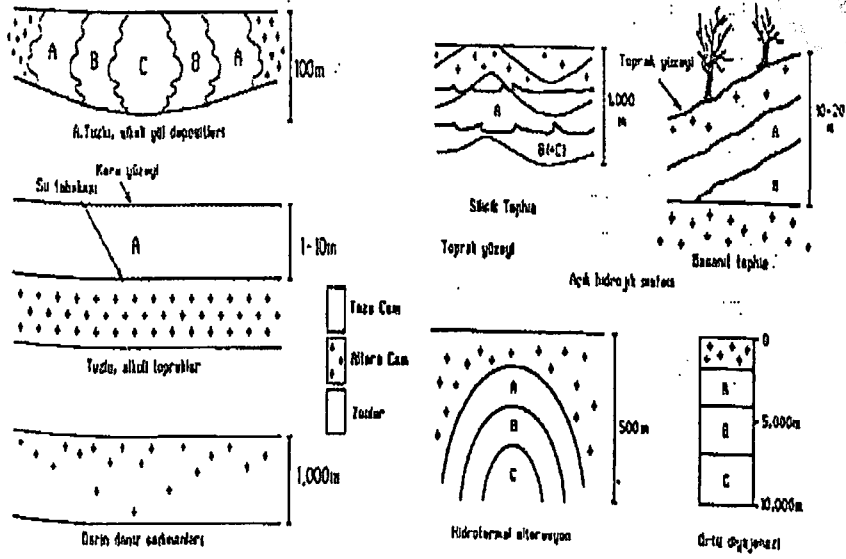
2.2. Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları

1950 yılından önce, zeolit oluşumlarının çoğunun volkanik kayaların, özellikle bazaltların boşluklarında ikincil olarak oluştuğu biliniyordu. Son zamanlarda ise zeolitlerin, düşük dereceli metamorfik ve sedimanter kayaların önemli mineralleri oldukları anlaşılmıştır. Sedimanter kayalar içerisindeki zeolitler çok ince kristalli olduklarından, sedimanter kayacı oluşturan diğer minerallerden ayırt edilemezler ve kaya görünümünde önemli bir değişiklik oluşturmazlar. Bu nedenle zeolitçe zengin kayalar görünüşleri ile tanınmazlar. Son yıllarda X-ray ışınları difraksiyonu ile sedimanter kayaları oluşturan ince kristalli minerallerin tanınması kolaylaştığı için birçok zeolit yatağının bulunması mümkün olmuştur.

Zeolitler değişik ortamlarda, değişik koşullarda sedimanter kayaları oluşturabilirler. Sedimanter zeolit kayalarını oluşturan zeolit minerallerinin başlıcaları; analsim, şabazit, klinoptilolit, erionit, höylandit, mordenit ve filipsittir. Sedimanter kayalar içerisinde en çok analsim ve klinoptilolit bulunur [Kıbaroğlu,1995]

Hay, zeolitleri oluşum yerlerine göre 6 jeolojik ortam veya hidrolojik sistem içerisinde sınıflamış olup Şekil 2.7.de gösterilmiştir [Hay,1986]

- 1.Tuzlu – alkali göller
2. Tuzlu – alkali topraklar
3. Derin deniz sedimanları
4. Düşük sıcaklık açık hidrolojik sistem
5. Örtü diyajenizi
6. Jeotermal – hidrotermal sistem



Şekil 2.7. Otojenetik Zeolit Ve Feldispatların Paternleri [Kurama, 1994].

İjiyama kimyasal ve jeotermal farklılıkların oluşum üzerindeki etkisini içeren çalışmasında, zeolit oluşumunu Hay'a ek olarak magmatik ve krater içi oluşumları da içeren 9 jenetik sınıf içerisinde toplamıştır [İjiyama, 1986]. Zeolitlerin oluşum sınıflaması genel olarak aşağıda verilmiştir:

A – Yüksek sıcaklık değerlerinde jeotermal gradientlerin etkisi ile oluşan zeolit yatakları

- Birincil magmatik zeolitler
- Kontak başkalaşımı
- Hidrotermal değişim
- Örtü diyajenezini

B – Yüzey çarklarında kimyasal gradientlerin etkisi ile oluşan zeolit yatakları

- Yer altı suyu sızıntısı (açık hidrolojik sistem)
- Günlenme (tuzlu – alkali topraklar)
- Alkali – tuzlu göl depozitleri

C – Düşük sıcaklıklarda zeolit oluşumu: Denizel ortam (deniz çökeltileri)

D – Darbe kraterleri içinde zeolit oluşumu: Darbe krateri

2.3. Sentetik Zeolit Üretimi

1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt'in bir bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla tanınan doğal zeolitlere, yalnız volkanik kayaların boşluklarında yer alan aksesuar mineral gözü ile bakılmış ve kristal yapısının analizi yapılmamıştır. 1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin seçimli yüze soğurma (adsorpsiyon) ve gaz ayırımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir. Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir [Toprak, 1997].

Bu yüzden araştırmalar önceleri yapay zeolit üretimi yönünde gelişti. 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan çalışmalarla olumlu sonuçlar alınmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip ilk yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir. Son otuz yıl içinde yaklaşık 150 tür yapay zeolit laboratuvarlarda sentez edilmiştir.

Bunlar ticari amaçlara yönelik olacak şekilde istenilen moleküler elektrik özelliklerinde üretiliyordu. Üretim tekniği ve laboratuvar şartları basit olmasına rağmen yine de pahalı bir uygulamaydı. Üstelik geniş kullanıma yetecek ölçüde üretim sağlanamıyordu. Bunun üzerine büyük miktarlarda üretim yapılabilecek doğal zeolit yataklarının araştırılmasına geçildi. Çeşitli literatürlerde yer alan "tortul kayalar içerisinde de zeolitlerin bulunabileceği" verisinden hareketle çalışmalara bu yönde ağırlık verildi. 1958'de tortul kayalar içerisindeki ilk zeolit yatağı bulundu [Ülküseven, 1993]. Doğada bulunan 40 zeolit mineralinden yaklaşık yedi tanesinin sedimanter kayalarda oldukça saf ve büyük miktarlarda bulunduğu saptanmıştır [Toprak, 1997].

2.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin alterasyona uğramış volkanik küller şeklinde yapı malzemesi olarak kullanımları iki bin yıl öncesine dayanmaktadır. Tarihsel gelişim içerisinde farklı özelliklere sahip zeolit türlerinin katılımları ile doğal zeolitlerin birçok ülkede yapı malzemesi amaçlı kullanımları artan bir eğilimle sürmektedir.

Zeolitlerin endüstriyel proseslerde ilk kullanımları, kristal zeolitlerin moleküler elek davranışları ve bu özelliklerin kullanıldığı ayırım işlemlerindeki yüksek performanslarına dayalı olarak 1940'lı yılların son döneminde başlamıştır. Devam eden yıllarda, kristalin, yapı, içerik ve özellikleri iyi şekillendirilmiş sentetik zeolitlerin üretilmesi ile zeolitler, absorpsiyon ve katalitik proseslerde bilinen adsorbant ve katalitik malzemeler yerine etkin bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu konudaki ilk örnekler artırılmış kapasite ve daha büyük selektivite değerleri ile Zeolit A ve X'in kurutma ve safsızlaştırma işlemlerinde aktive edilmiş alüminyum ve silika jel yerine kullanılmalarıdır. Sentetik zeolitlerin katalitik parçalama proseslerinde akışkan veya hareketli yataklar şeklinde uygulamaları 1962 yılında başlamıştır. Gelişim daha yüksek aktiviteye sahip zeolit Y'nin ve petrol rafinasyonundaki spesifik reaksiyonlar için ZSM-5 üretilmesi ile devam edilmiştir.

Doğal zeolitlerin sedimanter yataklar içindeki büyük potansiyel yataklarının bulunmalarından sonra artan kullanımlarına ek olarak, son yıllarda termal ve kimyasal reaksiyonlarla modifiye edilmiş doğal zeolitlerin özel amaçlı kullanımları ile endüstriyel prosesler için zeolit talebi artarak gelişimini sürdürmektedir. Günümüzde 40'a yakın doğal zeolit minerali, 150'nin üzerinde sentetik zeolit bulunmakla birlikte bilinen doğal zeolitlerin %10'u, sentetik zeolitlerin ise %10'dan fazlası başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [Kurama, 1994]. Ayrıca petrol endüstrisinde, kimya endüstrisinde ve yalıtkan camlarda nem giderici olarak geniş kullanıma sahiptir [Savaş, 2002] .

2.4.1. İyon Değişim Uygulamaları

Zeolit A,B,X'in endüstriyel ve evsel atık suların yumuşatılmasında yüksek performansları nedeniyle reçineler yerine kullanılmaları bu alandaki ilk uygulamalarıdır. Ancak organik reçinelerin rejenerasyon safhasında gösterdikleri teknik performans avantajı 1970'li yıllara kadar sentetik zeolit kullanımının sınırlı kalmasına neden olmuştur. 1970'lerin sonunda çevre kirlenme standartlarına getirilen yeni düzenlemeler, endüstrinin (atık proseslerinde) iyon değişim uygulamalarına olan ilgisini arttırmıştır [Flanigen, 1978].

Çizelge 2.1. İyon Değişim Uygulamaları [Kibaroğlu, 1995].

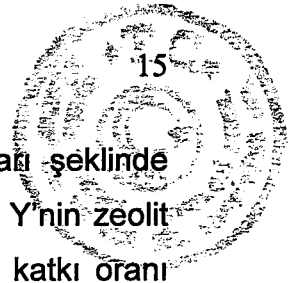
Kullanım	Avantajları
CS ⁺ ve Sr ⁺⁺ radyoizotoplarının uzaklaştırılması	Stabilite Düşük Çözünürlük Yüksek seçicilik Boyutsal stabilite
Atık sulardan NH ₄ ⁺ uzaklaştırılması	Yarışan iyonlar için NH ₄ ⁺ seçiciliği
Deterjan katkı maddesi	Ca ⁺⁺ ve Mg ⁺⁺ iyonlarının selektif yer değişimi temiz çevre
Radyoaktif atık depolama	Benzer şekilde Cs ⁺ ve Sr ⁺⁺ uzaklaştırılması
Su kültürü	NH ₄ ⁺ seçiciliği
Kidney diyaliz çözeltisinin rejenerasyonu	NH ₄ ⁺ seçiciliği
Evcil hayvanlar için NPN Kaynağı indirilmesi	Selektif iyon değişimi ile NH ₄ ⁺ miktarının toksik değerlerin altına
Metal ayırımı ve kazanımı	Değişik metaller için seçicilik
İyon değişimi Gübre	NH ₄ ⁺ ve K ⁺ bitki besinlerinin yavaş bir hızla(düşük bir hızla) toprağa verilmesi

Sedimanter zeolit yataklarının bulunması ve doğal zeolit özelliklerinin tamamen belirlenmesinin ardından özel seçicilikleri ve proses maliyetleri açısından genellikle modifiye edilmiş doğal zeolitlerin hakimiyetinin gözlemlendiği bu alanda, sentetik zeolitler yaygın olarak deterjan katkı maddesi şeklinde kullanılırlar.

Sentetik zeolitlerin fosfat yerine deterjan üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmasındaki ana avantajlar; deterjan bünyesindeki zeolitlerin su yumuşatma özelliği göstermesi ve çevre koruma kapsamı içerisinde fosfatlı deterjan imalinin sınırlandırılmasıdır. Göl veya nehirlerle fosfatın artan şarjının eutrofikasyonun oluşumuna neden olması deterjan üreticilerinin STPP (sodyumtripolifosfat) yerine Zeolit A'yı kullanmalarına yol açmıştır. Zeolit A'nın yüksek teorik katyon değiştirme kapasitesi nedeni ile su içerisinde yapısındaki Na^+ iyonları ile Ca^{++} iyonlarının yer değişim reaksiyonlarında oldukça aktiftir. Bu özellik yardımcı hammadde olarak deterjan imalinde tercihli kullanımı sağlar. Buna ek olarak Zeolit A çok az miktarda dahi kirlenmeye neden olabilen demir ve manganez iyonlarını ortamdaki uzaklaştırarak deterjan katkılı kirlenmeyi minimuma indirmektedir [Kurama, 1994].

2.4.2. Katalitik Uygulama

Katalitik reaksiyonlar, kristalin katalizörlerinin boşlukları içerisinde gerçekleşir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılacak malzemenin gözenek boyutları mutlaka reaksiyona girecek malzemelerin içeri girebileceği boyutlarda olmalıdır. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygun olmamaları sentetik zeolit kullanımını gündeme getirmiştir. Günümüzdeki yaygın kullanıma temel oluşturan ilk araştırmalar 1958 yılından itibaren yapılan laboratuvar çalışmalarıyla hidrojen iyonunun asidik özellikleri ve asidik stabilite, çok değerli metal katyonları, zeolit X'in dekatyonize yapısı, zeolit A'nın yeni şekil-seçimlilik yapısının geliştirilmesiyle başlamıştır. Gelişen yıllarda zeolitlerin katalitik parçalama



işlemlerindeki kullanımları yeni materyal ve proses uygulamaları şeklinde devam etmiştir. Zeolit X'e oranla daha stabil ve aktif olan zeolit Y'nin zeolit X'in yerini almasıyla başlangıçtaki %5 ile %10 arasındaki zeolit katkı oranı giderek artarak %40'lara kadar yükselmiştir [Kibaroglu,1995]

Çizelge 2.2. Zeolitlerin Kataliz Kullanımları [Kurama, 1994].

Hidrokarbon dönüşümü Alkilleme Kraking Hidrokraking İzomerleşme	Seçimli şekillenme Dehidratasyon Metanolden Benzin Eldesi Organik Kataliz İnorganik
Hidrojenasyon ve Dehidrojenasyon Hidroalkilleme Metanlaşma	H ₂ S Oksidasyonu NO ₂ indirgemesi CO Oksidasyonu H ₂ O → O ₂ + H ₂ dönüşümü

Çizelge 2.3. Seçilmiş Bazı Katalitik Reaksiyonlar İçin Besleme/Ürün Değerleri [Kurama, 1994].

Proses	Besleme / Ürün	Rakip Özellikler
Katalitik reforming	Nafta / benzin	Aktivatör gerekli değil, Besleme için ön zenginleştirme minimum
Polimerizasyon	Düşük moleküler ağırlıklı Olefin/Benzin	Korozif değil
Alkilleme	Aromatik ve düşük değerli Olefinik akımlar/değerli alkiller	Korozif değil; Besleme ön zenginleştirilmesi minimum
Hidroalkilleme	Toluen/Benzen	Yüksek aktivite geliştirilmiş selektivite
Hidrojerasyon	Benzen/Sikloheksan	Geliştirilmiş sülfür direnci
Hidrojerasyon (yağ/oil)	Doymamış oil/Doymuş oil	Yüksek seçicilik, düşük polimerizasyon
Seçici hidrojenasyon	Straight and blanched olefins/n – alkanes and blanched olefins	Minimum ayırma problem
Metanizasyon	Sentetik gaz /methan	Yüksek miktar; Etkilere karşı direnç
Dehidrajerasyon	Etilbenzen/Sitren	Geliştirilmiş seçicilik
Dehidratasyon	Alkol+Asit/Ester	Geliştirilmiş hız ve miktar
Dehidrahalojerasyon	Alkali halinde/Olefin	Moleküler elek



2.4.3. Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel uygulamadaki potansiyelleri 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen, doğal zeolitlerin o dönemlerde yalnızca volkanik kayalar içindeki oluşumlarının bilinmesi ve gerek birkaç mineralin bir arada bulunması nedeniyle tek mineral olarak ayrılımlarındaki zorluk gerekse de teknolojik özellikleri hakkındaki bilgi eksikliği araştırmaların sentetik zeolitler üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur. 1950'li yıllara kadar yapı sanayiindeki kullanımları ile sınırlı kalan doğal zeolitlerin endüstriyel uygulamaları, sedimanter yataklar içerisindeki büyük miktarlardaki zeolit kaynaklarının bulunmasından sonra araştırmacıların artan ilgileri ile spesifik özelliklerinin belirlenmesinin ardından artan bir gelişim göstermiştir.

Doğal zeolitler NH_4^{+} 'e, ağır metal iyonlarına (Cu^{++} , Pb^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} vb.), radyoaktif iyonlara (Sr^{++} , Cs^{+}) karşı gösterdikleri özel seçicilik, asit ortamlardaki yüksek stabilite, moleküler elek özellikleri ve birim maliyetlerindeki ucuzluk (1'e 4 oranında) gibi nedenlerle sentetik zeolitlerin kullanımlarının uygun olmadığı proseslerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Son yıllarda araştırmacıların belirli özellikler için uygun pazar arayışlarına yönelmeleri sonucu klasik uygulama alanlarının dışındaki kullanılabilirlikleri ve özel prosesler için fiziksel ve kimyasal modifikasyonları ile arttırılmış özellikleri doğal zeolitlere olan talebi arttırmıştır. Doğal zeolitlerin kullanım alanları Çizelge 2.4.te verildiği gibi özetlenebilir [Kıbaroğlu, 1995].

Çizelge 2.4. Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları [Kıbaroğlu, 1995].

Bulk Uygulamaları	Adsorbsiyon/İyon Değişimi Uygulamaları
Kağıt dolgu maddesi Pozzolinik çimento ve agregat Yapı taşı Hafif ağırlıklı agregat Gübre ve toprak düzenleyici Hayvan yemi katkı maddesi Antibiyotik malzeme ve dişmacunu katkı maddesi Seramik malzeme katkı maddesi	Havadan oksijen ve nitrojen ayırımı, Oksijen üretimi Kömürün gazlaştırılması, Baca gazı temizlenmesi Kurutma ve saflaştırma işlemlerinde Petrol ürünleri üretimi Doğalgaz saflaştırılması Koku giderimi Nem içeriği kontrolü, nem çekici madde İyon değişimi uygulamaları Radyoaktif atık ayırma Atık ve kullanma sularının temizlenmesi Metalurji, Petrol sızıntılarının temizlenmesi



2.5. Zeolitlerin Adsorpsiyon Özellikleri

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri bal peteğine benzer tek düze, mikrogözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu mikrogözenekler yine mikropencerelerle birleşip bir, iki ya da üç boyutlu boşluk sistemleri oluşturmaktadırlar. Üç boyutlu sistemlere yapay A ve X zeolitleri örnek olarak verilebilir. Diğer bazı zeolitlerde ise boşluk sistemleri kanallar biçimindedir. Mordenit zeolitlerinin bir boyutlu kanallar biçiminde bir boşluk yapısına sahip olduğu söylenmektedir [Breck, 1974].

Zeolitlerde pencere çapları zeolit in ve iç erdiği katyonun türüne bağı olarak 0,3-1,3 nm arasında değişmektedir. Bu boyutlar birçok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin mikrogözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu oldukları görülmektedir. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılabilmekte ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmamaktadır. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilmektedir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller tutulabilmektedir. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliğinden dolayı “moleküler elek” adı verilmektedir. Zeolitler tekdüze bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorplayıcılardan ayrılırlar. Zeolitler ($\text{Si}/\text{Al} < 10$) ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi göstermektedirler. Bu özelliğ in temelinde kristal yapısının anyonik niteliğ i ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan bulunmaktadır. Bu özelliğ inden dolayı zeolitler gaz ve sıvılar içinde bulunan su buharı, karbondioksit, kükürtlü gazlar gibi safsızlıkların tutulmasında önemli uygulama alanları bulmuşlardır [Yücel, 1987].

Zeolitlerin adsorplayıcı olarak kullanım alanları arıtma ve ayırma olarak iki ana grupta toplanabilir. Arıtma, gaz ya da sıvı bir ortamın içinde bulunması istenilmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Genel olarak safsızlıkların arıtılacak ortam içerisindeki oranları %3 veya daha az olması gerekmektedir. Örnek olarak su, kükürtlü hidrojen, karbondioksit gibi gazların petrol ve petrokimya hammadde ya da ürünlerinden zeolitler kullanılarak arıtılması verilebilir. Ayırma işlemlerinde ise adsorplanan madde, karışımın önemli bir bölümünü oluşturmakta ve genel olarak %3-50 oranında bulunabilmektedir. Zeolitlerin adsorplayıcı olarak kullanım alanları Çizelge 2.5. te gösterilmektedir.

Genel olarak arıtma uygulamalarının zeolitlerin polar ya da polarize olabilen molekülere olan yüksek kapasite ve seçiciliği özelliklerine ve ayırma işlemlerinin ise zeolitlerin molekül eleme özelliğine dayandığı söylenebilir. Ancak hava içerisindeki oksijen ile azotun birbirinden ayrılması, bu moleküllerin boyutları arasındaki farklılığa değil azotun kuadrupol momentinin zeolit içerisindeki katyonlarla etkileşmesi sonucu zeolitin azota karşı daha fazla ilgi duyması sonucu azotu seçici olarak adsorplamasına dayanmaktadır [Yücel,1987].

Adsorplama alanında genellikle yapay zeolitlerin kullanılmasına rağmen mordenit ve klinoptilolit gibi aside dayanıklı zeolit minerallerinin bazı asidik gazların kurutulması ve arıtılmasında kullanım alanı bulduğu da bilinmektedir [Yücel,1987]. Zeolitlere soğurum genellikle, adsorplanmış molekülün oturduğu alanın uniform enerjiye sahip olduğunu varsayan [Dyer, 1988] Langmuir tipi izotermilerle karakterize edilmektedir [Flannigen and Mumpton, 1981].

Çizelge 2.5. Zeolitlerin Adsorplayıcı Olarak Kullanım Alanları [Yücel, 1987].

ARITMA İŞLEMLERİ	AYIRMA İŞLEMLERİ
Kurutma Örnekler: Doğal gaz, parçalama gazları, soğutma sistemleri soğutucu devreleri.	Normal parafin / izoparafin ayırması.
CO₂ tutulması Örnekler: Doğal gaz, havanın sıvılaştırılmasıyla ayrılmasından önce	Ksilenlerin ve Olefinlerin ayrılması.
Kükürt bileşiklerinin tutulmasında Örnekler: Doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının tatılaştırılmasında	Havadan oksijen ve azot eldesi
Çevre kirlenmesinin önlenmesi Örnekler: Ağır metaller, radyoaktif maddeler, organikler	Şekerlerin (fruktoz – dekstroz – polisakkarid) ayrılması

2.6. Türkiye'deki Zeolit Bölgeleri

Türkiye zeolit yatakları üzerine ilk araştırmalar 1971 yılında Ataman tarafından başlatılmıştır. Batı Anadolu Bölgesini kapsayan bu çalışmalarda sedimanter orijinli analsim ve klinoptilolit yatakları saptanmıştır. Son yıllarda doğal zeolitlerin alternatifleri yerine potansiyel kaynak olarak kullanım ihtiyacının artması ile Türkiye zeolit yatakları hakkında araştırmalar Beseme (1976) ve diğer araştırmacıların Özpeker, Atar vd.(1978) katkıları ile hızlı bir artış göstermiştir [Barış,1987].Türkiye'de bilinen zeolit yatakları:

1. Bahçecik, Gölpazarı, Göynük(Balıkesir):Analsim
2. Polatlı, Mülk – Oğlakçı(Ankara): Analsim
3. Bigadiç, Osmancı,Kıyastepe ve Kadıköy(Balıkesir); Klinoptilolit
4. Şaphane(Kütahya); Klinoptilolit
Hisarcık(Gediz);Klinoptilolit ve analsim
Yukarı Yoncaağaç (Emet);Klinoptilolit
5. Ege Bölgesi: Gördes, Urla, Kırkağaç ve Yağmurlu (Manisa); Klinoptilolit
6. Orta Anadolu (Kapadokya) Bölgesi: Eroinit, Çabazit, Klinoptilolit ve Mordenit [Büyükakyol, 1987].

