

**TOKSİK AĞIR METAL İYONLARININ SEPIYOLİT
ÜZERİNE ADSORPSİYON MEKANİZMASI**

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Mustafa KARA
(505950003012)

100712

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 Mayıs 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Eylül 1999

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mehmet Sabri ÇELİK
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Suna ATAK (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ali İhsan OKUR (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Hüseyin GÜLENSOY (İ.Ü.)
Doç.Dr. Hulisi BARLAS (İ.Ü.)

M. Sabri Çelik
S. Atak
A. İhsan Okur
H. Gülensoy
H. Barlas

EYLÜL 1999

ÖNSÖZ

TÜBİTAK-MAM Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü'nde yürütülen "İleri Seramikler" projesi kapsamında gerçekleştirdiğim doktora tezim için bütün kapıları açan Enstitü Müdür Yardımcısı Sayın Doç. Dr. Tarık BAYKARA'ya teşekkür ederim.

Tezimin son aşamasına gelinceye kadar her türlü yardımı esirgemeyen tez hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK'e ve İTÜ'de tez yapmama imkan sağlayan Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Suna ATAK'a, ayrıca gerek derslerimde gerekse tezimin hazırlanmasında desteklerini gördüğüm tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tezimin her safhasında görüşlerine başvurduğum ve daima bana yardımcı olan Sayın Dr. Hayrettin YÜZER'e ve her açıdan yardımlarını eksik etmeyen Malzeme Teknolojileri Bölümü elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca hammadde temininde yardımlarını esirgemeyen MAYAŞ Madencilik A.Ş. sahibi ve personeline de teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarımın yürütülmesi aşamasında uzun süre evimin ve çocuklarımın sevk ve idaresini üstlenerek desteğini hiç esirgemeyen sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 1999

Mustafa KARA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÖZET	xiii
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. SEPIYOLİTİN ÖZELLİKLERİ, TÜKETİM VE ÜRETİM DURUMU	4
2.1. Tanım ve Sınıflama	4
2.2. Mineralojik, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.2.1. Kristal Yapısı	5
2.2.2. Termal Özellikleri	10
2.2.3. Yüzey Alanı	13
2.2.4. Porozite	13
2.2.5. Dehidratasyon ve Yüksek Sıcaklık Fazları	15
2.2.6. Aktif Soğurma Merkezleri	17
2.3. Tüketim Alanları	17
2.3.1. Adsorpsiyon Özelliği	18
2.3.2. Katalitik Özellik	21
2.3.3. Reolojik Özellikler	21
2.3.4. Tüketim Miktar ve Değerleri	26
2.4. Türkiye’de Durum	28
2.4.1. Ürünün Türkiye’de Bulunuş Şekilleri	28
2.4.2. Rezervler	29
2.4.3. Üretim	29
2.4.4. Tüketim	30
2.4.5. Dış Ticaret	30
2.5. Dünyada Durum	31
2.6. Çevre Sorunları	35
2.7. Sepiyolitın İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	36
3. ADSORPSİYON MEKANİZMALARI	38
3.1. Adsorpsiyonun Tanımı ve Çeşitleri	38
3.2. Adsorpsiyon İzotermi	40
3.3. Katı/sıvı Arayüzeyinde Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kriterleri	45

3.4. Adsorpsiyon Uygulamaları	47
4. ATIKSULARIN ARITILMASI	48
4.1. Atıksu Arıtma Metodları	48
4.1.1. Fiziksel Arıtma Üniteleri	48
4.1.2. Kimyasal Arıtma	49
4.1.3. Biyolojik Arıtma Sistemleri	51
4.1.4. İleri ve Son Arıtma Metodları	51
4.1.4.1. Azot Giderme	51
4.1.4.2. Fosfor Giderme	52
4.1.4.3. Filtrasyon	52
4.1.4.4. Adsorpsiyon	53
4.1.4.5. Dezenfeksiyon	54
4.1.4.6. İyon Değişirme Metodu	54
4.1.4.7. Ters Ozmoz Metodu	55
4.1.4.8. Ultrafiltrasyon Metodu	56
4.1.4.9. Kimyasal Çöktürme Metodu	56
4.2. Ağır Metallerin Sınır Değerleri	57
4.3. Ağır Metallerin Adsorpsiyonu	64
4.3.1. Sepiyolit İle Yapılan Çalışmalar	64
4.3.2. Montmorillonit, Kaolinit ve İllit İle Yapılan Çalışmalar	67
4.3.3. Zeolit İle Yapılan Çalışmalar	71
4.3.4. Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar	73
4.3.5. SiO ₂ ve TiO ₂ İle Yapılan Çalışmalar	77
5. MALZEME VE YÖNTEM	78
5.1. Kullanılan Malzemelerin Tanımı	78
5.2. Hammadde Karakterizasyonu	79
5.2.1. Kimyasal Analiz	79
5.2.2. Kalitatif Element Taraması	79
5.2.3. Mineralojik Analiz	80
5.2.4. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri Analizleri	81
5.2.5. Tane Boyut Dağılım Analizi	83
5.2.6. Porozite Tayini	84
5.2.7. Yoğunluk Ölçümleri	84
5.2.8. Yüzey Alanı Ölçümleri	84
5.2.9. Gözeneklilik Tayini	85
5.3. Yöntemler	87
5.3.1. Aktivasyon Yöntemi	87
5.3.2. Yüzey Alanını Belirleme Yöntemi	90
5.3.3. Elektrokinetik Özellikleri Belirleme Yöntemi	91
5.3.4. Çökelek Deneyleri	93
5.3.5. Adsorpsiyon Deney Yöntemi	94

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE İRDELENMESİ	98
6.1. Aktivasyon Deneyleri	98
6.2. Elektrokinetik Ölçümler	109
6.3. Adsorpsiyon Deneyleri	116
6.3.1. Kobaltın Adsorpsiyonu	116
6.3.1.1. Katı/Sıvı Oranının Optimizasyonu	116
6.3.1.2. Kıvam Süresinin Optimizasyonu	120
6.3.1.3. Sepiyolit/Kobalt Sisteminin Adsorpsiyon İzotermi	124
6.3.1.4. pH'ya Bağlı Adsorpsiyon Deneyleri	132
6.3.1.5. pH - pC Diyagramı	138
6.3.1.6. Asitle Aktive Edilmiş Toz Sepiyolit İle Orjinal Granül Sepiyolit Yüzeyine Kobalt Adsorpsiyon Deneyi	143
6.3.1.7. Kobalt Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları	148
6.3.2. Kurşunun Adsorpsiyonu	168
6.3.2.1. Kıvam Süresinin Optimizasyonu	168
6.3.2.2. Sepiyolit/Kurşun Sisteminin Adsorpsiyon İzotermi	172
6.3.2.3. pH'ya Bağlı Adsorpsiyon Deneyi	177
6.3.2.4. pH - pC Diyagramı	183
6.3.2.5. Kurşun Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları	188
6.3.3. Nikelin Adsorpsiyonu	198
6.3.3.1. Kıvam Süresinin Optimizasyonu	198
6.3.3.2. Sepiyolit/Nikel Sisteminin Adsorpsiyon İzotermi	202
6.3.3.3. pH'ya Bağlı Adsorpsiyon Deneyi	206
6.3.3.4. pH - pC Diyagramı	212
6.3.3.5. Nikel Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları	217
6.4. Kobalt, Kurşun ve Nikelin Adsorpsiyon Mekanizması	226
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	235
KAYNAKLAR	239
ÖZGEÇMİŞ	247

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Sepiyolit mineralinin sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı	16
Tablo 2.2 ASTM standartlarına göre granüle edilmiş sepiyolit absorban özellikleri	18
Tablo 2.3 Haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanılan sepiyolit sıcaklığa bağlı ayrışma süreleri	23
Tablo 2.4 İşlenmiş sepiyolit viskozite ve tiksotropi indeksi değerleri	24
Tablo 2.5 Deterjan sanayiinde kullanılan sepiyolit özellikleri	24
Tablo 2.6 Kauçuk sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılan sepiyolit özellikleri	25
Tablo 2.7 1992 Avrupa kedi kumu (cat-litter) tüketim pazarı	26
Tablo 2.8 1991 yılı Avrupa kedi kumu (cat-litter) malzemesi ithalatı	27
Tablo 2.9 Vallecas sepiyolitinin özellikleri	32
Tablo 4.1 Kıtaiçi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri	59
Tablo 4.2 Sektörlere göre atık suların alıcı ortama deşarj standartları	60
Tablo 5.1 Kahverengi sepiyolit kimyasal analizi	79
Tablo 5.2 Kahverengi sepiyolit mineralojik analizi	80
Tablo 5.3 Kahverengi sepiyolit numunesine ait TGA sonuçları	83
Tablo 5.4 Asit+ısıt işlem aktivasyon deneyinde kullanılan asitler ve uygulanan ısıt işlem sıcaklıkları	89
Tablo 6.1 HNO ₃ ile asit ve asit+ısıt işlem aktivasyon deneyine tabi tutulan sepiyolit numunesinin yüzey alanı sonuçları (aktivasyon sıc.: 25° C)	98
Tablo 6.2 HNO ₃ ile ve asit+ısıt işlem aktivasyon deneyine tabi tutulan sepiyolit numunesinin yüzey alanı sonuçları (aktivasyon sıc.: 80° C)	100
Tablo 6.3 HNO ₃ ile asit ve asit+ısıt işlem aktivasyon deneyine tabi tutulan sepiyolit numunesinin yüzey alanı sonuçları (aktivasyon sıc.: 80° C)	101
Tablo 6.4 HCl ve H ₂ SO ₄ ile asit ve asit+ısıt işlem aktivasyon deneyine tabi tutulan sepiyolit numunesinin yüzey alanı sonuçları (aktivasyon sıc.: 25° C)	102
Tablo 6.5 Isıt işleme bağlı olarak elde edilen yüzey alanı sonuçları	107
Tablo 6.6 Kahverengi sepiyolit pH'ya göre zeta potansiyel değişim verileri	109

Tablo 6.7	Kobalt iyon konsantrasyonunun sepiyolit zeta potansiyeline etkisi	111
Tablo 6.8	Kurşun iyon konsantrasyonunun sepiyolit zeta potansiyeline etkisi	111
Tablo 6.9	Nikel iyon konsantrasyonunun sepiyolit zeta potansiyeline etkisi	111
Tablo 6.10	Kobalt iyonunun, pH'ya bağlı olarak sepiyolit zeta potansiyel değerleri	115
Tablo 6.11	Kurşun iyonunun, pH'ya bağlı olarak sepiyolit zeta potansiyel değerleri	115
Tablo 6.12	Nikel iyonunun, pH'ya bağlı olarak sepiyolit zeta potansiyel değerleri	116
Tablo 6.13	Sepiyolit/kobalt sisteminde katı/sıvı oranının optimizasyonu için yapılan deney sonuçları	118
Tablo 6.14	Sepiyolit/kobalt sisteminde kıvam süresinin tayini için yapılan deney sonuçları	123
Tablo 6.15	Sepiyolit/kobalt sisteminde adsorpsiyon izotermi tayini için yapılan deney sonuçları	125
Tablo 6.16	Kobalt/sepiyolit sisteminde sıcaklığa göre adsorpsiyon izotermi deneyi sonuçları (deney sic.: 30° C)	130
Tablo 6.17	Kobalt/sepiyolit sisteminde sıcaklığa göre adsorpsiyon izotermi deneyi sonuçları (deney sic.: 40° C)	131
Tablo 6.18	Kobalt/sepiyolit sistemi adsorpsiyon deneylerinde pH'nın etkisi	134
Tablo 6.19	Kobalt+sepiyolit ve su+sepiyolit sistemlerinde pH'ya göre adsorpsiyon deneylerinde tayin edilen magnezyum konsantrasyonlarının karşılaştırılması	137
Tablo 6.20	Kobalt hihroliz reaksiyonları ve denge sabitleri	138
Tablo 6.21	Denklemler (6.5), (6.6), (6.7) ve (6.8) kullanılarak kobalt ve kobalt kompleks bileşiklerin iyon konsantrasyonları	141
Tablo 6.22	Denklemler (6.5), (6.6), (6.7) ve (6.8) kullanılarak kobalt ve kobalt kompleks bileşiklerin iyon konsantrasyonlarının % dağılımı	141
Tablo 6.23	1 M HNO ₃ ile 2 µm boyutlu aktive sepiyolit kullanılarak yapılan kobalt adsorpsiyon deney sonuçları	145
Tablo 6.24	1.18-1.40 mm aralığındaki granül sepiyolit kullanılarak yapılan kobalt adsorpsiyon deney sonuçları	146
Tablo 6.25	Kobalt iyonunun kesit alanı ve buna bağlı olarak boyut oranı	150
Tablo 6.26	Sepiyolit/kobalt sisteminde Frumkin modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	153
Tablo 6.27	Sepiyolit/kobalt sisteminde Uyarlanmış Frumkin modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	156
Tablo 6.28	Sepiyolit/kobalt sisteminde Langmuir modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	159

Tablo 6.29	Sepiyolit/kobalt sisteminde Flory-Huggins modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	162
Tablo 6.30	Sepiyolit/kobalt sisteminde değişik modellere göre hesaplanmış serbest adsorpsiyon enerjisi ve yanıl etkileşim katsayısı değerleri	163
Tablo 6.31	Sepiyolit/kobalt sisteminde adsorpsiyon ısıssının bir fonksiyonu olarak belirlenmiş lnK değerleri	164
Tablo 6.32	Sepiyolit/kobalt adsorpsiyon sisteminin termodinamik parametreleri	167
Tablo 6.33	Sepiyolit/kurşun adsorpsion deneylerinde kıvam süresinin tayini	171
Tablo 6.34	Sepiyolit/kurşun adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon izoterminin tayini	175
Tablo 6.35	Kurşun/sepiyolit adsorpsiyon deneylerinde pH'nın etkisi	179
Tablo 6.36	Kurşun+sepiyolit ve su+sepiyolit sistemlerinde pH'ya göre adsorpsiyon deneylerinde tayin edilen magnezyum konsantrasyonlarının karşılaştırılması	182
Tablo 6.37	Kurşun hidroliz reaksiyonları ve denge sabitleri	183
Tablo 6.38	Denklem (6.21), (6.22), (6.23) ve (6.24) kullanılarak kurşun ve kurşun kompleks bileşiklerin iyon konsantrasyonları	187
Tablo 6.39	Denklem (6.21), (6.22), (6.23) ve (6.24) kullanılarak kurşun ve kurşun kompleks bileşiklerin iyon konsantrasyonlarının % dağılımı	188
Tablo 6.40	Kurşun iyonunun kesit alanı ve buna bağılı olarak boyut oranı	189
Tablo 6.41	Sepiyolit/kurşun sisteminde Frumkin modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	191
Tablo 6.42	Sepiyolit/kurşun sisteminde Uyarlanmış Frumkin modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri ...	192
Tablo 6.43	Sepiyolit/kurşun sisteminde Langmuir modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	193
Tablo 6.44	Sepiyolit/kurşun sisteminde Flory-Huggins modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	195
Tablo 6.45	Sepiyolit/kurşun sisteminde değişik modellere göre hesaplanmış serbest adsorpsiyon enerjisi ve yanıl etkileşim katsayısı değerleri	196
Tablo 6.46	Sepiyolit/nikel adsorpsion deneylerinde deney süresinin tayini	201
Tablo 6.47	Sepiyolit/nikel adsorpsion deneylerinde adsorpsiyon izoterminin tayini	204
Tablo 6.48	Nikel/sepiyolit adsorpsiyon deneylerinde pH'nın etkisi	208
Tablo 6.49	Nikel+sepiyolit ve su+sepiyolit sistemlerinde pH'ya göre adsorpsiyon deneylerinde tayin edilen magnezyum konsantrasyonlarının karşılaştırılması	211
Tablo 6.50	Nikel hidroliz reaksiyonları ve denge sabitleri	212
Tablo 6.51	Denklem (6.29), (6.30), (6.31) ve (6.32) kullanılarak nikel ve nikel kompleks bileşiklerin iyon konsantrasyonları	215

Tablo 6.52	Denklem (6.29), (6.30), (6.31) ve (6.32) kullanılarak nikel ve nikel kompleks bileşiklerin iyon konsantrasyonlarının % dağılımı	215
Tablo 6.53	Nikel iyonunun kesit alanı ve buna bağlı olarak boyut oranı ..	218
Tablo 6.54	Sepiyolit/nikel sisteminde Frumkin modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	219
Tablo 6.55	Sepiyolit/nikel sisteminde Uyarlanmış Frumkin modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	220
Tablo 6.56	Sepiyolit/nikel sisteminde Langmuir modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	223
Tablo 6.57	Sepiyolit/nikel sisteminde Flory-Huggins modeline göre belirlenmiş çeşitli adsorpsiyon parametreleri	224
Tablo 6.58	Sepiyolit/nikel sisteminde değişik modellere göre hesaplanmış serbest adsorpsiyon enerjisi ve yanıl etkileşim katsayısı değerleri	225



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Kahverengi sepiyolit (Polatlı-Türktaciri) lif demetlerinin SEM'deki görünümü	6
Şekil 2.2 Sepiyolit birim hücrelerinin Nagy'e göre (001) projeksiyonu	8
Şekil 2.3 Sepiyolit birim hücrelerinin Brauner'e göre (001) projeksiyonu	8
Şekil 2.4 Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü	9
Şekil 2.5 Orjinal sepiyolit (A), zeolitik suyunu kaybetmiş sepiyolit (B) ve sepiyolit anhidrit (C) yapılarına ait birim hücrelerinin 001 izdüşümleri	12
Şekil 2.6 Sepiyolit'in sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı grafiği	15
Şekil 3.1 Değişik deneylerden elde edilmiş adsorpsiyon izoterm tipleri	44
Şekil 5.1 Kahverengi sepiyolit'in x-ışını difraktogramı	80
Şekil 5.2 Kahverengi sepiyolit'in DTA ve TGA grafiği	82
Şekil 5.3 Sepiyolit'in yüzey alanına göre gözeneklilik dağılımı	86
Şekil 5.4 Asit aktivasyon deney düzeneği	89
Şekil 5.5 Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyel oluşumu	92
Şekil 6.1 Asit ve asit+ısıtma işlemi aktivasyon deneyi sonucunda elde edilen sepiyolit'in yüzey alanı değişimi (Asit: NH_4OH , aktivasyon sıcaklığı: 25°C)	99
Şekil 6.2 Asit ve asit+ısıtma işlemi aktivasyon deneyi sonucunda aktivasyon-yüzey alanı ilişkisi (Asit: NH_4OH , aktivasyon sıcaklığı: 80°C)	101
Şekil 6.3 Asit ve asit+ısıtma işlemi aktivasyon deneyi sonucunda aktivasyon-yüzey alanı ilişkisi (asit cinsi: HCl ve H_2SO_4 , aktivasyon sıcaklığı: 25°C)	103
Şekil 6.4 1 M asitlerle yapılan aktivasyon deneyi sonucunda aktivasyon-yüzey alanı ilişkisi	103
Şekil 6.5 Sepiyolit'in asit ile aktivasyonunda muhtemel reaksiyon mekanizması	105
Şekil 6.6 Sepiyolit'in ısıtma işlemi sıcaklığı/yüzey alanı ilişkisi	107
Şekil 6.7 Farklı sıcaklıklarda aktive edilmiş sepiyolitlerin yüzey alanları	108
Şekil 6.8 Kahverengi sepiyolit'in pH-zeta potansiyel değişimleri	110
Şekil 6.9 Kobalt, kurşun ve nikel ile yapılan deney sonuçları	112
Şekil 6.10 pH'ya bağlı olarak yapılan kobalt, kurşun ve nikel iyonlarının zeta potansiyel deney sonuçları	114
Şekil 6.11 Katı/sıvı oranına bağlı olarak kobaltın denge konsantrasyonu ...	117

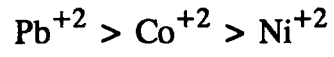
Şekil 6.12	Katı/sıvı oranına göre kobalt ve magnezyum denge konsantrasyonu	120
Şekil 6.13	Kıvam süresine göre kobalt denge konsantrasyonu	121
Şekil 6.14	Kıvam süresine göre kobalt ve magnezyum denge konsantrasyonu	122
Şekil 6.15	Sepiyolit/kobalt sisteminin adsorpsiyon izotermi	126
Şekil 6.16	Kobalt ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki değişimleri	127
Şekil 6.17	Sepiyolit/kobalt sisteminin değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi	128
Şekil 6.18	Kobalt ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı (deney sıcaklığı: 30° C)	129
Şekil 6.19	Kobalt ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı (deney sıcaklığı: 40° C)	129
Şekil 6.20	pH'ya bağlı olarak sepiyolit/kobalt sisteminde abstraksiyon sonuçları	133
Şekil 6.21	pH'ya bağlı olarak sepiyolit/kobalt sisteminde abstraksiyon (adsorpsiyon+çökeltme) sonuçları	135
Şekil 6.22	Su+sepiyolit ve kobalt çözeltisi+sepiyolit sistemlerinde pH'ya bağlı olarak Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun değişimi	137
Şekil 6.23	Kobaltın pH-pC diyagramı	140
Şekil 6.24	pH'ya göre kobalt komplekslerinin % dağılımı	142
Şekil 6.25	pH değerlerine bağlı olarak her bir kobalt kompleksin % oranı	142
Şekil 6.26	Aktive, granül ve orjinal sepiyolit/kobalt adsorpsiyon izotermi ...	144
Şekil 6.27	Asit ile aktive edilmiş toz sepiyolit ile granül sepiyolit kullanılarak yapılan deney sonucunda kobalt-magnezyum ilişkisi	148
Şekil 6.28	Sıcaklığa bağlı kobaltın adsorpsiyon verilerinin Frumkin modeline uyarlanması	152
Şekil 6.29	Sıcaklığa bağlı kobaltın adsorpsiyon verilerinin Uyarlanmış Frumkin modeline uyarlanması	155
Şekil 6.30	Sıcaklığa bağlı kobaltın adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyarlanması	158
Şekil 6.31	Sıcaklığa bağlı kobaltın adsorpsiyon verilerinin Flory-Huggins modeline uyarlanması	161
Şekil 6.32	Sepiyolit/kobalt sisteminde $1/T$ 'nin fonksiyonu olarak $\ln K$ değerleri	165
Şekil 6.33	Kıvam süresine göre kurşun denge konsantrasyonu	170
Şekil 6.34	Kıvam süresine göre kurşun ve magnezyum konsantrasyonlarının değişimi	172
Şekil 6.35	Sepiyolit/kurşun sisteminin abstraksiyon izotermi	173
Şekil 6.36	Sepiyolit/kurşun sisteminin abstraksiyon-adsorpsiyon izotermi ..	174
Şekil 6.37	Kurşun ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı	176

Şekil 6.38	pH'ya bağlı olarak sepiyolit/kurşun sisteminin abstraksiyon sonuçları	178
Şekil 6.39	pH'ya bağlı olarak sepiyolit/kurşun sisteminde abstraksiyon (adsorpsiyon+çökelme) sonuçları	180
Şekil 6.40	Su+sepiyolit ve kurşun çözeltisi+sepiyolit sistemlerinde pH'ya bağlı olarak Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun değişimi	181
Şekil 6.41	Kurşunun pH-pC diyagramı	185
Şekil 6.42	pH'ya göre kurşun komplekslerinin % dağılımı	186
Şekil 6.43	pH değerlerine bağlı olarak her bir kurşun kompleksinin % oranı	186
Şekil 6.44	Kurşunun adsorpsiyon verilerinin Frumkin modeline uyarlanması	190
Şekil 6.45	Kurşunun adsorpsiyon verilerinin Uyarlanmış Frumkin modeline uyarlanması	192
Şekil 6.46	Kurşunun adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyarlanması	194
Şekil 6.47	Kurşunun adsorpsiyon verilerinin Flory-Huggins modeline uyarlanması	196
Şekil 6.48	Kıvam süresine göre nikel denge konsantrasyonu	200
Şekil 6.49	Kıvam süresine göre nikel ve magnezyum konsantrasyonlarının değişimi	200
Şekil 6.50	Sepiyolit/nikel sisteminin abstraksiyon izotermi	202
Şekil 6.51	Sepiyolit/nikel sisteminin abstraksiyon-adsorpsiyon izotermi	203
Şekil 6.52	Nikel ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı	205
Şekil 6.53	pH'ya bağlı olarak sepiyolit/nikel sisteminin abstraksiyon sonuçları	207
Şekil 6.54	pH'ya bağlı olarak sepiyolit/nikel sisteminde abstraksiyon (adsorpsiyon+çökelme) sonuçları	207
Şekil 6.55	Su+sepiyolit ve nikel çözeltisi+sepiyolit sistemlerinde pH'ya bağlı olarak Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun değişimi	210
Şekil 6.56	Nikelin pH-pC Diyagramı	214
Şekil 6.57	pH'ya göre nikel komplekslerinin % dağılımı	216
Şekil 6.58	pH değerlerine bağlı olarak her bir nikel kompleksinin % oranı	216
Şekil 6.59	Nikelin adsorpsiyon verilerinin Frumkin modeline uyarlanması .	219
Şekil 6.60	Nikelin adsorpsiyon verilerinin Uyarlanmış Frumkin modeline uyarlanması	221
Şekil 6.61	Nikelin adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyarlanması	222
Şekil 6.62	Nikelin adsorpsiyon verilerinin Flory-Huggins modeline uyarlanması	224
Şekil 6.63	Kobalt, kurşun ve nikel iyonlarının sepiyolit tarafından adsorpsiyonu sonucunda katı kısmın (sepiyolit) x-ışını difraktogramı	228

yüksek konsantrasyonlarda ise bir miktar arttığı tesbit edilmiştir. Bu durum, kobalt ve magnezyum iyonlarının difüzyon yolu ile hareket etme kabiliyetinin bir miktar artmasına, çözeltiye geçen magnezyum iyonu ile kobalt iyonunun sıcaklık artışına bağlı olarak kolayca yer değiştirmesine ve eğer ortamda varsa mevcut kobalt hidroksit çökeleğinin artan sıcaklıklarda çözünmesine bağlanmaktadır. pH'ya bağlı olarak yapılan kobalt adsorpsiyon deneyleri sonucunda, $\text{pH} < 4$ değerinde adsorpsiyon gittikçe azalmakta, $\text{pH} = 4 - 8.2$ arasında ise hızlı bir adsorpsiyon olayı gözlenmektedir. $\text{pH} = 8.2$ 'den sonra ise, kobalt iyonlarının çalışılan konsantrasyonda kompleks hidroksit bileşikleri oluşturarak çökmeye başlaması sebebiyle adsorpsiyon azalmaktadır. Bu durum kobalt iyonunun pH - pC grafiğinde de açıkça görülmektedir. Asit ile aktive edilmiş ve yüzey alanı arttırılmış sepiyolit ile yapılan kobalt adsorpsiyon deneyleri sonucunda, yüzey alanı artmış sepiyolit daha fazla kobalt iyonu adsorbe etmesi beklenirken, adsorpsiyon yoğunluğu belirgin bir şekilde düşmüştür. Asit ile aktivasyon, sepiyolit yapısında bulunan makrogözenekliliği mikrogözenekliliğe dönüştürmektedir. Dolayısıyla mikrogözenekliliğin daha fazla olması iyon değiştirmeyi zorlaştırmakta ve adsorpsiyonu düşürmektedir. Ayrıca adsorpsiyonun azalması, aktivasyon sonucunda tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Siloksan (Si-O-Si) bağlarının kırılması sonucu oluşan ve lif eksenine boyunca oluşan Silanol (Si-OH) gruplarının daha fazla olması ve Mg^{+2} iyonlarının tamamen yapıdan uzaklaştırılmasına bağlanmaktadır. Granül ile yapılan adsorpsiyonda ise bir miktar artış gözlenmiştir. Adsorpsiyon deney verileri termodinamik açıdan incelenmiş ve çeşitli modellere (Frumkin, Uyarlanmış Frumkin, Langmuir ve Flory-Huggins) uygunluğu araştırılmıştır. Buna göre en uygun modelin Uyarlanmış Frumkin modeli olduğu belirlenmiştir. Serbest adsorpsiyon enerjisi ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) değerlerinden hareketle adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğu, adsorpsiyon entalpisi ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$) değerinin 40 kJ/mol 'den düşük çıkması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu ve entropi ($-T\Delta S^\circ_{\text{ads}}$) değerinin serbest adsorpsiyon değerinden büyük çıkması da adsorplanma mekanizmasının entropi güdümlü olduğunu göstermektedir.

Kurşun iyonu ile yapılan deneylerde, $(2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$ konsantrasyon için) $\text{pH} = 5.32$ değerine kadar hızlı bir adsorpsiyon meydana gelmekte ve bu değerden sonra çökelmelerin oluşmasıyla adsorpsiyon azalmaktadır. Nikel iyonu ile yapılan deneyde ise, adsorpsiyonun azalmaya başladığı pH değeri 7.95 olarak belirlenmiştir. Her iki iyon kullanılarak yapılan adsorpsiyon deney verilerinden hareketle, kobalt deneyinde de olduğu gibi adsorpsiyon izoterminin Uyarlanmış Frumkin modeline daha iyi uydukları tesbit edilmiştir.

Tüm adsorpsiyon deneyleri sonucunda açığa çıkan Mg^{+2} iyonu ile adsorplanan metal iyonları arasındaki bire bir ilişki incelenmiştir. Metal iyonu ile Mg^{+2} iyonu arasındaki bu ilişkinin mol bazında eşdeğer olduğu tesbit edilmiş ve bu nedenden dolayı adsorpsiyon mekanizmasının esas olarak iyon değiştirme mekanizması tarafından denetlendiği anlaşılmıştır. Bu sonuçlardan adsorpsiyon verimlilik sırasının



şeklinde deđiştđđ bulunmuştur. Bu sıralama benzer kil mineralleri için elde edilen literatür bilgileriyle de doğrulanmaktadır.



THE ADSORPTION MECHANISM OF TOXIC HEAVY METAL IONS ONTO SEPIOLITE

SUMMARY

Sepiolite is an important clay mineral used in a variety of diverse areas due to its sorptive, rheological and catalytic properties. In this study, the adsorption mechanisms of toxic heavy metal ions, i.e. cobalt, lead and nickel onto an adsorbent, sepiolite have been investigated.

Systematic adsorption experiments have been carried out using original, thermally and chemically-activated and granular sepiolite in order to elucidate the mechanisms of adsorption process. Salts of cobalt, lead, and nickel ions at different concentrations have been used in these experiments. Sepiolite mineral was first thoroughly characterized and then the change in its surface area upon activation with chemical and chemical+thermal treatments was investigated. The electrokinetic properties as a function of concentration and pH were also determined for each heavy metal ion. The effect of various parameters such as solid to liquid ratio, conditioning time, pH, temperature, surface area, grain size and ion concentration on the adsorption of heavy metal ions has been studied. The experiments with cobalt ions were performed in great detail and the optimum conditions obtained from these experiments were extended to the other ions. The abstraction isotherms were obtained by considering the precipitation pH of both the heavy metal ions and the Mg^{2+} ion. The real adsorption isotherms were obtained by subtracting the amount of precipitated ion from that of the abstracted in the pH range where the ions were observed to precipitate depending on the suspension pH. Available thermodynamic data were used to fit various adsorption models.

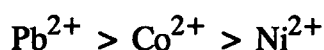
All experiments exhibited that the sepiolite suspensions yielded a buffer pH in the vicinity of 8.4 and that the solubility of Mg^{2+} increased rapidly with decreasing the pH value. Zeta potential measurements have shown that sepiolite gives an isoelectric point of 6 and thus carries a negative charge above pH 6. The adsorption experiments revealed an optimum solid to liquid ratio and the conditioning time of 0.05 and 2 hours, respectively.

The adsorption isotherm for cobalt ion was found to exhibit a high adsorption rate characterized a sharply rising curve at low concentrations followed by slower adsorption rate at higher concentrations depending on the solution

temperature. Adsorption was found to increase with increasing the temperature; this is ascribed to the increasing activity of cobalt and magnesium ions by diffusion, the ease of exchange of dissolved magnesium and cobalt ions, and to the better dissolution of the cobalt hydroxide precipitate, if any present at increasing temperatures. Adsorption of cobalt as a function of pH shows a decreasing trend at $\text{pH} < 4$, progresses rapidly in the pH range of 4 to 8.2 and a reduced rate at pH values greater than 8.2, due to the precipitation of cobalt ions as complex hydroxide compounds at the concentration levels investigated. This finding is also evident from the pH-pC profiles where adsorption densities exhibit a maximum at pH 8.2. The adsorption isotherm of acid activated sepiolite with cobalt has shown a considerable reduction despite larger surface areas acquired upon activation. Acid activation is expected to convert the macro-pores in sepiolite to micro-pores. The increased microporosity renders the exchange of ions more difficult and reduces the adsorption. The reduced adsorption was also attributed to the fracture of the siloxan bonds which form at the outer surface of the tetrahedral sheet, and to the increasing silanol groups which form along the ligament axis and finally to the complete disappearance of the Mg^{2+} ions in the structure. The adsorption data was evaluated from a thermodynamic point of view and for its conformity to various models (Frumkin, modified Frumkin, Langmuir and Flory-Huggins). The available data were best accounted for by the modified Frumkin model. The adsorption process was judged to be spontaneous based on the free adsorption energy values ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$). That the adsorption enthalpy ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$) was smaller than 40 KJ/mol suggests physical adsorption. The entropy value ($-\text{T}\Delta S^\circ_{\text{ads}}$) greater than the free adsorption energy value indicates that the adsorption mechanism was mainly entropy driven.

Experiments performed with lead ion as a function of pH (at initial concentration of 2.5×10^{-3} mol/l) a rapid adsorption was observed until a pH value of 5.32 which has started to decrease upon further increase in pH due to precipitation. Nickel adsorption experiments, on the other hand, the pH value where the adsorption started to decrease was estimated to be 7.95. As cobalt, the modified Frumkin model provides a good fit for the adsorption of nickel.

A perfect correlation was found between the released Mg^{2+} ion and the adsorbed metal ions. This correlation was determined to be equivalent on a molar basis and it was thus concluded that the adsorption mechanism was controlled by ion exchange mechanism. Based on the experimental data, the efficiency of adsorption is proposed to be in the following order:



This is in reasonable agreement with the data obtained for similar clay minerals reported in the literature.

1. GİRİŞ

Sepiyolit, sepiyolit-paligorskit grubuna ait bir kil minerali olup oldukça uzun süreden beri bilinmektedir. Sepiyolit terimi ilk defa 1847 yılında Glocker tarafından kullanılmış ve Yunanca "mürekkep balığı" anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Tabiatta sepiyolit zenginleşmeleri, kabaca iki farklı tip sergilemektedir. Bunlardan birinci tip sepiyolit oluşumu, ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarında bulunan "lületaşı (meerschaum)" dır. Bir diğer önemli sepiyolit oluşumu ise, "sanayi sepiyoliti" veya "tabakalı sepiyolit" olarak da adlandırılan "sedimanter sepiyolit" dir. Bunlara daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihalıççık-Yunussemre yörelerinde rastlanmaktadır. Ayrıca volkanosedimanter kökenli malzemelerin (vitrik tuf-kül tufu) diyajenetik süreçler içerisinde, yeraltı ve yerüstü sularının da etkisi ile değişimi sonucu oluşmuş sepiyolit, özellikle Na-sepiyolit (loughlinit) yataklanmaları da Eskişehir-Mihalıççık-Koyunağlı bölgesinde önemli bir yer tutar. Bunlardan başka ekonomik yataklanmalar oluşturmamasına rağmen, dünyada ve ülkemizde tanımlanmış pek çok farklı oluşum şekillerine sahip sepiyolit türleri mevcuttur. Bolu-Kıbrısık ve Çankırı-Orta'da bulunan bazı sepiyolit türleri ise Fe-sepiyolit, ksilolit, Ni-sepiyolit, Mn-sepiyolit, Al-sepiyolit ve volkanosedimanter malzemelerin hidrotermal alterasyon ürünü olan Al-Fe-sepiyolittir.

Paligorskit-atapulgit ise sepiyolit yapısına benzer bir kil olup, aynı anlama gelmektedir. Bugün ticari alanda atapulgit terimi, bilimsel çalışmalarda ise paligorskit terimi tercih edilmektedir.

Ülkemizde lületaşı, yüzyıllardan beri bilinen ve geleneksel ihraç ürünlerimizden olan bir mineral olmasına karşılık, sedimanter oluşumlu, tabakalı tip sepiyolit

yataklarına yönelik araştırmalar son yıllarda başlatılmış ve kullanım alanlarının tesbitine yönelik teknolojik çalışmalar yürütülmüştür. Paligorskit (atapulgit) ise, ülkemizde halen üretimi olmayan, ancak jeolojik olarak çeşitli yörelerde bulunması muhtemel bir kil mineralidir. Tabakalı tip sepiyolit ve atapulgit, kullanım alanları ve tüketim miktarları son yıllarda oldukça büyük gelişmeler gösteren kil mineralleridir.

Günümüzde sepiyolit, adsorptif, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır. Adsorpsiyon özelliğinden dolayı ağırtma ve süzme elemanı olarak, filtre, endüstriyel absorban, katalizör taşıyıcı ve pestisidlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sepiyolit reolojik özelliklerinden dolayı, kalınlaştırıcı (tikiner), süspansiyon yapıcı ve tiksotropik eleman olarak kozmetik, boya ve gübre sanayiinde kullanılmaktadır. Ayrıca katalizör olarak kullanımı da gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır.

Sepiyolit diğerkillerle birlikte bulunabildiğigibi, kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlara refakatçi olarak da bulunabilmektedir. En önemli sepiyolit oluşumları, İspanya'da Vallecas, Madagaskar'da Ampandandrava, ABD'de Nevada, Tanzanya'da Amboseli ve Türkiye'de Eskişehir - Sivrihisar tabakalı sepiyolit ve lületaşı yataklarıdır. Ayrıca Fransa, Çin ve Kore'de de bazı yataklar bilinmektedir. Ancak ekonomik olarak işletilebilecek yataklar oldukça kısıtlı sayıdadır.

Günümüzde vreyi koruma bilinci oldukça yaygınlaşmıştır. Çevrede ağır metallerin varlığı, çeşitli canlılara zarar vermekte ve ekolojik dengeyi bozmaktadır. Bu durumda, içme ve atık sulardan ağır metallerin giderilmesi, canlıların sağılığını korumada çok önem kazanmıştır. Ağır metallerin giderilmesinde çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değıştirme ve adsorpsiyon en yaygın olarak kullanılan proseslerden birkaçıdır; fakat her birinin uygulamada avantajları

olduğu gibi bazı kısıtlamaları da vardır. Ağır metallerin arıtılması konusunda sepiyolit mineralinin kullanımı ile ilgili literatürde birçok araştırma ve makale mevcuttur.

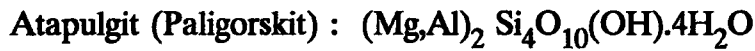
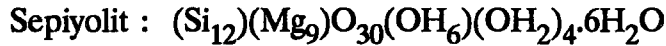
Bu çalışmada, sepiyolitın atıksulardaki ağır metal iyonlarını (kobalt, kurşun ve nikel) adsorplayabilme yeteneği araştırılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda adsorpsiyon izotermeleri ve pH-pC eğrileri çizilerek, sepiyolitın ağır metal iyonlarını tutabilme davranışı belirlenmiştir. Eldeki adsorpsiyon verileri kullanılarak ağır metal iyonlarının sepiyolit tarafından adsorplanma mekanizmaları, termodinamik veriler ve bağ yapma eğilimleri ile birlikte irdelenmiştir.



2. SEPIYOLİTİN ÖZELLİKLERİ, TÜKETİM VE ÜRETİM DURUMU

2.1. Tanım ve Sınıflama

Sepiyolit ve paligorskit, fillosilikat grubuna dahil doğal bir kil mineralidir. Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak (Brindley ve Pedro, 1972), T_2O_5 ($T = Si, Al, Be, \dots$) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka ve kesikli oktahedral tabakalardan oluşurlar. Bu minerallerin kristal yapısı, 2 : 1 fillosilikat yapısına ait zincirlerin birbirine bağlanmasından meydana gelmiştir. Her bir zincir, diğerine ters aralanmalı SiO_4 tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile tutturulmuştur. Zincir şeklindeki yapı, X - eksenine paralel uzanır ve Y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet bağlı piroksen-tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre, 2:1 tabaka yapısı X-ekseni boyunca sürekli, buna karşılık Y-ekseni boyunca kesiklidir. Basit olarak sepiyolit sulu magnezyum silikat, atapulgit (paligorskit) ise sulu magnezyum-aluminyum silikat bileşimli kil mineralleridir. İdeal teorik bileşimleri, Nagy-Bradley (1955)'e göre şu şekildedir:



Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit yapısı, ısıl muamelelere karşı hassastır. Zeolitik ve bağlı su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kristal yapısından uzaklaşır. Mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olmaktadır. Hem ısı hem de asit muameleleri, sepiyolitın yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirdiğinden dolayı sepiyolitın en faydalı özellikleri, örneğin adsorptif, kolloidal ve katalitik özelliklerini bu işlemlerle değiştirmek mümkün

olabilmektedir. Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, çok özel şartlarda yataklanmalar göstermeleri, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile absorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağlı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri, anılan mineralleri tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmişlerdir.

Paligorskit-atapulgit, ifade ettikleri kil türü itibariyle eşdeğerdir. Paligorskit ismi ilk defa 1862 yılında Von Ssaftschenkar tarafından, ilk bulunduğu yer olan Rusya'nın Paligorsk yöresinin ismine izafeten kullanılmıştır. Atapulgit ismi ise, ilk defa Lapparent tarafından ABD'nin Georgia-Attapulcus yöresine göre adlandırılmıştır. Bugün atapulgit terimi daha çok ticari alanda kullanılırken, bilimsel çalışmalarda paligorskit terimi tercih edilmektedir. Atapulgit-paligorskit türleri arasında Mn-paligorskit, Mn-ferropaligorskit, yofortierit ve tuperssuatsiait sayılabilir (Jones ve Galan, 1988).

2.2. Mineralojik, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.2.1. Kristal Yapısı

Fersman (1913)'a göre sepiyolit, uzun lif demetleri şeklinde bulunan α - ya da para-sepiyolit ve amorf agregalar veya küçük, yassı, yuvarlak partiküller şeklinde bulunan β -sepiyolit formlarında oluşmaktadır. Ampandrandava oluşumları, kompakt veya yumuşak ve makroskopik olarak gözenekli ve lif kümeleri halinde olup, Eskişehir lületaşı türü sepiyolit oluşumları ise nodülerdir. Buna karşılık Tanzania'daki Amboseli yataklarında sedimanter tabakalar halinde bulunan sepiyolit, topraksı veya yağsı bir görünüme sahip olup "dağ köselesi" olarak da adlandırılır. Çin'de Hunan Eyaletindeki Liuyang sepiyolitleri, iki farklı mekanizma ile oluşmuştur. Bunlar, primer kaya tipi oluşumlar ve kil tipi oluşumlar olarak ikiye ayrılırlar. Anthozoa, brakiyopod ve fusulinid gibi sığ deniz fosillerin varlığına bağlı olarak, oluşum ortamının yüksek tuzluluk ve düşük alkalinite oranına sahip olduğu söylenir. Sepiyolitle birlikte bulunan sölestin oluşumlarının ise hidrotermal kökenli olduğu düşünülmektedir.

Sepiyolit liflerinin uzunluğu 0.2 μm ile 25 μm arasında değişebilmektedir. Ancak Ampandrandava ve Çin sepiyolitleri buna istisna teşkil etmekte olup bunlarda lif uzunluğu mm ve hatta cm mertebesine kadar ulaşabilmektedir. Liflerin genişliği genellikle 100 - 300 Å arasında, kalınlıkları ise 50 - 100 Å arasındadır (Martin Vivaldi ve Robertson, 1971). Polatlı (Ankara) ilęesinin gúneyinde Türktaciri bölgesinden alınan orjinal kahverengi sepiyolit taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafında, lif uzunluğu 5-10 μm olarak belirlenmiştir (şekil 2.1), (Arık ve diğ., 1996). Lif uzunluğu arttıkça sepiyolitlerin asbeste benzer kanserojen özellikleri ön plana çıkmaktadır. Bu açıdan yapılan değerlendirmede Türk sepiyolitlerinin sakıncalı olmadığı, buna karşın Çin sepiyolitlerinin sakıncalı olduğunu söylemek mümkündür.

Sepiyolit rengi beyaz, krem, pembe ve organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar gúneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu



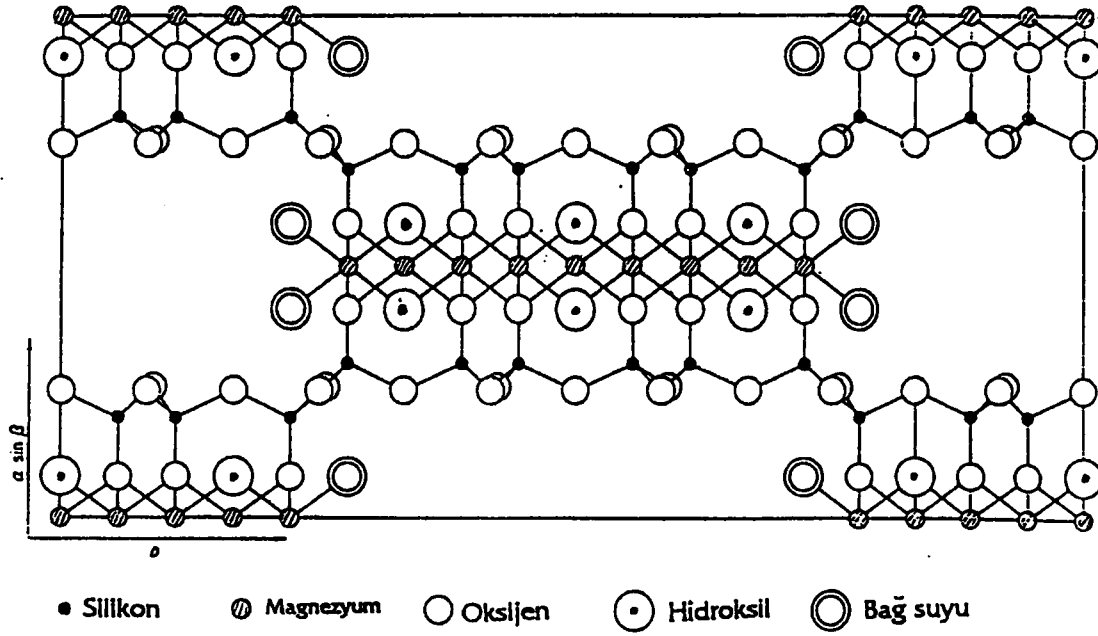
şekil 2.1 Kahverengi sepiyolit (Polatlı-Türktaciri) lif demetlerinin SEM'deki görünüğu (Arık ve diğ., 1996).

kahverengi ve siyahımsı olabilir. Ampandrandava ve Çin sepiyolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise, krizotil benzeri beyaz veya açık sarı renklidir.

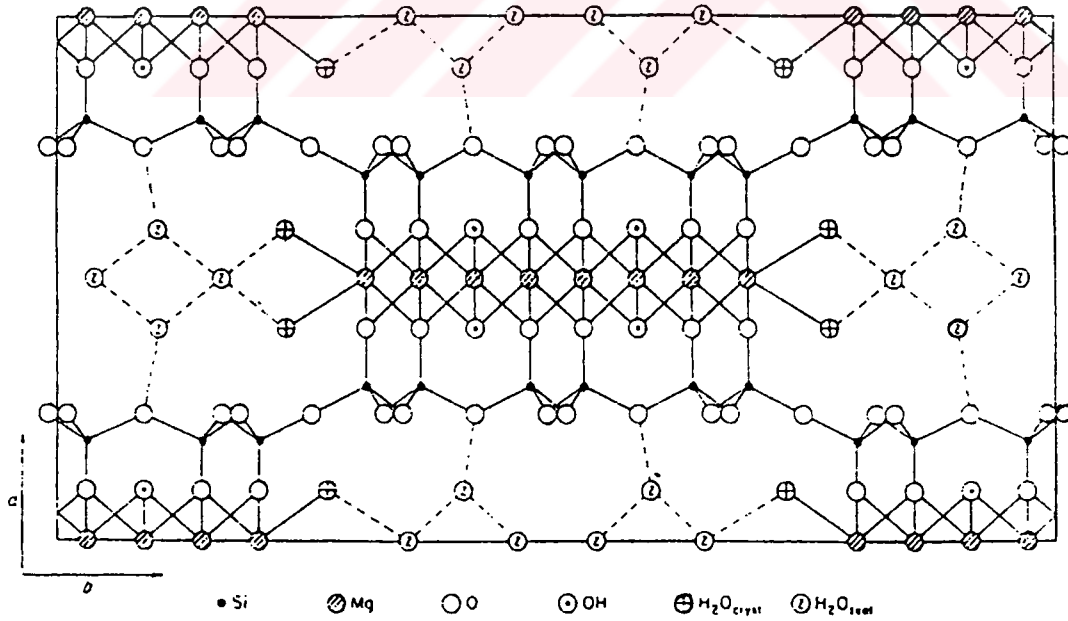
Sepiyolit in özgül ağırlığı $2-2.3 \text{ g/cm}^3$ civarındadır. Çok gözenekli olan türlerin özgül ağırlığı zaman zaman 1 'in altına düşebilir ve bunlar suda yüzme özelliği gösterirler. Sepiyolitlerin Mohs sertliği $2-2.5$ ve ortalama kırılma indeksi 1.50 olup, negatif biaksiyal optik işaret verir.

Sepiyolit yapısını tanımlamaya yönelik ilk çalışma Longchambon (1937) olup, daha sonra Nagy ve Bradley (1955), bir amfibol zinciri oluşturacak şekilde bağlanmış iki piroksen zincirinden teşekkül eden ilk yapısal modeli ileri sürmüşlerdir. Kısa bir süre sonra ise Brauner ve Preisinger (1956), üç piroksen zincirinin birleşerek iki amfibol zinciri oluşturduğu modellerini geliştirmişlerdir. Bu iki model, kristal boyutu bakımından aynı olmasına karşılık, oktahedral katyon sayısı Nagy ve Bradley (1955) modelinde 8 , Brauner ve Preisinger (1956) modelinde ise 9 'dur. Ayrıca, Brauner ve Preisinger (1956) modelinde hidroksil sayısı altıya karşılık dört, zeolitik su molekülü sayısı da sekize karşılık altıdır. Buna göre sepiyolit in lifsi yapısı, talk benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları vasıtasıyla merkezde bulunan magnezyumlu oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Tetrahedral tabakalar süreklilik göstermesine karşılık, her altı tetrahedral birimde bir kez bunlar ters dönmektedir. Bu dizilim, lif eksenine boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Su ve diğer sıvı ve gazların girişine uygun olan bu kanalların kesiti, $3.6 \times 10.6 \text{ Å}$ ' dur (Şekil 2.2 ve 2.3) (Jones ve Galan, 1988).

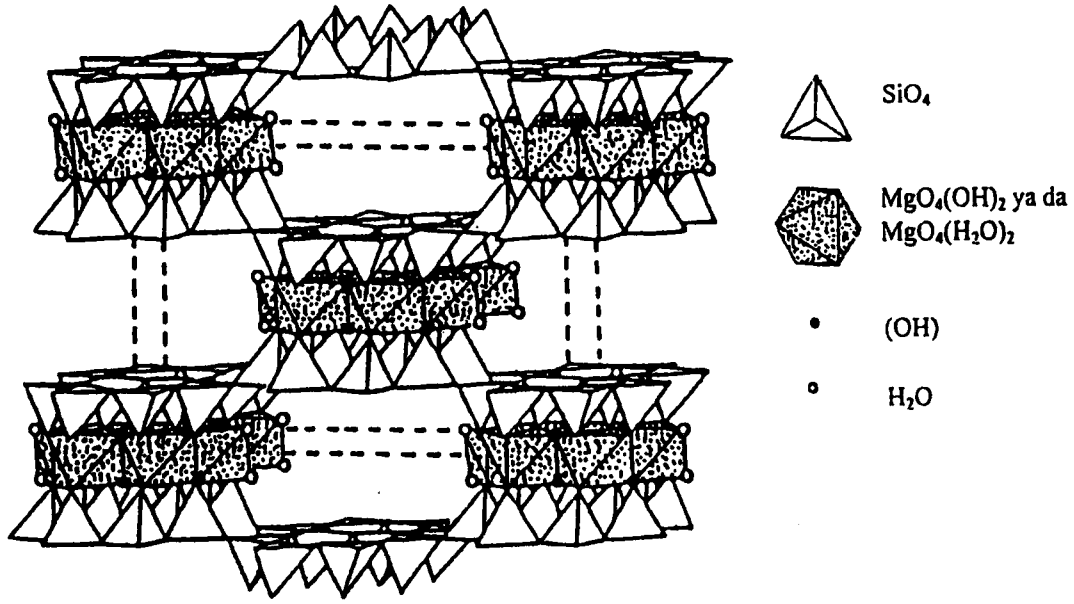
Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağıya veya yukarıya doğru düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brustit benzeri oktehdral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.4). Burada tepe oksijenleri ile aynı yönde olan tetrahedronlar, X - eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktehdral katyonlara bağlayarak lif doğrultusunda (X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda da (Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta $2:1$ katmanlı yapı oluştururlar. Şeritlerin sepiyolitte üç, paligorskitte ise iki piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır.



Şekil 2.2 Sepiyolit birim hücresinin Nagy'e göre (001) projeksiyonu (Nagy ve Bradley, 1955).



Şekil 2.3 Sepiyolit birim hücresinin Brauner'e göre (001) projeksiyonu (Brauner ve Preisinger, 1956).



Şekil 2.4 Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Jones ve Galan, 1988).

Sepiyolit yapısında bulunabilen dört tip su molekülü tanımlanmıştır:

- 1) **Higroskopik su (kaba nem):** Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü;
- 2) **Zeolitik su:** Kanal içlerinde veya yüzeyde hidrojen bağları ile bağlanmış adsorpsiyon suyu. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile birlikte değişen miktarlarda zeolitik su bulunur.
- 3) **Kristal suyu (bağlı su):** Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü;
- 4) **Hidroksil suyu (bünye suyu):** Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında, magnezyum koordinasyonunda, yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülleri. Yapı formülünde (OH)₂ olarak gösterilen su molekülleri ise, şeritin kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar (Jones ve Galan, 1988).

Magnezyumlu sepiyolit en yaygın bulunan tür olmasına rağmen, diğer türler de belirlenmiştir. Oktahedral pozisyonların % 19'unun Al^{+3} ile doldurulduğu form alüminyumlu sepiyolit olarak tanımlanmıştır. Yine, Xylotile'de (demir-sepiyolit), tetrahedral Si^{+4} , kısmen Fe^{+3} ile yer değiştirmiş olup yapıda ortaya çıkan elektriksel yük eksikliği, oktahedral tabakada Mg^{+2} yerine Fe^{+3} 'in yer değiştirmesiyle dengelenmektedir. Nikelli sepiyolit veya falcondoit, oktahedral tabakada % 9.78 NiO_2 içermektedir. Ayrıca sodyumlu sepiyolit (loflinit) de tanımlanmıştır (Jones ve Galan, 1988). Türkiye'de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler, Eskişehir-Mihalıççık- Killik mevkiindeki loflinit ile Ankara-Beypazarı-Karaşar ve Uşakgöl Yaylası mevkiilerindeki Al-Fe sepiyolit oluşumlarıdır (İrkeç, 1992).

Kasyon değişim kapasitesi (CEC) ile ilgili literatür verileri oldukça değişkendir. Çeşitli araştırmacılar tarafından 3 meq/100 g ile 45 meq/100 g arasında değişen değerler saptanmıştır. Bu değişimler, farklı sepiyolitlerin (kahverengi, beyaz, gri gibi) farklı kompozisyonlarına bağlı olabilir. Kasyon değişim kapasitesi, Si^{+4} 'nın üç değerlikli kasyonlarla yer değişim sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değişimlerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yük ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalleşme gösteren sepiyolitlerde, kasyon değişim kapasitesinin en önemli etkenidir (Jones ve Galan, 1988).

2.2.2. Termal Özellikleri

Doğal sepiyolit, fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermesinden dolayı sepiyolite ısı işlem uygulandığında, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termo-gravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle kolayca belirlenebilen bu değişimler, farklı sıcaklık bölgeleri de

dikkate alınarak, Şekil 2.5’de 001 yüzey birim hücre üzerinde gösterilmiştir. Söz konusu bölgelerdeki faz değişimine ait kimyasal formüller aşağıda verilmiştir (Rautureau ve Mifsod, 1977).

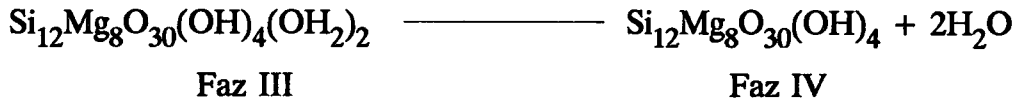
1) 20 - 200° C (Zeolitik su kaybı)



2) 200 - 400° C (kristal suyun yarısının kaybı, kristalizasyon)

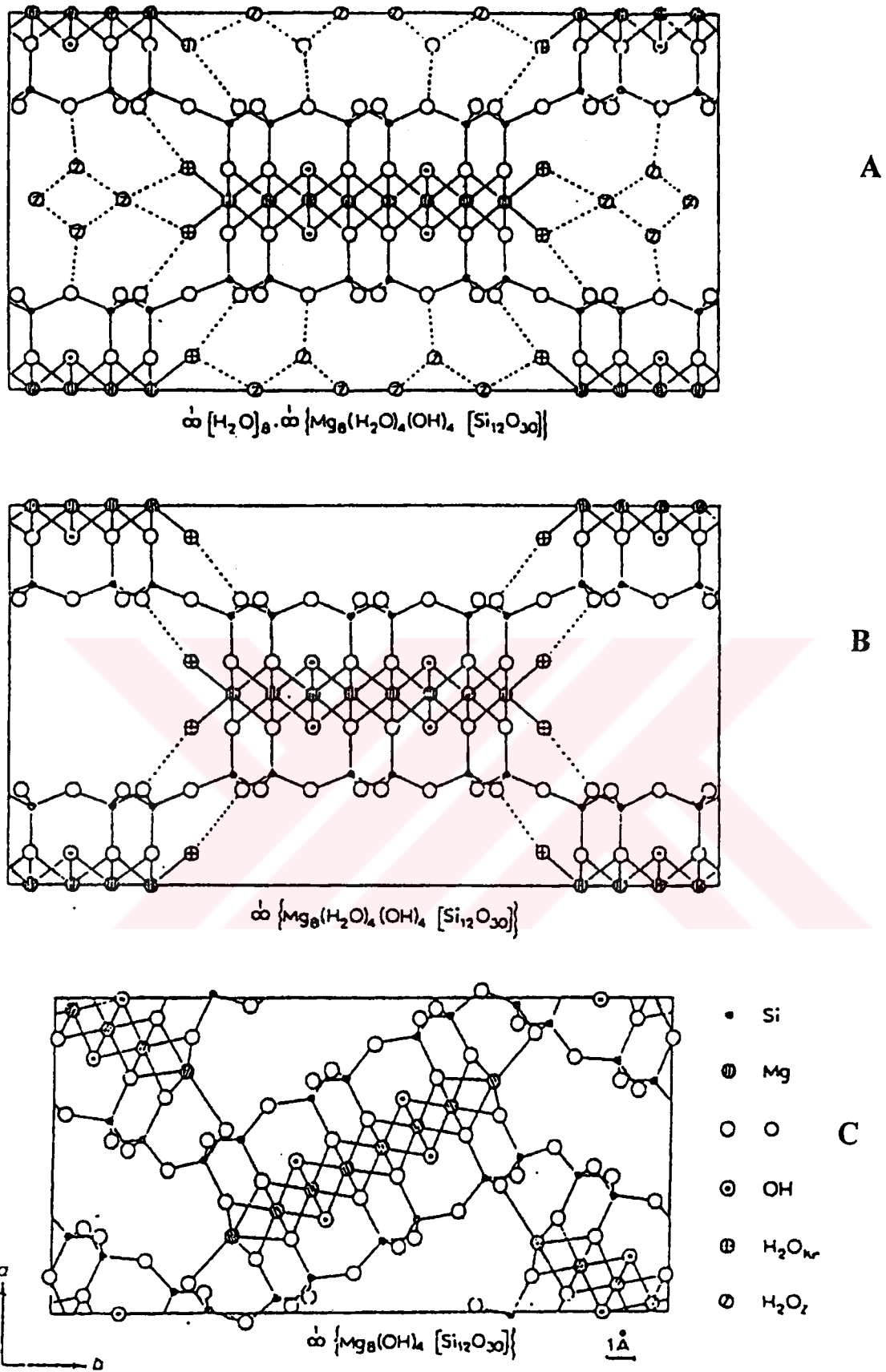


3) 400 - 550° C (kristal suyun diğer yarısının kaybı, kristalizasyon)



4) 550 - 875° C (koordinasyon-hidroksil- suyu kaybı, dehidroksilasyon)





Şekil 2.5 Orjinal sepiyolit (A), zeolitik suyunu kaybetmiş sepiyolit (B) ve sepiyolit anhidrit (C) yapılarına ait birim hücrelerinin 001 izdüşümleri (Serna ve Vanscoyoc, 1978).

2.2.3. Yüzey Alanı

Yukarıda belirtildiği gibi, sepiyolitın yapısındaki kanalların kesiti $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$ alındığı takdirde, sepiyolitın teorik yüzey alanı $900 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmektedir. Bunun $500 \text{ m}^2/\text{g}$ kadar bir miktarı iç yüzeylere, $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı ise dış yüzeye aittir (Serna ve Vanscoyoc, 1978). Yüzey alan ölçümleri, kullanılan absorban molekülünün kristal içi kanallara nüfuz edebilme kapasitesine bağlıdır. Kullanılan yöntemle göre ölçülen yüzey alanı değişmektedir. Örneğin, hegzan kullanılarak ölçülen $330 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanı, setilpridin bromür kullanıldığında $60 \text{ m}^2/\text{g}$, piridin kullanıldığında $275 \text{ m}^2/\text{g}$ ve BET metodu kullanıldığında $276 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmaktadır (Jones ve Galan, 1988). Azot adsorpsiyonunun hızlı dengeye ulaşması, azot moleküllerinin kristal-içi kanallara önemli ölçüde nüfuz edemediğini ve adsorpsiyonun daha çok dış yüzeylerde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Barrer ve diğ., 1954).

Sıcaklığın fonksiyonu olarak BET yöntemi üzerine yapılan çalışmalar (Barrer ve diğ., 1954, Dandy ve Nadiye-Tabbiruka, 1975), sıcaklık artışına paralel olarak higroskopik ve zeolitik suyun uzaklaştığını ve buna bağlı olarak yüzey alanının arttığını ortaya koymuştur. Bu şartlarda, azot moleküllerinin ulaşabileceği serbest siteler artmakta ve yüzey alanı $250\text{-}360 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında ölçülebilmektedir. 300°C 'den yüksek sıcaklıklarda ise kristalin kıvrımlanmasına bağlı olarak yüzey alanında ani bir düşüş göze çarpmaktadır (Preisinger, 1959). Yüzey alanı ve bu dönüşümün olduğu sıcaklık derecesi, tane boyutu dağılımına ve kristal örgü hatalarına bağlı bulunmaktadır. Bundan dolayı Ampandrandava sepiyolitının yüzey alanı sadece $72 \text{ m}^2/\text{g}$ çıkmakta olup mikrokristalin yapıdaki sepiyolitlere göre son derece düşüktür.

2.2.4. Porozite

Azot absorpsiyonu verilerinin Mikhails metodu kullanılarak analizi, genişliği $16\text{-}20 \text{ \AA}$ dan küçük porların yüzey alanının saptanmasına imkan tanımaktadır.

Pierce metodu ise, $15 \text{ \AA}$ dan büyük (mezo ve makro porlar) gözeneklerin yüzey alanının saptanmasında kullanılabilir. Her iki metodun Vallecas sepiyolitine uygulanması sonucunda, kıvrımlanma oluşmadan önce, mikroporların yüzey alanının % 60-70'ini oluşturduğu ve 300°C 'in üzerindeki sıcaklıklarda bunların parçalanması sonucu yüzey alanında ani bir düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. Azot moleküllerinin kristal içi kanallara ulaşamadığı kabul edildiğinde kristal kıvrımlanmasının dış yüzeydeki kabarıklıkları giderdiği söylenebilir (Serna ve Vanscoyoc, 1978; Barrer ve diğ., 1954).

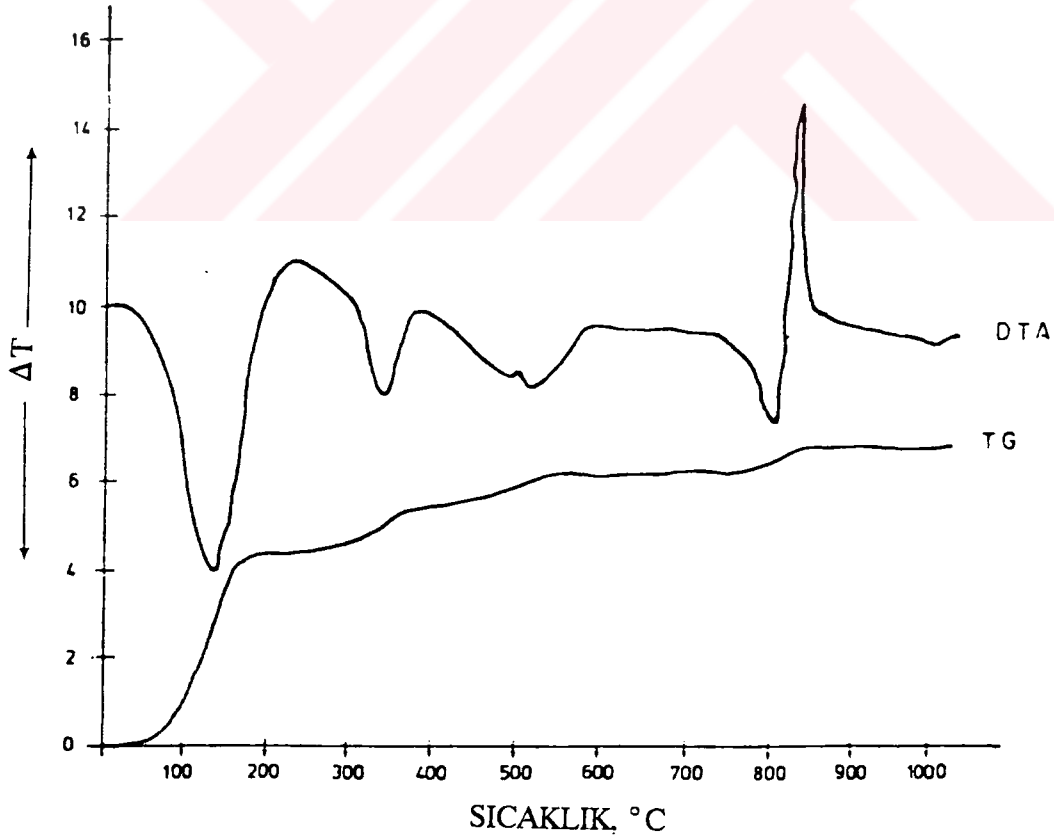
Sepiyolit mineralinin yüzey alanı ve porozitesi, çeşitli asit veya ısı muameleleri ile değiştirilebilir. Daha önce belirtildiği gibi, sepiyolit $100-150^\circ \text{C}$ 'de ısıtılması, higroskopik ve zeolitik suyun uzaklaştırmasına bağlı olarak yüzey alanında belirgin bir artış meydana getirmektedir. Buna karşılık 300°C 'nin üzerindeki sıcaklığa ısıtıldığında $10 \text{ \AA}$ den küçük por sayısının azalması, sepiyolit yüzey alanında düşüşe neden olmaktadır. 500°C 'nin üzerinde ise sepiyolit yüzey alanı daha da düşmektedir. Bunun nedeni, sinterleşmeden dolayı liflerin daha sıkı paketlenmesi ve bundan dolayı porların hacmi ve ortalama yarıçaplarının azalmasıdır. Sepiyolit yüzey alanı, % 5'lik HCl çözeltisi ile muamele edildiğinde artar. Bunun nedeni, sepiyolit yüzey dokusunda $10 \text{ \AA}$ den küçük porların tahrip olarak $10-50 \text{ \AA}$ arasındaki por yüzdesinin artmasıdır. Asit muamelesi ayrıca kristal içi kanalların kesitini büyütürken absorban moleküllerin girişini kolaylaştırmakta ve termal stabilitesini de artırmaktadır (Dandy ve Nadide-Tabbiruka, 1975; Rodriguez-Reinoso ve diğ., 1981; Jimenez Lopez ve diğ., 1978).

1 N veya daha düşük konsantrasyonda HNO_3 ile muamele ve ardından 200°C 'a kadar ısıtma, boyut dağılımını fazla etkilemezken por sayısında artış gözlenmektedir (Jimenez Lopez ve diğ., 1978). Daha yüksek sıcaklıklara ısıtma ise, porların tahribatına yol açmakta ve sıcaklık derecesi yükseldikçe tahribat da artmaktadır.

2.2.5. Dehidratasyon ve Yüksek Sıcaklık Fazları

Sepiyolitin Diferansiyel Termal Analiz (DTA) eğrisi, 150°C'da ilk geniş endotermi gösterir. Bunu 200°C'da daha az şiddetli bir pik takip eder. Yaklaşık 300-350°C'da küçük bir endotermik pik belirir ve bunu 450°C'daki daha geniş bir endoterm takip eder. 750-800°C'da oldukça keskin bir endotermik pik ve hemen ardından devam eden ekzotermik bir pik görülmektedir (Şekil 2.6), (Caillere ve Henin, 1957).

Termogravimetrik analiz eğrisi (TG), 200°C'ye kadar % 11, 200-350°C arasında % 2.8, 350-600°C arasında % 3.0 ve 600°C'nin üzerinde % 2.4 oranında ağırlık kaybı olduğunu göstermektedir (Tablo 2.1), (Caillere ve Henin, 1957; Martin Vivaldi ve Fenoll, 1970).



Şekil 2.6 Sepiyolitin sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı grafiği (Caillere ve Henin, 1957).

Tablo 2.1 Sepiyolit Mineralinin Sıcaklığa Bağlı Olarak Ağırlık Kaybı (%).

ENDOTERMİK PİK	AĞIRLIK KAYBI, %
< 200 °C	11.0
250 - 350° C	2.8
400 - 600° C	3.0
750 - 800° C	2.4
800 - 850° C	---

200° C’de izlenen % 11’lik ağırlık kaybı, sepiyoliteki higroskopik ve zeolitik suyun bünyeyi terketmesinden kaynaklanmaktadır.

Yaklaşık 300° C’de görülen bir endotermik pik ve buna bağlı % 2.8’lik ağırlık kaybı nispeten daha zayıf bağlarla bağlanan dört molekül kristal suyunun ikisinin kaybına atfedilmektedir (Serna ve diğ., 1975a; Serna ve diğ., 1975b). Si-O-Si kenar bağları boyunca geçen eksen üzerindeki yapısal blokların rotasyonu ile kıvrılması 300° C’deki ayrıca önemli bir yapısal değişimden kaynaklanmaktadır. Bu durumda magnezyum iyonları, koordinasyonunu komşu yüzeylerdeki oksijen molekülleri ile tamamlar. Bu yapıya sepiyolit anhidrit yapısı adı verilmektedir (Preisinger, 1959; Serna ve diğ., 1975a).

400 ile 600° C arasında izlenen ve yaklaşık % 3.0 civarında ağırlık kaybı oluşturan endotermik pik, daha kuvvetli bağlarla tutturulmuş diğer iki molekül kristal suyu kaybını simgelemektedir. Bu su kaybı önemli bir yapısal değişiklik oluşturmaz. 300° C da anhidrat haline gelmiş sepiyolit orjinal yapısını koruyarak rehidrate olabilirken, 500° C’den sonra rehidratasyon mümkün değildir (Nagata ve diğ., 1974).

700°C'da amorf bir geçiş fazı ve 800°C'da % 2.4 ağırlık kaybı sergileyen keskin endotermik pik, kristal suyu veya hidroksil gruplarının kaybına bağlıdır. Bunu ani olarak takip eden ekzotermik pik magnezyum silikat fazının gelişimine bağlıdır. Bu faz muhtemelen enstatit kristallenmesinin başlangıcını temsil eder ve kristalizasyon 1350°C'a kadar yavaş biçimde gelişir. Bu sıcaklığın üzerinde β -kristobalit oluşur ve bu faz 1500°C'a kadar devam eder. Sonuç olarak malzeme 1550°C'da erir (Nagata ve diğ., 1974).

2.2.6. Aktif Soğurma Merkezleri

Sepiyolit yüzeyinde üç tür aktif soğurma merkezi bulunmaktadır (Demirci ve diğ., 1995).

1. Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Sepiyolit tetrahedral tabakasındaki oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorpsiyondaki etkisi zayıf olmaktadır.
2. Kenarlarda magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri. Bunlar, soğurulan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.
3. Tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşan Si-OH grupları. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya hidroksil grubu ile bağlanarak dengelenir. Bu gruplar, lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla dizilir ve miktarları lif uzunluğu ile kristal hatalarına bağlıdır. Bu Si-OH grupları, sepiyolit dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girer ve belirli organik bileşiklerle kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

2.3. Tüketim Alanları

Aşağıda, sepiyolit mineralinin en belirgin özellikleri ve bunlara bağlı teknolojik uygulama alanlarından kısaca söz edilmektedir.

2.3.1. Absorpsiyon Özelliği

Doğal haliyle sepiyolit son derece yüksek absorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300° C'ın üzerine ısıtıldığında yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak soğurma kapasitesi azalır (Rodriguez-Reinoso ve diğ., 1981; Jimenez Lopez ve diğ., 1978). Zeolitik su, kristal yapının kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su ile hidrojen bağları oluşturur. Bu koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin kısa zincirli primer alkoller, kanalların içine önemli ölçüde girebilir ve zeolitik suyun, hatta koordinasyon suyu moleküllerinin yerini alabilir (Martin Vivaldi ve Fenoll, 1970). Daha fazla zincir uzunluğuna sahip alkoller ise, sadece dış yüzeylerdeki açık kanallarda zeolitik ve koordinasyon suyu molekülleri ile yer değiştirebilir (İrkeç ve Gençoğlu, 1996). Sepiyolit absorptif özellikleri Tablo 2.2'de görülmektedir.

Tablo 2.2 ASTM standartlarına göre granüle edilmiş sepiyolit absorban özellikleri (İrkeç ve Gençoğlu, 1996).

Granülometri, mesh	6 / 15	6 / 30	15 / 30	30 / 60
Yığın yoğunluğu (g/l)	450 - 500	450 - 570	530 - 570	550 - 600
Su absorpsiyonu (Ford testi)	80 - 90	95 - 105	105 - 115	110 - 120
Yağ absorpsiyonu (Ford testi)	65 - 70	75 - 80	80 - 90	90 - 100
SAE 10 yağ absorpsiyonu (Westinghouse testi)	60 - 65	70 - 75	75 - 85	85 - 95
SAE 20 yağ absorpsiyonu (Westinghouse testi)	55 - 60	65 - 70	70 - 80	80 - 90
Shell index (kg/cm ²)	---	3.5 - 4.0	---	---
Nem (%)	12 ± 3	12 ± 3	12 ± 3	12 ± 3

Sepiyolit, polar olmayan organik bileşikleri de absorbe edebilir. Ancak bu absorpsiyon, dış yüzey ile sınırlı olup absorbe edilen molekülün büyüklüğü ve şekline bağlıdır. Düz ve dalı zincir parafınlerin absorpsiyonu için serbest enerji ve entropi değışimleri üzerine yapılan çalışmalar bu moleküllerin dış yüzeylerdeki açık kanallara yerleştğini ortaya koymaktadır (Barrer ve diğ., 1954).

Sepiyolitteki değışebilen katyonlar montmorillonitlerde olduğı gibi, sepiyolite iyon değıştirme özelliğı sağlamaktadır. Ancak bunlardaki iyon değıştirme kapasitesi oldukça düşüktür ve şişme özellikleri yoktur. Buna rağmen, kanal yapısından dolayı, yapıdaki bütün aktif bölgeler, bulundukları çözeltideki iyon veya molekülleri adsorplayabilecek konumda bulunurlar. Böylece şişme özelliğı olmamasına rağmen hem organik molekülleri hem de diğeri iyonları adsorplama özelliğı gösterirler (Barrer ve diğ., 1954). Sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesinin yüksek oluşuna neden olan üç farklı türdeki aktif merkezler aşağıdaki gibidir:

1. Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu, minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değışim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olmaktadır.
2. Yapıda yer alan magnezyum iyonları su molekülleri ile sarılmıştır. Her bir magnezyum iyonu iki adet su molekülü ile sarılır. Infrared çalışmaları koordinasyona giren su moleküllerinin aynı özellikleri taşımadığını göstermiştir. Yani bu moleküller asimetriktir. Her molekülün bir protonu komşu yapıdaki oksijenlerle hidrojen bağı yapar.
3. Sepiyolit grubu minerallerin yapı ve morfolojisi dış yüzeylerde bulunan silika dörtyüzlülerin ekstra sayıları ile yakından ilgilidir. Si-O-Si bağlarındaki muhtemel kırılmalar sonucunda sepiyolit proton veya hidroksil gruplarını alarak

yükünü n t rleştirir. Böylece Si-OH gruplarının fazlalığı, sepiyolitlerde bu grupların bazı organik maddelerle kovalent bağ yapmalarını sağlar.

Polar olmayan organik bileşiklerin sepiyolit üzerine absorpsiyonu dış yüzeylerle açıklanmakta ve absorpsiyonun absorplanan molekülün büyüklük ve şeklinden kuvvetle etkilendiği bilinmektedir. Normal parafinlerin sıvı fazdan adsorplanma fazına geçişinde entropinin hızla düşmesi, molekülün dış yüzeylerdeki açık kanallar üzerine yerleştiği düşüncesini kuvvetlendirmektedir (Barrer ve diğ., 1954; Demirci ve diğ., 1995).

Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolit kanallarına girebilmesine karşın, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler kanallara giremez. Yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlem, mineralin absorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikroporlar yıkılır (Alvarez, 1984).

Yukarda özetlenen özgül yüzey alanı ve buna bağlı yüksek absorpsiyon özelliğinden dolayı sepiyolit başlıca kullanım alanları şunlardır:

1. Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda; evcil hayvanlar ve ahır hayvanlarının atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde (pet-litter),
2. Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,
3. Madeni esash yağlar, nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda,
4. Atık su arıtma sistemlerinde,
5. Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde,
6. Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda,
7. Deterjan ve temizlik maddelerinde.

2.3.2. Katalitik Özellik

Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duraylılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Hidrojenasyon, desülfürizasyon, denitrojenasyon, demetilizasyon, etanolden butadien ve metanolden hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proseste Co, Ni, Fe, Cu, Mo, W, Al, Mg'lu katalizörlerin taşıyıcısı olarak sepiyolit kullanılmaktadır (Alvarez, 1984).

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerine bağlıdır. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyindeki Silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asidik özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, mineralin lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla sıralanmışlardır. Sepiyolit asitle muamelesi, adsorbe katyonların uzaklaştırılması ve yüzey alanında artışa yol açar; gözenek dağılımı ve kristallik derecesini etkiler (Alvarez, 1984).

Sepiyolit katalitik uygulamaları şunlardır :

1. Olefinlerde doymuş olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonu,
2. Otomobil egzozları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre imali,
3. Etanolden butadien üretimi,
4. Metanolden hidrokarbon üretimi,
5. Sıvı yakıtların hidrojenasyonu.

2.3.3. Reolojik Özellikler

Kolloidal çözeltilere basınç uygulandığı zaman, basınca bağlı olarak akma zamanının kısalması gerekmektedir. Fakat birçok kolloidal çözeltilerin buna uymadıkları görülür. Buna göre, vizkozite bakımından çözeltiler Newtonyen sistemler ve Newtonyen olmayan sistemler olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Newtonyen sistemler, basınçla vizkoziteleri değişmeyenler, Newtonyen olamayan sistemler, basınçla vizkoziteleri değişenlerdir. Kolloid kimyanın, basınçla vizkozite değişimini inceleyen bölümüne Reoloji ismi verilmiştir (Erkut ve Tüzün, 1984). Sepiyolit reolijik özelliklerinden dolayı birçok kullanım alanı mevcuttur.

Sepiyolit, su veya diğer sıvılarla, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli (1.000 - 40.000 cps/5 rpm, Brookfield viskozimetresi) ve duraylı süspansiyonlar oluşturur. Akışkan çamurların hareketsiz durdukları zaman, akışkanlıklarını kaybedip pıhtılaşmaları ve karıştırıldıklarında tekrar eski akışkanlığına dönmeleri olayına tiksotropi denmektedir. Son vizkozite ile ilk vizkozite farkının son vizkoziteye bölünmesiyle tiksotropi indeksi bulunur.

Sepiyolit süspansiyonları tiksotropik özellik gösterdiğinden, kozmetik, yapıştırıcı ve gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı (thickener) olarak kullanılır. Sepiyolit ayrıca, diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duraylıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılır. pH = 8' e kadar faydalı özelliklerini muhafaza eder, ancak pH > 9 olduğu koşullarda peptizasyon (= elektrolit akışkanlığı) viskozitede ani bir düşüşe neden olur.

Reolojik özelliklerinden dolayı sepiyolit kullanıldığı alanlar şunlardır :

1. Tarımda toprak düzenleyicisi olarak; tohum kaplama ve gübre süspansiyonlarında, haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak (Tablo 2.3),
2. Çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özellikleri nedeniyle boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde. Tablo 2.4'de Estratil A1-100'de dörtlü amonyum tuzları ile yüzey özellikleri değiştirilmiş (modifiye edilmiş) sepiyolit vizkozite değerleri ve tiksotropi indeksi verilmiştir.
3. Yüksek elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklığa sahip derin sondajlarda çamur malzemesi olarak,

4. Bağlayıcı özelliğinden dolayı eczacılıkta katalizör taşıyıcı pelet ve tablet olarak
5. Sıvı deterjan bileşimlerinde süspansiyon malzemesi olarak (Tablo 2.5).
6. Tuğla ve seramik ürünlerde (özellikle high-tech uygulamaları bulunan honeycomb seramikler),
7. Kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı ve kauçuk sanayiilerinde dolgu maddesi olarak (Tablo 2.6),

Ayrıca besicilikte yemle karıştırıldığında verim artışı sağlandığı ve hayvanlarda amonyum dengesini kontrol ettiği belirtilmektedir (Loughbrough, 1993). Yine son zamanlarda, özellikle Japonya'da yürütülen araştırmalarla, atık sulardan biyogaz üretiminde metanojenik bakteri taşıyıcısı ya da biyoreaktör olarak kullanımı geliştirilmiştir. Lifsi yapıda olması, buna karşılık kanserojen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması, asbest yerine kullanılmasını da gündeme getirmiştir.

Tablo 2.3 Haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanılan sepiyolit in sıcaklığa bağlı ayrışma süreleri (Alvarez, 1984).

Adı	Sıcaklık, °C	1/2 ayrışma süresi, gün
Sepiyolit + % 25 Endrin	25	1774
	40	268
	60	30
	80	4
Sepiyolit + % 25 Malathion	50	70
	70	20.2 saat
	90	160 dak.

Tablo 2.4 İşlenmiş sepiyolitın viskozite ve tiksotropi indeksi değerleri (Alvarez, 1984).

Modifiye Sepiyolit, %	Brookfield, rpm	Brookfield Vizkozitesi, rpm	Tiksotropi İndeksi, 2.5 rpm/20 rpm
0.5	2.5 20	1.600 1.300	1.23
1.0	2.5 20	2.400 1.525	1.57
2.0	2.5 20	9.400 3.275	2.87
3.0	2.5 20	16.000 5.450	2.94

Tablo 2.5 Deterjan sanayiinde kullanılan sepiyolitın özellikleri (Alvarez, 1984).

	Suni olarak kirletilmiş su, hücre/ml	15° C'de 2 saat % 2 sepiyolit ile muamele edilmiş su, hücre/ml	Kirliliğin Azalma Oranı, %
Toplam mezofil aerobik bakteri	656.000	193.000	70.58
Sporüle mezofil aerobik bakteri	280	40	85.71
Mantar	134	67	49.81
Enterobakteriler	1.100.000	93.000	91.54
Pseudomona	4.600.000	930.000	79.78
Streptokok	4.300	1.500	65.12
Kükürt bakterileri Clostridium spores	9.500	2.500	73.63
E. koli	268.000	11.000	95.90
Micrococcus	495.000	105.000	78.78
B. Cereus	600.000	---	100.00

Tablo 2.6 Kauçuk Sanayinde Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Sepiyolitinin Özellikleri (Alvarez, 1984).

SMR 5 CV	100
SEPIYOLİT	61
CIRCOSOL 4240	2
TEA	6
ÇİNKO OKSİT	5
STEARİK OKSİT	1
SANTOWHITE 54	1
KÜKÜRT	2.5
MBTS	1.5
DPG	0.8
MOONEY (121° C de)	
minimum vizkozite	46
RHEOMETER (140° C)	
T ₂ - dakika	2'0"
T ₉₀ - dakika	11'
T _{max} Lbxinch	52'
1 Lbxinch	42'
FİZİKSEL-MEKANİK ÖZELLİKLER	
Sertlik (shore A)	78
Esneklik (%)	57
Sıkıştırma noktası (22 s/70° C)	46
Düzgün yırtılma (kg/mm)	1.8
Gerilme dayanımı (Mpa)	21.6
Çekme dayanımı (%)	420
100 % modülü (Mpa)	7.6
300 % modülü (Mpa)	17.0
YAŞLANDIRMA	
Yaşlandırılmış Gerilme (5 gün/85° C)	90
" " (10 gün/85° C)	76

2.3.4. Tüketim Miktar ve Değerleri

Sepiyolit ve atapulgit'in absorban kil endüstrisinde en büyük tüketim alanı cat-litter (kedi kumu) olarak kullanımıdır. Halen bu alandaki Avrupa pazarı 1 milyon ton civarında olup, bunun içinde ağır killer olarak tanımlanan ağartma toprağı (fuller's earth) ve bentonit; hafif killer olarak adlandırılan sepiyolit ve atapulgit ile diyatomit, silisli mineraller ve talaş ya da sentetik malzemeler bulunmaktadır. Bu pazar, her yıl istikrarlı bir biçimde büyümektedir. Bu alandaki pazar payları Tablo 2.7'de sunulmuştur.

Tablo 2.7 1992 Avrupa kedi kumu (cat-litter) tüketim pazarı (1000 ton), (O'driscoll, 1992).

Ülke	Hafif Malzemeler	Ağır Killer	Toplam
Almanya	160	70	230
Fransa	200	5	205
İngiltere	80	70	150
Hollanda	95	5	100
İtalya	75	10	85
Belçika	38	2	40
İsviçre	25	5	30
İsveç	10	15	25
İspanya	25	0	25
Avusturya	20	4	24
Danimarka	15	2	17
Finlandiya	5	5	10
Norveç	3	1	4
Portekiz	2	1	3
Toplam	753	195	948

Tablo 2.8’de ise, Avrupa ülkelerine ithalat yoluyla sağlanmış olan cat-litter malzemelerinin ülkelere göre dağılımı görülmektedir.

Hayvan besiciliği alanında ise, Avrupa’da yıllık 120.000 ton sepiyolit tüketimi söz konusudur. Bu alandaki toplam kil tüketimi ise 300.000 tondur. Katı yemlerde bağlayıcı ve sıvı yemlerde çözelti yapıcı olarak kullanılmaktadır. Sindirim sisteminde jel yapıcı özelliği nedeniyle daha uzun süre kalması nedeniyle, yararlı maddelerin emilmesi daha fazla oranda gerçekleşmektedir (İrkeç ve Gençoğlu, 1996).

Tablo 2.8 1991 yılı Avrupa kedi kumu (cat-litter) malzemesi ithalatı (ton), (O’driscoll, 1992).

İthalatçı ülke	İspanya-Sepiolit	İspanya-Hafif killer	Danimarka moler	Senegal-Atapulgit	İngiltere Fuller’s earth
Bel.-Lüks.	314.784	---	9.826	---	---
Finlandiya	---	---	---	---	3.719
Fransa	201.422	23.096	2.161	50.581	---
Almanya	105.298	---	23.270	---	9.032
İtalya	53.813	30.082	---	5.500	---
Hollanda	13.345	---	14.707	---	---
İsveç	---	---	---	---	3.354
İsviçre	---	---	6.032	---	---
İngiltere	64.321	17.179	21.233	---	---
Toplam Tonaj	773.324	78.331	84.988	58.126	27.794
Toplam Değer (\$)	70.7 m	10.7 m	17.1 m	4.2 m	4.5 m

2.4. Türkiye’de Durum

2.4.1. Ürünün Türkiye’de Bulunuş Şekilleri

Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilen sepiyolit oluşumları, Eskişehir yöresinde yoğunlaşmaktadır. Lületaş tip sepiyolit yatakları, Eskişehir-Margı, Sarısu, Sepetçi, Gökçeoğlu, Başören, Türkmentokat ve Nemli yörelerinde ikiyüz yıldan beri işletilmektedir. Konya-Yunak yöresinde bulunan lületaş oluşumları ise henüz işletilmemektedir.

Sedimanter tip sepiyolit oluşumları, lületaş tip sepiyolit oluşumlarından oldukça farklıdır. Eskişehir-Sivrihisar güneyi Yukarı Sakarya Neojen alanında Pliyosen çökellerinin evaporitik dönemlerine ait birimleri içerisinde, çok değişik boyutlarda mercekler şeklinde bulunur.

Saf ve safa yakın, organik maddece zengin kahverengi sepiyolitler bataklık ortamında Mg’ca zengin sulardan itibaren kimyasal çökelim yoluyla otijenik olarak oluşmuşlardır. Ayrıca organik madde içermeyen, bej-koyu bej renkli safa yakın sepiyolitler küçük playa göllerinde çökelmişlerdir. Bunlar oldukça nadir rastlanan oluşumlardır. Beyaz renkli, masif, çok değişken oranlarda dolomit içeren dolomitli sepiyolitler ve sepiyolitli dolomitler ise çok daha geniş ve devamlı, Mg’ca zengin alkali ve dolomit göllerinin ürünleridir. Bunlar kalın ve devamlı mercekler şeklindedir ve pet-litter olarak kullanıma uygundur.

Mihalıççık-Koyunağlı yöresinde ise volkanik aktivitenin etkisi ile ortama sağlanan sodyumdan dolayı fay kaynakları civarında, yer yer kalınlık veren mercekler halinde loughlinite (Na-sepiyolit) oluşumlarına rastlanmaktadır. Yine bu bölgede, havzaya Al getiriminin fazla olmasına bağlı olarak genelde paligorskit konsantrasyonu, Yukarı Sakarya havzasına göre artmaktadır (İrkeç ve Gençoğlu, 1996).

2.4.2. Rezervler

Ülkemizde sedimanter sepiyolit yataklarının aranması ve değerlendirilmesine ilişkin çalışmalar, MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1990 yılında başlatılmış ve İç Anadolu Neojen Havzasının Yukarı Sakarya Kesiminde (Eskişehir-Sivrihisar güneyi) jeolojik etütler, havza etütleri bazında hemen hemen tamamlanmıştır. Sedimanter sepiyolit oluşumları karbonat istifleri içinde yer almakta ve cevher kalitesi, sedimantasyon şartlarına bağlı olarak değişimler göstermektedir. Sepiyolitli dolomitler ile saf sepiyolit oluşumları arasında keskin veya geçişler gösteren cevherleşme, Türktaciri, İlyaspaşa, Tatar (Yenidoğan) Kurtseyh ve Oğlakçı köyleri civarlarında ekonomik zenginleşmeler şeklindedir. Çalışmalarda 1., 2. ve 3. kalite sepiyolit ayırımları gerçekleştirilmiş olup bu sınıfların sepiyolit minerali içerikleri sırasıyla (% olarak) >90, 70-89 ve 50-69 arasındadır. Bunların dışında, sepiyolit içeriği % 50'nin altında olan ve dokusal özellikleri itibariyle pet-litter malzemesi olarak kullanılabileceği saptanan oluşumlar tespit edilmiştir. % 50 nin üzerinde sepiyolitli cevher rezervi, görünür rezerv bazında 1,5 milyon ton civarındadır. Pet-litter rezervi ise birkaç milyon ton mertebesindedir.

2.4.3. Üretim

Ülkemizde lületaşı ve sedimanter sepiyolit üretimi özel sektör tarafından gerçekleştirilmektedir. Sivrihisar güneyi Neojen Havzasında sedimanter sepiyolit üretimi, İlyaspaşa ve Yenidoğan (Tatar) köyleri civarındaki ocaklarda zaman zaman yürütülmektedir. Ayrıca Günyüzü-Kayakent civarında sepiyolitli dolomit üretimi yapılmaktadır. İlyaspaşa ve Yenidoğan ocaklarında kazma ve kepçe ile üretilen kahverengi sepiyolit, % 40 civarında rutubet içerikli olup güneşte kurutma ile bu rakam % 22'ye düşürülmektedir. Daha sonra taşınarak öğütme tesisine getirilen sepiyolit granüle edilir ve tekrar 700° C civarında kurutularak nem içeriği % 10 düzeyine indirilir. Ürün sınıflandırılarak 1-1.2 tonluk big-bag'ler içinde ambalajlanıp yurtdışına ihraç edilmektedir. Cat-litter amaçlı üretim ise genel olarak yığın (dökme) şeklinde gönderilmektedir.

2.4.4. Tüketim

Sanayi sepiyoliti olarak da adlandırılan sedimanter tipi sepiyolitın yurtiçi tüketimi henüz olmamakla birlikte pet-litter kullanımı için yurt içi piyasa oluşmaya başlamıştır. Bu piyasada önemli bir yer tutacağı muhakkaktır. Ayrıca endüstriyel baca gazlarının absorpsiyonu ve petrokimya sanayiinde atık tutulması gibi proseslerin deneysel uygulamalarında da başarılı sonuçlar vermiştir. Avrupa Topluluğuna girme çalışmalarının yürütüldüğü bugünlerde, otomotiv endüstrisine yönelik olarak, çevre problemleri nedeniyle katalitik ekzost kullanımının bir zorunluluk olarak ortaya çıkacağı düşünüldüğünde, bu uygulama için sepiyolitten mamul kordiyerit seramik kullanımının gerekeceği açıktır. Bu konuda MTA- GIRIN (Japon Araştırma Enstitüsü) arasında yürütülen ve 1993 yılında tamamlanan bir ortak araştırma projesinde olumlu sonuç alınmıştır (Erendil ve Kosaka, 1993).

Türkiye’de bugün için atapulgit üretimi ve tüketimi yoktur. Fakat İç Anadolu Neojen Havzasının Yukarı Sakarya kesimi ile Çankırı kuzeyi Çerkeş-Kurşunlu havzasında mineralojik bazda bazı oluşumlar mevcuttur (İrkeç ve Gençoğlu, 1996).

2.4.5. Dış Ticaret

Sedimanter sepiyolit konusunda bir miktar ihracat yapılmaktadır. Japon Toyota Tsusho Corp’un ortak olduğu Turan Madencilik tarafından İlyaspaşa’daki ocaktan üretilen kahverengi sepiyolit, yıllık 3-4 bin ton mertebesinde Japonya’ya ihraç edilmekte ve TOYOTA otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır. Başlıca kullanımı korozyona dayanıklı otomobil boyası üretimi ile otomobil iç döşemelerindeki kullanımıdır. Toyota Central Research Laboratory’de Türk sepiyoliti üzerine çok ayrıntılı araştırmalar yürütülmüş ve halen de yürütülmekte olup yeni bulunan uygulama alanları arasında katalitik ekzost filtreleri, çeşitli özel kağıtlar, biyoreaktörler vb. sayılabilir. % 3 civarında organik madde içeren sepiyolitler ise, jel yapıcı, sondaj çamuru maddesi ve

gübre katkısı olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca şirket, İtalya'da Laviosa Chimica Mineraria firmasına % 97 saflıkta sepiyolit temin etmiş ve bir İngiliz firması ile lisans anlaşması yaparak 1993 yılında 8.000 ton civarında cat-litter malzemesi ihraç etmiştir.

Yenidoğan sepiyolit sahasında ise, 1993 yılında yaklaşık 10 bin ton civarında kahverengi ve beyaz sepiyolit üretimi yapıldığı belirtilmiştir. Bunun bir bölümünün petrol sondajlarında kullanılmak üzere katkı malzemesi olarak, bir bölümünün de cat-litter amaçlı ihraç edildiği belirtilmektedir.

Kahverengi sepiyolit ocak teslim fiyatı 65-70 \$ civarındadır. Beyaz renkli cat-litter sepiyolitinin fiyatı ise, 52 dolar (FOB Mudanya) mertebesinde. Dış ticaret AT ülkeleri ve ABD ile yapılmaktadır. İthalatta AT ve EFTA ülkeleri için Gümrük Vergisi oranı % 0.5, diğer ülkeler için % 1 ve fona ödenecek ABD doları karşılığı ise CIF bedelin % 10'u kadardır.

Lületaşı, sedimanter sepiyolit ve atapulgit konusunda ithalat söz konusu değildir.

2.5. Dünyada Durum

Sepiyolit konusunda faaliyet gösteren şirketler sınırlı olduğundan, bu bölümde alt başlıklar ayrılmadan şirket bazında bilgi verilmiştir.

İSPANYA : ABD, Çin ve Türkiye'deki az miktarda üretim dışında, İspanya dünyanın en büyük sepiyolit üreticisidir. 1993 yılında 544.651 ton sepiyolit ve 45.000 ton atapulgit üretimi yapmıştır. Bundan sonraki yıllarda da aynı düzeydeki üretimi korumuştur (Mineral Yearbook, 1990). Bu alanda tekel durumundadır. Faaliyet gösteren firmaların üretim kapasitelerinin bugün 1 milyon tonun üzerinde olduğu tahmin edilmekte, üretimin % 90'ı ise ihraç edilmektedir. Önde gelen firmalar şunlardır:

TOLSA SA : Ülkenin değişik yörelerinde sepiyolit ve atapulgut üretimi konusunda faaliyet gösteren en büyük kuruluştur. Madrid-Vicalvaro-Vallecas ve Toledo-Yuncillos'da sepiyolit yataklarına sahiptir. Caceres'de Torrejon el Rubio'da atapulgut, Sevilla-Lebrija'da diğer killeriyle karışık sepiyolit ve atapulgut de üretmektedir. Yine Tolsa'nın yan kuruluşu olan Turberas del Buyo y del Gistral SA Lugo'da Vivero yakınlarında turba üretmektedir.

Ülkenin en önemli ocakları olan Vallecas sepiyolitinin özellikleri Tablo 2.9'da görülmektedir.

Tablo 2.9 Vallecas sepiyolitinin özellikleri (Alvarez, 1984).

MİNERALOJİ	ÖZELLİK
Sepiyolit (> % 95), Smektit, illit, paligorskit, kalsit, dolomit, kuvars, kristobalit, feldispat	Porozite : % 17 Tane boyu : 8000x250x40 Å Özgül ağırlık : 2.2 kg/cm ³ Shell index : 2.7 kg/cm ³ Su absorpsiyonu (Ford) : % 110-130 Özgül yüzey alanı : 350 m ² /g Katyon değişim kapasitesi: 26 meq/100 g

Vicalvaro ve Yuncillos yataklarından 550.000 ton/yıl üretim yapan şirket, ham ürünü Madrid'deki 500.000 ton/yıl kapasiteli tesislerinde işleyerek 360.000 ton/yıl nihai ürün üretimi gerçekleştirmektedir. Bu işletme Tolsa'nın toplam kil üretiminin % 75'ini sağlamaktadır. Ürün % 4 turba (organik madde) içermektedir. Şirketin Toledo tesisi ise 1985 yılında kapanmıştır. Burada sepiyolit granülleri üretimine ait akım şeması basitçe şu şekildedir: Üretilen kil maden sahasında güneş altında kurutulur ve % 45 civarındaki orijinal nem içeriği % 32'ye kadar düşürülür. Daha sonra taşınarak öğütme tesisine getirilen malzeme granüle edilir ve tekrar 700° C civarında kurutularak nem içeriği % 12 düzeyine indirilir. Ürün daha sonra sınıflandırılarak paketlenir. Sınıflama ASTM standartlarına göre şu şekildedir :

4/7 mesh	katalizör taşıyıcısı
6/30 mesh	pet-litter ve yer absorbanı
30/60 mesh	haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı
60/100 mesh	yağ filtreleri
120 mesh	ağartma toprağı
30/60 mesh	yeni dolgu kili

Tolsa'nın endüstriyel uygulamaya yönelik 45 ayrı ürünü vardır. Tolsa'nın ürettiğı sepiyolit in % 70'i pet-litter olarak Avrupa'da tüketilmektedir. Yaklaşık 850 bin tonluk Avrupa sepiyolit esaslı pet-litter ticaret hacminin % 40'ı Tolsa'nın elindedir.

Tolsa hayvan yemi sektöründe de aktiftir. Bu sektörde 80.000 ton/yıllık, başlıca sepiyolitten oluşan satışı vardır. Şirket, hayvan ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanılan hammadde ile de ilgilenmektedir.

Tolsa'nın bir yan kuruluşu olan HEFRAN SA tarafından Sevilla-Lebrija'da daha düşük saflıkta sepiyolit üretilmektedir. Bu yatağın kil içeriğinin % 10-30'u sepiyolittir. Burada seçimli madencilik uygulanmaktadır. Sepiyolit diğer bileşenlerden ayırt edilmemektedir. Hefran yılda 145.000 ton ham cevher üretimi yapmaktadır. Bu ham cevher, 9 km mesafedeki işleme tesislerinde güneşte kurutularak stoklanır. 110.000 ton/yıl kapasiteli bu tesisinde Hefran yılda 90.000 ton sepiyolit üretmektedir. Tesiste cevher üç kademeli öğütme ve iki aşamalı sınıflandırmaya tabi tutulur. 8 mm üzerindeki materyal tekrar işleme sokulurken, sınıflama dışı ince taneli fraksiyon ise silolarda depolanarak maden ocaklarında dolgu malzemesi olarak kullanılır. 60 - 8 mm arası fraksiyon daha sonra 150°C ve 220°C da iki aşamalı kurutma ile nem içeriğı % 3'e kadar düşürölür. Üretimin % 80'i pet-litter kalitesindedir. Önemli bir kısmı İtalya, Fransa ve Portekiz'e ihraç edilmektedir.

Tolsa'nın bir diğ er yan kuruluşu MITOSA, Torrejon'daki yataklardan 35.000 ton atapulgit üretimi yapmaktadır. 200 mesh'in altında     t len atapulgit, hayvan yemi ve tuzlu su sondaj küllerini aktive etmekte kullanılmaktadır.

SEPIOLSA: 1985 yılında kurulan bu şirket, Madrid-Toledo havzasında sepiyolit işletmektedir. şirket, Minerales y Productos Derivados SA'nın bir yan kuruluşudur. Guadalajara'daki 130.000 ton/yıl kapasiteli tesisi besleyecek 200.000 ton/yıl üretim yapmaktadır. şirket 4 ile -400 mesh arası ürünler üretmektedir. Bunlar :

4/30 mesh	pet-litter ve yağ absorpsiyonu
15/30 ve 30/60 mesh	haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı, yağ absorpsiyonu
60/100 mesh	hayvan yeminde bağlayıcı olarak
-100 mesh	hayvan yeminde vitamin düzenleyici olarak
-200, -400 mesh	ağartma toprağı, yağ filtrasyonu ve sondaj �amuru

Genel olarak, Sepiolsa'nın üretiminin % 70'i pet-litter malzemesi olarak batı Avrupa'ya ihraç edilmektedir.

MYTA: Bu şirket (Minerie y Tecnologia de Argilles) 1987 yılında kurulmuş olup Angel Luengo Grubuna bağlıdır. Zaragoza-Orera'da sepiyolit ocağı ve işleme tesisine sahip olan firma, 1989 yılında Sepco SA'nın Maderuelo'daki atapulgit madenini de satın almış ve işleme tesisini 1990 yılında modernleştirerek 1991'de üretime başlamıştır. Sepiyolit ve atapulgit üretimi yaz mevsiminde yapılarak cevher güneşte kurutulur. Farklı boyutlarda     t l r ve elenir. Toz fraksiyonu üç aşamalı aspiratör sistemi ile uzaklaştırılır. Kapasite 170.000 ton/yıldır. 1989 yılında 55.000 ton olan satışlar 1990 yılında 75.000 tona ulaşmıştır. 1991 yılında ise 100.000 ton civarında gerçekleşmiştir. şirket ürünlerini pet-litter pazarına sunmakla birlikte, diğ er uygulamalar için de satış yapmaktadır. Satışın % 75'i AT ülkelerine, % 10'u da diğ er ülkelere yapılmaktadır.

VOLCAN VE BENESA: Minas Vocan SA, Almeria'daki yataklardan 25.000 ton/yıl atapulgit üretmekte, Benesa ise Madrid havzasından sepiyolit ve Almeria'da atapulgit üretmektedir. Sepiyolit üretimi 60.000 ton/yıl, atapulgit üretimi ise 5.000 ton/yıldır. Üretimin % 75'i AT ülkelerinde, çoğunluğu pet-litter kullanımına sunulmaktadır.

MIPSA: Minas de Pareja SA (Mipsa) şirketi, 120.000 ton/yıl kapasiteli tesislerinde sepiyolit ve atapulgit üretmektedir. 1991 yılı üretimleri 100.000 ton olmuştur. Bu ürünün hemen hemen tamamı pet-litter olarak ihraç edilmiştir.

Madrid yakınlarında Bentonitos y Sepiolitas SA (Byssa) adında sepiyolit üreten diğer bir şirket daha vardır.

AMERİKA BİRLEŞİK DEVLETLERİ: Bu ülkedeki tek sepiyolit üreticisi FLORIDIN Corp. olup 1989 yılında Industrail Mineral Ventures'ın işletmelerini satın almıştır. Tesisleri, Nevada/Kaliforniya sınırı üzerinde, Las Vegas'ın 100 mil kuzeybatısında bulunmaktadır. Sepiyolit oluşumları, saponit tabakaları arasında yer almaktadır. Şirketin üretim kapasitesi 40.000 ton/yıl olup bunun % 80 i sepiyolit ve % 20'si saponittir. Esas tüketim alanı sıvı gübreler ve sıvı hayvan yemleri için süspansiyon oluşturuıcı malzeme olarak kullanımındır. Uzak doğu ve Japonya'ya bir miktar ihracat yapılmaktadır.

2.6. Çevre Sorunları

Lületaş ve sepiyolit madenciliği, çevreye etkisi fazla olan işletmeler değildir.

Cevher, üretim sonrası zenginleştirme veya kimyasal muamele gibi bir işleme girmemekte, genel olarak ocaktan çıktığı şekli ile mamul hale getirilmekte ya da pazarlanmaktadır. Çevre ile ilgili tek sorun, işletme pasalarının stoklanması ve açık ocak yerlerinin restorasyonu konusundadır. Bu da planlı üretim ve işletme sonrası restorasyon çalışması ile aşılabılır.

2.7. Sepiyolitin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Lifsi sepiyolit insan sağlığı yönünden olumsuz etkileri ve özellikle de kanserojen etkisi göz önünde tutularak Tolsa tarafından sepiyolit konusunda epidemiyolojik çalışmalar, deney hayvanları üzerinde testler ve in-vitro testleri yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları, Industrial Minerals-Nisan 1994 sayısında Santaren ve Alvarez (1994) tarafından özetlenmiştir. Çalışmalar sonucunda, sepiyolit kanserojen etkisinin oluşum şekli ile yakından ilişkili olduğu, sedimanter oluşumlu sepiyolitlerin genel olarak kanserojen olmadığı, buna karşılık hidrotermal kökenli oluşumların kanserojen etki yarattığı saptanmıştır. Japon Çalışma Bakanlığı-Endüstriyel Hijyen Milli Enstitüsünden Kohyama ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, İspanya ve Türkiye'den sedimanter sepiyolit örnekleri ile Çin'den sedimanter olmayan sepiyolit örnekleri üzerinde biyolojik aktivitelerine yönelik bulgular elde edilmiştir. Çin sepiyoliti, diğerlerine göre daha yüksek kristallik derecesine sahip olup kristaller çok daha uzundur. In-vitro çalışmaları, İspanyol ve Türk sepiyolitlerinin düşük sitotoksik ve genotoksik etkisine rağmen Çin sepiyolitinin bu etkilerinin çok kuvvetli olduğunu ortaya koymuştur. In-vivo çalışmalarında, Çin sepiyoliti ve Türk sepiyoliti denenmiş olup, Çin sepiyoliti farelerin plevral boşluklarında malin mezotelyomlar oluşturmuştur. Öte yandan Türk sepiyoliti, zayıf fibrojenik etki göstermekte ve mezotelyoma oluşumuna neden olmamaktadır.

Sepiyolitlerin ve diğer lifli materyallerin kanserojen etkisi, lif boyu ve çapı ile ilintilidir. Özellikle lif boyu uzadıkça kanserojen etki artmaktadır. Mineralojik açıdan, sedimanter sepiyolitler, genellikle 2-10 μm arasında lif boyuna sahip olmasına karşılık, hidrotermal ve diğer oluşumlu sepiyolitler, 20 μm 'ye kadar çıkabilen liflerden teşekkül etmektedir. Sedimanter sepiyolitler, Türkiye, İspanya, ABD'de ekonomik yataklar sunmakta, diğer oluşum türlerine ise Finlandiya, Çin, Japonya, Kore ve Güney Afrika'da rastlanmaktadır.

Sedimanter sepiyolitlerin oluşumu sırasında sedimanter ortamda çok daha yüksek sayıda kristal çekirdeği teşekkül ettiğinden, agregasyon daha kolay gerçekleşmekte ve sonuçta daha düzlemsel partiküller meydana gelmektedir. Bunlar, daha düşük kristalinite ve kristal defektleri göstermektedir.

Sonuç olarak, sedimanter kökenli sepiyolitlerin kanserojen etkisi olmamasına karşın, diğer oluşum türlerine sahip uzun lifli sepiyolitler kanserojen etkilidir. MTA Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen Sepiyolit Projesi kapsamında yapılan SEM ve TEM çalışmalarında Türk sepiyolitlerinin (Eskişehir-Sivrihisar ve Ankara-Polatlı yöreleri, Türktaciri, Kurtşeyh, Oğlakçı sepiyolit oluşumları) lif boyu 2-5 μm arasında olduğu ve dolayısıyla kanserojen olmadıkları sonucuna varılması mümkündür.



3. ADSORPSİYON MEKANİZMALARI

3.1. Adsorpsiyonun Tanımı ve Çeşitleri

Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimine *adsorpsiyon* denir. Konsantrasyonun artışı halinde buna *pozitif adsorpsiyon*, azalışı halinde de *negatif adsorpsiyon* denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme *adsorplanmış madde*, adsorplayan maddeye de *adsorban* ya da *adsorplayıcı madde* adı verilir. Sıvıların, yüzeydeki mikroskopik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına *kılcal adsorpsiyon* denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde *yüzey doymuştur* denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon *monomoleküllerdir* (yüzeyin tek tabaka halinde kaplanmış olması). Belirli bir adsorpsiyondan sonra, adsorplanan madde etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır.

Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelir. Adsorpsiyon ile *absorpsiyon* olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında, sorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır. Örneğin suyun bir sünger tarafından, su buharının kalsiyum klorür tarafından soğurulması absorpsiyon olayıdır. Absorpsiyonda madde cismin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise ara yüzeyde bir birikme oluşmaktadır.

Adsorpsiyonun tipi, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon (veya aktive edilmiş adsorpsiyon) olarak ikiye ayrılır.

Van der Waals ve Coulomb kuvvetleri ile gerçekleşen adsorpsiyona *fiziksel adsorpsiyon* denir. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi iki yönlü olup (tersinir), proses çok çabuktur. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı mertebesinde ve adsorplanmış mol başına 10 kilokaloriden daha azdır. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında da olabilir.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. *Elektrostatik adsorpsiyonda* etkileşimin karşılıklı olarak dipol veya elektriksel yüklü taneciklerin yaklaşmasıyla meydana geldiği kabul edilmektedir. Adsorpsiyondaki etkileşim nötr haldeki moleküllerin birbirlerine yaklaşmasıyla oluşan tip ise, *disperse adsorpsiyon* olarak nitelendirilmektedir. Elektrostatik adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler adsorban yüzeyinde kümelerin veya adacıkların oluşumunu meydana getirmektedir. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir (Berkem ve Baykut, 1980; Erkut ve Tüzün, 1984). Bu tip adsorpsiyon tersinir değildir ve reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20-100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tesbit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monomoleküler) olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip *aktif merkez* denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Berkem ve Baykut, 1980). Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ile adsorplanan madde arasındaki bağlantının, tuz veya şalat türü komplekslerden meydana geldiği belirlenmiştir (Sabah, 1998; Schubert, 1986; Erdik ve Sarıkaya, 1984).

Genellikle adsorpsiyon olayı sıcaklığa bağı olarak değişebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından, Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerle meydana gelir (Berkem ve Baykut, 1980; Erkut ve Tüzün, 1984).

Adsorpsiyon sistemlerinde, adsorplanmanın yanı sıra iyonların pH'ya bağı hidrolize uğrayarak çökmeleri sıkça rastlanmaktadır. Çökelme reaksiyonlarının gerçekleştiği bu sistemlerde adsorpsiyon ile çökelmenin ifadesi aşağıdaki gibi yapılmaktadır.

$$\text{Adsorpsiyon} = \text{Abstraksiyon} - \text{Çökelme}$$

Bu nedenle adsorpsiyon izotermelerinde, iyonların çökelme ihtimali de göz önünde bulundurularak abstraksiyon izotermeleri oluşturulması gerekir.

3.2. Adsorpsiyon İzotermeleri

Birçok etkenlere bağı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya *adsorpsiyon izotermi* adı verilir. İzotermeler adsorpsiyonu incelemek için en uygun gösterimlerdir. Genellikle adsorban ile adsorbat arasında kuvvetli bir afinitenin bulunduğu monomoleküler tabaka adsorpsiyonu Langmuir izotermiyle, basit fiziksel adsorpsiyon ise Freundlich izotermiyle ifade edilir (Apak ve diğ., 1991).

Adsorpsiyon tipleri o kadar değişiktir ki aynı zamanda hepsine uyabilen bir denklem uzun zaman bulunamamıştır. Adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu değişimi arasında yakın ilgi olduğuna dayanarak, Freundlich pek çok deneylerle doğruluğunu kanıtladığı

$$a = A C^{1/n} \quad (3.1)$$

denklemini elde etmiştir. Bu eşitliğe *Freundlich izotermi* denilmektedir. Bu bağıntı düşük konsantrasyonlu sıvı sistemlere uygulanmaktadır. Burada $a = x/m$; bir gram adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, C ; çözünmüş maddenin denge konsantrasyonu, A ve $1/n$; sabit değerlerdir.

Bir adsorpsiyon deneyinin Freundlich denklemine uyarlılığını göstermek için bu denklemin logaritmik şekilde yazılması gerekmektedir:

$$\log a = \log A + \frac{1}{n} \log C \quad (3.2)$$

Deney sonucunda $\log a$ ile $\log C$ arasında çizilen grafiğin bir doğru vermesi, adsorpsiyonun Freundlich denklemine uyarlılığını gösterir. Sözü geçen doğrunun eğim ve ordinatı kestiği noktadan ile A ve $1/n$ değerleri bulunur.

Daha sonra Langmuir, moleküllerin kinetiğine dayanarak yeni bir adsorplanma teorisi geliştirmiştir. Langmuir, atom veya moleküllerin, adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulduğunu ve oluşan filmin monomoleküler olduğunu kabul ederek *Langmuir izotermi* denilen bağıntıyı bulmuştur. Sıvılara uygulanan izoterm şu şekildedir:

$$y = \frac{aC}{1+bC} \quad (3.3)$$

Burada,

$y = x/m$ bir gram adsorban tarafından adsorplanan gram miktarı,
 a ve b sabitler,
 C denge konsantrasyonudur.

(3.3) denklemi lineer biçimde yazıldığı zaman, (3.4) denklemi elde edilmektedir.

$$\frac{C}{y} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a} \right) C \quad (3.4)$$

Absise C , ordinata da C/y değerleri konularak çizilen grafiğin bir doğru sergilemesi, adsorplanmanın Langmuir denklemine uyumluluğunu göstermektedir. Doğrunun eğimi b/a ' yı, ordinatı kestiği nokta ise $1/a$ ' yı verir. Ancak Langmuir adsorpsiyon izotermi birinci tip ve monomoleküler adsorplanmaya uymaktadır. Bunun dışında çok moleküllü (multimoleküler) adsorpsiyon izoterm tipleri de vardır.

Brunauer, Emmett, Teller ise, birden fazla molekül tabakalı adsorplamalara da uygulanabilen bir denklem geliştirmişlerdir. Bunlar birinci tabakanın dışındaki diğer tabakaların adsorpsiyon ısılarının adsorplanan sıvının kondansasyon ısısına eşit olduğunu kabul ederek,

$$\frac{C}{a(C_0 - C)} = \frac{1}{ah} + \frac{(h-1)C}{ahC_0} \quad (3.5)$$

denklemini elde etmişlerdir. Burada,

$$h = e^{-\frac{E_A - E_L}{RT}} \quad (3.5a)$$

a : C denge konsantrasyonunda adsorplanan madde miktarı

$\acute{a}$: X_m tek tabakadaki adsorplanmış madde miktarı

C : denge konsantrasyonu

C_o : doymuş çözeltinin konsantrasyonu

E_A : birinci tabakanın adsorplanma ısısı

E_L : çözünmüş maddenin kristallenme ısısı

Adsorpsiyon verileri BET denkleminde uyduğu takdirde, $\frac{C}{a(C_o - C)}$ ile $\frac{C}{C_o}$

arasında elde edilen doğrunun eğiminden faydalanarak tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon ısını hesaplamak mümkündür. (3.5) denkleminde kısaca *BET izotermi* denilmektedir (Berkem ve Baykut, 1980).

Sıvıların veya gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait 5 genel izoterm tipi gözlenmiştir. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, absise adsorplanan maddenin T sıcaklığındaki C denge konsantrasyonunu, ordinata da adsorplanan madde miktarı (a) konularak çeşitli sistemler elde edilmiştir. Bu beş tip izotermde I. tipe kimyasal adsorpsiyonda rastlanırken, fiziksel adsorpsiyonda her beş tipe rastlamak mümkündür.

I. tip izoterm Langmuir izotermine uymaktadır; örnek olarak, oksijenin veya azotun bazı aktif kömür veya silis jeli üzerindeki adsorpsiyonu gösterilmektedir.

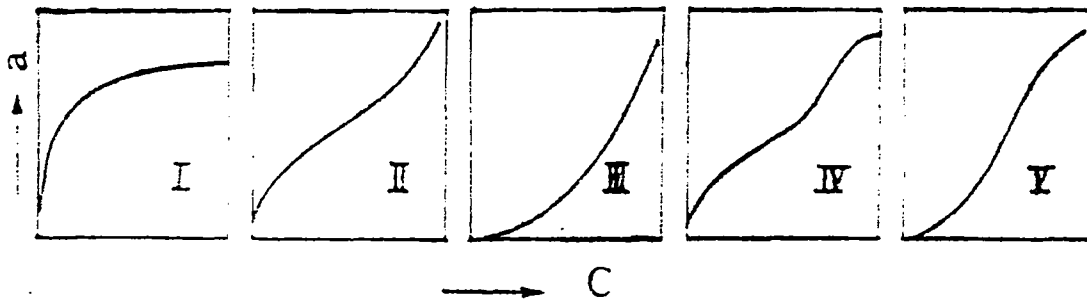
II. eğri, S biçimindedir; 200 Å'dan büyük çaptaki gözenekli katılarla yapılan adsorpsiyonda elde edilir. Bu tipe örnek olarak, azotun makro gözenekli silis jeline adsorpsiyonu gösterilmektedir.

III. tip daha seyrektr. 790° C'de bromun silis jeli ve suyun grafit üzerine adsorpsiyonları örnek verilebilmektedir.

IV. tip eğri, II. tip eğriye benzer, fakat ordinat eksenine asimptot yerine bir düzlük görülür. Azotun bir çok sentetik silis jelleri üzerine ve benzenin 50° C'de Fe₂O₃ jeli üzerine adsorpsiyonu örnek olarak verilmektedir.

V. tip eğri, III. tipe benzer, yalnız asimptot yerine bir plato vardır. Örnek olarak su buharının kömür üzerine adsorpsiyonu verilebilir (Erkut ve Tüzün, 1984).

Bu izotermlden II. ve IV. tip eğriler BET izotermine uymaktadır.



Şekil 3.1 Değişik deneylerden elde edilmiş adsorpsiyon izoterm tipleri.

3.3. Katı/sıvı Arayüzeyinde Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kriterleri

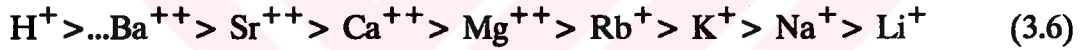
Katı/sıvı arayüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler, sulu çözeltilerin, adsorbatın ve adsorban yüzeyinin özellikleri tarafından belirlenmektedir. Atom, iyon, radikal ve sürekli veya indüklenmiş dipol olabilen adsorbatın adsorpsiyonu yük, yapı, polar ve apolar grupların varlığı gibi etkenlere bağlı olmaktadır. Ayrıca katı-sıvı arayüzey adsorpsiyonunda, adsorbanın kristal yapısındaki bozukluklar ve gözeneklilik ile adsorbanın boştaki yükleri ve hidratasyonu önemli olmaktadır. Katı yüzeyler çeşitli enerji merkezleri içeren heterojen yüzeyler olduklarından, adsorplanan iyonlar ve moleküller bu yüzeylere düzensiz bir şekilde tutulmaktadır. Katı-sıvı adsorpsiyonundaki sıvı kısım, genelde sulu bir çözelti olmaktadır. Sulu bir çözeltinin yapısını, çözeltinin pH değeri, içerdiği iyonların konsantrasyonu, ilave çözünmüş maddeler ve sıcaklık gibi etkenler belirlemektedir. Bu yapı büyük ölçüde ayrışma, hidratasyon, kümelenme ve çözünme gibi parametrelerle ilişkilidir.

Adsorban olarak kullanılan bir katı maddenin yüzeyi su ile temas ettiği zaman, sudaki H^+ ve OH^- iyonların etkisi ile pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yük kazanmaktadır. Elektrik yüklü bir yüzey ile onu çevreleyen çözeltinin bu sistemdeki davranışları, elektrokinetik olayları meydana getirmektedir. Yüzey ve zeta potansiyeli, elektriksel çift tabaka, stern düzlemi, yaygın ve çift tabaka gibi olaylar elektrokinetiğin temel elemanlarıdır.

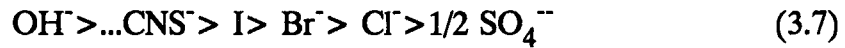
Araştırmacılar tarafından yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, sulu çözeltilerdeki iyonların adsorplayıcılar ve iyon değiştiriciler tarafından eşit olarak adsorplanmadıkları görülmüştür. Bunun sonucu olarak seçimli adsorpsiyonu gösteren kurallar ileri sürülmüştür. Bu kurallardan birisi Fajans-Paneth kuralıdır. Bu kurala göre, bir iyon, iyonik şebeke türünden olan bir adsorplayıcının ters işaretindeki bir iyonu ile çözünmeyen tuz oluşturabiliyorsa,

iyonik şebeke adsorplayıcısı tarafından kuvvetle adsorplanmaktadır. Örneğin gümüş iyodür tanecikleri iyot ve gümüş iyonlarını adsorplar, çünkü her iki halde taneciklerin yüzeyinde çözünürlüğü az olan gümüş iyodür meydana gelir. Bu adsorpsiyon tamamiyle *polardır*. Aynı çözeltiye NO_3^- ve K^+ iyonları ilave edildiğinde adsorplanmazlar, çünkü bunlar yüzeyde çözünmeyen bir bileşik oluşturmazlar.

Ayrıca iyonların değerleri ve adsorplanma kapasitesi ile ilgili bir kural daha vardır. Bu kurala göre 3 değerlikli bir iyon sırasıyla iki değerlikli ve bir değerliklilerden daha kuvvetli adsorplanır. Aynı değerlikli iyonların da adsorplanma kapasiteleri değişiktir. Anyonları aynı kalmak şartı ile katyonların adsorplanma güçleri aşağıdaki seri ile temsil edilmektedir (Erkut ve Tüzün, 1984).



Katyonlar aynı kalmak şartı ile anyonlar için belirlenen adsorplanma serisi ise şöyledir:



Görüldüğü gibi, H^+ ve OH^- en kuvvetli adsorplanan iyonlardır. Serilere dikkat edilirse, (3.6) serisinde iyonik çapların küçülmesiyle adsorplanma gücünün azaldığı, (3.7) serisinde ise durum bunun tersidir.

Adsorpsiyon kuvvetlerinin kulon kuvvetlerinden ziyade Van der Waals kuvvetleri ile kontrol edildiği düşünülmektedir. Hückel, yüklü bir yüzeyin dipol molekülleri çekme kuvvetinin, Van der Waals kuvvetlerinde olduğu gibi,

aradaki mesafe ile ters orantılı olduğunu göstermiştir. Böylece adsorplanmış ve tek tabaka oluşturmuş olan moleküller diğer molekülleri çekerek ikinci ve aynı şekilde üçüncü tabakayı oluşturabilirler. Birçok tabakalı filmlerin kalınlığı, adsorplayıcının çekme kuvvetinin alt tabakadan en üst tabakalara olan etkisine bağlıdır (Erkut ve Tüzün, 1984).

3.4. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katı/gaz adsorpsiyon sistemleri, gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, fena kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların katalizinde (Yüzer ve Gözmen, baskıda), v.b. kullanılmaktadır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı katı cisimlerin, bazı iyonları kuvvetle adsorplaması birçok alanda uygulanmaktadır. Birçok çözeltilerin renklerinin giderilmesinde çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Atık ve içme sularında bulunan bakteri ve yabancı maddeler, yine adsorpsiyon yöntemiyle giderilmektedir.

Adsorpsiyonun en önemli uygulamalarından biri kromatografik analiz olup, bugün en etkin ayırma yöntemlerinin başında gelmektedir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin bir adsorban tarafından farklı hızlarla gerçekleştirildiği adsorpsiyona dayanır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri benzer olup, ayrılmaları çok güç olan nadir toprak elementleri bu yöntemle birbirinden ayrılmaktadır. Son yıllarda adsorpsiyon prensibine dayanarak geliştirilen kağıt ve gaz adsorpsiyon kromatografisi yöntemleri de kullanılmaya başlanmıştır.

Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı diğer alanları şöyle sıralamak mümkündür: Oksijenden azotu ayırma işlemi, havanın saflaştırılması, egsoz gazlarından radyoaktif tanecikler ve organik bileşiklerin giderilmesi, adsorptif desülfürizasyon prosesi, metanın saflaştırılması, izomerlerin ayırımı, hidrojenin saflaştırılması, suyun saflaştırılması, organik maddelerin sudan ayırımı, gaz karışımlarının ayırımı (Mersmann, 1988; Graham, 1959).

4. ATIKSULARIN ARITILMASI

4.1. Atıksu Arıtma Metodları

Atıksu bünyesinde kirliliğe neden olan yabancı maddeler, tane boyutlarına bağlı olarak çökmeleri, kolloidal olarak askıda olmaları ve çözünmeleri mümkündür. Her madde grubu değişik metodlarla atıksudan uzaklaştırılabilir.

Atıksu arıtımında uygulanan metodları fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana grupta toplamak mümkündür. Bunlardan fiziksel arıtmada, çöktürme ve flotasyon işlemleriyle çökebilir veya yüzebilen tanecikler ayrılmakta; kimyasal arıtmada çözünmüş ya da kolloidal boyuttaki tanecikler pıhtılaştırılıp yumaklaştırılarak çökebilir hale getirilmekte; biyolojik arıtmada ise çözünmüş maddeler kısmen biyolojik kütlelerin biraraya gelerek oluşturduğu kolay çökebilir yumaklara, kısmen de mikroorganizmaların enerji ihtiyaçları için yaptıkları solunum sırasında çıkan gazlara ve diğer stabilize olmuş son ürünlere dönüşmektedir.

Biyolojik ve kimyasal arıtma ünitelerinin yükünü azaltmak için, öncelikle fiziksel ön işlemler uygulanır. Mekanik arıtma olarak isimlendirilen ve genellikle ızgara, kum tutucu ve ön çökelme ünitelerinden meydana gelen ön işlemlerden sonra, biyolojik ve/veya kimyasal arıtma uygulanabilir. Biyolojik ya da kimyasal arıtmada oluşan yumaklar, mekanik işlemlerle sudan uzaklaştırılır.

4.1.1. Fiziksel Arıtma Üniteleri

Arıtma tesislerinde uygulanan fiziksel arıtma üniteleri ızgaralar, elekler, kum tutucular, yüzer madde tutucular, dengeleme, çökelme ve yüzdürme havuzlarıdır.

Izgaralar, su içerisinde bulunan kaba maddelerin pompa, boru ve teçhizata zarar vermemesi; diğer arıtma kısımlarına gelen yükün hafifletilmesi veya yüzücü kaba maddelerin sudan ayrılması gibi amaçlarla kullanılır. Izgara yapıları çubuk aralıklarına göre ince ve kaba ızgaralar; temizleme şekline göre ise, elle veya mekanik yolla temizlenen ızgaralar olarak sınıflandırılır. Çubuk aralıkları ince ızgaralarda 15-30 mm, kaba ızgaralarda 40-100 mm'dir. Izgaralarda tutulan maddeler arıtma tesisi sahasında depolanamazlar. Evsel katı atıklar ile birlikte yakma, depolama kompostlaştırma ve benzeri metodlarla bertaraf edilirler.

Elekler atıksu tesislerinde özellikle elyaflı maddelerle, askıdaki tanecikleri tutmak için kullanılırlar. Eleklerden toplanan atıklar da ızgara atıkları için uygulanan metodlarla bertaraf edilirler. Bu üniteler tutulan maddelerin boyutlarına göre kaba ve ince elekler olarak sınıflandırılırlar. Elek aralığı kaba eleklerde 5-15 mm, ince eleklerde 0.25-5 mm, mikro eleklerde 0.020-0.035 mm'dir.

Kum, çakıl gibi inorganik maddeleri atık sudan ayırmak, arıtma tesislerindeki pompa ve benzeri teçhizatın aşınmasına ve çökelme havuzlarında tıkanma tehlikesine engel olabilmek için kum tutucular kullanılır. Kum tutucularda toplanan kum ve çakıl, büyük tesislerde basınçlı hava ile çalışan pompalar veya bantlı, kovalı ve helozonlu mekanizmalarla sürekli olarak, küçük tesislerde ise elek ile zaman zaman temizlenirler.

Diğer fiziksel arıtım yöntemleri ise, yüzer madde tutucuları, dengeleme havuzları, çökelme havuzları ve flotasyondur.

4.1.2. Kimyasal Arıtma

Kimyasal arıtma, atıksularda kirliliğe neden olan çözünmüş, kolloidal ve askıdaki maddelerin uzaklaştırılmasını temin veya hızlandırmak amacıyla, çeşitli

kimyasal reaksiyonlardan yararlanılması esasına dayanan genel metodlardır. Kimyasal arıtma suda çözünmüş halde bulunan kirleticilerin, kimyasal reaksiyonlarla çözünürlüğü düşük bileşiklere dönüştürülmesi veya kolloidal ve askıdaki taneciklerin pıhtı ve yumaklar oluşturarak çökeltilmesini amaçlar.

Pıhtılaştırma işlemi genellikle hızlı karıştırma ünitelerinde yapılır. Atıksuyun bu ünitelerde kalış süreleri 0.5-5 dakika arasında değişmektedir. Pıhtılaştırma işlemi sonucunda, suda bulunan kolloidler ve kimyasal reaksiyon sonucu oluşan tanecikler çok küçük yumaklar halinde birleşirler. Bu aşamadan sonra suyun yavaş bir şekilde karıştırılması, pıhtılaştırma ile oluşmuş bu parçacıkların birleşerek daha kolay çökebilen büyük yumaklar oluşturmasını sağlar. Yumaklaştırma ünitelerinde suyun kalış süresi 15-60 dakika arasında değişir.

Yumaklaştırma işlemini hızlandırmak amacıyla kullanılan yumaklaştırıcıların miktarlarını azaltmak veya arıtma verimini artırmak için kil, kalsit, polielektrolit, aktif silika, çeşitli alkali ve asitler gibi yumaklaştırmaya yardımcı maddeler (koagülant yardımcısı) kullanılır. Yumaklaştırıcı (koagülant) olarak en çok kullanılan kimyasal maddeler $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, CaO , $Ca(OH)_2$ olup, yardımcı madde olarak en fazla polimerler kullanılmaktadır.

Kimyasal yumaklaştırma sonucunda oluşan yumakların çöktürülmesi için çökteltme havuzları kullanılır. Hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çökteltme havuzları ayrı birimler olarak inşa edilebildiği gibi, bunların bir arada yapıldığı bileşik sistemler de mevcuttur.

Adsorpsiyon, dezenfeksiyon ve iyon değiştirme gibi diğer fiziko-kimyasal arıtma işlemleri "İleri Arıtma Metodları" kapsamında verilmiştir.

4.1.3. Biyolojik Arıtma Sistemleri

Atıksu bünyesinde bulunan organik ve kısmen de inorganik kirletici maddelerin, mikroorganizmalar tarafından besin ve enerji kaynağı olarak kullanılmak suretiyle atıksudan uzaklaştırılmaları esasına dayanan metodlardır. Organik maddelerin bir kısmı mikroorganizma hücrelerine, bir kısmı da enerjiye dönüşür.

Biyolojik arıtma yöntemleri aerobik ve anaerobik olmak üzere iki grupta toplanır. Aerobik prosesler arıtmanın oksijenli ortamda gerçekleştiği prosesler olup, proses, aktif çamur sistemleri, damlatmalı filtreler ve aerobik stabilizasyon havuzları gibi yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Atıksuyun anaerobik şekilde arıtılması, organik ve inorganik maddelerin moleküler oksijenin bulunmadığı bir ortamda, anaerobik mikroorganizmalar tarafından çözülmesiyle gerçekleşir. Bu biyolojik işlem sırasında organik maddeler asit yapıcılar diye adlandırılan mikroorganizmalar tarafından metan ve karbondioksit gazlarına dönüştürülür. Anaerobik arıtımın en çok uygulandığı birimler çamur çürütme tanklarıdır.

4.1.4. İleri ve Son Arıtma Metodları

İleri ve/veya son arıtma genelde, klasik biyolojik arıtmadan çıkan atıksuyun kalitesini daha fazla iyileştirmek için uygulanan arıtma olup, burada, azot ve fosfor giderme, filtrasyon, adsorpsiyon, dezenfeksiyon, iyon değiştirme, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve kimyasal çöktürme metodları verilmektedir.

4.1.4.1. Azot Giderme

Atıksuyun içerdiği amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla nitrifikasyon kademesinde önce nitrite ve sonra nitrate dönüştürülür, daha sonra denitrifikasyon kademesinde anoksik şartlar altında azot gazı halinde (N_2) sudan uzaklaştırılır. Nitrifikasyon için yüksek çamur yaşları ve düşük çamur

konsantrasyonu gereklidir. Çamur yaşı, mikroorganizmaların havalandırma havuzunda "gün" mertebesinde bekletilmesi süresidir. Geri devirsiz sistemlerde hidrolik bekletme süresine eşittir. Geri devirli olanlarda ise hidrolik bekletme müddetinden daha büyüktür.

4.1.4.2. Fosfor Giderme

Atıksularda bulunan fosfor bileşiklerini arıtmak için kimyasal ve biyolojik metodlar ayrı ayrı veya birlikte kullanılır. Fosfor bileşiklerinin kimyasal olarak arıtılmasında alüminyum tuzları, demir tuzları ya da kireç kullanılabilir. Bu işlemlerde fosfor, yüksek pH değerlerinde fosfat tuzları halinde çöktürülür. Biyolojik metodlarla fosfor arıtımı, biyolojik arıtma sırasında fosfatın mikroorganizmalarca alınması ile olur. Aktif çamur işlemi ile atıksudan 2-3 mg/l fosfat fosforu uzaklaştırılabilmektedir. Diğer bir metod da kimyasal arıtmanın biyolojik arıtma ile birlikte kullanılmasıdır. İleri fosfor arıtımı için alglerin yoğun olarak üretilerek hasat edildiği sıg alg lagünleri de kullanılabilir. Hasat edilen algler, hayvan yemi veya biyogaz üretiminde hammadde olarak değerlendirilebilir.

4.1.4.3. Filtrasyon

Biyolojik ve kimyasal arıtma işlemlerini takip eden çökeltim havuzlarında yeterince giderilemeyen askıda katı maddelerin ve kolloidlerin tutulması için uygulanan bir işlemdir. Granüle filtre yatağı içinde biriken askıda katı maddelerin giderilmesi için, filtre geri yıkama işlemine tabi tutulur.

Atıksu arıtımında son işlem olarak kullanılan filtreler akış doğrultusuna göre aşağı akışlı ve yukarı akışlı olarak; kullanılan filtre malzemesine göre tabakalı veya tek tip malzemedan oluşan fiitreler olarak; hidrolik şartlara göre serbest yüzeyli ve basınçlı filtreler olarak sınıflandırılırlar.

Filtrelerde kum, çakıl, granit, antrasit ve benzeri türden dolgu malzemeleri kullanılır. Diğer bir filtrasyon metodu ise, arıtılacak atıksuyu sentetik veya metal elyaflı dokuma elek yüzeylerinden geçirmektir. Mikroelek olarak anılan bu tambur eleklerde tutulan katı maddeler sürekli olarak uzaktaştırılabilirler.

4.1.4.4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi, klasik arıtma ile arıtılması güç olan ve zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunmasıdır. Bazı durumlarda istenen bir çıkış suyu kalitesinin sağlanabilmesi için; biyolojik ve/veya kimyasal arıtmadan çıkan su, bir aktif karbon ortamından geçirilerek suda kalan kirletici maddeler giderilebilir. Yerine göre adsorpsiyon bir ara kademe işlemi de olabilir.

Aktif karbon toz veya taneli (granül) olarak kullanılır. Taneli aktif karbonla iyi bir temas sağlamak için, atıksu, ya sabit yataklı bir kolona yukarıdan aşağıya, ya da sabit veya akışkan bir yatağa aşağıdan yukarıya verilir. Aşağı akışlı kolonlarda biriken maddelerin neden olduğu aşırı yük kaybını önlemek amacıyla, geri yıkama işlemi yapılır, akışkan yatakta tıkanma szkunusu olmadığı için geri yıkama gerekmemektedir. Ekonomik kullanım için adsorplama kapasitesi tükenen taneli aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. ıkış suyu kalitesinde belli bir sınır değere ulaşıldığında kolon boşaltılarak, aktif karbon rejenerasyona alınır. Genellikle aktif karbonun rejenerasyonu 900° C'de ısıl işleme tabi tutularak yapılmaktadır. Bu sıcaklıkta aktif karbon tarafından adsorbe edilen kirlilikler (organik maddeler) yanarak ortamı terketmektedir. Rejenerasyon sonucunda aktif karbonun yaklaşık % 10'u çeşitli nedenlerden dolayı kaybolmaktadır.

Toz haldeki aktif karbon kullanımı ise bir temas havuzunda olur. Biyolojik veya fiziko-kimyasal arıtmadan çıkan suya toz aktif karbon ilave edilir, yeterli temas süresi sonucunda karbonun havuzun dibine çökmesi sağlanır, arıtılmış su havuzdan uzaklaştırılır. Bazı özel uygulamalarda, toz aktif karbonun biyolojik üniteye ilave edilmesi de mümkündür. Toz aktif karbonun rejenerasyonu mümkün değildir.

4.1.4.5. Dezenfeksiyon

Hastalık yapan patojen mikroorganizmaların öldürülmesi işlemidir. İyi bir dezenfeksiyon için yeterli temas süresi sağlanmalıdır.

Dezenfektan etkisne sahip olan kimyasal maddelerin sayısı çok olup, çeşitli asitler ve alkalilerdir. Bu maddelerin içinde gerek içme suyu arıtımında gerekse atıksu arıtımında en çok kullanılanı klor ve bileşikleridir. Ozon çok etkili fakat pahalı bir dezenfeksiyon maddesidir. $pH \geq 1$ ve $pH \leq 3$ şartları bakterilere toksik etki yaptığından bazı asitler ve bazlar da patojenik bakterilerin yok edilmesinde etkilidir. Nötralizasyonla atıksu normal pH durumuna getirilmelidir.

Fiziksel metodlarda ise su pastörizasyon noktasına kadar ($67^{\circ}C$) ısıtılarak spor teşkil etmeyen patojen bakterilerin büyük kısmı yok edilir. Morötesi ışınlar ve güneş ışığı da iyi bir dezenfeksiyon aracıdır.

4.1.4.6. İyon Değiştirme Metodu

Özel durumlarda endüstriyel atıksu arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında kullanılan bir ileri arıtma metodudur.

Sistemin prensibi, su veya atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değıştirci kolonda tutulmasıdır. İyon değışimi sağlayan maddeler arasında alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfonatlanmış hidrokarbonlar yer almaktadır.

İyon değıştirci ortamının faydalı ömrü, değıştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamı rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çoğunlukla anyon ve katyon değıştirciler ayrı ayrı kullanılırlar. Suların bulanık olması ve kolloid içermesi, reçinenin aktif yüzeyini azalttığı için sakıncalıdır.

4.1.4.7. Ters Ozmoz Metodu

Özellikle tatlı su kaynaklarının sınırlı olduğu yerlerde, deniz suyundan içme suyu temininde, atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak ve/veya yüksek kalitede su elde etmek ve kirlenme kontrolü gibi amaçlarla çoğunlukla endüstriyel atıksuların arıtılmasında uygulanan bir ileri arıtma metodudur.

Endüstriyel uygulamalarda değeri bileşikler içeren atıksu, ters ozmoz işleminde sonra geri devir edilerek üretimde tekrar kullanılabilir. Elektronik endüstrisi gibi çok saf su gerektiren endüstrilerde, yüksek kalitede su gerektiren gıda ve meşrubat sanayi kullanma suları için veya kazan besleme sularının arıtılmasında ters ozmoz işlemi kullanılabilir.

Kentsel atıksuların yeniden kullanımı düşünöldüğünde ikincil arıtma çıkış sularında ters ozmoz uygulanabilir. Ters ozmozda; birinde tatlı su, diğerinde arıtılacak atıksu bulunan iki hazne yarı geçirgen sentetik bir membran ile birbirinden ayrılmıştır. Arıtılacak atıksudaki çözünmüş tuzların neden olduğu ozmotik basınçtan daha büyük bir basınç uygulamak suretiyle, suyun yarı geçirgen membrandan tatlı su haznesine geçişi sağlanır. Uygulamada ters

ozmoz sistemlerinde dengedeki ozmotik basıncın 4-20 misli bir basınç kullanılır. Bu değer atıksu için yaklaşık 4000 kPa'dır.

4.1.4.8. Ultrafiltrasyon Metodu

Ultrafiltrasyon işlemi yarı geçirgen membranların kullanıldığı ters ozmoz işlemine benzeyen basınçlı membran filtrasyon metodudur. Ters ozmoz işlemine göre daha düşük basınç uygulanır. Bileşiminde makromolekül ve kolloid özellikte madde bulunan atıksular ultrafiltrasyon yöntemi ile arıtılabilirler. Bu maddelerin geri devri veya geri kazanımı istenirse, konsantre hale getirilen katı maddeler yan ürün olarak değerlendirilebilir. Genellikle endüstriyel proses suları için kullanılması düşünülebilir.

4.1.4.9. Kimyasal Çöktürme Metodu

Kimyasal çöktürme; çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve/veya kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökmeyi kolaylaştırma işlemidir. Çöktürme temel olarak ilave edilen kimyasal maddenin kirletici maddeyi sürüklemesi ile veya çökebilir hale getirmesiyle gerçekleşir. Bazı durumlarda kimyasal madde ilavesi, atıksudaki çözünmüş madde konsantrasyonunun artışına neden olabilir.