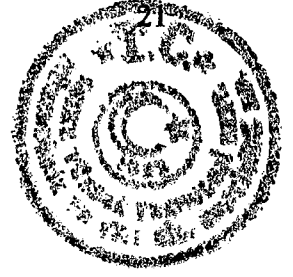
2.7. Bigadiç Bölgesi Zeolitli Tüflerin Dünyadaki Benzerleri ile Karşılaştırılması



Dünyaya yayılmış bir çok ülkede klinoptilolit oluşumu mevcuttur. Bu yatakların çoğunda klinoptilolit kalitesi ile orantılı olarak yatakların bir çoğunda işletme çalışmaları yapılmakta ve elde edilen ürünler değişik endüstriyel prosesler için pazarlanmaktadır. Çizelge 2.6.da dünya klinoptilolit dağılımı ve kalitesi görülmektedir [TÜ UYG-AR,1989].

Çizelge 2.6. Dünya Klinoptilolit Dağılımı [Kurama, 1994].

ÜLKE	OLUŞUM SAYISI	KALİTE
AVRUPA		
Bulgaristan	3	Mükemmel
Çekoslavya	1	İyi
Danimarka	1	Fakir
Fransa	3	İyi
İngiltere	1	Fakir
Macaristan	1	Mükemmel
Polonya	2	İyi
Romanya	2	Mükemmel
Sovyetler Birliği	3	Mükemmel
İspanya	1	Mükemmel
İsviçre	1	Fakir
Yugoslavya	2	Mükemmel
Türkiye	2	Mükemmel
AFRİKA		
Angola	1	İyi
Güney Afrika Cum.	2	Mükemmel
Tanzanya	1	Mükemmel
ASYA VE AVUSTURALYA		
İran	1	Mükemmel
İsrail	2	Mükemmel
Pakistan	2	İyi
Çin	1	Mükemmel
Japonya	3	Mükemmel
Kore	2	Mükemmel
Yeni Zelanda	2	İyi
Avustralya	2	İyi
GÜNEY AMERİKA		
Arjantin	2	Mükemmel
Şili	1	Mükemmel
KUZEYAMERİKA		
A.B.D.	10	Mükemmel
Kanada	1	İyi
Küba	1	Mükemmel
Meksika	3	Mükemmel
Panama	1	Mükemmel



3. ADSORPSİYON TEORİSİ

3.1. Temel Kavramlar

Geçen otuz yılı üzerinde adsorpsiyonun, endüstriyel ölçekte arıtım ve ayırma prosesi olarak önemi artmıştır. Birçok poroz maddenin büyük miktarlarda gazları adsorplama yeteneğine sahip olduğu 18. yüzyılda bilinmekteydi. Fakat daha sonraları bir endüstriyel ölçekte uygulanabilmesi konusunda adsorpsiyonun esasının anlaşılması üzerine yapılan çalışmaların arttığı görülmüştür. Bundan dolayı adsorpsiyon mekanizması üzerine yöneltilen sorgulamaların değişmeden olduğu gibi kalması konunun göz önüne alınması gerektiğini ifade etmektedir. Bu yüzden birçok sistem değişiklikleri ve adsorber verimleri arasında ilişkiler kuracak şekilde çalışmaların yapılması gerekmektedir [McBain, 1932].

Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir gaz veya sıvıdaki çözünabilir maddelerin birikimi ya da bir yüzey veya arakesit üzerinde madde birikimi ve değişiminin artması olarak tanımlanmaktadır [Berkem ve Baykut, 1984]. Bu ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya başka bir sıvı arasında olabilmektedir. İşlem sırasında yüzeyde tutulan maddeye “adsorplanan veya adsorbat”, yüzeyinde tutulma olan maddeye de “adsorban veya adsorbent” denir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” denmektedir.

Adsorpsiyon işleminde adsorplanan madde adsorbanın yüzeyinde birirmektedir. Çözünen madde veya gaz molekülleri adsorbanın içine doğru yayıldığında olay “ adsorpsiyon ” olarak tanımlanmaktadır. Kütle aktarımının ters yönde olması yani katı fazdan sıvı veya gaz fazına doğru gerçekleşmesi durumunda, olay “ desorpsiyon ” adını almaktadır [Voyutsky, 1978].

3.2. Adsorpsiyonun Mekanizması

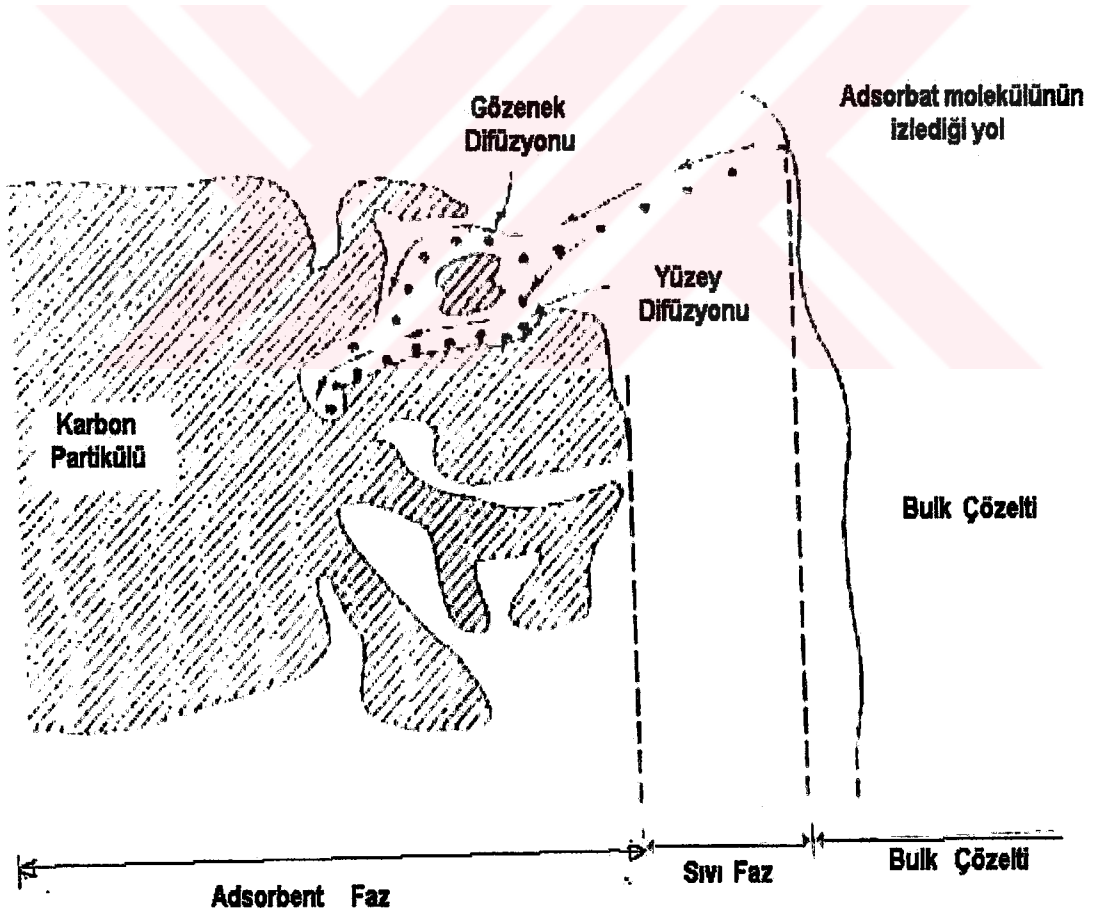
Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak olan maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözüciden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki konsantrasyonları arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır [Tunç, 1999].

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suda içinde bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır. Kirlетici bileşiklerin sulu çözücülerden katı adsorbentler tarafından adsorpsiyon hızı artırım proses verimi açısından önemli bir faktördür.

Kirlетicileri maddelerin, çözüciden granül aktif karbon gibi gözenekli adsorbentler tarafından adsorpsiyonunda birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada kirlетici, çözüciden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına; ikinci aşamada ise, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğru taşınır. Bu olaya film difüzyonu denir. Üçüncü aşamada kirlетici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanır. Oluşan bu olaya ise gözenek difüzyonu denir. Dördüncü aşamada ise, gözenek ve kapiler yüzeylerinde bağlanma meydana gelmektedir. Eğer adsorpsiyon hızı arttırılmak istenirse, kirlетici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak adsorbent-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek difüzyon ile taşınımı hızlandırılmış

olunur. Ancak karıştırma işlemi, adsorbentin gözeneklerdeki difüzyonu hızlandırmamaktadır.

Adsorbatın bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi-adsorpsiyon arasındaki ilişki önemini ortaya koyar. Yüzey reaksiyonları faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır. (Şekil 3.1.) Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur, bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda parçacıklar bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır [Clark and Lykins, 1989].



Şekil 3.1. Adsorbent İçerisinde Ve Yüzeyinde Gözenek Ve Film Difüzyonu [Koby, 2001].

3.3. Adsorpsiyon Türleri

Gaz, sıvı veya çözelti fazındaki atom, molekül veya iyonların bir katı yüzeyine adsorplanmaları fiziksel veya kimyasal karakterli olabilmektedir [Satterfield, 1980]. Özellikle 1980'den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların giderimi önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylar da biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmıştır [Tsezos and Volesky, 1981].

Çözünmüş maddenin çözünürlük derecesi, iki etkili kuvvetin ilkinin şiddetinin belirlenmesinde en belirleyici faktördür. Madde, çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilebilecektir. Bunun karşıtı olarak hidrofobik suyu sevmeyen bir madde sulu çözeltiden o kadar iyi adsorbe edilebilecektir.

Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tiplerine varılır. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbanta doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır. Bunlar sırasıyla değişim adsorpsiyonu, fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyondur.

3.3.1. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu; adsorpsiyonun birinci tipi iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı konsantrasyondaki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü, değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı; bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorbant yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir.

3.3.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla oluşan fiziksel adsorpsiyon, Van der Walls veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Walls adsorpsiyonu” da denmektedir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbant yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi -40 kJ/mol'den küçüktür.

Fiziksel adsorpsiyon tersinir, kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşerek adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyonun denge durumundan söz etmek olasıdır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır [Voyutsky, 1978]. Öyle ki kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilmektedir [Berkem ve Baykut, 1984].

3.3.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur [Berkem ve Baykut, 1984]. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal/mol'dür. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon "aktiflenmiş adsorpsiyon" olarak da adlandırılmaktadır [Hill,1977; Vermeulen et al., 1985].

Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısı veren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna rağmen, kimyasal adsorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Adsorplanmış tabaka monomoleküler kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda

reaksiyon hızla gelişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir [Satterfield, 1980]. Çizelgede fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki önemli parametreler açıklanmaktadır.

Çizelge 3.2. Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması [Doğan, 1989; Ardalı, 1990].

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, Sıvılar, Çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler Çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm hızı(Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey – reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

Biyolojik Sistemlerde Adsorpsiyon: Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve katyonların alıkonması ve biyolojik parçalanmasının gerçekleşmesi biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [Tsezos and Volesky, 1981]. Biyolojik sistemlerde adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyonun birlikte

gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar [Bettman et al., 1984]. Yapılan çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda biyodegradasyon işleminin gerçekleştiği belirtilmektedir [Ardalı, 1990]. Sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir.

Al-Asheh ve Duvnjak, (1997), yosunun sucul sistemlerden bakır ve bazı ağır metal iyonlarının adsorplanması için uygun olduğunu; bakır, nikel ve kadmiyum ile karışım halinde olması durumunda bakır yönünde tercih yaptığını belirtmiştir. Metallerin adsorpsiyonunda yosun kullanabilme sırasını $Cr^{+3} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Cd^{+2}$ şeklinde olduğunu kanıtlamıştır.

Gosset ve ark., (1984), bataklık yosununun, ucuz doğal bir materyal olup, metal taşıyan endüstriyel atıkların proseslerinde önemli bir rol oynadığını belirtmiştir.

Sharma and Forster, (1994), düşük maliyetli organik materyallerin sulu çözeltilerden krom iyonlarını adsorplayabildiğini ve kesikli adsorpsiyon denemelerinden yaprak çürüğünün bu yolla kullanım için potansiyelinin bulunduğunu belirtmiştir.

Ho ve McKay, (1999), farklı metal konsantrasyonları ve yosun dozlarında bataklık yosunu üzerine iki değerlikli metal iyonlarının sorpsiyon kinetiklerini tanımlayarak yalancı ikinci mertebede kinetik eşitliklerini geliştirmiştir.

3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

3.4.1. Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenmekte ve adsorplayıcının parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı bilinmektedir [Ardalı, 1990; Sağ, 1993].

3.4.2. Adsorpsiyon Ortamının pH Değeri

Ortamin pH'ı bir çok sebepten dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri adsorpsiyonu etkilemekte ve adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplama kapasiteleri farklı olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak özel pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha ziyade düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir [Ardalı, 1990; Sağ, 1993].

3.4.3. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup adsorpsiyonun tipini karakterize etmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik karakterde olduğu için adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon için, entalpideki değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları derecesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorpsiyon

işleminde anlamlı bir değişim oluşturmayaacağı söylenebilmektedir [Sag, 1993].



3.4.4. Karıştırma Hızı

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

3.4.5. Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri

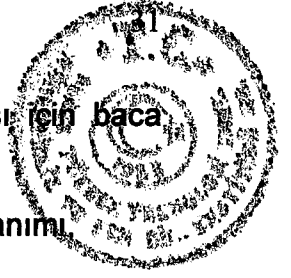
Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüze tutunma eğilimi o kadar az olmaktadır. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanmaktadırlar. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar bir evreyi tercih etmektedir. Dolayısıyla polar bir çözünen, polar bir adsorban tarafından, polar olmayan bir çözücünden daha iyi adsorplanmaktadır [Weber, 1972; Treybal, 1980]. Bunun dışında, adsorpsiyon hızı ayrıca çözelti fazındaki adsorplanan madde derişimi ile de orantılı olmaktadır [Ardalı, 1990].

3.5. Adsorpsiyon Uygulamaları

Gaz ve sıvı fazdan adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları sırasıyla aşağıda verilmektedir:

- a. Gazların kurutulması,





- b. Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi,
- c. Bir buharlaştırıcıyı terkedene gazlardan çözücünün geri kazanımı,
- d. Gazların fraksiyonu,
- e. Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması,
- f. Fermantasyon ürünleri ve bitki özütlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanılması,
- g. İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması,
- h. Ham şeker şuruplarının renginin giderimi,
- i. Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması,
- j. Koku, lezzet ve renk iyileştirme için su sağlama önışlemi,
- k. İzomerik aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması [Berkem ve Baykut, 1984; Vermeulen et al., 1985].

3.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon süreçleri genellikle denge izotermi ile tanımlanmaktadır. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen konsantrasyonuna karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilir [Hill, 1977; Berkem ve Baykut, 1984; Doğan, 1989].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Brauner-Emmett-Teller (BET) izotermi olmak üzere başlıca üç matematiksel model bulunmaktadır [Metcalf and Eddy, 1972]. Bu



izotermier gerçek dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinin olduğu varsayımı yapılarak türetilmişlerdir. Bu izoterm modelleri dışında, Temkin, Clausius-Clapeyron, modifiye Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermieri de bulunmaktadır [Satterfield, 1980].

Adsorpsiyon izotermierinde kullanılan adsorbent maddesi adsorpsiyon özelliklerini tanımlamak ve adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için kullanılmaktadır. İzotermier;

- Alternatifler arasında en uygun adsorbenti seçmek,
- Bir filtre içindeki adsorbentin ömrünü tespit etmek,
- Bir adsorbent adsorplayıcının geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini test etmek

için kullanılabilir [Stenzel, 1993].

Adsorplama kapasitesini bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$q_e = \frac{(c_o - c_e)V}{m} \quad (3.1.);$$

Bu eşitlikte;

q_e : Adsorbent birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_o : Adsorplanan maddenin veya kirleticinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

C_e : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan çözünen (mg/L)

m : Çözeltideki adsorbentin miktarı(g),

V : Kullanılan  zelti hacmini (L) ifade etmektedir

3.6.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan Langmuir izoterm denklemini gaz – katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında

kullanılmaktadır. Eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Powler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir [Satterfield, 1980].



Bu izotermde,

1. Adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu,
2. Adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği,
3. Adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L a_L} + \frac{1}{a_L} C_e \quad (3.2.);$$

Burada;

a_L (mg/g) ve K_L (L/mg): Langmuir izoterm sabiti

C_e : Denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu(mg/L)

q_e :Denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g) nu göstermektedir

3.6.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere H.Freundlich tarafından 1907'de önerilen Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır[Satterfield, 1980].

Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan K_f 'nin, yüzey örtüsü q 'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir [Sağ, 1993]. Freundlich izotermi, adsorpsiyon

ısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve eşitlik (3.3.) ile verilen denklemle ifade edilmektedir.

$$q = K_f C_d^{1/n}$$

(3.3.);

Bu eşitlikte; K_f ve n sıcaklığa, adsorplayıcıya ve adsorplanan maddeye bağlı sabitlerdir. K_f adsorpsiyon kapasitesinin, $1/n$ ise adsorpsiyon şiddetinin ölçüsüdür[Ross and Olivier, 1964; Weber, 1972]. Freundlich modelinin logaritmik şekli doğrusal olup, eşitlik (3.4.) ile ifade edilmektedir.

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_d \quad (3.4.);$$

Langmuir ve Freundlich izotermi matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında çalışıldığında, adsorpsiyon verilerinin her iki izoterme de uygunluk gösterdiği bilinmektedir [Sağ, 1993].

3.6.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi bir diğeri; adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorbatların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln(a_T C_e) \quad (3.5.);$$

eşitliği lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT)/b = K_T$ şeklinde tanımlanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$q_e = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_e) \quad (3.6.);$$

Bu eşitlikte R: gaz sabiti(J/molK), T: sıcaklık(K) ve a_T :Toth sabiti (dm^3/g) dır. Deneysel adsorpsiyon verileri yukarıdaki 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.

3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan ve literatürde yer alan kinetik modelleri Lagergen amprik kinetik modeli, yalancı ikinci mertebeden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich kinetik modeli aşağıda verilmiştir.

3.7.1. Birinci Mertebeden Geri Dönüşümlü Kinetik Modeli

Sıvı fazdan katı faza çözünenin (adsorbatın) sorpsiyonunun iki faz arasında kurulan geri dönüşümlü bir denge reaksiyonu olduğu gözönüne alınır. Basit bir birinci mertebeden reaksiyonun kinetik modeli aşağıdaki şekilde ifade edilir.



Eğer birinci mertebe geri dönüşümlü kinetik model gerçeği doğru ise, reaksiyonun hız eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\begin{aligned} \frac{d(C_B)}{dt} &= -\frac{d(C_A)}{dt} = C_{AO} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \\ &= k_1 (C_{AO} - C_{AO}X_A) - k_2(C_{BO} + C_{AO}X_A) \end{aligned} \quad (3.8.);$$

Bu eşitlikte;

C_B : t anında adsorbent üzerindeki adsorbat konsantrasyonu

C_A : t anında çözeltideki adsorbat konsantrasyonu

C_{BO} : adsorbent üzerindeki başlangıç adsorbat konsantrasyonu

C_{AO} : çözeltideki başlangıç adsorbat konsantrasyonu

X_A : adsorbatın dönüşüm kesri

k_1 ve k_2 : birinci mertebeden reaksiyon hız sabitleridir.

Denge durumunda,

$$\frac{d(C_B)}{dt} = \frac{d(C_A)}{dt} = 0 \quad (3.9.);$$

$$X_{AC} = \frac{Kc - \left(\frac{C_{BO}}{C_{AO}}\right)}{Kc + 1} \quad (3.10.);$$

$$Kc = \frac{C_{BC}}{C_{AC}} = \frac{C_{BO} - C_{AO}X_{AC}}{C_{AO} - C_{AO}X_{AC}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.11.);$$

Bu eşitliklerde;

X_{AC} : dengedeki adsorbatın dönüşüm kesri

Kc : denge sabiti

C_{BC} : adsorbent üzerindeki adsorbat denge konsantrasyonu

C_{AC} : Çözeltideki adsorbat denge konsantrasyonudur

Denge terimlerindeki dönüşüm kesri (3.8.); (3.10.) ve (3.11.) eşitliklerinden yararlanılarak elde edilebilir:

$$\frac{dX_A}{dt} = (k_1 + k_2) (C_{AC} - X_A) \quad (3.12.);$$

(3.12.) eşitliğinin integrali alınır ve (3.11.) eşitliğindeki k_2 'nin bu eşitlikte yerine konması sonucu,

$$-\ln\left(\frac{1 - X_A}{X_{AC}}\right) = k_1 \left(1 + \frac{1}{Kc}\right)t \quad (3.13.);$$

(3.13.) eşitliği değişik bir formda yazılırsa,

$$\ln(1-U(t)) = -k' t \quad (3.14.);$$

bağıntısı elde edilir. Bu eşitlikte, k' : toplam reaksiyon hız sabiti olup, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$k' = k_1(1 + 1(Kc)) = k_1 + k_2 \quad (3.15.);$$

Dengeye ulaşma kesri ise aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır:

$$U(t) = \frac{C_{AO} - C_A}{C_{AO} - C_{AC}} = \frac{X_A}{X_{AC}} \quad (3.16.);$$

(3.14.) nolu eşitliğe göre herhangi bir adsorpsiyon çalışmasında elde edilen verilerden $\ln[1-U(t)]$ -t değerleri arasında çizilen grafikten ortaya çıkan doğrunun eğimi k değerini verecektir. Ve buradan k_1 ve k_2 hesaplanır

3.7.2. Lagergren Ampirik Kinetik Modeli

En yaygın kullanılan adsorpsiyon kinetiklerinden biri olan Lagergren amprik kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Bu ifade 1. dereceden hız ifadesidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = Kad (q_e - q_t) \quad (3.17.);$$

Bu eşitlikte, Kad , birinci mertebeden hız sabiti veya Lagergren kinetik model hız sabitidir (1 dak^{-1}), q_e : dengede adsorplanan nikel miktarı veya adsorpsiyon kapasitesidir (mg g^{-1}), q_t : t anında adsorplanan nikel konsantrasyonudur (mg g^{-1}). (3.17.) eşitliği sınır tabaka şartlarında ($t = 0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t = q_t'$ 'ye değişiyorsa) integre edilirse (3.18.) eşitliği elde edilir.

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_{ad}}{2,303} t \quad (3.18.);$$

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

3.7.3. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir. Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3.19.);$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integre edilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (3.20.);$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.21.);$$

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

3.7.4. Elovich Kinetik Modeli

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modelidir. Elovich kinetik model eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3.22.);$$

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 nikel konsantrasyonudur (mg g^{-1})

Elovich eşitliği ($\alpha\beta \gg t$) kabulü yapılarak basitleştirilmiş ve sınır tabaka şartlarında ($t=0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t$ 'ye değişiyorsa) integre edilerek düzenlenmiştir.