Kimyasal çöktürme standartlara uyum sağlamak için aşağıdaki durumlar da kullanılabilir;

- Atıksu özellikleri mevsimsel değişimler gösterirse,
- Orta derecede bir arıtma gerektiğinde,
- Çökeltim işlemini kolaylaştırmak ve/veya iyileştirmek için.

Ayrıca ağır metal ve diğer toksik maddelerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak kimyasal çöktürme uygulanabilir. Alıcı ortamın özelliğine bağlı olarak çıkış suyunda özel fosfor giderimi gerektiğinde, kimyasal çöktürme iyi bir çözüm niteliğindedir.

Kimyasal çöktürmede kullanılan kimyasal maddeler $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ ve polielektrolitlerdir (Resmi Gazete, 1991).

4.2. Ağır Metallerin Sınır Değerleri

Resmi Gazetede (1988) yayınlanan "Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği", 2872 sayılı Çevre Kanuna uygun olarak hazırlanmış olup, amacı, ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin her türlü kullanım amacıyla korunması, en iyi biçimde kullanımının sağlanması ve su kirlenmesinin önlenmesi ile su kirliliğinin kontrolü esaslarının belirlenmesi için gerekli olan hukuki ve teknik esasları ortaya koymaktadır. Bu yönetmelikte, kıta içi su kaynakları ile atık suların organik, inorganik, fiziksel ve kimyasal parametrelerin sınır değerleri verilmiştir.

Karalarda bütün yapay ve doğal yeraltı ve yüzeysel sulara, denizle bağlantısı olan su kaynaklarında ise, tatlı su sınır noktasına kadar olan sulara *kıta içi su kaynağı* denilmektedir. Bu sular kalitesine göre dört sınıfa ayrılmaktadır.

Sınıf I - Yüksek kaliteli su

- a) Yalnız dezenfeksiyon ile içme suyu temini,
- b) Yüzme gibi vücut teması gerektiren sular (rekreasyonel amaçlar),
- c) Alabalık üretimi,
- d) Hayvan üretimi ve çiftlik ihtiyacı,
- e) Diğer amaçlar.

Sınıf II - Az kirlenmiş su

- a) İleri veya uygun bir arıtma ile içme suyu temini,
- b) Rekreatyoneel amaçlar,
- c) Alabalık dışında balık üretimi,
- d) Sulama suyu olarak (Teknik Usuller Tebliği dahilinde),
- e) Sınıf I dışındaki diğer bütün kullanımlar.

Sınıf III - Kirlenmiş su

Gıda, tekstil gibi kaliteli su gerektiren endüstriler hariç olmak üzere uygun bir arıtmadan sonra endüstriyel su temininde kullanılabilir.

Sınıf IV - Çok kirlenmiş su

Yukarıda I, II ve III sınıfları için verilen kalite parametreleri bakımından daha düşük kalitedeki yüzeysel suları ifade eder.

Tablo 4.1’de kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre maksimum sınır değerleri verilmiştir.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde atık suların alıcı ortama deşarj standartları, 16 ana 106 alt sanayi koluna göre sınıflandırılmış ve her bir kol için kirlilik parametreleri belirlenmiştir. Atık sularında ağır metal içeren sanayi kolları ve bunların alıcı ortama deşarj standartları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Kıtaiçi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri (R.G., 1988).

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
A) Fiziksel ve inorganik-kimyasal parametreler				
1. Çözünmüş oksijen (mg O ₂ / l) ^a	8	6	3	< 3
2. Klorür iyonu (mg Cl ⁻ / l)	25	200	400 ^b	> 400
3. Sıcaklık (° C)	25	25	30	> 30
4. Toplam fosfor (mg PO ₄ ⁻³ -P/ l)	0.02	0.16	0.65	> 0.65
5. Oksijen doygunluğu (%) ^a	90	70	40	< 40
6. Sülfat iyonu (mg SO ₄ ²⁻ / l)	200	200	400	> 400
7. Toplam çözünmüş madde (mg/l)	500	1500	5000	> 5000
8. Amonyum azotu (mg NH ₄ ⁻ -N/ l)	0.2 ^c	1 ^c	2 ^c	> 2
9. Renk (Pt-Co birimi)	5	50	300	> 300
10. Nitrit azotu (mg NO ₂ ⁻ -N/ l)	0.002	0.01	0.05	> 0.05
11. pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.0-9.0	6.0-9.0
12. Nitrat azotu (mg NO ₃ ⁻ -N/ l)	5	10	20	> 20
13. Sodyum (mg Na / l)	125	125	250	> 250
B) Organik Parametreler				
1. KOİ (mg/l)	25	50	70	> 70
2. BOİ (mg/l)	4	8	20	> 20
3. Organik karbon (mg/l)	5	8	12	> 12
4. Toplam Kjeldahi-azotu (mg/l)	0.5	1.5	5	> 5
5. Emülsifiye yağ ve gres (mg/l)	0.02	0.3	0.5	> 0.5
6. Metilen mavisi aktif maddeleri (mg/l)	0.05	0.2	1	> 1.5
7. Fenolik maddeler (uçucu) (mg/l)	0.002	0.01	0.1	> 0.1
8. Mineral yağlar ve türevleri (mg/l)	0.02	0.1	0.5	> 0.5
9. Toplam pestisid (mg/l)	0.001	0.01	0.1	> 0.1
C) İnorganik kirlenme parametreleri^d				
1. Civa (µg Hg/l)	0.1	0.5	2	> 2
2. Kadmiyum (µg Cd/l)	3	5	10	> 10
3. Kurşun (µg Pb/l)	10	20	50	> 50
4. Arsenik (µg As/l)	20	50	100	> 100
5. Bakır (µg Cu/l)	20	50	200	> 200
6. Krom (toplam) ₆ (µg Cr/l)	20	50	200	> 200
7. Krom (µg Cr ³⁺ / l)	çok az	20	50	> 50
8. Kobalt (µg Co/l)	10	20	200	> 200
9. Nikel (µg Ni/l)	20	50	200	> 200
10. Çinko (µg Zn/l)	200	500	2000	> 2000
11. Siyanür (toplam) (µg CN/l)	10	50	100	> 100
12. Florür (µg F ⁻ /l)	1000	1500	2000	> 2000
13. Serbest klor (µg Cl ₂ /l)	10	10	50	> 50
14. Sülfür (µg S ²⁻ / l)	2	2	10	> 10
15. Demir (µg Fe/l)	300	1000	5000	> 5000
16. Mangan (µg Mn/l)	100	500	3000	> 3000
17. Bor (µg B/l)	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	> 1000
18. Selenyum (µg Se/l)	10	10	20	> 20
19. Baryum (µg Ba/l)	1000	2000	2000	> 2000
20. Alüminyum (µg Al/l)	0.3	0.3	1	> 1
21. Radyoaktivite (pCi/l)				
alfa-aktivitesi	1	10	10	> 10
beta-aktivitesi	10	100	100	> 100

a) Konsantrasyon veya doygunluk yüzdesi parametrelerinden sadece birisinin sağlanması yeterlidir.

b) Klorüre karşı hassas bitkilerin sulanmasında bu konsantrasyon limitlerini düşürmek gerekebilir.

c) pH değerine göre serbest amonyak azotu kons.nu 0.02 mg NH₃-N/l değerini geçmemelidir.

d) Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam kons.nu vermektedir.

e) Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300 µg/l'ye kadar düşürmek gerekebilir.

Tablo 4.2 Sektörlere göre atık suların alıcı ortama deşarj standartları (Resmi Gazete, 1988).

Sanayii Kolu	Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 saatlik
Maden Sanayii (demir ve demirdışı metal cevherleri)	Kurşun (Pb)	mg/l	0.8	0.05
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.1	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Çinko (Zn)	mg/l	3	
	Civa (Hg)	mg/l		
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.1	
	Bakır (Cu)	mg/l	5	
	Toplam Krom	mg/l	2	
Maden Sanayii (seramik ve topraktan kap-kacak yapımı vb)	Kurşun (Pb)	mg/l	100	
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	1	
Cam Sanayii	Florür (F ⁻)	mg/l		30
	Nikel (Ni)	mg/l		3
	Gümüş (Ag)	mg/l		1
	Kurşun (Pb)	mg/l		1
Kömür Hazırlama, İşleme ve Enerji Üretme Tesisleri	Çinko (Zn)	mg/l	4	
Deri, Deri Mamülleri vb Sanayii	Sülfür (S ⁻²)	mg/l	2	1
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	0.3
	Toplam Krom	mg/l	3	2
Klor Sanayii (Klor-alkali Üretimi)	Civa (Hg)	mg/l		0.05
Kimya Sanayii (Boya hammadde ve yardımcı madde üretimi vb)	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	0.3
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.15	0.1
	Çinko (Zn)	mg/l	4	3
	Toplam Krom	mg/l	2	1
	Kurşun (Pb)	mg/l	2	1
	Demir (Fe)	mg/l	30	
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	2	1
Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	Civa (Hg)	mg/l		0.05
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.15	0.1
	Çinko (Zn)	mg/l	1	0.5
	Kurşun (Pb)	mg/l	1	0.5
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	0.2
	Bakır (Cu)	mg/l	1	0.5
Metal Sanayii (demir-çelik Üretimi)	Kurşun (Pb)	mg/l	0.5	
	Demir (Fe)	mg/l	20	
	Çinko (Zn)	mg/l	4	

Tablo 4.2 (devam)

Metal Sanayii (Genelde Netal Hazırlama ve İşleme)	Toplam Krom	mg/l	2	1
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	05	0.5
	Kurşun (Pb)	mg/l	2	1
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.5	0.1
	Civa (Hg)	mg/l	0.05	0.01
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.5	0.1
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	2
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	50	30
	Bakır (Cu)	mg/l	3	1
	Nikel (Ni)	mg/l	3	2
	Çinko (Zn)	mg/l	5	3
	Gümüş (Ag)	mg/l	0.1	
Metal Sanayii (Galvanizleme)	Toplam Krom	mg/l	2	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Kurşun (Pb)	mg/l	1	
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.2	
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.5	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	50	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Nikel (Ni)	mg/l	3	
	Çinko (Zn)	mg/l	5	
	Gümüş (Ag)	-	0.1	
		-	-	
Metal Sanayii (Elektrolitik Kaplama)	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	50	
	Çinko (Zn)	mg/l	3	
Metal Sanayii (Metal Renklendirme)	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Nikel (Ni)	mg/l	2	
		mg/l	8	
Metal Sanayii [Sıcak Galvenizleme (Çinko Kaplama) Tesisleri]	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.1	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	50	
	Çinko (Zn)	mg/l	5	
Metal Sanayii (Metal Cilalama ve Vernikleme Tesisleri)	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Çinko (Zn)	mg/l	3	

Tablo 4.2 (devam)

Metal Sanayii (İletken Plaka İmalatı)	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Kurşun (Pb)	mg/l	1	
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.2	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	50	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Nikel (Ni)	mg/l	3	
	Gümüş (Ag)	mg/l	0.1	
Metal Sanayii (Akü İmalatı)	Kurşun (Pb)	mg/l	2	
	Civa (Hg)	mg/l	0.05	
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.5	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Nikel (Ni)	mg/l	3	
	Çinko (Zn)	mg/l	5	
	Gümüş (Ag)	mg/l	0.1	
		mg/l	8	
Metal Sanayi (Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri)	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Kurşun (Pb)	mg/l	1	
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.2	
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.1	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Florür (F ⁻)	mg/l	30	
	Bakır (Cu)	mg/l	1	
	Nikel (Ni)	mg/l	1	
	Çinko (Zn)	mg/l	3	
Metal Sanayii (Laklama/ Boyalama)	Toplam Krom	mg/l	1	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Kurşun (Pb)	mg/l	1	
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.5	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Nikel (Ni)	mg/l	1	
	Çinko (Zn)	mg/l	3	
Metal Sanayii (Demirdışı Metal Üretimi- Alüminyum Hariç)	Kadmiyum (Cd)	mg/l	1	0.05
	Civa (Hg)	mg/l		
	Çinko (Zn)	mg/l	5	
	Kurşun (Pb)	mg/l	2	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Demir (Fe)	mg/l	10	
	Toplam Krom	mg/l	2	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Nikel (Ni)	mg/l	3	
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.1	

Tablo 4.2 (devam)

Metal Sanayii (Demir ve Demirdışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme)	Kadmiyum (Cd)	mg/l	1	0.05
	Civa (Hg)	mg/l		
	Çinko (Zn)	mg/l	5	
	Kurşun (Pb)	mg/l	2	
	Bakır (Cu)	mg/l	2	
	Demir (Fe)	mg/l	10	
	Toplam Krom	mg/l	2	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	
	Alüminyum (Al)	mg/l	0.1	
	Nikel (Ni)	mg/l	3	
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.1	
Seri Makina İmalatı, Yedek Parça Sanayii	Krom (Cr)	mg/l	0.5	0.5
	Kurşun (Pb)	mg/l	2	1
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	0.5	0.1
Taşıt Fabrikaları (Otomobil, kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet, vb. Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)	Serbest Siyanür	mg/l	0.05	
	Toplam Krom	mg/l	0.5	
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.05	
	Nikel (Ni)	mg/l	1	
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.05	
	Demir (Fe)	mg/l	3	
	Alüminyum (Al)	mg/l	3	
	Kurşun (Pb)	mg/l	0.3	
	Bakır (Cu)	mg/l	0.3	
	Çinko (Zn)	mg/l	2	
	Civa (Hg)	mg/l	0.005	
	Florür (F ⁻)	mg/l	5	
Karışık Endüstriler (Küçük ve Büyük Organize Sanayii Bölgeleri ve Ufak Çaplı Diğer Sanayiler)	Toplam Krom	mg/l	2	0.5
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	1
	Kurşun (Pb)	mg/l	2	0.5
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	1	
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.1	
	Demir (Fe)	mg/l	10	
	Florür (F ⁻)	mg/l	15	
	Bakır (Cu)	mg/l	3	
	Çinko (Zn)	mg/l	5	
	Civa (Hg)	mg/l		0.05
Katı Atık Değerlendirme ve Berteraf Tesisleri	Toplam Krom	mg/l	2	1
	Krom (Cr ⁺⁶)	mg/l	0.5	0.5
	Kurşun (Pb)	mg/l	2	1
	Toplam Siyanür (CN ⁻)	mg/l	1	0.5
	Kadmiyum (Cd)	mg/l	0.1	
	Demir (Fe)	mg/l	10	
	Florür (F ⁻)	mg/l	15	
	Bakır (Cu)	mg/l	3	
	Çinko (Zn)	mg/l	5	

4.3. Ağır Metallerin Adsorpsiyonu

Genel olarak atık sulardan veya içme sularından seçimli veya seçimsiz olarak ağır metallerin tutulması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin bazıları yukarıda açıklanmıştır. Bunlara ilave olarak, çeşitli killeri kullanılarak da adsorpsiyon yöntemiyle ağır metaller tutulmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

4.3.1. Sepiyolit İle Yapılan Çalışmalar

Aroğuz ve Arınel'in (1992) yaptığı çalışmada, adsorpsiyon yöntemiyle sepiyolit üzerine Pb^{+2} ve Hg^{+2} 'in sulu çözeltilerde tutulması incelenmiştir. Pb^{+2} ile yapılan deneylerde, sıcaklık arttıkça adsorpsiyonda azalma olduğu bulunmuştur. 1000 ppm Pb^{+2} çözeltisi için maksimum adsorpsiyon $20^{\circ}C$ 'de görülmektedir. 1000 ppm Hg^{+2} çözeltisi ile yapılan benzer bir deney sonucunda, adsorpsiyonun süre ile arttığı ve daha sonra dengeye geldiği belirlenmiştir. Hg^{+2} 'nin dengeye gelme süresi Pb^{+2} 'ye göre daha uzun zaman almakta ve dengede adsorplanan Pb^{+2} yüzdesi Hg^{+2} 'ye göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Singer ve Huang'ın (1989) yapmış olduğu çalışmada ise, hümitik asidin paligorskit ve sepiyolit tarafından adsorpsiyonu incelenmiştir. Fibersi kil mineraller olan paligorskit ve sepiyolit, kurak ve yarı kurak pekçok toprakta oluşur ve çok sayıda organik maddeyi adsorplama yeteneğine sahiptir. Alkol ve aseton gibi basit organik bileşikler yanında, parathion, piridin ve hatta stearik asit gibi bazı kompleks bileşikler de adsorbe etmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, pH'nın artmasıyla sepiyolit tarafından adsorplanan hümit miktarının azaldığı bulunmuştur. pH = 6.5 civarında, hem paligorskit hem de sepiyolit, hümit yüksek miktarda adsorbe ettiği tesbit edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 100 g/kg olan deneyde, 60-70 g/kg hümit adsorbe edilmekte, adsorpsiyon bu değerden sonra artmamakta ve bir plato oluşturmaktadır.

Daza ve diğ. (1991), kükürtle aktifleştirilmiş sepiyolit ve paligorskit tür fiberli killeri kullanılarak civanın adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Gaz buharından civa buharını yok etmek için, yoğunlaştırma, absorpsiyon ve adsorpsiyon gibi 3 ana metod kullanılmıştır. Burada fiberli killerin adsorpsiyon özelliğinden faydalanılarak civa buharı tutulmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada H_2S 'in katalitik oksidasyonu ile hazırlanmış ve sülfürize edilmiş fiberli silikatlardan çoğu civa buharını adsorbe etmede benzer miktarda kükürt yükü taşısa bile, konvansiyonel olarak sülfürize edilmiş aktif karbondan daha aktiftir. Malzemelerin por boyut dağılımı ve yüzey reaktivitesi kükürtün bağlanması için oldukça uygundur ve % 30 gibi yüksek değerlere kadar çıkar. Özellikle mikronize sepiyolit örneklerinde olduğu gibi uzun boylu taneler, kükürt emdirilmesi için oldukça uygundur. Konvansiyonel kükürtle muamele edilmiş aktif karbon yerine, aynı miktarda kükürtlendirilmiş fiberli killerin (sepiyolit ve paligorskit) kullanılması daha avantajlıdır. Aynı şartlarda kükürtlendirilmiş 1 g aktif karbonla 1.69 g Hg tutulurken, kükürtlendirilmiş 1 g kil kullanılarak 4 g Hg tutulmuştur. Adsorpsiyon deneyleri 45°C'de ve 1 mmHg basıncında yapılmıştır.

Helios-Rybicka (1985) tarafından yapılan çok sınırlı bir deneysel çalışmada, sepiyolit kullanarak Ni, Zn ve Cd'nin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Toksik atıklarla kirlenen çevre için, kil minerallerinin ağır metalleri adsorbe etme kabiliyeti çok önemli bir özellik taşımaktadır. Bugüne kadar çeşitli araştırmacılar tarafından montmorillonit, illit, kaolin ve fiberli yapıya sahip olan sepiyolit ve paligorskit kullanarak ağır metallerin adsorpsiyonu konusunda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada değişik konsantrasyonlarda hazırlanan (1 - 100 ppm) Ni, Zn ve Cd iyonları, 100 mg sepiyolit / 10 ml saf su şeklinde hazırlanan süspansiyonla, pH=7'de, 24 saat karıştırıldıktan sonra santrifüj edilmiştir. Çözeltide kalan metal iyonları atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildikten sonra, elde edilen değerler ilk konsantrasyona bağlı olarak çizilmiştir. Buna göre kullanılan en düşük metal konsantrasyonunda (1 ppm)

Çinko için % 75, kadmiyum için % 60 ve nikel için % 35 adsorpsiyon elde edilmiştir. Çözeltinin konsantrasyonu arttııa, adsorbe edilen metal iyonu oranı azalmaktadır. Örneğın nikel konsantrasyonu 20 ppm'e kadar % 10-15 oranında artarak adsorbe olurken, 20 ppm'den büyük konsantrasyonlarda adsorpsiyon hemen hemen sabitleşmektedir. Aynı deney şartlarında çinkonun adsorpsiyonu nikel e göre iki kat daha fazla olmaktadır. Sonuç olarak sepiyolit, küçük konsantrasyonlardaki ağır metal katyonlarını adsorbe etmek için belirgin bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Fakat yapılan deneylerde söz konusu iyonların çökeltme eğilimleri izlenmediğinden dolayı gerçek adsorpsiyon değeri hakkında bilgi edinilememiştir. Sepiyolit kullanılarak yapılan çinko adsorpsiyon değeri ise hemen hemen montmorillonit ve illit ile yapılan adsorpsiyon değeri eşdeğeri.

Doktora tezi kapsamında yapılan bir çalışmada, kahverengi sepiyolitın primer ve kuvaterner aminleri adsorplama mekanizması incelenmiş olup, bu reaktiflerin sepiyolit tarafından fiziksel olarak adsorplandığı tesbit edilmiştir (Sabah, 1998). Yapılan deneylerde orjinal, ısı ve asit aktive edilmiş sepiyolit kullanılmıştır. Primer amin olarak dodesilamin (DAH) ve oktadodesilamin (OAH) hidroklorür, kuvaterner aminlerden ise dodesiltrimetil (DTAB) ve heksadodesiltrimetil (HTAB) amonyumbromür'lerin sorpsiyonu incelenmiş olup, piridin türevlerinden de 2-aminopiridin ile 2,2-bipiridin sorplanması araştırılmıştır. Ayrıca kıvam süresi, pH, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve iyon konsantrasyonu gibi parametrelerin reaktif adsorpsiyonuna olan etkileri araştırılmış, yine sepiyolitın katyonik reaktifler varlığında davranışını tayin etmek için zeta potansiyel, mikroflotasyon, temas açısı ve yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır. Primer aminlerin adsorpsiyon mekanizması hidrojen bağı (H-bağı) ile, kuvaterner aminlerin ise, iyon değışimi hidrofobik etkileşim ve mekanizmaları ile sepiyolite yapıştığı tesbit edilmiştir.

Bir anyonik reaktif ve yüzey aktif maddesi olan sodyum dodesilsülfatın (SDS) sepiyolite adsorpsiyonun incelendiği başka bir çalışmada (Çınar, 1998), orjinal sepiyolit ile asit ve ısıl işlemle aktive edilmiş sepiyolit kullanılmıştır. Sepiyolitin pH-dengesi ve çözünürlüğünün zeta potansiyel davranışı ile ilişkisi belirlenerek kıvam süresi, katı-sıvı oranı, pH ve sıcaklığın adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan sorpsiyon deneyleri sonucunda sepiyolit yapısından çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonlarının SDS ile reaksiyona girerek çökelek oluşturduğu ve bunun da gerçek adsorpsiyon değerini maskelediği belirlenmiştir. 25° C ve 40° C sıcaklıkta yapılan deneylerde $Mg(DDS)_2$ çökeleği oluşmasına rağmen 60° C sıcaklıkta yapılan deneye bu çökeleğin oluşmadığı saptanmıştır. Aktive edilmiş sepiyolitin yüzey alanında meydana gelen 4-5 katlık artışın, adsorpsiyon yoğunluğunda da artışa nedan olacağı beklenirken, orjinal sepiyolite göre düşmüştür. Bu durum sepiyolitteki su moleküllerinin yapısında meydana gelen bozulmalar ile oktahedral tabakadaki Mg^{+2} bağlantısının kopmasıyla izah edilmektedir. Deneysel olarak elde edilen veriler Frumkin, Uyarlanmış Frumkin, Langmuir ve Flory-Huggins modellerine uygulanmış olup en uygun modelin Uyarlanmış Frumkin modeli olduğu tesbit edilmiştir. Yapılan hesaplar ve sonuçlar, SDS'nin sepiyolit yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir.

4.3.2. Montmorillonit, Kaolinit ve İllit İle Yapılan Çalışmalar

Altın ve diğ. (1996), montmorillonit ve kaolen gibi iyon değiştirme özelliğine sahip killere, kurşun ve kadmiyum gibi ağır metallerin değişik derişim oranlarında yüzeye tutulması konusunda çalışmalar yapmışlardır. Birinci tip deneylerde hiç bir ön işleme tabi tutulmamış orjinal kil numuneleri (montmorillonit ve kaolen), ikinci tip deneylerde ise Harter metodu kullanılarak Ca^{+2} ile doyurulmuş kil mineralleri kullanılmıştır. Her iki deneyde de pH kontrolü yapılmamış ve kildeki iyon değişimi sırasında pH değişiminin 4.5 ile 7.0 arasında olduğu gözlenmiştir. Deneylerde 10 ile 10000 ppm arasında

değişik miktarlarda Pb^{+2} ve Cd^{+2} çözeltileri denenmiştir. Deney sonucunda, montmorillonit minerali yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olduğundan dolayı her iki metali de kaolene göre daha fazla tuttuğu tesbit edilmiştir. Her iki kilde de Pb^{+2} nin yüzeye tutunma miktarı, Cd^{+2} ile karşılaştırıldığında daha fazla olduğu gözlenmiştir. Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonları kilin içinde bulunan başlıca Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , vs. iyonları ile yer değiştirmektedir. Yer değiştirme miktarlarının $Na^+ > Ca^{+2} > Mg^{+2} > K^+$ sırasına göre olduğu bulunmuştur. Bu çalışmalar sonucunda, kurşun iyonu ile yapılan deneyde, kaolenin 100 ppm'e montmorillonitin ise 200 ppm'e kadar yer değiştirmeye uğradığı bulunmuştur. Montmorillonit/kadmiyum sisteminde, kadmiyum iyonunun 200 ppm'e kadar adsorbe olduğu belirlenmiştir. Killerin Ca^{+2} ile doyurulmasının iyon değiştirme yeteneğini azalttığı tesbit edilmiştir. Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonların kil mineralleri olan montmorillonit ve kaolinit ile etkileşiminde iki tür sorpsiyon (iyon değiştirme ve adsorpsiyon) belirlenmiştir. Langmuir, Freundlich, Redlich-Petersen, Toth ve Dubinin-Radushkevich izotermelerinin deney sonuçlarıyla uyum içinde bulunduğu belirtilmektedir.

Sulardaki Pb^{+2} katyonun kaolinit tarafından tutulması ile ilgili bir başka çalışmada, çözeltideki Pb^{+2} iyonlarının giderilme mekanizması incelenmiştir (Orumwense, 1996). Katyon konsantrasyonu, kıvam süresi, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin etkisinin incelendiği bu çalışmada, $14.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanlı Nijerya'nın Giru kaoliniti kullanılmıştır. Modifiye Langmuir denklemi kullanılarak elde edilen Langmuir izotermelerinden sistemin sıcaklığının 50°C 'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Bu ise adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Yine 3'den 9.5'a kadar pH artışının kurşun adsorpsiyonunu azalttığı belirlenmiştir. Giru kilinin kurşuna karşı gösterdiği yüksek adsorpsiyon kapasitesi kildeki silise (SiO_2) bağlanmaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasındaki karmaşıklık, yüzey adsorpsiyonu ve taneler içi difüzyon olaylarıyla aydınlatılmaktadır.

Ca-montmorillonit üzerinde Sr^{+2} , Cs^+ ve Co^{+2} iyonlarının pH'ya bağılı olarak adsorpsiyonu Gutierrez ve Fuentes (1993) tarafından incelenmiş ve elde edilen sonuçların Langmuir denkleminde uyduğı tesbit edilmiştir. Üç farklı pH'da (4, 6 ve 8) yapılan incelemelerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin Sr^{+2} iyonu için pH = 6, Co^{+2} iyonu için pH = 8'de elde edildiğı belirlenmiştir. Cs^+ iyonu için ise adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değışmediğı gözlenmiştir. Çalışmada ayrıca bu katyonların ikili sistemleri incelenmiş ve etkileşmenin düzensiz olduğı ortaya çıkmıştır. Co^{+2} iyonunun 7'den daha yüksek pH'lardaki adsorpsiyon artışını bu pH'lardaki $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'in çökmesine bağlanmaktadır.

Yine Ca-montmorillonit ile yapılan bir başka çalışmada (Auboiroux ve diğ., 1996), Zn^{+2} ve Pb^{+2} iyonlarının farklı konsantrasyonlardaki davranışları incelenmiştir. Ayrıca, sıcaklığın sorpsiyon üzerindeki etkisi de incelenmiş olup, sorpsiyon sonrası numunelerin katyon değıştirme kapasitesi ölçümleri de yapılmıştır. Böylece sorbatın sorpsiyon sonrasındaki hareketi belirlenmiştir. Wyoming montmorillonitinin kullanıldığı bu deneyler, iki farklı sıcaklıkda (20° C ve 50° C) gerçekleştirmiş ve çeşitli iyon konsantrasyonları denenmiştir. Deney öncesi temizleme işleminden geçen bu kilin katyon değıştirme kapasitesi 100 (± 5) meq/100 g olarak bulunmuştur. Her deney esnasında pH ölçülmüş olup, 10^{-5} molar Pb^{+2} iyonu için pH = 6.5'a kadar hidrolizin söz konusu olmadığı ve pH = 7'de ise yalnız % 7'sinin PbOH^+ olarak hidrolize olduğu belirlenmiştir. Zn^{+2} iyonu için pH = 8'e kadar hidroliz ürünü vermediğı saptanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden Pb^{+2} iyonunun Zn^{+2} iyonuna kıyasla daha fazla adsorplandığı tesbit edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası iyon değıştirme kapasitesinin belirlenmesi çalışmalarında ise, Pb^{+2} iyonunun % 25'inin tekrar başka bir iyonla değışebileceğı, buna karşılık ise Zn^{+2} iyonunun değıştirilemediğı tesbit edilmiştir. Çalışmada her iki katyon için adsorpsiyonun katyon değıştirme mekanizması ile kontrol edildiğı belirtilmektedir.

Adsorbat olarak üç ayrı kimyasal madde ile aktifleştirilmiş (hidrojen peroksit, hidroklorik asit ve sodyum klorür) killer üzerine Ni^{+2} iyonunun adsorpsiyonu incelenmiştir (Hawash ve diğ., 1992). Nikel iyonunun adsorpsiyonunda, kilin tane boyutu, çözelti pH'sı ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Aktivasyonun hammaddesi olan Mısır kilinin mineralojik (infrared spektroskopisi, diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TG), X-ışınları difraksiyonu) ve fiziksel özellikleri (yüzey alanı, nem içeriği, pH değeri) belirlenmiştir. % 51 klorit, % 46 montmorillonit ve % 3 illit içeren hammaddenin NaCl ve H_2O_2 ile aktifleştirilerek yapılan adsorpsiyon deneylerinde elde edilen sonuçlar, aktifleştirilmemiş kille yapılan deneylerle karşılaştırıldığında, nikelin tutulmasında sırasıyla % 16 ve % 23.2'lik artış tesbit edilmiştir. HCl ile gerçekleştirilen aktifleştirme sonrası yapılan sorpsiyon sonuçları ise, nikelin doğal kille yapılmış sorpsiyonunda elde edilen sonuçlarla aynı olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada H_2O_2 , NaCl ve hiç aktifleştirilmemiş kille yapılan nikel adsorpsiyonunun, aktif karbonla gerçekleştirilen nikel adsorpsiyonuna göre sırasıyla % 216.9, % 204.2 ve % 176.1 oranında arttığı belirtilmektedir. Bu üç kille gerçekleştirilen nikel adsorpsiyon proseslerinin maliyetleri ise, aktif karbon prosesinin maliyetinin ancak sırasıyla % 25.4, % 5.4 ve % 2.8'i kadar olduğu bulunmuştur.

Fenol bileşiklerinin varlığında Cd^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu üç çeşit kille (klorit, illit ve kaolinit) gerçekleştirilmiştir (Gannon ve diğ., 1992). Tüm deneylerdeki çalışma sıcaklığı sabit olup ($4^{\circ}C$), deney öncesi ve deney sonrası sıvı fazdaki katyon ve fenol konsantrasyonlarının analizi yapılmıştır. Katyon analizleri için sıvı faza dört kademeli ekstraksiyon işlemi uygulanmış, fenolik bileşiklerin tayini için ise, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için yapılan izotermal deneyler sonucunda, kloritin metal iyonlarını en iyi tutan malzeme olduğu saptanmıştır. Kaolinite göre yaklaşık 4 defa daha yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olduğu belirlenen kloritin bu özelliğine, diğer killere kıyasla,

daha küçük tane boyutuna sahip olmasının da etkili olduğu belirlenmiştir. Çözelti tuzluluğu ve pH'nın etkisinin araştırıldığı bu çalışmada fenol bileşiklerin (eugenol ve vanilik asit) adsorpsiyonunun düşük hızla olduğu ortaya koyulmuştur. Çalışmada ayrıca metal-metal ve metal-fenolik bileşikler ile fenolik bileşikler-fenolik bileşikler etkileşimleri de araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının karmaşık olduğu belirtilen bu çalışmada, organik bileşiklerin metal katyonlara göre daha önce mi veya daha sonra mı adsorplandıkları da açığa kavuşturulamamıştır.

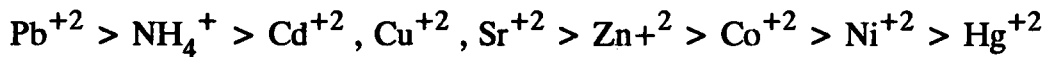
Bir başka çalışmada, oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında, X-ışınları absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak, kobalt(II)'ın kaolinit üzerine tutulma mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır (O'day ve diğ., 1994). Özel olarak hazırlanan kaolinit numuneleri önce sodyumlu hale getirilmiş ve ardından da içindeki organiklerin alınması için % 30'luk hidrojen peroksit (H_2O_2) ile muamele edilmiştir. Daha sonra demir oksitlerin uzaklaştırılması için numunenin, yıkanıp farklı tane boyutlarına ayrılması ve kurutulması sağlanmaktadır. Tüm numunelerin X-ışınları difraktogramı, kimyasal analizi ve yüzey alanları belirlenmiştir. Deneylerde pH'nın ve çözelti konsantrasyonunun Co^{+2} adsorpsiyonuna etkisinin araştırılması için X-ışınları absorpsiyon spektrasının (XAS) sonuçlarından faydalanılmaktadır. Çalışmada XAS ile doğrudan kaolinit ile sorplanan kobaltın lokal moleküler düzeni incelenmiş ve kobaltın kaolinitin yüzeyine oktahedrik düzenli monomoleküler kompleksler şeklinde bağlandığı saptanmıştır. Sorpsiyon yoğunlukların artmasıyla çok nükleer komplekslerin de oluştuğu belirlenmiştir. Co^{+2} iyonların ilk bağlantı yerleri olarak köprülenmemiş Al-OH ve Al-O-Si bağlarının köşeleri tesbit edilmiştir.

4.3.3. Zeolit İle Yapılan Çalışmalar

Gümüş ve diğ. (1992) yapmış olduğu çalışmada, doğal bir zeolitin (klinoptilolit) seyreltik sulu çözeltilerdeki uranyumun tutulmasındaki kullanılabilirliği

incelenmiştir. Bu amaçla, önce hidroklorik asit kullanılarak zeolit aktif hale getirilmiştir. Aktif zeolit ile sulu çözeltilerdeki uranyum, değişik pH, uranyum konsantrasyonları, karıştırma süreleri ve sıcaklıklarda deneye tabi tutularak, optimum adsorpsiyon koşulları saptanmıştır. pH'nın adsorpsiyona etkisi incelendiğinde, doğal zeolit hem asidik hem de bazik karakterli çözeltilerde uranyum iyonlarını soğurmada etkili olduğu ve pH=2.0 ve pH=8.0'de adsorpsiyonun en yüksek seviyeye ulaştığı görülmektedir. Elde edilen optimum koşullarda (pH=2.0, oda sıcaklığı, bir saatlik karıştırma süresi ve 25 ppm uranyum konsantrasyonu) doğal zeolit uranyum iyonunu % 85.7 oranında tuttuğu tesbit edilmiştir. Bu da doğal zeolit bazı organik, inorganik ve biyolojik adsorbanlar gibi uranyumun sulu çözeltilerden kazanılmasında kullanılabileceğini göstermiştir.

İçme sularındaki amonyumun giderilmesi için, iyon değiştirici olarak doğal bir zeolit olan klinoptilolit kullanılmaktadır. Bu sular aynı zamanda küçük miktarlarda ağır metal iyonları da içerebilmektedir. Blanchard ve diğ. (1984), doğal zeolit kullanarak sulardan ağır metal iyonlarının giderilmesi konusunda çalışmışlardır. Yapılan çalışmada, klinoptilolit amonyum iyonu için iyi bir ayırıcı olduğunu, eğer su amonyum iyonları yanında diğer metalik katyonları da içeriyorsa, onların bazılarının da bu yöntemle tutulabileceğini ortaya koymuştur. Zeolitdeki Na^+ iyonuyla, çeşitli katyonların seçimli olarak yerdeğiştirme izotermelerinin çizilmesiyle elde edilen tutulma verimlilik sırası şöyledir:



Amonyumun yanında Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} gibi bazı ağır iyonlar içeren sular, klinoptilolit ile dolu olan kolonlardan filtre edilerek arıtılmıştır. Bu kolonların rejenerasyonu, 10 BV/h hızda 40 BV (yatak hacmi) kullanılarak sodyum klorür

solüsyonuyla (20 g/l, pH=4) gerçekleştirilmiştir. Metalik iyonların malzeme ile yerdeğiştirdiği ve hatta zeolit yüzeyinde sabitlendiği tesbit edilmiştir. Tüm bu çalışmalarda ortam pH'sının değişimiyle çok değerlikli iyonların çökme eğilimine sahip olmaları çalışma pH'sının iyi belirlenmesi açısından önemlidir.

Sulu çözeltilerden Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonların adsorpsiyonu için yapılan çalışmada, 45-710 mikron boyut aralığına sahip zeolitik tuf olan Ürdün filipsiti kullanılmıştır (Al-Haj Ali ve El-Bishtawi, 1997). NaCl çözeltisiyle muamele edilen hammadde, su ile yıkanarak sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. X-ışınları difraktogramı ve kimyasal bileşimi belirlenen hammaddenin çeşitli pH ve konsantrasyondaki Pb^{+2} ve Ni^{+2} katyonları içeren çözeltileriyle 5 gün muamele edilmiştir. Filipsitin 180-355 mikronlu olanı, 355-720 mikronlu olanına oranla, Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarını sırasıyla % 8 ve % 14 daha fazla adsorpladığı belirlenmiştir. Eğer bu boyutlar 90-180 mikron arasına düşürölürse, bu artış sırasıyla % 20 ve % 90 olup, 45-90 mikronlu filipsit için de bu artışlar % 25 ve % 180 olmaktadır. Her iki katyon için pH'nın artması adsorpsiyon kapasitesini artırdığı belirlenmiş olup, en yüksek sorpsiyonun 4-4.5 aralığındaki pH'larda gerçekeştiği bulunmuştur. Katı-sıvı oranı, çözeltilerin başlangıç konsantrasyonları, çözelti sıcaklığı, çözeltinin son pH' sı gibi etkenlerin incelendiği bu çalışmada, adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir veya Freundlich modellerine uygunluk tesbit edilmiştir. Sonuç olarak iyon değişirme işlemeine dayalı bir mekanizma sunulmuş olup, Pb^{+2} 'nin Ni^{+2} 'e oranla daha fazla tutulduğu belirtilmektedir .

4.3.4. Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar

Netzer ve Hughes (1984), aktif karbon kullanarak sıvı çözeltilerden kurşun, bakır ve kobaltın adsorpsiyon mekanizmasını detaylı olarak çalışmışlardır. Laboratuvar çalışmalarında çeşitli proses değerleri (karbon tipi, solüsyonun pH'sı, denge süresi, karbon miktarı) optimize edilmiştir. Bu çalışmanın ana bulguları şöyle özetlenmiştir:

i) Sıvı çözeltideki kurşun, bakır ve kobaltı adsorbe etmek için kullanılan farklı aktif karbonların kabiliyetleri arasında önemli farklar olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada 5 firmadan temin edilen 10 çeşit aktif karbon kullanılmıştır. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, kurşun, bakır ve kobalt için Barney Cheney firmasının NL 1266 aktif karbonun en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tesbit edilmiştir.

ii) Çözelti pH'sının, adsorpsiyonu etkileyen çok önemli bir parametre olduğu her bir metal iyonu için belirlenmiş ve belli bir pH'nın altında adsorpsiyonun olmadığı belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon için en düşük optimum çözelti pH'sı, her üç katyon için de 4 olarak tesbit edilmiştir. Çözeltinin pH'sı artırıldıkça, metal iyonları ile birlikte hidroliz reaksiyonları veya çökelmeler de meydana gelmektedir.

iii) Mevcut adsorpsiyon sitelerinin sayısı, adsorbe edilebilen metal örneklerin sayısından çok daha fazla olduğu zaman, adsorpsiyon prosesi hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Buna göre, karbon ve çözeltide bulunan farklı metal numuneleri arasındaki denge için belirlenen temas süresi, adsorpsiyon siteleri sayısının adsorbe edilen metal numunelerin sayısı oranına bağlı olduğu deneysel olarak bulunmuştur. Yüklemenin artmasıyla (metal kütlesi/karbon kütlesi) uygulanan temas süresi de artmaktadır. Bakır, kurşun ve kobaltın tamamının adsorpsiyonu için 2 saat temas süresinin uygun olduğu bulunmuştur.

iv) Aynı miktardaki aktif karbon ile kurşun, kobalta göre yaklaşık 10 defa, bakıra göre 2 defa daha fazla giderilmiştir (üç iyon da aynı çözelti içindedir). Çünkü adsorpsiyon esnasında kurşun ve bakır daha hızlı bir şekilde adsorpsiyon sitelerini doldurmakta veya daha önceden adsorbe edilmiş kobaltla yer değiştirmektedir. Kurşun ve bakır % 80 oranda adsorbe edildiğinde, kobalt adsorpsiyonu henüz başlamamaktadır. Başka bir deyişle, çözelti içinde Pb^{+2} ve/veya bakır bulunduğu zaman, kobalt adsorpsiyonu belirgin bir şekilde azalmaktadır.

Gomez-Serrano ve diğ. (1998) yapmış olduğu çalışmada, ısıtma işlemi ve kükürtle muamele edilmiş aktif karbon kullanılarak sıvı çözeltilerden Hg^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} 'un adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu metaller için pH=2 ve 298 K'de adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Isıtma işlemi tabii tutulmuş aktif karbon kullanılarak sıvı çözeltilerden Hg^{+2} 'nin giderilmesi, Cd^{+2} ve Pb^{+2} 'a göre, büyük oranda gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun ısıtma işlemi, ya 303 K'den 1173 K'e kadar H_2S ortamında ya da önce oda sıcaklığında SO_2 ve H_2S ve sonra 573 K'de N_2 ortamında yapılmıştır. Aynı bir yöntemle ise, karbon 303-1173 K aralığında azot ortamında ısıtma işlemi tabii tutularak aktifleştirilmektedir. Bu durumda adsorpsiyon, sülfürleştirilmiş karbon kullanıldığında elde edilen değerlere göre daha düşük olmaktadır. Adsorpsiyonun pH'sı azaldıkça (pH = 2'de) Hg^{+2} 'nin adsorpsiyonu şiddetli bir şekilde azalmakta, aynı pH değerinde ise Cd^{+2} ve Pb^{+2} adsorpsiyonu artmaktadır. Çalışmada elde edilen bu bulgular, adsorbatın içinde mevcut olan olası yüzey grupların zayıf baz gibi hareket etmelerine bağlanmaktadır.

Huang ve Blankenship (1994), değişik aktif karbonlar kullanarak seyreltilmiş sıvı çözeltiden $Hg(II)$ 'nin giderilmesi konusunda araştırma yapmışlardır. Aktif karbonla cıvanın giderilmesinde birçok faktör (pH, aktif karbon tipi ve toplam civa konsantrasyonu gibi) önemli bir yer tutmaktadır. Çalışılan tüm karbon tiplerinde pH = 4-5 aralığında maksimum civa giderilmesi gerçekleştirilmiştir. Hatta Filtrasorp 400 (civa giderilmesi için uygun olmayan bir aktif karbon) kullanılarak pH = 4-5 aralığında yapılan adsorpsiyonda toplam civa giderilme yüzdesinin yüksek olduğu bulunmuştur. İki asidik aktif karbon türü olan Nuchar SA (toz karbon) ve Nuchar SN karbonların pH = 3-11 gibi geniş bir aralıkta cıvayı giderme kapasitesine sahip oldukları görülmüştür. Deneysel çalışmalar, toplam civa gideriminin, adsorpsiyon ve redüksiyon gibi iki mekanizma sayesinde olduğunu göstermiştir. Buna göre cıvanın giderilmesi, hem mikro hem de makro gözenekleri içeren yüzeylerde civa iyonlarının adsorpsiyonu ve civa iyonlarının elementel cıvaya redüksiyonuyla gerçekleşmektedir. Cıvanın

adsorpsiyon kinetiğine göre, asidik pH bölgesinde ve yüksek civa konsantrasyonunda hızlı bir civa adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Deneysel olarak bulunan adsorpsiyon verileri Freundlich izotermine uymaktadır. Asidik pH'da civa iyonları ile Filtrasorp 400 arasındaki redüksiyon reaksiyonunun mertebesi, Nuchar SA karbonuna göre daha büyük olduğu görülmüştür.

Bununla birlikte, Filtrasorp 400 ile gerçekleşen adsorpsiyon reaksiyonunun mertebesi Nuchar SA'ya göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Çorapçioğlu ve Huang (1987), aktif karbon kullanarak bazı ağır metallerin (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2}) adsorpsiyon karakteristiği üzerinde çalışmışlardır. Deneylerde 14 değişik karbonun (Nuchar, Filtrasorp, Darco serileri) orjinal haliyle veya asit ve bazla yıkandıktan sonra, adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Metal iyonlarını giderme verimi için, karbon tipinin, pH'nın ve yüzey yükünün en önemli faktör olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon reaksiyonu, serbest metal iyonu (M^{+2}) ve onların yüzeyde oluşan hidroksi kompleksleri $[\text{M}(\text{OH})_y^{2-y}]$ arasındaki reaksiyonu ile meydana gelmektedir. Metal iyonların bağlanmasını sağlayan hidrojen bağı, adsorpsiyon için gerekli olan enerjiyi temin etmektedir. Her bağ için adsorpsiyon enerjisi yaklaşık 4 kcal/mol'dur. Ayrıca, adsorpsiyon reaksiyonunda elektrostatik çekimin önemli bir yeri olmadığı görülmüştür. Aktif karbon ile pH ve yüzey yükünün uygun seçilmesiyle, aktif karbon prosesini kullanarak yüksek derecede ağır metal giderilmesi mümkün olmaktadır. Hatta aktif karbon, demir ve alüminyum hidroksit gibi diğer adsorbanlar kadar etkili olmaktadır. Deneysel çalışmalar sonucunda, pH'nın fonksiyonu olarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Buna göre, Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} ağır metal iyonlarının giderilmesi için, Nuchar SA ve Filtrasorp 400 aktif karbon tiplerinin en iyi adsorban olduğu bulunmuştur.

4.3.5. SiO₂ ve TiO₂ Kullanılarak Yapılan Çalışmalar

James ve Healty (1972), sıvı çözeltiden SiO₂ ve TiO₂ kullanarak Co(II)'ın adsorpsiyonu üzerinde detaylı olarak araştırma yapmışlardır. Ayrıca, Fe(III), Cr(III) ve Ca(II) iyonların SiO₂ üzerine adsorpsiyon izotermi de çalışılmıştır. Her iki deney sonucunda, pH ve konsantrasyona göre adsorpsiyon yoğunluğu verileri kullanılarak adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Elde edilen sonuçları şu şekilde özetlemek mümkündür:

- i) Adsorpsiyonun basit tek bir tabaka platosu göstermediği, konsantrasyon ve pH artışına bağlı olarak devamlı artma gösterdiği belirlenmiştir.
- ii) Adsorpsiyon ve hidroliz olayı, doğrudan birbirinden bağımsızdır. Buna rağmen, genel olarak adsorpsiyon pH'sı ve hidroliz pH'sı arasında nitel (kalitatif) bir ilişki bulunmaktadır.
- iii) Metal iyonlarının SiO₂ kullanılarak yapılan adsorpsiyonu, elektriksel çift tabaka kalınlığı (EDL) özelliklerine cevap vermezken, TiO₂ kullanılarak yapılan deneyde EDL ile ilgili olduğu görülmüştür.

İncelenen tüm bu malzemeler, özellikle kil mineralleri, iyon değiştirme işleminin adsorpsiyon mekanizması olarak önemini sergilemektedir. Sepiyolit üzerine metal iyonu adsorpsiyonu ile ilgili çalışmaların çok sınırlı olması, diğer kil minerallerinin metal iyonları ile etkileşimlerinin belirlenerek sepiyolit ile mukayese edilmesinin gerekliliğini de vurgulamaktadır.

5. MALZEME VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Malzemelerin Tanımı

Deneylerde kahverengi sepiyolit minerali ile kobalt, kurşun ve nikel iyonları içeren çözeltiler kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan mikronize kahverengi sepiyolit minerali, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi Tatarlar mevkiinde üretim yapan MAYAŞ Madencilik Yatırımları San. ve Tic. A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Sahip olduğu renklerine göre beyaz ve kahverengi olmak üzere iki farklı yapıda meydana gelen yatağın görünür rezervi 12 milyon tondur. Açık işletme halinde çalışan yatakta 4000 ton/yıl üretim yapılmaktadır. Hammadde yatakta iken ortalama % 40 nem içermektedir. Üretilen hammaddenin nemi, harman sahasına serilerek doğal kurutma ile % 20'lere düşürülmektedir. Stok sahasına nakledilen hammaddenin nemi, pilot tesisteki kurutucular vasıtasıyla % 5'in altına düşürüldükten sonra kırma - öğütme tesisine beslenmektedir. Burada müşterinin istediğine göre elek fraksiyonlarına ayrılarak torbalanmaktadır.

Deneylerde kullanılan standart çözeltiler Merck kalitesinde olup özellikleri aşağıda verilmektedir:

Standart Co çözeltisi	: CoCl_2 , su içinde hazırlanmış, toplam 1.000 g $\pm$ 0.002 g/l Co
Standart Pb çözeltisi	: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, su içinde hazırlanmış, toplam 1.000 g $\pm$ 0.002 g/l Pb
Standart Ni çözeltisi	: NiCl_2 , su içinde hazırlanmış, toplam 1.000 g $\pm$ 0.002 g/l Ni

Bu çözeltiler değişik konsantrasyonlarda hazırlanarak deneylerde kullanılmıştır.

5.2. Hammadde Karakterizasyonu

5.2.1. Kimyasal Analiz

Deneysel çalışmalarda kullanılan kahverengi sepiyolit mineralinin çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Numunenin kimyasal analizi, Perkin Elmer 2380 model atomik absorpsiyon ile yaş kimyasal analiz yöntemleri kullanılarak yapılmış ve sonuçlar Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1 Kahverengi Sepiyolitın Kimyasal Analizi.

Bileşik	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	A.Z.
Miktar (%)	51.93	22.51	1.6	0.12	0.34	0.76	7.17	0.08	15.4

5.2.2. Kalitatif Element Taraması

Numunenin içerdiği ağır ve hafif elementleri belirlemek amacıyla, Philips PW 1410 model X-ışını spektrofotometresi kullanılarak ağır ve hafif element taramaları kalitatif olarak yapılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir:

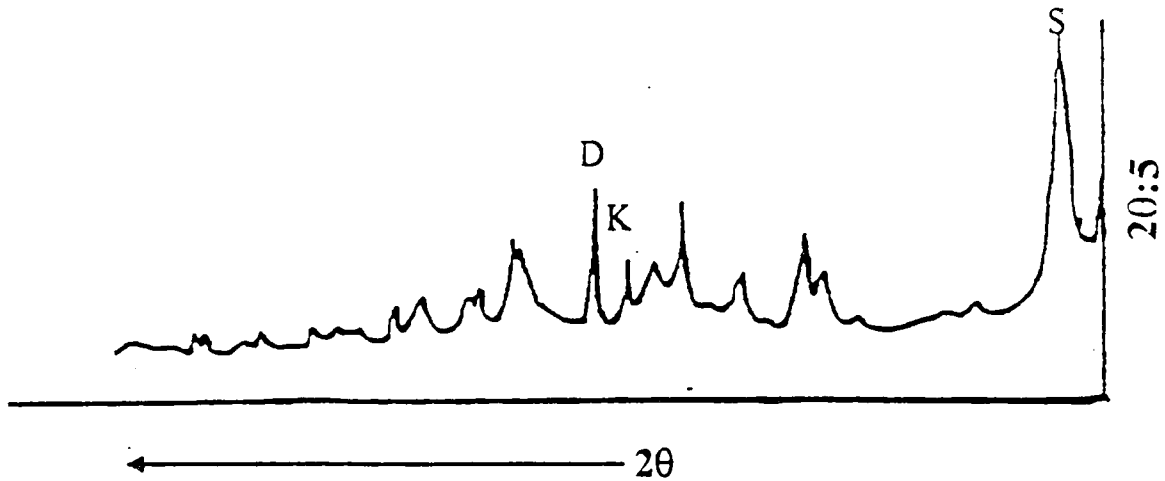
- Ağır elementler: Fe, Sr, Ba, az miktarda Rb, Ni
- Hafif elementler: Mg, Ca, Si, Al, az miktarda K ve Ti

5.2.3. Mineralojik Analiz

Sepiyolit numunesinin mineralojik bileşimini belirlemek amacıyla Philips 1050/25 SW marka XRD (X-ray diffraction) cihazı kullanılmış olup sonuçlar Tablo 5.2 ve Şekil 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.2 Kahverengi Sepiyolitın Mineralojik Analizi.

MİNERAL ADI	FORMÜLÜ
Sepiyolit	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$
Dolomit	$(Ca,Mg)CO_3$
Kalsit	$CaCO_3$



Şekil 5.1 Kahverengi Sepiyolitın X-ışını Difraktogramı (S: Sepiyolit, D: Dolomit, K: Kalsit).

5.2.4. Diferansiyel Termal Analiz ve Termal Gravimetri Analizleri

Numunenin DTA (Differential Thermal Analysis) ile TGA (Thermal Gravimetry Analysis) analizi Seteran 92-16.18 cihazında yapılmış ve sonuçlar Şekil 5.2'de verilmiştir.

DTA eğrileri, malzemenin kristal yapıları ve kimyasal bileşimlerinin bir fonksiyonu olup, numunenin mineralojik özelliklerini yansıtmaktadır. DTA, bir numune üzerinde, ısıtma ile tüm enerji değişimini göstermektedir. Bu enerji değişimi beş nedenden dolayı meydana gelebilir. Bunlar geçiş fazı, birincil bozulma fazı, çok bileşenli numunelerin katı durum reaksiyonları ve aktif gazlarla reaksiyonları ve ikincil fazdır (Kadir,1995).

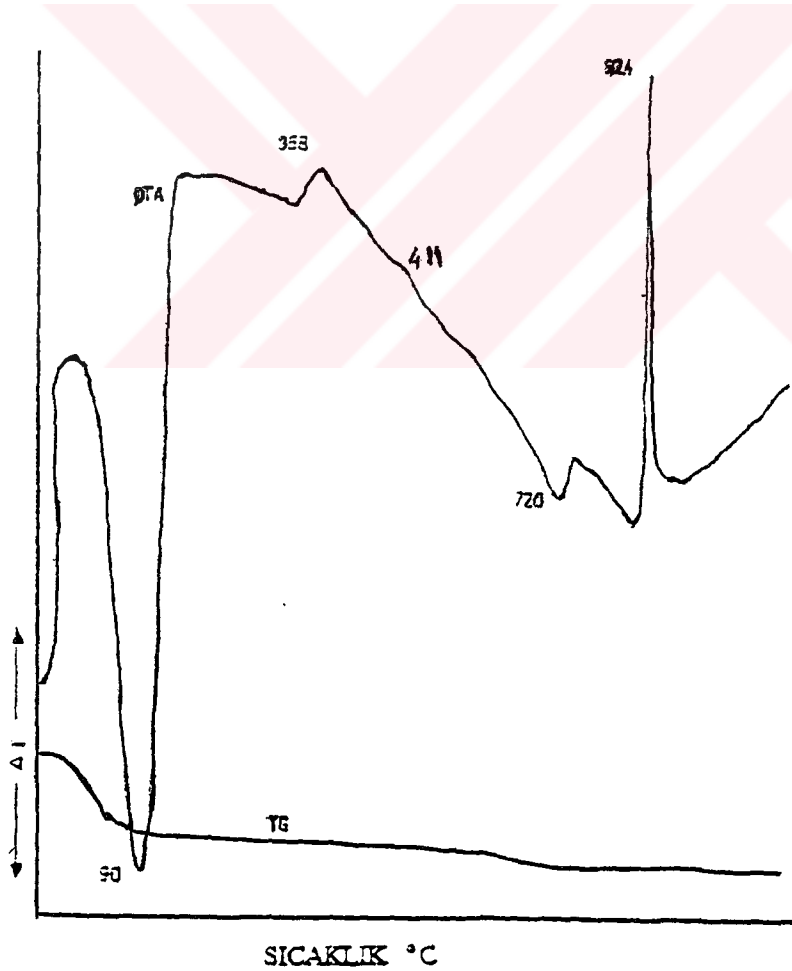
TGA eğrileri, sıcaklıkla birlikte meydana gelen toplam bozulma ve oksidasyondan dolayı oluşan ağırlık kaybını açıklar (Van Olphen ve Fripiat, 1978).

DTA analizi sonucuna göre, 90° C'de gözlenen geniş alanlı ve derin endotermik pik, zeolitik su kaybının başlangıcını göstermektedir. İlk endotermik pikteki ağırlık kaybı su kaybına aittir. Bu su, sepiyolitın dış yüzeylerinde adsorplanan ve fiziksel olarak bağlı ve yapısal kanallardaki zeolitik sudur. Dolayısıyla birinci ağırlık kaybı numunenin nemidir.

368° C civarındaki geniş asimetric endotermik pik, zayıf bağlı dört su molekülünden ikisinin kaybını ifade etmektedir (Serna, 1975b). 400° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristal kenarlarından itibaren, Si-O-Si kenar bağları boyunca geçen eksen üzerinde bükülme başlar. Bu yapı 750° C'ye kadar sabit bir şekilde devam eder ve bu sıcaklıktan itibaren ikinci su kaybı ile birlikte sepiyolitın susuz hale dönüştüğü kabul edilmektedir (Caillere, 1951).

720°C'deki endotermik pik ile, sepiyolit, geriye kalan su moleküllerini kaybetmektedir. Bunlar kristal (bağıl) ve hidroksil suyudur. 824°C civarında keskin bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Bu da magnezyum silikatın faz değişimini ifade etmektedir. Bu faz, kahverengi sepiyolitın yeniden kristalleşmeye başladığı rekristalizasyon fazıdır.

Şekilden de görüldüğü gibi, kahverengi sepiyolitın sıcaklığa bağlı olarak gözlenen ağırlık kaybı artışında keskin bir çıkış söz konusu değildir. Bu da kahverengi sepiyolitın, nemini yavaş yavaş bıraktığını göstermektedir. Elde edilen eğriye göre toplam ağırlık kaybı % 40 civarındadır. Serbest suyun giderildiği 0-100°C bölgesindeki ağırlık kaybı çıkarıldığında toplam ağırlık kaybı % 14 olmaktadır. TG analizinde elde edilen sonuçlar Tablo 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.2 Kahverengi sepiyolitın DTA ve TGA grafiği.

Tablo 5.3 Kahverengi Sepiyolit Numunesine Ait TGA Sonuçları.

SICAKLIK (°C)	Her Sıcaklıktaki Ağırlık Kaybı		Kümülatif Ağırlık Kaybı	
	mg	%	mg	%
90	6.0	26.06	6.0	26
368	0.7	3.04	6.7	29
433	0.2	0.87	6.9	30
729	1.8	7.83	8.7	38
824	0.5	2.17	9.2	40
TOPLAM	9.2	40.0		

5.2.5. Tane Boyut Dağılım Analizi

Kahverengi sepiyolit numunesinde Calgon (sodyum hekzametafosfat) sıvısı kullanılarak Micromeritics-Sedigraph 5000-D cihazı ile tane boyut ölçümleri yapılmaya çalışılmış, ancak numunede hızlı jelleşme olduğundan tam bir sonuç alınamamıştır. Literatürde sepiyolitın sondaj çamuru olarak kullanıldığı konusunda bilgiler mevcuttur. Buna göre, sondaj çamurlarının tane boyut analizleri için tavsiye edilen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemle göre, KCl tuzu çözeltisine % 15'lik dietilen glikol ilave edilmiş ve numune bu sıvıda dağıtılarak Malvern-Zetasizer-3 cihazında tane boyutu ölçülmüştür. Cihaz, bir laser kaynağından çıkan ışının süspansiyon üzerine düşürüldüğünde saçtıkları ışın miktarından hareketle, 5 nm ile 5 µm arasında tane boyut analizi yapabilmekte ve boyut dağılımını değer ve şematik olarak vermektedir.

Buna göre kahverengi numunenin tane boyutu $1985.9 \text{ nm} \approx 2 \text{ µm}$ olarak belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan sepiyolit numunesi, temin edilen firma tarafından öğütmeye tabi tutulmuştur. Bu değer öğütülmüş sepiyolitın tane boyutudur.

5.2.6. Porozite Tayini

Deneylerde kullanılan sepiyolitın porozite tayini ise Micromeritics Autopore 9220 model Hg-porozimetresinde yapılmış ve porozitenin % 70 civarında olduğu belirlenmiştir. Ölçüm prensibi, basıncın artmasıyla küçülen civa kürelerinin numunedeki gözeneklerin içine giren miktarın hesaplanmasına dayanmaktadır. Cihazla numunede bulunan 0.003 μm - 400 μm arasındaki gözenek çapı tayin edilebilmektedir. Porozite tayininde numune önce düşük basınç ünitesine yerleştirilir, burada vakumla numune içindeki hava boşaltılır ve yerine civa doldurulur. Daha sonra numune yüksek basınç ünitesine yerleştirilir ve yağ basıncı uygulanarak civanın numune içindeki porlara girmesi sağlanır. Burada numune içine giren civa hacmi hesaplanarak porozite değeri elde edilmektedir. Uygulanan basınç 60.000 psi (414 MPa)'dır.

5.2.7. Yoğunluk Ölçümleri

Yoğunluk tayininde Micromeritics 1320 - Autopycnometer cihazı kullanılmış ve yapılan ölçümler sonucunda sepiyolitın yoğunluğu 2.15 gr/cm^3 olarak bulunmuştur. Kullanılan cihaz, 18-26°C arasında ve 0-19.9 g/cm^3 aralığında yoğunluk ölçme kapasitesine sahiptir.

5.2.8. Yüzey Alanı Ölçümleri

Yüzey alanı ölçümleri Micromeritics-Flowsorb II-2300 cihazında BET tekniğiyle 77 K'de azot adsorpsiyonu prensibine göre yapılmış ve 68 m^2/g olarak ölçülmüştür. Cihaz, tek ve çok nokta yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ile gözenek alan ve hacim dağılımı ölçümleri için kullanılmakta olup, 0.1 m^2 den 280 m^2 'ye kadar yüzey ölçüm aralığına sahiptir. Çalışma prensibi, gaz moleküllerinin numune tarafından adsorbe edilmesidir. % 30 azot ve % 70 helyum gazı karışımı, ölçüm için en uygun koşulu sağlamaktadır.

5.2.9. Gözeneklilik Tayini

Kil numuneleri, içerdikleri minerallerin nitelik ve niceliğine bağlı olarak boşluklu bir yapıya sahiptirler. Diğer katılarda olduğu gibi, killerin içinde bulunan bu boşluklara *gözenek* adı verilmektedir. Katının bir gramının içerdiği boşlukların toplamına *ölgöl gözenek hacmi*, ölgöl gözenek hacminin katının görünen ölgöl hacmine bölünmesiyle elde edilen sayıya ise *gözeneklilik* adı verilmektedir (Sarıkaya, 1983).

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimyacılar Birliğı (IUPAC), katı içerisindeki gözenekleri çaplarına göre şu şekilde sınıflandırmaktadır (Heschel ve diğ., 1993).

- makrogözenekler : yarıçapı 500 Å'dan büyük olanlar
- mezogözenekler : yarıçapı 20-500 Å arasında olanlar
- mikrogözenekler : yarıçapı 8-20 Å'dan arasında olanlar
- altmikrogözenekler : yarıçapı 8 Å'dan küçük olanlar

Soğurma proseslerinde makrogözenekler, adsorbatın gözenekler içine yayılmasında önemli rol oynar; mezogözenekler bir geçiş zonu oluşturur; mikro ve altmikrogözenekler ise sorpsiyon proseslerinin esas gerçekleştiğı yerlerdir. Zira makrogözeneklilikten mikrogözenekliliğe geçişte ölgöl yüzey alanı artmaktadır. Sorpsiyon proseslerinin başarısı, mikrogözenek boyutlarının adsorplanacak molekülünün kapladığı alan ile uyum içerisinde olmasıyla ilişkilidir.

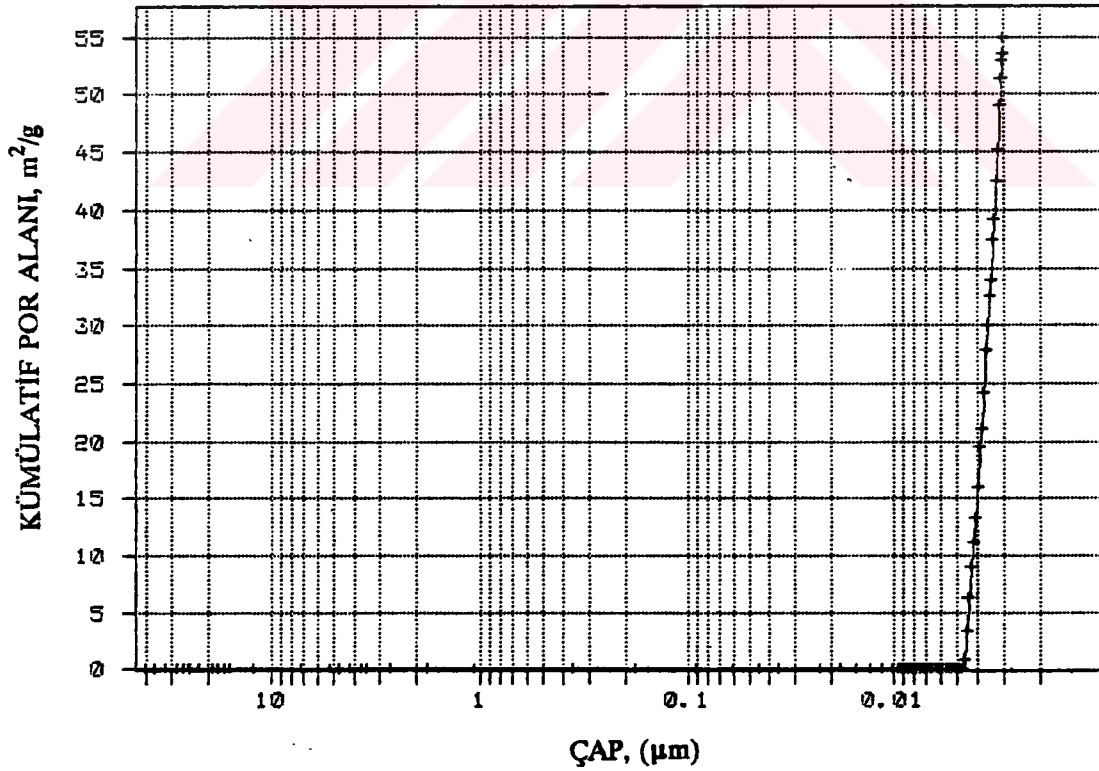
Herhangi bir katının gözenek yapısı; ölgöl yüzey alanı, ölgöl gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı belirlenerek incelenir. Killerin gözenekli yapısı; asit, baz ve tuz aktivasyonu gibi kimyasal işlemler yanında sıcaklık ve basınç ile istenilen yönde değiştirilebilmektedir (İnel, 1985). Ölgöl gözenek hacmi ve

gözeneklilik; sıvı ile doyurma, helyum-civa porozimetresi, civa porozimetresi ve adsorpsiyon yöntemlerinden herhangi biri ile kolaylıkla tayin edilebilmektedir (Sarıkaya, 1981).

Kahverengi sepiyolit numunesinin gözeneklilik tayini çalışmaları, Micromeritics Autopore 9220 model civa porozimetresi ile gerçekleştirilmiş ve şu sonuçlar elde edilmiştir:

- ortalama gözenek çapı : 37 Å
- ortalama porozite : % 70

Cihazın alt ölçme sınırı 30 Å olduğundan, bu sınırdan daha küçük por dağılımını vermemektedir. Fakat Şekil 5.3'e göre sepiyolitın por dağılımı lineer olarak artmakta olduğundan, 68 m²/g olan yüzey alanına karşılık gelen gözenek Şekil 5.3'den ekspolasyon yöntemine göre bulunması mümkündür.



Şekil 5.3 Sepiyolitın yüzey alanına göre gözeneklilik dağılımı.

5.3. Yöntemler

5.3.1. Aktivasyon Yöntemi

Killerin inorganik asitlerle aktivasyonu genellikle HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ ile yapılmaktadır. Aktivasyon işleminin genel amacını şu şekilde sıralamak mümkündür:

- * Hidrate olmuş protonları (H⁺ iyonları) tabakalar arasında bulunan K⁺, Na⁺ ve Ca⁺² katyonları ve kristal örgüde yer alan Al⁺³, Fe⁺³ ve Mg⁺² katyonlarıyla yer değiştirmek,
- * Yüzey alanını artırmak,
- * İşlem şartlarına bağlı olarak mineralin kristal yapısı bozulmadan diğer katyonları yok etmek.

Sepiyolit kristal yapısında, fiziksel ve fiziko-kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişmelerin adsorptif davranışına olan etkisini incelemek amacıyla aktivasyon deneyleri yapılmıştır. Bunlar, asit aktivasyonu, ısı aktivasyonu ve her ikisinin kombinasyonu olan, hem asit hem de ısı aktivasyonudur.

Asit aktivasyonu: Asit aktivasyonu deneylerinde kullanılan asit ve bunların ağırlıkça konsantrasyonları veya molariteleri şu şekildedir:

HNO ₃	0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 2.00 Molar
HCl	0.75, 1.00, 2.00 Molar
H ₂ SO ₄	1.00 Molar

Önce, sepiyolit su emme kapasitesinin belirlenmesi amacıyla birkaç deney yapılmış ve sepiyolit ile suyun rahat karıştırılabileceği katı/sıvı oranı tesbit

edilmiştir. Bu deney sonucunda katı/sıvı oranının 1/6 (ağırlıkça) olmasına karar verilmiştir. Daha sonra, her bir molaritedeki asit ile sepiyolit numunesi, katı/sıvı oranı 1/6 olacak şekilde, 250 ml balon jojede 1 saat süre ile karıştırılarak aktivasyona tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında ($25\pm 3^{\circ}\text{C}$) yapılmıştır. Aktivasyon işleminden sonra sepiyolit, çözelti içinde Cl^{-} iyonu kalmayana kadar yıkanmıştır. Klor iyonunun tayini AgNO_3 çözeltisi ile yapılmıştır. Daha sonra etüvde kurutulan numunenin oda sıcaklığında yüzey alanı ölçümleri yapılmış molaritedeki değişikliğe bağlı olarak aktivasyonun verimliliği incelenmiştir.

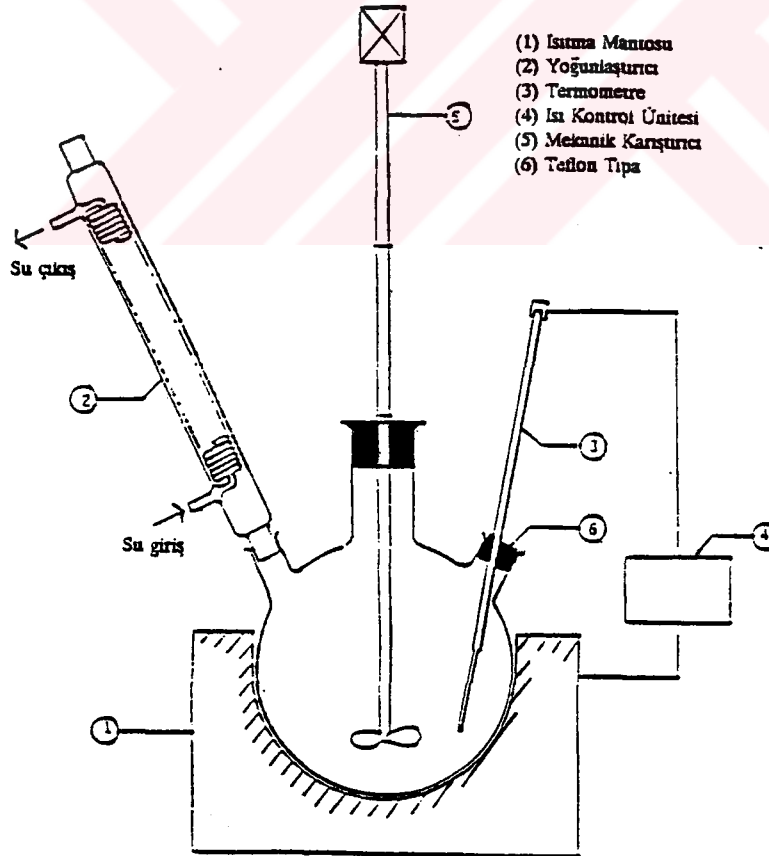
Değişik molaritelerde hazırlanmış nitrik asitle ikinci bir deney serisi daha yapılmıştır. Bu deneyde tüm parametreler aynı kalmış, sadece karıştırma esnasındaki sıcaklık $80\pm 5^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkartılmıştır. Deney sonrasında, numune 1 saat karıştırılarak soğutulmaya tabi tutulmuş ve daha sonra yıkama işlemine geçilmiştir. Etüvde kurutulan numunede yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Asit aktivasyonu işleminde kullanılan düzenek Şekil 5.4'de verilmiştir.

Asit+Isıl İşlem Aktivasyonu: Bu deney grubunda kullanılan asitler ve aktivasyon sonrası uygulanan ısıl işlem sıcaklıkları Tablo 5.4'de verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi, çeşitli asitlerle aktive olan sepiyolit numuneleri değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş ve daha sonra yüzey alanı ölçülerek, asit+ısıl işlem aktivasyon performansı belirlenmeye çalışılmıştır. Isıl işlemle aktivasyonda, sıcaklık kontrol ayarı yapılabilen fırınlar kullanılmıştır. Numuneler kademeli olarak ısıl işlem sıcaklığına çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletilerek ısıl işlemli aktivasyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır; daha sonra numuneler, fırının kendi soğuma hızı ile soğutulmuştur. Isıl işlem sonucunda soğuyan numunenin nemi, yüzey alanı cihazı üzerinde bulunan ısıtıcı vasıtasıyla 100°C veya 150°C 'de 15-20 dakika tutularak giderilmektedir.

Tablo 5.4 Asit+ısıt İşlem Aktivasyon Deneyinde Kullanılan Asitler ve Uygulanan Isıl İşlem Sıcaklıkları

Asit Adı	Deney Sıcaklığı (°C)	Molaritesi (mol/l)	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)
HNO ₃	Oda Sıc. (25±3 °C)	0.25-0.50-0.75-1.00-2.00	100, 150, 200
HNO ₃	Oda Sıc. (25±3 °C)	0.25 ve 1.00	300, 400, 500, 600
HNO ₃	80±5 °C	0.25-0.50-0.75-1.00-2.00	100, 150, 200
HCl	Oda Sıc. (25±3 °C)	0.75-1.00-2.00	100, 150, 200
H ₂ SO ₄	Oda Sıc. (25±3 °C)	1.00	100, 150, 200

Isıl İşleme Aktivasyon: Isıl aktivasyon deneylerinde, hiçbir işlem görmemiş sepiyolit numunesi kullanılmış ve sırasıyla 100, 200, 300, 400, 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda, sıcaklığı kontrol edilebilen bir fırında 3 saat süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aktive edilmiş bu numunelerin yüzey alanları ölçülerek ısıt işlem sıcaklığıyla ilişkisi belirlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.4 Asit aktivasyon deney düzeneği.

5.3.2. Yüzey Alanı Belirleme Yöntemi

Malzemenin birim ağırlığı veya kütlesi başına düşen yüzey alanı, birim yüzey alanı olarak tanımlanabilir. Yüzey alan değerleri azot gazının numune yüzeyine adsorplanması ile tesbit edilir. Brauner, Emmett ve Teller'in adlarına izafeten BET yöntemi olarak bilinen teknik ile, tek tabakalı şekilde adsorbe olmuş gaz hacmi (V_m) tesbit edilip, birim yüzey alanı aşağıdaki denklem uyarınca hesaplanır.

$$S_m = \frac{N_A \cdot V_m \cdot A_m}{V_{mol} \cdot M} \quad (5.1)$$

Burada,

- S_m : Birim yüzey alanı (m^2/g)
 N_A : Avogadro sayısı ($= 6.02205 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
 V_m : Tek katlı tabaka verecek şekilde ölçülen gazın hacmi
 A_m : Adsorbe olan bir molekülün kapladığı alan (Azot gazı için $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, kripton gazı için $19.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)
 V_{mol} : Standart basınç ve sıcaklıkta bir mol gazın hacmi (ml/mol)
 M : Numune miktarı (gr)

Sepiyolitın yüzey alanı ölçümleri, Micromeritics-Flowsorb II-2300 cihazında BET tekniğiyle 77 K'de azot adsorpsiyon prensibine göre yapılmıştır. Yüzey alanı ölçülecek olan numunenin önce nemi giderilmekte ve daha sonra tartımı alınarak numune kabıyla cihaza monte edilmektedir. Numune ve cihaz içinde bulunabilen gazların giderilmesi için, numune cihaz üzerine yerleştirildikten sonra 15 dakika süre ile 150° C'de ısıtılmaktadır. İçindeki gazları giderilmiş

numune, önce sıvı azot içine daha sonra su içine daldırılarak azotun adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri gerçekleştirmektedir. Bu işlem iki defa yapıldıktan sonra numunenin gerçek ağırlığı belirlenmektedir. Desorpsiyon değerinin iki işlemdeki ortalaması numunenin gerçek ağırlığına bölünerek, numunenin yüzey alanı m^2/g olarak tesbit edilmektedir. Cihaz, numunenin toplam yüzeyini otomatik olarak hesaplamaktadır.

5.3.3. Elektrokinetik Özellikleri Belirleme Yöntemi

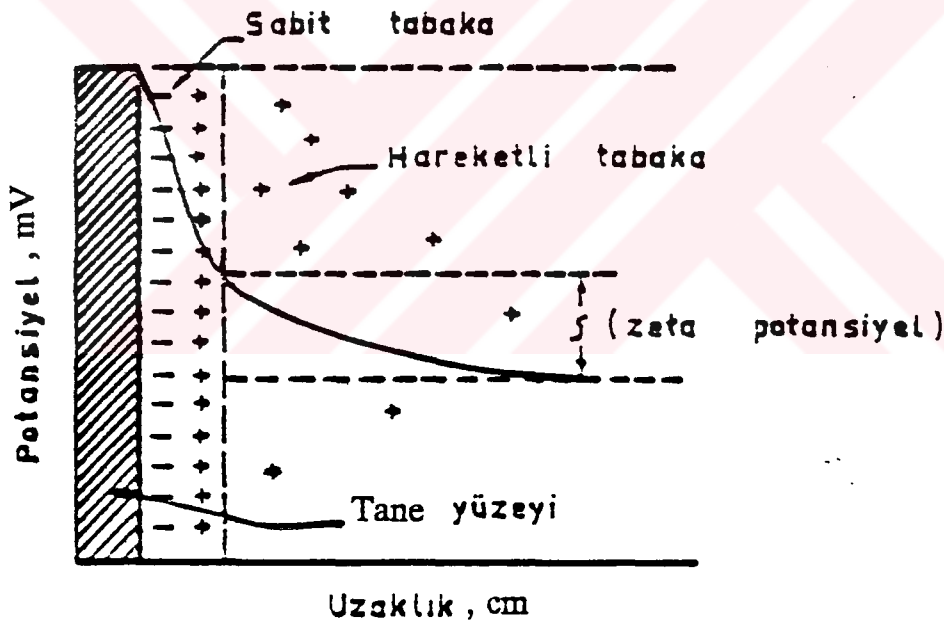
Zeta potansiyel ölçümleri, ince taneli sistemlerde birçok özelliklerin açıklanması için kullanılmaktadır. Zeta potansiyeli, sistemdeki katı taneye, bu tanelerin dağıtıldığı ortama ve bu ortamın pH'sına bağlıdır. Belli bir pH değerinde katının yüzey yükü nötr olmaktadır. Zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu bu noktaya, izoelektrik nokta (syn) denmektedir.

Kolloidal taneler üzerindeki elektrik yükünün varlığı elektroosmosis ve elektroforesis olaylarıyla gösterilmektedir. Elektroforesis, uygulanan bir elektrik alanının etkisiyle, yüklü kolloidal tanelerin hareketidir. Tane yükü, sıvı fazdaki yük ile dengelendiği için kolloidal karışımların net bir elektrik yükü olmadığı kabul edilmektedir (Günay ve diğ., 1995). Sonuç olarak katı tane ile sıvı ara yüzeyinde "elektrikel çift tabaka" oluşmaktadır (Şekil 5.5). Çift tabakadaki zıt yüklü iyonlar arayüze elektrostatik olarak toplanırken, sistemde bir konsantrasyon farkı oluşur. Buna bağlı olarak da iyonlar tane yüzeyini terkederek konsantrasyonun daha düşük olduğu bölgeye yayılır. Bu şekilde gerçekleşen sistem dengesinde tane yüzeyinde zıt yüklü iyonların konsantrasyonu fazla olup, katı-sıvı ara yüzeyinden itibaren geçici olarak azalır. Geçiş tabakasındaki potansiyel değişimi ise, tane yüzeyindeki değişime göre daha az olmaktadır. Potansiyeldeki bu geçici azalma "zeta potansiyel" olarak tanımlanmakta ve disperse sistemin kararlılığını göstermektedir. Zeta potansiyeli aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır (Hunter, 1981).

$$\xi = \frac{U \cdot 4 \cdot \pi \cdot \eta}{\epsilon} \quad (5.2)$$

Burada,

- ξ : Zeta potansiyeli (mV)
- U : Elektroforetik mobilite ($\mu.s^{-1} / volt.cm^{-1}$)
- η : Viskozite (poise)
- ϵ : Dielektrik sabiti



Şekil 5.5 Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyel oluşumu.

Zeta potansiyel ölçümleri, mikro işlem donanımlı (mikroelektroforesis tekniği ile çalışan) Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak, zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Cihazın numune konulan hücresi pleksiglastan imal edilmiştir.

Sepiyolitın elektrokinetik özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan deneyler şunlardır:

- * % 5 katı konsantrasyonunda ve saf su içinde zeta potansiyelinin pH'ya göre değişimi ve sıfır yük noktası (syn) tayini,
- * % 5 katı konsantrasyonu ve değişik Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyon konsantrasyonlarında,
- * % 5 katı konsantrasyonu ve sabit (2.5×10^{-3}) Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyon konsantrasyonlarında ve değişik pH aralıklarında.

Zeta potansiyel ölçümleri için % 5 katı konsantrasyonunda hazırlanana çözelti 10 dakika kıvamlandırıldıktan sonra, pH deneyleri için hazır hale getirilir. Bu süre içinde 1 N HCl ve 1 N NaOH ilave edilerek pH ayarı yapılır. Kıvamlandırma sonunda alınan süspansiyon siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülerek katı/sıvı ayırımı yapılır ve berrak çözelti zeta metre hücresine boşaltılır. Süzelen katıdan çok az bir miktar hücreye ilave edilip ölçüm yapılır. Deneylerin $22 \pm 2^\circ \text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilmesine özen gösterilmiştir. Berrak kısımdan alınan numunelerle 7-10 adet ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması, cihazın kullanım klavuzunda verilen sıcaklığa bağlı *düzeltilme faktörü* ile çarpılarak *düzeltilmiş zeta potansiyel değerleri* bulunmuştur.

5.3.4. Çökelek Deneyleri

Bu deneylerde, Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının pH'ya bağlı olarak çökme miktarları tesbit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla yıkanmış ve süzölmüş sepiyolit suyu ile Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının çözeltileri kullanılmıştır.

Süzölmüş sepiyolit suyunun hazırlanmasında şu yöntem uygulanmıştır: 500 cc suya 25 gr sepiyolit katılmış, 2.5 saat mekanik karıştırıcıyla karıştırılmış, 15 dakika 4500 d/d'da santrifüj edildikten sonra mavi bant filtre kağıdından süzölmüştür.

Deneyde 4 cc 1×10^{-2} M Co iyonu ile 16 cc yıkanmış ve süzölmüş sepiyolit suyu karıştırılarak 2.5×10^{-3} M Co çözeltisi kullanılmış ve asit ve baz kullanılarak pH=5-12 aralığında çökme deneyleri yapılmıştır. 15 dakika karıştırma esnasında, pH değeri tam değerlerde sabit tutulmaya çalışılmış ve çökelek olup olmadığı gözle tayin edilmeye çalışılmıştır. Deney sonucunda çözelti, 5 dakika süre ile santrifüj edilmiş, pH tekrar ölçölmüş ve katı-sıvı ayırımı yapıldıktan sonra berrak kısımda Co^{+2} veya diğeri iyonların tayini yapılmıştır. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu bilindiğı için, deney sonucunda bulunan değeri arasındaki fark çöken miktarı vermektedir. Bu şekilde çökelek miktarları bulunmuş ve sonuçlar bir grafik haline getirilmiştir.

Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonları için, aynı deney yöntemi uygulanmış ve pH'ya bağılı olarak çökelek miktarları bulunmuştur.

Deneylerde Sigma Laborzentrifugen 2-15 santrifüj cihazı kullanılmıştır. Cihaz, istenilen süre içinde 4500 d/d'ya kadar santrifüj etme özelliğine sahiptir.

5.3.5. Adsorpsiyon Deney Yöntemi

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorban olarak Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonları kullanılmış, bu iyonların, orjinal sepiyolit yüzeyleri ile etkileşimleri incelenmiş ve buna bağılı olarak sepiyolit adsorptif davranışının mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Ayrıca Co^{+2} iyonunun, aktive edilmiş ve granöl haldeki sepiyolit üzerindeki adsorptif davranışı incelenmeye çalışılmıştır.

Deneyler için öncelikle değişik molaritelerde Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyon çözeltileri hazırlanmış ve ağız kapalı balon jodede muhafaza edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, ağız kapalı 60 ml'lik santrifüj cihazının orjinal şişesi kullanılmıştır. Deneyin niteliğine göre hazırlanmış sepiyolit/iyon çözeltisi karışımı bu şişe içinde, Incubator Shaker Series 25 cihazıyla 180 d/d'da karıştırılmıştır. Cihazın maksimum karıştırma devri 300 d/d'dır. Çözelti ısısının

adsorpsiyona etkisini belirlemek için yapılan deneylerde ise, hava ısıtmalı Incubator Shaker Series 25 cihazı kullanılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, belirlenen süre ve devirde Sigma Laborzentrifugen 2 - 15 santrifüj cihazı kullanılarak santrifüj edilmiş ve katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Dekante edilen berrak sıvı cam tüplerde muhafaza edilerek gerekli analizler için kullanılmıştır. Berrak sıvının pH'sı ölçüldükten sonra, bir miktar alikot alınarak adsorbatın denge konsantrasyonları tesbit edilmiştir.

pH'ya bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde, pH'nın kontrolü için çeşitli seyreltme oranlarında (% 5 - % 10 gibi) HCl ile NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Kobalt çözeltisinin pH'sı ayarlandıktan sonra sepiyolit ile muamele edilerek belirli bir süre kıvamlandırılmıştır. Sepiyolit ile temas eden kobalt çözeltisinin pH'sı, sepiyolit denge pH'sına doğru yönelmektedir. Bundan dolayı bu deneylerde sepiyolit ile muamele edilen çözeltilerin pH ayarlamasında bazı güçlükler görülmüştür. Örneğin düşük pH'ları sabit tutabilmek için devamlı olarak pH'nın ayarlanması gerekmiştir. Diğer taraftan kobalt adsorpsiyonunun % 99'u ilk 15 dakikada gerçekleştiğinden, bu deneylerde kıvam süresi 15 dakika olarak alınmıştır. Adsorpsiyon deneyi gerçekleştikten sonra, çözelti 5 dakika süre ile santrifüj edilmiş ve katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Santrifüj sonucunda elde edilen sıvı kısımda pH tekrar ölçülmüş ve adsorbatın sıvıdaki denge konsantrasyonu belirlenmiştir. Adsorpsiyon grafiğinin eldesinde, santrifüj sonucunda ölçülen pH değerleri kullanılmıştır.

Sonuç olarak, ilk ve son adsorbat konsantrasyonları arasındaki farkdan hareket ederek, katı yüzeyine adsorplanan iyon miktarı (adsorpsiyon yoğunluğu) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunmuştur (Cichos ve Eidner, 1989).

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_d) \cdot V}{m \cdot S \cdot 1000} \quad (5.3)$$

Burada,

- Γ : Adsorpsiyon yoğunluğu (mol/m^2)
 C_i : Adsorbatın ilk konsantrasyon (mol/l)
 C_d : Adsorbatın denge (son) konsantrasyon (mol/l)
 V : Çözelti hacmi (ml)
 m : Adsorban (katı) miktarı (g)
 S : Sepiyolitın yüzey alanı (m^2/g)

Tüm deney sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılan ilk ve son adsorbat konsantrasyon değerlerinin bulunması için ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, Thermo Jarrellash Atomscan 25) ve AAS (Atomic Absorption Spectrometer, Perkin Elmer 2380) cihazlarından yararlanılmıştır.

Endüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP) yönteminin temel ilkesi, bir Ar plazması etrafına sarılmış bir bakır boru yardımıyla radyo frekans manyetik alan enerjisinin elektrik enerjisi olarak plazmaya aktarılmasıdır. Oluşan plazma, Ar iyonları ve elektronlarca oldukça zengindir, belirli koşullarda 12.500 K'e varan sıcaklıklar elde edilebilir ise de tipik olarak 7.500-10.000 K gibi sıcaklıklar kullanılır. Bu kaynakta uyarılmış atomlar ve uyarılmış analit iyonlarından gelen emisyon sinyalleri konvansiyonel monokromatör veya polikromatörler yardımıyla ölçülür.

Atomik soğurma spektrometrisi (AAS), atomik absorpsiyon ilkesini kullanarak numunedeki elementlerin tayinini sağlayan analiz tekniğidir. Önce bir kompresör vasıtasıyla cihaza hava+asetilen karışımı basılır ve yakılır, daha sonra çözelti halindeki numune aleve püskürtülerek çözeltinin atomize olması sağlanır. Işık kaynağı olarak her elemente özgü monokromatik ışınım veren lamba kullanılır. Işık kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın atom buharı

(atomize olmuş gaz) ile etkileşmesi sonucu, ışığın şiddetindeki azalma ölçülür. Bu azalma elektronik sistem yardımıyla analog (yazıcı üzerinde) veya digital olarak gösterilir ve absorpsiyon değeri elde edilir. Sonuç olarak, analiz edilecek iyonun lambası ile çözeltideki analiz edilecek iyonun konsantrasyonu tesbit edilmiş olur. Bu sistemde analitik amaçla kullanılacak alevler 2000-3000 K aralığın da bulunur. Hava+asetilen karışımının yanma hızı 2.7 m/s ve alev sıcaklığı 2450 K'dir (Volkan, 1988).



6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE İRDELENMESİ

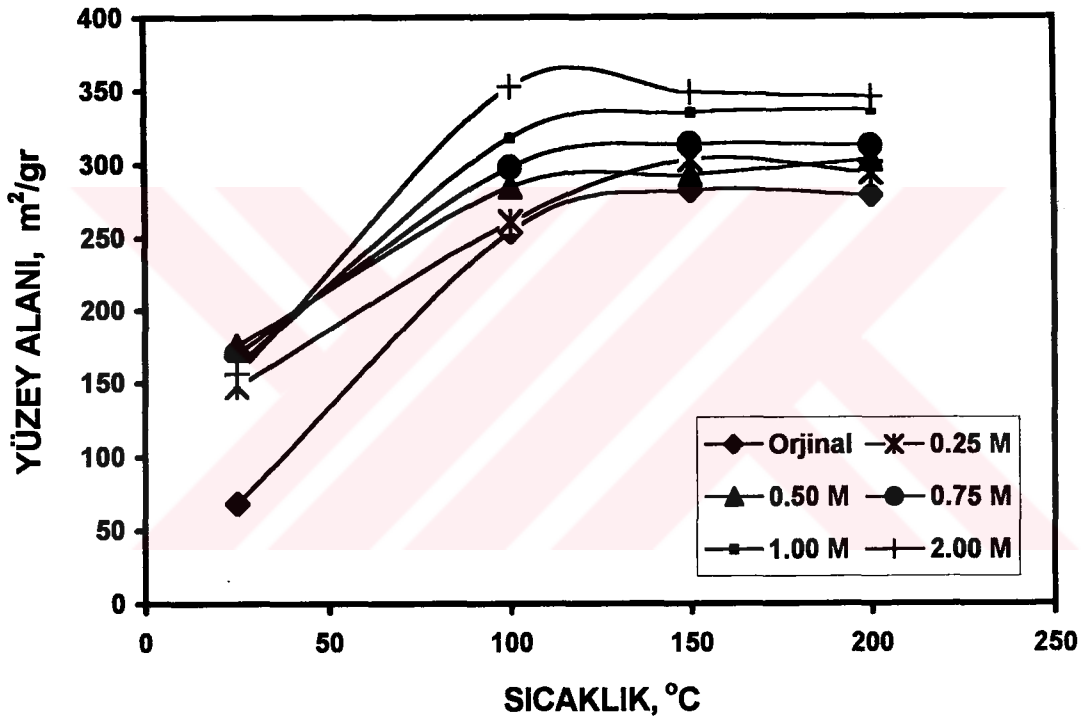
6.1. Aktivasyon Deneyleri

Aktivasyon işlemlerinde, değişik molaritelerde hazırlanmış HNO_3 , HCl ve H_2SO_4 kullanılmıştır. Aktivasyon deneyi sonucunda yıkanıp kurutulan sepiyolit numunesinin yüzey alanı ölçülmüş ve asit aktivasyonunun meydana getirdiği yüzey alanı değişimleri incelenmiştir. Birinci grup aktivasyonda, HNO_3 ile oda sıcaklığında aktivasyon deneyi yapılmış, daha sonra numuneler 100, 150 ve 200°C 'de ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Bu deneylere ait yüzey alanı sonuçları Tablo 6.1 ve Şekil 6.1'de verilmiştir. 0.25 ve 1.00 Molar HNO_3 ile gerçekleştirilen asit+ısıtılma işlemi aktivasyon sonuçları ise Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.1 HNO_3 ile Asit ve Asit+ısıtılma İşlem Aktivasyon Deneyine Tabi Tutulan Sepiyolit Numunesinin Yüzey Alanı Sonuçları (Asit Aktivasyon Sıcaklığı: $25\pm 3^\circ\text{C}$).

Sıcaklık	Oda ($25\pm 3^\circ\text{C}$)	100 $^\circ\text{C}$	150 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$
Asit Miktarı (mol/l)	Yüzey alanı (m^2/g)	Yüzey Alanı (m^2/g)	Yüzey Alanı (m^2/g)	Yüzey Alanı (m^2/g)
Orjinal	68.3	254.2	282.1	278.9
0.25	147.6	261.0	302.9	293.8
0.50	175.4	284.5	292.7	303.0
0.75	170.3	297.9	313.4	312.2
1.00	162.6	317.9	335.0	336.7
2.00	156.3	352.8	348.9	345.7

Şekil 6.1’de de görüldüğü gibi, oda sıcaklığında yapılan asit aktivasyonu ardından gerçekleştirilen ısı işlem sıcaklığının 150°C’ye kadar artması, sepiyolitın yüzey alanını da artırmaktadır. Aktivasyon işlemindeki asit konsantrasyonunun artışı ise, aktifleştirilen sepiyolitın yüzey alanında belirgin bir artış meydana getirmektedir. Sonuç olarak hem tek başına ısı işlem hem de asit aktivasyonu ve ardından ısı işlem, yaklaşık 150°C sıcaklıkta maksimum yüzey alanı sergilemektedir.



Şekil 6.1 Asit ve asit+ısı işlem aktivasyon deneyi sonucunda elde edilen sepiyolitın yüzey alanı değişimi (Asit: HNO₃, asit aktivasyon sıcaklığı: 25±3 °C).

200°C’den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen yüzey alanındaki değişimler Tablo 6.2’de sunulmaktadır. Özellikle 200°C’nin üzerinde yüzey alanında ani bir düşüşün meydana geldiği görülmektedir. 300°C’den sonraki sıcaklıklarda ise yüzey alanında belirgin bir değişim olmamaktadır.

Tablo 6.2 HNO₃ ile ve Asit+ısıt İşlem Aktivasyon Deneyine Tabi Tutulan Sepiyolit Numunesinin Yüzey Alanı Sonuçları (Asit Aktivasyon Sıcaklığı: 25±3 °C).

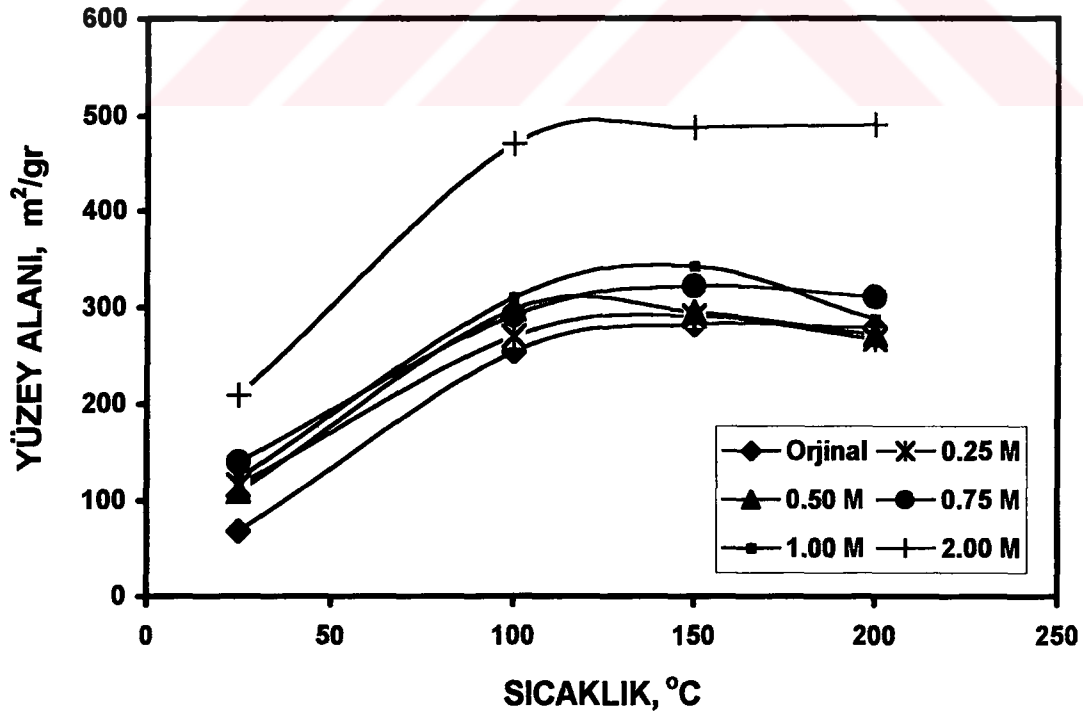
Sıcaklık	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
Asit Miktarı (mol/l)	Yüzey Alanı (m ² / g)	Yüzey Alanı (m ² / g)	Yüzey Alanı (m ² / g)	Yüzey Alanı (m ² / g)
0.25	167.9	156.3	153.5	144.7
1.00	178.9	205.0	191.0	173.0

HNO₃ ile yapılan ikinci grup aktivasyon deneylerinde, aktivasyon sıcaklığı 80±5° C olarak alınmış olup, daha sonra aktifleştirilen sepiyolit numuneleri 100, 150 ve 200° C'de ısıt işleme tabi tutulmuştur. Bu deneylere ait yüzey alanı sonuçları Tablo 6.3 ve Şekil 6.2'de verilmiştir.

Şekil 6.2'de verilen yüzey alanı sonuçları Şekil 6.1'deki sonuçlarla karşılaştırıldığında, her iki gruptaki aktivasyon sıcaklığının 100° C'nin üzerine çıkartılması sepiyolit yüzey alanında fazla etkili olmadığını göstermektedir. Aktivasyon sıcaklığının artmasıyla, asit konsantrasyonunun 2 mol/l'lik değerine kadar yüzey alanında pek fazla bir değişiklik oluşmamış, ancak 2 mol/l'lik asit konsantrasyonundaki deneyde yüzey alanında ani bir artış belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyondaki bu artışa sepiyolit çok hızlı bir şekilde dağılarak mikrogözenekli hale geçmesi gösterilebilmektedir. Yapıdaki mikrogözenekliliğin artışı, asit aktivasyonundan sonra yapılan ısıt işlemlerdeki sıcaklığın artmasıyla da devam etmekte olup, 500 m²/g seviyelerine kadar çıkmasına neden olmaktadır.

Tablo 6.3 HNO₃ ile Asit ve Asit+ısıt İşlem Aktivasyon Deneyine Tabi Tutulan Sepiyolit Numunesinin Yüzey Alanı Sonuçları (Asit Aktivasyon Sıcaklığı: 80±5 °C).

Sıcaklık	Oda Sıc. (25±3°C)	100 °C	150 °C	200 °C
Asit Miktarı (mol/l)	Yüzey alanı (m ² /g)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Yüzey Alanı (m ² /g)
Orjinal	68.3	254.2	282.1	278.9
0.25	116.7	270.2	291.3	267.0
0.50	110.0	298.3	295.5	271.8
0.75	140.5	292.2	322.6	310.9
1.00	123.3	310.0	342.9	287.7
2.00	208.9	470.7	487.5	490.2



Şekil 6.2 Asit ve asit+ısıt işlem aktivasyon deneyi sonucunda aktivasyon-yüzey alanı ilişkisi (Asit: HNO₃, asit aktivasyon sıcaklığı: 80±5 °C).

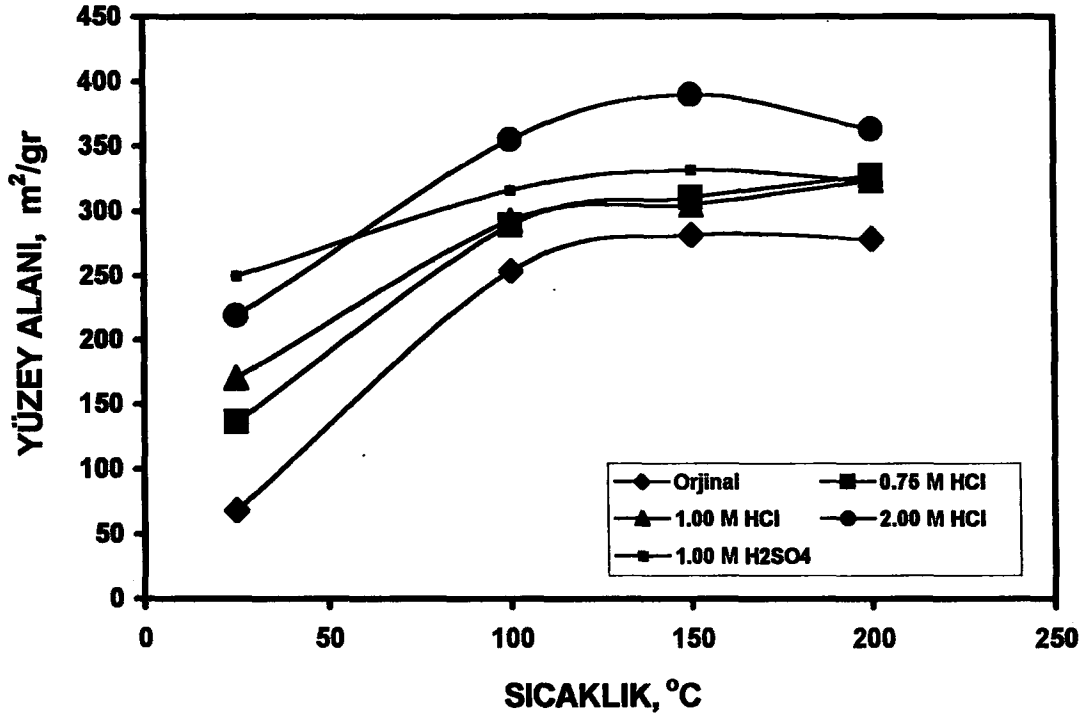
Üçüncü grup aktivasyon deneylerinde, HCl ve H₂SO₄ asitleri kullanılmıştır. Aktivasyon deneyi oda sıcaklığında yapılmış, daha sonra kurutulan numunelere 100, 150 ve 200 °C'de ısıtma işlemi aktivasyonu uygulanmıştır. Bu deneylere ait yüzey alanı sonuçları Tablo 6.4 ve Şekil 6.3'de verilmiştir.

Her üç asitle aynı şartlarda yapılan aktivasyon deneyleri sonucunda elde edilen yüzey alanlarına göre, oda sıcaklığında H₂SO₄'in en yüksek yüzey alanı sağladığı belirlenmiştir. Daha sonraki sıralamada az bir farkla HCl ve HNO₃ gelmektedir. Ancak oda sıcaklığında yapılan asit aktivasyon sonucunda elde edilen numunelerin ısıtma işlemi yapılan aktivasyonuna göre, HNO₃'in en yüksek yüzey alanı verdiği tesbit edilmiştir. Daha sonra sırasıyla H₂SO₄ ve HCl gelmektedir.

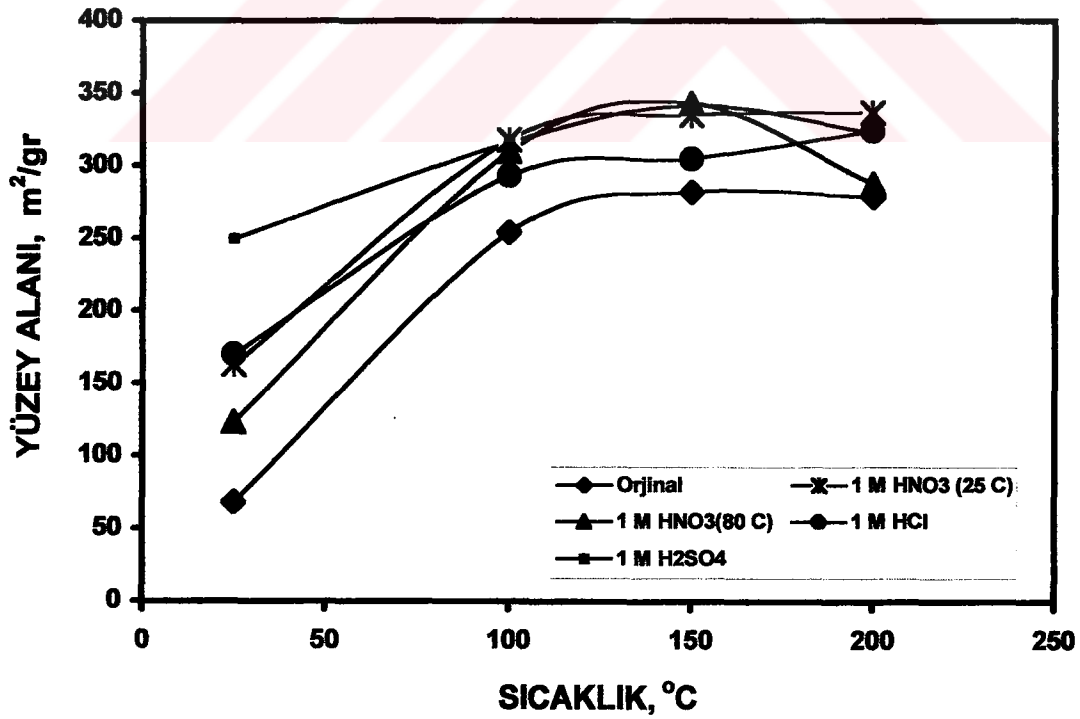
Tablo 6.4 HCl ve H₂SO₄ ile Asit ve Asit+ısıtma İşlem Aktivasyon Deneyine Tabi Tutulan Sıpiyolit Numunesinin Yüzey Alanı Sonuçları (Asit Aktivasyon Sıcaklığı: 25±3 °C).

Sıcaklık	Oda Sıc. (25±3 °C)	100 °C	150 °C	200 °C
Asit Adı ve Miktarı	Yüzey alanı (m ² / g)	Yüzey Alanı (m ² / g)	Yüzey Alanı (m ² / g)	Yüzey Alanı (m ² / g)
Orjinal	68.3	254.2	282.1	278.9
0.75 M HCl	136.3	289.6	310.8	327.5
1.00 M HCl	170.0	293.2	305.0	324.1
2.00 M HCl	219.0	355.2	389.8	363.3
1.00 M H ₂ SO ₄	250.0	316.3	331.9	322.7

Çeşitli asitlerle yapılan asit ve asit+ısıtma aktivasyon sonucunda elde edilen numunenin yüzey alanlarını karşılaştırmak için, 1 Molar esas alınmış ve Şekil 6.4'de verilmiştir.

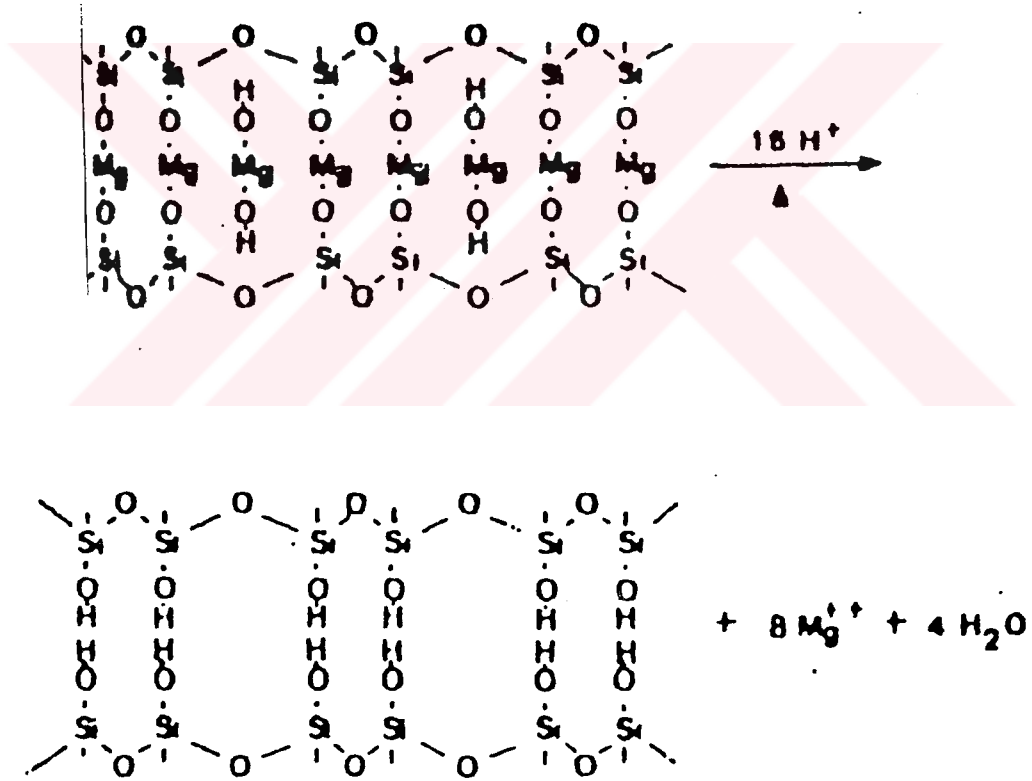


Şekil 6.3 Asit ve asit+ısı işlem aktivasyon deneyi sonucunda aktivasyon-yüzey alanı ilişkisi (Asit cinsi HCl ve H₂SO₄, asit aktivasyon sıcaklığı 25±3 °C).



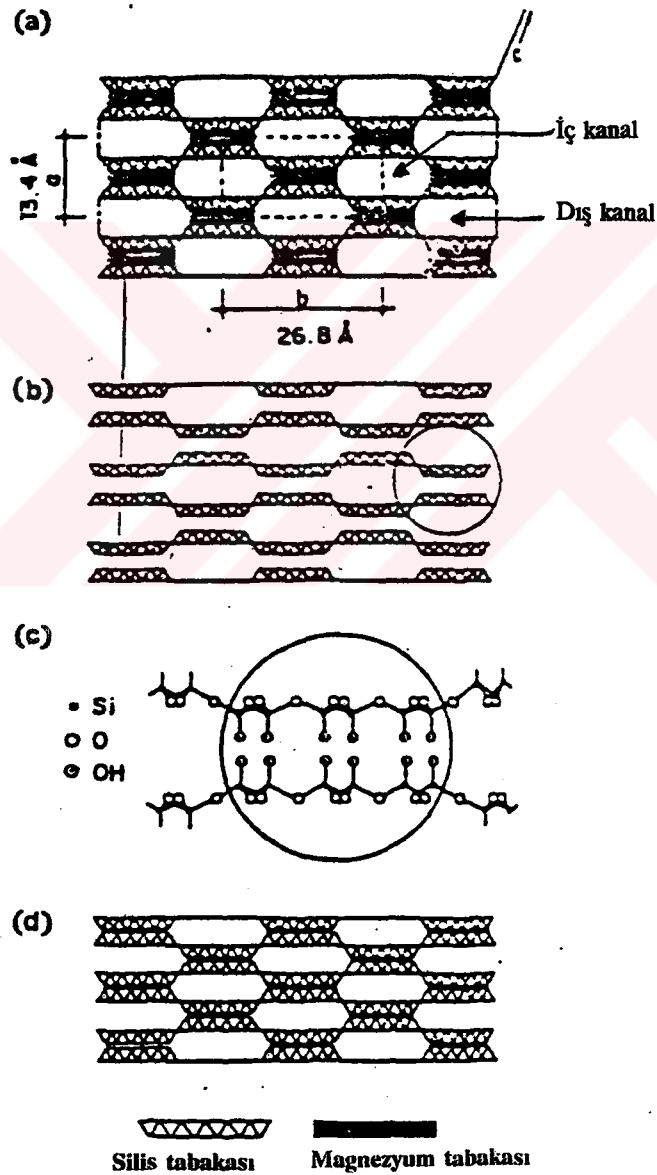
Şekil 6.4 1 M asitlerle yapılan aktivasyon deneyi sonucunda aktivasyon-yüzey alanı ilişkisi.

Genelde asitle aktivasyon işlemine tabi tutulabilen tabaka yapılı minerallerin, asitteki çözünme reaksiyonları difüzyon (yayılma) olayı ile izah edilmektedir. Sepiyolit asit ile aktivasyonunda ise, difüzyon reaksiyonu, lif eksenine boyunca uzanan mikro kanallar tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki magnezyumun bir kısmı, aktivasyon çözeltisindeki H^+ iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda, magnezyum ve buna bağlı olan su molekülleri ile hidroksil grupları yapıdan uzaklaştırılmaktadır (Tomura ve diğ., 1995; Çetışli ve Gedikbey, 1990). Sözü edilen bu reaksiyon tahminen aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Hernandez ve diğ., 1986).



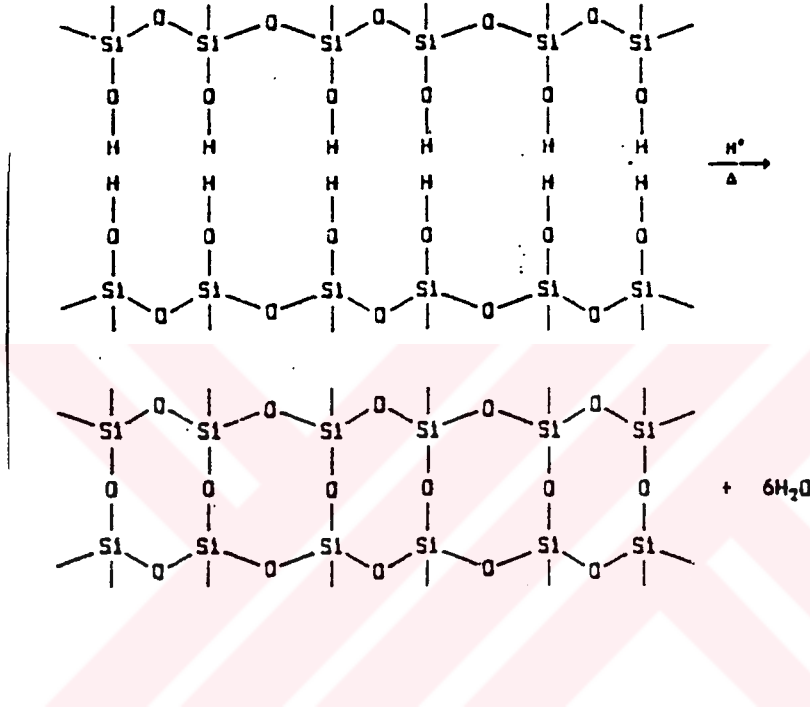
Sepiyolit asit ile aktivasyonunun bütün aşamaları Şekil 6.5’de şematik olarak gösterilmiştir. Burada;

- Brauner ve Preisinger modeline göre orjinal sepiyolitin 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şemasını,
- oktehdral tabakadaki magnezyum iyonlarının çözünürlüğünü,
- aktivasyon işleminden sonra oktehdral tabakadaki bir birim hücrede bulunan atomların projeksiyonunu,
- ikinci reaksiyondan sonra Silanol (Si-OH) gruplarının yoğunlaşması ile tetrahedral tabakadaki meydana gelen değişikliği göstermektedir.



Şekil 6.5 Sepiyolit in asit ile aktivasyonunda muhtemel reaksiyon mekanizması (Hernandez ve diğ., 1986).

Son durum, oktehdral yüzeylerin değişmesiyle bünyede bol miktarda silanol grupları bulunduran aktif adsorban bölgelerin oluşturduğunu göstermektedir. Bu yüzeylerde yer alan silanol grupları, daha sonra yoğunlaşma reaksiyonuna uğrayarak muhtemelen Siloksan'a (Si-O-Si) dönüşebilirler. Bu durum aşağıda şematik olarak gösterilmektedir.



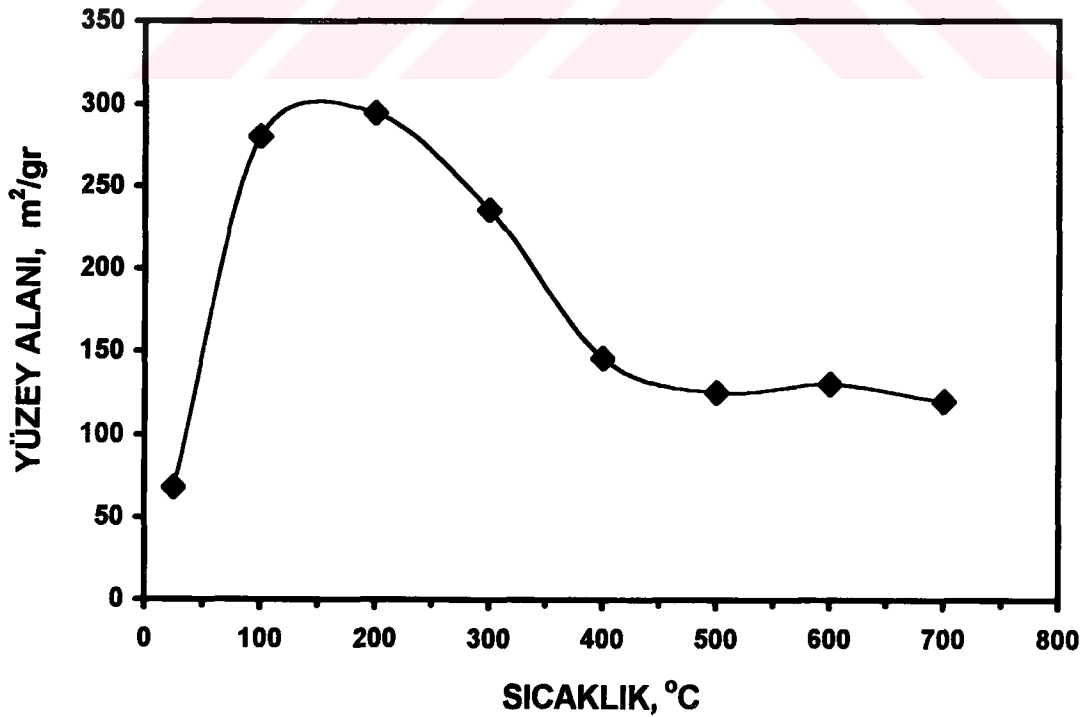
Sepiyolitin asit ile aktivasyonunda, çözünme şartlarına (asit konsantrasyonu ve tipi, reaksiyon sıcaklığı) ve reaksiyon sonrasında oluşan silanol gruplarının yoğunlaşmasına bağlı olarak, mikrogözeneklik, özgül yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi gibi çok farklı yapısal parametrelerde istenilen değerler elde edilebilmektedir.

Yukarıdaki açıklamalardan anlaşıldığı gibi, sepiyolitin yapısındaki magnezyumu ve dolayısıyla magnezyuma bağlı olan hidroksil grupları ile su moleküllerinin bir kısmını uzaklaştıran asit aktivasyonundan sonra kalan kısmının yapıdan alınması ancak ısı ile sağlanabilmektedir. Bu amaca yönelik yapılan ısı ile işlem aktivasyon deney sonuçları Tablo 6.5 ve Şekil 6.6'da verilmiştir. Şekilde

de görüldüğü gibi, sıcaklığın artmasıyla yüzey alanı da artmaktadır. Bunun sebebi ise, sepiyolit yapılarında bulunan makrogözenekliliğin mikrogözenekliliğe dönüşmesine bağlanmaktadır. 200°C sıcaklıktan sonra, zeolitik ve kristal suyu kaybına bağlı olarak mikrogözeneklerin sayısındaki azalma, sepiyolit özgül yüzey alanını tekrar düşürmektedir. Sepiyolit yüzey alanını ısı ile işlemle yükseltmek için en uygun sıcaklık 150 - 200°C olarak belirlenmiştir.

Tablo 6.5 Isıl İşleme Bağlı Olarak Elde Edilen Yüzey Alanı Sonuçları.

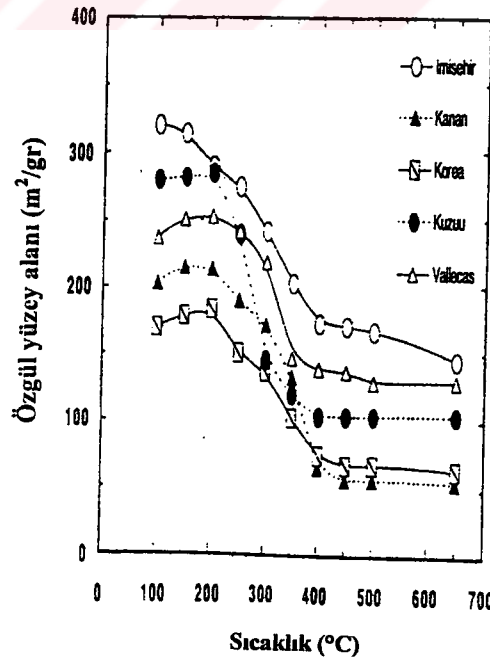
Sıcaklık (°C)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Sıcaklık (°C)	Yüzey Alanı (m ² /g)
Oda (25±3)	68.3	400	145.8
100	280.5	500	125.4
200	294.8	600	130.3
300	235.3	700	120.2



Şekil 6.6 Sepiyolit ısı işlem sıcaklığı/yüzey alanı ilişkisi.

Yukarıdaki aktivasyon deneyleri sonucunda, sepiyolitın yüzey alanında bir artış söz konusudur. Isıl işlemle yapılan aktivasyon sonucunda oldukça yüksek yüzey alanlarına ulaşılmıştır. Fakat 100 ile 200° C arasında sıcaklığın değişmesi, yüzey alanında fazla bir değişiklik meydana getirmemiştir. 200° C'den sonra başlayan yüzey alanındaki ani düşüş 400° C'ye kadar devam ederek daha sonraki sıcaklık artışında sabit kaldığı görülmüştür.

Yapılan ısıl işlem aktivasyonunda sepiyolitın yapısındaki değişik kimyasal konumlarda bulunan dört çeşit suyun sepiyoliti terketmesi sağlanmaktadır. Kanal boşluklarında bulunan zeolitik suyun yapıyı terkederek kanalları boşaltması oda sıcaklığında başlamaktadır. Sıcaklık artışına paralel olarak 100° C'ye kadar kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu da yapıyı terketmektedir. Her iki olay da gözenek hacminin azalmasına sebep olmaktadır. Ancak bu azalma çok fazla değildir. Sıcaklık artışıyla belirgin hale gelen kristal yapı çökmesi, 400° C'den sonraki sıcaklıklarda yüzey alanının sabit kalmasına neden olmaktadır. Bir örnek teşkil etmesi açısından, Şekil 6.7'de, değişik yataklardan temin edilen sepiyolitın farklı aktivasyon ısılarında N₂-BET yöntemiyle belirlenen yüzey alanı değişimleri verilmiştir (Hibino ve diğ., 1995).



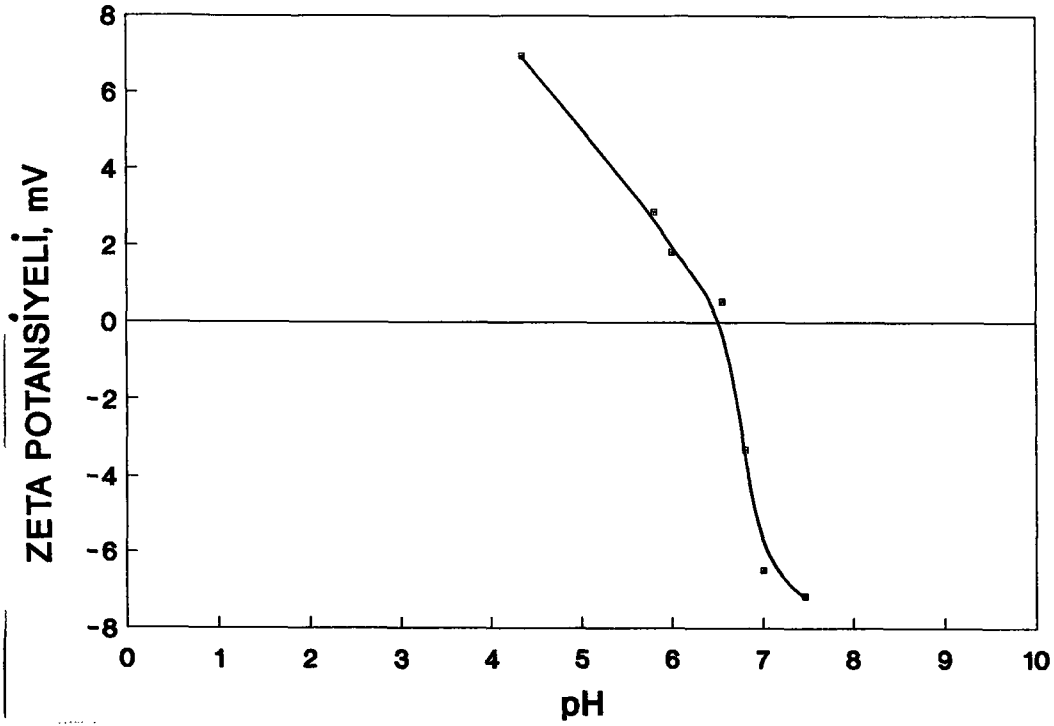
Şekil 6.7 Farklı sıcaklıklarda aktive edilmiş sepiyolitlerin yüzey alanları.

6.2. Elektrokinetik Ölçümler

Sepiyolitin pH'ya bağlı zeta potansiyel değişimini gösteren deneysel çalışma sonuçları Tablo 6.6 ve Şekil 6.8'de verilmiştir. Ölçülen zeta potansiyel değerlerine göre doğal pH'da sepiyolit yüzeyinin negatif yükle kaplandığı ve bazik ortamda negatif yüklü olduğu saptanmıştır. Yüzey yüklerinin nötrlendiği sıfır yük noktası (syn) pH = 6.3 olarak belirlenmiştir (Çınar, 1998). Sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde yüzey elektrik yükü pozitif, üstündeki pH değerlerinde ise negatiftir. Çözeltiye OH⁻ iyonları ilave edildiği zaman, OH⁻ iyonlarının adsorpsiyonu nedeniyle sepiyolitin yüzey yükü negatif, H⁺ iyonları ilave edildiği zaman pozitif işaretli olmaktadır. Silikat mineralleri için potansiyeli tayin eden iyonların H⁺ ve OH⁻ iyonları olduğu bilinmektedir. Bu nedenle süspansiyon pH'sında olabilecek herhangi bir değişim, sadece potansiyelin büyüklüğünü değil aynı zamanda işaretinin de değişmesine neden olmaktadır.

Tablo 6.6 Kahverengi Sepiyolitin pH'ya Göre Zeta Potansiyel Değişim Verileri (Çınar, 1998)

pH	Zeta Potansiyeli (mV)	Sıcaklık (°C)
4.34	6.94	21.0
5.80	2.84	23.0
6.00	1.80	19.5
6.55	0.52	20.0
6.80	-3.32	22.0
7.00	-6.50	21.0
7.46	-7.17	22.0



Şekil 6.8 Kahverengi sepiyolit pH-zeta potansiyel değişimleri.

Sepiyolit zeta potansiyeli konusunda literatürde çok kısıtlı veriler olmasından dolayı, bu deney ile elde edilen sonuçların mukayesesini yapmak mümkün değildir. Ancak beyaz sepiyolit ile yapılan ölçümlerde pH 'nin 4 ile 5 civarında (Sabah ve diğ., 1998; Sağlam, 1996) ve yine kahverengi sepiyolit ile yapılan ölçümlerde 5 civarında olduğu bilinmektedir (Kara ve diğ., 1995).

İkinci grup deneysel çalışmada, Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonların konsantrasyonuna bağlı olarak sepiyolit zeta potansiyeline etkisi belirlemeye çalışılmıştır. Önce değişik konsantrasyonlarda Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonları hazırlanmış ve sepiyolit üzerine adsorpsiyon deneyi yapılmıştır, daha sonra katının zeta potansiyeli tayin edilmiştir. Adsorpsiyon ve zeta potansiyel ölçümleri ilgili bölümlerde açıklanan yöntemlere göre yapılmıştır. Deney sıcaklığı 22 ± 3 °C olup adsorpsiyondaki katı/sıvı oranı 2.5 g/50 ml olarak alınmıştır. Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarıyla yapılan deney sonuçları Tablo 6.7, 6.8, 6.9 ve grafikler toplu olarak Şekil 6.9'da verilmiştir.

Tablo 6.7 Kobalt İyon Konsantrasyonunun Sepiyolitın Zeta Potansiyeline Etkisi.

Kobalt Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH
5×10^{-5}	-12.4	8.01
1×10^{-4}	-9.04	8.35
2.5×10^{-4}	-8.02	8.43
5×10^{-4}	-7.50	8.42
1×10^{-3}	-6.41	7.99
2×10^{-3}	-3.62	7.64
5×10^{-3}	okunamadı	7.03

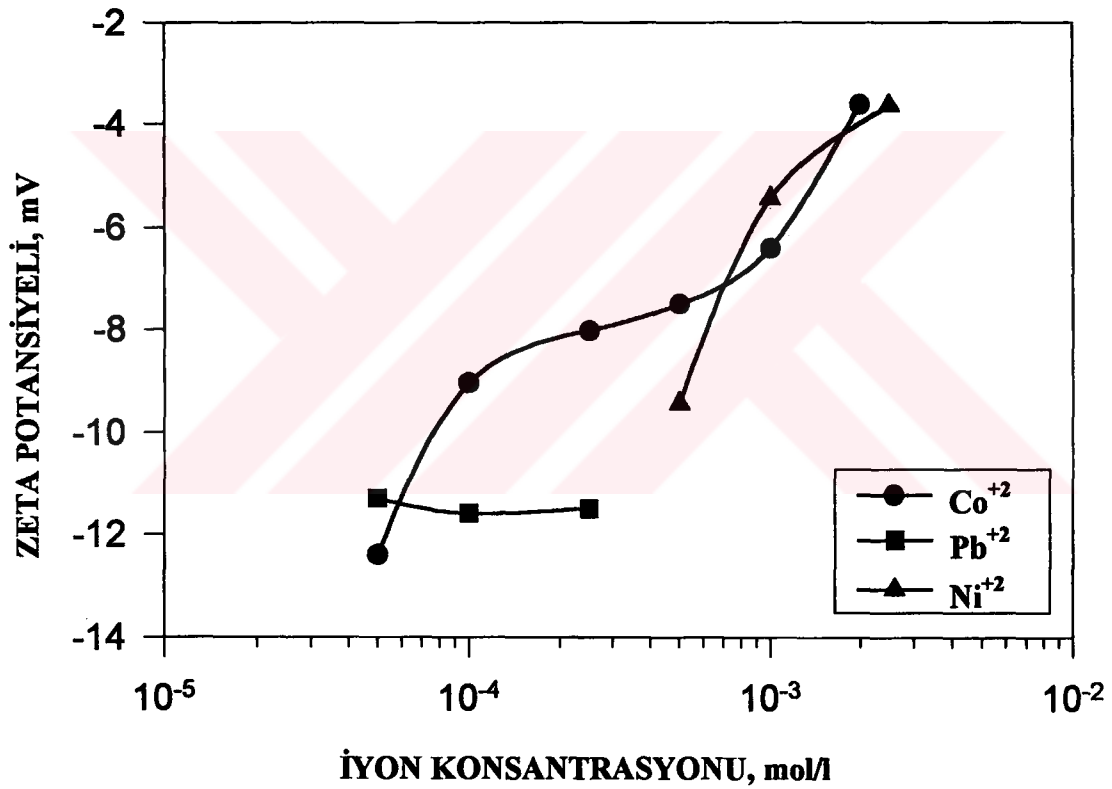
Tablo 6.8 Kurşun İyon Konsantrasyonunun Sepiyolitın Zeta Potansiyeline Etkisi.

Kurşun Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH
5×10^{-5}	-11.3	8.52
1×10^{-4}	-11.6	8.08
2.5×10^{-4}	-11.5	7.95

Tablo 6.9 Nikel İyon Konsantrasyonunun Sepiyolitın Zeta Potansiyeline Etkisi.

Nikel Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH
5×10^{-4}	-9.43	8.12
1×10^{-3}	-5.44	7.93
2.5×10^{-3}	-3.63	7.52

Normal şartlarda NaCl gibi tek değerlikli katyonların elektriksel çift tabakayı bastırdıkları, yani yükün mutlak değerini azalttıkları literatürde çok iyi bilinmektedir. Sepiyolit kullanılarak yapılan bir deneyde (Sabah, 1998), tek değerlikli katyon ilavesi, sepiyolitın yüzey elektrik yükünün işaretini değiştirmemekte, aksine zeta potansiyelini gittikçe daha negatif yapmaktadır. Bu durum özellikle iyon değiştirme özelliğine sahip kil minerallerinde görülmektedir. Bunun yanında, iki değerlikli Mg^{+2} iyonları süspansiyona ilave edildiğinde, sepiyolitın mutlak negatif yük değeri, düşük Mg^{+2} iyon konsantrasyonlarında tedrici, yüksek konsantrasyonlarda ise hızlı bir şekilde azalmakta, hatta sifıra yaklaşmaktadır (Sabah, 1998).



Şekil 6.9 Kobalt, kurşun ve nikel ile yapılan deney sonuçları.

Şekil 6.9'de görüldüğü gibi, Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarıyla yapılan deney sonucuna göre, düşük iyon konsantrasyonlarında sepiyolitın yüzey elektrik yükünün işareti değişmemekte, daha negatif olmaktadır. İyon konsantrasyonu arttıkça, yüzey elektrik yükü mutlak değerce azalmakta ve sifıra doğru

yaklaşmaktadır. Bu durum kobalt ve nikel ile yapılan deneylerde daha belirgin olarak görülmektedir. Aynı mekanizma, bu konuda yapılmış diğer çalışmalarda da görülmekte ve paralel bir sonuç sergilemektedir (Sabah, 1998; Akın ve diğ. 1995).

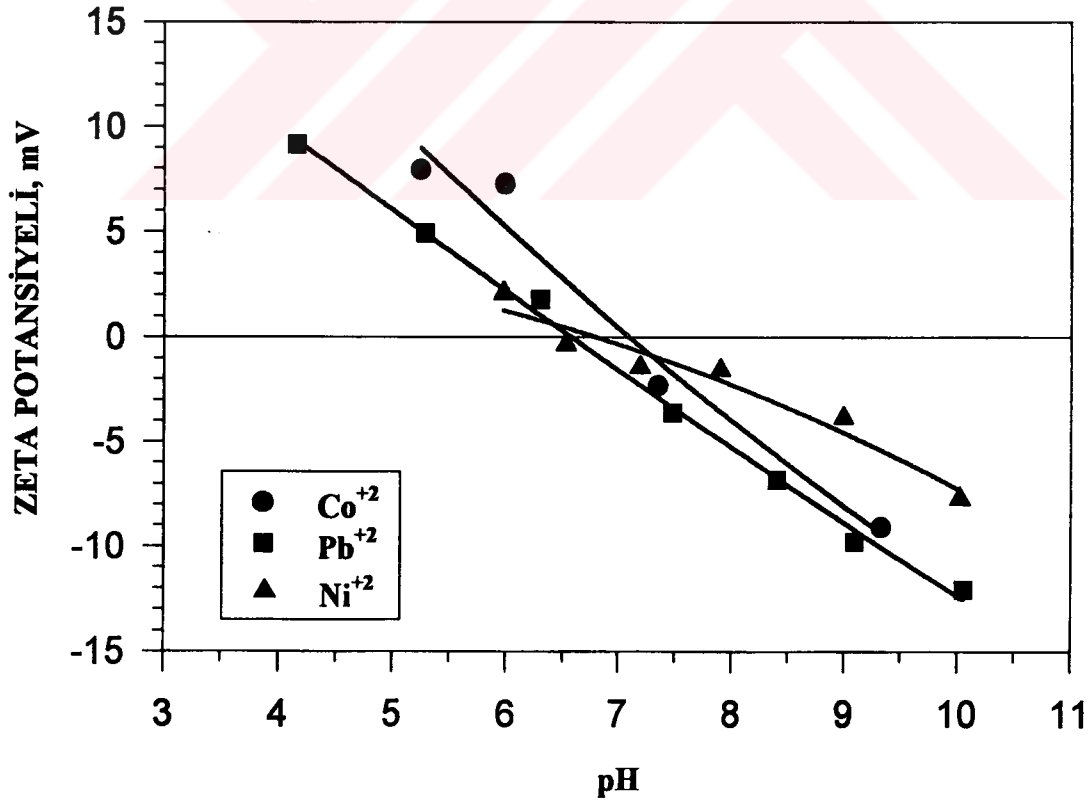
Şekil 6.9'da elde edilen sonuçlar, normal katılar üzerinde benzer iyonların göstermesi gereken yük değişiminden tamamen farklıdır. Çok değerlikli iyonların kuvars üzerine adsorpsiyonu konusunda yapılmış literatür verileri, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Pb^{+2} , Co^{+2} gibi iyonların düşük konsantrasyonlarında bile kuvarsin yükünün işaretini negatiften pozitifte değiştirdiğini göstermektedir (Onoda ve Fuerstenau, 1964; Fuerstenau ve Palmer, 1976). Sepiyolite ise kristal örgüsünü oluşturan iyon değiştirebilecek başlıca element Mg^{+2} 'dur. Çözeltiye ilave edilen Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} gibi iyonların sepiyolit yüzeyine yerleşebilmesi için, Mg^{+2} iyonu ile yer değiştirmesi gerekmektedir. Şekil 6.9'da zeta potansiyel ile konsantrasyon arasındaki zayıf bağımlılık da bunu açıkça doğrulamaktadır. Negatif yükün marjinal düşüşü de Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} ile birlikte çözeltiye ilave edilen Cl^- ve NO_3^- iyonları ve yine yüzeye adsorplanmayıp bulk çözeltide kalan Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonları, tek değerlikli iyonlar gibi davranarak çift tabakayı bastırmalarından kaynaklanmaktadır.

Üçüncü grup çalışmada ise, pH'nın değişimine paralel olarak sepiyolit zeta potansiyel davranışı incelenmiştir. 2.5×10^{-3} M sabit iyon konsantrasyonunda hazırlanmış Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} çözeltileri ile sepiyolit numunesi, 2.5 g/50 ml katı/sıvı oranında karıştırılarak adsorpsiyon deneyine tabi tutulmuştur. Deney sonucunda katı kısmın zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 6.10 ve Tablo 6.10, 6.11, 6.12'de verilmiştir.

Şekil 6.10'da da görüldüğü gibi, sepiyolit pH - zeta potansiyeli grafiğinde pek fazla bir değişiklik gözlenmemiş, bunun yanında pH değeri arttıkça zeta potansiyel grafiği sağa doğru ötelenmiştir.

Şekil 6.10'da sepiyolitın hem saf su içinde hem de Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının varlığında sıfır yük noktası profilleri geniş bir saçılım göstererek örtüşmektedir. Yine zeta potansiyel - konsantrasyon profilleri ile ilgili sonuçları yorumlarken kullanılan argüman burada da geçerlidir. Suyu ilave edilen çift değerlikli iyonlar sepiyolitın bünyesindeki Mg^{+2} iyonları ile yer değiştirmektedir. Bu da zeta potansiyel - pH profillerinin aynı kalmasını sağlamaktadır. Özellikle asidik pH'larda Mg^{+2} iyonlarının daha fazla yer değiştirmesine rağmen sepiyolit yüzeylerinde belirgin bir yük değişiminin olmaması yine iyon değiştirme mekanizmasının burada da geçerli olduğunu kanıtlamaktadır.

Her iyon için pH'nın belirli bir değere (2.5×10^{-3} molar kobalt iyonu için $\text{pH} = 8.2$, kurşun iyonu için $\text{pH} = 5.32$ ve nikel iyonu için $\text{pH} = 7.95$) ulaşmasından sonra, sistemlerde bu iyonların hidroliz kompleksleri oluşmaktadır ve zeta potansiyel yüküne etki etmektedir.



Şekil 6.10 pH'ya bağlı olarak yapılan kobalt, kurşun ve nikel iyonlarının zeta potansiyel deney sonuçları.

Tablo 6.10 Kobalt İyonunun, pH'ya Bağlı Olarak Sepiyolit Zeta Potansiyel Değerleri (İyon Konsantrasyonu: 2.5×10^{-3} M, Katı/Sıvı Oranı: 2.5 gr / 50 ml).

İlk pH	Son pH	Zeta Potansiyeli (mV)
4	5.24	7.95
5	5.98	7.26
7	7.34	-2.32
9.27	9.33	-9.1

Tablo 6.11 Kurşun İyonunun, pH'ya Bağlı Olarak Sepiyolit Zeta Potansiyel Değerleri (İyon Konsantrasyonu: 2.5×10^{-3} M, Katı/Sıvı Oranı: 2.5 gr / 50 ml).

İlk pH	Son pH	Zeta Potansiyeli (mV)
3.0	4.15	9.14
5.0	5.27	5.74
	5.28	4.93
	5.29	5.16
6.0	6.29	1.78
7.0	7.44	-3.28
	7.47	-3.62
	7.49	-4.09
8.0	8.40	-6.83
	8.42	-7.26
	8.43	-7.40
9.0	9.09	-9.78
	9.10	-10.00
10.0	10.05	-12.09

Tablo 6.12 Nikel İyonunun, pH'ya Bağlı Olarak Sepiyolit Zeta Potansiyel Değerleri (İyon Konsantrasyonu: 2.5×10^{-3} M, Katı/Sıvı Oranı: 2.5 gr / 50 ml).

İlk pH	Son pH	Zeta Potansiyel (mV)
5.0	5.97	2.07
6.0	6.49	-0.17
	6.52	-0.35
7.0	7.18	-1.43
8.0	7.89	-1.56
9.0	8.99	-3.85
10.03	10.02	-7.71

6.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri sepiyolit süspansiyonlarına Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Özellikle kobalt ile deneyler kapsamlı yapılmış, elde edilen optimum şartlar diğer iyonlara uygulanmıştır.