4. KROMAT VE FOSFAT ANYONLARININ GİDERİM YÖNTEMLERİ

4.1.Kromla İlgili Genel Bilgiler

Endüstride çok kullanılan bir metaldir. En önemli kullanım alanı elektrolitik yöntemle metal yüzeylerinin kaplanmasıdır. Bu amaçla kimyasal cihazlar, ev eşyaları, otomobil parçaları gıda endüstrisinde kullanılan alet ve ekipmanlar krom ile kaplanır. Aynı zamanda günümüzde çok kullanılan paslanmaz çelik (Ni,Fe,Cr) imalatında fazla kullanılmaktadır. Diğer metallerle alaşımlarının yapılmasında örneğin yüksek dirence sahip ferrit denilen çelik cinsinin yapılması, çeliğe Cr ilavesi, çeliğe atmosfer şartlarında korozyon önleyici, aside, suya ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması sağlanmaktadır. Ni ile Nikrom denilen ve çok iyi elektrik direncine sahip alaşımı rezistan yapımında kullanılır. Tabaklama proseslerindeki krom tuzlarının fonksiyonu, derinin polipeptit kallojen bileşenleri ile doğrudan komplikasyonunu sağlayan ve deri porlarındaki suyun girişini önleyen bir koruyucu tabaka ile çürümeyi önlemektir. Tabaklama proseslerinde kullanılan yüzlerce farklı kimyasal (inorganik ve ağır metal tuzları, sabunlar, yağlar, vakslar, solventler, boyalar...vb.) proses atık sularında bulunur. Cr^{+3} tuzları ve sülfür bileşikler, tabaklama atık sularına ve atmosfere bırakılan ana kirleticilerdir [Fabiani, 1996]. Ayrıca tutkal ve inorganik pigment, fotoğrafla ilgili üretimler, seramikler, cam sanayii [Pansiri et al., 1991], çimento sanayi, boya, tekstil [M.Azzi et al., 1998], krom tabaklama ve kağıt sanayiinde [Gupta et al., 2000] de krom kullanılmaktadır. Kromat tuzları boyamada ve "temizleme çözeltisi" olarak laboratuvarlarda kullanılır [Sawyer et al., 1978]

Krom, sulu çözeltilerde genellikle Cr^{+3} ve Cr^{+6} dan meydana gelmektedir. Bu iki oksidasyon halleri farklı kimyasal, biyolojik ve çevresel özelliklere sahiptir [Dakiky et al., 2002]. İki değerlikli hal oksijen değişim yönü ile kararsızlık gösterir. Üç değerlikli hal, oldukça fazla kararlılık gösterir [Kocaoba, 2001]. Cr^{+6} sulu çözeltilerde $[HCrO_4]^-$, $[CrO_4]^{2-}$, $[Cr_2O_7]^{2-}$ şeklinde

bulunur. Anyon değiştirici sorbentlerle sudan giderilebilir. Cr^{+6} oldukça zehirli olup IARC tarafından kanserojen madde olarak tespit edilmiştir. Buna karşılık Cr^{+3} insan vucudunda şeker, protein ve yağ oluşumuna yardımcı olan bir nştrienttir. Yetişkinlerin gşnlşk 50-200 μg Cr^{+3} alması tavsiye olunur [Lazaridis, Asouhidou, 2002].

Toksik ve ağır metal kirleticilerini sıvı atıklardan arıtmak bugşn her şlkenin karşılaştığı önemli evre sorunlarından biridir. Atık arıtmı problemleri içinde en ilgini Cr^{+6} nın davranışıdır. US EPA ve diğer benzer otoritelerce önemli kirleticiler listesinde belirtilen bu kirletici, bir anyon gibi bulunur ve direkt olarak çökmesi pek kolay değildir.[Sharma, 1994]

Krom, bitki ve hayvan metabolizması için bir nştrienttir. Fakat yşksek miktarlarda biriktiği zaman ciddi sorunlara ve hastalıklara yol açabilir.

10 mg/L den 1000 mg /L ye kadar atıksularda geniş konsantrasyon aralığının gözlenmesi, kirlilik kaynaklarının çok fazla çeşitliliğini yansıtır. İnsanlar ve hayvanlar için tehlikeli olması, karada ve yşzeysel sularda kromatın bşyşk kirlilik yaratmasından dolayı, krom zararlılığı göz nşne alınarak [Pansini, 1991], atık sularda maksimum izin verilebilir değarj konsantrasyonu sınırı Cr^{+3} için 5 mg / L, Cr^{+6} için 0,05 mg / L dir [Azzi, 1999] .

Krom tozu ve buharına yşksek miktarda maruz kalan kişilerde ciltte ve solunum bölgesinde tahribat ve bşyşk olasılıkla akciğer kanseri grşlmektedir. Suda zşnen bileşikleri deri ile absorbe olabilir. Krom deri, akciğer, kas ve yağ dokusunda birikir. Başlıca atılım yolu idrarladır. Cr^{+3} ve Cr^{+6} bileşikleri deride dermatit yapabilir. Erkeklerde deri hassasiyeti (%88) kadınlara (%12) göre daha yşksek olduğu gözlenmiştir. Oral yolla zehirlenmede mide lavajı yapılır. Deri yolu ile temas edildiğinde cilt %1 lik alşminyum asetat çözeltisi ile yıkanır. Kromatla oluşan deri lezyonları %10 luk EDTA merhemi ile tedavi edilebilir. şiddetli sistemik zehirlenmede BAL verilmesi yararlıdır [Gupta, 2000].

2872 sayılı Çevre Kanunu hükümlerine uygun olarak çıkarılmış “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği” nin 7. maddesinde içme suyu temin edilebilecek olan 1. ve 2. sulara yer verilmekte; 1. sınıf sulara içme suyu temini yalnız dezenfeksiyonla yeterli görülmekte iken, 2. sınıf sular için ileri veya uygun bir arıtma öngörülmektedir. Maddede sayılan 3. ve 4. sınıf sular ise, içme suyu teminine uygun görülmemektedir (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1. Kıtaçi Su Kaynaklarının Sınıflara Göre Kalite Kriterleri.

Su Kalite Sınıfları	1.	2.	3.	4.
Krom(toplam)($\mu\text{gCr/L}$)	20	50	200	>200
Krom($\mu\text{gCr}^{+6}/\text{L}$)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	>50

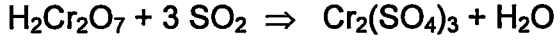
Kromun atıksudan uzaklaştırılması veya yeniden eldesi için yapılan işlemler şunlardır:

- a) Kimyasal indirgeme ve çökme
- b) Adsorpsiyon
- c) İyon değiştirme

4.1.1. Kimyasal İndirgeme ve Çökme

Kimyasal redüksiyonda 6 değerlikli Cr (Cr^{+6}), üç değerlikli kroma (Cr^{+3}) indirgenir. [Azzi et al., 1998]. İndirgeme ile oluşan Cr^{+3} pH ayarı ile $\text{Cr}(\text{OH})_3$ olarak çöktürülüp yüksek verimle sudan uzaklaştırılabilir. Kromun alkali Ph da $\text{Fe}(2)$ gibi iyonlar ile indirgenmesi bazı hallerde mümkün olmakla birlikte, standart uygulama asit Ph da ($\text{pH}<3$) kuvvetli indirgeyicilerle indirgeme yapılmasıdır. İndirgeme için kullanılan başlıca maddeler FeSO_4 (demir iki sülfat), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (sodyum bisülfite) veya H_2SO_4 (sülfür dioxide) ve NaHSO_3 (sodyum metabisülfite) gibi bileşikler indirgenme reaksiyonunda kullanılır. Krom çökme reaksiyonu şunları kapsar:

İndirgeme reaksiyonu ($\text{pH} < 3$)

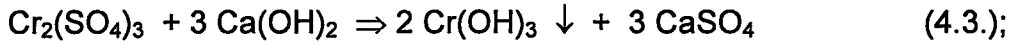


(1,85 ppm SO_2 /ppm Cr) ya da



(4.1.);

Çöktürme reaksiyonu ($\text{pH} = 8 - 9$)



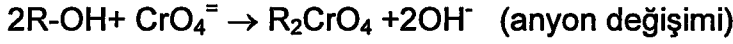
(2,13 ppm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / ppm Cr) [Cheremisinoff, 1995]

4.1.2. Adsorpsiyon

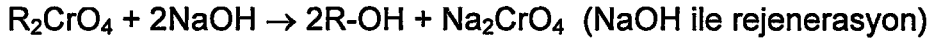
Adsorpsiyon bir çözeltiden belirli maddeleri uzaklaştırmak amacıyla bu maddeleri tutabilecek özellikler gösteren adsorbent adı verilen maddelerin kullanılması işlemidir. Kromat gideriminde de adsorpsiyon kullanılmaktadır [Keskinler ve ark., 1994]. Kirleticilerin adsorpsiyonunda çoğunlukla kullanılan aktif karbon kullanımı ve tekrardan üretimi oldukça masraflıdır. Bu yüzden, Cr^{+6} 'nın adsorplanabilmesi için gerekli materyallerin temin edilebilmesi ve düşük maliyetle üretilmesine ihtiyaç vardır [Sharma, 1991]

4.1.3. İyon Değiştirme

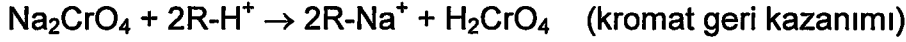
Cr^{+3} iyonları giderimine katyonik reçineler kullanılırken, Cr^{+6} gideriminde (sulu çözeltilerde anyonik formlarda bulunduğu) anyonik iyon değiştiriciler kullanılmaktadır. İyon değiştirme proseslerde sıvı ve katı fazdaki iyonlar arasındaki reaksiyonlarla ilgilidir. Çözeltideki mevcut iyonlar iyon değiştirici reçinedeki diğer iyonlarla yer değiştirir. Aşağıda OH^- tipi kuvvetli anyonik reçine ile CrO_4^{2-} giderim reaksiyonları verilmiştir (Eşitlik 4.4.). Burada rejenerasyon için NaOH kullanılmaktadır (Eşitlik 4.5.). Rejenerasyon sonucu oluşan Na_2CrO_4 , H^+ tipi katyon değiştirici ile % 4-6 H_2CrO_4 olarak geri kazanılır (Eşitlik 4.6.).



(4.4.);



(4.5.);



(4.6.);

4.2. Fosforla İlgili Genel Bilgiler

Fosfor mikroorganizmaların büyümesi için gerekli temel elementlerden birisi olup su ortamında birincil üretkenliği kısıtlayıcı bir nütrienttir. Fosforun büyümeyi kısıtlayıcı nütrient olması sebebiyle ham ve arıtılmış atıksuların, zirai drenajların ve bazı endüstriyel atıksuların su ortamlarına değarjı fotosentetik aquatik, mikro ve makro organizmaların istenmeyen miktarlarda gelişmelerine yol açar. Fosfatlar aynı zamanda biyolojik çamurlarda ve dip sedimentlerinde hem çökelmiş anorganik formlarda, hem de organik bileşiklerin içeriğinde bulunabilirler.

Tüm yüzeysel sular bazı su mikroorganizmalarının gelişmesi için ortam teşkil ederler. Serbest yüzebilen veya yüzdürülen organizmalar plankton olarak isimlendirilir ve çevre mühendisleri için büyük bir öneme haizdir. Planktonlar, hayvanlar (zooplankton) ve bitkilerden (fitoplankton) teşekkül eder. Fitoplanktonlar esas olarak alglerden oluşur. Bunlar klorofil taşıyan organizmalar olduğundan, büyümeleri, büyük ölçüde suda mevcut besin maddesi olan elementlerin miktarları ile ilgilidir. Araştırmalar azot ve fosforun alg gelişmesini limitleyen iki faktör olduğunu göstermiştir. Azot ve fosfor çok miktarda mevcut olduğunda, ortamda alg üretiminde patlama şeklinde bir büyümeye neden olur. Denemeler bu iki elementin (azot ve fosfor) limitli miktarlarda suda mevcut olduğu durumlarda alg patlamalarının olmadığını göstermiştir. Anorganik fosfor değerleri, kritik mevsim olan yaz mevsiminde 0,005 mg/L veya 5 µg/L seviyesinde tutulabilirse, yüzeysel sularda ötrifikasyon olarak nitelendirilen ve yukarıda kısaca sözü edilen kirlenme olayı meydana gelmez [Oktaç ve Dursun, 2000]. Endüstriden kaynaklanan fosfor miktarları Çizelge 4.2. de verilmiştir

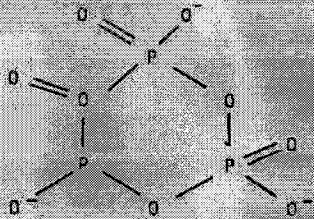
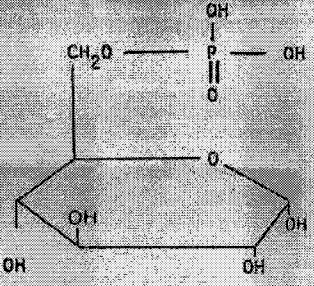
Çizelge 4.2. Endüstri Atık Sularında P yükleri [Samsunlu, 1987].

Endüstri	Topl.P mg/L
Bira Fabrikaları	13-51
Mezbaha	44
Süt Fabrikası	3-4
Patates Nişastası Fabrikası	141
Kağıt Fabrikası	0,35
Tekstil Fabrikası	5-103
Şeker Fabrikası	
a) Yıkama Suyu	6-30
b) Presleme Suyu	20-200

Genel olarak fosfor su içerisinde polifosfatlar, organik fosfatlar ve ortofosfatlar olarak bulunmaktadır. Ortofosfatlar yıkım olmaksızın biyolojik metabolizmaya alınabilmelerine karşılık polifosfatlar, iki veya daha fazla fosfor, oksijen ve bazı durumlarda hidrojen atomlarıyla kompleks bir molekül şeklindedir [Metcalf and Eddy, 1991]. Polifosfatlar, örneğin sodyum hekzametafosfat sulu çözelti içerisinde orto forma hidroliz olurken, organik bileşikler bakteriyel çürüme ile ortofosfatlara dönüşmektedir [Hammer, 1975]. Bu fosfat formları çeşitli kaynaklardan gelmektedir. İçme suyu arıtımı sırasında küçük miktarlarda kondanse fosfatlar suya ilave edilir. Su, temizlik amacı ile çamaşırhanelerde veya diğer yerlerde kullanıldığında ise büyük miktarlarda kondanse fosfatlar suya ilave edilmektedir. Fosfat bileşikleri kazan sularının arıtımında yoğun bir şekilde kullanılırlar. Ekim yapılan zirai alanlara ortofosfatlar gübre olarak verilir. Yağmur drenajları ile ve sulamadan dönen sularla bu ortofosfat bileşikleri, zirai alanlardan yüzeysel sulara taşınırlar. Organik fosfor bileşikleri ise biyolojik prosesler sonucu oluşur ve evsel atıksulara insan dışkıları ve gıda atıkları ile karışırlar. Biyolojik arıtma proseslerinde organik fosfatlar ve polifosfatlar ortofosfatlara dönüştürülür [Oktaç ve Dursun, 2000]. Fosfor içeren bileşiklerin genel sınıflandırması Çizelge 4.3.te bulunmaktadır. Ortofosfat anyonunda, P atomu, bir tetrahedronun köşelerinde bulunan oksijen atomlarına bağlanarak merkezdedir. Polifosfat ve metafosfat gibi kondanse fosfatlar iki ya da daha fazla fosfat grupları formundadır ve P-O-P karakteristiğindedir. Polifosfatlar doğrusal moleküllerken, metafosfatlar periyodiktir.

Son yıllarda deterjan yapımında, katkı maddesi olarak fosfat ve polifosfat bileşikleri büyük miktarlarda kullanılmaktadırlar. Bu maddelerin %12-13'ünün fosfor ve %50'den fazlasının polifosfatlar olduğu düşünülürse, sentetik deterjan tüketiminin artışı ile birlikte yüzeysel sulara fosfor karışması olayı artan boyutlar kazanmıştır. Deterjanların yol açtığı yüksek fosforlu evsel atıksuların alıcı su ortamlarına deşarjı sonucunda alıcı sularda, eskiye göre 2-3 katı fazla fosforlu madde bulunduğu hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. Fosfor İçeren Bileşiklerin Sınıflandırılması [Tünay, 1996].

Grup	Yapı	Önemli Türler
Ortofosfatlar	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}^- - \text{P} - \text{O}^- \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$ HPO_4^{2-} kompleksleri
Polifosfatlar	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O}^- - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O}^- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ Pirofosfat	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7, \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ kompleksleri
Polifosfatlar	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O}^- - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O}^- \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ Tripolifosfat	$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$ $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ kompleksleri
Metafosfatlar		$\text{HP}_3\text{O}_9^{2-}$ $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$
Organik fosfor	 Glukoz 6-fosfat	Fosfolipidler, nukleotidler fosfoamidler

İçme ve kullanma sularında polifosfatlar korozyonu gidermek amacı ile suya eklenebilirler. Aynı zamanda, bazı su yumuşatma işlemlerinde fosfatlar eklenerek, kalsiyum karbonatın ortamdan çökelme sureti ile uzaklaştırılması kolaylaştırılır. Geçmişte fosfat bileşikleri buhar kazanlarında büyük ölçüde kireç tabakası oluşumunu kontrol etmek üzere kullanılmaktaydı. Bugün ise fosfor, yüzeysel suların biyolojik üreme potansiyelini saptamak ve alıcı sulara deşarjda fosfor limitlerini ortaya koymada bir faktör olarak ele alınmakta ve değerlendirilmektedir. Eğer, kompleks fosfatlar kullanılmış ise, bunlar hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklarda ortofosfatlara hidrolize olurlar. Fosfat seviyelerinin kontrolü, ortofosfat tayinleri ile yapılır.

4.2.1. Ötrifikasyon

Yüzeysel suların, su hayatını besleyecek elementlerle zenginleşerek, bu elementleri yaşam kaynağı olarak kullanan su canlılarının aşırı derecede çoğalması sonucu su kalitesi bozulmakta ve ötrifikasyon olayı başlamaktadır. Atıksudan fosfatların giderimi göllerin ötrifikasyondan korunması için önemlidir [Fush and Chen, 1975].

Öteden beri yüzeysel suların, özellikle göllerin yaşlanması olarak bilinen ötrifikasyon üzerinde son senelerde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların hemen hepsinde, ötrifikasyonun insan faaliyetleri neticesinde hızlandığı belirtilmiştir. Ötrifikasyon genel olarak ; su yatağına giren inorganik bes maddelerinin tabii veya suni olarak artması, kaynakta mikroskobik bitki ve alglerin aşırı derecede çoğalarak su kalitesinin bozulması, su kaynağının tabi ömrünün kısılması ve kullanma imkanlarının azalması” şeklinde tariflenebilir. Buna göre ötrifikasyon kuvvetli bir sebep netice bağıntısına sahiptir. Bir su yatağına fazla miktarda bes maddesinin girmesi, suyun kalitesini değiştirmede müddetçe ötrifikasyona sebep olmaz. Bu safhada su yatağının morfolojisi büyük rol oynamaktadır. İnsan faaliyetlerinden etkilenmemiş sulardaki ötrifikasyona “tabi”, insanlar tarafından hızlandırılan ötrifikasyona ise “sunî” ötrifikasyon adı verilir.

Ötrifikasyon ile su yatağına giren besi maddeleri arasında çok kuvvetli bağıntıların bulunduğu, bilhassa su yatağına giren azot ve fosfor miktarlarının artmasıyla ötrifikasyonun son derece hızlandığı konu ile ilgili çalışmalar belirtilmiştir. Çevre mühendisliği açısından ötrifikasyonun tarifinden çok, sebep olduğu kalite değişimleri daha önemlidir. Bundan dolayı ötrifikasyon kirlenme ile eş manalı olmasa da bir nevi kirlenme olarak incelenebilir. Başlangıç safhasındaki ötrifikasyonun belirtileri:

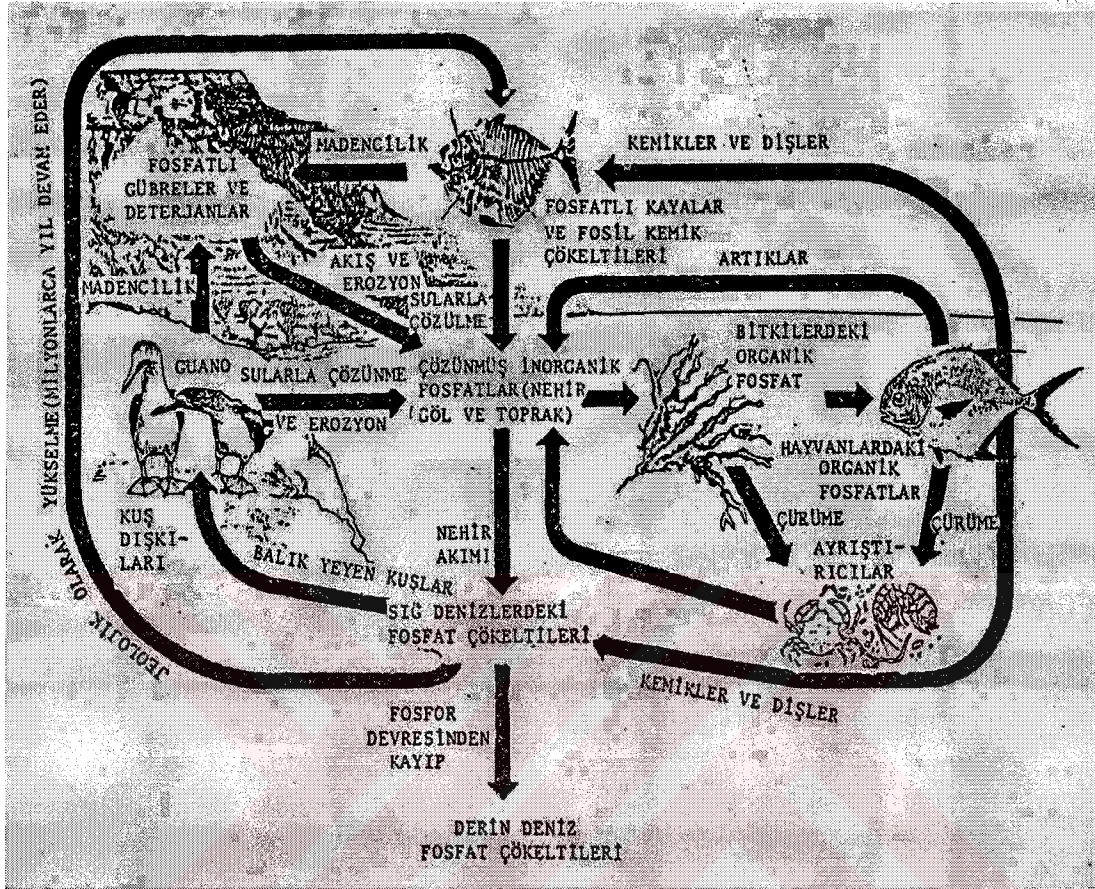
- Sudaki besi maddesi konsantrasyonlarının ölçülebilir derecede artması,
- Mikroskobik bitki ve alglerin çoğalması,
- Su yüzeyinin sık sık alg patlaması neticesinde mikroskobik bitkiler kaplanması,
- Suyun berraklığının azalması, koku ve renginin artması,
- Sıcaklık tabakalaşmasını mevcut olduğu su yataklarında alt tabakada çözünmüş oksijen konsantrasyonunun azalması,
- Organizma türlerinin azalması,
- Bazı türlerin kaybolarak ekonomik değeri olmayan yeni türlerin ortaya çıkması,
- Su yatağının dolmaya başlayarak derinliğin azalması,

şeklinde özetlenebilir. Yukarıdaki kalite değişimlerine ilave olarak, tasfiye maliyetinin yüksek olması, tesislerin işletme güçlüğü, sulama tesislerinin tıkanması, balıkçılık, turistik ve dinlenme maksatları için su yatağının cazibesini kaybetmesi gibi arzu edilmeyen değişimler de sıralanabilir [Karpuzcu, 1982].