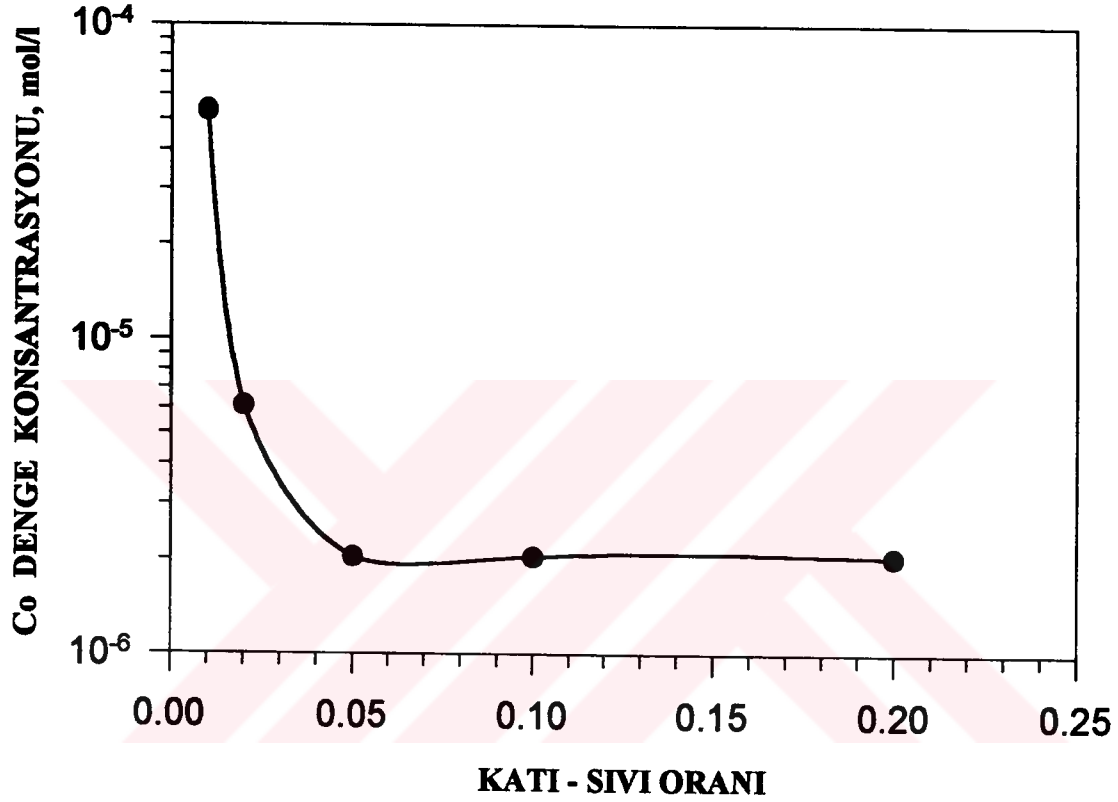
6.3.1. Kobaltın Adsorpsiyonu

Kobaltın sepiyolit üzerine adsorpsiyonu katı/sıvı oranı, kıvam süresi, pH ve konsantrasyona bağlı olarak sistematik bir biçimde incelenmiştir.

6.3.1.1. Katı/Sıvı Oranının Optimizasyonu

Katı/sıvı oranını optimize etmek için, 1×10^{-3} M sabit kobalt konsantrasyonu ile 20 ± 3 °C sabit sıcaklıkta ve değişik katı/sıvı oranlarında (sepiyolit/kobalt = 0.01, 0.02, 0.05, 0.10 ve 0.20) numuneler hazırlanmış ve 6 saat süre ile

karıştırılarak bir dizi deney yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin yapılışında Bölüm 5.3.5’de verilen yöntem izlenmiştir. Deney sonucunda, berrak kısımda Co^{+2} ve Mg^{+2} tayini yapılmış ve elde edilen değerler Tablo 6.13 ile Şekil 6.11 ve 6.12’de verilmiştir. Deneylerde adsorpsiyon yoğunluğu (5.3) eşitliğine göre hesaplanmıştır.



Şekil 6.11 Katı/sıvı oranına bağlı olarak kobaltın denge konsantrasyonu ($C_i = 1 \times 10^{-3}$ mol/l, kıvam süresi: 6 saat).

Şekil 6.11 incelendiğinde, süspansiyondaki katı konsantrasyonu arttıkça kobalt denge konsantrasyonunun devamlı azaldığı görülmektedir. İlave sepiyolit sadece çok az miktarda ilave kobaltın adsorbe olmasına, bu da adsorpsiyon yoğunluğunun düşmesine neden olmaktadır. Böylece esas belirleyici faktörün, çözeltinin ilk konsantrasyonu olduğu ve bu değerle değişmesiyle optimum katı/sıvı oranının marjinal bir oranda değiştiği anlaşılmaktadır. Ancak kesin bir şekilde optimum katı-sıvı oranının belirlenmesi yapılamamaktadır. Bundan

Tablo 6.13 Sepiyolit/Kobalt Sisteminde Katı/Sıvı Oranının Optimizasyonu İçin Yapılan Deney Sonuçları ($C_i = 1 \times 10^{-3}$ M, Kıvam Süresi: 6 saat, Sıcaklık: 20 °C).

K/S Oranı	C_i Co		C_d Co		$C_i - C_d$		Γ	C_d Mg		pH
	mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
0.01	1×10^{-3}	58.93	53.45×10^{-6}	3.15	9.4655×10^{-4}	55.78	1.39×10^{-6}	0.5×10^{-3}	11.99	7.46
0.02	"	"	6.11×10^{-6}	0.36	9.9389×10^{-4}	58.57	0.73×10^{-6}	0.78×10^{-3}	18.61	8.19
0.05	"	"	2.04×10^{-6}	0.12	9.9796×10^{-4}	58.81	0.29×10^{-6}	0.97×10^{-3}	23.19	8.30
0.10	"	"	2.04×10^{-6}	0.12	9.9796×10^{-4}	58.81	0.15×10^{-6}	1.33×10^{-3}	31.96	8.24
0.20	"	"	2.04×10^{-6}	0.12	9.9796×10^{-4}	58.81	0.07×10^{-6}	1.54×10^{-3}	36.91	8.11

dolayı, söz konusu deneylerin değerlendirilebilmesi için, Şekil 6.12’de çözeltiliyegeçen Co^{+2} ve Mg^{+2} denge konsantrasyonlarının katı-sıvı oranına ilişkisi verilmiştir. Görüldüğü gibi katı konsantrasyonu arttıkça, çözeltideki hem Mg^{+2} hem de Co^{+2} denge konsantrasyonları 0.05 olan katı-sıvı oranına kadar hızlı değişmesine karşın, bu katı-sıvı oranından sonra az değişme göstermektedir. Bir başka deyişle, 0.05 katı/sıvı oranından sonra çözeltideki kobalt iyonu ile sepiyolitteki magnezyum iyonu arasında iyon değişimi çok az olmakta veya olmamaktadır. Bu durumdan dolayı, optimum katı/sıvı oranı 0.05 olarak seçilmiş ve bundan sonraki deneylerde bu oran sabit alınmıştır.

Kobalt iyonları konsantrasyona bağlı olarak $\text{pH} = 8$ civarında çökmeye başladığı genel olarak bilinmektedir. Deneyin daha sağlıklı yapılabilmesi için, deney öncesinde 1×10^{-3} molar kobalt iyonunun çökmeye başladığı pH tesbit edilmeye çalışılmıştır. Bunun için kobalt hidroksitin çözünürlük çarpımından hareket ederek aşağıdaki şekilde sözkonusu pH değeri hesaplanmıştır.



$$[\text{Co}^{+2}].[\text{OH}^-]^2 = 6.3 \times 10^{-15}$$

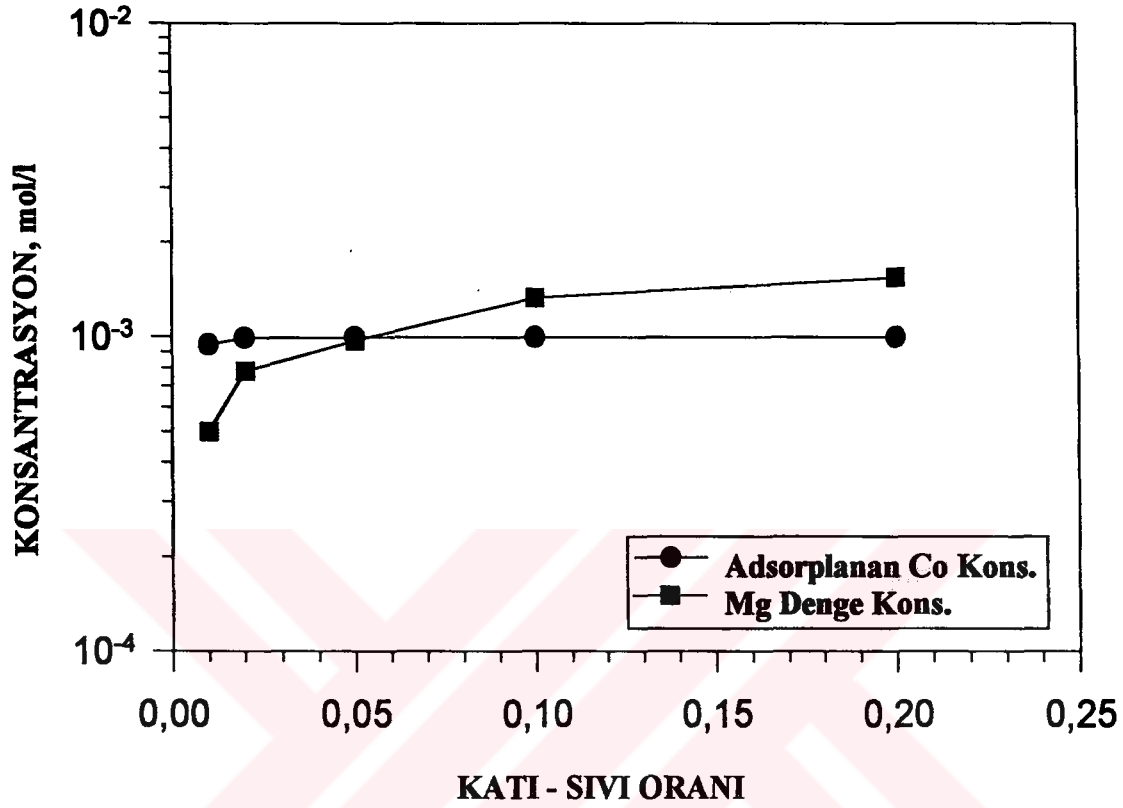
$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{6.3 \times 10^{-15}}{1 \times 10^{-3}} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2.51 \times 10^{-6} \text{ bulunur.}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ olduğundan}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{2.51 \times 10^{-6}} = 3.98 \times 10^{-9} \text{ buradan}$$

$$\text{pH} = 8.40 \text{ bulunur.}$$

Yukarıda da görüldüğü gibi, 1×10^{-3} molar kobalt iyonu pH = 8.40'dan sonra çökmeye başlamaktadır. Ancak bu deneyde en yüksek pH = 8.3 olduğundan çökme meydana gelmemektedir.



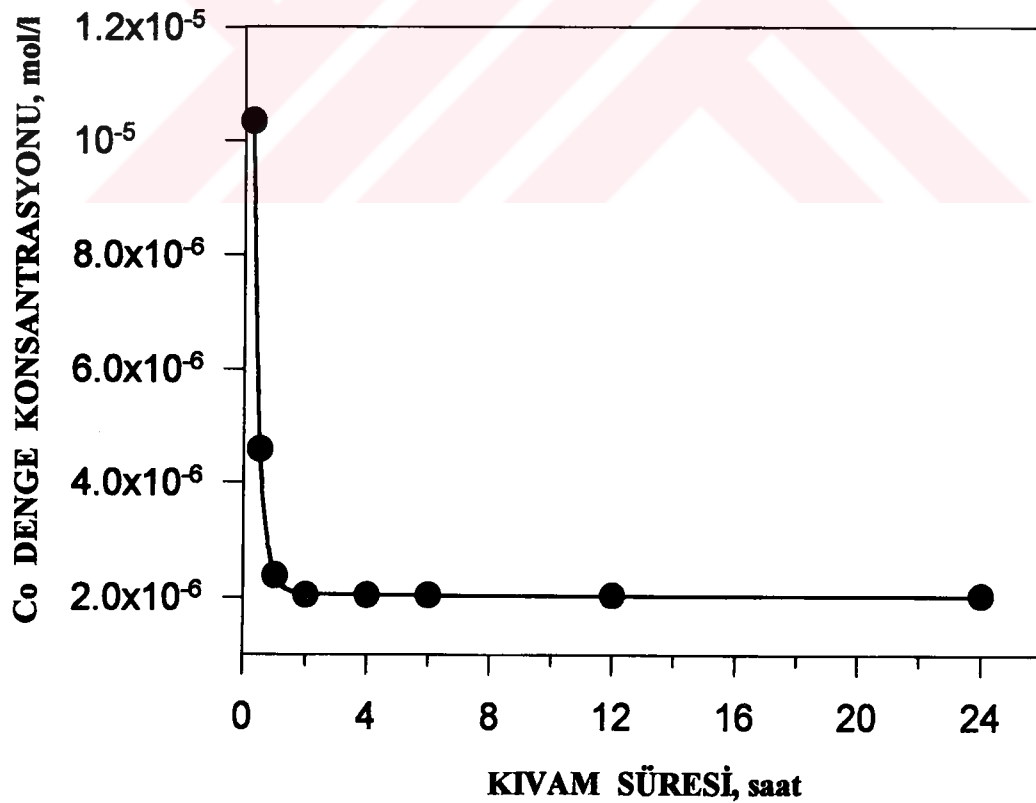
Şekil 6.12 Katı/sıvı oranına göre kobalt ve magnezyum denge konsantrasyonu ($C_i = 1 \times 10^{-3}$ mol/l, kıvam süresi: 6 saat).

6.3.1.2. Kıvam Süresinin Optimizasyonu

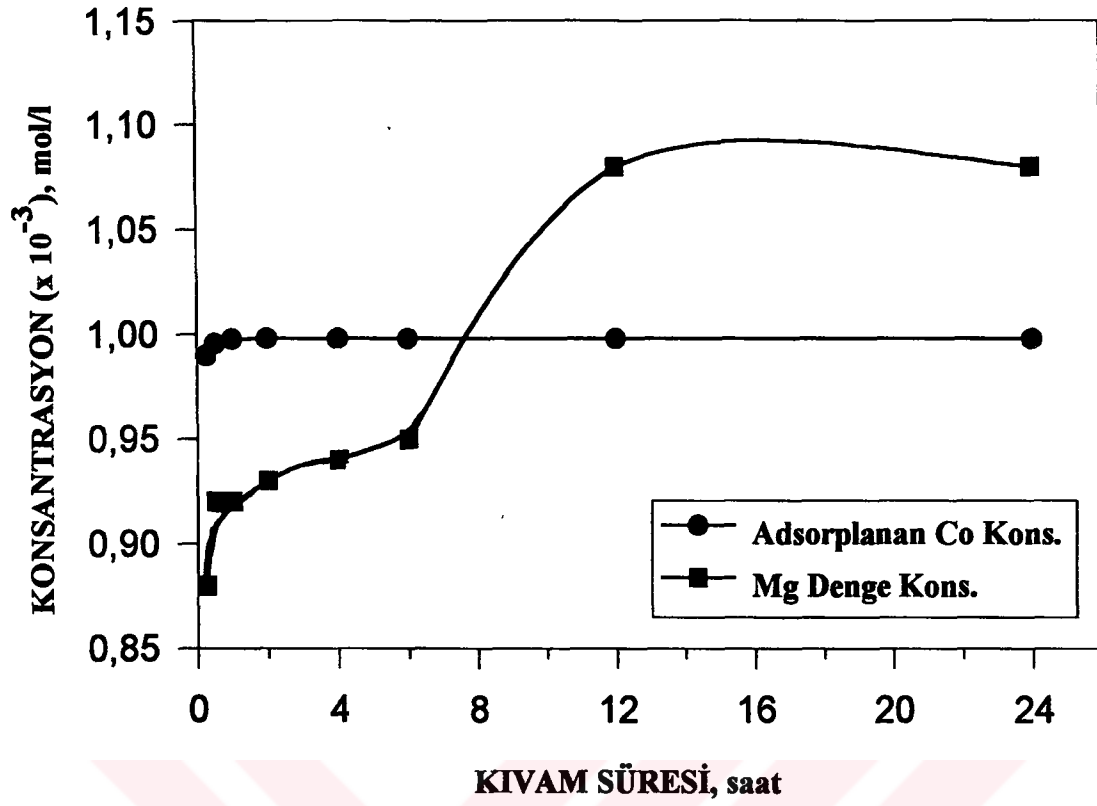
Bu deneylerde sepiyolit kobalt iyonlarını adsorbe ettiği optimum kıvam süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneylerde kobalt konsantrasyonu 1×10^{-3} M, deney sıcaklığı 20°C , katı/sıvı oranı 0.05 (0.5 gr sepiyolit/10 ml çözelti) olarak sabit alınmış ve değişik kıvam süreleri (1/4, 1/2, 1, 2, 4, 6, 12, 24 saat) uygulanmıştır. Deneylerin yapılışında Bölüm 5.3.5'de verilen yöntem izlenmiştir. Deney sonucunda elde edilen değerler Tablo 6.14'de, denge konsantrasyonu ve adsorpsiyon yoğunluğuna göre elde edilen değişim Şekil 6.13 ve 6.14'de verilmiştir.

Şekil 6.13 ve 6.14 incelendiğinde, kıvam süresi arttıkça, çözeltide kalan kobalt miktarı belirgin bir şekilde azalmakta ve 2 saat kıvamlandırma süresinden sonra sabit kalmaktadır. Adsorpsiyonun hemen hemen büyük bir kısmı ilk 5-10 dakikada gerçekleşmektedir. Tablo 6.14’de görüldüğü gibi, ilk 15 dakikada sepiyolit yüzeyindeki birim alana adsorplanan Co^{+2} iyonu % 99.17’lik bir verime ulaşmaktadır. Buna rağmen deneyler esnasında oluşabilecek pH, konsantrasyon gibi uç değişimler de gözönüne alınarak, kıvamlandırma süresi 2 saat olarak seçilmiştir. Sepiyolit ve kuaterner aminlerle yapılan başka bir çalışmada da (Sabah,1998) benzer durum gözlenmiş ve kıvam süresi 2 saat olarak alınmıştır.

Şekil 6.14’de de görüldüğü gibi, düşük kıvam sürelerinde çözeltiye geçen Mg^{+2} iyon konsantrasyonun, kıvam süresi arttıkça değişmemektedir. Bu da, daha az kıvam süresinde adsorpsiyonun tamamlandığını göstermektedir.



Şekil 6.13 Kıvam süresine göre kobalt denge konsantrasyonu (C_i = 1 x 10⁻³ mol/l, katı/sıvı = 0.05).



Şekil 6.14 Kivam süresine göre kobalt ve magnezyum denge konsantrasyonu ($C_i = 1 \times 10^{-3}$ mol/l, katı/sıvı = 0.05).

Tablo 6.14 Sepiyolit/Kobalt Sisteminde Kıvam Süresinin Tayini İçin Yapılan Deney Sonuçları ($C_i = 1 \times 10^{-3}$ M, Sıcaklık: 20 °C , Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml).

Deney Süresi (saat)	C_i Co		C_d Co		$C_i - C_d$		Γ	C_d Mg		pH
	mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
1/4	1×10^{-3}	58.93	10.35×10^{-6}	0.61	9.897×10^{-4}	58.32	2.91×10^{-7}	0.88×10^{-3}	21.11	7.06
1/2	"	"	4.58×10^{-6}	0.27	9.954×10^{-4}	58.66	2.93×10^{-7}	0.92×10^{-3}	22.19	6.77
1	"	"	2.38×10^{-6}	0.14	9.976×10^{-4}	58.79	2.93×10^{-7}	0.96×10^{-3}	23.07	7.12
2	"	"	2.04×10^{-6}	0.12	9.980×10^{-4}	58.81	2.94×10^{-7}	0.93×10^{-3}	22.25	7.75
4	"	"	2.04×10^{-6}	0.12	9.980×10^{-4}	58.81	2.94×10^{-7}	0.94×10^{-3}	22.50	7.92
6	"	"	2.04×10^{-6}	0.12	9.980×10^{-4}	58.81	2.94×10^{-7}	0.95×10^{-3}	22.68	7.77
12	"	"	2.04×10^{-6}	0.12	9.980×10^{-4}	58.81	2.94×10^{-7}	1.08×10^{-3}	26.00	7.06
24	"	"	2.04×10^{-6}	0.12	9.980×10^{-4}	58.81	2.94×10^{-7}	1.27×10^{-3}	30.43	6.70

6.3.1.3. Sepiyolit/Kobalt Sisteminin Adsorpsiyon İzotermi

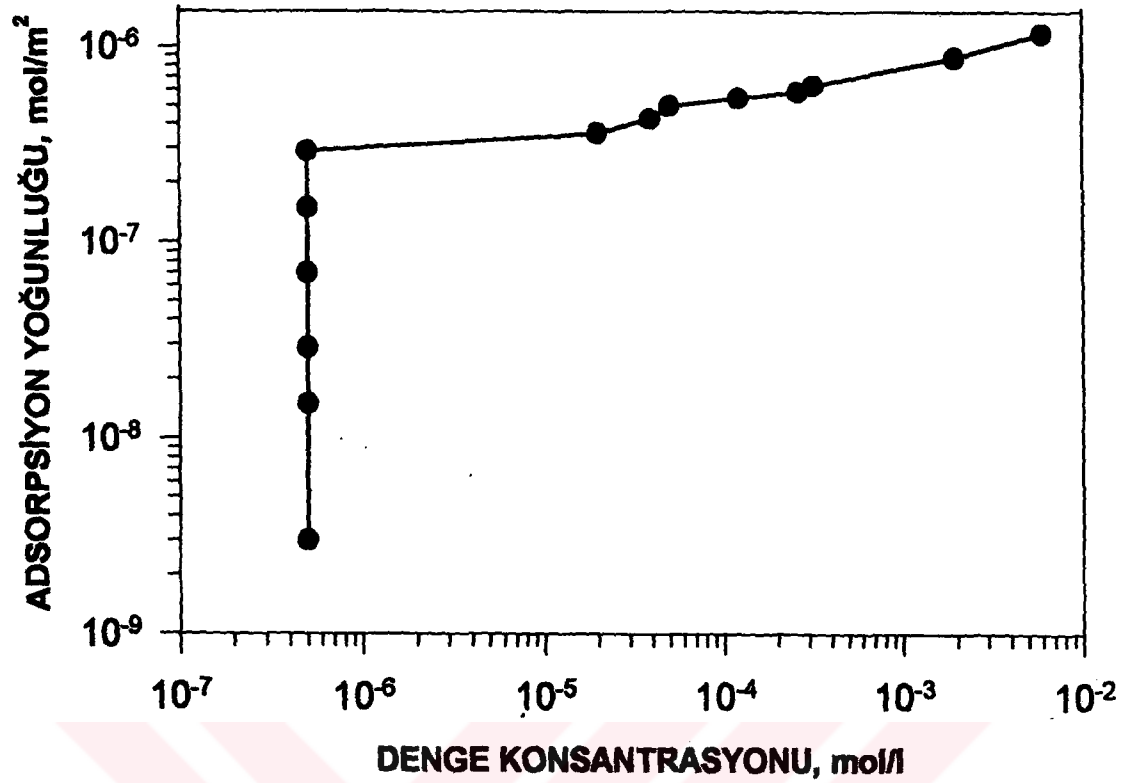
Adsorpsiyon izotermi, katı/sıvı yüzeyinde adsorplanan miktar ile çözelti konsantrasyonu arasında fonksiyonel bir bağıntıyı ifade etmektedir. Kobalt iyonlarının sepiyolit tarafından adsorpsiyonuyla ilgili bir dizi deney yapılmış olup, hangi adsorpsiyon izotermine uyduğu Bölüm 6.3.1.8’de incelenmiştir. Deneylerde katı/sıvı oranı 0.05 (0.5 gr sepiyolit/10 ml çözelti), kıvamlandırma süresi 2 saat ve deney sıcaklığı 20°C olarak sabit alınmış ve değişik kobalt konsantrasyonlarında (1×10^{-5} M ile 1×10^{-2} M arasında) uygulanmıştır. Deneylerin yapılışında Bölüm 5.3.5’teki yöntem izlenmiştir. Deney sonucunda elde edilen değerler Tablo 6.15 ile Şekil 6.15’de verilmiştir. Deney esnasında en yüksek pH = 7.8 olduğu için ve bu pH değerinde kobalt iyonunda çökme meydana gelmediğinden dolayı (açıklamalar Bölüm 6.3.1.4’de verilecektir), kobalt denge konsantrasyonuna bağlı grafik, abstraksiyon değil adsorpsiyon yoğunluğuna göre çizilmiştir.

Şekil 6.15’de de görüldüğü gibi, $68 \text{ m}^2/\text{g}$ ’lık özgül yüzey alanına sahip sepiyolit tarafından adsorplanan kobalt iyonunun maksimum miktarı $\Gamma_{\max} = 1.17 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ olduğu ve izoterm eğrisinin plato oluşturduğu bu noktada çözeltinin denge konsantrasyonunun $C_d = 6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ olduğu bulunmuştur.

Şekil 6.15’de görülen adsorpsiyon izotermi Bölüm 3.2’de verilen izoterm tiplerinden I. tipe benzemektedir. Adsorpsiyon izoterminden de anlaşıldığı gibi, 1×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonuna kadar adsorpsiyon hızlı bir şekilde artmakta, bu değer üzerinde ise, adsorpsiyon azalarak platoya yakın bir yol izlemektedir. Yüksek konsantrasyonlarda, kobalt adsorpsiyonunun daha düşük olmasının sebebi, sepiyolit yapısındaki iyon değiştirebilen aktif merkezlerin dolmasına bağlanmaktadır.

Tablo 6.15 Sepiyolit/Kobalt Sisteminde Adsorpsiyon İzotermi Tayini İçin Yapılan Deney Sonuçları (Sıcaklık: 20°C , Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml, Deney Süresi: 2 saat).

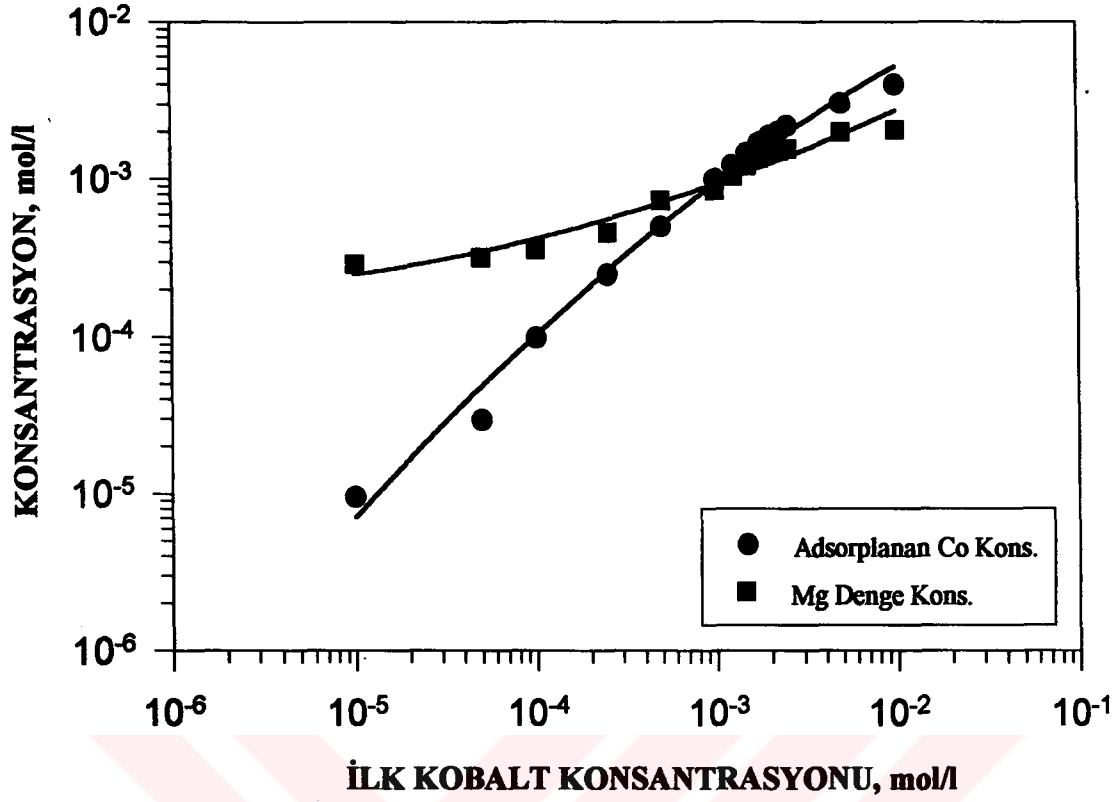
C _i Co		C _a Co		C _i - C _a		Γ		C _a Mg		pH
mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/m ²		mol/l	ppm	
1 x 10 ⁻⁵	0.589	0.0005 x 10 ⁻³	0.03	9.50 x 10 ⁻⁶	0.559	0.003 x 10 ⁻⁶		0.29 x 10 ⁻³	7.55	7.80
5 x 10 ⁻⁵	2.945	0.0005 x 10 ⁻³	0.03	4.95 x 10 ⁻⁵	2.915	0.015 x 10 ⁻⁶		0.32 x 10 ⁻³	7.7173	7.82
1 x 10 ⁻⁴	5.893	0.0005 x 10 ⁻³	0.03	9.95 x 10 ⁻⁵	5.863	0.029 x 10 ⁻⁶		0.36 x 10 ⁻³	8.6814	7.64
2.5 x 10 ⁻⁴	14.7	0.0005 x 10 ⁻³	0.03	2.495 x 10 ⁻⁴	14.67	0.07 x 10 ⁻⁶		0.46 x 10 ⁻³	11.057	7.80
5 x 10 ⁻⁴	29.45	0.0005 x 10 ⁻³	0.03	4.995 x 10 ⁻⁴	29.42	0.15 x 10 ⁻⁶		0.73 x 10 ⁻³	17.401	7.72
1 x 10 ⁻³	58.93	0.0005 x 10 ⁻³	0.03	9.995 x 10 ⁻⁴	58.90	0.29 x 10 ⁻⁶		0.85 x 10 ⁻³	20.306	7.76
1.25 x 10 ⁻³	73.65	0.02 x 10 ⁻³	1.19	1.23 x 10 ⁻³	72.46	0.36 x 10 ⁻⁶		1.04 x 10 ⁻³	24.84	7.18
1.5 x 10 ⁻³	88.38	0.036 x 10 ⁻³	2.15	1.464 x 10 ⁻³	86.23	0.43 x 10 ⁻⁶		1.21 x 10 ⁻³	29.0	7.56
1.75 x 10 ⁻³	103.11	0.05 x 10 ⁻³	2.98	1.7 x 10 ⁻³	100.13	0.50 x 10 ⁻⁶		1.35 x 10 ⁻³	32.345	7.15
2 x 10 ⁻³	117.84	0.12 x 10 ⁻³	7.1	1.88 x 10 ⁻³	110.74	0.55 x 10 ⁻⁶		1.47 x 10 ⁻³	35.2	7.23
2.25 x 10 ⁻³	132.57	0.26 x 10 ⁻³	15.5	1.99 x 10 ⁻³	117.07	0.59 x 10 ⁻⁶		1.51 x 10 ⁻³	36.3	6.92
2.5 x 10 ⁻³	147.3	0.32 x 10 ⁻³	18.897	2.18 x 10 ⁻³	128.40	0.64 x 10 ⁻⁶		1.56 x 10 ⁻³	37.545	7.80
5 x 10 ⁻³	294.5	1.96 x 10 ⁻³	115.54	3.04 x 10 ⁻³	178.96	0.89 x 10 ⁻⁶		1.99 x 10 ⁻³	47.818	7.80
1 x 10 ⁻²	589.3	6.01 x 10 ⁻³	354.2	3.99 x 10 ⁻³	235.10	1.17 x 10 ⁻⁶		2.05 x 10 ⁻³	49.134	7.46



Şekil 6.15 Sepiyolit/kobalt sisteminin adsorpsiyon izotermi (kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı oranı = 0.05, sıcaklık 20° C).

Deneylerde, kobalt adsorpsiyonu esnasında çözeltilerdeki magnezyum iyonlarının hareketi de izlenmiştir. Her iki iyonun ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı Şekil 6.16'da verilmiştir.

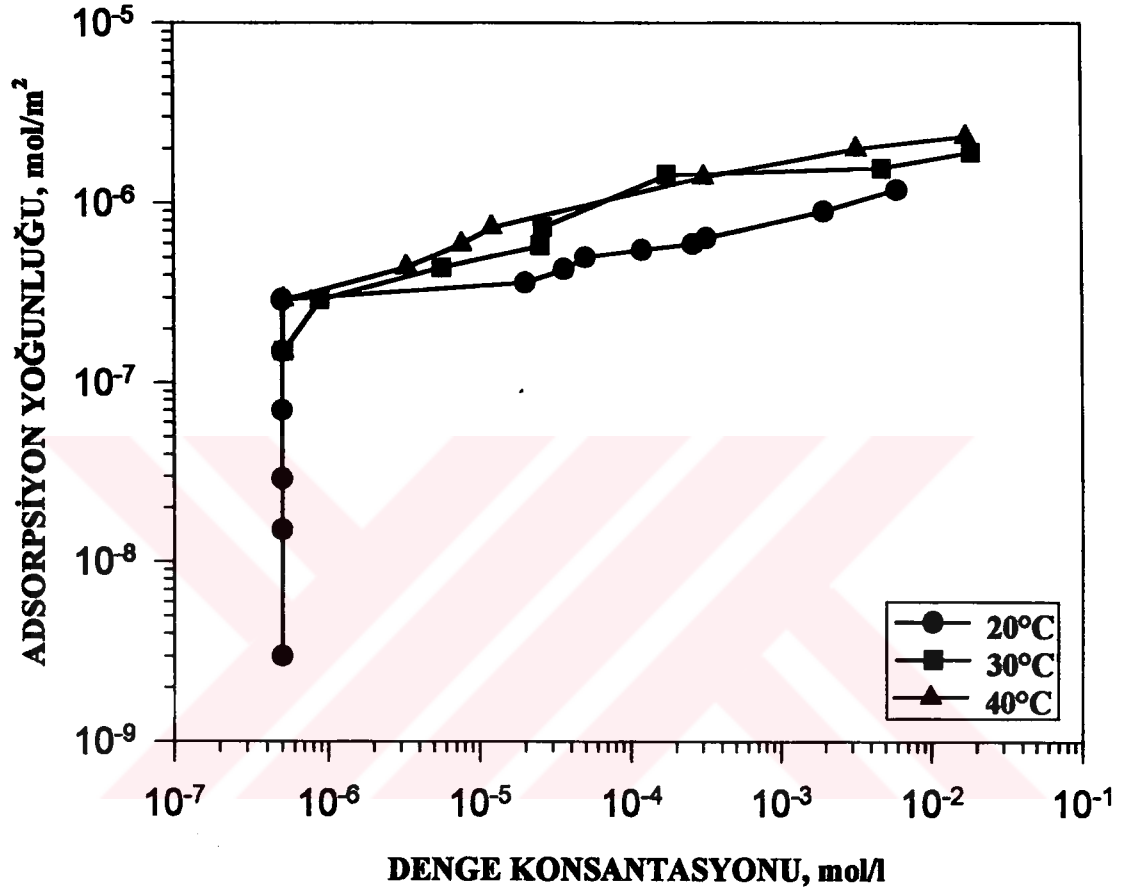
Başlangıç kobalt konsantrasyonu 1×10^{-3} M'a kadar, kobalt iyonunun yaklaşık tamamı adsorbe olmaktadır. Bu durum şekilde de görüldüğü gibi, magnezyum denge konsantrasyonunun artmasıyla da ispatlanmaktadır. Bu değerden sonra, kobalt adsorpsiyonundaki artış, magnezyum iyonunun denge konsantrasyonunda da göreceli olarak görülmektedir. Çözelti içindeki Mg^{+2} iyonunun denge konsantrasyonunu ile adsorplanan Co^{+2} iyonu miktarının orantılı olması, magnezyum iyonunun kobalt iyonu ile yer değiştirdiğine işaret etmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda gözlenen davranışlardaki sapmalar, analizlerdeki hataların artmasına atfedilmektedir.



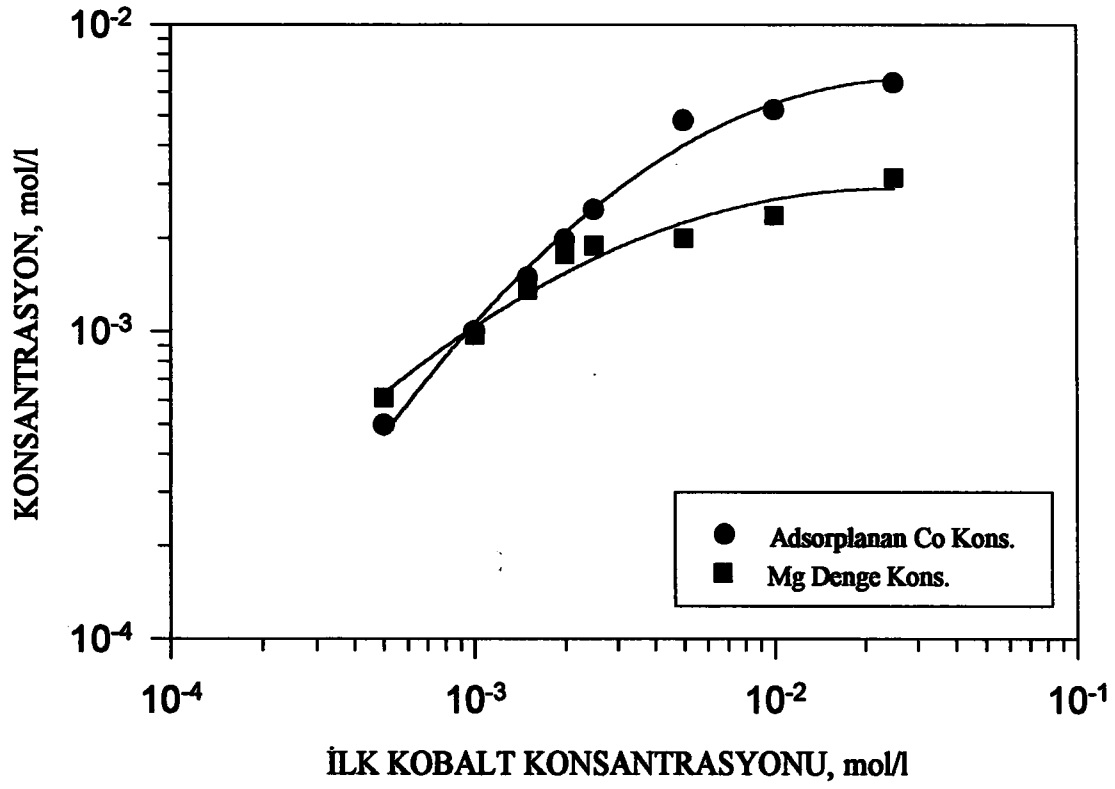
Şekil 6.16 Kobalt ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki değişimleri.

İkinci grup adsorpsiyon deneylerinde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bir önceki grupta uygulanan deney yöntemi aynen izlenmiş olup, sadece sıcaklık (30° C ve 40° C) değiştirilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 6.17’de, sonuçlar ise Tablo 6.16 ve 17’de verilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon izotermi düşük konsantrasyonlarda aynı kalırken, 2.5×10^{-3} M kobalt başlangıç konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda ise, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun bir miktar arttığı gözlenmektedir. Bu artışın sebebini ortaya koymak amacıyla birinci grup deneylerde de yapılan magnezyum iyonunun çözeltideki davranışı burada da incelenmiştir (Şekil 6.18 ve 6.19). Yüksek konsantrasyonlarda sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğunda meydana gelen farklılık, kobalt ve magnezyum iyonlarının

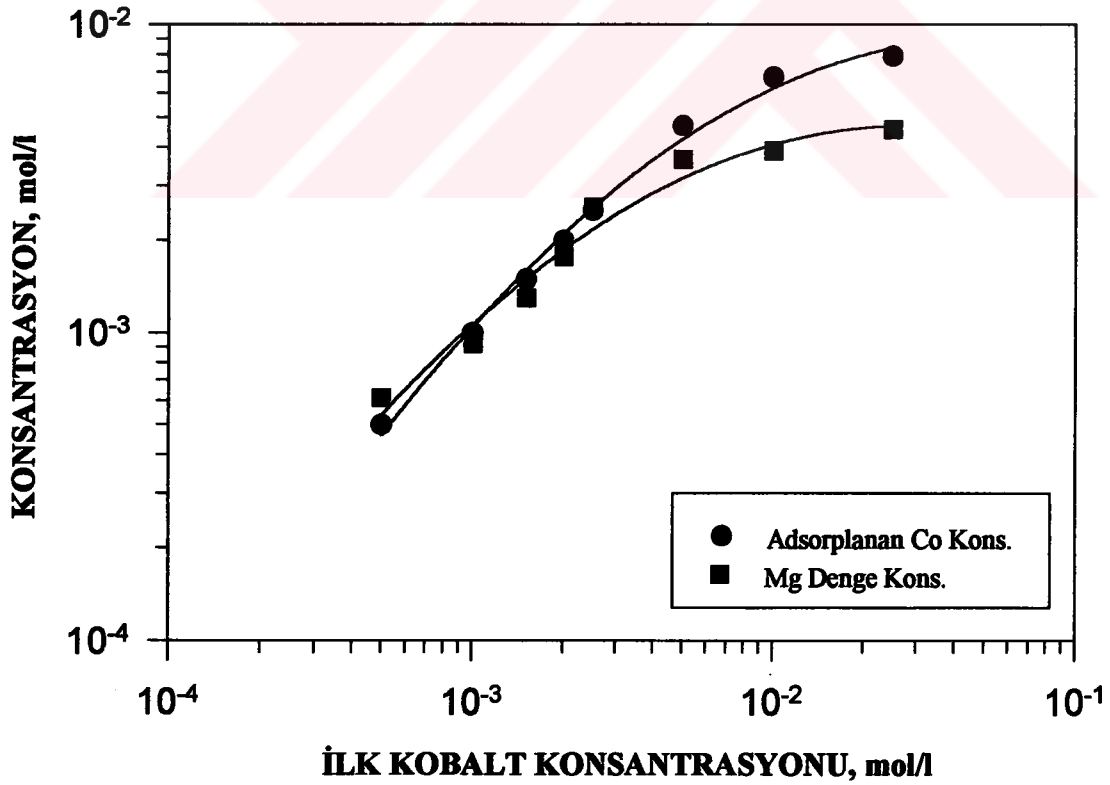
difüzyon yolu ile hareket etme kabiliyetinin bir miktar artmasına bağlanmaktadır. Ayrıca sepiyolit yapısındaki mikrogözeneklerden magnezyumun çözeltiye geçmesi ve çözeltideki kobalt iyonunun sepiyolitteki mikrogözeneklere ulaşması kolaylaşmaktadır. Diğer bir ihtimal de ortamda, eğer varsa, mevcut kobalt hidroksit çökeleğinin artan sıcaklıklarda çözünmesidir.



Şekil 6.17 Sepiyolit/kobalt sisteminin değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi (kuvamlandırma süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05).



Şekil 6.18 Kobalt ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı (deney sıcaklığı: 30°C , kıvam süresi: 2



Şekil 6.19 Kobalt ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı (deney sıcaklığı: 40°C , kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05).

Tablo 6.16 Kobalt/Sepiyolit Sisteminde Sıcaklığa Göre Adsorpsiyon İzotermeleri Deneyi Sonuçları (Deney Sıcaklığı: 30°C , Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml, Deney Süresi: 2 saat).

C_i Co		C_d Co		$C_i - C_d$		Γ	C_d Mg		pH
M = mol/l	ppm	M = mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol / m ²	mol/l	ppm	
5×10^{-4}	29.45	0.00051×10^{-3}	0.03	4.995×10^{-4}	29.42	0.15×10^{-6}	0.61×10^{-3}	14.621	7.70
1×10^{-3}	58.9	0.00088×10^{-3}	0.052	9.991×10^{-4}	58.85	0.29×10^{-6}	0.97×10^{-3}	23.216	7.75
1.5×10^{-3}	88.38	0.0056×10^{-3}	0.3312	1.494×10^{-3}	88.0	0.44×10^{-6}	1.36×10^{-3}	32.651	7.60
2×10^{-3}	117.84	0.025×10^{-3}	1.468	1.975×10^{-3}	116.5	0.58×10^{-6}	1.77×10^{-3}	42.383	7.40
2.5×10^{-3}	147.3	0.026×10^{-3}	1.5477	2.474×10^{-3}	145.5	0.73×10^{-6}	1.89×10^{-3}	45.353	7.68
5×10^{-3}	294.5	0.175×10^{-3}	10.316	4.825×10^{-3}	284.2	1.42×10^{-6}	2.00×10^{-3}	48.010	7.80
1×10^{-2}	589	4.764×10^{-3}	280.6	5.235×10^{-3}	308.4	1.54×10^{-6}	2.37×10^{-3}	56.842	7.62
2.5×10^{-2}	1473.3	18.574×10^{-3}	1094	6.426×10^{-3}	379.3	1.89×10^{-6}	3.14×10^{-3}	75.447	7.22

Tablo 6.17 Kobalt/Sepiyolit Sisteminde Sıcaklığa Göre Adsorpsiyon İzotermeleri Deneyi Sonuçları (Deney Sıcaklığı: 40°C , Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml, Deney Süresi: 2 saat).

C _i Co		C _d Co		C _i - C _d		Γ	C _d Mg		pH
M = mol/l	ppm	M = mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol / m ²	mol/l	ppm	
5 x 10 ⁻⁴	29.45	0.00051 x 10 ⁻³	0.003	4.995 x 10 ⁻⁴	29.447	0.15 x 10 ⁻⁶	0.61 x 10 ⁻³	14.50	67.68
1 x 10 ⁻³	58.9	0.00051 x 10 ⁻³	0.003	9.995 x 10 ⁻⁴	58.897	0.29 x 10 ⁻⁶	0.92 x 10 ⁻³	22.00	7.73
1.5 x 10 ⁻³	88.38	0.0033 x 10 ⁻³	0.197	1.497 x 10 ⁻³	88.183	0.44 x 10 ⁻⁶	1.30 x 10 ⁻³	31.27	7.48
2 x 10 ⁻³	117.84	0.0076 x 10 ⁻³	0.447	1.992 x 10 ⁻³	117.393	0.59 x 10 ⁻⁶	1.77 x 10 ⁻³	42.35	7.59
2.5 x 10 ⁻³	147.3	0.012 x 10 ⁻³	0.676	2.488 x 10 ⁻³	146.624	0.73 x 10 ⁻⁶	2.55 x 10 ⁻³	61.16	7.70
5 x 10 ⁻³	294.5	0.308 x 10 ⁻³	18.15	4.692 x 10 ⁻³	276.35	1.38 x 10 ⁻⁶	3.64 x 10 ⁻³	87.28	7.79
1 x 10 ⁻²	589	3.262 x 10 ⁻³	192.2	6.738 x 10 ⁻³	396.8	1.98 x 10 ⁻⁶	3.88 x 10 ⁻³	93.076	7.59
2.5 x 10 ⁻²	1473.3	17.112 x 10 ⁻³	1008.5	7.888 x 10 ⁻³	464.8	2.32 x 10 ⁻⁶	4.57 x 10 ⁻³	109.57	7.35

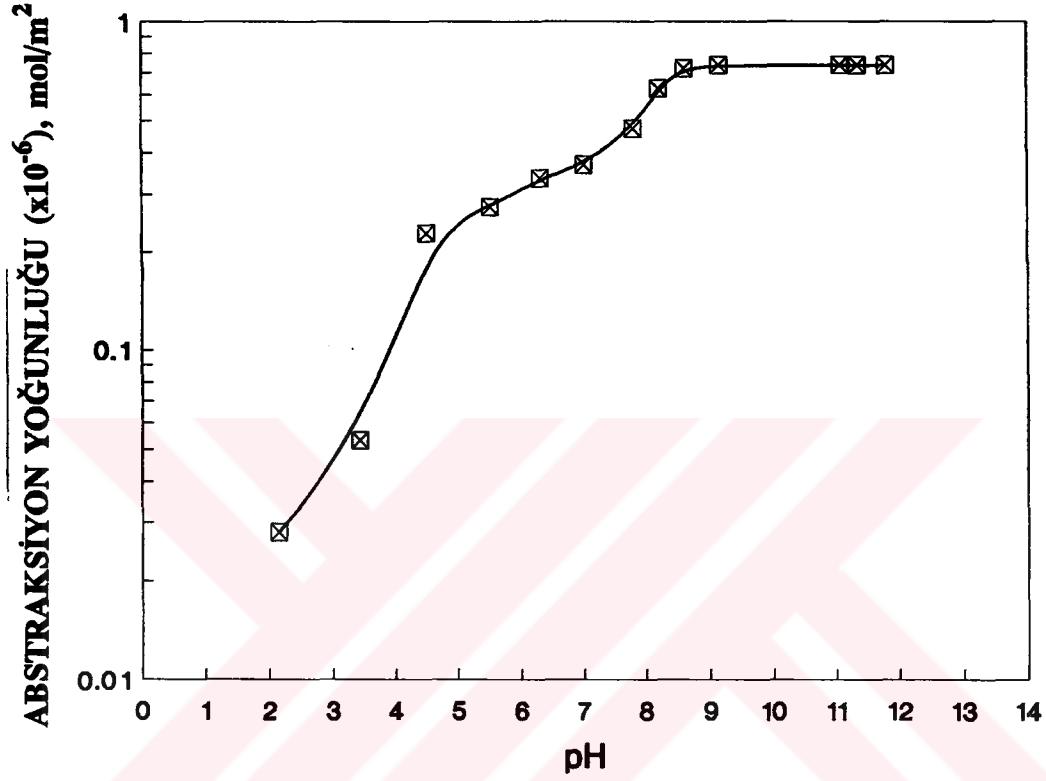
6.3.1.4. pH'ya Bağlı Adsorpsiyon Deneyleri

Bu deneylerde, ortamın pH'sına bağlı olarak kobaltın sepiyolit üzerine adsorpsiyonu ve oluşan kobalt türlerinin (species) davranışı incelenmiştir. Deneylerde 2.5×10^{-3} M kobalt başlangıç konsantrasyonu ve 15 dakika kıvam süresi ile diğer parametreler (katı/sıvı oranı, deney sıcaklığı) sabit alınmıştır. Deneylerde Bölüm 5.3.5'de belirtilen yöntem izlenmiştir. Deney sonuçları Tablo 6.18 ile Şekil 6.20'de verilmiştir.

Şekil 6.20'de de görüldüğü gibi, $\text{pH} < 4$ değerlerinde adsorpsiyon gittikçe azalmakta, $\text{pH} = 4 - 8$ arasında ise hızlı bir adsorpsiyon olayı gözlenmektedir. $\text{pH}=8$ 'den sonra ise adsorpsiyon azalarak bir plato oluşturmaktadır. Bölüm 6.3.1.5'de verileceği gibi, 2.5×10^{-3} molar kobalt iyon konsantrasyonunda $\text{pH} = 8.2$ ve daha büyük pH değerlerinde konsantrasyona bağlı olarak su ile hidroliz reaksiyonları vermekte ve serbest kobalt iyonu CoOH^+ , $\text{Co(OH)}_{2\text{aq}}$, Co(OH)_3^- şeklinde kompleks bileşikler oluşturarak çökmektedir (Barnum, 1982). Gutierrez ve Fuentes (1993) tarafından yapılan bir çalışmada, Ca-montmorillonit kullanılarak kobalt iyonunun adsorpsiyonu incelenmiştir. Deney sonucunda $\text{pH} > 8$ değerlerinde kobaltın büyük miktarda adsorbe olduğunu gözlemişlerdir. Adsorpsiyon değerinin yüksek çıkması, montmorillonit yüzeyine kobalt hidroksil bileşiklerinin çökmesine bağlanmıştır. Benzer yorumlar Bangash ve diğ. (1992) tarafından da ortaya koyulmuştur. Her iki çalışmada da kobalt iyonlarının yüksek pH'da çökmesi hatalı olarak adsorpsiyona dahil edilmiş olup, adsorpsiyon sonuçları gerçeği yansıtmamaktadır. Bu sebepten dolayı Şekil 6.20'de verilen eğri, $\text{pH} = 8.2$ 'den daha büyük değerler için abstraksiyon ve adsorpsiyon olarak iki kısma ayrılmıştır (Şekil 6.21). Abstraksiyon eğrisinde adsorbe olmuş kobalt ile çökelmiş olan kobaltın toplamlarından hareketle adsorpsiyon yoğunluğu hesaplanmıştır. Gerçek adsorpsiyon değeri ise, aşağıdaki formüle göre bulunmuştur:

$$\text{Adsorpsiyon} = \text{Abstraksiyon} - \text{Çökelme}$$

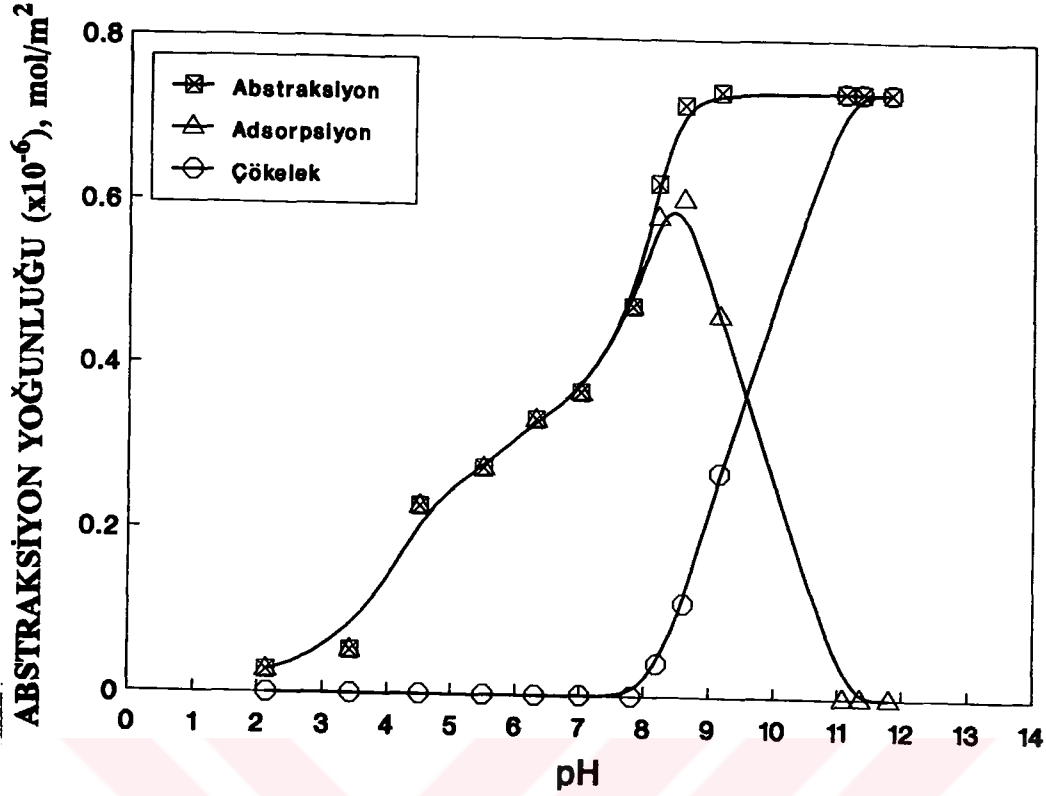
Söz konusu çökelme James ve Healty (1972) tarafından yapılan kobaltın SiO_2 üzerine adsorpsiyonunda ele alınarak gerçek adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.20 pH'ya bağlı olarak sepiyolit/kobalt sisteminde abstraksiyon sonuçları ($C_1 = 2.5 \times 10^{-3}$, kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıcaklık 20°C).

Tablo 6.18 Kobalt/Sepiyolit Sistemi Adsorpsiyon Deneylerinde pH'nın Etkisi ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$ M, Deney Sıcaklığı: 20°C , Deney Süresi: 2 saat, Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 cc; parentez içindeki değerler abstraksiyon değerleridir).

Deney pH'sı	C_i Co		C_d Co		$C_i \cdot C_d$		Γ	C_d Mg		Santr. Sonu pH
	mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
2	2.5×10^{-3}	147.3	2404.5×10^{-6}	141.67	9.55×10^{-5}	5.63	0.028×10^{-6}	19.76×10^{-3}	474.20	2.14
3	"	"	2321.5×10^{-6}	136.78	1.785×10^{-4}	10.52	0.053×10^{-6}	17.09×10^{-3}	410.14	3.43
4	"	"	1723.5×10^{-6}	101.55	7.765×10^{-4}	45.75	0.228×10^{-6}	13.17×10^{-3}	316.09	4.50
5	"	"	1565.4×10^{-6}	92.232	9.346×10^{-4}	55.07	0.275×10^{-6}	9.36×10^{-3}	224.56	5.50
6	"	"	1360.5×10^{-6}	80.162	1.140×10^{-3}	67.14	0.335×10^{-6}	2.44×10^{-3}	58.429	6.30
7	"	"	1246.5×10^{-6}	73.446	1.254×10^{-3}	73.85	0.368×10^{-6}	1.28×10^{-3}	30.609	7.00
8	"	"	888.8×10^{-6}	52.30	1.611×10^{-3}	95.00	0.474×10^{-6}	1.14×10^{-3}	27.327	7.80
8.5	"	"	375.6×10^{-6}	22.1	1.985×10^{-3} (2.124×10^{-3})	117.0 (125.2)	0.584×10^{-6} (0.625×10^{-6})	0.46×10^{-3}	10.91	8.20
9	"	"	52.0×10^{-6}	3.06	2.062×10^{-3} (2.448×10^{-3})	121.49 (144.24)	0.696×10^{-6} (0.720×10^{-6})	0.27×10^{-3}	6.5	8.60
10	"	"	0.679×10^{-6}	0.04	1.576×10^{-3} (2.499×10^{-3})	92.89 (147.26)	0.464×10^{-6} (0.736×10^{-6})	0.031×10^{-3}	0.74	9.15
11	"	"	0.679×10^{-6}	0.04	0 (2.499×10^{-3})	0 (147.26)	0 (0.736×10^{-6})	0.011×10^{-3}	0.273	11.08
11.35	"	"	0.679×10^{-6}	0.04	0 (2.499×10^{-3})	0 (147.26)	0 (0.736×10^{-6})	0.0029×10^{-3}	0.07	11.35
11.50	"	"	0.679×10^{-6}	0.04	0 (2.499×10^{-3})	0 (147.26)	0 (0.736×10^{-6})	0.0011×10^{-3}	0.026	11.80



Şekil 6.21 pH'ya bağlı olarak sepiyolit/kobalt sisteminde abstraksiyon (adsorpsiyon+çökeltme) sonuçları ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$, kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıcaklık 20°C).

Tablo 6.18'de de görüldüğü gibi, pH'nın artışına paralel olarak kobalt adsorpsiyonu esnasında çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonlarında azalma görülmektedir (Şekil 6.22). pH'yı düşürmek için kullanılan asitten gelen H^+ ile, sepiyolit in oktehdral tabakasındaki Mg^{+2} iyonları arasında hızlı bir şekilde yer değiştirme olmasından dolayı, düşük pH değerlerinde çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonları daha fazla olmaktadır. Deney esnasında izlenen Mg^{+2} iyon konsantrasyonu $10^{-2} - 10^{-5}$ molar arasındadır. Bu farklı konsantrasyonlar için çözünürlük çarpımı değerleri kullanılarak hesaplanan magnezyum iyonunun $\text{Mg}(\text{OH})_2$ şeklinde çökme pH'sı 9.22 - 10.85 olarak bulunmuştur. Tablo 6.18 incelendiğinde Mg^{+2} iyonunun çökmesi ancak son üç deneydeki pH'larda tesbit edilmiştir. Yüksek pH değerlerinde ise, iyon değiştirme sonucu açığa çıkabilecek Mg^{+2} iyonları

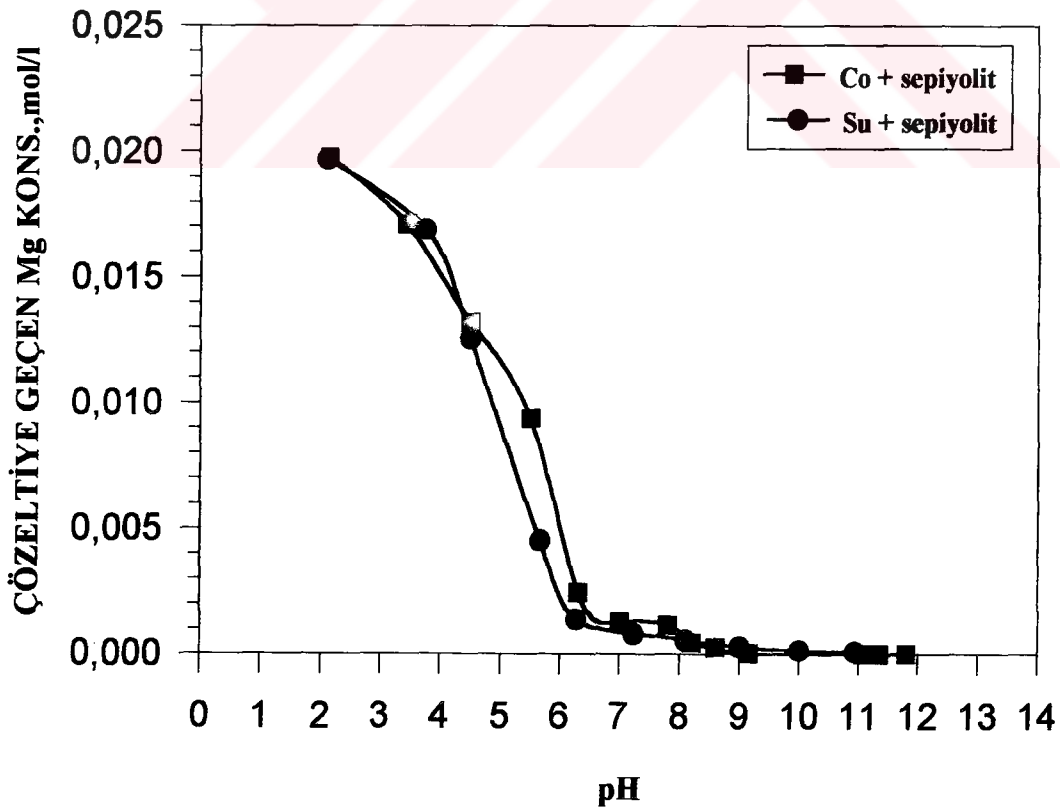
ortamdaki OH^- iyonları ile reaksiyona girerek çökmeleri mümkündür. Ancak bu denli düşük Mg^{+2} iyon konsantrasyonunda çökmenin olması ihtimali zayıftır. Şekil 6.22'de görüldüğü gibi, bu pH'larda sepiyolitli sistemlerde serbest magnezyum iyon konsantrasyonu gittikçe düşmektedir.

Kobalt adsorpsiyonu esnasındaki magnezyum iyonunun davranışını irdelemek amacıyla ikinci grup deney daha yapılmıştır. Bu deneylerde, pH'ya göre sepiyolit/saf su sistemindeki magnezyum iyon konsantrasyonunun değişimi izlenmiştir. Saf su ile sepiyolit, 0.5 g/10 ml oranında 15 dakika karıştırılarak deney yapılmıştır. Deney esnasında asit ve baz kullanılarak deney pH'sı kontrol altında tutulmuştur. Daha sonra 5 dakika süre ile santrifüj edilerek katı-sıvı ayırımı gerçekleştirilmiş ve alınan alikotta Mg^{+2} iyon tayini yapılmıştır. Santrifüjden hemen sonra çözeltinin pH'sı tekrar ölçülmüştür. Bu deney sonuçları ile Tablo 6.18'de verilen magnezyum iyonlarının davranışı birleştirilerek Tablo 6.19 ve Şekil 6.22'de karşılaştırılmıştır.

Su + Sepiyolit ile yapılan deneyde, pH'nın artmasına paralel olarak çözeltiye geçen Mg^{+2} konsantrasyonu ile aynı şartlarda yapılan kobalt adsorpsiyonu deneyinde (Tablo 6.18) çözeltiye geçen Mg^{+2} iyon konsantrasyonu arasında bir ilişki olduğu görülmüştür (Şekil 6.22). Bu da sıvı ortamlarda ve $\text{pH} = 4.3 - 8.2$ aralığında sepiyolit in oktehdral koordinasyonunda bulunan Mg^{+2} iyonları kobalt iyonu ile yer değiştirerek çözeltiye geçtiğini ortaya koymaktadır. Asidik pH değerlerinde çözeltideki Co^{+2} iyonundan daha aktif olan H^+ iyonu ile Co^{+2} iyonları sepiyolitteki Mg^{+2} iyonu ile yer değiştirmektedir. Yüksek pH'larda ise, Co^{+2} iyonunun hidrolizinden dolayı çökme meydana gelmekte ve olası iyon değiştirme reaksiyonu gerçekleşmemektedir.

Tablo 6.19 Kobalt+Sepiyolit ve Su+Sepiyolit Sistemlerinde pH'ya Göre Adsorpsiyon Deneylerinde Tayin Edilen Magnezyum Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması (Deney Sıc.: 20° C, K/S = 0.5 gr/10 ml).

Deney pH'sı	Co (2.5×10^{-3} M) + Sepiyolit (Mg Tayini) (Tablo 6.18'den)			Su + Sepiyolit (Mg Tayini)		
	mol/l	ppm	Sant.pH	mol/l	ppm	Sant.pH
2	19.76×10^{-3}	474.20	2.14	19.67×10^{-3}	472	2.10
3	17.09×10^{-3}	410.14	3.43	16.88×10^{-3}	405	3.75
4	13.17×10^{-3}	316.09	4.50	12.5×10^{-3}	300	4.50
5	9.36×10^{-3}	224.56	5.50	4.50×10^{-3}	170.95	5.66
6	2.44×10^{-3}	58.429	6.30	1.36×10^{-3}	32.60	6.27
7	1.28×10^{-3}	30.609	7.00	0.79×10^{-3}	19.00	7.24
8	1.14×10^{-3}	27.327	7.80	0.55×10^{-3}	13.10	8.10
8.5	0.46×10^{-3}	10.91	8.20			
9	0.27×10^{-3}	6.5	8.60			
10	0.031×10^{-3}	0.74	9.15	0.29×10^{-3}	7.00	9.00
11	0.011×10^{-3}	0.273	11.08	0.14×10^{-3}	3.40	10.00
11.30	0.0029×10^{-3}	0.07	11.35	0.09×10^{-3}	2.10	10.94
11.50	0.0011×10^{-3}	0.026	11.80			



Şekil 6.22 Su+sepiyolit ve kobalt çözeltisi+sepiyolit sistemlerinde pH'ya bağlı olarak Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun değişimi.

6.3.1.5. pH - pC Diyagramı

Şekil 6.15’de elde edilen adsorpsiyon izoterminde de görüldüğü gibi, 2.5×10^{-3} M kobalt başlangıç konsantrasyonunda platonun eğimi sifıra yaklaşmaktadır. Bu değer sabit alınarak deneyin pH-pC diyagramı çizilmiştir. Kullanılan reaksiyonlar ve bunlara ait denge sabitleri Tablo 6.20’de verilmiştir.

Tablo 6.20 Kobalt hidroliz reaksiyonları ve denge sabitleri (James ve Healty, 1972).

Hidroliz Reaksiyonları	K	$\log_{10}K$
$\text{Co}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	K_1	-9.6
$\text{Co}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_{2\text{aq}} + \text{H}^+$	K_2	-9.2
$\text{Co}(\text{OH})_{2\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_3^- + \text{H}^+$	K_3	-12.7

Hidroliz reaksiyonları kullanılarak aşağıdaki reaksiyon dengeleri yazılabilir.

$$K_1 = \frac{[\text{Co}(\text{OH})^+] \times [\text{H}^+]}{[\text{Co}^{+2}]} \quad (61)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Co}(\text{OH})_{2\text{aq}}] \times [\text{H}^+]}{[\text{Co}(\text{OH})^+]} \quad (62)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Co}(\text{OH})_3^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{Co}(\text{OH})_{2\text{aq}}]} \quad (63)$$

Ayrıca çözelti içinde bulunan toplam iyon sayısı başlangıç konsantrasyonuna eşit olacağından, aşağıdaki eşitlik yazılabilir. Burada $C_i (= 2.5 \times 10^{-3})$ başlangıç konsantrasyonudur.

$$[\text{Co}^{+2}] + [\text{Co}(\text{OH})^+] + [\text{Co}(\text{OH})_{2\text{aq}}] + [\text{Co}(\text{OH})_3^-] = C_i \quad (6.4)$$

(6.1), (6.2), (6.3) ve (6.4) eşitlikleri kullanılarak aşağıdaki iyon konsantrasyonları bulunmuştur.

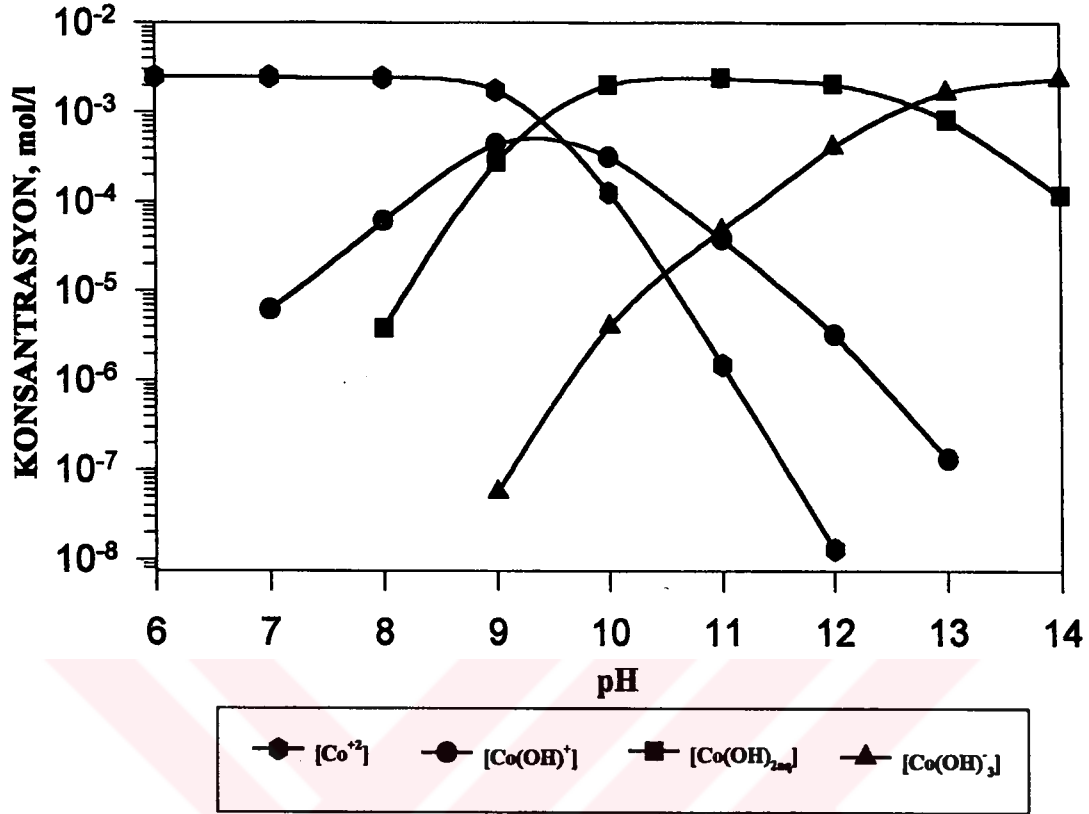
$$[\text{Co}^{+2}] = \frac{C_i \times [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1 \times [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 \times [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (6.5)$$

$$[\text{Co}(\text{OH})^+] = \frac{C_i \times K_1 \times [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_1 \times [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 \times [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (6.6)$$

$$[\text{Co}(\text{OH})_{2\text{aq}}] = \frac{C_i \times K_1 \times K_2 \times [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_1 \times [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 \times [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (6.7)$$

$$[\text{Co}(\text{OH})_3^-] = \frac{C_i \times K_1 \times K_2 \times K_3}{[\text{H}^+]^3 + K_1 \times [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 \times [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3} \quad (6.8)$$

(6.5), (6.6), (6.7) ve (6.8) denklemleri kullanılarak Tablo 6.21 ve 22 oluşturulmuş ve pH'ya bağlı olarak pC diyagramı çizilmiştir (Şekil 6.23 ve 6.24).



Şekil 6.23 Kobaltın pH-pC diyagramı ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$ M).

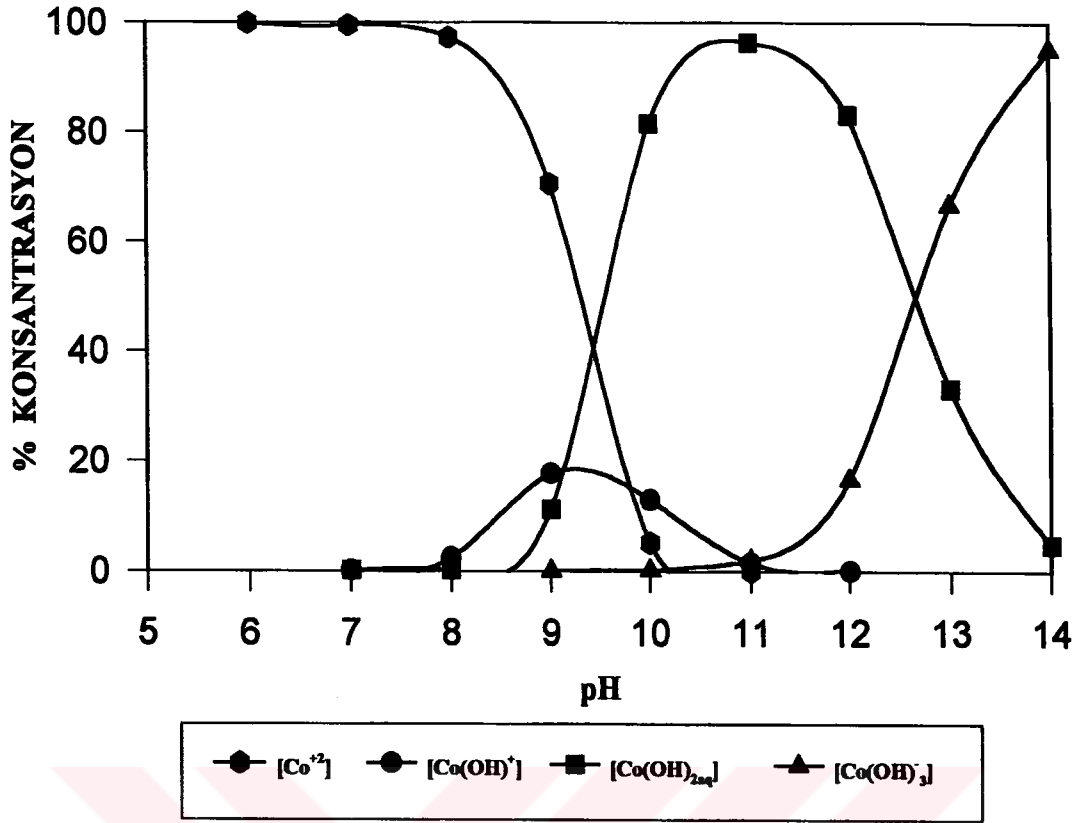
Şekil 6.23'den de anlaşılacağı gibi, pH = 8.2 değerine kadar kobalt iyonunun tamamı sepiyolit tarafından adsorbe edilmiş, bu değerden sonra adsorpsiyon azalarak, Şekil 6.20'de görüldüğü gibi, plato oluşturmaya başlamıştır. Başka bir deyişle, pH = 8.2'den sonra çözelti içinde serbest Co^{+2} iyonları azalmış ve sistemde Co(OH)^+ hidroksi kompleksi oluşarak çökmeye başlamıştır. pH değeri arttıkça çözelti içinde sırasıyla Co(OH)^+ , $\text{Co(OH)}_{2\text{aq}}$ ve Co(OH)_3^- kompleksleri belirgin olarak oluşmaktadır. $\text{Co(OH)}_{2\text{(aq)}}$ ise $\text{Co(OH)}_{2\text{(k)}}$ şeklinde çökmektedir. Çöken ile birlikte adsorpsiyon azalarak sifıra inmektedir, dolayısıyla adsorpsiyon izoterminde plato meydana gelmektedir. Şekil 6.20'deki pH'ya bağlı adsorpsiyon sonuçlarından bu durum net olarak görülebilmektedir. Şekil 6.20 ile Şekil 6.24'ün % adsorpsiyon değerlerinin birleştirilmiş hali Şekil 6.25'de verilmiştir.

Tablo 6.21 Denklem (6.5), (6.6), (6.7) ve (6.8) Kullanılarak Kobalt ve Kobalt Kompleks Bileşiklerin İyon Konsantrasyonları.

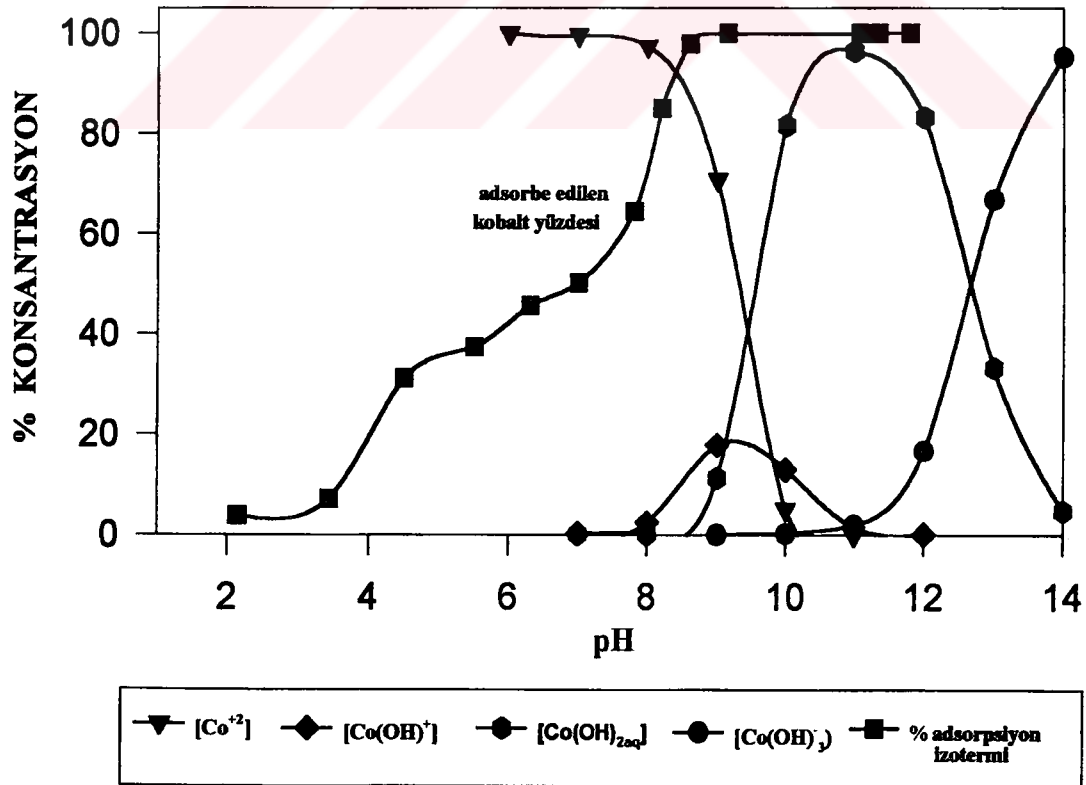
pH	[H ⁺]	[Co ²⁺]	[Co(OH) ⁺]	[Co(OH) _{2aq}]	[Co(OH) ₃]
6	10 ⁻⁶	2.5 x 10 ⁻³			
7	10 ⁻⁷	2.49 x 10 ⁻³	6.26 x 10 ⁻⁶	3.74 x 10 ⁻⁶	
8	10 ⁻⁸	2.43 x 10 ⁻³	6.11 x 10 ⁻⁵	3.86 x 10 ⁻⁶	
9	10 ⁻⁹	1.77 x 10 ⁻³	4.45 x 10 ⁻⁴	2.81 x 10 ⁻⁴	5.62 x 10 ⁻⁸
10	10 ⁻¹⁰	1.29 x 10 ⁻⁴	3.24 x 10 ⁻⁴	2.04 x 10 ⁻³	4.09 x 10 ⁻⁶
11	10 ⁻¹¹	1.52 x 10 ⁻⁶	3.82 x 10 ⁻⁵	2.41 x 10 ⁻³	4.82 x 10 ⁻⁵
12	10 ⁻¹²	1.31 x 10 ⁻⁸	3.30 x 10 ⁻⁶	2.08 x 10 ⁻³	4.16 x 10 ⁻⁴
13	10 ⁻¹³		1.32 x 10 ⁻⁷	8.33 x 10 ⁻⁴	1.67 x 10 ⁻³
14			1.89 x 10 ⁻⁹	1.19 x 10 ⁻⁴	2.38 x 10 ⁻³

Tablo 6.22 Denklem (6.5), (6.6), (6.7) ve (6.8) Kullanılarak Kobalt ve Kobalt Kompleks Bileşiklerin İyon Konsantrasyonlarının % Dağılımı.

pH	[H ⁺]	[Co ²⁺]	[Co(OH) ⁺]	[Co(OH) _{2aq}]	[Co(OH) ₃]
6	10 ⁻⁶	100			
7	10 ⁻⁷	99.6	0.25	0.15	
8	10 ⁻⁸	97.4	2.444	0.1544	
9	10 ⁻⁹	70.8	17.8	11.24	0.002
10	10 ⁻¹⁰	5.16	12.96	81.6	0.16
11	10 ⁻¹¹	0.061	1.528	96.4	1.928
12	10 ⁻¹²		0.132	83.2	16.64
13	10 ⁻¹³			33.32	66.8
14				4.76	95.2



Şekil 6.24 pH'ya göre kobalt komplekslerinin % dağılımı ($C_i = 2.5 \times 10^{-3} M$).



Şekil 6.25 pH değerlerine bağlı olarak her bir kobalt kompleksin % dağılımı.

Şekil 6.25’de de görüldüğü gibi, $\text{pH} = 8.2$ değerine kadar hızlı bir şekilde adsorpsiyon meydana gelmekte, bu değerden sonra kobalt hidroksit çökerek adsorpsiyon azalmakta, $\text{pH} = 9.5$ civarından sonra ise adsorpsiyon iyice azalarak sistem içinde çökmüş olarak kobalt hidroksit oranı gittikçe artmaktadır. Özet olarak, doğal pH ’da kobaltın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonunun yaklaşık % 85’inin Co^{+2} , % 5’inin CoOH^+ ve % 10’unun ise Co(OH)_2 ’in çökmesinden kaynaklanmaktadır.

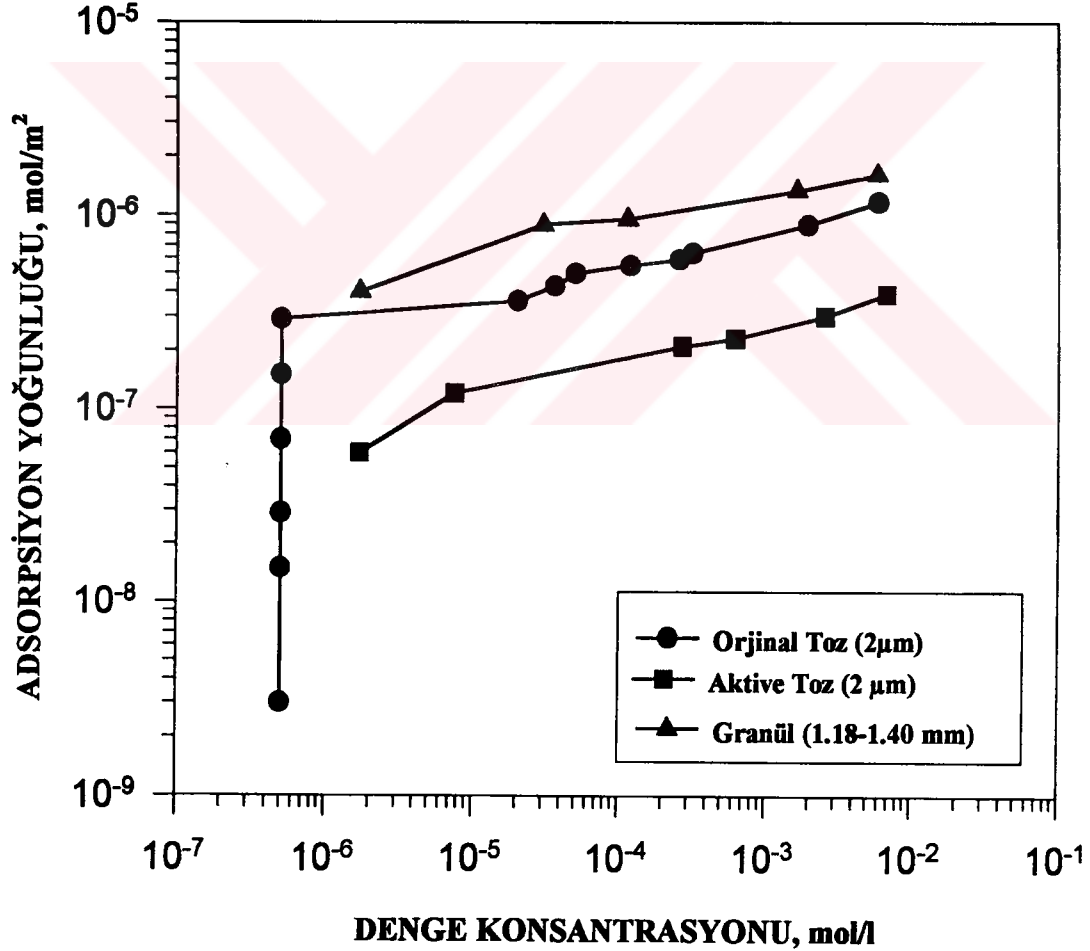
6.3.1.6. Asitle Aktive Edilmiş Toz Sepiyolit İle Orjinal Granül Sepiyolit Yüzeyine Kobalt Adsorpsiyon Deneyleri

Bölüm 6.1’de yapılan aktivasyon deneyleri sonucunda, yüksek yüzey alanı değerleri elde edilmiştir. Ancak aktivasyon işlemlerinde kullanılan asit ve enerji maliyetlerinin yüksekliği gözönünde bulundurularak, bu tez çalışmasındaki adsorpsiyon deneylerinde aktive edilmemiş orjinal sepiyolit kullanılmıştır. Ancak karşılaştırma amacıyla 1 M HNO_3 ile aktive edilmiş sepiyolit numunesi kullanılarak kobalt adsorpsiyon deneyi yapılmıştır.

Bu deneyde 1 M HNO_3 asit ile oda sıcaklığında ($25 \pm 3^\circ\text{C}$) aktive edilmiş sepiyolit numunesi kullanılarak kobalt adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi Bölüm 5.3.1’de belirtilen yöntemle göre yapılmış olup, aktive edilmiş toz sepiyolit yüzey alanı $162.6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tesbit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminde ise, Bölüm 5.3.5’de belirtilen yöntem kullanılmış ve Bölüm 6.3.1.3’e benzer şekilde yapılmıştır. Deneylerde diğer parametreler (katı/sıvı oranı, kıvam süresi, aktivasyon deney sıcaklığı) sabit alınmış olup, kobalt konsantrasyonu değişken tutulmuştur. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 6.23’de verilmiştir.

Ayrıca granül olarak ifade edilen 1.14 - 1.80 mm aralığında orjinal sepiyolit kullanılarak Bölüm 5.3.5'teki yönteme göre kobalt adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Granül sepiyolitın yüzey alanı $50 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tesbit edilmiştir. Kobalt konsantrasyonunun değişken olduğu bu deneylerde de diğer parametreler (katı/sıvı oranı, kıvam süresi, aktivasyon deney sıcaklığı) sabit alınmıştır. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 6.24'de verilmiştir.

Her iki deneye ait adsorpsiyon izotermi ve orjinal sepiyolit kullanılarak elde edilen adsorpsiyon izotermi (Şekil 6.15), karşılaştırma amacıyla Şekil 6.26'da birlikte verilmiştir.



Şekil 6.26 Aktive, granül ve orjinal sepiyolit/kobalt adsorpsiyon izotermi (Deney Süresi: 2 saat, Deney Sıcaklığı: 20 °C, Katı/sıvı Oranı: 0.05).

Tablo 6.23 1 M HNO₃ ile 2 um Boyutlu Aktive Sepiyolit Kullanılarak Yapılan Kobalt Adsorpsiyon Deney Sonuçları (Deney Süresi: 2 saat, Deney Sıcaklığı: 20°C , Katı/sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml).

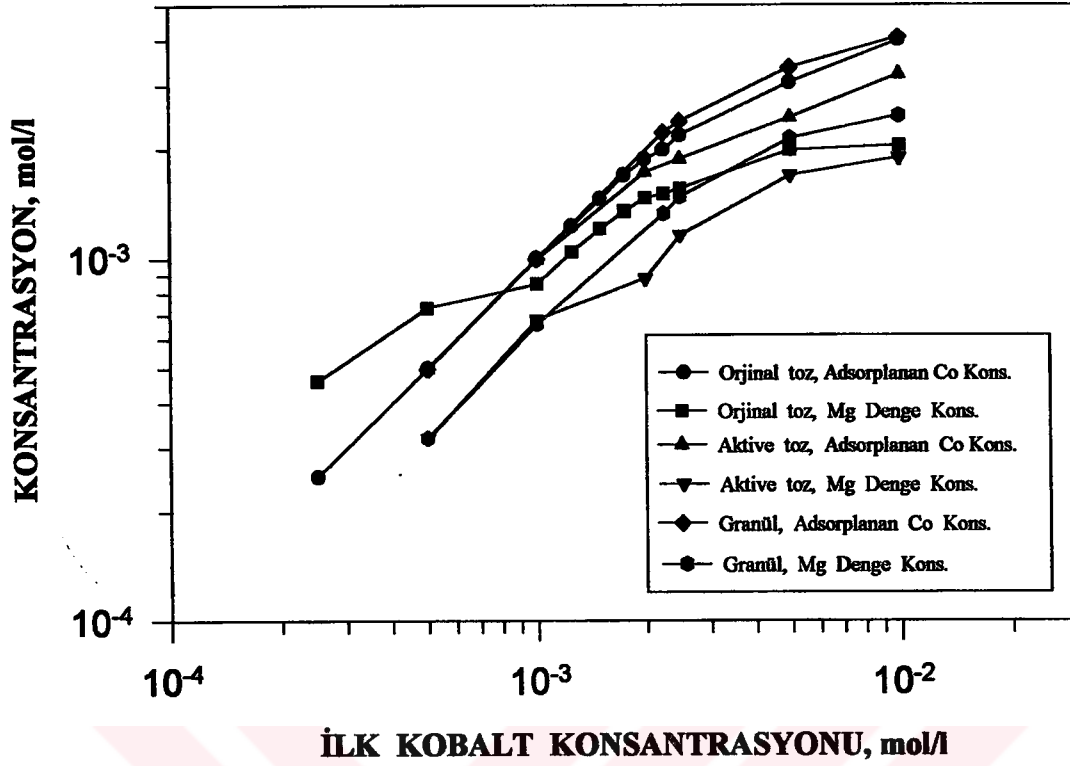
C _i Co		C _d Co		C _i - C _d		Γ	C _d Mg		pH
mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
5 x 10 ⁻⁴	29.45	0.0017 x 10 ⁻³	0.10	0.498 x 10 ⁻³	29.35	0.06 x 10 ⁻⁶	0.32 x 10 ⁻³	8.25	7.70
1 x 10 ⁻³	58.93	0.0075 x 10 ⁻³	0.44	0.993 x 10 ⁻³	58.49	0.12 x 10 ⁻⁶	0.68 x 10 ⁻³	17.6	7.75
2.0 x 10 ⁻³	117.84	0.27 x 10 ⁻³	15.84	1.73 x 10 ⁻³	102.0	0.21 x 10 ⁻⁶	0.88 x 10 ⁻³	22.75	7.40
2.5 x 10 ⁻³	147.3	0.62 x 10 ⁻³	36.73	1.88 x 10 ⁻³	110.57	0.23 x 10 ⁻⁶	1.16 x 10 ⁻³	30.0	7.75
5 x 10 ⁻³	294.5	2.56 x 10 ⁻³	150.6	2.44 x 10 ⁻³	143.9	0.30 x 10 ⁻⁶	1.70 x 10 ⁻³	44.3	7.80
1 x 10 ⁻²	589.3	6.80 x 10 ⁻³	400.7	3.2 x 10 ⁻³	188.6	0.39 x 10 ⁻⁶	1.89 x 10 ⁻³	49.3	7.23

Tablo 6.24 1.18-1.40 mm Aralığındaki Granül Sepiyolit Kullanılarak Yapılan Kobalt Adsorpsiyon Deney Sonuçları (Deney Süresi: 2 saat, Deney Sıcaklığı: 20°C , Katı/sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml).

C _i Co		C _d Co		C _i - C _d		Γ	C _d Mg		pH
mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
5 x 10 ⁻⁴	29.45	0.0017 x 10 ⁻³	0.1	0.498 x 10 ⁻³	29.35	0.20 x 10 ⁻⁶	0.32 x 10 ⁻³	8.38	7.65
1 x 10 ⁻³	58.93	0.0017 x 10 ⁻³	0.1	0.998 x 10 ⁻³	58.83	0.40 x 10 ⁻⁶	0.66 x 10 ⁻³	17.13	7.70
2.25 x 10 ⁻³	132.57	0.03 x 10 ⁻³	1.76	2.22 x 10 ⁻³	130.81	0.89 x 10 ⁻⁶	1.33 x 10 ⁻³	34.5	7.55
2.5 x 10 ⁻³	147.3	0.115 x 10 ⁻³	6.76	2.385 x 10 ⁻³	140.54	0.95 x 10 ⁻⁶	1.48 x 10 ⁻³	38.63	7.73
5 x 10 ⁻³	294.5	1.653 x 10 ⁻³	97.43	3.347 x 10 ⁻³	197.07	1.34 x 10 ⁻⁶	2.14 x 10 ⁻³	55.63	7.80
1 x 10 ⁻²	589.3	5.94 x 10 ⁻³	349.8	4.06 x 10 ⁻³	239.5	1.62 x 10 ⁻⁶	2.47 x 10 ⁻³	64.2	7.55

Sepiyolit mineralinin H^+ iyonu hücumuna dayanıksız olduğundan dolayı asit aktivasyonu sonucunda, yapının kısmen tahrip olduğu literatürde belirtilmiştir (Inukai ve diğ., 1994). Ayrıca asit aktivasyonu esnasında, karbonatların parçalanıp yeni gözenek ve yüzeyler oluşturmalarından dolayı, sepiyolit yüzey alanı daha da artmaktadır. Burada yüzey alanı artmış sepiyolit daha fazla kobalt iyonu adsorbe etmesi beklenirken, Şekil 6.26'da da görüldüğü gibi, aktive sepiyolit kobalt iyonunu daha az tutmaktadır. Aynı tane boyutuna sahip olan aktive edilmiş ile aktive edilmemiş sepiyolit arasındaki 2.5 kat yüzey alanı fazlalığı, adsorpsiyonun artacağına sebep olacağı düşünülürken, adsorpsiyonda belirgin bir şekilde düşüş gözlenmiştir. Bu durum iyon değiştirme özelliği olan malzemeler için belirgin olup, sepiyolitteki oktehdral tabakanın çökmesine ve iyon değiştirilebilen katyonların aktivasyon işleminde azalmasına bağlanabilmektedir. Asit ile aktivasyon, sepiyolit yapısında bulunan makrogözenekliği mikrogözenekliğe dönüştürmektedir. Dolayısıyla asit ile aktive edilmiş sepiyolit ile yapılan deneylerde mikrogözeneklerin makrogözeneklere göre daha fazla olması iyon değiştirmeyi zorlaştırmakta ve düşürmektedir. Asit ile aktive edilmiş sepiyolit ile yapılan deneylerde kobalt adsorpsiyon yoğunluğunun düşük çıkmasının sebebi, aktivasyon deneylerinin yorumunda da belirtildiği gibi, muhtemelen tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Siloksan (Si-O-Si) bağlarının kırılması sonucu oluşan ve lif eksenine boyunca uzanan Silanol (Si-OH) gruplarının daha fazla olması ve Mg^{+2} iyonlarının tamamen yapıdan uzaklaştırılmasıdır.

Tüm adsorpsiyon deneylerinde de yapıldığı gibi, burada da çözeltideki Mg^{+2} iyonlarının hareketi incelenmiştir (Şekil 6.27). Şekil 6.27'den de görüldüğü gibi, bu deney sonucunda da çözelti içindeki her iki iyonun konsantrasyonundaki davranışları orantılı olmuştur.



Şekil 6.27 Asit ile aktive edilmiş toz sepiyolit ile granül sepiyolit kullanılarak yapılan deney sonucunda kobalt-magnezyum ilişkisi.

6.3.1.7. Kobalt Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları

Sepiyolit yüzeyine kobaltın adsorpsiyon mekanizmasını ortaya koymak için, deneysel yollarla elde edilen verilerin yanı sıra fizikokimyasal model yaklaşımları da gereklidir. Bu noktadan hareketle bu bölümde, adsorpsiyon deneylerinden ve izoterm eğrilerinden elde edilen veriler çeşitli adsorpsiyon modellerine uyarlanarak serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}), adsorpsiyon entalpisi veya entalpi değişimi (ΔH°_{ads}) gibi termodinamik parametreler belirlenmiştir.

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, adsorpsiyonu belirleyen en önemli termodinamik parametre serbest adsorpsiyon enerjisidir (ΔG°_{ads}). Serbest adsorpsiyon enerjisi değeri, genel adsorpsiyon denkleminde faydalanılarak

bulunabilmektedir. Genel adsorpsiyon denklemi ve reaktifin (kobalt iyonu) çok düşük konsantrasyonlarda adsorplanabilirliği aşağıda verilmiştir.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} e^{(-2a\theta)} = K.C \quad (6.9)$$

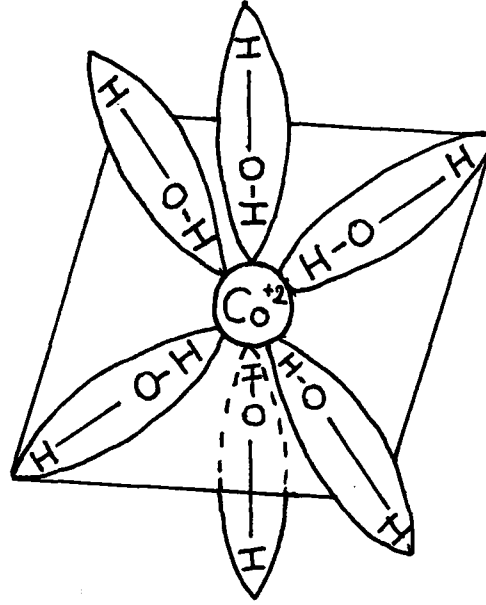
$$K = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / R.T)} \quad (6.10)$$

Burada,

- K** : Reaktifin çok düşük konsantrasyonlarda adsorplanabilirliği,
C : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mol/l),
 θ : Yüzeyin reaktif ile kaplanma derecesi $\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} \right)$,
a : Yanal (lateral) etkileşim katsayısı,
n : Boyut oranı (reaktif molekülünün kesit alanı/su molekülünün kesit alanı; Co^{+2} iyonu için bu değer 1.15- 2.00 arasında hesaplanmıştır),
R : Gaz sabiti (8.31441 J/mol.K),
T : Adsorpsiyon sıcaklığı (Kelvin, $273 + ^{\circ}\text{C}$)

Kobalt iyonu su içinde Co^{+2} şeklinde bulunması mümkün olmayıp ancak etrafı su molekülleriyle çevrili bir şekilde dipol halinde bulunmaktadır. Fakat çözeltinin karıştırılması durumunda dipoller hızlı bir şekilde ayrılmaktadır. Bu durumda kobalt iyonun kesit alanı hesaplanırken su moleküllerinin alanı da dikkate alınması gerekmektedir. Kobalt iyonu daire şeklinde düşünölüp, bu

dairenin etrafı su molekülleri ile dipol haline bulunduğuna göre, meydana gelen yapı aşağıdaki gibi şematize edilebilir.



Bu durumda, dipollerle birlikte kobalt iyonunun yarıçapı ve yerleşim kesit alanı aşağıdaki şekilde hesaplanabilmektedir.

Dipolün çapı = kobalt iyonunun çapı + 4 x (H-O uzunluğu)

Kobaltın yerleşim kesit alanı = $\pi \times (\text{dipolün yarıçapı})^2$

Farklı kaynaklardan alınan kobalt iyon çapı ile hesaplanan kesit alanı ve boyut oranı Tablo 6.25'de verilmiştir.

Tablo 6.25 Kobalt İyonunun Kesit Alanı ve Buna Bağlı Olarak Boyut Oranı

Co ⁺² yarıçapı, Å	H-O uzunluğu, Å	Kesit alanı, Å ²	Boyut Oranı (n)*
0.72**	1.03**	24.3	1.94
0.77	1.03	25.2	2.01
0.72	0.958	21.82	1.75
Hidrate Co ⁺² çapı: 5.42		23.06	1.85
Hidrate Co ⁺² çapı: 4.3		14.5	1.16

* Suyun kesit alanı 12.5 Å² olarak alınmıştır.

** Handbook of Chemistry and Physics, 1967-1968.

Serbest adsorpsiyon enerjisinin hesaplanmasında Frumkin, Uyarlanmış Frumkin, Langmuir ve Flory-Huggins adsorpsiyon modellerinden faydalanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen değerler bu modellere uyduğu takdirde, belirlenen n, a ve K değerleri denklem (6.9) ve (6.10)'da yerine konularak ΔG°_{ads} hesaplanabilmektedir. Deneysel verilerin bu modellere uydurulmasıyla elde edilen termodinamik parametreler aşağıda sırası ile verilmiştir.

Frumkin Modeli

(6.9) denkleminde $n=1$ alındığı takdirde Frumkin modeli elde edilir. Bu durumda denklem

$$\ln \left(\frac{\theta}{C(1-\theta)} \right) = 2a\theta + \ln K \quad (6.11)$$

şekline dönüşür.

Sepiyolit 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda kobalt ile adsorpsiyon deneyine tabi tutulması sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.11)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri θ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.28'de, deneysel veriler ise Tablo 6.26'da verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden "2a" değerleri ve y-eksenini kestiği noktadan ise "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre;

20° C'de doğru denklemi $Y = -4,3329X + 11,2168$	$2a = -4.33$	$K = 11.22$
30° C'de doğru denklemi $Y = -5,4894X + 12,3662$	$2a = -5.49$	$K = 12.37$
40° C'de doğru denklemi $Y = -6,2150X + 12,5196$	$2a = -6.22$	$K = 12.52$

elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, ΔG°_{ads} değerleri elde edilmiştir.

$$20^{\circ}\text{C'de,} \quad 11.22 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 293)}$$

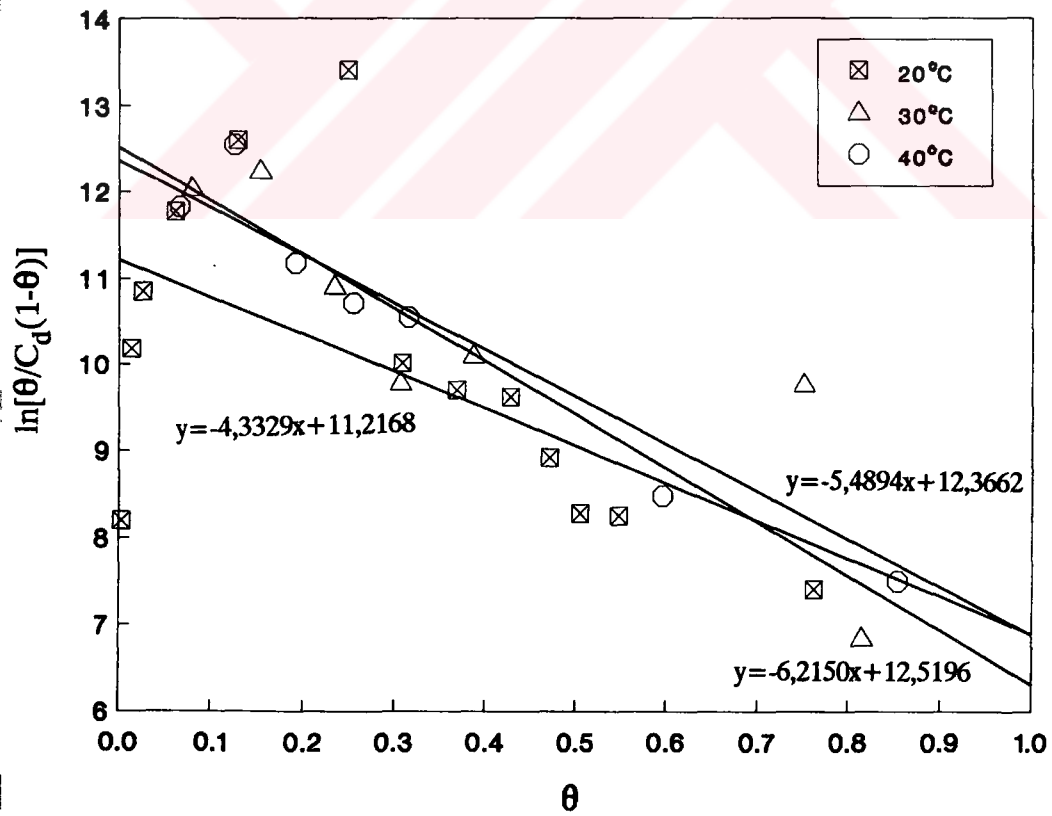
$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -15674 \text{ J/mol}$$

$$30^{\circ}\text{C'de,} \quad 12.37 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 303)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -16455 \text{ J/mol}$$

$$40^{\circ}\text{C'de,} \quad 12.52 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 313)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -17029 \text{ J/mol}$$



Şekil 6.28 Sıcaklığa bağlı kobaltın adsorpsiyon verilerinin Frumkin modeline uyarlanması.

Tablo 6.26 Sepiyolit/kobalt Sisteminde Frumkin Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri.

Sıcaklık °C	Denge Kons. C_d mol/l	Ads.Yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ $\Gamma_{\max 2}$ mol/m ²	$\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$	$\ln[\theta / C_d(1-\theta)]$
20	0.0005×10^{-3}	0.003×10^{-6}	1.17×10^{-6}	0.0018	8.19
	0.0005×10^{-3}	0.015×10^{-6}	"	0.013	10.18
	0.0005×10^{-3}	0.029×10^{-6}	"	0.025	10.85
	0.0005×10^{-3}	0.07×10^{-6}	"	0.060	11.76
	0.0005×10^{-3}	0.15×10^{-6}	"	0.128	12.59
	0.0005×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	0.248	13.40
	0.02×10^{-3}	0.36×10^{-6}	"	0.308	10.01
	0.036×10^{-3}	0.43×10^{-6}	"	0.368	9.69
	0.05×10^{-3}	0.50×10^{-6}	"	0.427	9.61
	0.12×10^{-3}	0.55×10^{-6}	"	0.470	8.91
	0.26×10^{-3}	0.59×10^{-6}	"	0.504	8.27
	0.32×10^{-3}	0.64×10^{-6}	"	0.547	8.24
	1.96×10^{-3}	0.89×10^{-6}	"	0.761	7.39
	0.00051×10^{-3}	0.15×10^{-6}	1.89×10^{-6}	0.079	12.03
30	0.00088×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	0.153	12.23
	0.0056×10^{-3}	0.44×10^{-6}	"	0.233	10.90
	0.025×10^{-3}	0.58×10^{-6}	"	0.307	9.78
	0.026×10^{-3}	0.73×10^{-6}	"	0.386	10.09
	0.175×10^{-3}	1.42×10^{-6}	"	0.751	9.75
	4.764×10^{-3}	1.54×10^{-6}	"	0.815	6.83
	0.00051×10^{-3}	0.15×10^{-6}	2.32×10^{-6}	0.065	11.82
40	0.00051×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	0.125	12.54
	0.0033×10^{-3}	0.44×10^{-6}	"	0.190	11.17
	0.0076×10^{-3}	0.59×10^{-6}	"	0.254	10.71
	0.012×10^{-3}	0.73×10^{-6}	"	0.315	10.55
	0.308×10^{-3}	1.38×10^{-6}	"	0.595	8.47
	3.262×10^{-3}	1.98×10^{-6}	"	0.853	7.48

Uyarlanmış Frumkin Modeli

(6.9) denkleminde $n=2$ alındığı takdirde Uyarlanmış Frumkin modeli elde edilir.

Bu durumda denklem

$$\ln \left(\frac{\theta}{C(1-\theta)^2} \right) = 2a\theta + \ln K \quad (6.12)$$

şekline dönüşür.

Sepiyolitin 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda kobalt ile adsorpsiyon deneyine tabi tutulması sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.12)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri θ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.29'da, deneysel veriler ise Tablo 6.27'de verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden "2a" değerleri ve y-eksenini kestiği noktadan ise "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre;

20° C'de doğru denklemi $Y = -2,6644X + 11,1390$	$2a = -2,66$	$K = 11.14$
30° C'de doğru denklemi $Y = -3,3009X + 12,1545$	$2a = -3,30$	$K = 12,16$
40° C'de doğru denklemi $Y = -3,9474X + 12,3017$	$2a = -3.95$	$K = 12.30$

elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, ΔG_{ads}° değerleri elde edilmiştir.

$$20^\circ \text{C'de,} \quad 11.14 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{ads}^\circ / 8.31441 \times 293)}$$

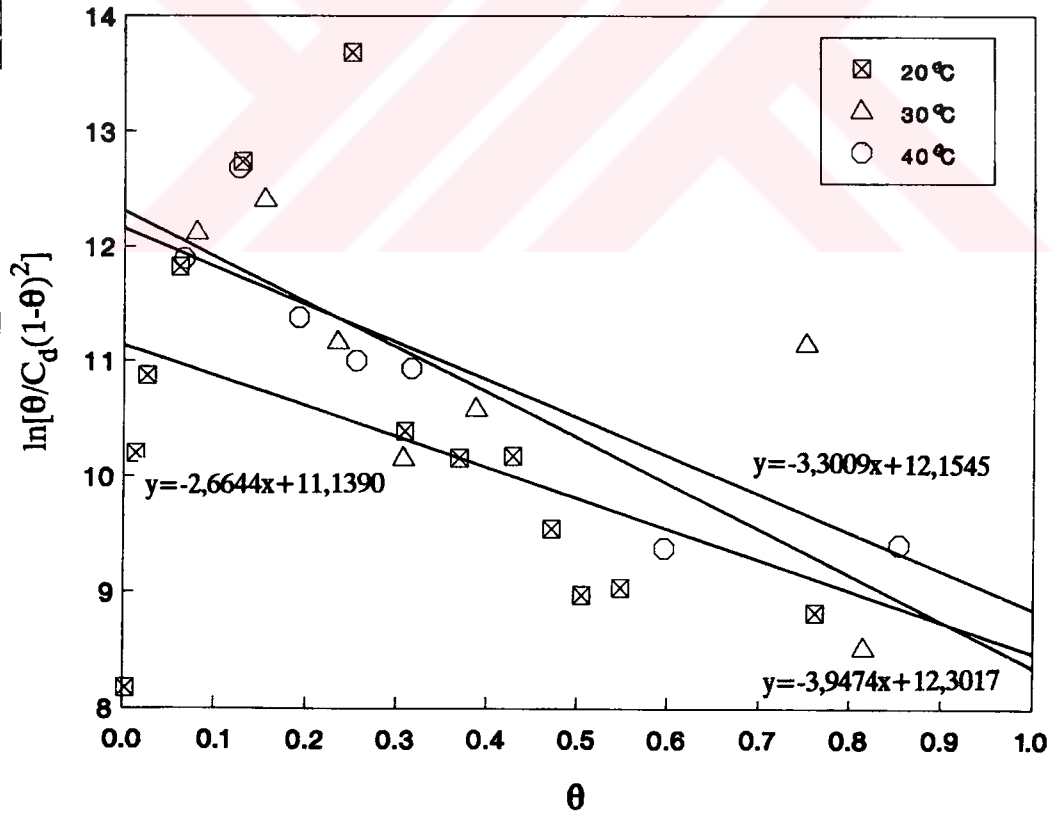
$$\Delta G_{ads}^\circ = -15657 \text{ J/mol}$$

$$30^{\circ}\text{C'de,} \quad 12.16 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 303)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -16412 \text{ J/mol}$$

$$40^{\circ}\text{C'de,} \quad 12.30 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 313)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -16983 \text{ J/mol}$$



Şekil 6.29 Sıcaklığa bağlı kobaltın adsorpsiyon verilerinin Uyarlanmış Frumkin modeline uyarlanması.

Tablo 6.27 Sepiyolit/kobalt Sisteminde Uyarlanmış Frumkin Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri.

Sıcaklık °C	Denge Kons. C_d mol/l	Ads.yoğ. Γ mol/m ²	Max. Ads.Yoğ. $\Gamma_{\max 2}$ mol/m ²	$\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$	$\ln[\theta / C_d(1-\theta)^2]$
20	0.0005×10^{-3}	0.003×10^{-6}	1.17×10^{-6}	0.0018	8.17
	0.0005×10^{-3}	0.015×10^{-6}	"	0.013	10.19
	0.0005×10^{-3}	0.029×10^{-6}	"	0.025	10.87
	0.0005×10^{-3}	0.07×10^{-6}	"	0.060	11.82
	0.0005×10^{-3}	0.15×10^{-6}	"	0.128	12.73
	0.0005×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	0.248	13.68
	0.02×10^{-3}	0.36×10^{-6}	"	0.308	10.38
	0.036×10^{-3}	0.43×10^{-6}	"	0.368	10.15
	0.05×10^{-3}	0.50×10^{-6}	"	0.427	10.17
	0.12×10^{-3}	0.55×10^{-6}	"	0.470	9.54
	0.26×10^{-3}	0.59×10^{-6}	"	0.504	8.97
	0.32×10^{-3}	0.64×10^{-6}	"	0.547	9.03
	1.96×10^{-3}	0.89×10^{-6}	"	0.761	8.82
	0.00051×10^{-3}	0.15×10^{-6}	1.89×10^{-6}	0.079	12.12
30	0.00088×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	0.153	12.40
	0.0056×10^{-3}	0.44×10^{-6}	"	0.233	11.17
	0.025×10^{-3}	0.58×10^{-6}	"	0.307	10.15
	0.026×10^{-3}	0.73×10^{-6}	"	0.386	10.58
	0.175×10^{-3}	1.42×10^{-6}	"	0.751	11.15
	4.764×10^{-3}	1.54×10^{-6}	"	0.815	8.52
	0.00051×10^{-3}	0.15×10^{-6}	2.32×10^{-6}	0.065	11.89
40	0.00051×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	0.125	12.68
	0.0033×10^{-3}	0.44×10^{-6}	"	0.190	11.38
	0.0076×10^{-3}	0.59×10^{-6}	"	0.254	11.00
	0.012×10^{-3}	0.73×10^{-6}	"	0.315	10.93
	0.308×10^{-3}	1.38×10^{-6}	"	0.595	9.37
	3.262×10^{-3}	1.98×10^{-6}	"	0.853	9.40

Langmuir Modeli

(6.9) denkleminde yanal etkileşim katsayısı $a=0$ ve $n=1$ alındığı takdirde Langmuir modeli elde edilir. Bu durumda denklem

$$\ln \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) = \ln C + \ln K \quad (6.13)$$

şekline dönüşür.

Sepiyolitin 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda kobalt ile adsorpsiyon deneyine tabi tutulması sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.13)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri $\ln C$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 6.30'da, deneysel veriler ise Tablo 6.28'de verilmiştir. Bu eğrilerin y-eksenini kestiği noktadan ise "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre;

20° C'de doğru denklemi $Y = 0,56562X + 4,9371$	$K = 4.94$
30° C'de doğru denklemi $Y = 0,43811X + 4,1580$	$K = 4,16$
40° C'de doğru denklemi $Y = 0,45146X + 4,2397$	$K = 4.24$

elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, ΔG°_{ads} değerleri elde edilmiştir.

$$20^\circ \text{C'de,} \quad 4.94 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G^\circ_{ads} / 8.31441 \times 293)}$$

$$\Delta G^\circ_{ads} = -13676 \text{ J/mol}$$

30° C'de,

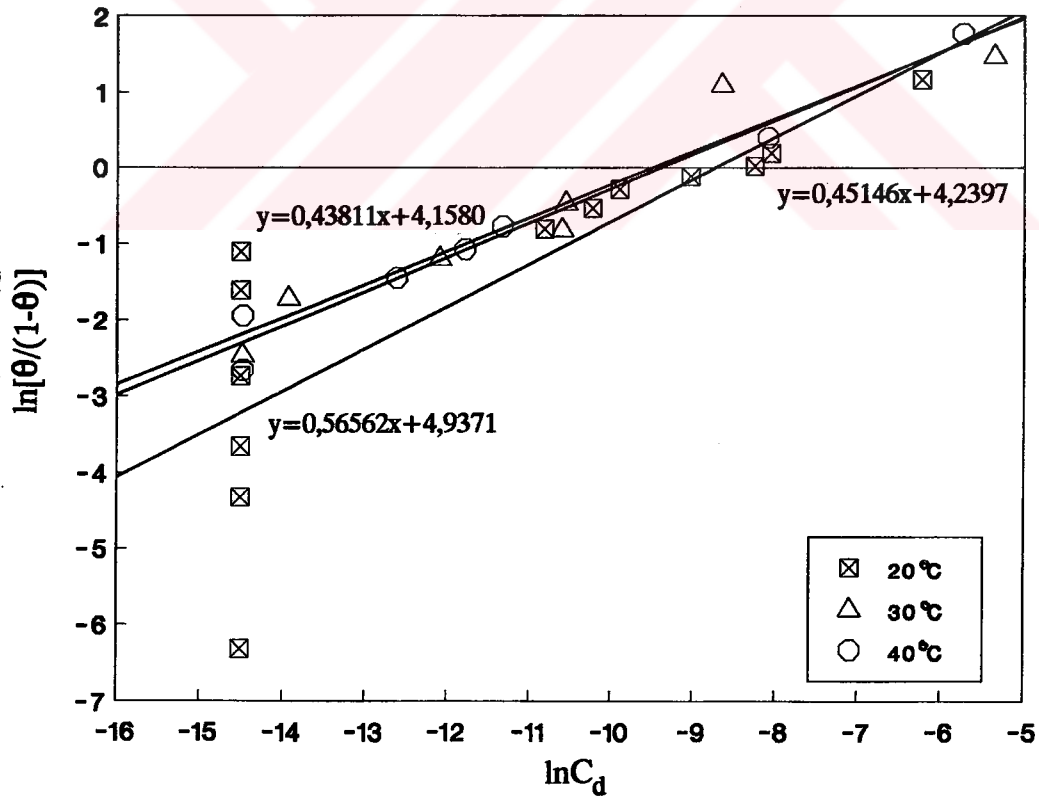
$$4.16 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 303)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -13710 \text{ J/mol}$$

40° C'de,

$$4.24 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 313)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -14212 \text{ J/mol}$$



Şekil 6.30 Sıcaklığa bağlı kobaltın adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyarlanması.

Tablo 6.28 Sepiyolit/kobalt Sisteminde Langmuir Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri.

Sıcaklık °C	Denge Kons. C_d mol/l	Ads.yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ. Γ_{max} mol/m ²	$\ln C_d$	$\theta = \Gamma / \Gamma_{max}$	$\ln[\theta / (1-\theta)]$
20	0.0005×10^{-3}	0.003×10^{-6}	1.17×10^{-6}	-14.51	0.0018	-6.32
	0.0005×10^{-3}	0.015×10^{-6}	"	-14.51	0.013	-4.33
	0.0005×10^{-3}	0.029×10^{-6}	"	-14.51	0.025	-3.66
	0.0005×10^{-3}	0.07×10^{-6}	"	-14.51	0.060	-2.75
	0.0005×10^{-3}	0.15×10^{-6}	"	-14.51	0.128	-1.92
	0.0005×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	-14.51	0.248	-1.11
	0.02×10^{-3}	0.36×10^{-6}	"	-10.82	0.308	-0.81
	0.036×10^{-3}	0.43×10^{-6}	"	-10.23	0.368	-0.54
	0.05×10^{-3}	0.50×10^{-6}	"	-9.90	0.427	-0.29
	0.12×10^{-3}	0.55×10^{-6}	"	-9.03	0.470	-0.12
	0.26×10^{-3}	0.59×10^{-6}	"	-8.25	0.504	0.02
	0.32×10^{-3}	0.64×10^{-6}	"	-8.05	0.547	0.19
	1.96×10^{-3}	0.89×10^{-6}	"	-6.23	0.761	1.16
30	0.00051×10^{-3}	0.15×10^{-6}	1.89×10^{-6}	-14.49	0.079	-2.46
	0.00088×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	-13.94	0.153	-1.71
	0.0056×10^{-3}	0.44×10^{-6}	"	-12.09	0.233	-1.19
	0.025×10^{-3}	0.58×10^{-6}	"	-10.60	0.307	-0.81
	0.026×10^{-3}	0.73×10^{-6}	"	-10.56	0.386	-0.46
	0.175×10^{-3}	1.42×10^{-6}	"	-8.65	0.751	1.10
	4.764×10^{-3}	1.54×10^{-6}	"	-5.35	0.815	1.48
40	0.00051×10^{-3}	0.15×10^{-6}	2.32×10^{-6}	-14.49	0.065	-2.67
	0.00051×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	-14.49	0.125	-1.95
	0.0033×10^{-3}	0.44×10^{-6}	"	-12.62	0.190	-1.45
	0.0076×10^{-3}	0.59×10^{-6}	"	-11.79	0.254	-1.08
	0.012×10^{-3}	0.73×10^{-6}	"	-11.33	0.315	-0.78
	0.308×10^{-3}	1.38×10^{-6}	"	-8.09	0.595	0.39
	3.262×10^{-3}	1.98×10^{-6}	"	-5.73	0.853	1.76

Flory-Huggins Modeli

(6.9) denkleminde yanıl etkileşim katsayısı $a=0$ ve $n=2$ alındığı takdirde Flory-Huggins modeli elde edilir. Bu durumda denklem

$$\ln \left(\frac{\theta}{(1 - \theta)^2} \right) = \ln C + \ln K \quad (6.14)$$

şekline dönüşür.

Sepiyolitin 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda kobalt ile adsorpsiyon deneyine tabi tutulması sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.14)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri $\ln C$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 6.31'de, deneysel veriler ise Tablo 6.29'da verilmiştir. Bu eğrilerin y-eksenini kestiği noktadan ise "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre;

$$20^\circ \text{C'de doğru denklemi } Y = 0,68984X + 6,7873 \quad K = 6.79$$

$$30^\circ \text{C'de doğru denklemi } Y = 0,62727X + 6,8360 \quad K = 6.84$$

$$40^\circ \text{C'de doğru denklemi } Y = 0,64267X + 6,9450 \quad K = 6.95$$

elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri elde edilmiştir.

$$20^\circ \text{C'de,} \quad 6.79 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G^\circ_{\text{ads}} / 8.31441 \times 293)}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -14451 \text{ J/mol}$$

30° C'de,

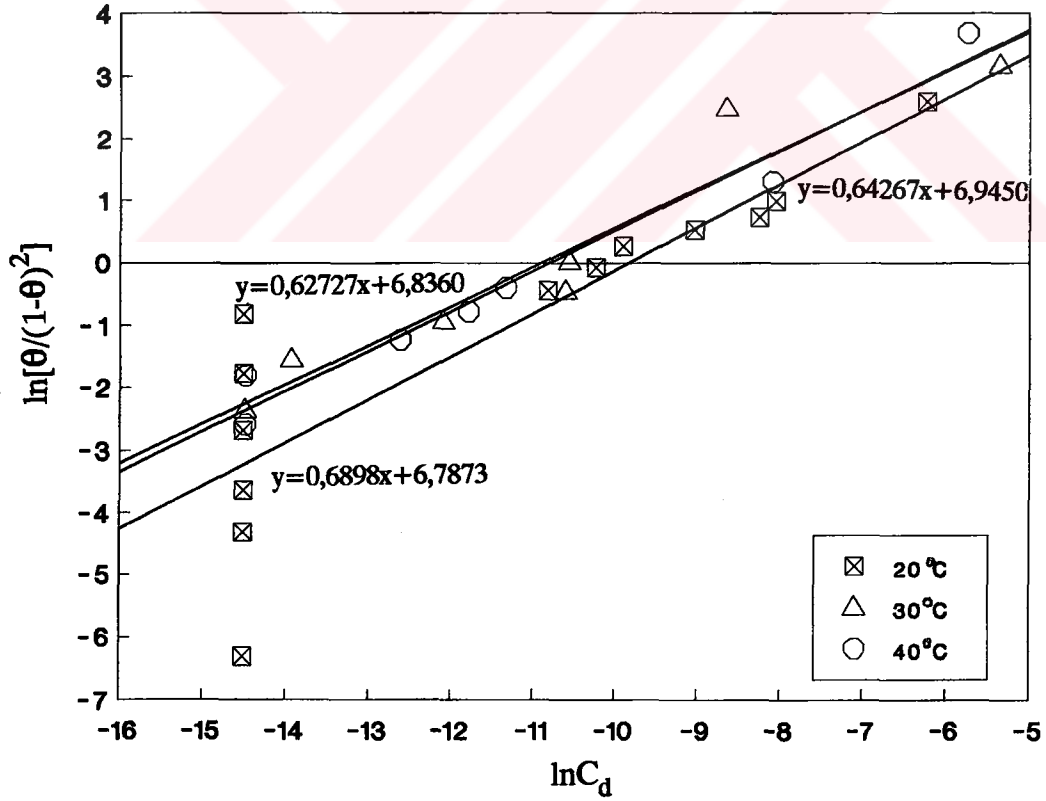
$$6.84 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 303)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -14962 \text{ J/mol}$$

40° C'de,

$$6.95 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 313)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -15498 \text{ J/mol}$$



Şekil 6.31 Sıcaklığa bağlı kobaltın adsorpsiyon verilerinin Flory-Huggins modeline uyarlanması.

Tablo 6.29 Sepiyolit/kobalt Sisteminde Flory-Huggins Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri.

Sıcaklık °C	Denge Kons. C_d mol/l	Ads.yoğ. Γ mol/m ²	Max. Ads.Yoğ. Γ_{max} mol/m ²	$\ln C_d$	$\theta = \Gamma / \Gamma_{max}$	$\ln[\theta / (1-\theta)^2]$
20	0.0005×10^{-3}	0.003×10^{-6}	1.17×10^{-6}	-14.51	0.0018	-6.32
	0.0005×10^{-3}	0.015×10^{-6}	"	-14.51	0.013	-4.32
	0.0005×10^{-3}	0.029×10^{-6}	"	-14.51	0.025	-3.64
	0.0005×10^{-3}	0.07×10^{-6}	"	-14.51	0.060	-2.69
	0.0005×10^{-3}	0.15×10^{-6}	"	-14.51	0.128	-1.78
	0.0005×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	-14.51	0.248	-0.82
	0.02×10^{-3}	0.36×10^{-6}	"	-10.82	0.308	-0.44
	0.036×10^{-3}	0.43×10^{-6}	"	-10.23	0.368	-0.08
	0.05×10^{-3}	0.50×10^{-6}	"	-9.90	0.427	0.26
	0.12×10^{-3}	0.55×10^{-6}	"	-9.03	0.470	0.52
	0.26×10^{-3}	0.59×10^{-6}	"	-8.25	0.504	0.72
	0.32×10^{-3}	0.64×10^{-6}	"	-8.05	0.547	0.98
	1.96×10^{-3}	0.89×10^{-6}	"	-6.23	0.761	2.59
30	0.00051×10^{-3}	0.15×10^{-6}	1.89×10^{-6}	-14.49	0.079	-2.37
	0.00088×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	-13.94	0.153	-1.55
	0.0056×10^{-3}	0.44×10^{-6}	"	-12.09	0.233	-0.93
	0.025×10^{-3}	0.58×10^{-6}	"	-10.60	0.307	-0.45
	0.026×10^{-3}	0.73×10^{-6}	"	-10.56	0.386	0.02
	0.175×10^{-3}	1.42×10^{-6}	"	-8.65	0.751	2.49
	4.764×10^{-3}	1.54×10^{-6}	"	-5.35	0.815	3.17
40	0.00051×10^{-3}	0.15×10^{-6}	2.32×10^{-6}	-14.49	0.065	-2.60
	0.00051×10^{-3}	0.29×10^{-6}	"	-14.49	0.125	-1.81
	0.0033×10^{-3}	0.44×10^{-6}	"	-12.62	0.190	-1.24
	0.0076×10^{-3}	0.59×10^{-6}	"	-11.79	0.254	-0.78
	0.012×10^{-3}	0.73×10^{-6}	"	-11.33	0.315	-0.40
	0.308×10^{-3}	1.38×10^{-6}	"	-8.09	0.595	1.29
	3.262×10^{-3}	1.98×10^{-6}	"	-5.73	0.853	3.68

Sepiyolit/kobalt sisteminin değişik adsorpsiyon modellerine göre hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) ve yanall etkileşim katsayısı (a) değerleri Tablo 6.30'da toplu olarak verilmiştir.

Tablo 6.30 Sepiyolit/kobalt Sisteminde Değişik Modellere Göre Hesaplanmış Serbest Adsorpsiyon Enerjisi ve Yanall Etkileşim Katsayısı Değerleri.

SICAKLIK °C	FRUMKIN		UYARLANMIŞ FRUMKIN		LANGMUIR	FLORY- HUGGINS
	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	a	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	a	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
20	-15.67	-2.17	-15.66	-1.33	-13.68	-14.45
30	-16.46	-2.75	-16.41	-1.65	-13.71	-14.96
40	-17.03	-3.11	-16.98	-1.98	-14.21	-15.50

Tabloden de açıkça görüldüğü gibi, serbest adsorpsiyon enerjisi değerleri açısından, modeller arasında pek fazla fark bulunmamaktadır. Bu durumda, sistemin her modele uyduğ  söylenebilir. Genel adsorpsiyon dekleminde yer alan (formül 6.9) yanall etkileşim katsayısının durumu incelendiğinde, katsayının negatif olması, genellikle metal iyonları arasında etkileşimin olduğunu, pozitif olması ise iyonların birbiriyle itildiğini belirtmektedir. "a" değerinin mutlak değerce büyük veya küçük olması etkileşimin şiddetini göstermektedir. Sepiyolit/kobalt adsorpsiyon sisteminde, kobalt iyonlarının tamamı su dipollarıyla çevrili (hidrate) olduğundan, iyonlar arasındaki etkileşim çok az olmaktadır. Fakat sıcaklığa bağlı olarak "a" değerinin negatifliliğinin artması, iyonlar arasındaki etkileşimin arttığını göstermektedir. Sıcaklık arttı a adsorpsiyonun artması da bunu teyid etmektedir. Diğer taraftan kobaltın yerleşim alanından giderek hesaplanan "n" değeri 1-2 arasında çıktığı ve

Uyarlanmış Frumkin modeli $n = 2$ değerini kullandığı için mevcut modeller arasında uygunun Uyarlanmış Frumkin modeli olduğu kabul edilmiştir. Modellere göre hesaplanan serbest enerji değişiminin (ΔG°_{ads}) negatif çıkması, sepiyolit yüzeyine kobalt adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

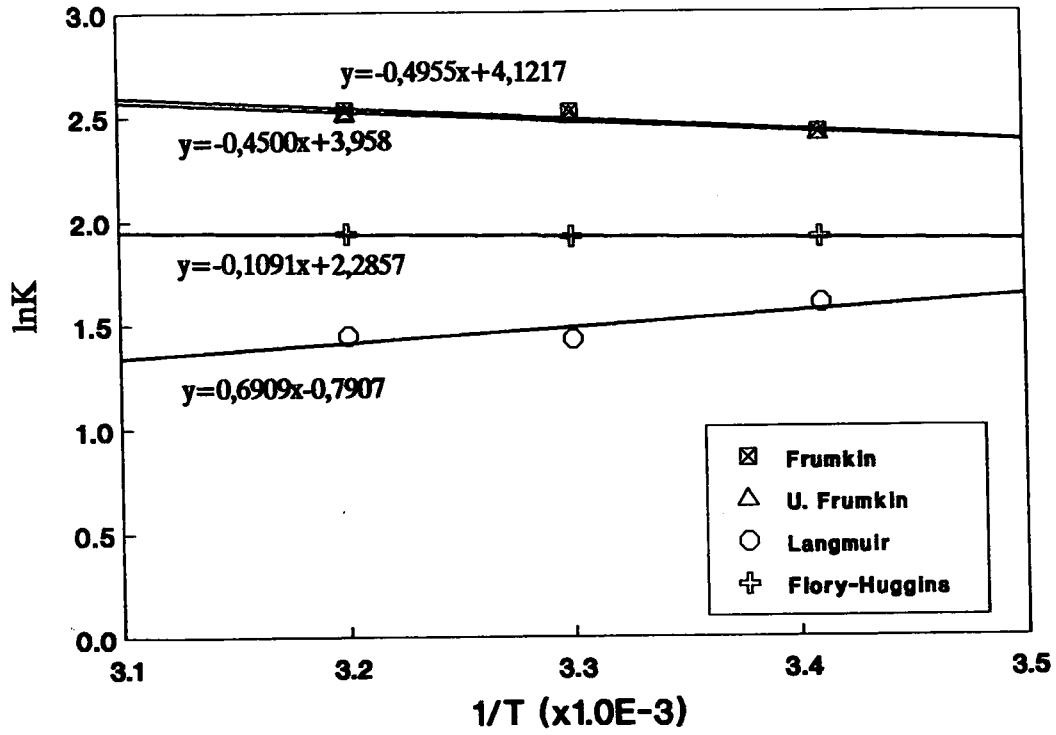
Adsorpsiyon türünün fiziksel veya kimyasal olduğunu belirleyen önemli bir termodinamik parametre de adsorpsiyon ısısı (entalpisi) (ΔH°_{ads})'dır. Adsorpsiyon ısısı, aşağıda verilen Clausius - Clapeyron denkleminde faydalanılarak bulunabilmektedir (Çelik ve Yoon, 1991).

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R} \quad (6.15)$$

Bu denklem kullanılarak sepiyolit/kobalt sisteminde, $1/T$ 'nin fonksiyonu olarak $\ln K$ değerleri çizilmiştir (Şekil 6.32 ve Tablo 6.31). Elde edilen doğrunun eğimi " $\ln K/(1/T)$ " değerini vermektedir, bu değer (6.15) denkleminde yerine konularak her bir adsorpsiyon modeline ait ΔH°_{ads} değerleri tesbit edilmiştir.

Tablo 6.31 Sepiyolit/kobalt Sisteminde Adsorpsiyon Isısının Bir Fonksiyonu Olarak Belirlenmiş $\ln K$ Değerleri.

SICAKLIK	293° K		303° K		313° K	
MODELLER	K	lnK	K	lnK	K	lnK
Frumkin	11.22	2.418	12.37	2.515	12.52	2.527
Uyarlanmış Frumkin	11.14	2.411	12.16	2.498	12.30	2.510
Langmuir	4.94	1.597	4.16	1.426	4.24	1.445
Flory-Huggins	6.79	1.915	6.84	1.923	6.95	1.939



Şekil 6.32 Sepiyolit/kobalt sisteminde $1/T$ 'nin fonksiyonu olarak $\ln K$ değerleri.

Şekil 6.32'ye göre modellere ait doğru denklemleri şu şekilde çıkmıştır:

Frumkin modelinde doğru denklemi	$Y = -0,4955X + 4,1217$
Uyarlanmış Frumkin modelinde doğru denklemi	$Y = -0,4500X + 3,958$
Langmuir modelinde doğru denklemi	$Y = 0,6909X - 0,7907$
Flory-Huggins modelinde doğru denklemi	$Y = -0,1091X + 2,2857$

Buna göre,

$$\text{Frumkin modelinde} \quad -0.496 = - \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{8.31441} \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = 4.12 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Uyarlanmış Frumkin modelinde} \quad -0.45 = - \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{8.31441} \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = 3.74 \text{ kJ/mol}$$

Langmuir modelinde
kJ/mol

$$0.69 = - \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{8.31441} \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = -5.74$$

Flory-Huggins modelinde

$$-0.11 = - \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}}{8.31441} \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = 0.92 \text{ kJ/mol}$$

Yukarıda her bir model için ayrı ayrı hesaplanan $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ve $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ değerleri, aşağıdaki denklemde yerine konularak $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ değerleri hesaplanabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (6.16)$$

Bu şekilde hesaplanmış $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ değerleri ve diğer termodinamik parametreler Tablo 6.32’de toplu olarak verilmiştir.

Sistemin toplam ısı miktarını belirten entalpik katkının ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) her model için 40 kJ/mol’den daha düşük olması, adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

Sistemin denge şartlarını ve değişimin hangi yöne doğru olacağını belirleyen entropi değerinin ($-T\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$) serbest adsorpsiyon enerjisi ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) değerinden büyük çıktığı için, adsorplanma mekanizmasının entropi güdümlü olduğu söylenebilir. Bu değer mutlak değerce büyük olması, gerçekleştirilen adsorpsiyonun stabilitesinin şiddetli olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, kobalt iyonunu adsorbe eden sepiyolit, tekrar kobalt iyonunu terketmesinin

(desorpsiyonunun) zor olduğunu belirtmektedir. Küçük olması ise, kobalt adsorpsiyonunun serbestlik derecesini artırmaktadır, yani desorpsiyon kolaylaşmaktadır.

Tablo 6.32 Sepiyolit/kobalt Adsorpsiyon Sisteminin Termodinamik Parametreleri

MODEL ADI	SICAKLIK °C	$\Gamma_{\max}$ mol/m ²	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ kJ/mol	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ kJ/mol	$-T\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ kJ/mol
FRUMKIN	20	1.17×10^{-6}	-15.67	4.12	-19.79
	30	1.89×10^{-6}	-16.46		-20.58
	40	2.32×10^{-6}	-17.03		-21.15
UYARLANMIŞ FRUMKIN	20	1.17×10^{-6}	-15.66	3.74	-19.40
	30	1.89×10^{-6}	-16.41		-20.15
	40	2.32×10^{-6}	-16.98		-20.72
LANGMUIR	20	1.17×10^{-6}	-13.68	-5.74	-10.94
	30	1.89×10^{-6}	-13.71		-7.97
	40	2.32×10^{-6}	-14.21		-8.47
FLORY- HUGGINS	20	1.17×10^{-6}	-14.45	0.92	-15.37
	30	1.89×10^{-6}	-14.96		-15.88
	40	2.32×10^{-6}	-14.50		-15.42

6.3.2. Kurşunun Adsorpsiyonu

Bölüm 6.3.1.6'da da belirtildiği gibi, aktive edilmiş sepiyolit ve granül sepiyolit kullanılarak yapılan kobalt adsorpsiyon deneyleri sonucunda, kobalt adsorpsiyonunun orjinal sepiyolite göre fazla olmadığı ve Co^{+2} iyonunun adsorpsiyon mekanizmasının iyon değiştirme ile denetlendiği tesbit edilmiştir. Kurşun ve nikel iyonları kullanılarak yapılacak adsorpsiyonun benzer şekilde iyon değiştirmeli bir mekanizma olduğu düşünülerek, aktive edilmiş ve granül sepiyolit ile kurşun ve nikel adsorpsiyon deneyleri yapılmamıştır.

Bu deneylerde, orjinal sepiyolit kullanarak kurşunun adsorpsiyonu sistematik olarak incelenmiştir. Çalışmalarda, Bölüm 6.3.1.1'de kobalt için optimum olarak tesbit edilen katı/sıvı oranı [0.05 (0.5 g sepiyolit/10 ml kurşun çözeltisi)] sabit alınmış olup, adsorpsiyon izotermi ile pH'ya göre adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

6.3.2.1. Kıvam Süresinin Optimizasyonu

Bu deneylerde sepiyolitın maksimum değerde kurşun iyonunu adsorbe ettiği kıvam süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneylerde kurşun konsantrasyonu 10^{-3} M, deney sıcaklığı 20°C , katı/sıvı oranı 0.05 (0.5 gr sepiyolit/10 ml çözelti) olarak sabit alınmış ve değişik kıvam süreleri (1/4, 1/2, 1, 2, 4, 6, 12, 24 saat) uygulanmıştır. Deneylerin yapılışında Bölüm 5.3.5'de verilen yöntem izlenmiştir.

Kurşun iyonlarının düşük pH değerlerinde çökmeye başladığı genel olarak bilinmektedir. Deneyin daha sağlıklı yapılabilmesi için, deney öncesinde 1×10^{-3} molar kurşun iyonunun çökmeye başladığı pH kurşunun çözünürlük çarpımından hareket ederek aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:



$$[\text{Pb}^{+2}].[\text{OH}^-]^2 = 1.1 \times 10^{-20}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{1.1 \times 10^{-20}}{1 \times 10^{-3}} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3.32 \times 10^{-9} \text{ bulunur.}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ olduğundan}$$

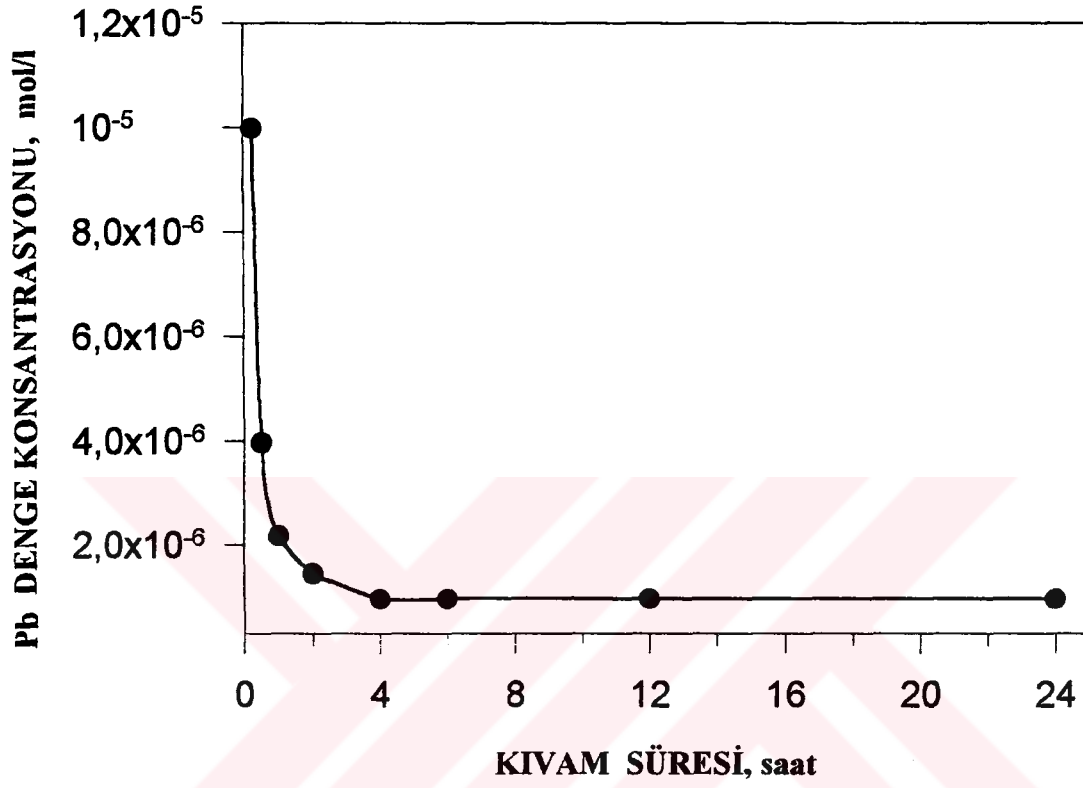
$$[\text{H}^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{3.2 \times 10^{-9}} = 3.02 \times 10^{-6} \text{ buradan}$$

$$\text{pH} = 5.52 \text{ bulunur.}$$

Yukarıda da görüldüğü gibi, 1×10^{-3} molar kurşun iyonu $\text{pH} = 5.52$ 'den sonra çökmeye başlamaktadır. Deney esnasında çökme meydana gelmemesi için, deneyler $\text{pH} = 5$ 'de yapılmış ve bu değerde sabit tutmak amacıyla zaman zaman seyreltik asit çözeltiye ilave edilmiştir. Deney sonucunda elde edilen değerler Tablo 6.33'de, denge konsantrasyonu ve adsorpsiyon yoğunluğuna göre oluşan değişim Şekil 6.33 ve 6.34'de verilmiştir.