4.2.2. Fosfor Devri

Fosfor devri, maddenin karadan denize ve tekrar oradan karaya taşındığı çökelti tipi bir devirdir (Şekil 4.1.). Bu devrede bulunan elementlerin dolaşımlarını tamamlamaları için milyonlarca yılın geçmesi gerekir. Bu

esnada bir kısım maddeler yavaş yavaş kaybolduğundan fosforun devri, mükemmelliğini kaybetmeye doğru meyllidir.



Şekil 4.1. Fosfor Devrinin Büyük Ölçüde Basitleştirilmiş Şekli [Muslu, 1985]

Canlılar yönünden fosforun önemli bir ağırlığı vardır. DNA ve RNA makro moleküllerinin yapısında bulunmasının hücre enerji mekanizması bakımından önemi büyüktür [Gürpınar, 1998]. Fosfor hücre zarının bir kısmını da teşkil eder ve kemiklerin ve dişlerin esaslı bir bileşenidir. Bazı fosfat kayaları zemin suyunda başlıca ortofosfat ($H_2PO_4^-$) iyonları halinde erirler. Bitkiler bu fosforu topraktan alarak hücrelerini inşaa ederler. Fosfat bitkilerden hayvanlara geçer. Hayvanların dışkılarından veya ölü kalıntılarının çürümesinden de neticede toprağa, nehirlere ve denizlere geri döner.

Yeryüzünde en büyük fosfor deposu, yer kabuğundaki fosfatlı kütlelerdir. Hava tesiri ve erozyon yoluyla bu kütleler ayrışmakta ve fosfor nehirlere ve daha sonra da denizlere ulaşmaktadır. Bunların çoğu, sahillerde

sığ deniz tabanlarında toplanmaktadır. Uzun jeolojik devirler boyunca bu çökeltiiler yeryüzünde dağ kıvrımları halinde yukarı çıkmış ve tekrar aynı şeyler meydana gelmeye başlamıştır. Bir kısım fosfor da deniz tabanındaki çökeltiilerde kalmıştır.

Her yıl balıkçılıkla 60.000 ton ve balık yiyen guano kuşlarının gübreleriyle 300.000 ile 400.000 ton arasında fosforun denizlerden karalara taşındığı tahmin edilmektedir. Bununla beraber bu kazanç her yıl erozyonla kaybolan birkaç milyon ton fosforun yanında küçük bir rakamdır.

Fosforu, ışığın nüfuz etmediği derinliklerden fotosentez bölgesine taşıyan derin okyanus sularının yüzeye çıkması, denizlerde çok önemli bir devir mekanizmasıdır. Daha önce bahsi geçen ve yuva yaptıkları Güney Amerika'nın batı sahillerine her sene tonlarca fosfor ihtiva eden gübre bırakan balıkçıl kuşlar, biyolojik geri devir mekanizmasında rol oynayan etkenlere güzel bir örnektir.

4.2.3. Fosforun Arıtımı

Arıtma tesislerinde uygulanan klasik arıtım yöntemleri atıksudan fosfat gideriminde yeterince etkili olmamaktadır. Bu sebeple biyolojik ve kimyasal fosfor giderim sistemleri geliştirilmiştir. Bunlar; fiziksel yöntem, biyolojik yöntem, kimyasal yöntem, kimyasal+biyolojik yöntem, stabilizasyon havuzları ve arazide arıtım yöntemi olarak sayılabilir. Bunlarda fiziksel yöntem içerisinde; ultrafiltrasyon, ters osmoz ve iyon değiştirme sistemleri kullanılmaktadır. Ancak atıksudan fosfat gideriminde her sistem aynı oranda verim sağlamamaktadır. Kullanılan yöntemde kullanılacak maddelerin kolay elde edilebilir, ucuz işletme ve yüksek verimde çalışması istenir [Divrikoğlu, 1994]. Kanalizasyon suyu arıtımında fiziko-kimyasal yöntemlerin biyolojik yöntemlere göre bazı avantajları: ilk yatırım masraflarının az olması, kontrolünün nispeten kolay olması ve işletmeye geçiş süresinin çok kısa olması, başarılı şekilde fosfor, azot ve renk giderme özelliklerine sahiptir. Genellikle fiziko-kimyasal arıtımla ilgili çalışmalarda $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç kullanılmaktadır [Özgen ve Sürücü, 1983]. Kimyasal çökeltmede ilk

etki ortofosfatın metal katyonlarıyla birleşmesi şeklinde olmaktadır. Polifosfatlar ve organik fosfor bileşikleri flok partikülleri üzerinde adsorplanarak giderilmektedir [Henze et.al, 1996].

Atıksu arıtma teknolojisinde en önemli problem, aerobik ve anaerobik proseslerden arta kalan çamurların uzaklaştırılmasıdır. Atıksu arıtma tesislerinde atık olarak meydana gelen çamurda doğal olarak fazla miktarda azot ve fosforlu maddeler bulunur. Örneğin; çürütülmüş çamurda yaklaşık %1 kadar toplam fosfor artığı kaldığı belirlenmiştir. Çamurun, fosforun yanısıra bir miktar azotlu madde içeriği de mevcuttur. Bu nedenlerle bu tür çamurların belirli bir gübre değeri taşıdığı ortadadır.

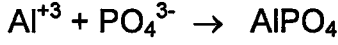
Son 20 yıl boyunca atıksu arıtımında fosforun giderimi için alternatif metotlar yönünde artış vardır. Bazı sebeplerden dolayı, inorganik adsorbentlerin kullanımında umut verici bir alternatif olduğu görülmektedir. Çünkü doğal sistemlerde fosfatın kullanılabilirliği ve fosfat iyonlarının metal oksitlerin yüzey kimyasında metal adsorplanmasında etkili olduğu bilinir [Özacar, 2002]. Burdick ve arkadaşları toplam nitrojenin %93'ünün ve toplam fosfatın %65'inin anaerobik prosesle giderimini belgelemişlerdir. Fosfat kaynağının saklanması ve fosfatın geri dönüşü için adsorpsiyon metodu uygundur. Fosfat gideriminde aktif alumina, boehmite, goethite, yttrium karbonat ve polimerik ligand dahil birçok adsorbant incelenmiştir [Tanada et al, 2002].

4.2.3.1. Kimyasal Çöktürme ile Fosfor Arıtımı

Fosfor giderme alüminyum-demir tuzları ve kireç kullanılarak kimyasal çöktürme suretiyle yapılmaktadır. Kimyasal çöktürme reaksiyonları kompleks ve az bilinen şekilde olmasına rağmen fosfor gidermede birincil iş ortofosfatın metal iyonları ile birleşmesidir. Polifosfatlar ve organik fosfat bileşikleri; flok tane veya flok partikülleri üzerinde absorblamak suretiyle uzaklaştırılabilmektedir. Alüminyum ve demirli maddeler koagulant olarak



kullanılabilir. Aşağıda alüminyum iyonlarının fosfat iyonları ile reaksiyonu görülmektedir.



(4.7.);

Demirli koagülant maddeler de fosfatı çöktürür. Ferri iyonları FePO_4 teşekkülü için fosfatla 1:1 mol oranında birleşirler. Alüminyum ile kimyasal reaksiyonun tam olması için gerçek koagülasyonda daha fazla demir kullanılması gerekir.

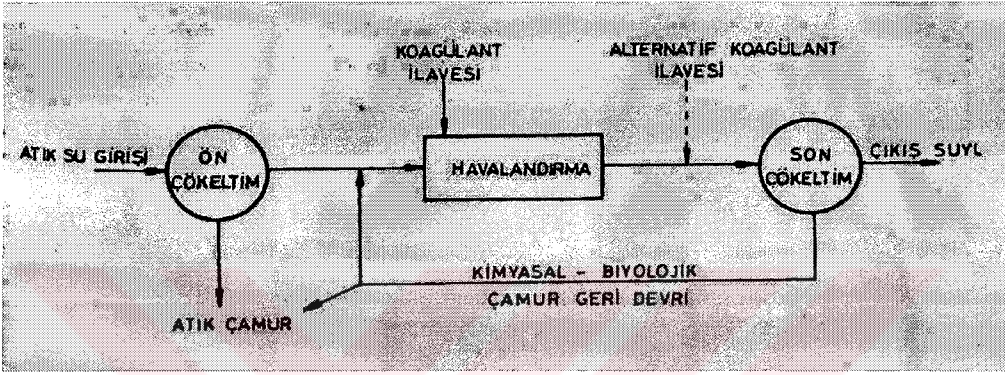
4.2.3.2. Biyolojik Yöntemlerle Fosfor Arıtımı

Fosfatın fotosentez ile sudan uzaklaştırılması stabilizasyon havuzlarında alg üretimi ile fosfor uzaklaştırma yönteminin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Daha sonra alg hücreleri fiziksel veya kimyasal yolla sudan uzaklaştırılır. Dikkat edilecek hususlar C:N:P oranının dengede olması, yeterli güneş ışığı yoğunluğunun temini, pH ve sıcaklık kontrolüdür. Yeterli hidrolik bekleme süresini temin için geniş alan ve pahalı ürün toplama tekniği kullanımı yöntemin en önemli fiziksel kısıtlarıdır.

Atıksuda kimyasal arıtmanın ön çökeltiminde çok küçük miktarlarda fosfor giderilir. İkincil arıtma olan biyolojik arıtmada çözünmüş haldeki fosfat mikrobiyal floklar için alınır. Büyüme için sentez edilen fosfatın atıksudaki konsantrasyonu BOI miktarı ile ilişkilidir. Atığın yüksek BOI:P oranı ile arıtımı yüksek yüzdede fosfor gidermeyi sağlar. Evsel atıksularda fosfor miktarı azot ve karbon miktarına kıyasla daha düşük orandadır. Genelde klasik çamur tesislerinde biyolojik flok içine alınan fosfor miktarı, kullanılan BOI'nin %1'idir. 200 mg/L BOI'nin arıtımında 2 mg/L fosfor arıtılır ve fosfor giderme verimi %20'dir.

4.2.3.3. Biyolojik ve Kimyasal Yöntem ile Fosfor Arıtımı

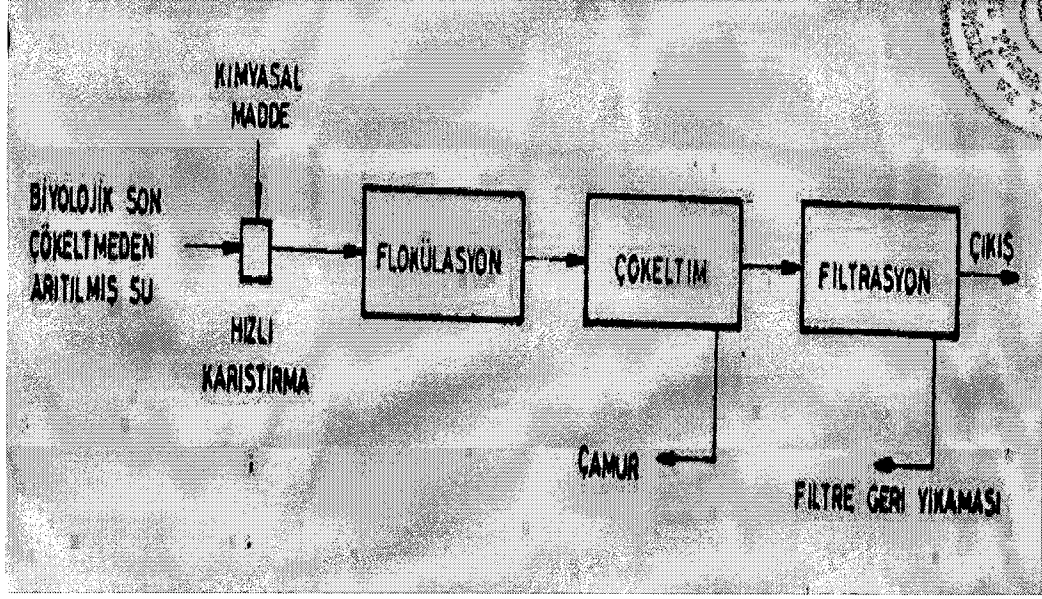
Biyolojik havalandırma ünitesine koagülant madde ilavesi yeni ve eski tesislere kolayca uygulanabildiğinden, bu yöntem uygun bir fosfor giderme yöntemi olarak tavsiye edilmektedir (Şekil 4.2.). Bu proseste kimyasal koagülasyon maddeleri aktif çamur havalandırma havuzu çıkışında, son çökeltim havuzu öncesi ilave edilir ve çökeltmeye gitmeden önce birkaç dakikalık karıştırma yapılır.



Şekil 4.2. Aktif Çamur Arıtma Sistemi ile Birlikte Kimyasal Çöktürme Suretiyle Fosfor Arıtan Bir Tesisin Akım Şeması.

4.2.3.4. Biyolojik Arıtmadan Sonra Kimyasal Çöktürme ile Fosfor Arıtımı

Bu proses arıtma ünitesini takiben bir kimyasal arıtma ünitesi kurulur. Burada hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çökeltme işlemleri yapılır. Bu üç işlem aynı havuzda da yapılabilir. Bu işlemi takiben bir filtrasyon işlemi gereklidir. Burada en önemli husus çökelen çamurun işlenmesi ve uzaklaştırılmasıdır. Kireç ile koagülasyon suretiyle ayrılamayan organik maddeler aktif karbon sureti ile giderilir [Samsunlu, 1987].



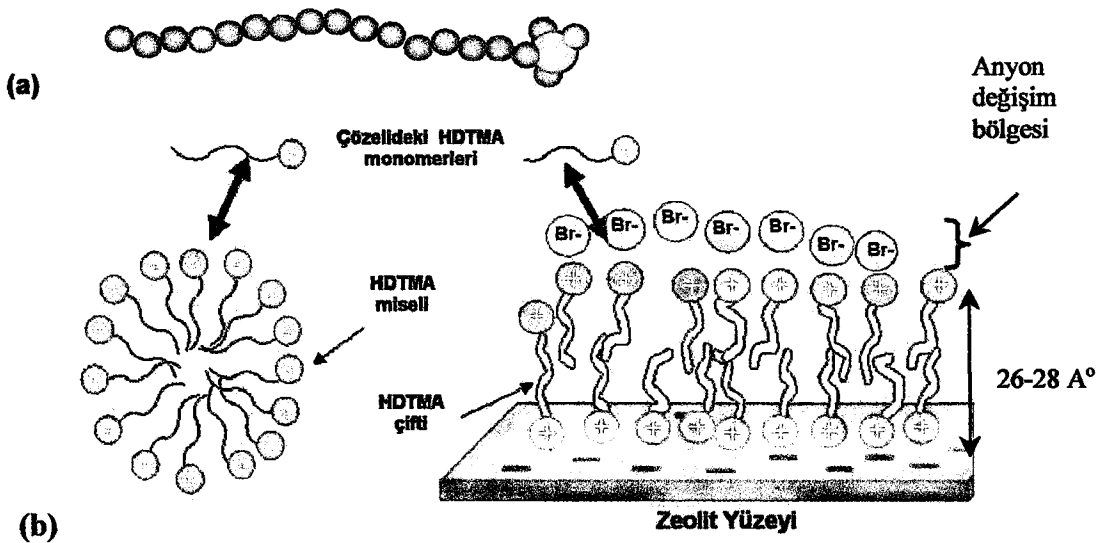
Şekil 4.3. Biyolojik Arıtmadan Sonra Kimyasal Çöktürme Yapan Bir Tesisin Akım Şeması [Samsunlu,1987].



5. SURFAKTANTLA MODİFİYE EDİLMİŞ ZEOLİT (SMZ) ÇALIŞMALARI

Bu bölümde doğal minerallerin surfektant ile modifiye edilerek anyonik ve organik maddelerin gideriminde kullanılabilirliği ile ilgili teori ve çalışmalar anlatılacaktır.

Surfaktant Modife Edilmiş Zeolit: Negatif yüklü yüzeyi olan ve genelde kation değişimi için kullanılan zeolitler modifiye edilerek anyon gideriminde de kullanılabilirler. Bunun için genelde surfaktantlar kullanılır. Surfactantlar hem hidrofilik hem de hidrofobik yapıları olan, suda çözülebilen organik maddelerdir. Şekil 5.1.de görüldüğü gibi hidrokarbonlu kuyruk yapısı olan kationik surfactantların pozitif yüklü başı vardır. Tek surfactant molekülleri kritik misel konsantrasyonların üzerinde küme şeklinde bir araya gelerek misel yapı oluştururlar. HDTMA-Br için micel konsantrasyonu 0,9 mmol/L 'dır. Surfaktant ile zeolit sulu çözeltide bir araya gelirse negatif yüklü zeolit yüzeyine miselden ayrılan kationik baş tutunur, bunun üzerine hidrofobik olan kuyruk kısmı bir araya gelerek kat oluştururlar. Surfaktanta ekli olan Br⁻ anyonu ise çözeltideki giderilecek anyonun değişimi için kullanılır [www.ees.nmt.edu/bowman/reseach/smz]. Bu konuda literatürde yapılan bazı çalışmaların özetleri aşağıda verilecektir.



Şekil 5.1. (a) HDTMA molekülü (b)Çözeltideki HDTMA-Br zeolit yüzeyindeki tutunmuş misel hali ve anyon değişimi.

Surfaktant magnezyum valerate ile zeolit (HZSM-5) modifiye edilerek, yüzey aktif maddenin HZSM-5 üzerindeki adsorpsiyonu araştırılmış ve bu materyalin methylamine giderimindeki etkileri incelemişlerdir [Hu *et al.*, 1997].

Sulfat, hidrojenkromat ve dihidrojenfosfat anyonlarının surfaktant modifiye klinoptilolit (SMC) üzerindeki adsorpsiyonu araştırılmıştır. Değişik surfaktant türlerinin kullanıldığı çalışmada hem surfaktantın hemde anyonik maddelerin adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiş ve izotermelerin Langmuir modeli takip ettiği bulunmuştur [Vujakovic *et al.*, 2000].

BTEX konsantrasyonlu sular kullanılarak kesikli ve kolon deneyleri ile BTEX'in giderimi için SMZ'nin etkisi test edilmiş ve BTEX sorpsiyonunun SMZ'nin bir lineer izoterm modeli ve bileşimleri arasında rekabetçi olarak tanımlanmasında bir etkisinin olmadığı ve SMZ'nin, hava sıyrıcılar kullanılarak kolayca rejenere edilebildiği tespit edilmiştir. SMZ ilk olarak arazide üretim atıksuyunun arıtımında denemiş ve laboratuvar çalışmalarınca üretim sularından BTEX'in uzaklaştırılması başarılı bulunmuştur. [Ranck *et al.*, 2000]

SMZ nin geçirgen bariyerler gibi, kromat bulaşmış yer altı suları için, düşük maliyeti, mükemmel hidrolik geçirgenliği ve anlık krom sorpsiyonundan dolayı büyük beklenti gösterdiğini açıklanmıştır. Bununla birlikte, SMZ yüzeylerinde sorplanan kromatın kararlılığını değerlendirmeye ihtiyaç olduğu ve ek olarak, kromat özütleme için etkili çıkartma, kromata doymuş SMZ'yi yenilemenin uygun bir yol olduğunu belirtilmiştir [Li, 1998].

Surfaktant modifiye zeolitler (SMZ), düşük materyal maliyeti ve çeşitli kirletici türlerinin arıtımından dolayı sorbetler gibi son günlerde dikkate alındığı ama, birçok sorbent gibi, farklı kirleticiler için sorpsiyon kapasitesinin bir sonunun varolduğunu belirtilmiştir. SMZ'nin potansiyel uygulamaları, ekonomikliği ve etkinliği bir sorbent gibi materyal yenileme yeteneği anlatıl, ayrıca HDTMA-Br. Cl ve HSO₄ formlarıyla modifiye edilen zeolit kromat

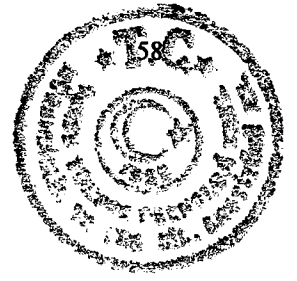
sorpsiyonuna bakılmış ve prosesin Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur [Li *et al.*,2000].



SDS modifiyeli montmorionit üzerine sorpsiyonla sulu çözeltilerden Cu^{+2} ve Zn^{+2} giderimi araştırılmış ve deneylerin çözelti pH'sının, çözelti konsantrasyonunun ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak tamamlandığı belirtilmiştir [Lin and Juang, 2002].

Çizelge 5.1. Literatürdeki Maksimum Kapasite Değerleri

Adsorbent Madde	q_{max} (mg/g)	Referans
Oleylamine ile modifiye edilmiş Klinoptilolit	9,36-17,55	Vujakovic A.D.etal, The Adsorption of sulphate,hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolit, 2000
HDTMA-Br ve Cl ile modifiye edilmiş SMZ	1,74	Li,Z and Bowman RS, Regeneration of Surfactant-Modified Zeolite After Saturation with Chromate and Perchloroethylene, 2000
HDTMA-Br ile modifiye edilmiş montmorillonite	46,98-92,2	Krishna, BS.,Murty, D.S.R., Jai Prakash, B.S.Surfactant-Modified Clay as Adsorbent for Chromate, 2001
HDTMA-Br ile modifiye edilmiş montmorillonite	5,22	Krishna, BS.,Murty, D.S.R., Jai Prakash, B.S.Surfactant-Modified Clay as Adsorbent for Chromate, 2001
İon Exchange Fiber	82	Ruixia L., et al. Adsorptiin of Fluoride, Phosphate and Arsenate Ions on a New Type of İon Exchange Fiber, 2002
Uçucu Kül	4,27-27,42	Ugurlu A. and Salman B., Phosphorus Removal by Fly Ash, 1998
Alunite	118	Özacar, M. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution onto Alunite, 2002



6. MATERYAL VE METOD

6.1. Klinoptilolit Hazırlanması

Bu çalışmada krom ve fosfat iyonlarının iyon değişimi ile giderimini sağlamak için kullanılan zeolit (klinoptilolit) kullanılmıştır. Bu örnekler Bigadiç yöresine ait rezervlerden alınmıştır. Zeolit örneklerinin kimyasal bileşimi çizelge 6.1. de gösterilmiştir. Göktekin ve ark, tarafından zeolitin Si/Al oranı yaklaşık 10 ve kalsiyum, potasyum, magnezyum ve sodyum gibi iyonları içermekte olduğunu belirtmişlerdir. Litaratürde Bigadiç yöresi klinoptilolit yüzey alanı 9,6-26,7 m²/g olarak verilmiştir [Inan, 2001].