Şekil 6.33 ve 6.34 incelendiğinde, kıvam süresi arttıkça, çözeltide kalan kurşun miktarı belirgin bir şekilde azalmakta ve 2 saat kıvamlandırma süresinden sonra sabit kalmaktadır. Adsorpsiyonun hemen hemen büyük bir kısmı ilk 5-10 dakikada gerçekleşmektedir. Tablo 6.33'de görüldüğü gibi, ilk 15 dakikada sepiyolit yüzeyindeki birim alana adsorplanan Pb^{+2} iyonu % 99'luk bir verime ulaşmaktadır. Buna rağmen deneyler esnasında oluşabilecek pH, konsantrasyon gibi uç değişimler de gözönüne alınarak, kıvamlandırma süresi 2 saat olarak seçilmiştir.

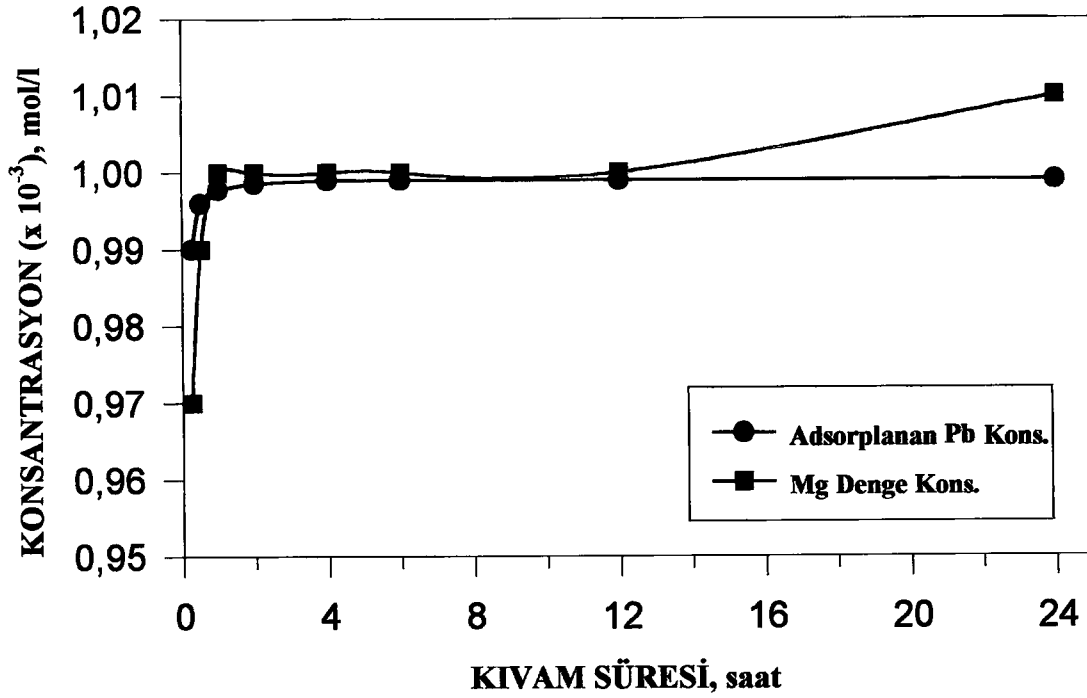
Şekil 6.33'de de görüldüğü gibi, düşük kıvam sürelerinde bile çözeltiye geçen Mg^{+2} iyon konsantrasyonu sabit kalması, düşük kıvam süresinde adsorpsiyonun tamamlandığını teyid etmektedir.



Şekil 6.33 Kıvam süresine göre kurşun denge konsantrasyonu ($C_i = 1 \times 10^{-3}$ mol/l, katı/sıvı = 0.05, pH = 5).

Tablo 6.33 Sepiyolit/Kurşun Adsorpsiyon Deneylerinde Kıvam Süresinin Tayini (Başlangıç Konsantrasyonu: 1×10^{-3} M, Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml, Sıcaklık: 20°C).

Deney Süresi (saat)	C_i Pb		C_d Pb		$C_i - C_d$		Γ	C_d Mg		pH
	mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
1/4	1×10^{-3}	207.19	9.99×10^{-6}	2.07	9.900×10^{-4}	205.12	2.91×10^{-7}	0.97×10^{-3}	23.30	5.04
1/2	"	"	3.96×10^{-6}	0.82	9.960×10^{-4}	206.37	2.93×10^{-7}	0.99×10^{-3}	23.62	5.05
1	"	"	2.17×10^{-6}	0.45	9.978×10^{-4}	206.74	2.94×10^{-7}	1.00×10^{-3}	23.95	5.01
2	"	"	1.45×10^{-6}	0.30	9.986×10^{-4}	206.89	2.94×10^{-7}	1.01×10^{-3}	24.10	5.03
4	"	"	0.97×10^{-6}	0.20	9.990×10^{-4}	206.99	2.94×10^{-7}	1.00×10^{-3}	24.00	5.02
6	"	"	0.97×10^{-6}	0.20	9.990×10^{-4}	206.99	2.94×10^{-7}	1.00×10^{-3}	23.90	5.04
12	"	"	0.97×10^{-6}	0.20	9.990×10^{-4}	206.99	2.94×10^{-7}	1.00×10^{-3}	24.00	5.05
24	"	"	0.97×10^{-6}	0.20	9.990×10^{-4}	206.99	2.94×10^{-7}	1.01×10^{-3}	24.10	5.02

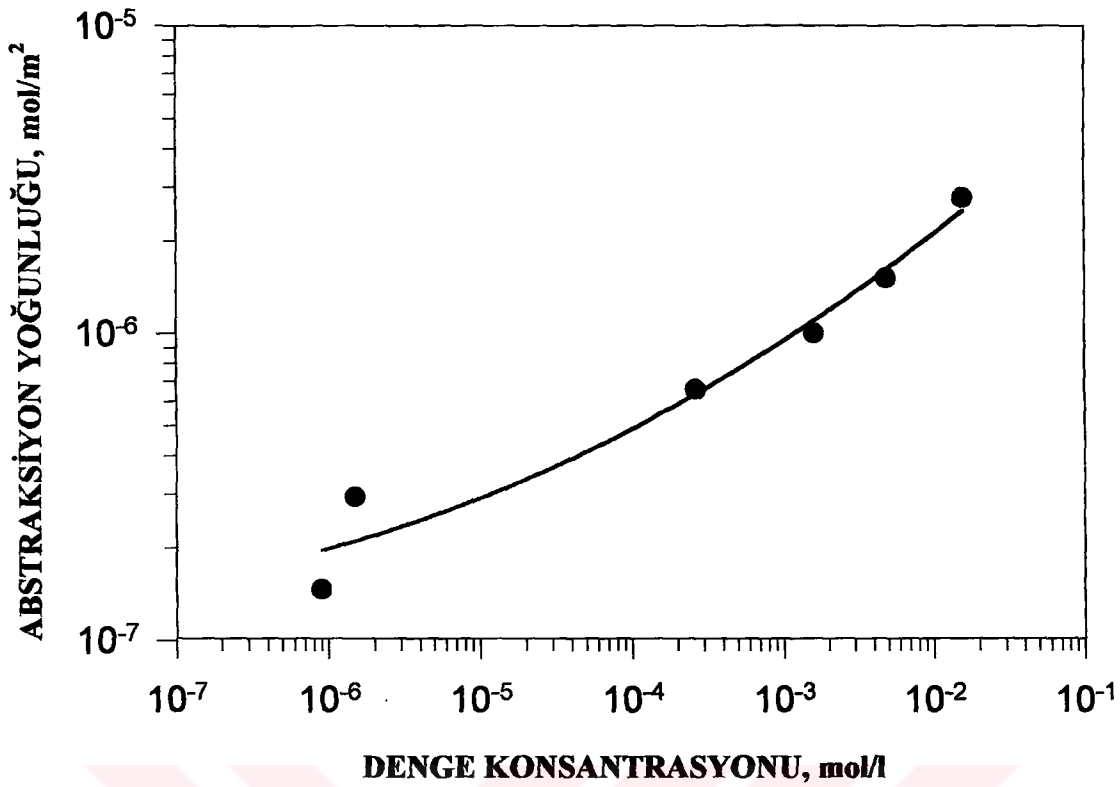


Şekil 6.34 Kıvam süresine göre kurşun ve magnezyum konsantrasyonlarının değişimi ($C_1 = 1 \times 10^{-3}$ mol/l, katı/sıvı = 0.05, pH = 5).

6.3.2.2. Sepiyolit/Kurşun Sisteminin Adsorpsiyon İzotermi

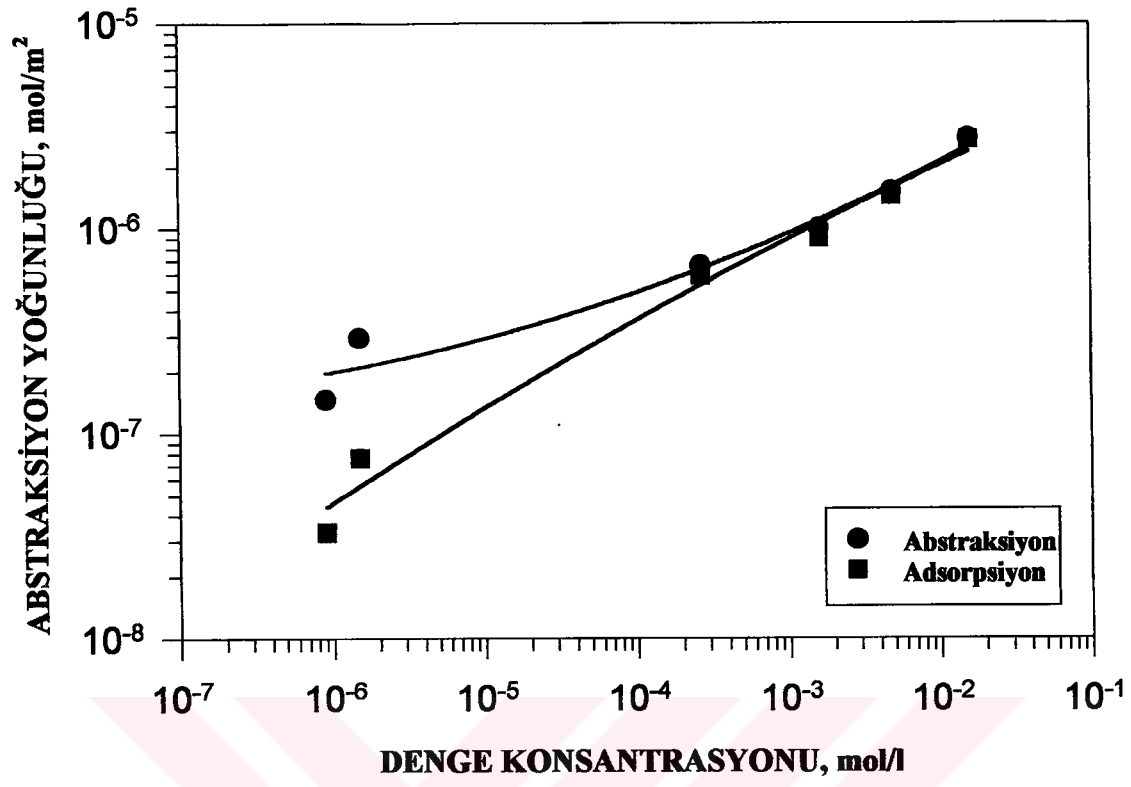
Kurşun iyonlarının sepiyolit tarafından adsorpsiyonuyla ilgili bir dizi deney yapılmış ve hangi adsorpsiyon izotermine uyduğu Bölüm 6.4'de incelenmiştir. Deneylerde katı/sıvı oranı 0.05 (0.5 gr sepiyolit/10 ml çözelti), kıvam süresi 2 saat ve deney sıcaklığı 20°C olarak sabit alınmış ve değişik kurşun konsantrasyonlarına (5×10^{-4} M ile 2.5×10^{-2} M) uygulanmıştır. Deneylerin yapılışında Bölüm 5.3.5'deki yöntem izlenmiştir. Deney sonucunda elde edilen değerler Tablo 6.34 ile Şekil 6.35'de verilmiştir.

Şekil 6.35'de de görüldüğü gibi, $68 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık bir özgül yüzey alanına sahip sepiyolit tarafından adsorplanan kurşun iyonunun maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun $\Gamma_{\text{max}} = 2.75 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ olduğu ve izoterm eğrisinin plato oluşturduğu bu noktada çözeltinin denge konsantrasyonu $C_d = 15.64 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ olduğu bulunmuştur.



Şekil 6.35 Sepiyolit/kurşun sisteminin abstraksiyon izotermi (kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıcaklık 20°C, pH doğal).

Adsorpsiyon izoterminden de anlaşılacağı gibi, 2.5×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonuna kadar adsorpsiyon hızlı bir şekilde artmakta, bu değerden daha büyük konsantrasyonlarda kısmen azalmaktadır. Bu değerden sonra adsorpsiyonun azalmasının sebebi, sepiyolitın aktif merkezlerinin dolması ve 2.5×10^{-2} molar kurşun konsantrasyonunda pH = 4.82 değerinden sonra kurşunun çökmesine bağlanmaktadır. Bu durum, Bölüm 6.3.2.4 verilecek olan pH-pC diyagramından faydalanılarak detaylı bir şekilde incelenecektir. Bu bölümde de belirtileceği gibi, deneyin gerçekleştiği pH değerlerinde kurşun iyonunun adsorpsiyonu yanında çökmesi de meydana geldiğinden, eğriler abstraksiyon ve adsorpsiyon olarak verilmektedir. Böylece elde edilen gerçek adsorpsiyon izotermi Şekil 6.36'da görülmektedir. Şekilde abstraksiyon ve adsorpsiyon farkının belirgin bir şekilde görülmesini sağlamak amacıyla, apsis eksenini logaritmik olarak verilmiştir.



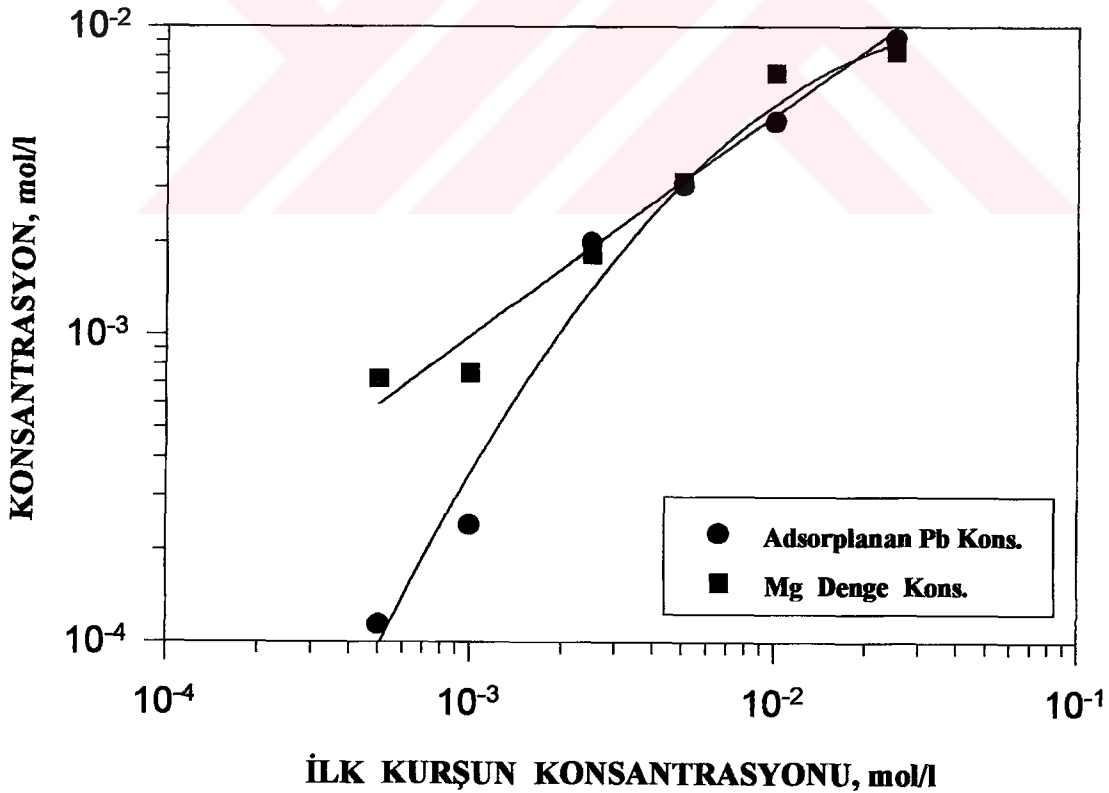
Şekil 6.36 Sepiyolit/kurşun sisteminin abstraksiyon-adsorpsiyon izotermi (kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıcaklık 20° C).

Tablo 6.34 Sepiyolit/Kurşun Adsorpsiyon Deneylerinde İzoterminin Tayini (Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml, Deney Süresi: 2 saat, Deney Sıcaklığı 20 °C ; parentez içindeki değerler abstraksiyon değerleridir).

C _i Pb		C _d Pb		C _i - C _d		Γ	C _d Mg		pH
mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
5 x 10 ⁻⁴	103.595	0.0009 x 10 ⁻³	0.19	0.114 x 10 ⁻³ (0.499 x 10 ⁻³)	23.576 (103.405)	0.033 x 10 ⁻⁶ (0.147 x 10 ⁻⁶)	0.72 x 10 ⁻³	17.27	7.75
1 x 10 ⁻³	207.19	0.0015 x 10 ⁻³	0.3	0.24 x 10 ⁻³ (0.999 x 10 ⁻³)	49.65 (206.89)	0.076 x 10 ⁻⁶ (0.294 x 10 ⁻⁶)	0.75 x 10 ⁻³	18.00	7.61
2.5 x 10 ⁻³	517.975	0.266 x 10 ⁻³	55.2	1.99 x 10 ⁻³ (2.234 x 10 ⁻³)	380.68 (426.775)	0.586 x 10 ⁻⁶ (0.657 x 10 ⁻⁶)	1.82 x 10 ⁻³	43.68	6.18
5 x 10 ⁻³	1035.95	1.6 x 10 ⁻³	331	3.06 x 10 ⁻³ (3.4 x 10 ⁻³)	634.46 (704.95)	0.9 x 10 ⁻⁶ (1.000 x 10 ⁻⁶)	3.14 x 10 ⁻³	75.30	6.05
1 x 10 ⁻²	2071.9	4.86 x 10 ⁻³	1007	4.93 x 10 ⁻³ (5.14 x 10 ⁻³)	1022.3 (1064.9)	1.45 x 10 ⁻⁶ (1.512 x 10 ⁻⁶)	7.09 x 10 ⁻³	169.8	5.65
2.5 x 10 ⁻²	5179.75	15.64 x 10 ⁻³	3187	9.17 x 10 ⁻³ (9.36 x 10 ⁻³)	1952.90 (1992.75)	2.7 x 10 ⁻⁶ (2.753 x 10 ⁻⁶)	8.34 x 10 ⁻³	200.5	5.42

Deneylerde, kurşun adsorpsiyonu esnasında çözeltiye geçen magnezyum iyonlarının davranışı da izlenmiştir. Her iki iyonun ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı Şekil 6.37'de verilmiştir.

Başlangıç kurşun konsantrasyonu 2.5×10^{-3} molara kadar artarken kurşun iyonunun büyük bir kısmı çözüldüğü gibi magnezyum denge konsantrasyonunun artmasıyla ispatlanmaktadır. Bu değerden sonra, kurşun adsorpsiyonundaki artış, magnezyum iyonunun denge konsantrasyonunda da görülmektedir. Çözelti içindeki Mg^{+2} iyonunun denge konsantrasyonundaki miktarı ile adsorplanan Pb^{+2} iyonu miktarının orantılı olması, magnezyum iyonunun kurşun iyonu ile yer değiştirdiğine işaret etmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda gözlenen davranışlardaki sapmalar, çözeltideki iyonların daha zor hareket edebilmesine bağlanmaktadır.



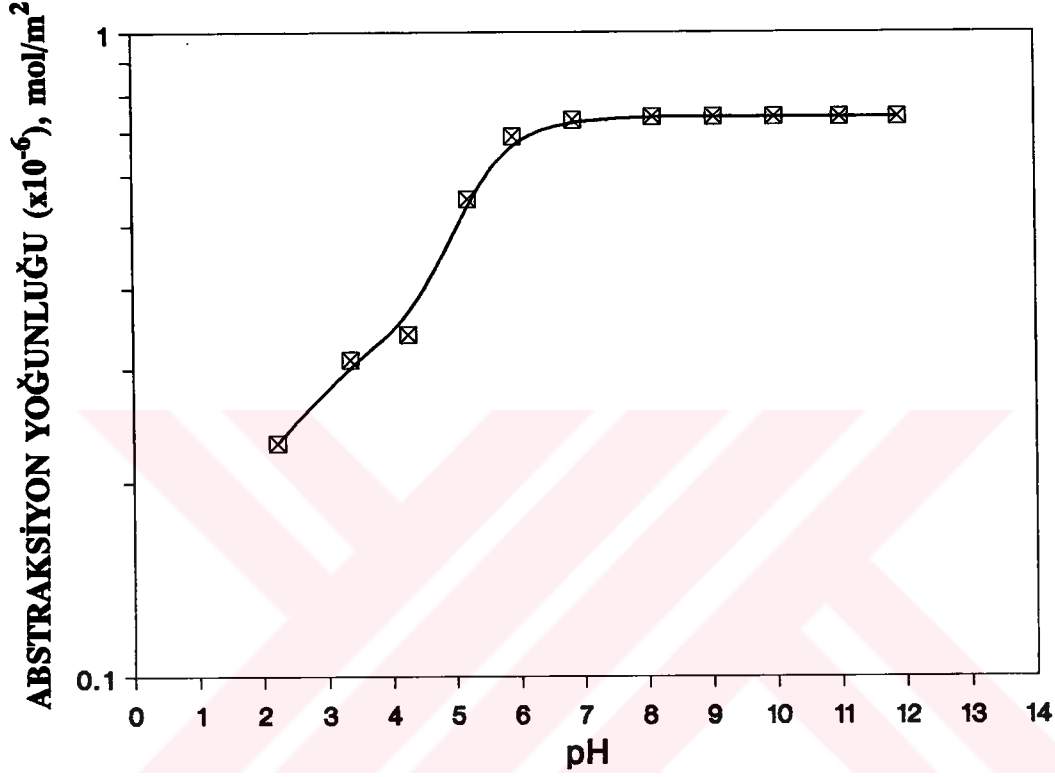
Şekil 6.37 Kurşun ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı.

6.3.2.3. pH'ya Bağlı Adsorpsiyon Deneyi

Bu deneylerde, ortamın alkali ve asidik durumuna göre kurşunun adsorpsiyonu mekanizması incelenmiştir. Deneylerde 2.5×10^{-3} M kurşun başlangıç konsantrasyonu ve 15 dakika kıvam süresi ile diğer parametreler (katı/sıvı oranı, deney sıcaklığı) sabit alınmıştır. Deneylerde Bölüm 5.3.5'de belirtilen yöntem izlenmiştir. Deney sonuçları Tablo 6.35 ve Şekil 6.38'de verilmiştir.

Şekilde de görüldüğü gibi, pH = 5.32 değerine kadar hızlı bir adsorpsiyon meydana gelmekte, bu değerden sonra adsorpsiyon azalarak plato oluşmaktadır. Bölüm 6.3.2.4'de verileceği gibi, 2.5×10^{-3} molar kurşun iyon konsantrasyonunda kurşun iyonları pH = 5.32 değerinden itibaren çökmeye başlamakta ve daha büyük pH değerlerinde su ile hidroliz reaksiyonuna girerek PbOH^+ , $\text{Pb(OH)}_{2\text{aq}}$, Pb(OH)_3^- şeklinde kompleks bileşikler oluşturmaktadır (Barnum, 1982). Konsantrasyona bağlı olarak genellikle pH > 4.5 değerinde çökmeye başlayan kurşunun bu özelliğini dikkate alarak yapılan bir çalışmada (Gomez-Serrano ve diğ., 1998), aktif karbon üzerindeki kurşun adsorpsiyonu pH < 4 değerinde incelenmiştir. Diğer bir çalışmada (Auboiroux ve diğ., 1996), 10^{-5} molar Pb^{+2} iyonu için pH = 6.5'a kadar hidrolizin söz konusu olmadığı ve pH = 7'de ise yalnız % 7'sinin PbOH^+ olarak hidrolize olduğu belirlenmiştir. Al Haj Ali ve El-Bishtawi (1997) tarafından yapılan çalışmada, zeolit üzerindeki kurşunun hidroksil kompleksleri halinde çökmemesi için başlangıç çözeltilisinin 4.5'un altında olması gerektiği belirtilmekte olup, yapılan tüm deneylerde pH = 4 sabit olarak alınmıştır. Kaolinit kil ile kurşunun adsorpsiyon konusundaki çalışmada (Orumwense, 1996), deneyler pH = 3.0 - 9.5 arasındaki değerlerde yapılmış olup, pH > 6 değerlerinde adsorpsiyonun sabit kaldığı belirtilmiştir. Dolayısıyla Pb^{+2} iyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişen çökme pH'sından daha yüksek pH'lar için çöken kurşun iyonlarının adsorpsiyon izotermine dikkate alınması veya adsorpsiyon çalışmasının kurşunun çökme pH'sından daha düşük pH'larda yapılması gerekmektedir. Bu

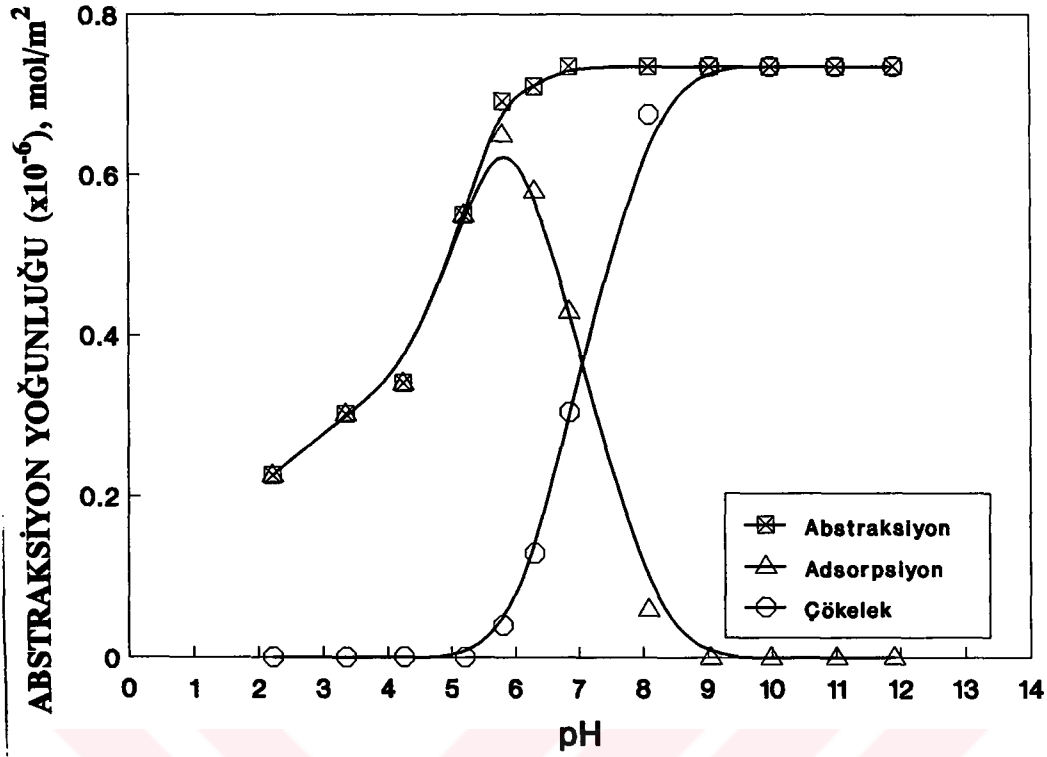
sebepten dolayı Şekil 6.38’de verilen eğri, $\text{pH} = 5.32$ ’den daha büyük değerler için abstraksiyon ve adsorpsiyon olarak iki kısma ayrılmıştır (Şekil 6.39). Abstraksiyon eğrisinde adsorbe olmuş kurşun ile çökelmiş olan kurşunun toplamlarından hareket ederek adsorpsiyon yoğunluğu hesaplanmıştır.



Şekil 6.38 pH’ya bağlı olarak sepiyolit/kurşun sisteminin abstraksiyon sonuçları ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$, kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıcaklık 20°C).

Tablo 6.35 Kurşun/Sepiyolit Adsorpsiyon Deneylerinde pH'nın Etkisi ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$ M, Deney Sıcaklığı: 20 °C , Deney Süresi: 2 saat, K/S Oranı: 0.5 gr/10 ml; parantez içindeki değerler abstraksiyon değerleridir).

Deney pH'sı	C_i Pb		C_d Pb		$C_i - C_d$		Γ	C_d Mg		Santrif. Sonu pH
	mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/lt	ppm	
2	2.5×10^{-3}	517.975	1.73×10^{-3}	359	0.77×10^{-3}	158.975	0.23×10^{-6}	19.63×10^{-3}	479.2	2.22
3	"	"	1.47×10^{-3}	305	1.03×10^{-3}	212.975	0.31×10^{-6}	17.98×10^{-3}	430.7	3.35
4	"	"	1.34×10^{-3}	278	1.16×10^{-3}	239.975	0.34×10^{-6}	13.28×10^{-3}	318.1	4.25
5	"	"	0.63×10^{-3}	130	1.87×10^{-3}	387.975	0.55×10^{-6}	9.20×10^{-3}	220.4	5.20
6	"	"	0.15×10^{-3}	30	2.21×10^{-3} (2.35×10^{-3})	457.851 (487.075)	0.65×10^{-6} (0.69×10^{-6})	4.60×10^{-3}	110.2	5.80
6.5	"	"	0.086×10^{-3}	17.82	1.98×10^{-3} (2.414×10^{-3})	410.127 (500.155)	0.58×10^{-6} (0.71×10^{-6})	1.99×10^{-3}	47.7	6.30
7	"	"	0.0006×10^{-3}	0.13	1.449×10^{-3} (2.499×10^{-3})	300.35 (517.845)	0.43×10^{-6} (0.73×10^{-6})	1.44×10^{-3}	34.6	6.85
8	"	"	0.0009×10^{-3}	0.19	0.21×10^{-3} (2.499×10^{-3})	43.49 (517.785)	0.06×10^{-6} (0.74×10^{-6})	0.31×10^{-3}	7.4	8.09
9	"	"	0.0009×10^{-3}	0.19	0 (2.499×10^{-3})	0 (517.785)	0 (0.74×10^{-6})	0.25×10^{-3}	6	9.04
10	"	"	0.0009×10^{-3}	0.19	0 (2.499×10^{-3})	0 (517.785)	0 (0.74×10^{-6})	0.13×10^{-3}	3	9.98
11	"	"	0.0009×10^{-3}	0.19	0 (2.499×10^{-3})	0 (517.785)	0 (0.74×10^{-6})	0.08×10^{-3}	2	11.00
12	"	"	0.0009×10^{-3}	0.19	0 (2.499×10^{-3})	0 (517.785)	0 (0.74×10^{-6})	0.08×10^{-3}	2	11.90

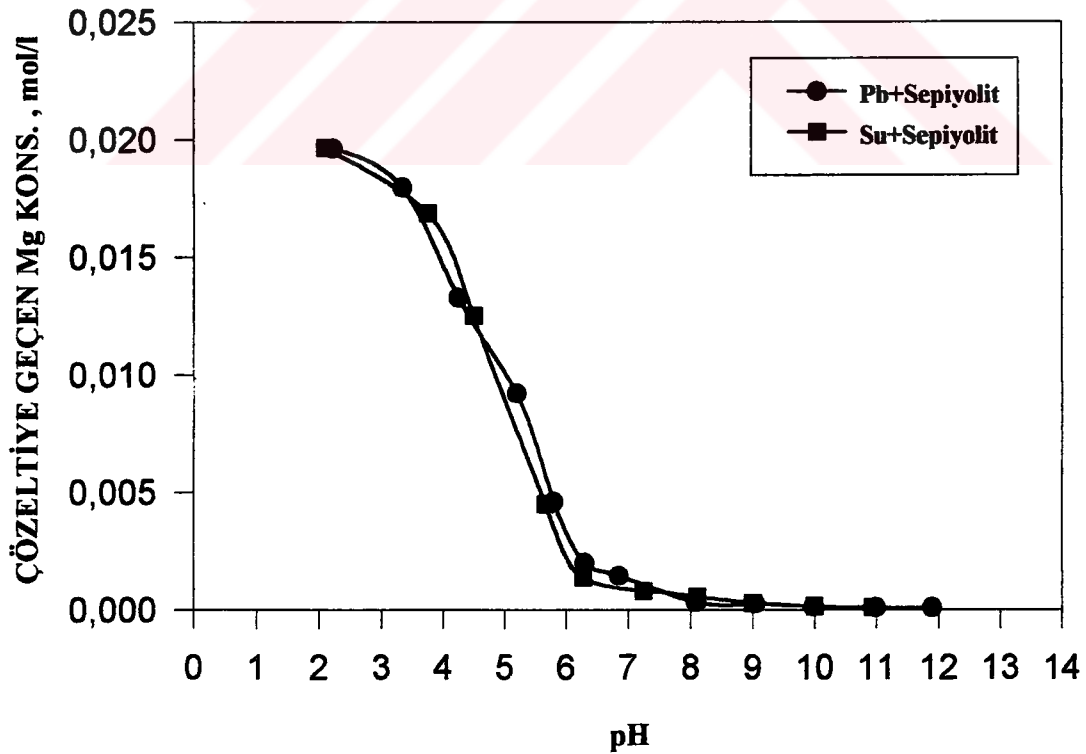


Şekil 6.39 pH'ya bağlı olarak sepiyolit/kurşun sisteminde abstraksiyon (adsorpsiyon+çökelme) sonuçları ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$, kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıcaklık 20°C).

Tablo 6.35'de de görüldüğü gibi, pH'nın artışına paralel olarak kurşun adsorpsiyonu esnasında çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonlarında azalma görülmektedir (Şekil 6.40). Düşük pH değerlerinde ortamda bulunan H^+ iyonları ile sepiyolit'in oktehdral tabakasındaki Mg^{+2} iyonları arasında hızlı bir yer değiştirme olmasından dolayı, bu pH'larda çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonları daha fazla olmaktadır. 2.5×10^{-3} molar kurşun iyon konsantrasyonu için pH > 5.32 değerlerinden sonra kurşun iyonlarının çökmeye başlaması sebebiyle, adsorbe olan kurşun iyonuna karşılık çözeltiye belli bir oranda magnezyum iyonu geçmektedir. Bu pH değerinden sonra kurşun iyonunun adsorpsiyonunun azalmasına paralel olarak çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonu da azalmaktadır.

Kobalt adsorpsiyonu deneyinde olduğu gibi, burada da kurşun iyonunun adsorpsiyonu esnasındaki magnezyum iyonunun davranışını irdelemek amacıyla bir deney yapılmıştır. Bu deneyde, pH'ya göre sepiyolit/saf su sistemindeki magnezyum iyon konsantrasyonunun değişimi izlenmiştir. Saf su ile sepiyolit, 0.5 g/10 ml oranında 15 dakika karıştırılarak deney yapılmıştır. Deney esnasında asit ve baz kullanılarak deney pH'sı kontrol altında tutulmuştur. Daha sonra 5 dakika süre ile santrifüj edilerek katı-sıvı ayırımı gerçekleştirilmiş ve alınan alikotta Mg^{+2} iyonu tayini yapılmıştır. Santrifüjden hemen sonra çözeltinin pH'sı tekrar ölçülmüştür. Bu deney sonuçları ile Tablo 6.35'de verilen magnezyum iyonlarının davranışı birleştirilerek Tablo 6.36 ve Şekil 6.40'da karşılaştırılmıştır.

Su + Sepiyolit ile yapılan deneyde, pH'nın artmasına paralel olarak çözeltiye geçen Mg^{+2} konsantrasyonu ile aynı şartlarda yapılan kurşun adsorpsiyon deneyinde (Tablo 6.35) çözeltiye geçen Mg^{+2} iyon konsantrasyonu arasında bir



Şekil 6.40 Su+sepiyolit ve kurşun çözeltisi+sepiyolit sistemlerinde pH'ya bağlı olarak Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun değişimi.

ilişki olduğu görülmüştür (Şekil 6.40). Bu da sıvı ortamlarda ve $\text{pH} < 5.32$ değerinde sepiyolitın oktehdral koordinasyonunda bulunan Mg^{+2} iyonları kurşun iyonu ile yer değiştirerek çözeltiye geçtiğini ortaya koymaktadır. Asidik pH değerlerinde çözeltideki Pb^{+2} iyonundan daha aktif olan H^{+} iyonu ile Pb^{+2} iyonları sepiyolitteki Mg^{+2} iyonu ile yer değiştirmektedir. $\text{pH} > 5.32$ değerlerinde ise, Pb^{+2} iyonunun hidrolizinden dolayı çökelme meydana gelmekte ve olası kurşun adsorpsiyonu pH 'nın artışına paralel olarak azalmaktadır.

Tablo 6.36 Kurşun+Sepiyolit ve Su+Sepiyolit Sistemlerinde pH 'ya Göre Adsorpsiyon Deneylerinde Tayin Edilen Magnezyum Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması (Deney Sıcaklığı: 20°C , K/S = 0.5 gr/10 ml).

Deney $\text{pH}'s_1$	Pb (2.5×10^{-3} M) + Sepiyolit (Mg Tayini) (Tablo 6.35'den)			Su + Sepiyolit (Mg Tayini)		
	mol/l	ppm	Santf. sonu pH	mol/l	ppm	Santf. sonu pH
2	19.63×10^{-3}	479.2	2.22	19.67×10^{-3}	472	2.10
3	17.98×10^{-3}	430.7	3.35	16.88×10^{-3}	405	3.75
4	13.28×10^{-3}	318.1	4.25	12.5×10^{-3}	300	4.50
5	9.20×10^{-3}	220.4	5.20	4.50×10^{-3}	170.95	5.66
6	4.60×10^{-3}	110.2	5.80			
6.5	1.99×10^{-3}	47.7	6.30	1.36×10^{-3}	32.60	6.27
7	1.44×10^{-3}	34.6	6.85	0.79×10^{-3}	19.00	7.24
8	0.31×10^{-3}	7.4	8.09	0.55×10^{-3}	13.10	8.10
9	0.25×10^{-3}	6	9.04	0.29×10^{-3}	7.00	9.00
10	0.13×10^{-3}	3	9.98	0.14×10^{-3}	3.40	10.00
11	0.08×10^{-3}	2	11.00	0.09×10^{-3}	2.10	10.94
12	0.08×10^{-3}	2	11.90			

6.3.2.4. pH-pC Diyagramı

2.5×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonu sabit alınarak deneyin pH-pC diyagramı çizilmiştir. Kullanılan reaksiyonlar ve bunlara ait denge sabitleri Tablo 6.37’de verilmiştir.

Tablo 6.37 Kurşun Hidroliz Reaksiyonları ve Denge Sabitleri (Çorapçıoğlu, Huang, 1987).

Hidroliz Reaksiyonları	K	$\log_{10}K$
$Pb^{+2} + OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)^+$	K_1	7.0
$Pb^{+2} + 2OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2$	K_2	11.14
$Pb^{+2} + 3OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^-$	K_3	13.94

Hidroliz reaksiyonları kullanılarak aşağıdaki reaksiyon dengeleri yazılabilir.

$$K_1 = \frac{[Pb(OH)^+]}{[Pb^{+2}] \times [OH^-]} \quad (6.17)$$

$$K_2 = \frac{[Pb(OH)_2]}{[Pb^{+2}] \times [H^+]^2} \quad (6.18)$$

$$K_3 = \frac{[Pb(OH)_3^-]}{[Pb^{+2}] \times [OH^-]^3} \quad (6.19)$$

Ayrıca çözelti içinde bulunan iyon türlerinin toplam konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna eşit olacağından, aşağıdaki eşitlik yazılabilir. Burada C_i başlangıç konsantrasyonudur.

$$[\text{Pb}^{+2}] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + [\text{Pb}(\text{OH})_3^-] = C_i \quad (6.20)$$

(6.17), (6.18), (6.19) ve (6.20) eşitlikleri kullanılarak aşağıdaki iyon konsantrasyonları bulunmuştur.

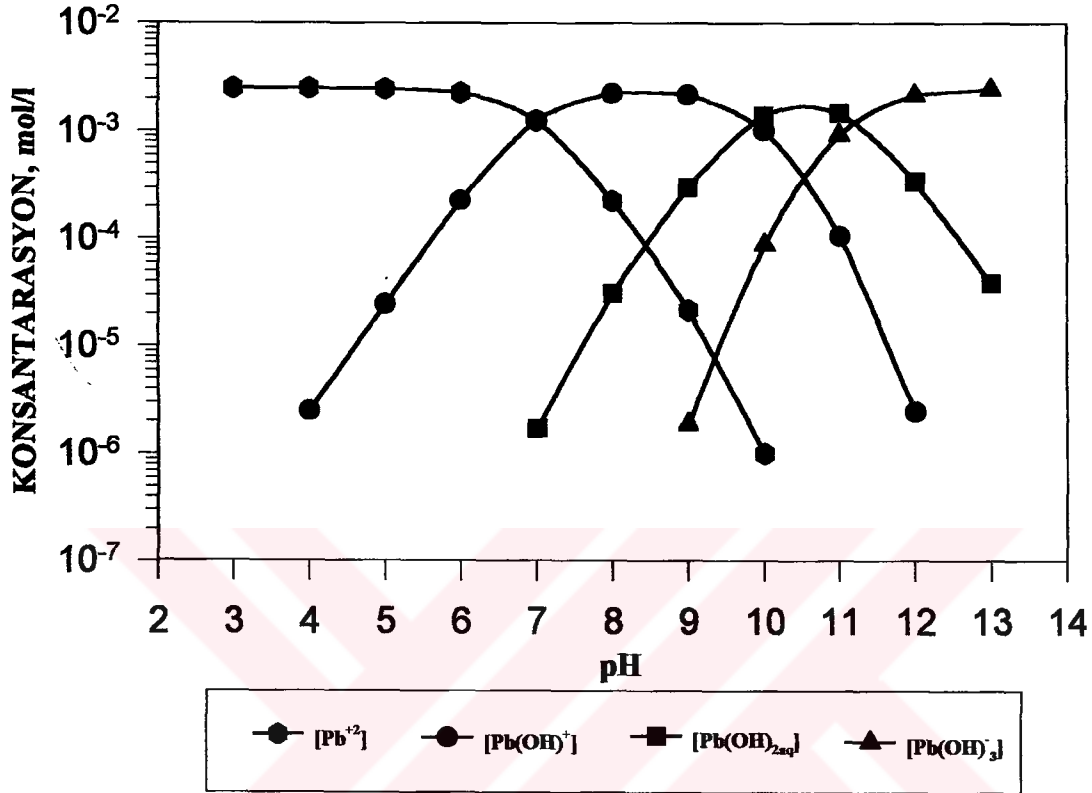
$$[\text{Pb}^{+2}] = \frac{C_i}{1 + K_1 \times [\text{OH}^-] + K_2 \times [\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3} \quad (6.21)$$

$$[\text{Pb}(\text{OH})^+] = \frac{C_i \times K_1 \times [\text{OH}^-]}{1 + K_1 \times [\text{OH}^-] + K_2 \times [\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3} \quad (6.22)$$

$$[\text{Pb}(\text{OH})_2] = \frac{C_i \times K_2 \times [\text{OH}^-]^2}{1 + K_1 \times [\text{OH}^-] + K_2 \times [\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3} \quad (6.23)$$

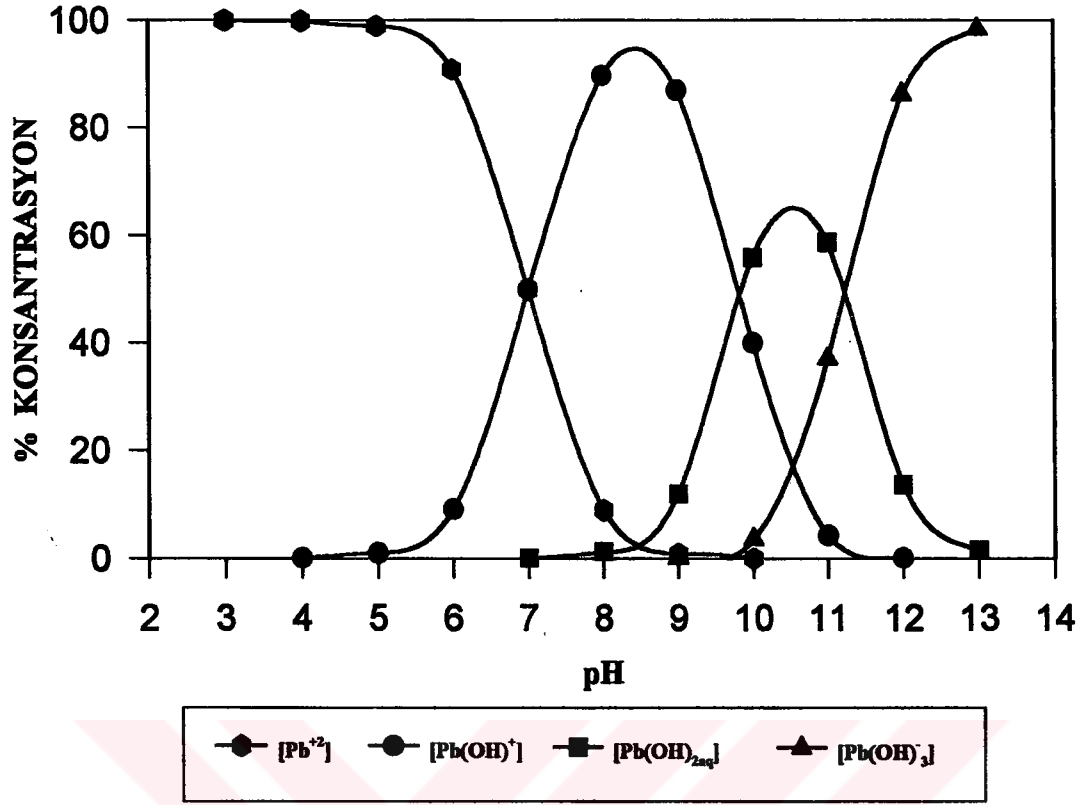
$$[\text{Pb}(\text{OH})_3^-] = \frac{C_i \times K_3 \times [\text{OH}^-]^3}{1 + K_1 \times [\text{OH}^-] + K_2 \times [\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3} \quad (6.24)$$

Denklem (6.21), (6.22), (6.23) ve (6.24) kullanılarak Tablo 6.38 ve 39 oluşturulmuş ve pH'ya bağlı olarak pC diyagramı çizilmiştir (Şekil 6.41 ve 6.42).

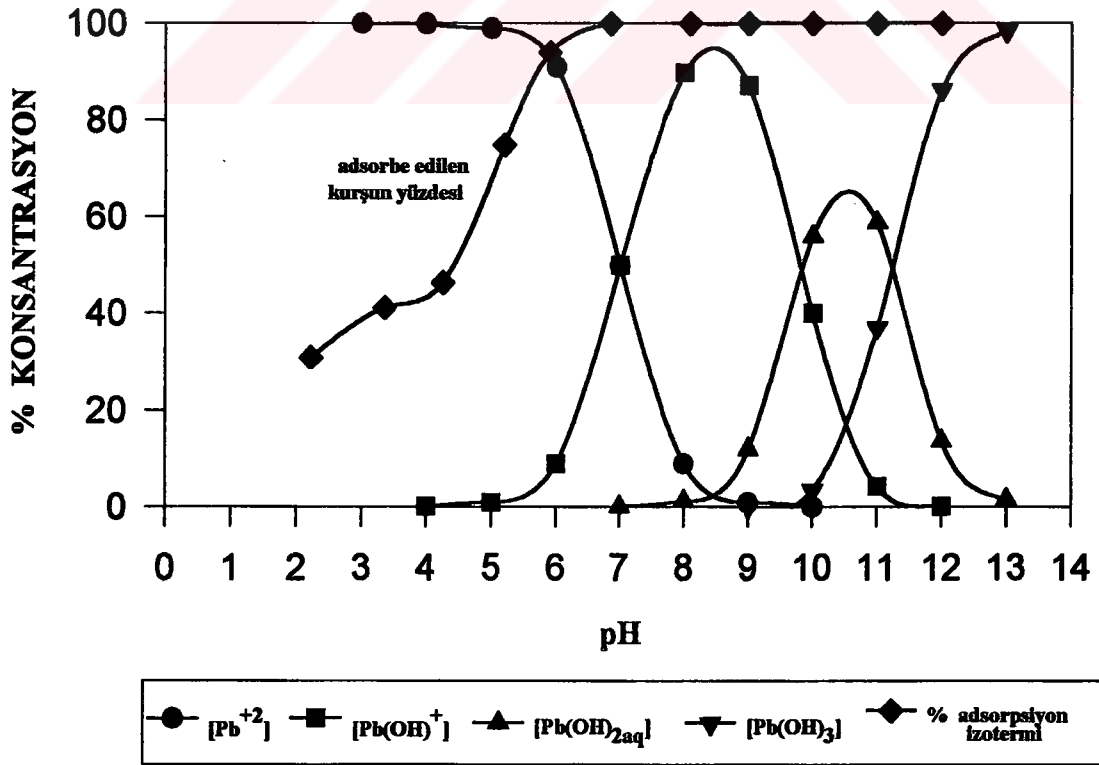


Şekil 6.41 Kurşunun pH-pC diyagramı ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$ M).

Şekil 6.41'den de anlaşılacağı gibi, pH'nın yaklaşık 5.32 olduğu değere kadar kurşun iyonunun büyük bir kısmı sepiyolit tarafından adsorbe edilmiş, bu değerden sonra adsorpsiyon azalmaya başlamıştır. Başka bir deyişle, pH = 5.32'den sonra çözelti içinde serbest Pb²⁺ iyonları azalarak Pb(OH)⁺ kompleks bileşiği oluşmaya başlamıştır. pH değeri arttıkça çözelti içinde sırasıyla Pb(OH)⁺, Pb(OH)_{2(aq)} ve Pb(OH)₃⁻ kompleks bileşikler oluşmakta, bununla birlikte adsorpsiyon azalarak sıfıra inmektedir. Şekil 6.38'deki pH'ya bağlı adsorpsiyon sonuçlarından bu durum görülmektedir. Şekil 6.38 ile Şekil 6.42'in % adsorpsiyon değerlerinin birleştirilmiş hali Şekil 6.43'de verilmiştir.



Şekil 6.42 pH'ya göre kurşun komplekslerinin % dağılımı ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$ M).



Şekil 6.43 pH değerlerine bağlı olarak her bir kurşun kompleksin % dağılımı.

Tablo 6.38 Denklem (6.21), (6.22), (6.23) ve (6.24) Kullanılarak Kurşun ve Kurşun Kompleks Bileşiklerin İyon Konsantrasyonları ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$).

pH	[OH ⁻]	[Pb ⁺²]	[Pb(OH) ⁺]	[Pb(OH) _{2aq}]	[Pb(OH) ₃ ⁻]
3	10 ⁻¹¹	2.5 x 10 ⁻³			
4	10 ⁻¹⁰	2.498 x 10 ⁻³	2.498 x 10 ⁻⁶		
5	10 ⁻⁹	2.475 x 10 ⁻³	2.475 x 10 ⁻⁵		
6	10 ⁻⁸	2.273 x 10 ⁻³	2.273 x 10 ⁻⁴		
7	10 ⁻⁷	1.249 x 10 ⁻³	1.249 x 10 ⁻³	1.72 x 10 ⁻⁶	
8	10 ⁻⁶	2.245 x 10 ⁻⁴	2.245 x 10 ⁻³	3.098 x 10 ⁻⁵	
9	10 ⁻⁵	2.176 x 10 ⁻⁵	2.176 x 10 ⁻³	3 x 10 ⁻⁴	1.90 x 10 ⁻⁶
10	10 ⁻⁴	1.01 x 10 ⁻⁶	1.01 x 10 ⁻³	1.398 x 10 ⁻³	8.82 x 10 ⁻⁵
11	10 ⁻³		1.063 x 10 ⁻⁴	1.468 x 10 ⁻³	9.26 x 10 ⁻⁴
12	10 ⁻²		2.475 x 10 ⁻⁶	3.417 x 10 ⁻⁴	2.16 x 10 ⁻³
13	10 ⁻¹			3.9 x 10 ⁻⁵	2.46 x 10 ⁻³

Şekil 6.41'de görüldüğü gibi, pH = 5.32 değerine kadar hızlı bir şekilde adsorpsiyon meydana gelmekte, bu değerden sonra kurşun kompleks bileşikleri oluşarak adsorpsiyon azalmakta, pH = 7.3 civarından sonra ise adsorpsiyon iyice azalarak sistem içinde çökmüş kurşun kompleks bileşikleri oranı gittikçe artmaktadır.

Tablo 6.39 Denklem (6.21), (6.22), (6.23) ve (6.24) Kullanılarak Kurşun ve Kurşun Kompleks Bileşiklerin İyon Konsantrasyonlarının % Dağılımı.

pH	[OH ⁻]	[Pb ⁺²]	[Pb(OH) ⁺]	[Pb(OH) _{2aq}]	[Pb(OH) ₃ ⁻]
3	1 x 10 ⁻¹¹	100			
4	1 x 10 ⁻¹⁰	99.92	0.099		
5	1 x 10 ⁻⁹	99	0.99		
6	1 x 10 ⁻⁸	90.92	9.092		
7	1 x 10 ⁻⁷	49.96	49.96	0.069	
8	1 x 10 ⁻⁶	8.98	89.8	1.24	
9	1 x 10 ⁻⁵	0.87	87.04	12	0.076
10	1 x 10 ⁻⁴	0.04	40.4	55.92	3.528
11	1 x 10 ⁻³		4.25	58.72	37.04
12	1 x 10 ⁻²		0.099	13.67	86.24
13	1 x 10 ⁻¹			1.56	98.4

6.3.2.5. Kurşun Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları

Sepiyolit/kurşun sisteminin adsorpsiyon izotermi belirlemek amacıyla, kobalt deneyinde olduğu gibi, fizikokimyasal modellerden faydalanılmıştır. Bu bölümde, 20° C’de yapılan adsorpsiyon deneylerinden ve izoterm eğrilerinden elde edilen veriler, çeşitli adsorpsiyon modellerine uyarlanarak sadece serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) belirlenmiştir. Sıcaklığın değişimine bağlı adsorpsiyon deneyleri yapılmadığı için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH°_{ads}) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS°_{ads}) gibi termodinamik parametreler hesaplanmamıştır. Serbest adsorpsiyon enerjisinin belirlenmesinde ise (6.9) ve (6.10) formülleri kullanılmıştır. Buna göre, Frumkin, Uyarlanmış Frumkin,

Langmuir ve Flory-Huggins adsorpsiyon modelleri kullanılarak serbest adsorpsiyon enerjisi hesaplanmıştır.

Su içinde kurşun iyonu etrafı su molekülleriyle çevrili olarak dipol halinde bulunmaktadır. Bu durumda, dipollerle birlikte kurşun iyonunun yarıçapı ve yerleşim kesit alanı aşağıdaki şekilde hesaplanabilmektedir.

Dipolün çapı = kurşun iyonunun çapı + 4 x (H-O uzunluğu)

Kurşunun yerleşim kesit alanı = $\pi \times (\text{dipolün yarıçapı})^2$

Farklı kaynaklardan alınan kurşun iyon çapı ile hesaplanan kesit alanı ve boyut oranı Tablo 6.40'da verilmiştir.

Tablo 6.40 Kurşun İyonunun Kesit Alanı ve Buna Bağlı Olarak Boyut Oranı

Pb ⁺² yarıçapı, Å	H-O uzunluğu, Å	Kesit alanı, Å ²	Boyut Oranı (n)*
1.2**	1.03**	33.37	2.67
1.2**	0.958	30.49	2.44
Hidrate Pb ⁺² çapı: 4.01***		50.49	4.04

* Suyun kesit alanı 12.5 Å² olarak alınmıştır.

** Handbook of Chemistry and Physics, 1967-1968.

*** Johnway, 1981.

Frumkin Modeli

Sepiyolitın kurşun ile adsorpsiyonu sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.11)'ye uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri θ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.44'de, deneysel veriler ise Tablo 6.41'de verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden "2a" değerleri ve y-ksenini kestiği noktadan ise "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre doğru denklemi

$$Y = -8,8504X + 9,5349$$

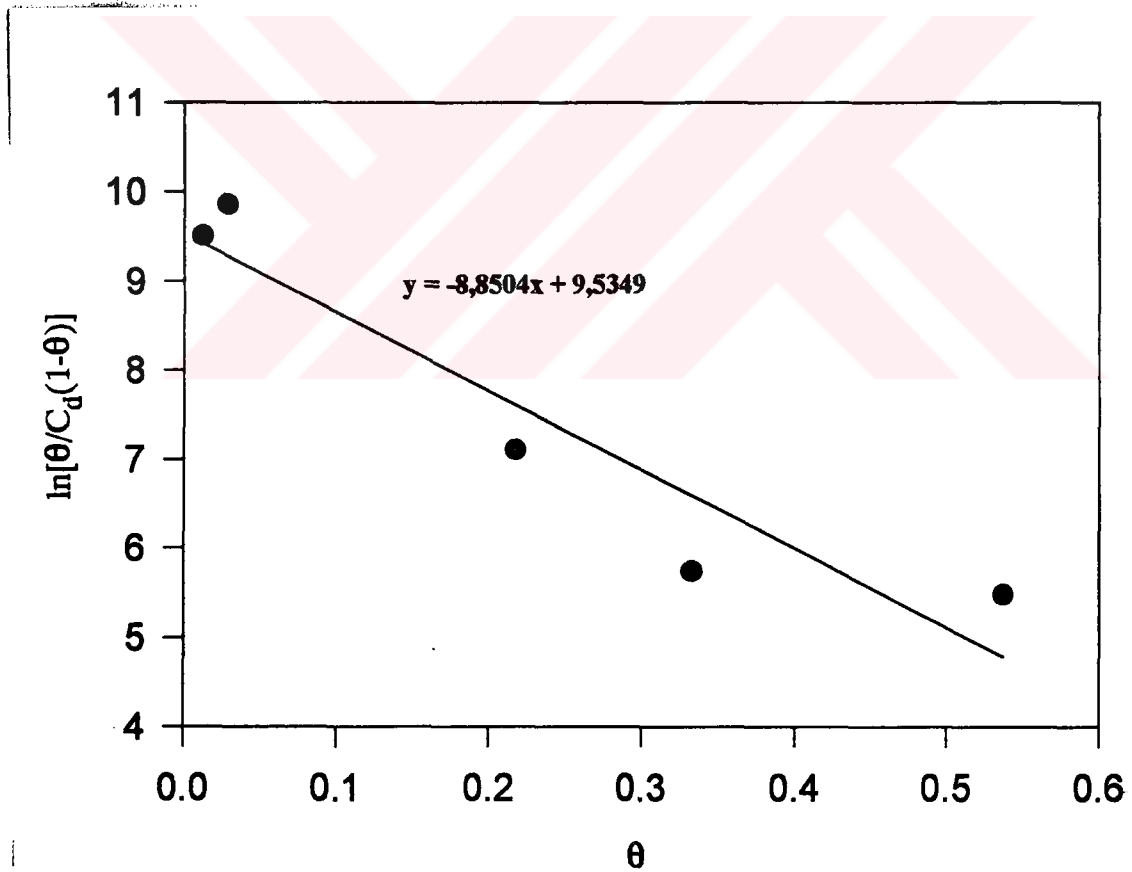
$$2a = -8.85$$

$$K = 9.53$$

elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri elde edilmiştir.

$$9.53 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G^\circ_{\text{ads}} / 8.31441 \times 293)}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -15277 \text{ J/mol}$$



Şekil 6.44 Kurşunun adsorpsiyon verilerinin Frumkin modeline uyarlanması.

Tablo 6.41 Sepiyolit/Kurşun Sisteminde Frumkin Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri (Deney sıcaklığı 20° C).

Denge Kons. C_d mol/l	Ads. Yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ. $\Gamma_{\max}$ mol/m ²	$\theta =$ $\Gamma / \Gamma_{\max}$	$\ln[\theta$ $/ C_d(1-\theta)]$
0.0009×10^{-3}	0.033×10^{-6}	2.7×10^{-6}	0.012	9.51
0.0015×10^{-3}	0.076×10^{-6}	"	0.028	9.86
0.226×10^{-3}	0.586×10^{-6}	"	0.217	7.11
1.6×10^{-3}	0.90×10^{-6}	"	0.333	5.74
4.86×10^{-3}	1.45×10^{-6}	"	0.537	5.48

Uyarlanmış Frumkin Modeli

Sepiyolit kurşun ile adsorpsiyon deneyi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.13)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri θ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.45'de, deneysel veriler ise Tablo 6.42'de verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden "2a" değerleri ve y-eksenini kestiği noktadan ise "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre doğru denklemi

$$Y = -7,4331X + 9,5094$$

$$2a = -7.43$$

$$K = 9.51$$

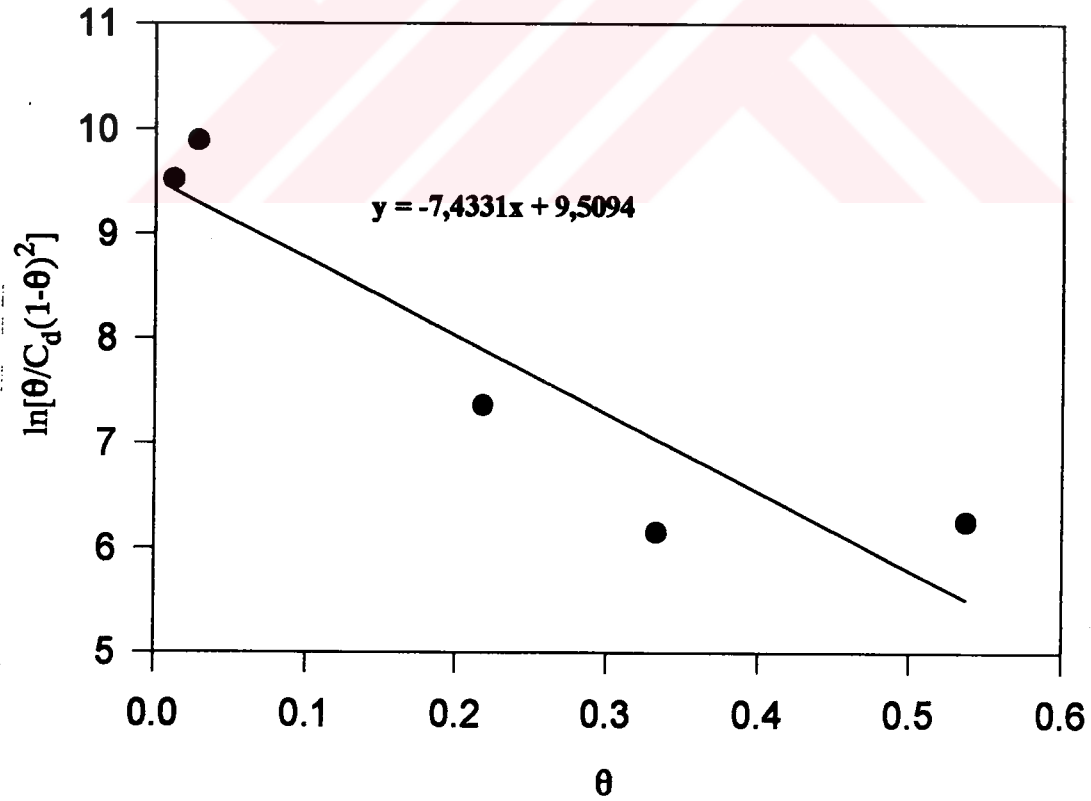
elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri elde edilmiştir.

$$9.51 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G^\circ_{\text{ads}} / 8.31441 \times 293)}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -15271 \text{ J/mol}$$

Tablo 6.42 Sepiyolit/Kurşun Sisteminde Uyarlanmış Frumkin Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri (Deney Sic. 20° C).

Denge Kons. C_d mol/l	Ads. Yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ. Γ_{max} mol/m ²	$\theta = \Gamma / \Gamma_{max}$	$\ln[\theta / C_d(1-\theta)^2]$
0.0009×10^{-3}	0.033×10^{-6}	2.7×10^{-6}	0.012	9.52
0.0015×10^{-3}	0.076×10^{-6}	"	0.028	9.89
0.226×10^{-3}	0.586×10^{-6}	"	0.217	7.36
1.6×10^{-3}	0.90×10^{-6}	"	0.333	6.15
4.86×10^{-3}	1.45×10^{-6}	"	0.537	6.25



Şekil 6.45 Kurşunun adsorpsiyon verilerinin Uyarlanmış Frumkin modeline uyarlanması.

Langmuir Modeli

Sepiyolitın kurşun ile adsorpsiyon deneyi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.13)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri $\ln C_d$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 6.46'da, deneysel veriler ise Tablo 6.43'de verilmiştir. Bu eğrilerin y-eksenini kestiği noktadan "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre doğru denklemi

$$Y = 0,48420X + 2,6274$$

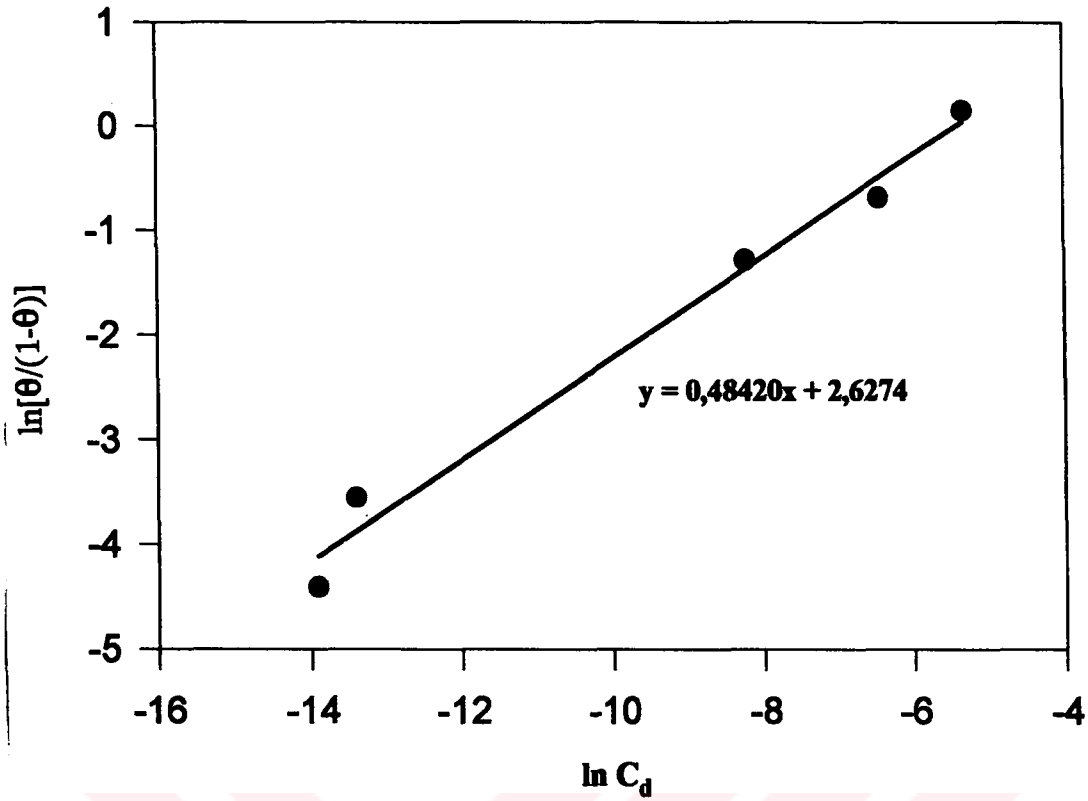
$$K = 2.63$$

elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri elde edilmiştir.

$$2.63 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G^\circ_{\text{ads}} / 8.31441 \times 293)}$$
$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -12140 \text{ J/mol}$$

Tablo 6.43 Sepiyolit/Kurşun Sisteminde Langmuir Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri (Deney sıcaklığı 20° C).

Denge Kons. C_d mol/l	Ads. Yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ. Γ_{max} mol/m ²	$\ln C_d$	$\theta = \Gamma / \Gamma_{\text{max}}$	$\ln[\theta / (1-\theta)]$
0.0009×10^{-3}	0.033×10^{-6}	2.7×10^{-6}	-13.92	0.012	-4.41
0.0015×10^{-3}	0.076×10^{-6}	"	-13.41	0.028	-3.55
0.226×10^{-3}	0.54×10^{-6}	"	-8.23	0.217	-1.28
1.6×10^{-3}	1.00×10^{-6}	"	-6.44	0.333	-0.69
4.86×10^{-3}	1.512×10^{-6}	"	-5.33	0.537	0.15



Şekil 6.46 Kurşunun adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyarlanması.

Flory-Huggins Modeli

Sepiyolit kurşun ile adsorpsiyon deneyi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.14)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri $\ln C$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 6.47'de, deneysel veriler ise Tablo 6.44'de verilmiştir. Bu eğrilerin y-eksenini kestiği noktadan "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre doğru denklemi

$$Y = 0,55588X + 3,5959$$

$$K = 3.60$$

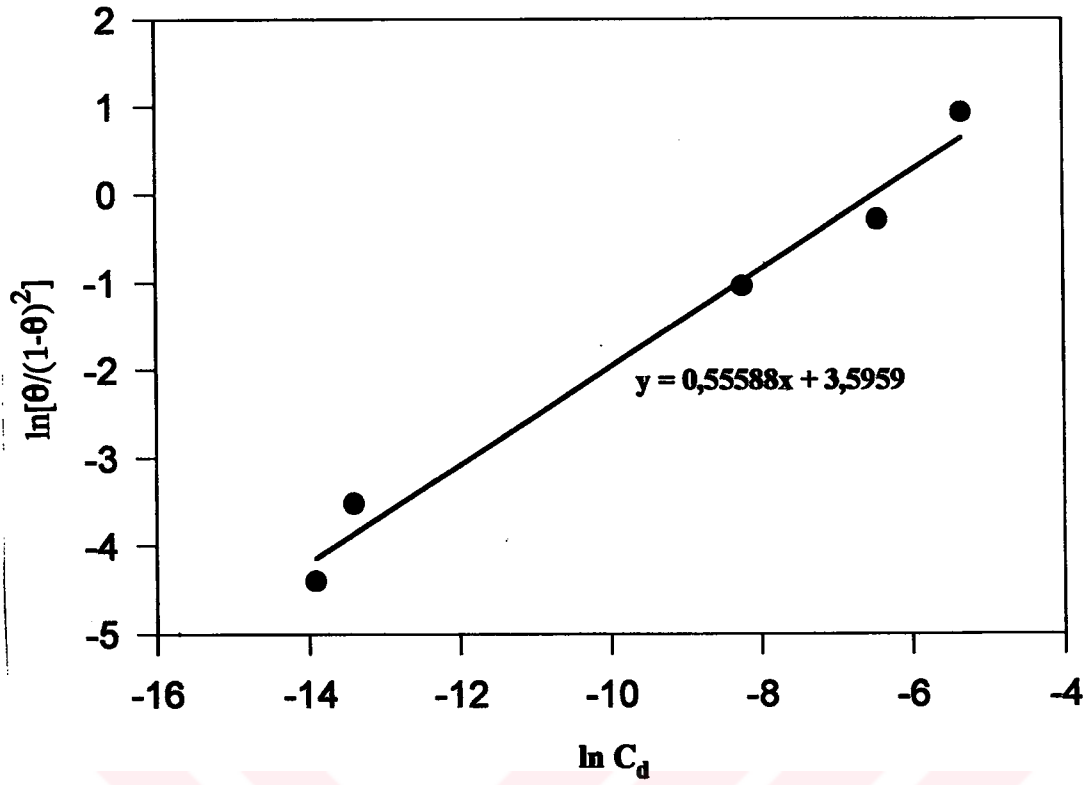
elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, ΔG°_{ads} değerleri elde edilmiştir.

$$3.60 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 293)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -12905 \text{ J/mol}$$

Tablo 6.44 Sepiyolit/Kurşun Sisteminde Flory-Huggins Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri (Deney Sıc. 20° C).