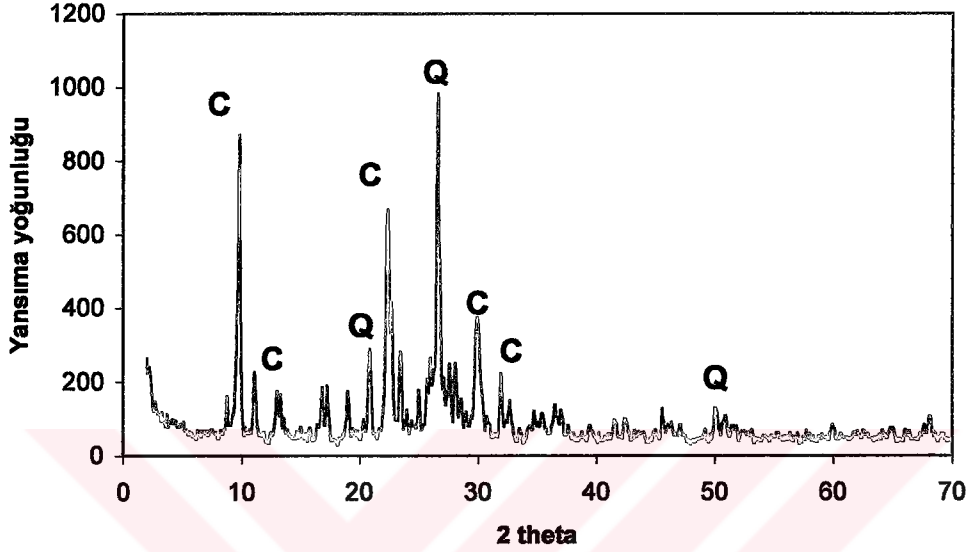
Çizelge 6.1. Bigadiç Yöresine Ait Klinoptilolit Kimyasal Bileşimi

Oksitler	% Ağırlık
SiO ₂	80.20
Al ₂ O ₃	11.20
FeO	1.79
MgO	0.79
CaO	3.46
Na ₂ O	0.20
K ₂ O	2.36
Toplam	100.00

Doğal zeolit numuneleri laboratuvar ortamında kırılmış ve 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. Daha sonra elek analizine tabi tutulmuştur. Elek analizi sonunda toz, 0.315-0.500, 0.500-0.800, 0.800-1.000, 1.000-1.600 mm boyutlarında beş farklı klinoptilolit numuneleri hazırlanmıştır.



Kullanılan Bigadiç zeolitinin mineral içeriği Rigaku DMAX 2000 model X ışınımı Difraktometresi ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 6.1. de verilen XRD grafiğine göre kullanılan mineralin ağırlıkla zeolit grubundan klinoptilolit olduğu bir miktarda kuvars içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 6.1. Klinoptilolit XRD analiz grafiği (C: Clinoptilolite Q: Quartz)

6.2.Surfaktant–Modifiye Klinoptilolit’in Hazırlanması

Klinoptilolit anyon değiştirme kapasitesini arttırmak için farklı boyutlardaki doğal klinoptilolit örnekleri HDTMA–Br ile şartlandırılmıştır. Bu işlem için 60 gr klinoptilolit örneği alınıp 180 mL HDTMA–Br çözeltisinde 24 saat 25°C’de çalkalanmıştır. Şartlandırma işleminden sonra klinoptilolit örnekleri saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Şartlandırma işlemine tabi tutulan zeolit numuneleri çalkalama işlemi sırasında kırılmalar olabileceği düşünülerek tekrar elek analizine tabii tutularak kullanıma hazır hale getirilmişlerdir.

Surfaktant ile modifiye edilmiş klinoptilolit örneklerinin X-Ray (XRD) ölçümleri yapılmış ve analiz sonuçlarından kimyasal yapısını değiştirmediği bulunmuştur.

6.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Çözeltiler ve Cihazlar

Potasyumdikromat ($K_2Cr_2O_7$): Standart kromat çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. (Merck, %99,5)

Potasyumdihidrojenfosfat (KH_2PO_4): Standart fosfat çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır (Carlo Erba Reagenti %99,5).

Potasyum Hidroksit Çözeltisi: KOH pelletleri kullanılarak 0,5 N KOH çözeltisi hazırlanmış ve pH ayarlamalarında kullanılmıştır (Baker).

Nitrik Asit Çözeltisi: HNO_3 kullanılarak 0,5 N HNO_3 çözeltisi hazırlanmış ve pH ayarlamalarında kullanılmıştır (Merck, %65).

Vanadate-Molybdate Regant: Fosfatın fotometrik tayini için vanadate-molbdate reaktifi kullanılmıştır. Regantın hazırlanışı aşağıdaki gibidir:

Çözelti A: 25 g amonyum molibdate $[(NH_4)_6.Mo_7O_{24}.4H_2O]$ 300 mL saf suda çözülür.

Çözelti B: 1,25 g amonyum metavanadate 300 mL kaynamış saf suda çözülür. Soğutulur ve 330 mL HCl konsantrasyonu eklenir.

Çözelti B oda sıcaklığına geldikten sonra Çözelti A eklenir, karıştırılır ve 1L ye saf su ile tamamlanır.

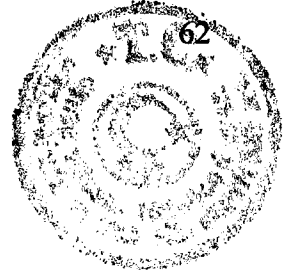
Fosfat analizi: Fosfatın fotometrik tayini "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA, AWWA, WEF 19th Edition 1995*"'daki standart metoda uygun olarak yapılmıştır (Eaton et al, 1995)

Prosedür: 35 mL veya daha az numune (0,05-1,0 mg P içeren) 50 mL lik balon jojeye alınır. 10 mL Vanadate-molybdate reagent eklenir ve saf su ile 50 mL ye tamamlanır. 10 dakika veya daha fazla süre beklenildikten sonra fotometrede (Merck SQ 118) 232 metod numarası ile 446 nm dalga boyunda okunur.

Kromat Analizi: Toplam krom konsantrasyonu Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS 6000 Model, Perkin Elmer) kullanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon için sertifikalı 1000mg Cr/L çözeltisinden 250 µg Cr/L lik çözelti hazırlanmış ve absorbans değerleri okunmuştur.

Edmund Bühler markalı çalkalayıcı: Kesikli sistemde sorpsiyon deneyleri sabit sıcaklıkta çalışabilen Edmund Bühler markalı çalkalayıcı ile yapılmıştır. Hazırlanan krom ya da fosfat çözeltileri için 100ml'lik şilifli erlenlere çözeltilerden 50'şer mL alınarak ve yapılan deneye göre sabit ya da değişken miktarda modifiye ya da doğal zeolit ilave edilmiş ve sabit veya değişken hızda çalkalanmıştır.





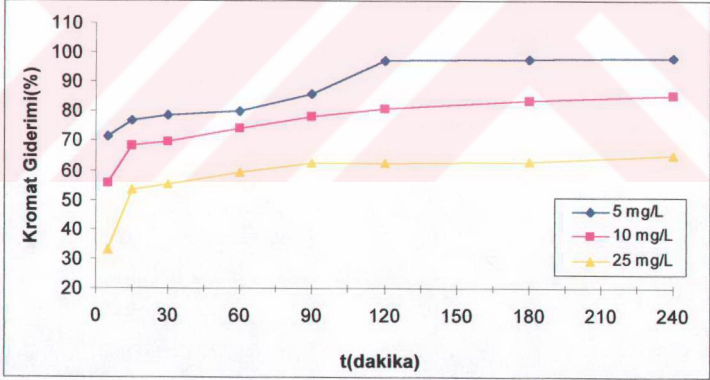
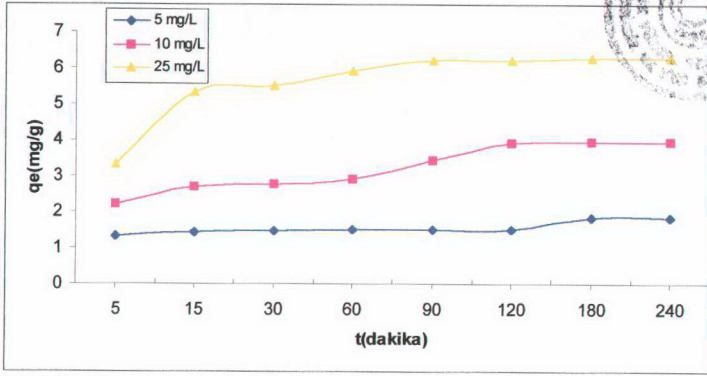
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Kromat Anyonu Sorpsiyonu

HDTMA-Br ile şartlandırılmış klinoptilolit yardımıyla sulu çözeltilerden kromat anyonlarının giderim kapasitesi ve giderim verimi üzerine temas süresinin, klinoptilolit büyüklüğünün, klinoptilolit miktarının, pH'ın ve çalkalama hızının etkisi incelenmiştir.

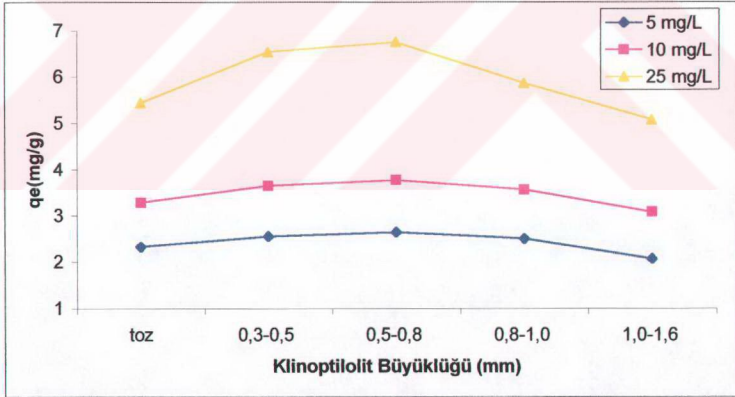
7.1.1. Temas Süresinin Etkisi

Kromat gideriminde temas süresinin etkisinde üç farklı konsantrasyon 5 mg/L, 10 mg/L ve 25 mg/L kromat çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir konsantrasyon için 100 ml'lik şilifli erlenlere 50'şer ml çözelti konularak üzerlerine 0,5 gr 0.500-0.800 mm lik modifiye zeolitlerden eklenmiş ve 175 rpm de çalkalanmaya bırakılmıştır. Her üç çözelti için de klinoptilolit ile kromat anyonlarının giderimi üzerine temas süresinin ve başlangıç kromat konsantrasyonunun etkisi Şekil 7.1. de, klinoptilolit ile kromat anyonlarının yüzde giderimi üzerine temas süresi ve başlangıç kromat anyonu konsantrasyonu etkisi Şekil 7.2. te gösterildiği gibidir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm konsantrasyonlardaki kromat anyonunun sorpsiyonu yavaş yavaş artarak 120 dakika sonra dengeye gelmeye başlamıştır. Düşük konsantrasyon için arıtım verimi %98 lara ulaşırken sorpsiyon kapasitesi 1,85 mg/g a ulaşmıştır. Aynı şekilde yüksek konsantrasyon için arıtım verimi %65,36 lara ulaşırken adsorpsiyon kapasitesi 6,292 mg/g olmuştur. İlerideki deneylerde denge zamanı 180 dakika olarak belirlenmiştir.

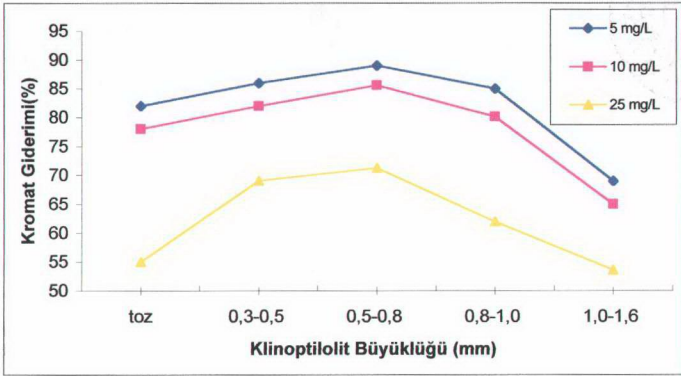


7.1.2. Tane Büyüklüğünün Etkisi

Tane büyüklüğün sorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla çeşitli tane boylarındaki klinoptilolit ile deneyler yapılmıştır. Toz, 0.315-0.500 mm, 0.500-0.800 mm, 0.800-1.000 mm, 1.000-1.600 mm boyutlarında olan klinoptilolit kromun farklı konsantrasyondaki çözeltilerinden 50'er ml alınarak bu 5 farklı klinoptilolit büyüklüğünün her birinden 0,5'er gr konularak sabit hızda ve sürede çalkalanmaları sağlanmıştır. Klinoptilolit ile kromat anyonları giderimi üzerine farklı klinoptilolit büyüklüklerinin etkisi Şekil 7.3. te, klinoptilolit ile kromat anyonlarının yüzde giderim verimi üzerine farklı partikül büyüklüklerinin etkisi Şekil 7.4. te verilmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi her üç konsantrasyon için 0.500-0.800 mm tane boyutundaki klinoptilolit ile en iyi, 1.000-1.600 mm tane boyutundaki klinoptilolit ile de en kötü kromat anyonu gideriminin yapıldığı görülmektedir.



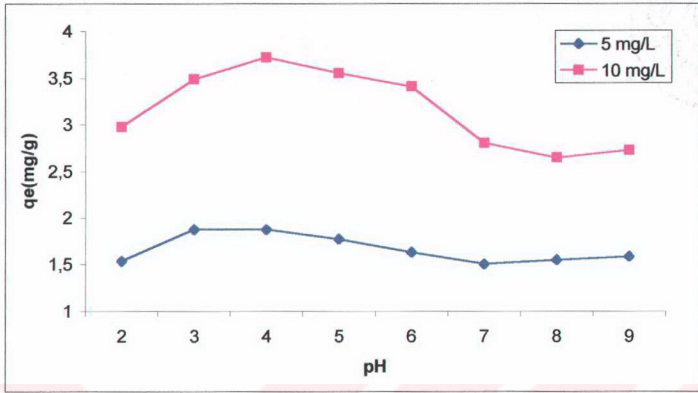
Şekil 7.3. Klinoptilolit ile Kromat Anyonları Giderimi Üzerine Farklı Klinoptilolit Büyüklüklerinin Etkisi.



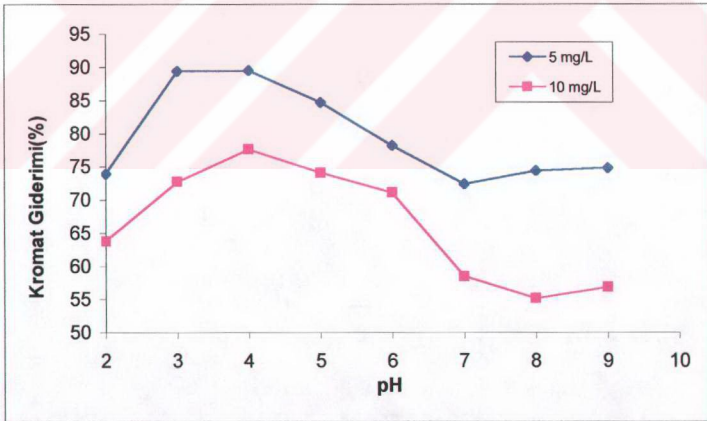
Şekil 7.4. Klinoptilolit ile Kromat Anyonlarının Yüzde Giderim Verimi Üzerine Farklı Partikül Büyüklüklerinin Etkisi.

7.1.3. pH'ın Etkisi

Optimum zaman ve zeolit büyüklüğü belirlendikten sonra pH değişiminin kromat anyonu sorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. İki farklı konsantrasyondaki çözeltilerden 50'er ml alınarak her biri pH= 2-3-4-5-6-7-8-9 seviyelerine getirilerek 0.500-0.800 mm lik zeolitlerden 0,5 gr konularak sabit hızda ve sürede çalkalanmışlardır. Şekilde 7.5.de sorplanan kromat anyonu miktarı-pH, Şekil 7.6.da ise kromat anyonu giderme verimi-pH arasındaki ilişkiler gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere giderim verimi pH=4 civarında en yüksek verime sorplama kapasitesine ulaşılmıştır. Stok çözeltilerde pH= 5,6 olduğu için diğer parametreler incelenirken pH ayarlaması yapılmamıştır.



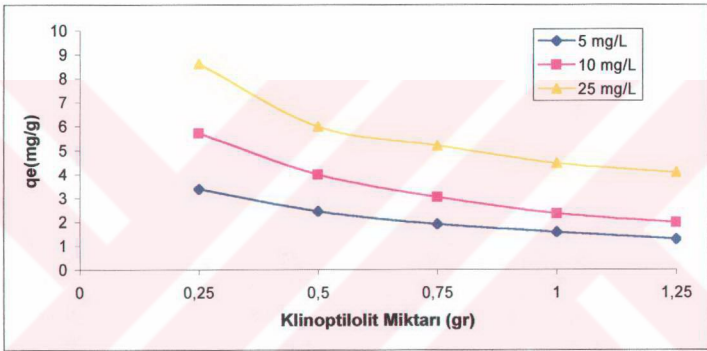
Şekil 7.5. Kromat Anyonlarının Giderim Kapasiteleri Üzerine pH Değişiminin Etkisi.



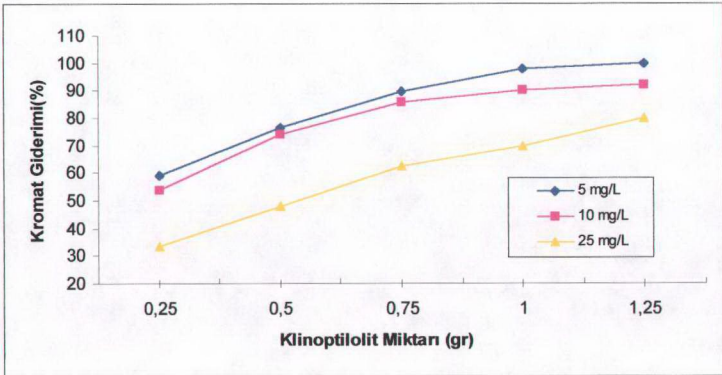
Şekil 7.6. Klinoptilolit ile Kromat Anyonlarının Yüzde Giderimi Üzerine pH'ın Etkisi.

7.1.4. Klinoptilolit Miktarının Etkisi

Bu deneyde zeolit miktarının kromat anyonu sorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Üç farklı konsantrasyondaki çözeltilerden 50'şer ml alınarak her birine ayrı ayrı 0.25 gr, 0.5 gr, 0.75 gr, 1 gr, 1.25 gr miktarlarında 0.500-0.800 mm lik zeolitler konularak sabit hızda ve sürede çalkalanmışlardır. Şekilde 7.7.de adsorplanan kromat kapasitesi-zeolit miktarı, Şekil 7.8.da ise krom giderme verimi-zeolit miktarı arasındaki ilişkiler gösterilmiştir.



Şekil 7.7. Kromat Anyonlarının Giderim Kapasitesi Üzerine Klinoptilolit Miktarının Etkisi.

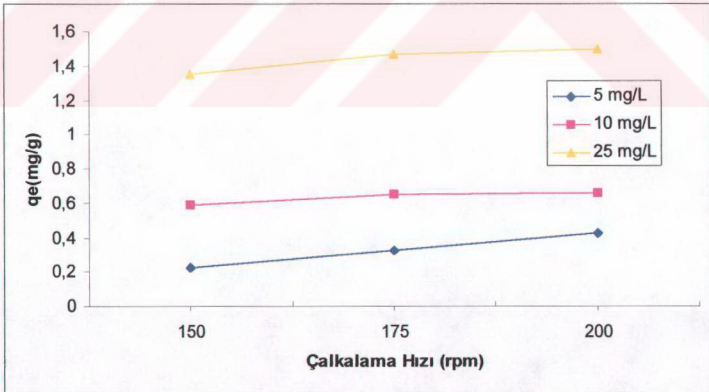


Şekil 7.8. Klinoptilolit ile Kromat Anyonlarının Yüzde Giderimi Üzerine Klinoptilolit Miktarının Etkisi.

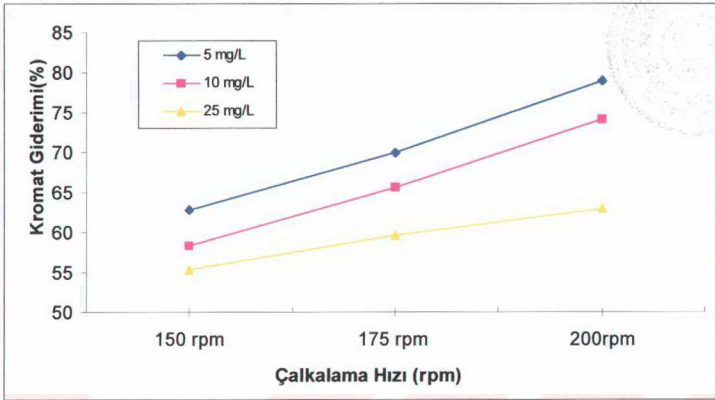
Şekil 7.8. de Klinoptilolit miktarı arttıkça kromat giderim veriminin arttığı görülmektedir. Buna karşılık Şekil 7.7. de ise miktar arttıkça qe değerinin azaldığı görülmüştür. Sorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan zeolit miktarı arttıkça verimin artması buna karşılık da birim sorbent başına sorbentlere kromatin düşmesi de beklenir.

7.1.5. Çalkalama Hızının Etkisi

Çalkalama hızı deneyinde 150 rpm, 175 rpm ve 200 rpm hızları üç farklı kromat konsantrasyonları için, 50 ml lik çözeltiler içine 0,5 gr 0,500-0,800 mm büyüklüğünde modifiye zeolit konularak sabit sürede denenmiştir. Şekil 7.9.da adsorplanan krom miktarı-çalkalama hızı ve Şekil 7.10.de krom giderme verimi-çalkalama hızı verilmiştir. Şekil 7.9. ve şekil 7.10. görüldüğü üzere çalkalama hızı arttıkça zeolit ile sorplanan madde miktarı ve kromat anyonlarının yüzde giderim verimi artmaktadır. Bunun nedeni karıştırma hızı artmasıyla çözelti içinde kromatin anyonları ile klinoptilolit partiküllerinin daha iyi temas etmesidir.



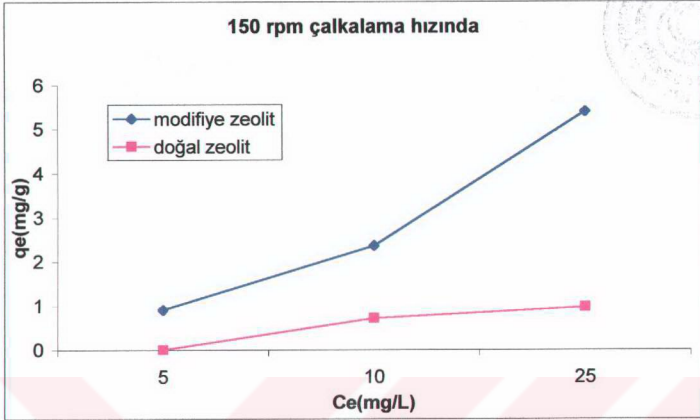
Şekil 7.9 Kromat Anyonlarının Giderim Kapasitesi Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi.



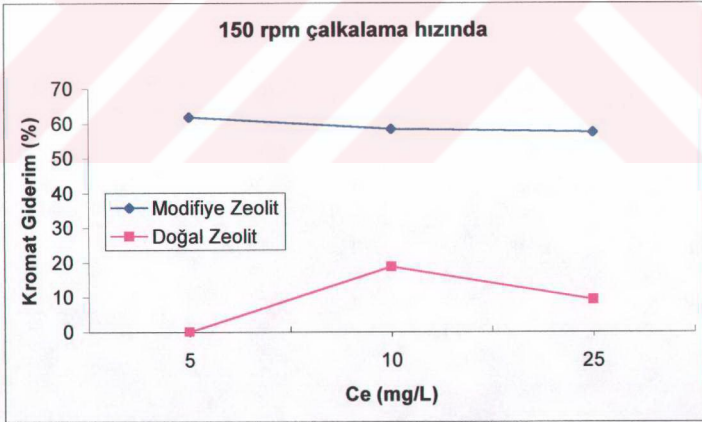
Şekil 7.10. Klinoptilolit ile Kromat Anyonlarının Yüzde Giderimi Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi.

7.1.5.1. SMK ve Doğal Klinoptilolit'in Farklı Çalkalama Hızlarında Karşılaştırılması

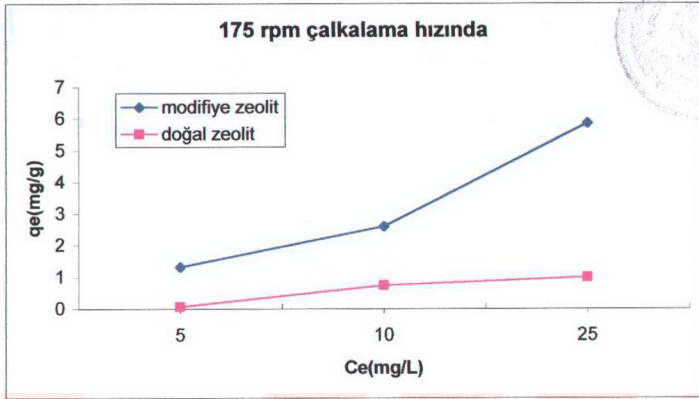
HDTMA-Br ile şartlandırılan modifiye klinoptilolit ile doğal klinoptilolit farklı çalkalama hızları kullanılarak karşılaştırılmıştır. Şekil 7.11. de 150 rpm de çalkalanan modifiye ve doğal klinoptilolit arasındaki farkı, Şekil 7.13. 175 rpm de çalkalanan modifiye ve doğal klinoptilolit arasındaki farkı, Şekil 7.15 te ise 200 rpm de çalkalanan modifiye ve doğal klinoptilolit arasındaki farkı göstermekte olup Şekil 7.12., Şekil 7.13., Şekil 7.14. te ise farklı çalkalama hızlarında doğal ve modifiye klinoptilolit'in giderim verimlerinin konsantrasyon ile değişimini göstermektedir. Şekillerde de görüldüğü üzere doğal klinoptilolit ile yapılan çalışmalarda bir miktar da olsa kromat anyonu giderimin olduğu görülmektedir. Bunun nedeni doğal klinoptilolit yüzeyine adsorplanma yoluyla kromat anyonu tutulduğunun sonucudur. Modifiye klinoptilolit ile iyon değişimi reaksiyonuyla kromat anyonu giderimi olup bir miktarda absorpsiyon olduğu düşünülmektedir.



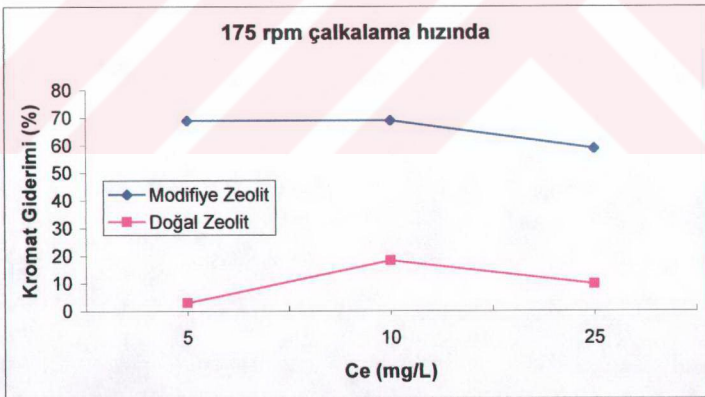
Şekil 7.11. Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Sorpsiyon Kapasitelerinin Konsantrasyon ile Değişimi.



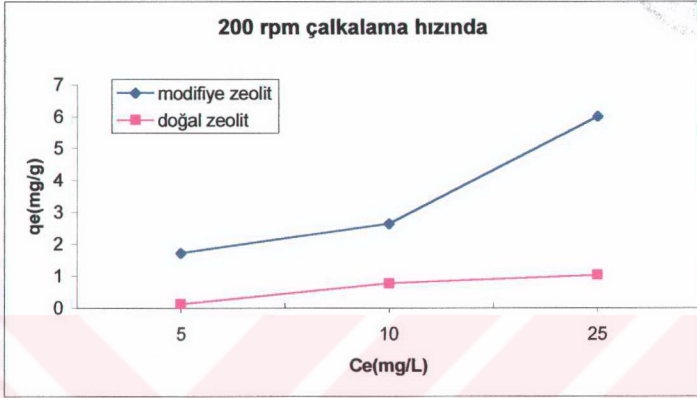
Şekil 7.12. Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Giderim Verimlerinin Konsantrasyon ile Değişimi.



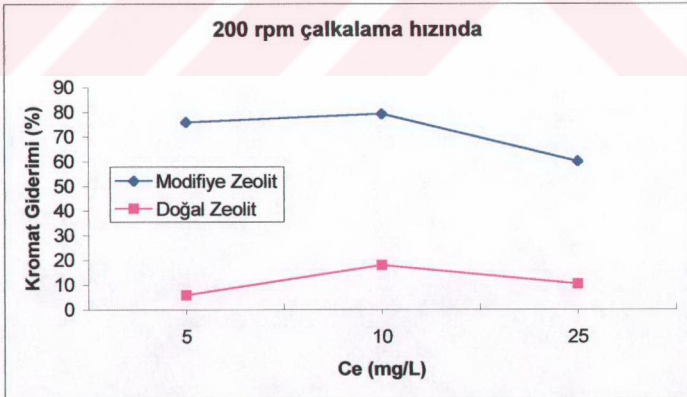
Şekil 7.13. Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Sorpsiyon Kapasitelerinin Konsantrasyon ile Değişimi.



Şekil 7.14. Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Giderim Verimlerinin Konsantrasyon ile Değişimi.



Şekil 7.15. Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Sorpsiyon Kapasitelerinin Konsantrasyon ile Değişimi.



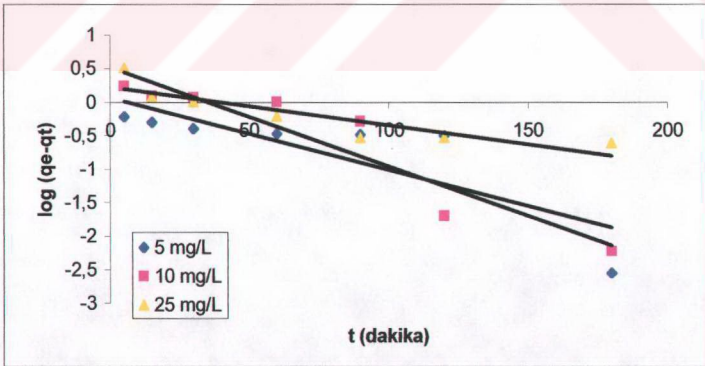
Şekil 7.16. Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Giderim Verimlerinin Konsantrasyon ile Değişimi

7.2. Kromat Anyonu Sorpsiyon Kinetikleri

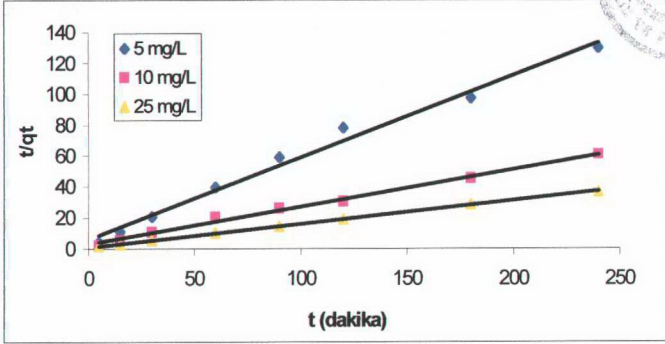
Sorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan kinetik modellerinden Lagergren ampirik kinetik modeli, Yalancı ikinci mertebeden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich kinetik modeline göre analiz edilmiştir.

7.2.1. Kromat Anyonu Sorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Kromat Konsantrasyonu Etkisi

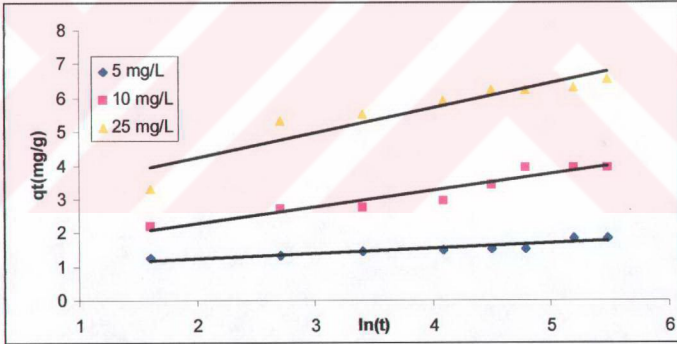
Farklı başlangıç kromat anyonu konsantrasyonlarında ($C_0 = 4,715$ mg/L, 9,905 mg/L ve 25 mg/L) zamana bağlı olarak gram zeolit başına sorplanan kromat miktarı (q_t) incelenmiş, Şekil 7.17. te Lagergren kinetik modeline göre, Şekil 7.18. da yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre ve Şekil 7.19. da Elovich kinetik modeline göre analiz edilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen kinetik model sabitleri ve eşitlikleri ise Çizelge 7.1 ve 7.2 de verilmiştir.



Şekil 7.17. Farklı Başlangıç Kromat Anyonu Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz.



Şekil 7.18. Farklı Başlangıç Kromat Anyonu Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Göre Analiz.



Şekil 7.19. Farklı Başlangıç Kromat Anyonu Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz.

Çizelge 7.1. Farklı Başlangıç Kromat Anyonu Konsantrasyonlarında Elde Edilen Kinetik Model Sabitleri.

Co (mg/L)	Lagergen Modeli		Elovich Modeli			Yalancı 2. Model	
	Kad	r^2	α	β	r^2	k	r^2
5	0,0246	0,6819	90,66	6,7476	0,8337	0,0471	0,9981
10	0,0338	0,8818	7,1626	2,05973	0,908	0,0194	0,9933
25	0,01335	0,7921	32,8923	1,37081	0,8672	0,0271	0,9994

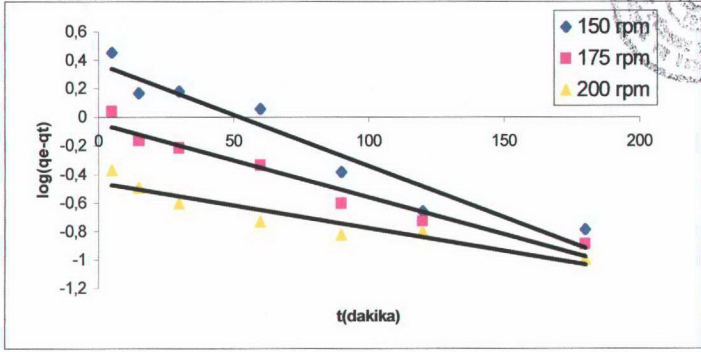
Çizelge 7.2. Farklı Başlangıç Kromat Anyonu Konsantrasyonlarında Elde Edilen Kinetik Model Eşitlikleri.

Co (mg/L)	Lagergren Kinetik Model Eşitlikleri	Elovich Kinetik Model Eşitlikleri	Yalancı 2. Kinetik Model Eşitlikleri
5	$\text{Log}(q_e - qt) = 0,063 - 0,0107t$	$qt = 0,9509 + (1/6,747)\ln(t)$	$t/qt = 5,9556 + (1/1,886)t$
10	$\text{Log}(q_e - qt) = 0,5132 - 0,0147t$	$qt = 1,3067 + (1/2,0597)\ln(t)$	$t/qt = 2,9882 + (1/4,149)t$
25	$\text{Log}(q_e - qt) = 0,2282 - 0,0058t$	$qt = 2,7784 + (1/1,371)\ln(t)$	$t/qt = 0,8444 + (1/6,6)t$

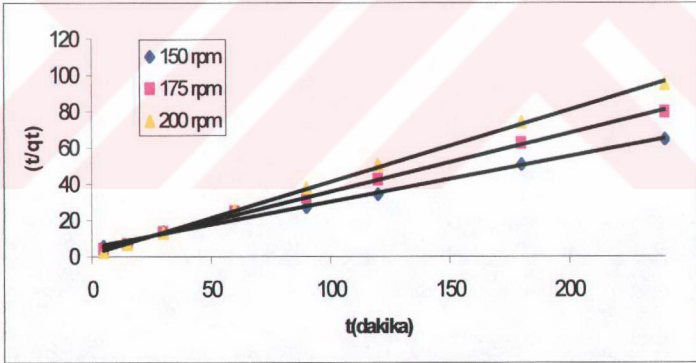
Farklı başlangıç kromat anyonu konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak gram zeolit başına sorplanan kromat miktarı (qt) için her üç kinetik modele göre deneysel sonuçlar analiz edilmiştir. Deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu ($r^2 > 0,9933$) tespit edilmiştir.

7.2.2. Kromat Anyonu Sorpsiyon Kinetiği Üzerine Farklı Karıştırma Hızlarının Etkisi

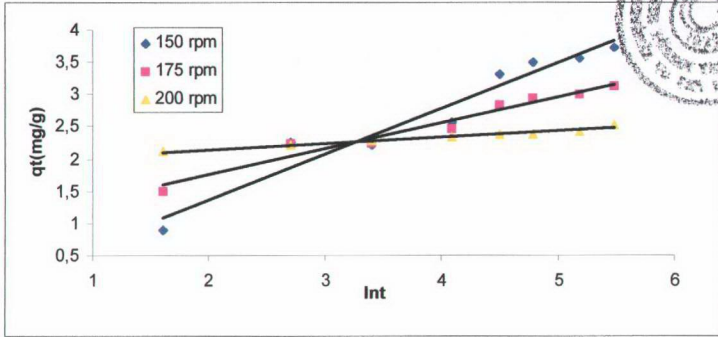
Farklı çalkalama hızlarında (150 rpm, 175 rpm, 200 rpm) zamana bağlı olarak gram zeolit başına sorplanan kromat miktarı (qt) incelenmiş olup Şekil 7.20. te Lagergren kinetik modeline göre, Şekil 7.21. de Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre ve Şekil 7.22. da Elovich kinetik modeline göre analiz edilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen kinetik model sabitleri ve eşitlikleri ise Çizelge 7.3 ve 7.4 de verilmiştir.



Şekil 7.20. Farklı Çalkalama Hızlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz.



Şekil 7.21. Farklı Çalkalama Hızlarında Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Göre Analiz.



Şekil 7.22. Farklı Çalkalama Hızlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz.

Çizelge 7.3. Farklı Çalkalama Hızlarında Kinetik Model Sabitleri.

W(rpm)	Lagergren Modeli		Elovich Modeli			Yalancı 2. Model	
	K_{ad}	r^2	α	β	r^2	k	r^2
150	0,0165	0,9279	0,646	1,408	0,9453	0,0122	0,9942
175	0,1197	0,9483	4,139	2,475	0,9593	0,03216	0,9984
200	0,0736	0,8935	42406436	10,2145	0,9624	0,1118	0,9988

Çizelge 7.4. Farklı Çalkalama Hızlarında Elde Edilen Kinetik Model Eşitlikleri.

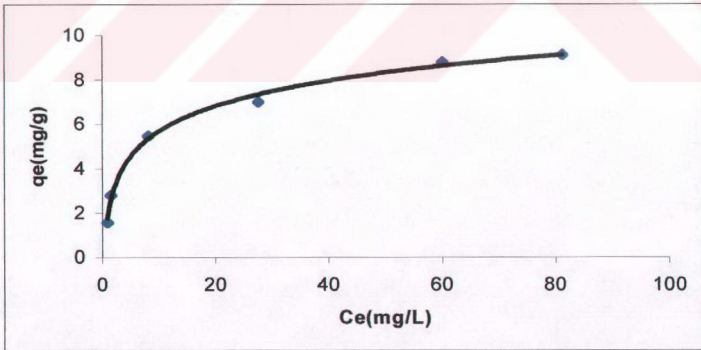
W (rpm)	Lagergren Kinetik Model Eşitlikleri	Elovich Kinetik Model Eşitlikleri	Yalancı 2. Kinetik Model Eşitlikleri
150	$\text{Log}(q_e - q_t) = 0,3754 - 0,0072t$	$q_t = (1/1,408) \ln(t) - 0,068$	$T/q_t = (1/4,0032)t + 5,0895$
175	$\text{Log}(q_e - q_t) = -0,0432 - 0,052t$	$q_t = (1/2,475) \ln(t) + 0,94$	$T/q_t = (1/30,94)t + 3,248$
200	$\text{Log}(q_e - q_t) = -0,4619 - 0,032t$	$q_t = (1/102145) \ln(t) + 1,946$	$T/q_t = (1/2,5214)t + 1,4065$

Farklı çalkalama hızlarında zamana bağlı olarak gram zeolit başına sorplanan kromat miktarı (q_t) için her üç kinetik modele göre deneysel sonuçlar analiz edilmiştir. Deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uyduğu ($r^2 > 0,9942$) tespit edilmiştir.

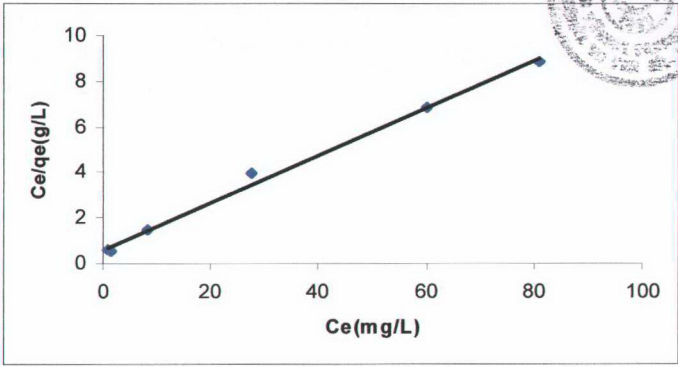
7.3. Kromat Anyonu İzotermi

Sabit sıcaklıkta, çözeltinin denge halindeki konsantrasyonu ile sorbantın üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonunun grafikte gösterimine izoterm denir. Sorpsiyon prosesini tanımlayacak birkaç değişik izoterm mevcuttur ama özellikle sucul ortamda gerçekleşen adsorpsiyon için en yaygın olarak kullanılan izotermi Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi'dir.

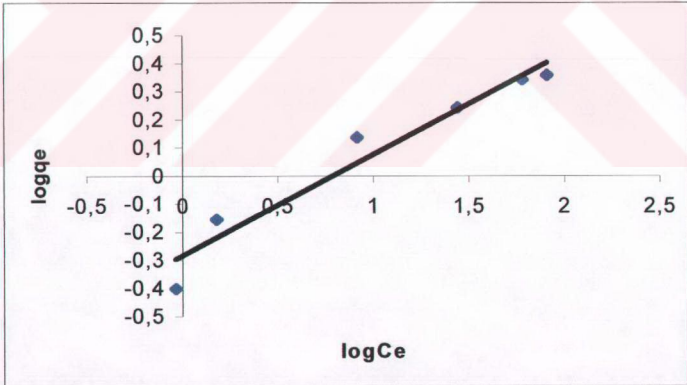
Optimum şartlarda farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilmiş olan kromat giderimi için izoterm grafikleri ve denklemleri aşağıda verilmiştir. Şekil 7.23. de kullanılan klinoptilolit başlangıç kromat anyonuna karşılık sorpsiyon kapasitesi grafiği (q_e-C_e) çizilmiş ve iyon değiştiricinin kapasitesi $q_{max}=9,634$ mg/g bulunmuştur. İzoterm çalışmalarında en çok kullanılan Langmuir izotermi Şekil 7.24. de, Freundlich izotermi Şekil 7.25. de ve Temkin izotermi de Şekil 7.26. te verilmiştir. İzoterm sabitleri Çizelge 7.5. te, izoterm eşitlikleri Çizelge 7.6. da gösterilmiştir.



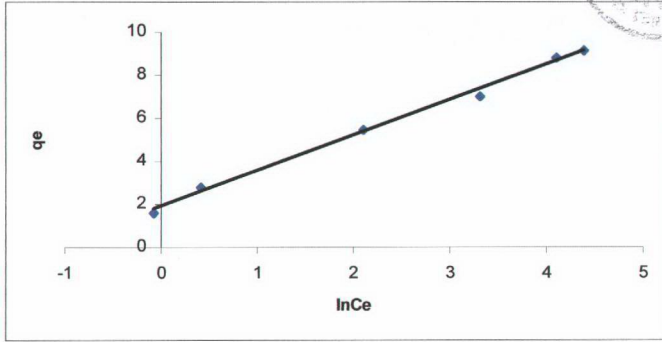
Şekil 7.23. Kromat Anyonu İçin Deneyisel Çalışmalarla Elde Edilmiş İzoterm Modeli.



Şekil 7.24. Klinoptilolitin Kromat Anyonu Tutma Kapasitesi Değişiminin Langmuir İzoterm Modeline Göre Analizi.



Şekil 7.25. Klinoptilolitin Kromat Anyonu Tutma Kapasitesi Değişiminin Freundlich İzoterm Modeline Göre Analizi.



Şekil 7.26. Klinoptilolitin Kromat Anyonu Tutma Kapasitesi Değişiminin Temkin İzoterm Modeline Göre Analizi.

Çizelge 7.5. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri.

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
0,1708	9,634	0,995	0,52	0,3599	0,9441	1,6396	3,192	0,994

Çizelge 7.6. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri.

Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
$Ce/qe=0,6076+Ce/9,634$	$qe=0,52*(Ce)^{0,3599}$	$qe=1,6396*\ln(3,192*Ce)$

Deneysel çalışmalardan elde edilen sabitler ve regrasyon katsayıları (r^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir. Buna göre SMK'nın kromat için maksimum sorpsiyon kapasitesi 9,634 mg/g olarak bulunmuştur.

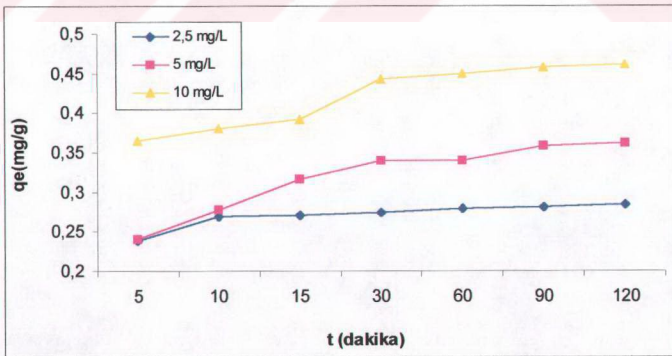


7.4. Fosfat Anyonu Sorpsiyonu

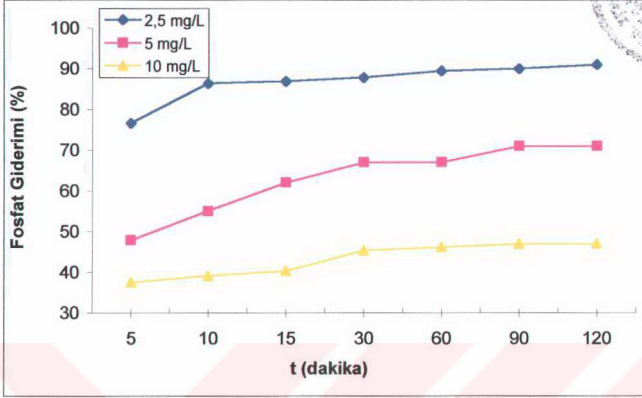
HDTMA-Br ile şartlandırılmış klinoptilolit yardımıyla sulu çözeltilerden fosfat anyonlarının giderim kapasitesi ve giderim verimi üzerine temas süresinin, klinoptilolit büyüklüğünün, klinoptilolit miktarının, pH'nın ve çalkalama hızının etkisi incelenmiştir.

7.4.1. Temas Süresinin Etkisi

Fosfat anyonu gideriminde temas süresinin etkisinde üç farklı konsantrasyon olan 2.5 mg/L, 5 mg/L ve 10 mg/L fosfat çözeltilerinin hazırlanmasında KH_2PO_4 kullanılmıştır. Her bir konsantrasyon için 100 ml'lik şilifli erlenlere 50'şer ml çözelti konularak üzerlerine 0.315-0.500 mm lik modifiye klinoptilolitlerden eklenmiş ve 175 rpm de çalkalanmaya bırakılmıştır. Her üç çözelti için de giderim kapasitesi üzerine temas süresinin etkisi Şekil 7.27.de, giderim verimi üzerine temas süresinin etkisi Şekil 7.28. de gösterildiği gibidir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm konsantrasyonlardaki fosfat anyonunun sorpsiyonu yavaş yavaş artarak 120 dakika sonra dengeye gelmeye başlamıştır.



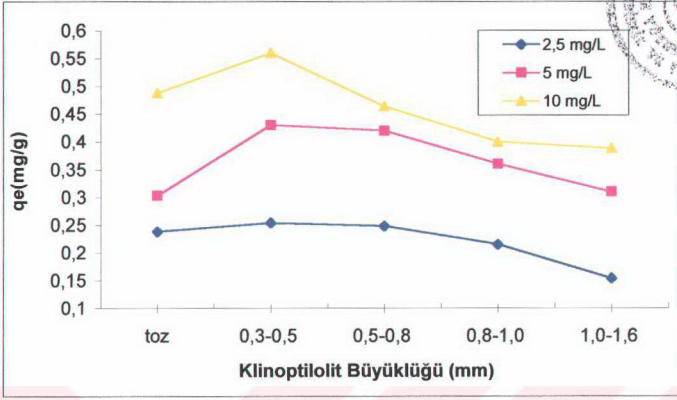
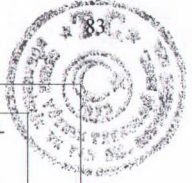
Şekil 7.27. Klinoptilolit ile Fosfat Anyonlarının Giderimi Üzerine Temas Süresinin ve Başlangıç Fosfat Anyonları Konsantrasyonunun Etkisi.



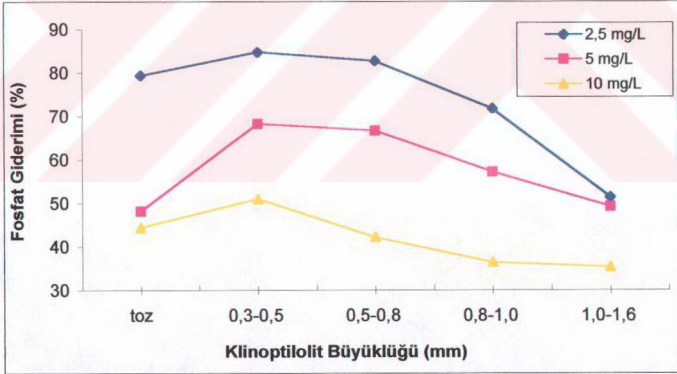
Şekil 7.28. Klinoptilolit ile Fosfat Anyonlarının Yüzde Giderimi Üzerine Temas Süresi ve Başlangıç Fosfat Anyonu Konsantrasyonu Etkisi.

7.4.2. Tane Büyüklüğünün Etkisi

Tane büyüklüğünün sorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla çeşitli tane boylarındaki klinoptilolit ile deneyler yapılmıştır. Toz, 0.315-0.500 mm, 0.500-0.800 mm, 0.800-1.000 mm, 1.000-1.600 mm boyutlarında olan klinoptilolit fosfatın farklı konsantrasyondaki çözeltilerinden 50'şer ml alınarak bu beş farklı zeolit büyüklüğünün her birinden 0,5'er gr konularak sabit hızda ve sürede çalkalanmaları sağlanmıştır. Klinoptilolit ile fosfat anyonu giderimi üzerine farklı klinoptilolit büyüklüklerinin etkisi Şekil .7.29.da, klinoptilolit ile fosfat anyonlarının yüzde giderim verimi üzerine farklı partikül büyüklüklerinin etkisi Şekil 7.30.da verilmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi her üç konsantrasyon için 0.315-0,500 mm dane boyutundaki klinoptilolit ile en iyi, 1,000-1,600 mm dane boyutundaki klinoptilolit ile de en kötü fosfat anyonu gideriminin yapıldığı görülmektedir.



Şekil 7.29. Klinoptilolit İle Fosfat Anyonları Giderimi Üzerine Farklı Klinoptilolit Büyüklüklerinin Etkisi.

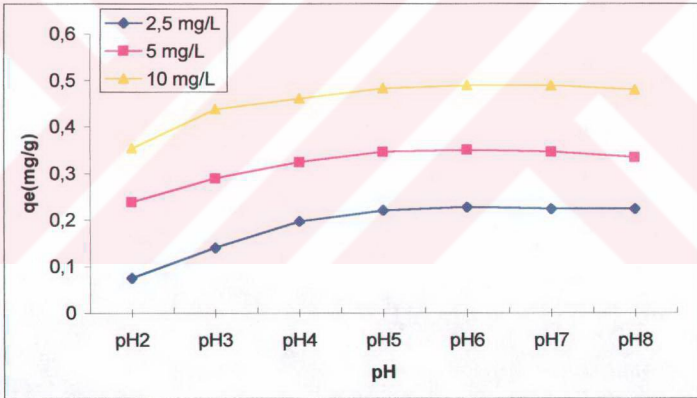


Şekil 7.30. Klinoptilolit İle Fosfat Anyonlarının Yüzde Giderim Verimi Üzerine Farklı Klinoptilolit Büyüklüklerinin Etkisi.

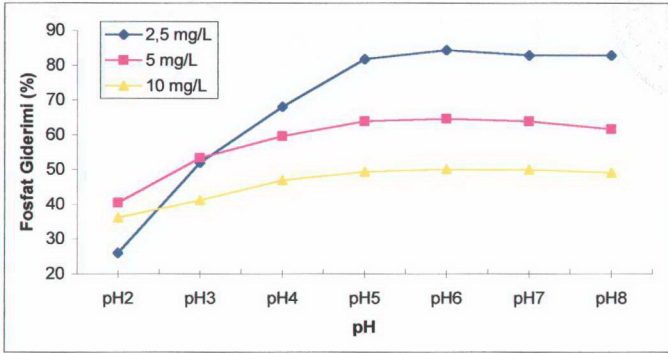


7.4.3. pH'ın Etkisi

Optimum zaman ve zeolit büyüklüğü belirlendikten sonra pH değişiminin fosfatın adsorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Üç farklı konsantrasyondaki çözeltilerden 50'şer ml alınarak her biri ayrı ayrı pH = 2-3-4-5-6-7-8 seviyelerine getirilerek 0.315-0.500 mm lik zeolitler konularak sabit hızda ve sürede çalkalanmışlardır. Şekilde 7.31.de sorplanan fosfat miktarı-pH, Şekil 7.32.da ise fosfat giderme verimi-pH arasındaki ilişkiler gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere giderim verimi pH=6 civarında en yüksek verimde sorplama kapasitesine ulaşılmıştır. Stok çözeltilerde pH= 5,9 olduğu için diğer parametreler incelenirken pH ayarlaması yapılmamıştır.



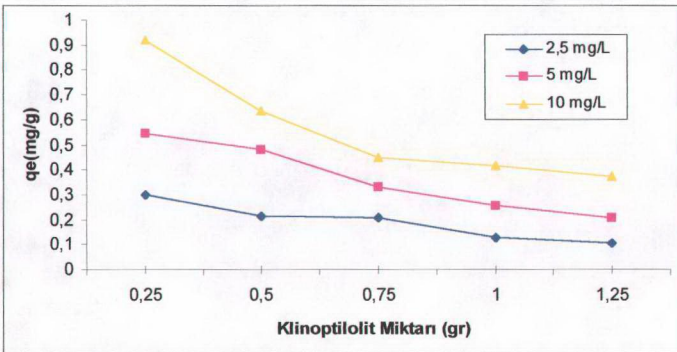
Şekil 7.31. Fosfat Anyonlarının Giderim Kapasiteleri Üzerine pH Değişiminin Etkisi.



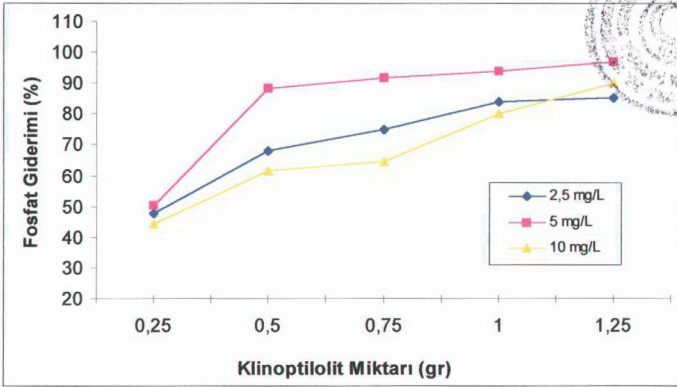
Şekil 7.32. Klinoptilolit ile Fosfat Anyonlarının Yüzde Giderimi Üzerine Ph'nın Etkisi.

7.4.4. Klinoptilolit Miktarının Etkisi

Bu deneyde klinoptilolit miktarının, fosfat anyonu sorpsiyonuna etkisi araştırılmıştır. Üç farklı konsantrasyondaki çözeltilerden 50'şer ml alınarak her birine ayrı ayrı 0.25 gr, 0.5 gr, 0.75 gr, 1 gr, 1.25 gr miktarlarında 0.315-0,500 mm lik zeolitler konularak sabit hızda ve sürede çalkalanmışlardır. Şekilde 7.33.te adsorplanan fosfat kapasitesi-klinoptilolit miktarı, Şekil 7.34.te ise fosfat giderme verimi- klinoptilolit miktarı arasındaki ilişkiler gösterilmiştir



Şekil 7.33. Fosfat Anyonlarının Giderim Kapasitesi Üzerine Klinoptilolit Miktarının Etkisi.

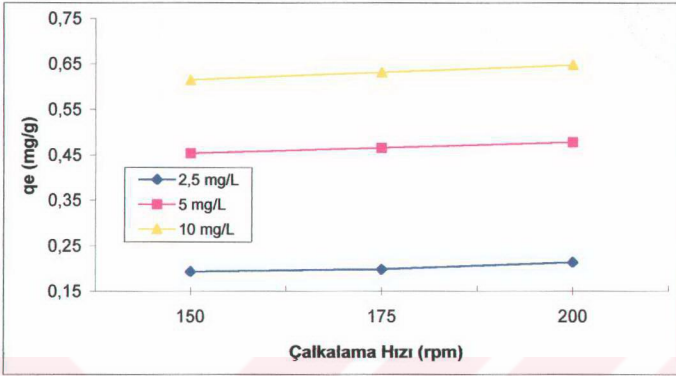


Şekil 7.34. Klinoptilolit ile Fosfat Anyonlarının Yüzde Giderimi Üzerine Klinoptilolit Miktarının Etkisi.

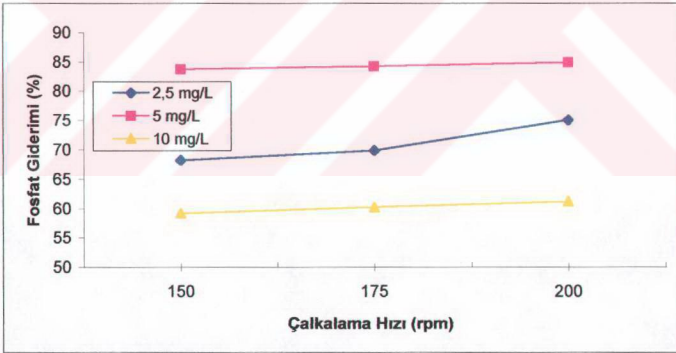
Şekil 7.34. de Klinoptilolit miktarı arttıkça fosfat anyonu giderim veriminin arttığı görülmektedir. Buna karşılık Şekil 7.33. de ise miktar arttıkça q_e değerinin azaldığı görülmüştür. Sorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan zeolit miktarı arttıkça verimin artması buna karşılık da birim sorbent başına, sorbentlere fosfatın düşmesi de beklenir.

7.4.5. Çalkalama Hızının Etkisi

Çalkalama hızı deneyinde 150 rpm, 175 rpm ve 200 rpm hızları üç farklı fosfat konsantrasyonları için, 50 ml lik çözeltiler içine 0,5'er gr 0,315-0,500 mm büyüklüğünde modifiye klinoptilolit konularak sabit sürede çalkalanmıştır. Şekil 7.35. te adsorplanan fosfat miktarı-çalkalama hızı ve Şekil 7.36. da fosfat giderme verimi-çalkalama hızı verilmiştir. Şekillerde de görüldüğü üzere çalkalama hızı arttıkça zeolit ile adsorplanan madde miktarı ve fosfat iyonlarının yüzde giderim verimi biraz artmaktadır. Bunun nedeni karıştırma hızı artmasıyla çözelti içinde fosfat anyonları ile klinoptilolit partiküllerinin daha iyi temas etmesidir.



Şekil 7.35. Fosfat Anyonlarının Giderim Kapasitesi Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi.



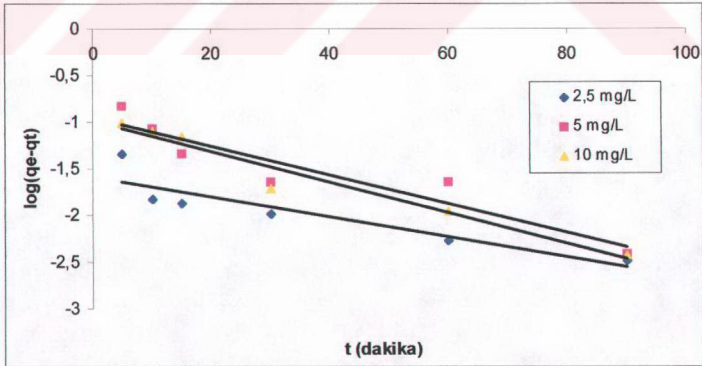
Şekil 7.36. Klinoptilolit İle Fosfat Anyonlarının Yüzde Giderimi Üzerine Çalkalama Hızının Etkisi.

7.5. Fosfat Sorpsiyon Kinetikleri

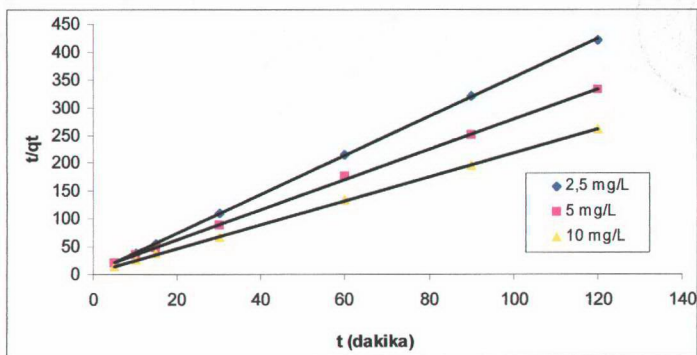
Bu çalışmada, adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan kinetik modellerinden Lagergren ampirik kinetik modeli, Yalancı ikinci dereceden kinetik yaklaşım modeli ve Elovich kinetik modeline göre analiz edilmiştir.

7.5.1. Fosfat Anyonu Sorpsiyon Kinetiği Üzerine Başlangıç Fosfat Konsantrasyonu Etkisi

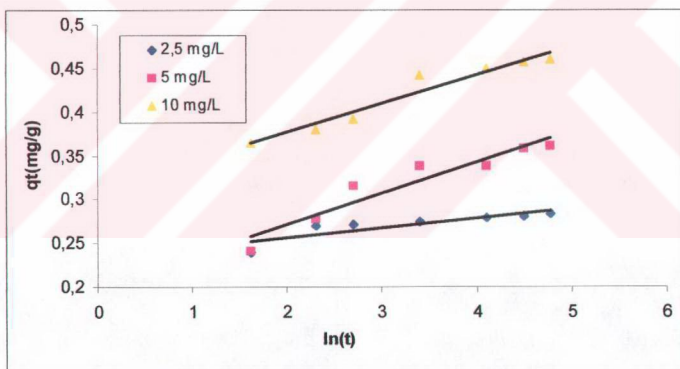
Bu çalışmada farklı fosfat iyonu başlangıç konsantrasyonlarında ($C_0 = 3,12 \text{ mg/L}$, $5,0423 \text{ mg/L}$ ve $9,73 \text{ mg/L}$) zamana bağlı olarak gram klinoptilolit başına adsorplanan fosfat miktarı (q_t) incelenmiş olup Şekil 7.37.de Lagergren kinetik modeline göre, Şekil 7.38.de Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre ve Şekil 7.39. da da Elovich kinetik modeline göre analiz edilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen kinetik model sabitleri ve eşitlikleri ise Çizelge 7.7 ve 7.8 de verilmiştir.



Şekil 7.37. Farklı Başlangıç Fosfat Anyonu Konsantrasyonlarında Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz.



Şekil 7.38. Farklı Başlangıç Fosfat Anyonu Konsantrasyonlarında Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Göre Analiz.



Şekil 7.39. Farklı Başlangıç Fosfat Anyonu Konsantrasyonlarında Elovich Kinetik Modele Göre Analiz.

Çizelge 7.7. Farklı Başlangıç Fosfat Anyonu Konsantrasyonlarında Elde Edilen Kinetik Model Sabitleri.

Co (mg/L)	Lagergen Modeli		Elovich Modeli			Yalancı 2. Model	
	Kad	r ²	α	β	r ²	k	r ²
2,5	0,0246	0,8265	15875250	90,09	0,7587	0,102	0,9999
5	0,0359	0,8823	9,5949	28,011	0,9045	0,326	0,9995
10	0,038	0,9569	392,48	30,21	0,9456	0,461	0,9999

Çizelge 7.8. Farklı Başlangıç Fosfat Anyonu Konsantrasyonlarında Elde Edilen Kinetik Eşitlikleri.

Co (mg/L)	Lagergren Kinetik Model Eşitlikleri	Elovich Kinetik Model Eşitlikleri	Yalancı 2. Kinetik Model Eşitlikleri
2,5	$\text{Log}(q_e - q_t) = -0,0107t - 1,59$	$Q_t = (1/90,09)\ln t + 0,234$	$T/q_t = (1/2,853)t + 3,4101$
5	$\text{Log}(q_e - q_t) = -0,0156t - 0,9468$	$Q_t = (1/28,011)\ln t + 0,1997$	$T/q_t = (1/0,368)t + 8,2986$
10	$\text{Log}(q_e - q_t) = -0,0166t - 0,982$	$Q_t = (1/30,21)\ln t + 0,3105$	$T/q_t = (1/0,4686)t + 4,6205$

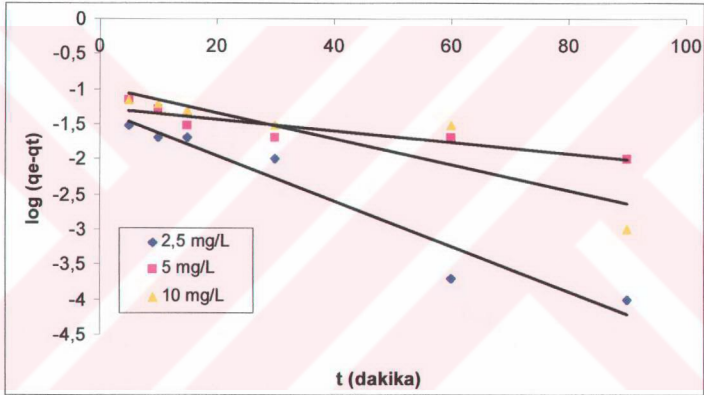
Farklı başlangıç fosfat iyonu konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak gram zeolit başına adsorplanan fosfat miktarı (q_t) için her üç kinetik modele göre deneysel sonuçlar analiz edilmiştir. Deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ($r^2 > 0,9995$) tespit edilmiştir.

7.5.2. Fosfat Anyonu Sorpsiyon Kinetiği Üzerine Farklı Klinoptilolit Büyüklüğünün Etkisi

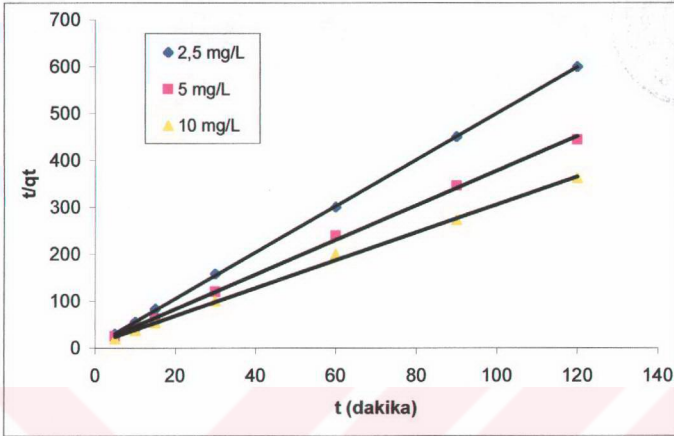
Deneylerde görüldüğü üzere 0,315-0,500 mm ve 0,500-0,800 mm lik klinoptilolit büyüklüklerinin fosfat anyonu adsorplanmasındaki başarıları birbirine yakın olduğu için bu başlık altında 0,500-0,800 mm boyutundaki klinoptilolit büyüklüğünün kinetik modellere göre analiz edilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonları $C_0 = 3,5 \text{ mg/L}$, 6 mg/L ve $10,31 \text{ mg/L}$ olan fosfat anyonu çözeltilerinin 0,500-0,800 mm büyüklüğündeki klinoptilolit boyutuna karşı zamana bağlı olarak gram klinoptilolit başına adsorplanan fosfat miktarı (qt) incelenmiş olup kinetik modellerine göre analiz edilmiştir.

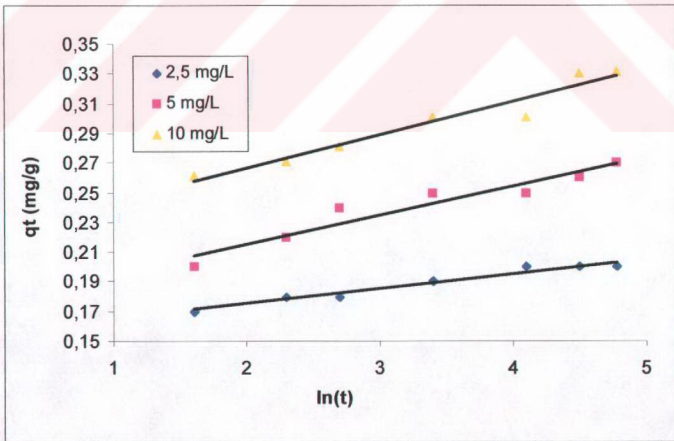
Şekil 7.40. ta Lagergren kinetik modelini, Şekil 7.41. de Yalancı ikinci dereceden kinetik modelini ve Şekil 7.42. de de Elovich kinetik modelini gösterilmektedir. Bu grafiklerden elde edilen kinetik model sabitleri ve eşitlikleri ise Çizelge 7.9.ve 7.10. de verilmiştir



Şekil 7.40. 0,500-0,800 mm Klinoptilolit Büyüklüğünde Lagergren Kinetik Modele Göre Analiz.



Şekil 7.41. 0,500-0,800 mm Klinoptilolit Büyüklüğünde Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modele Göre Analiz.



Şekil 7.42. 0,500-0,800 mm Klinoptilolit Büyüklüğünde Elovich Kinetik Modele Göre Analiz

Çizelge 7.9. 0,500-0,800 mm Klinoptilolit Büyüklüğünde Elde Edilen Kinetik Model Sabitleri.

Co (mg/L)	Lagergen Modeli		Elovich Modeli			Yalancı 2. Model	
	Kad	r ²	α	β	r ²	k	r ²
2,5	0,074	0,9441	54985,7	100	0,9631	0,711	0,9999
5	0,019	0,8271	174,29	51,54	0,9159	0,39	0,9988
10	0,042	0,8085	445,27	44,64	0,9456	0,33	0,9981

Çizelge 7.10. 0,500-0,800 mm Klinoptilolit Büyüklüğünde Elde Edilen Kinetik Model Eşitlikleri.

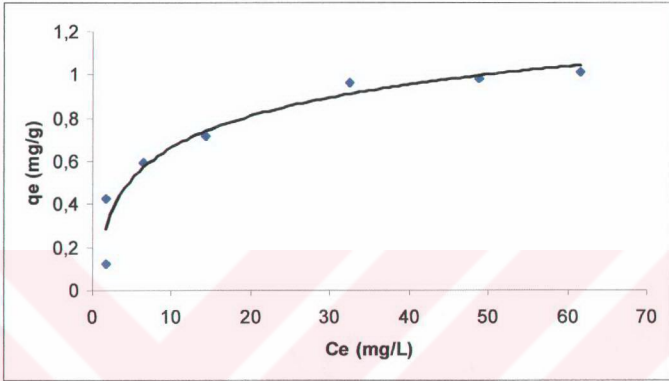
Co (mg/L)	Lagergren Kinetik Model Eşitlikleri	Elovich Kinetik Model Eşitlikleri	Yalancı 2. Kinetik Model Eşitlikleri
2,5	$\text{Log}(q_e - qt) = -0,0322t - 1,3085$	$Qt = (1/100)\text{Int} - 0,1552$	$T/qt = (1/0,202)t + 6,9392$
5	$\text{Log}(q_e - qt) = -0,0083t - 1,272$	$Qt = (1/51,54)\text{Int} + 0,1766$	$T/qt = (1/0,271)t + 9,4325$
10	$\text{Log}(q_e - qt) = -0,0186t - 0,9691$	$Qt = (1/44,64)\text{Int} + 0,2217$	$T/qt = (1/0,336)t + 8,9137$

0,500-0,800 mm boyutundaki klinoptilolit büyüklüğünün zamana bağlı olarak gram klinoptilolit başına adsorplanan fosfat miktarı (qt) için her üç kinetik modele göre deneysel sonuçlar analiz edilmiştir. Deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ($r^2 > 0,9981$) tespit edilmiştir.

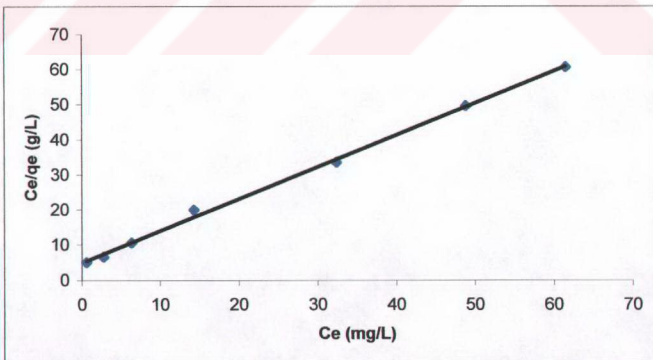
7.6. Fosfat Anyonu İzotermi

Optimum şartlarda farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilmiş olan fosfat anyonu giderimi için izoterm grafikleri ve denklemleri aşağıda verilmiştir. Şekil 7.43. de kullanılan klinoptilolit başlangıç fosfat anyonuna göre maksimum sorpsiyon kapasitesi gösterilmiş ve izoterm çalışmalarında en çok kullanılan Langmuir izotermi Şekil 7.44. de, Freundlich izotermi Şekil 7.45. de ve Temkin izotermi de Şekil 7.46. te verilmiştir.

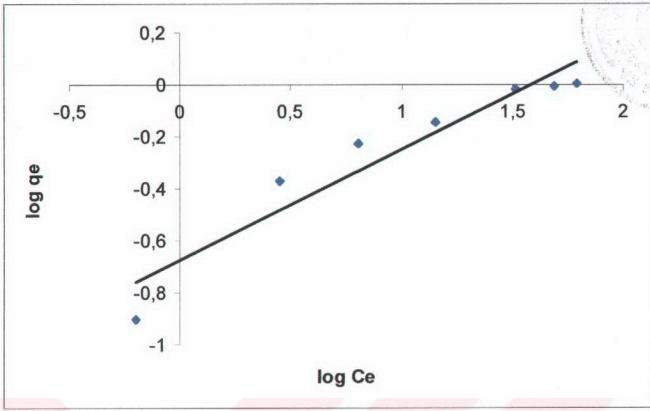
İzoterm sabitleri Çizelge 7.11 te, izoterm eşitlikleri Çizelge 7.12. de gösterilmiştir.



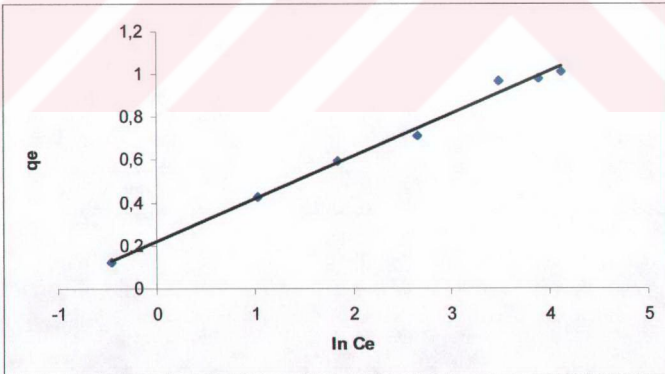
Şekil 7.43. Fosfat Anyonu İçin Deneysel Çalışmalarla Elde Edilmiş İzoterm Modeli.



Şekil 7.44. Klinoptilolit'in Fosfat Anyonu Tutma Kapasitesi Değişiminin Langmuir İzoterm Modeline Göre Analizi.



Şekil 7.45. Klinoptilolit'in Fosfat Anyonu Tutma Kapasitesi Değişiminin Freundlich İzoterm Modeline Göre Analizi.



Şekil 7.46. Klinoptilolit'in Fosfat Anyonu Tutma Kapasitesi Değişiminin Temkin İzoterm Modeline Göre Analizi

Çizelge 7.11. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Elde Edilen İzoterm Sabitleri.

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
0,1857	1,099	0,997	0,211	0,4268	0,911	0,1989	3,013	0,991

Çizelge 7.12. Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Elde Edilen İzoterm Eşitlikleri.

Langmuir İzoterm Eşitlikleri	Freundlich İzoterm Eşitlikleri	Temkin İzoterm Eşitlikleri
$Ce/qe=4,8952+Ce/1,099$	$qe=0,211*(Ce)^{0,4268}$	$Qe=0,1989*\ln(3,013*Ce)$

Deneysel çalışmalardan elde edilen sabitler ve regrasyon katsayıları (r^2) incelendiğinde; adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir. Buna göre SMK nın fosfat için maksimum sorpsiyon kapasitesi 1,099 mg/g olarak bulunmuştur.

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bigadiç klinoptiloliti ile kromat ve fosfat anyonlarının gideriminin amaçlandığı bu çalışmanın ilk aşamasında klinoptilolit giderim kapasitesini arttırmak için HDTMA-Br ile şartlandırılmıştır.

Sulu çözeltilerde kromat ve fosfat anyonlarının başlangıç konsantrasyonları (C_0)'nın ve çalkalama hızının zamana karşı giderimi araştırılmış ve Lagergren, Elovich ve Yalancı 2. Derecede kinetik modellerine göre analiz edilmiştir. Ayrıca kesikli sistemde sabit sıcaklıkta Bigadiç klinoptilolitinin sulu çözeltiden fosfat ve kromat anyonlarını giderim kapasitesini göstermeye yönelik olarak izoterm modellerinden Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğuna bakılmıştır.

Kromat ve fosfat anyonlarının modifiye edilmiş klinoptilolit ile gideriminin zamana bağlı olarak arttığı, çözeltideki kromat ve fosfat anyonları ile klinoptilolit arasındaki sorpsiyonun yavaş yavaş olduğu ve kromat için 180 dakikada, fosfat için ise 120 dakikada dengeye geldiği gözlenmiştir. Her iki anyon için de düşük konsantrasyonlarda verim %91-98'lere ulaşırken yüksek konsantrasyonlarda verim %50-60'larda kalmaktadır.

Sulu çözeltilerden modifiye klinoptilolit ile kromat ve fosfat anyonları gideriminde zeolit büyüklüğünün etkisi ele alınmıştır. Kromat anyonu için en uygun klinoptilolit büyüklüğü 0,5-0,8 mm boyutundaki klinoptilolit iken, fosfat için en uygun klinoptilolit boyutunun 0,3-0,5 mm olduğu gözlenmiştir. Gözenekli yapıdaki malzemeler için büyük partiküllerin küçük partiküllere dönüştürülmesi adsorbent adsorpsiyon için uygun olan ince porlar açar. Böylece adsorbent adsorpsiyona elverişli hale gelir. Mikroporların küçük hacimde bulunması, yüzey alanının büyük olmasını sağlar ve küçük molekülleri daha kolay adsorbe eder hale gelir.

Kromat ve fosfat anyonlarının modifiye edilmiş klinoptilolit ile gideriminde pH=2-3-4-5-6-7-8-9 'da incelenmiştir. Sonuç olarak kromat

anyonu için en uygun giderim pH'sı 4 bulunmuş olup, giderim verimi, düşük konsantrasyonlar için %89,5'lara, düşük konsantrasyonlar için ise %77,62 lere varmaktadır. Aynı durum fosfat anyonu için incelendiğinde ise en uygun giderim pH'sı 6 bulunmuş, giderim verimi, düşük konsantrasyonlar için %84,38'lere, yüksek konsantrasyonlar için ise %50,11 'lere vardığı görülmüştür. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'sı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksit (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenmektedir. Asidik veya bazik bileşiğin iyonlaşması adsorpsiyonunu etkilemekte ve pH'da iyonlaşma derecesini kontrol etmese bile adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanması ancak spesifik pH değerlerinde önemli iken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen %100 iyon giderim verimine sahip olabilmektedir. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır.

Klinoptilolit miktarındaki değişim de adsorpsiyonu etkileyen bir diğer parametredir. Kromat ve fosfat anyonlarının modifiye klinoptilolit ile giderimi için farklı klinoptilolit miktarlarında 0,25g, 0,5g, 0,75g, 1g ve 1,25g lık klinoptilolit örnekleri denenmiştir. Her iki anyonun da 1,25g lık klinoptilolit miktarında en fazla giderim verimi ölçülürken, en düşük giderim kapasitesine sahip olduğu gözlenmiş ve bu olay klinoptilolit miktarı arttıkça verimin artması ama buna karşılık birim sorbent başına sorplanan anyon miktarının azalması şeklinde yorumlanmıştır.

Sulu çözeltilerden kromat ve fosfat anyonlarının gideriminde kullanılan zeolitin hem doğal hem modifiye hali karşılaştırılmıştır. Modifiye haldeki klinoptilolit ile yapılan çalışmalarda giderim veriminin oldukça yüksek olduğu ve modifiye edilmiş klinoptilolitteki Br^- iyonu ile çözeltideki kromat ya da fosfat anyonlarının yer değişimi olduğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmalar doğal klinoptilolit ile tekrarlandığında yüksek konsantrasyonlarda anyon gideriminin olduğu fakat belli bir konsantrasyon seviyesinden sonra giderim veriminin

sabit kaldığı görülmektedir. Bu olay; doğal zeolitlerde de az miktarda da olsa giderimin adsorpsiyon yoluyla olduğu düşünülmektedir.

Modifiye klinoptilolit ile sulu çözeltilerden kromat ve fosfat anyonlarının gideriminde çalkalama hızının etkisi incelenmiştir. 150 rpm, 175 rpm ve 200 rpm de yapılan çalışmalarda görülmüştür ki karıştırma hızı arttıkça verim artmakta fakat belli bir konsantrasyondan sonra verimin düştüğü görülmektedir. Çalkalama hızı adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Ancak yeterli bir karışım sağlanırsa verim artırılır.

Kromat ve fosfat anyonları için kinetik veriler incelenmiş olup hangi modellere uygunluğu olduğu araştırılmıştır. Kinetik modelin için Lagergren, Elovich ve Yalancı 2. Mertebeden kinetik modelleri incelenmiştir.

Kromat anyonu için başlangıç konsantrasyonlarının etkisini incelemek için kinetik model çalışmaları yapılmıştır. Başlangıç konsantrasyonları 4,715 mg/L, 9,905 mg/L, 25 mg/L kullanılmış ve deneysel sonuçlar kromat anyonu kinetiği için en uygun model Yalancı 2. Mertebeden kinetik modelidir ve en düşük $r^2=0,9933$ olarak bulunmuştur.

Kromat sorpsiyon kinetiğinde, ayrıca 150 rpm, 175 rpm ve 200 rpm olan farklı karıştırma hızlarının etkisi de incelenmiştir ve kinetik modeller içinde en uygun modelin Yalancı 2. Mertebeden kinetik modeli olduğu tespit edilmiş olup en düşük $r^2=0,9942$ olduğu görülmüştür.

Kromat anyonunun denge izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda kromat anyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden hangisine uygunluğu araştırılmış ve en iyi sonucu Langmuir izoterm modelinde alındığı görülmüştür ($r^2=0,995$).

Fosfat anyonu için yapılan kinetik model çalışmalarında başlangıç konsantrasyonları 3,12 mg/L, 5,0423 mg/L, 9,73 mg/L kullanılmıştır. Kinetik modeli uygulamaları için yine Lagergren, Elovich ve Yalancı 2. Mertebeden kinetik modelleri incelenmiştir. Fosfat anyonu kinetiği için en uygun model

Yalancı 2. Mertebeden kinetik modeli olduğu bulunmuştur ve en düşük $r^2=0,9995$ tir.

Fosfat sorpsiyon kinetiğinde, ayrıca 0,5-0,8 mm lik zeolit büyüklüğünün etkisi de incelenmiştir ve kinetik modeller içinde en uygun modelin Yalancı 2. Mertebeden kinetik modeli olduğu tespit edilmiş olup en düşük $r^2=0,9981$ olduğu görülmüştür.

Fosfat anyonunun denge izotermlerine uygunluğu araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda fosfat anyonunun Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden hangisine uygunluğu araştırılmış ve en iyi sonucu Langmuir izoterm modelinde alındığı görülmüştür ($r^2=0,997$).

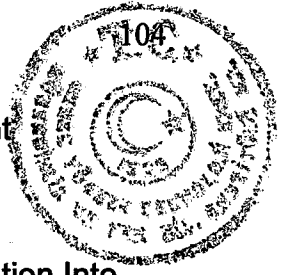


KAYNAKLAR

1. **Akgün, T.**, 1999, Adsorpsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksıların Renklerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
2. **Ardalı, Y., Büyükgündör, H.**, 1990, Endüstriyel Atıksulardan Aktifkarbon Adsorpsiyonu ile Ağır Metal Arıtımı, İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 1/1 ALTAÇ, 1993, Nümerik Analiz, Osman gazi Üniversitesi.
3. **Azzi, M., Dahbi, S., De La Guardia**, 1999, Removal of Hexavalent Chromium From Wastewaters by Bone Charcoal, Universite Hassan II, Casablanca, Morocco.
4. **Barış, İ.**, 1987, Asbestos and Erionite Related Chest Diseases, Hacettepe University, pp 113-130.
5. **Benefield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L.**, 1982, Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Englewood Cliffs, New Jersey.
6. **Berkem, A.R. ve Baykut, S.**, 1984, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 812 s.
7. **Bettmann, H., Ehrharat, H.M. and Rehn, H.J.**, 1984, Degradation of Phenol by Immobilized Microorganizma 3rd European Congress on Biotechnology, Vol.3, München.
8. **Bowman, R.S.**, 2000, Professor of Hydrology, Properties of Zeolits, New Mexico Tech. Earth Environmental.
9. **Breck, W. D.**, 1974, Zeolites Molecular Sieves, Wiley, Newyork.
10. **Büyükkayol, M.**, 1987, Zeolitler, Etibank Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayınları, 54968.
11. **Cheremisnoff, P., N.**, 1995, Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology, Chapter 11, 419 p, USA.
12. **Clifton, R. A.**, 1987, Natural and Synthetic Zeolites, B.of Mines Inf. Cir. IC 9140.
13. **Dakiky, M., Khamiz, M., Manassra, A., Mer'eb, M.**, 2002, Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents, Al-Quds University, East Jerusalem.

- 14. Eaton, D.A., Clesceri, S.L., Greenberg, A.E., 1995, Standart Metods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF.**
- 15. Fabiani, C., Ruscio, F., Spadoni, M. And Pizzichini, M., 1996, Chromium (III) Salts Recovery Process From Tannery Wastewaters, Environment Department and Innovative Technologies Department, Roma, Italy.**
- 16. Gupta, V., K., Gupta, M. And Sharma, S., 2000, Process Development for The Removal of Lead and Chromium From Aqueous Solutions Using Red Mud-An Aluminium Industry Waste, University of Roorkee, India.**
- 17. Gürpınar, E., 1998, Çevre Sorunları, İstanbul.**
- 18. Hay, R. L., 1986, Geologic occurrence of Zeolites and Some Associated Minerals, Pure and Appl. Chem., Vol. 58, No.10, 1239-1942 p.**
- 19. Hill, C.G., 1977, An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design: John Wiley and Sons Inc., USA, 594 p.**
- 20. Hunt, H.W. and Adamson, F.J., 1985, Emprical Representation of Ammonium Adsorption in two soils : Soil Sci., 139, 205-210.**
- 21. Iijima, A., 1986, Geology of Natural Zeolites and Zeolitic Rocks, Pure and Appl. Chem., Vol. 52, 2115-2130 p.**
- 22. İnan, H., 2001, Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyak/Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç Klinoptilolitinin Kullanımı**
- 23. İTÜ Uyg-Ar., 1989, Bigadiç Tülü Ovası Zeolitlerinin Teknolojik Özelliklerinin Araştırılması, İTÜ, İstanbul.**
- 24. Karpuzcu, M., 1982, Suların Besi Maddeleri (Azot-Fosfor) ile Kirlenmesi ve Bir Matematik Model, 7 s.,İstanbul.**
- 25. Karpuzcu, M., 1984, Çevre Mühendisliğine Giriş, 294 s., İTÜ, Ayazağa, İstanbul.**
- 26. Kıbaroğlu, U., 1995 , Zeolitlerin Endüstriyel Kullanımı, Bitirme Ödevi, Karaelmas Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Zonguldak.**
- 27. Kobya, M., 2001, Adsorpsiyon Prosesleri, Bölüm 1 ve 6, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.**
- 28. Kobya, M., 2001, Su ve Atıksu Arıtımında Proses Kimyası, Bölüm 6, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Gebze, Kocaeli.**

29. **Kocaoba, S., Göksel, A.**, 2001, Removal and Recovery of Chromium and Chromium Speciation with MINTEQA2, Yıldız Technical University, Davutpasa, Istanbul, Turkey.
30. **Kurama, H.**, 1994, Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
31. **Lazaridis, N.K., Asouhidou, D.D.**, 2002, Kinetics of Sorptive Removal of Chromium (IV) From Aqueous Solutions by Calcined Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite, Aristotle University, Greece.
32. **Metcalf, L. And Eddy, H.P.**, 1972, Wastewater Engineering, McGraw-Hill, USA, 346-353
33. **Muslu, Y.**, 1985, su Temini ve Çevre Sağlığı, Cilt 2, 618 s., Istanbul.
34. **Oktaç, N.H., Dursun, Ş.**, Kimyasal Yöntemlerle Atıksudan Fosfat Giderimi, IV. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi,
35. **Özacar, M.**, 2002, Adsorption of Phosphate From Aqueous Solution onto Alunite, Sakarya University, Sakarya, Turkey.
36. **Özacar, M., Şengil, İ. A.**, 2002, Enhancing Phosphate Removal From Wastewater by Using Polyelectrolytes and Clay Injection, Sakarya University, Sakarya, Turkey.
37. **Özacar, M.**, 2002, Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption of Phosphorus on Calcined Alunite, Sakarya University, Sakarya, Turkey.
38. **Pansini, M., Colella, C., and De'Gennaro, M.**, 1991, Chromium Removal From Water by Ion Exchange Using Zeolite, Università de L'Aquila, Italy.
39. **Ranck, J.M., Weeber, J.L., Tan, G., Sullivan, E., J., Katz, L.E., Bowman, R.S.**, 2000, removal of BTEX from Produced Waters Using Surfactant-Modified Zeolite, New Mexico Tech and University of Texas, USA.
40. **Samsunlu, A.**, Kullanılmış Suların Arıtılması, 1987, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
41. **Savaş, K.**, 2002, Seramik Filtre Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Kocaeli.
42. **Sawyer, N., C., McCarty, P., L., Parkin, G., F.**, 1978, Chemistry for Environmental Engineering, Singapore.



- 43. Sharma, D.C., Forster, C.F., 1991, Removal of Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Peat, The University of Birmingham, Birmingham, UK.**
- 44. Sharma, D.C., Forster, C.F., 1993, A preliminary Examination Into The Adsorption of Hexavalent Chromium Using Low-Cost Adsorbents, The University of Birmingham, Birmingham, UK.**
- 45. Sharma, D.C., Forster, C.F., 1994, The Treatment of Chromium Waswaters Using The Sorptive Potential of Leaf Mould, The University of Birmingham, Birmingham, UK.**
- 46. Smith, J.M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, 3rd ed., USA.**
- 47. Stenzel, M.H., 1993., Remove Organics by Activated Karbon Adsorption, Chemical Engineering Process, April, 1993, 36-43.**
- 48. Tanada, S., Kabayama, M., Kawasaki, N., Sakiyama, T., Nakamura, T., Araki, M., Tamura, T., 2002, Removal of Phosphate by Aluminum Oxide Hydroxide, Japan.**
- 49. Tarhan, M.O., 1983, Catalytic Reactor Design, McGraw-Hill Inc., USA, 372 p.**
- 50. Toprak, R., 1997, Deri Sanayii Atık Sularından Kromun Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.**
- 51. Treybal, R. E., 1980, Mass-Transfer Operations, McGraw-Hill Book Company Ltd., Tokyo, 784 p.**
- 52. Ülküseven, N., 1993, Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.**
- 53. Üneri, S., 1969, Kolloid Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 192 s.**
- 54. Voyutsky, S., 1978, Colloid Chemistry: Mir Publishing, Moscow, 560p.**
- 55. Weber, J.R., 1972, Physicochemical Processes for water Quality Control, Wiley-Interscience, USA, 640p.**
- 56. Weber, M.A., Barbaric, K.A. and Wesrfall, D.G., 1983, Ammonium Adsorption by A Zeolite in A Static and a Dynamic system, J. Environ. Qual, 12,549-552**



57. Witter, E. and Kirchmann, H., 1989, Peat, Zeolite and Basal as Adsorbents of Ammoniacal Nitrogen during manure decomposition, Plant and Soil, 115, 43-52.
58. Yücel, H., 1987, Zeolitler ve Uygulama Alanları: 3.Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 391-402.
59. Yücel, H., Çulfaz, A., 1984, Doğal ve Yapay Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları, ODTÜ, Cilt 3, Sayı10, Ankara.



ÖZGEÇMİŞ



1978 yılında İzmit'te doğdu. 1996 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek öğrenime başladı. 2000 yılında bu bölümden mezun olduktan sonra İzmit Büyükşehir Belediyesine devlet memuru olarak atandı. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Şu an tez aşaması devam etmektedir.