Denge Kons. C_d mol/l	Ads. Yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ. Γ_{max} mol/m ²	$\ln C_d$	$\theta = \Gamma / \Gamma_{\text{max}}$	$\ln[\theta / (1-\theta)^2]$
0.0009×10^{-3}	0.033×10^{-6}	2.7×10^{-6}	-13.92	0.012	-4.40
0.0015×10^{-3}	0.076×10^{-6}	"	-13.41	0.028	-3.52
0.226×10^{-3}	0.54×10^{-6}	"	-8.23	0.217	-1.04
1.6×10^{-3}	1.00×10^{-6}	"	-6.44	0.333	-0.29
4.86×10^{-3}	1.512×10^{-6}	"	-5.33	0.537	0.92



Şekil 6.47 Kurşunun adsorpsiyon verilerinin Flory-Huggins modeline uyarlanması.

Sepiyolit/kurşun sisteminin değişik adsorpsiyon modellerine göre hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) ve yanıl etkileşim katsayısı (a) değeri Tablo 6.45’de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 6.45 Sepiyolit/Kurşun Sisteminde Değişik Modellere Göre Hesaplanmış Serbest Adsorpsiyon Enerjisi ve Yanıl Etkileşim Katsayısı Değerleri (Deney sıcaklığı 20°C).

FRUMKIN		UYARLANMIŞ FRUMKIN		LANGMUIR	FLORY- HUGGINS
$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	a	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	a	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ/mol)
-15.28	-4.43	-15.27	-3.72	-12.14	-12.91

Tablodan da açıkça görüldüğü gibi, serbest adsorpsiyon enerjisi değerleri açısından, modeller arasında pek fazla fark bulunmamaktadır. Bu durumda, sistemin her modele uyduğu söylenebilir. Genel adsorpsiyon dekleminde yer alan (formül 6.9) yanal etkileşim katsayısının durumu incelendiğinde, katsayının negatif olması, genellikle metal iyonları arasında etkileşimin olduğunu ortaya koymaktadır. Kurşun/sepiyolit adsorpsiyon sisteminde, kurşun iyonlarının tamamı su dipollarıyla çevrili (hidrate) olduğundan, iyonlar arasındaki etkileşim çok az olmaktadır. Bu sebepten dolayı yanal etkileşim katsayısı sıfır kabul edilmektedir. Diğer taraftan kurşunun yerleşim alanından giderek hesaplanan "n" değeri 2.44'den büyük çıktığı ve "a" değeri sıfır kabul edildiği için mevcut modeller arasında en uygunun Flory-Huggins modeli olduğu tesbit edilmiştir. Fakat iyonlar arasında çok daha az miktarda etkileşimin meydana geldiği düşünüldüğünde Uyarlanmış Frumkin modeli uygun olmaktadır. Modellere göre hesaplanan serbest enerji değişiminin (ΔG°_{ads}) negatif çıkması, sepiyolit yüzeyine kurşun adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

6.3.3. Nikelin Adsorpsiyonu

Bu deneylerde, orjinal sepiyolit kullanarak nikel iyonunun adsorpsiyonu sistematik olarak incelenmiştir. Çalışmalarda, Bölüm 6.3.1.1.'de kobalt için optimum olarak tesbit edilen katı/sıvı oranı [0.05 (0.5 g sepiyolit/10 ml nikel çözeltisi)] sabit alınmış olup, adsorpsiyon izotermi ile pH'ya göre adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

6.3.3.1. Kıvam Süresinin Optimizasyonu

Bu deneylerde sepiyolitın maksimum değerde nikel iyonunu adsorbe ettiği kıvam süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneylerde nikel konsantrasyonu 10^{-3} M, deney sıcaklığı 20°C , katı/sıvı oranı 0.05 (0.5 gr sepiyolit/10 ml çözelti) olarak sabit alınmış ve değişik kıvam süreleri (1/4, 1/2, 1, 2, 4, 6, 12, 24 saat) uygulanmıştır. Deneylerin yapılışında Bölüm 5.3.5'de verilen yöntem izlenmiştir.

Nikel iyonları $\text{pH} = 8$ civarında çökmeye başladığı genel olarak bilinmektedir. Deneyin daha sağlıklı yapılabilmesi için, deney öncesinde 1×10^{-3} molar nikel iyonunun çökmeye başladığı pH nikelin çözünürlük çarpımından hareket ederek aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.



$$[\text{Ni}^{+2}].[\text{OH}^-]^2 = 2 \times 10^{-15}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{2 \times 10^{-15}}{1 \times 10^{-3}} \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = 1.414 \times 10^{-6} \text{ bulunur.}$$

$$[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ olduğundan}$$

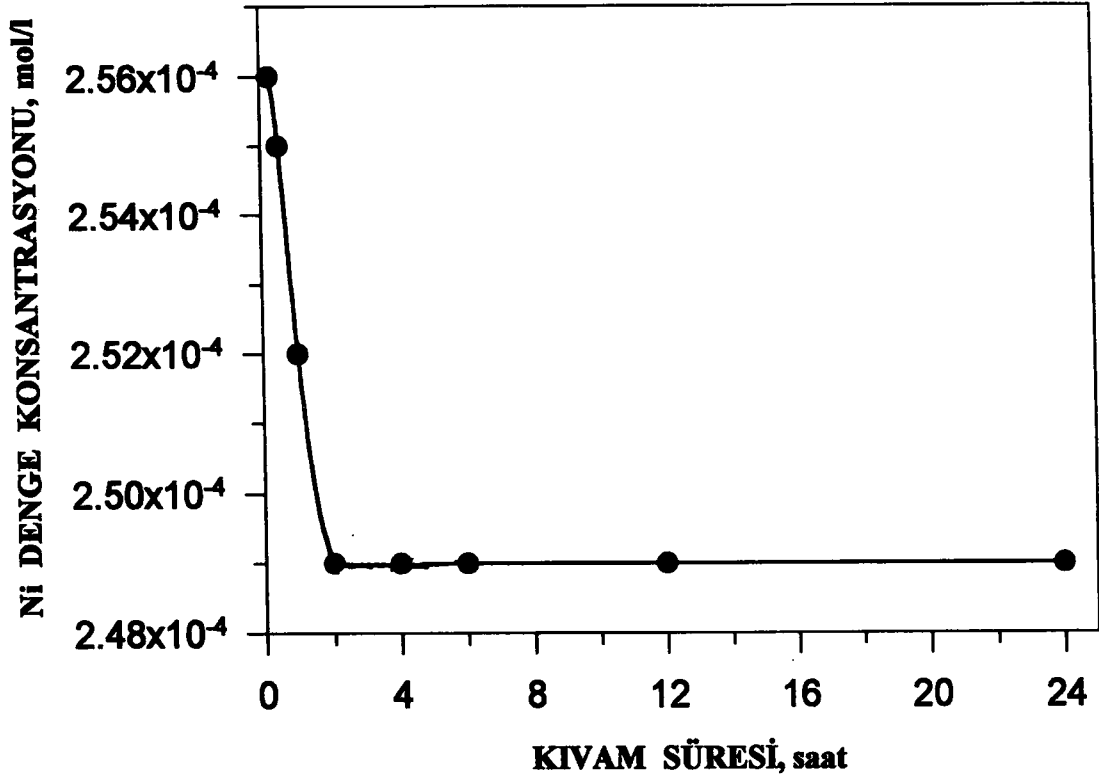
$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.414 \times 10^{-6}} = 7.07 \times 10^{-9} \text{ buradan}$$

$$pH = 8.15 \text{ bulunur.}$$

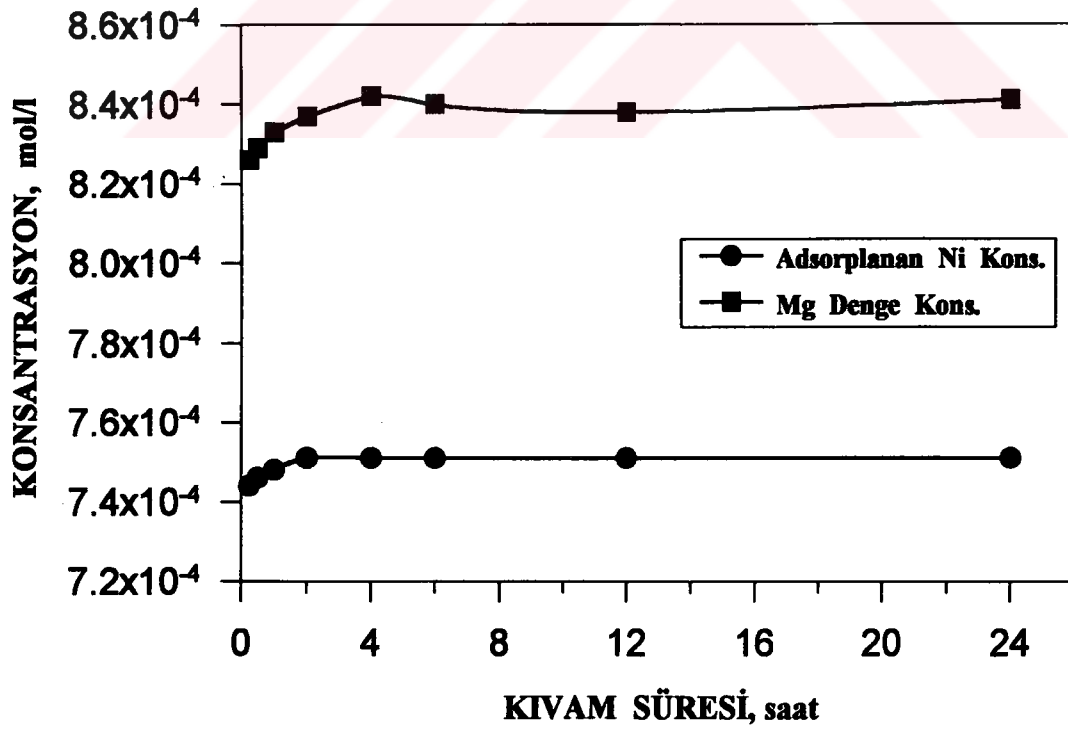
Yukarıda da görüldüğü gibi, 1×10^{-3} molar nikel iyonu $pH = 8.15$ 'den sonra çökmeye başlamaktadır. Deney esnasında çökme meydana gelmemesi için, deneyler $pH = 7.5$ 'da yapılmış ve bu değerde sabit tutmak amacıyla zaman zaman çözeltiye seyreltik asit ilave edilmiştir. Deney sonucunda elde edilen değerler Tablo 6.46'da, denge konsantrasyonu ve adsorpsiyon yoğunluğuna göre oluşan değişim ise Şekil 6.48 ve 6.49'da verilmiştir.

Şekil 6.48 ve 6.49 incelendiğinde, kıvam süresi arttıkça, çözeltide kalan nikel miktarı belirgin bir şekilde azalmakta ve 2 saat kıvamlandırma süresinden sonra sabit kalmaktadır. Kobalt ve kurşun deneylerinde olduğu gibi, adsorpsiyonun hemen hemen büyük bir kısmı ilk 5-10 dakikada gerçekleşmektedir. Tablo 6.46'da görüldüğü gibi, ilk 15 dakikada sepiyolit yüzeyindeki birim alana adsorplanan Ni^{+2} iyonu % 99.09'luk bir verime ulaşmaktadır. Buna rağmen deneyler esnasında oluşabilecek pH, konsantrasyon gibi uç değişimler de gözönüne alınarak, kıvamlandırma süresi 2 saat olarak seçilmiştir.

Şekil 6.49'da da görüldüğü gibi, düşük kıvam sürelerinde bile çözeltiye geçen Mg^{+2} iyon konsantrasyonu sabit kalması düşük kıvam süresinde adsorpsiyonun tamamlandığını teyid etmektedir.



Şekil 6.48 Kıvam süresine göre nikel denge konsantrasyonu ($C_i = 1 \times 10^{-3}$ mol/l, katı/sıvı = 0.05).



Şekil 6.49 Kıvam süresine göre nikel ve magnezyum konsantrasyonlarının değişimi ($C_i = 1 \times 10^{-3}$ mol/l, katı/sıvı = 0.05).

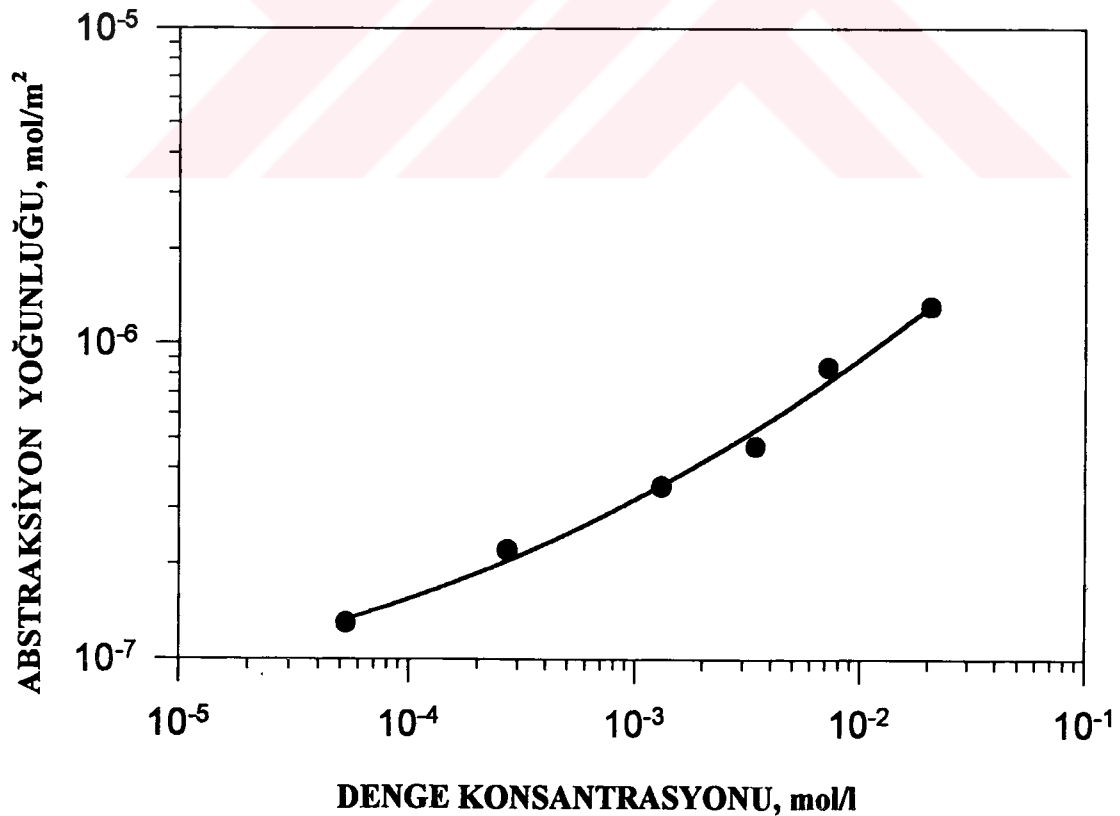
Tablo 6.46 Sepiyolit/Nikel Adsorpsion Deneylerinde Deney Süresinin Tayini (Başlangıç Konsantrasyonu: 1×10^{-3} M, Sıcaklık: 20°C , Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml).

Deney Süresi (saat)	C_i Ni		C_d Ni		$C_i - C_d$		Γ	C_d Mg		pH
	mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
1/4	1×10^{-3}	58.71	0.256×10^{-3}	15.04	0.744×10^{-3}	43.67	0.22×10^{-6}	0.826×10^{-3}	19.85	7.50
1/2	"	"	0.255×10^{-3}	14.94	0.746×10^{-3}	43.77	0.219×10^{-6}	0.829×10^{-3}	19.92	7.52
1	"	"	0.252×10^{-3}	14.80	0.748×10^{-3}	43.91	0.22×10^{-6}	0.833×10^{-3}	20.01	7.48
2	"	"	0.249×10^{-3}	14.64	0.751×10^{-3}	44.07	0.221×10^{-6}	0.837×10^{-3}	20.10	7.56
4	"	"	0.249×10^{-3}	14.64	0.751×10^{-3}	44.07	0.221×10^{-6}	0.842×10^{-3}	20.22	7.52
6	"	"	0.249×10^{-3}	14.64	0.751×10^{-3}	44.07	0.221×10^{-6}	0.840×10^{-3}	20.18	7.49
12	"	"	0.249×10^{-3}	14.64	0.751×10^{-3}	44.07	0.221×10^{-6}	0.838×10^{-3}	20.12	7.50
24	"	"	0.249×10^{-3}	14.64	0.751×10^{-3}	44.07	0.221×10^{-6}	0.841×10^{-3}	20.20	7.53

6.3.3.2. Sepiyolit/Nikel Sisteminin Adsorpsiyon İzotermi

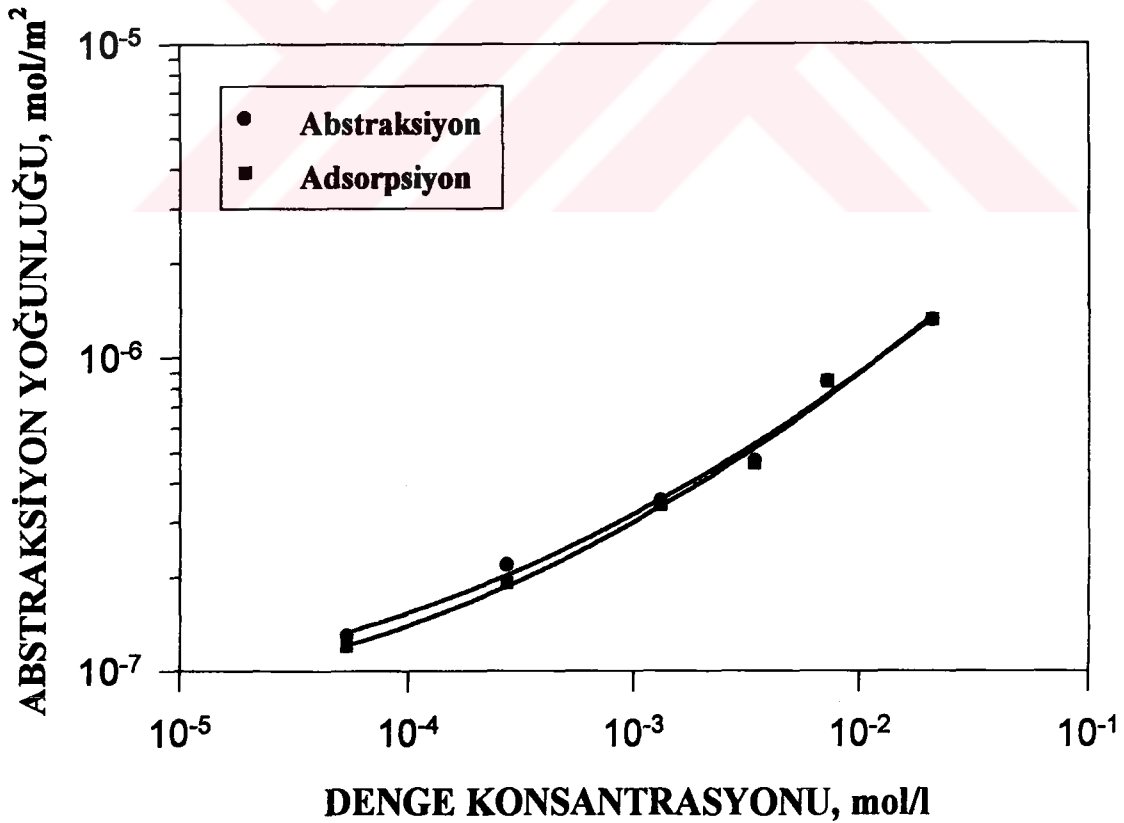
Nikel iyonlarının sepiyolit tarafından adsorpsiyonuyla ilgili bir dizi deney yapılmış ve hangi adsorpsiyon izotermine uyduğu Bölüm 6.4’de incelenmiştir. Deneylerde katı/sıvı oranı 0.05 (0.5 gr sepiyolit/10 ml çözelti), kıvam süresi 2 saat ve deney sıcaklığı 20°C olarak sabit alınmış ve değişik nikel konsantrasyonlarına (5×10^{-4} M ile 2.5×10^{-2} M) uygulanmıştır. Deneylerin yapılışında Bölüm 5.3.5’deki yöntem izlenmiştir. Deney sonucunda elde edilen değerler Tablo 6.47 ile Şekil 6.50’de verilmiştir.

Şekil 6.50’de de görüldüğü gibi, $68 \text{ m}^2/\text{g}$ ’lık bir özgül yüzey alanına sahip sepiyolit tarafından adsorplanan kurşun iyonunun maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun $\Gamma_{\text{max}} = 1.31 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ olduğu ve izoterm eğrisinin plato oluşturduğu bu noktada çözeltinin denge konsantrasyonu $C_d = 20.55 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ olduğu bulunmuştur.



Şekil 6.50 Sepiyolit/nikel sisteminin abstraksiyon izotermi (kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıcaklık 20°C, pH doğal).

Adsorpsiyon izoterminden de anlaşılacağı gibi, 5×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonuna kadar adsorpsiyon hızlı bir şekilde artmakta, bu değerden büyük konsantrasyonlarda ise, kısmen azalmaktadır. Bunun sebebi, sepiyolitın aktif merkezlerinin dolmasına ve 5×10^{-3} molar nikel konsantrasyonundan daha küçük konsantrasyonlarda $\text{pH} = 7.8$ değerinden sonra nikel iyonunun çökmesine bağlanmaktadır. Bu durum, Bölüm 6.3.3.4 verilecek olan pH-pC diyagramından faydalanılarak detaylı bir şekilde incelenecektir. Bu bölümde de belirtileceği gibi, deneyin gerçekleştiği pH değerlerinde nikel iyonunun adsorpsiyonu yanında çökmesi de meydana geldiğinden, eğriler abstraksiyon ve adsorpsiyon olarak verilmektedir. Böylece elde edilen gerçek adsorpsiyon izotermi Şekil 6.51'de görülmektedir. Şekilde abstraksiyon ve adsorpsiyon farkının belirgin bir şekilde görülmesini sağlamak amacıyla, apsis eksenini logaritmik olarak verilmiştir.



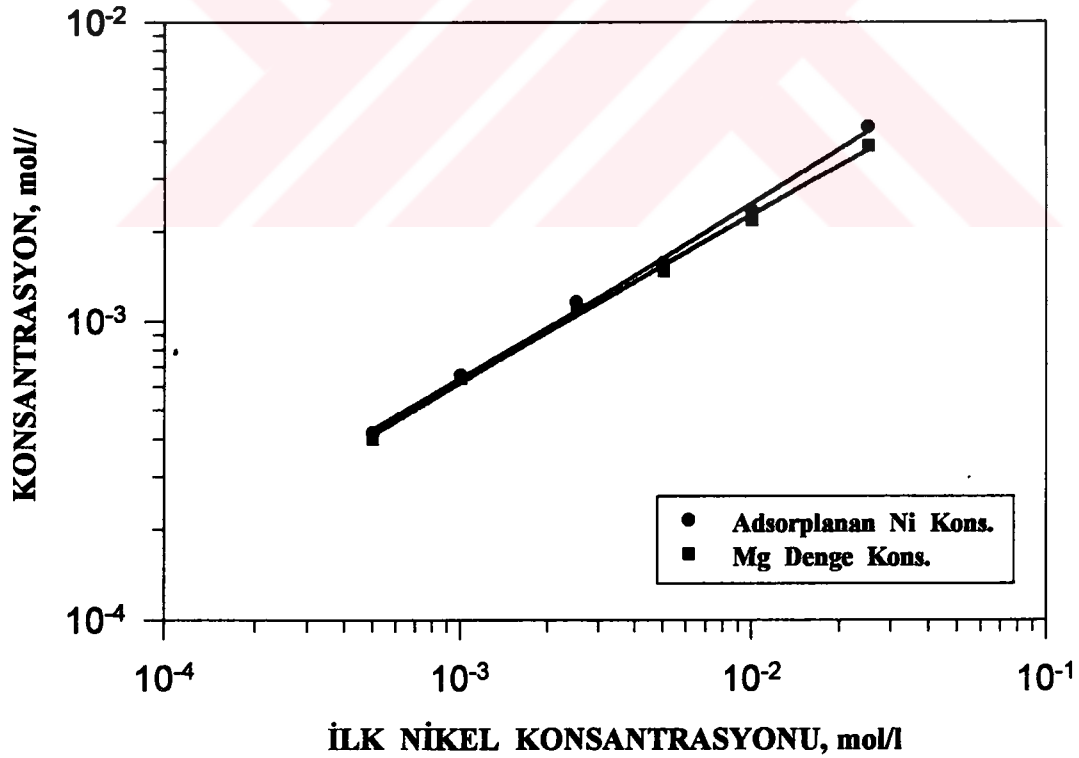
Şekil 6.51 Sepiyolit/nikel sisteminin abstraksiyon-adsorpsiyon izotermi (kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıcaklık 20°C).

Tablo 6.47 Sepiyolit/Nikel Adsorpsiyon Deneylerinde Adsorpsiyon İzoterminin Tayini (Sıcaklık: 20°C , Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml, Deney Süresi: 2 saat; parentez içindeki değerler abstraksiyon değerleridir).

C _i Ni		C _d Ni		C _i - C _d		Γ	C _d Mg		pH
mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
5 x 10 ⁻⁴	29.355	0.053 x 10 ⁻³	3.13	0.42 x 10 ⁻³ (0.447 x 10 ⁻³)	24.612 (26.225)	0.12 x 10 ⁻⁶ (0.13 x 10 ⁻⁶)	0.40 x 10 ⁻³	9.64	8.30
1 x 10 ⁻³	58.71	0.27 x 10 ⁻³	15.6	0.654 x 10 ⁻³ (0.73 x 10 ⁻³)	40.79 (43.11)	0.192 x 10 ⁻⁶ (0.22 x 10 ⁻⁶)	0.64 x 10 ⁻³	15.42	8.26
2.5 x 10 ⁻³	146.775	1.31 x 10 ⁻³	76.9	1.163 x 10 ⁻³ (1.19 x 10 ⁻³)	68.261 (69.875)	0.34 x 10 ⁻⁶ (0.35 x 10 ⁻⁶)	1.11 x 10 ⁻³	26.5	8.00
5 x 10 ⁻³	293.55	3.4 x 10 ⁻³	200.0	1.57 x 10 ⁻³ (1.6 x 10 ⁻³)	91.75 (93.55)	0.46 x 10 ⁻⁶ (0.47 x 10 ⁻⁶)	1.48 x 10 ⁻³	35.65	7.88
1 x 10 ⁻²	587.1	7.16 x 10 ⁻³	420.16	2.34 x 10 ⁻³	166.94	0.84 x 10 ⁻⁶	2.18 x 10 ⁻³	52.52	7.51
2.5 x 10 ⁻²	1467.75	20.55 x 10 ⁻³	1206.3	4.45 x 10 ⁻³	261.45	1.31 x 10 ⁻⁶	3.84 x 10 ⁻³	92.50	7.13

Deneylerde, nikel adsorpsiyonu esnasında çözeltiye geçen magnezyum iyonlarının davranışı da izlenmiştir. Her iki iyonun ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı Şekil 6.52’de verilmiştir.

Başlangıç nikel konsantrasyonu 1×10^{-2} molara kadar artarken nikel iyonunun büyük bir kısmı çözüldüğüden uzaklaşmaktadır. Bu durum şekilde de görüldüğü gibi magnezyum denge konsantrasyonunun artmasıyla ispatlanmaktadır. Bu değerden sonra, adsorbe olan nikel iyonu ile çözeltiye geçen magnezyum iyonu arasında bir paralellik (sabit bir oran) görülmektedir. Çözelti içindeki Mg^{+2} iyonunun denge konsantrasyonundaki miktarı ile adsorplanan Ni^{+2} iyonu miktarının orantılı olması, magnezyum iyonunun nikel iyonu ile yer değiştirdiğine işaret etmektedir.

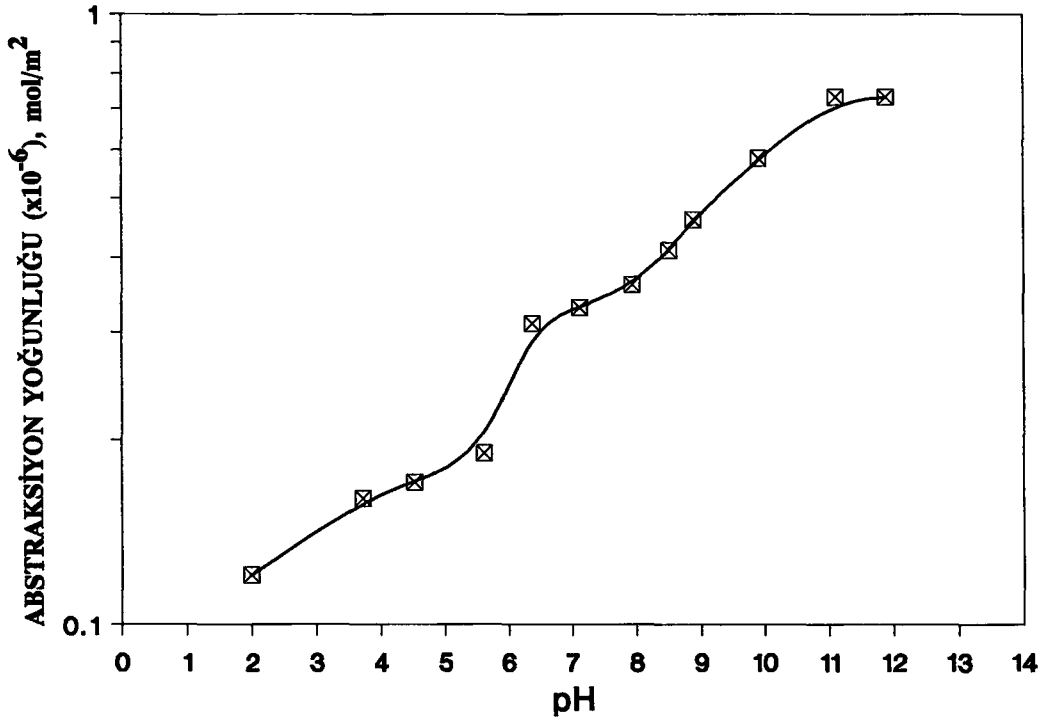


Şekil 6.52 Nikel ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı.

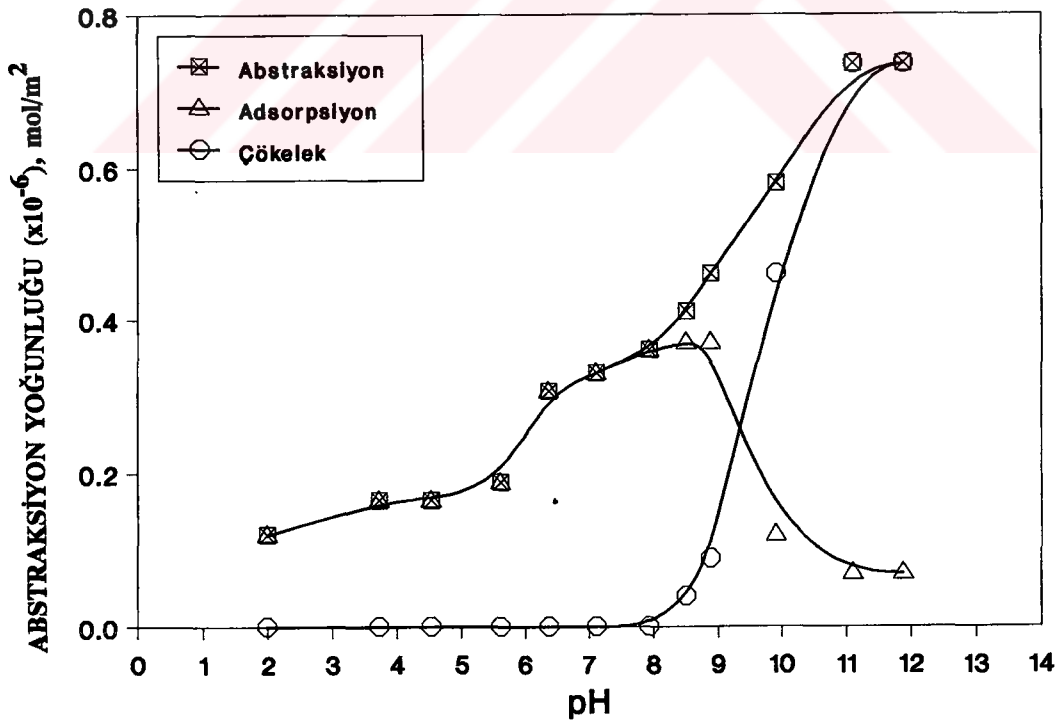
6.3.3.3. pH'ya Bağlı Adsorpsiyon Deneyi

Bu deneylerde, ortamın alkali ve asidik durumuna göre nikelin adsorpsiyonu mekanizması incelenmiştir. Deneylerde 2.5×10^{-3} M nikel başlangıç konsantrasyonu ile diğer parametreler (katı/sıvı oranı, kıvam süresi, deney sıcaklığı) sabit alınmıştır. Deneylerde Bölüm 5.3.5'deki yöntem izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.48 ve Şekil 6.53'de verilmiştir.

Şekilde de görüldüğü gibi, pH = 7.95 değerine kadar hızlı bir adsorpsiyon meydana gelmekte, bu değerden sonra adsorpsiyon azalarak plato oluşmaktadır. Bölüm 6.3.3.4'de verileceği gibi, 2.5×10^{-3} molar nikel iyonu için pH = 7.95'den sonra nikel ile su arasında hidroliz reaksiyonları meydana gelmekte ve serbest nikel iyonu NiOH^+ , $\text{Ni(OH)}_{2\text{aq}}$, Ni(OH)_3^- şeklinde kompleks bileşikler oluşturmaktadır (Barnum, 1982). Al-Haj Ali ve El-Bishtawi (1997) tarafından yapılan bir çalışmada, Ni^{+2} iyonunun Ni(OH)_2 olarak çökmeye başladığı pH yaklaşık 7 olarak verilmektedir. Başka bir çalışmada (Gannon, 1992) ise, Ni^{+2} iyonunun kil minerali üzerindeki sorpsiyonu pH = 8'in altında yapılmış olup, çökme pH'sı 8 olarak belirtilmektedir. Green-Pedersen ve diğ. (1997) tarafında çalışmada da, Ni^{+2} iyonunun sorpsiyonu için belirtilen çökme pH'sı 8'dir. Tüm çökebilen bileşikler için geçerli bir ters oranlı kural olan konsantrasyon/çökme pH'sına bağlı olarak, yüksek Ni^{+2} konsantrasyonlarında Ni(OH)_2 'in çökme pH'sı düşmektedir. Dolayısıyla Ni^{+2} iyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişen çökme pH'sından daha yüksek pH'lar için çöken nikel iyonlarının adsorpsiyon izoterminde dikkate alınması veya adsorpsiyon çalışmasının nikelin çökme pH'sından daha düşük pH'larda yapılması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı Şekil 6.53'de verilen eğri, pH = 7.95'den daha büyük değerler için abstraksiyon ve adsorpsiyon olarak iki kısma ayrılmıştır (Şekil 6.54). Abstraksiyon eğrisinde adsorbe olmuş nikel ile çökelmiş olan nikelin toplamlarından hareket ederek adsorpsiyon yoğunluğu hesaplanmıştır.



Şekil 6.53 pH'ya bağlı olarak sepiyolit/nikel sisteminin abstraksiyon sonuçları ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$, kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıc. 20°C).



Şekil 6.54 pH'ya bağlı olarak sepiyolit/nikel sisteminde abstraksiyon (adsorpsiyon+çökelme) sonuçları ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$, kıvam süresi: 2 saat, katı/sıvı = 0.05, sıcaklık 20°C).

Tablo 6.48 Nikel/Sepiyolit Adsorpsiyon Deneylerinde pH'nın Etkisi ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$ M, Deney Sıcaklığı: 20°C , Deney Süresi: 2 saat, Katı/Sıvı Oranı: 0.5 gr/10 ml; parentez içindeki değerler abstraksiyon değerleridir).

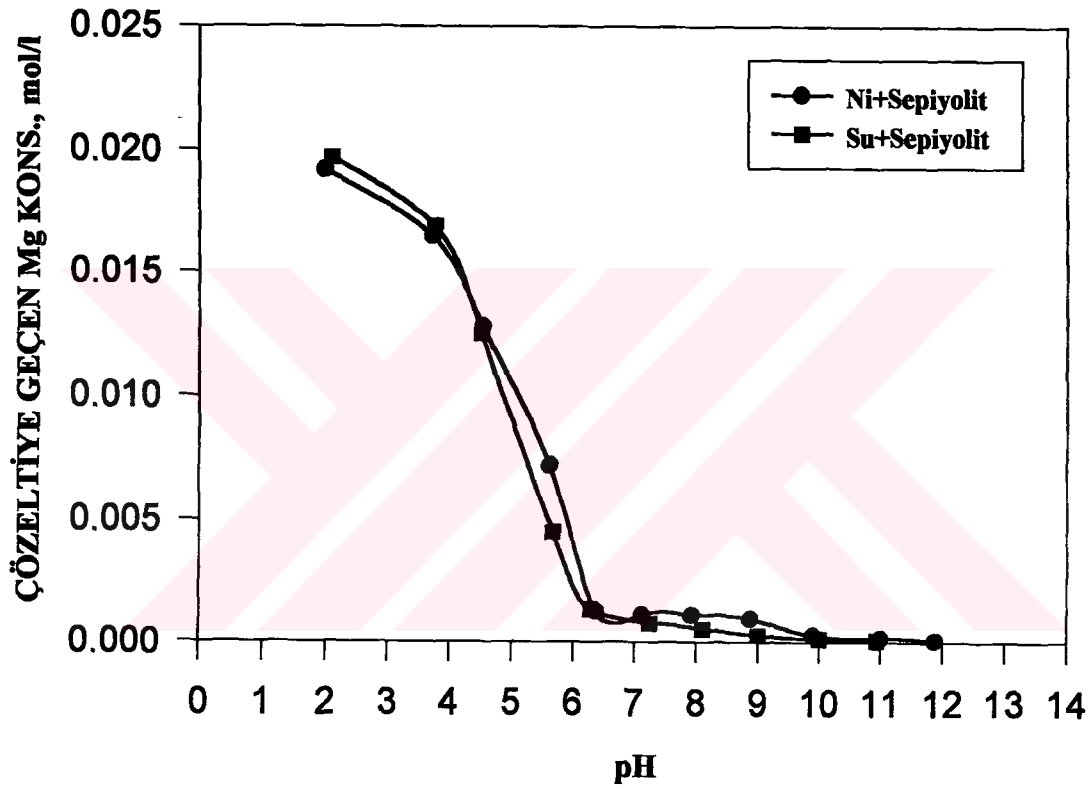
Deney pH'sı	C_i Ni		C_d Ni		$C_i - C_d$		Γ	C_d Mg		Santf. Sonu pH
	mol/l	ppm	mol/l	ppm	mol/l	ppm		mol/l	ppm	
2	2.5×10^{-3}	146.775	2.11×10^{-3}	124	0.39×10^{-3}	22.775	0.12×10^{-6}	19.18×10^{-3}	480	1.98
3	"	"	1.94×10^{-3}	114	0.56×10^{-3}	32.775	0.16×10^{-6}	16.46×10^{-3}	412	3.72
4	"	"	1.94×10^{-3}	114	0.56×10^{-3}	32.775	0.17×10^{-6}	12.79×10^{-3}	320	4.52
5	"	"	1.86×10^{-3}	109	0.64×10^{-3}	37.775	0.19×10^{-6}	7.19×10^{-3}	180	5.61
6	"	"	1.46×10^{-3}	85.4	1.04×10^{-3}	61.375	0.31×10^{-6}	1.28×10^{-3}	32	6.36
7	"	"	1.30×10^{-3}	76.6	1.10×10^{-3}	65.175	0.33×10^{-6}	1.14×10^{-3}	28.5	7.11
8	"	"	1.31×10^{-3}	76.865	1.23×10^{-3}	71.910	0.36×10^{-6}	1.12×10^{-3}	28.1	7.92
8.5	"	"	1.12×10^{-3}	65.975	1.24×10^{-3} (1.38×10^{-3})	72.72 (80.8)	0.37×10^{-6} (0.41×10^{-6})	1.06×10^{-3}	26.5	8.50
9	"	"	0.94×10^{-3}	55.275	1.25×10^{-3} (1.567×10^{-3})	73.2 (91.5)	0.37×10^{-6} (0.46×10^{-6})	0.99×10^{-3}	24.8	8.87
10	"	"	0.22×10^{-3}	12.94	0.48×10^{-3} (2.31×10^{-3})	27.80 (133.835)	0.12×10^{-6} (0.58×10^{-6})	0.29×10^{-3}	7.3	9.90
11	"	"	0.002×10^{-3}	0.14	0 (2.498×10^{-3})	0 (146.635)	0 (0.73×10^{-6})	0.18×10^{-3}	4.5	11.10
12	"	"	0.002×10^{-3}	0.14	0 (2.498×10^{-3})	0 (146.635)	0 (0.73×10^{-6})	0.09×10^{-3}	2.3	11.88

Tablo 6.48’de de görüldüğü gibi, pH’nın artışına paralel olarak nikel adsorpsiyonu esnasında çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonlarında azalma görülmektedir (Şekil 6.55). Düşük pH değerlerinde ortamda bulunan H^{+} iyonları ile sepiyolitın oktehdral tabakasındaki Mg^{+2} iyonları arasında hızlı bir yer değiştirme olmasından dolayı, bu pH’larda çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonları daha fazla olmaktadır. 2.5×10^{-3} molar nikel iyon konsantrasyonu için $pH > 7.95$ değerlerinden sonra nikel iyonlarının çökmeye başlaması sebebiyle, adsorbe olan nikel iyonuna karşılık çözeltiye belli bir oranda Mg^{+2} iyonları geçmektedir. Bu pH değerinden sonra adsorbe olan nikel iyonunun azalmasına paralel olarak çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonu da azalmaktadır. Ayrıca $pH = 10.24$ ’den itibaren Mg^{+2} iyonları ile ortamda bulunan OH^{-} iyonları reaksiyona girerek çökmektedir. Her iki sebepten dolayı yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon çok daha az olmaktadır.

Kobalt ve kurşun adsorpsiyonu deneyinde olduğu gibi, burada da nikel iyonunun adsorpsiyonu esnasındaki magnezyum iyonunun davranışını irdelemek amacıyla bir deney yapılmıştır. Bu deneyde, pH’ya göre sepiyolit/saf su sistemindeki magnezyum iyon konsantrasyonunun değişimi izlenmiştir. Saf su ile sepiyolit, 0.5 g/10 ml oranında 2 saat karıştırılarak deney yapılmıştır. Deney esnasında asit ve baz kullanılarak deney pH’sı kontrol altında tutulmuştur. Daha sonra 5 dakika süre ile santrifüj edilerek katı-sıvı ayırımı gerçekleştirilmiş ve alınan alikotta Mg^{+2} iyonu tayini yapılmıştır. Santrifüjden hemen sonra çözeltinin pH’sı tekrar ölçülmüştür. Bu deney sonuçları ile Tablo 6.48’de verilen magnezyum iyonlarının davranışı birleştirilerek Tablo 6.49 ve Şekil 6.55’de karşılaştırılmıştır.

Su + Sepiyolit ile yapılan deneyde, pH’nın artmasına paralel olarak çözeltiye geçen Mg^{+2} konsantrasyonu ile aynı yöntemle yapılan nikel adsorpsiyon deneyinde (Tablo 6.48) çözeltiye geçen Mg^{+2} iyon konsantrasyonu arasında bir ilişki olduğu görülmüştür (Şekil 6.55). Bu da sıvı ortamlarda ve $pH < 7.95$

değerinde sepiyolitın oktehdral koordinasyonunda bulunan Mg^{+2} iyonları çözeltiye geçerek, çözeltideki nikel iyonu ile yer değiştirdiğini ortaya koymaktadır. Asidik pH değerlerinde çözeltideki Ni^{+2} iyonundan daha aktif olan H^{+} iyonu ile Ni^{+2} iyonları sepiyolitteki Mg^{+2} iyonu ile yer değiştirmektedir. $pH > 7.95$ değerlerinde ise, Ni^{+2} iyonunun hidrolizinden dolayı çökelme meydana gelmekte ve olası nikel adsorpsiyonu pH'nın artışına paralel olarak azalmaktadır.



Şekil 6.55 Su+sepiyolit ve nikel çözeltisi+sepiyolit sistemlerinde pH'ya bağlı olarak Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun değişimi.

Tablo 6.49 Nikel+Sepiyolit ve Su+Sepiyolit Sistemlerinde pH'ya Göre Adsorpsiyon Deneylerinde Tayin Edilen Magnezyum Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması (Deney Sıcaklığı: 20° C, K/S = 0.5 gr/10 ml).

Deney pH'sı	Ni (2.5×10^{-3} M) + Sepiyolit (Mg Tayini) (Tablo 6.48'den)			Su + Sepiyolit (Mg Tayini)		
	mol/l	ppm	Sant. pH	mol/l	ppm	Sant. pH
2	19.18×10^{-3}	480	1.98	19.67×10^{-3}	472	2.10
3	16.46×10^{-3}	412	3.72	16.88×10^{-3}	405	3.75
4	12.79×10^{-3}	320	4.52	12.5×10^{-3}	300	4.50
5	7.19×10^{-3}	180	5.61	4.50×10^{-3}	170.95	5.66
6	1.28×10^{-3}	32	6.36	1.36×10^{-3}	32.60	6.27
7	1.14×10^{-3}	28.5	7.11	0.79×10^{-3}	19.00	7.24
8	1.12×10^{-3}	28.1	7.92	0.55×10^{-3}	13.10	8.10
9	0.99×10^{-3}	24.8	8.87	0.29×10^{-3}	7.00	9.00
10	0.29×10^{-3}	7.3	9.90	0.14×10^{-3}	3.40	10.00
11	0.18×10^{-3}	4.5	11.00	0.09×10^{-3}	2.10	10.94
12	0.09×10^{-3}	2.3	11.88			

6.3.3.4. pH-pC Diyagramı

2.5×10^{-3} M başlangıç konsantrasyonu sabit alınarak deneyin pH-pC diyagramı çizilmiştir. Kullanılan reaksiyonlar ve bunlara ait denge sabitleri Tablo 6.50'de verilmiştir.

Tablo 6.50 Nikel Hidroliz Reaksiyonları ve Denge Sabitleri (Çorapçıoğlu ve Huang, 1987).

Hidroliz Reaksiyonları	K	$\log_{10}K$
$\text{Ni}^{+2} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})^+$	K_1	4.4
$\text{Ni}^{+2} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$	K_2	8.9
$\text{Ni}^{+2} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_3^-$	K_3	11.9

Yukarıdaki reaksiyonlar kullanılarak aşağıdaki dengeler yazılabilir.

$$K_1 = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})^+]}{[\text{Ni}^{+2}] \times [\text{OH}^-]} \quad (625)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2]}{[\text{Ni}^{+2}] \times [\text{H}^+]^2} \quad (626)$$

$$K_3 = \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Ni}^{+2}] \times [\text{OH}^-]^3} \quad (627)$$

Ayrıca çözelti içinde bulunan iyon türlerinin toplam konsantrasyonu başlangıç konsantrasyonuna eşit olacağından, aşağıdaki eşitlik yazılabilir. Burada C_i başlangıç konsantrasyonudur.

$$[\text{Ni}^{+2}] + [\text{Ni}(\text{OH})^+] + [\text{Ni}(\text{OH})_2] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^-] = C_i \quad (6.28)$$

(6.25), (6.26), (6.27) ve (6.28) eşitlikleri kullanılarak aşağıdaki iyon konsantrasyonları bulunmuştur.

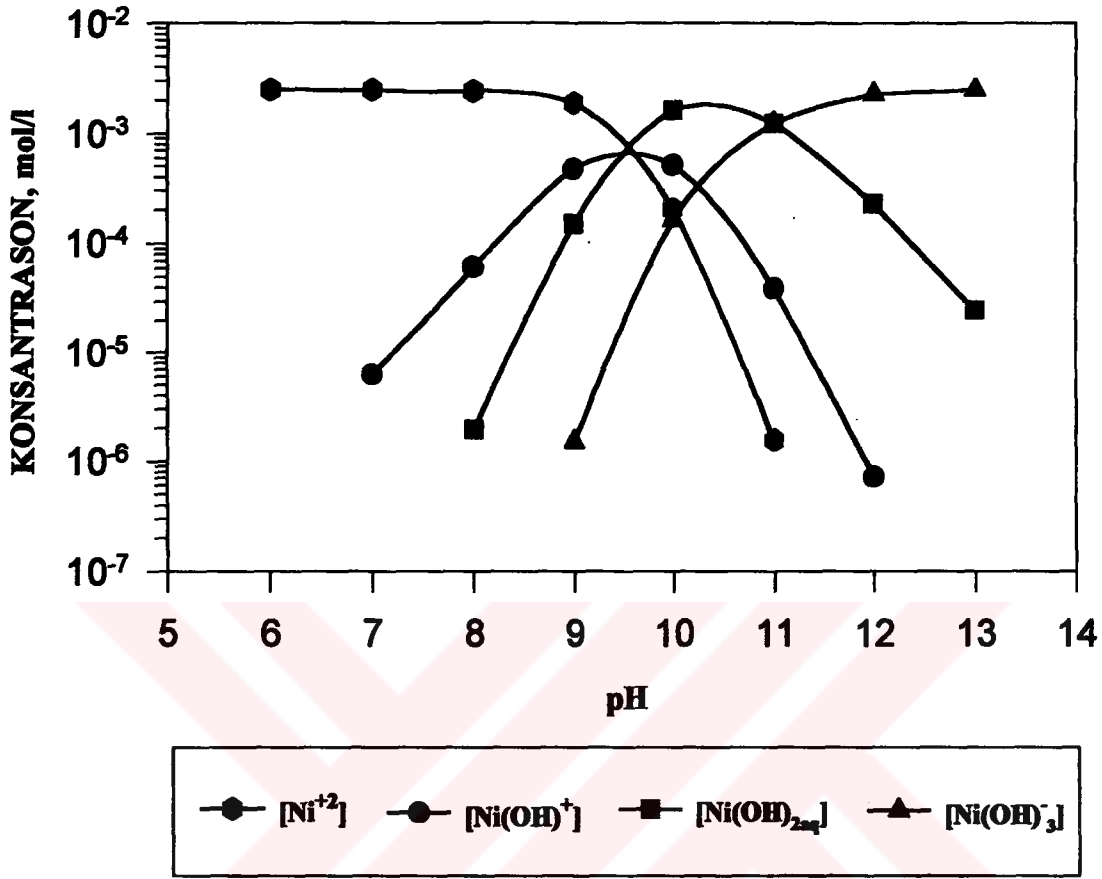
$$[\text{Ni}^{+2}] = \frac{C_i}{1 + K_1 \times [\text{OH}^-] + K_2 \times [\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3} \quad (6.29)$$

$$[\text{Ni}(\text{OH})^+] = \frac{C_i \times K_1 \times [\text{OH}^-]}{1 + K_1 \times [\text{OH}^-] + K_2 \times [\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3} \quad (6.30)$$

$$[\text{Ni}(\text{OH})_2] = \frac{C_i \times K_2 \times [\text{OH}^-]^2}{1 + K_1 \times [\text{OH}^-] + K_2 \times [\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3} \quad (6.31)$$

$$[\text{Ni}(\text{OH})_3^-] = \frac{C_i \times K_3 \times [\text{OH}^-]^3}{1 + K_1 \times [\text{OH}^-] + K_2 \times [\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3} \quad (6.32)$$

Denklem (6.29), (6.30), (6.31) ve (6.32) kullanılarak Tablo 6.51 ve 6.52 oluşturulmuş ve pH'ya bağlı olarak pC diyagramı çizilmiştir (Şekil 6.56 ve 6.57).



Şekil 6.56 Nikelin pH-pC Diyagramı ($C_i = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$).

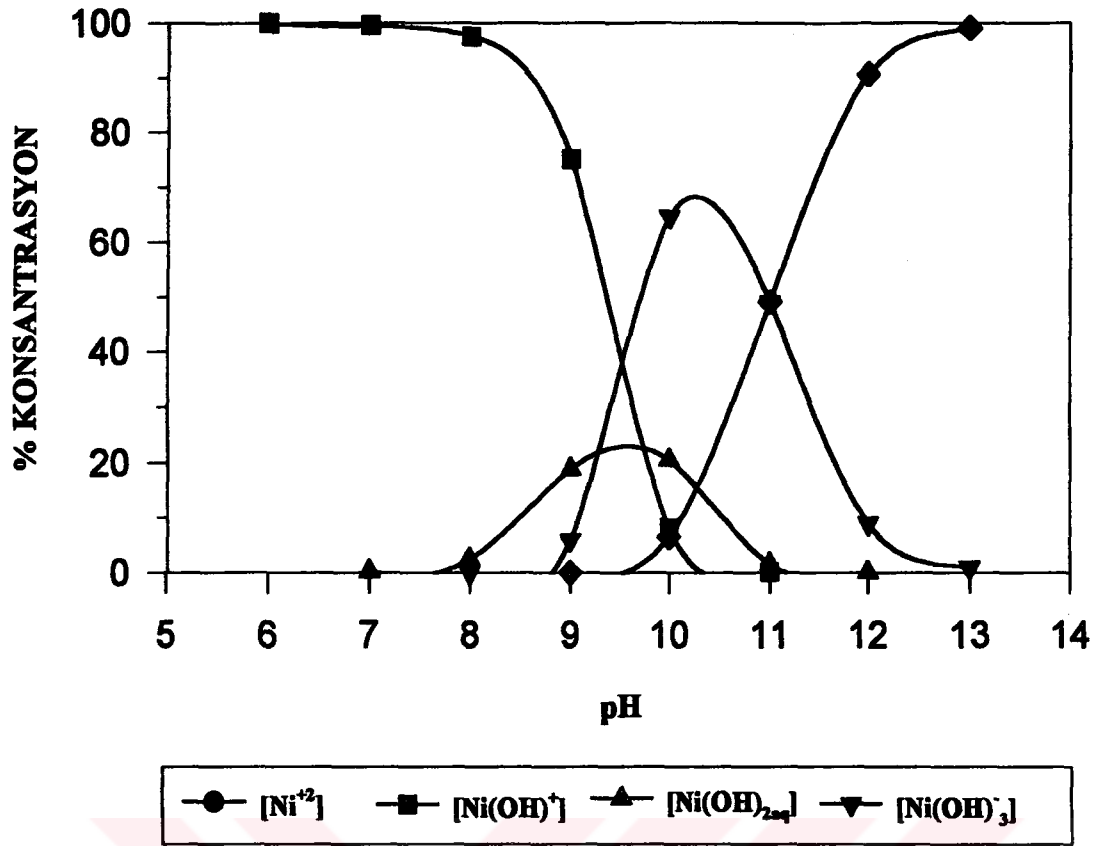
Şekil 6.56'dan da anlaşılacağı gibi, pH'nın yaklaşık 7.95 olduğu değere kadar nikel iyonunun büyük bir kısmı sepiyolit tarafından adsorbe edilmiş, bu değerden sonra adsorpsiyon azalmaya başlamıştır. Başka bir deyişle, pH = 7.95'den sonra çözelti içinde serbest Ni^{+2} iyonları azalarak Ni(OH)^+ kompleks bileşiği oluşmaya başlamıştır. pH değeri arttıkça çözelti içinde sırasıyla Ni(OH)^+ , $\text{Ni(OH)}_{2\text{aq}}$ ve Ni(OH)_3 kompleks bileşikler oluşmakta, bununla birlikte adsorpsiyon azalarak sifıra inmektedir. Şekil 6.53'deki pH'ya bağlı adsorpsiyon sonuçlarından bu durum görülmektedir. Şekil 6.53 ile Şekil 6.57'nin % adsorpsiyon değerlerinin birleştirilmiş hali Şekil 6.58'de verilmiştir.

Tablo 6.51 Denklem (6.29), (6.30), (6.31) ve (6.32) Kullanılarak Nikel ve Nikel Kompleks Bileşiklerin İyon Konsantrasyonlar.

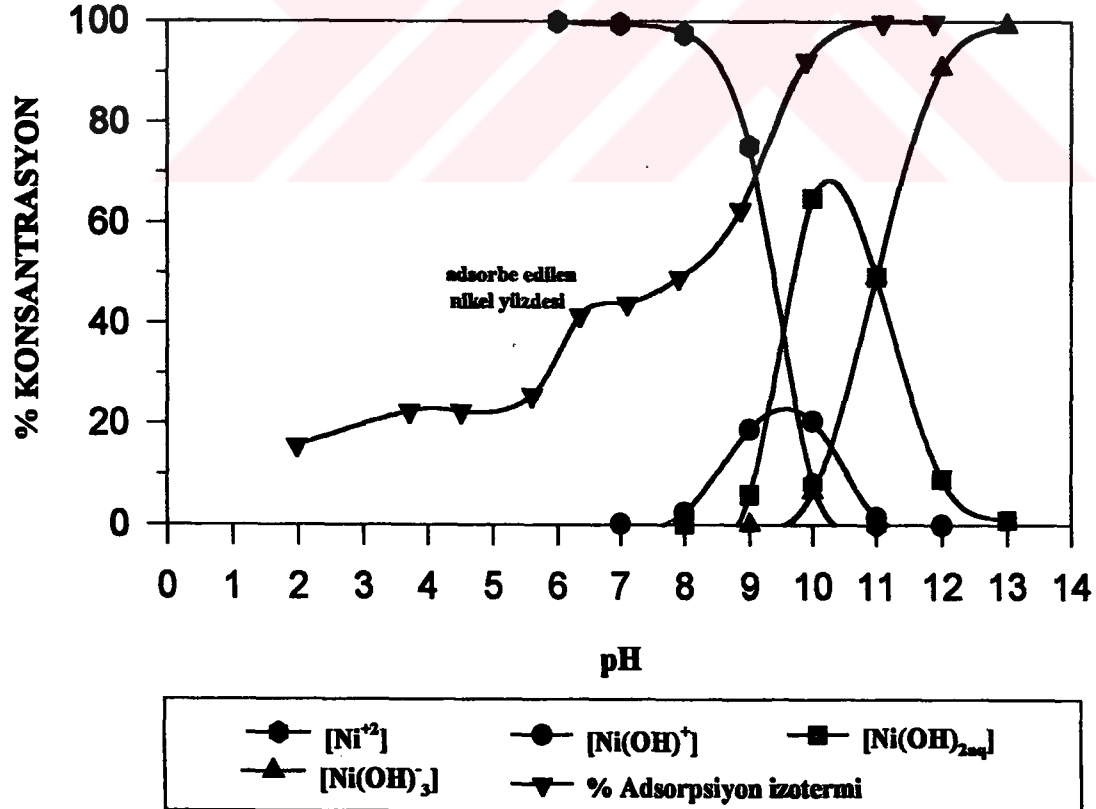
pH	[OH ⁻]	[Ni ⁺²]	[Ni(OH) ⁺]	[Ni(OH) _{2aq}]	[Ni(OH) ₃ ⁻]
6	10 ⁻⁸	2.4994 x 10 ⁻³			
7	10 ⁻⁷	2.49 x 10 ⁻³	6.26 x 10 ⁻⁶		
8	10 ⁻⁶	2.44 x 10 ⁻³	6.12 x 10 ⁻⁵	1.94 x 10 ⁻⁶	
9	10 ⁻⁵	1.88 x 10 ⁻³	4.72 x 10 ⁻⁴	1.49 x 10 ⁻⁴	1.49 x 10 ⁻⁶
10	10 ⁻⁴	2.04 x 10 ⁻⁴	5.13 x 10 ⁻⁴	1.62 x 10 ⁻³	1.62 x 10 ⁻⁴
11	10 ⁻³	1.55 x 10 ⁻⁶	3.89 x 10 ⁻⁵	1.23 x 10 ⁻³	1.23 x 10 ⁻³
12	10 ⁻²		7.18 x 10 ⁻⁷	2.27 x 10 ⁻⁴	2.27 x 10 ⁻³
13	10 ⁻¹			2.48 x 10 ⁻⁵	2.48 x 10 ⁻³

Tablo 6.52 Denklem (6.29), (6.30), (6.31) ve (6.32) Kullanılarak Nikel ve Nikel Kompleks Bileşiklerin İyon Konsantrasyonlarının % Dağılımı.

pH	[OH ⁻]	[Ni ⁺²]	[Ni(OH) ⁺]	[Ni(OH) _{2aq}]	[Ni(OH) ₃ ⁻]
5	1 x 10 ⁻⁹				
6	1 x 10 ⁻⁸	100			
7	1 x 10 ⁻⁷	99.6	0.25		
8	1 x 10 ⁻⁶	97.6	2.45	0.08	
9	1 x 10 ⁻⁵	75.2	18.88	5.96	0.06
10	1 x 10 ⁻⁴	8.16	20.52	64.8	6.48
11	1 x 10 ⁻³	0.06	1.56	49.2	49.2
12	1 x 10 ⁻²		0.028	9.08	90.8
13	1 x 10 ⁻¹			0.99	99.2



Şekil 6.57 pH'ya göre nikel komplekslerinin % dağılımı ($C_i = 2.5 \times 10^{-3}$ M).



Şekil 6.58 pH değerlerine bağlı olarak her bir nikel kompleksin % dağılımı.

Şekil 6.58'de görüldüğü gibi, pH = 7.95 değerine kadar hızlı bir şekilde adsorpsiyon meydana gelmekte, bu değerden sonra nikel kompleks bileşikleri oluşarak adsorpsiyon azalmakta, pH = 9.5'den sonra ise adsorpsiyon iyice azalarak sistem içinde çökmüş nikel kompleks bileşikleri oranı gittikçe artmaktadır.

6.3.3.5. Nikel Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları

Sepiyolit yüzeyine nikelin adsorpsiyon mekanizmasını ortaya koymak için, kobalt ve kurşun deneylerinde olduğu gibi, fizikokimyasal modellerden faydalanılmıştır. Bu bölümde, 20° C'de yapılan adsorpsiyon deneylerinden ve izoterm eğrilerinden elde edilen veriler, çeşitli adsorpsiyon modellerine uyarlanarak sadece serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) belirlenmiştir. Sıcaklığın değişimine bağlı adsorpsiyon deneyleri yapılmadığı için, adsorpsiyon entalpisi (ΔH°_{ads}) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS°_{ads}) gibi termodinamik parametreler hesaplanmamıştır. Serbest adsorpsiyon enerjisinin belirlenmesinde ise (6.9) ve (6.10) formülleri kullanılmıştır. Buna göre, Frumkin, Uyarlanmış Frumkin, Langmuir ve Flory-Huggins adsorpsiyon modelleri kullanılarak serbest adsorpsiyon enerjisi hesaplanmıştır.

Su içinde nikel iyonu etrafı su molekülleriyle çevrili olarak dipol halinde bulunmaktadır. Bu durumda, dipollerle birlikte nikel iyonunun yarıçapı ve yerleşim kesit alanı aşağıdaki şekilde hesaplanabilmektedir.

Dipolün çapı = nikel iyonunun çapı + 4 x (H-O uzunluğu)

Nikelin yerleşim kesit alanı = $\pi \times (\text{dipolün yarıçapı})^2$

Farklı kaynaklardan alınan nikel iyon çapı ile hesaplanan kesit alanı ve boyut oranı Tablo 6.53'de verilmiştir.

Tablo 6.53 Nikel İyonunun Kesit Alanı ve Buna Bağlı Olarak Boyut Oranı

Ni ⁺² yarıçapı, Å	H-O uzunluğu, Å	Kesit alanı, Å ²	Boyut Oranı (n)*
0.69**	1.03**	23.75	1.90
0.74	1.03	24.62	1.97

* Suyun kesit alanı 12.5 Å² olarak alınmıştır.

** Handbook of Chemistry and Physics, 1967-1968.

Frumkin Modeli

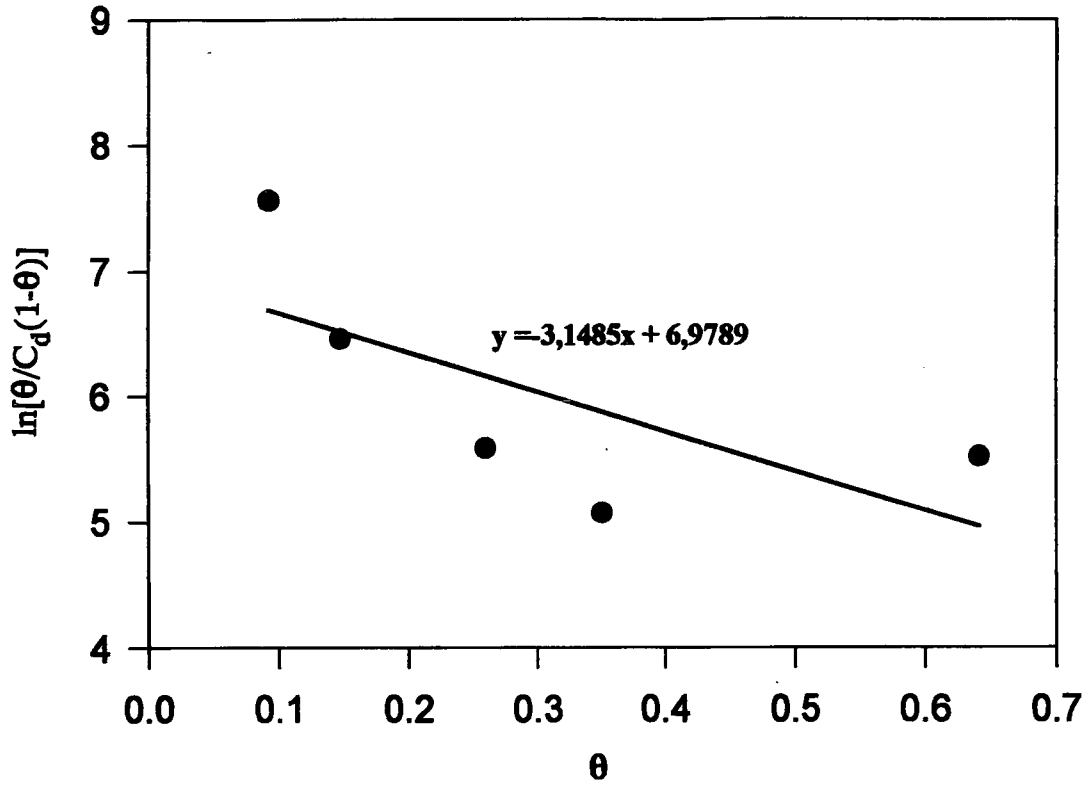
Sepiyolitin nikel ile adsorpsiyonu sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.11)'ye uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri θ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.59'de, deneysel veriler ise Tablo 6.54'de verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden "2a" değerleri ve y-eksenini kestiği noktadan ise "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre doğru denklemi

$$Y = -3,1485X + 6,9789 \quad 2a = -3.15 \quad K = 6.98$$

elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, ΔG_{ads}° değerleri elde edilmiştir.

$$6.98 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{ads}^{\circ} / 8.31441 \times 293)}$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -14518 \text{ J/mol}$$



Şekil 6.59 Nikelin adsorpsiyon verilerinin Frumkin modeline uyarlanması.

Tablo 6.54 Sepiyolit/Nikel Sisteminde Frumkin Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri (Deney sıcaklığı 20° C).

Denge Kons. C_d mol/l	Ads. Yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ. Γ_{max} mol/m ²	$\theta =$ Γ / Γ_{max}	$\ln[\theta$ / $C_d(1-\theta)]$
0.053×10^{-3}	0.12×10^{-6}	1.31×10^{-6}	0.092	7.56
0.27×10^{-3}	0.192×10^{-6}	"	0.147	6.46
1.31×10^{-3}	0.34×10^{-6}	"	0.260	5.59
3.4×10^{-3}	0.46×10^{-6}	"	0.351	5.07
7.16×10^{-3}	0.84×10^{-6}	"	0.641	5.52

Uyarlanmış Frumkin Modeli

Sepiyolit nikel ile adsorpsiyon deneyi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.13)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri θ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 6.60'da, deneysel veriler ise Tablo 6.55'de verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden "2a" değerleri ve y-eksenini kestiği noktadan ise "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre doğru denklemi

$$Y = -1,4484X + 6,8719$$

$$2a = -1.45$$

$$K = 6.87$$

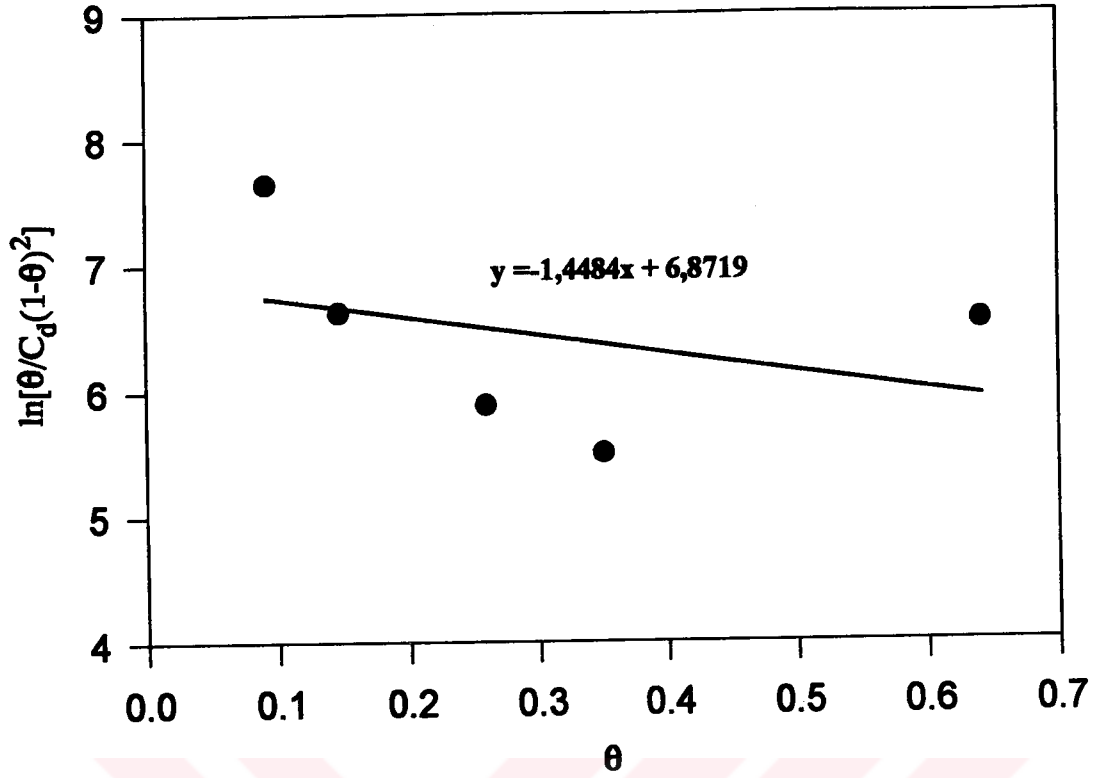
elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri elde edilmiştir.

$$6.87 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G^\circ_{\text{ads}} / 8.31441 \times 293)}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -14479 \text{ J/mol}$$

Tablo 6.55 Sepiyolit/Nikel Sisteminde Uyarlanmış Frumkin Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri (Deney sıc. 20° C).

Denge Kons. C_d mol/l	Ads. Yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ. Γ_{max} mol/m ²	$\theta =$ $\Gamma / \Gamma_{\text{max}}$	$\ln[\theta / C_d(1-\theta)^2]$
0.053×10^{-3}	0.12×10^{-6}	1.31×10^{-6}	0.092	7.65
0.27×10^{-3}	0.192×10^{-6}	"	0.147	6.62
1.31×10^{-3}	0.34×10^{-6}	"	0.260	5.89
3.4×10^{-3}	0.46×10^{-6}	"	0.351	5.50
7.16×10^{-3}	0.84×10^{-6}	"	0.641	6.54



Şekil 6.60 Nikelin adsorpsiyon verilerinin Uyarlanmış Frumkin modeline uyarlanması.

Langmuir Modeli

Sepiyolitin nikel ile adsorpsiyon deneyi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.13)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri $\ln C'$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 6.61'de, deneysel veriler ise Tablo 6.56'da verilmiştir. Bu eğrilerin y-eksenini kestiği noktadan "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre doğru denklemi

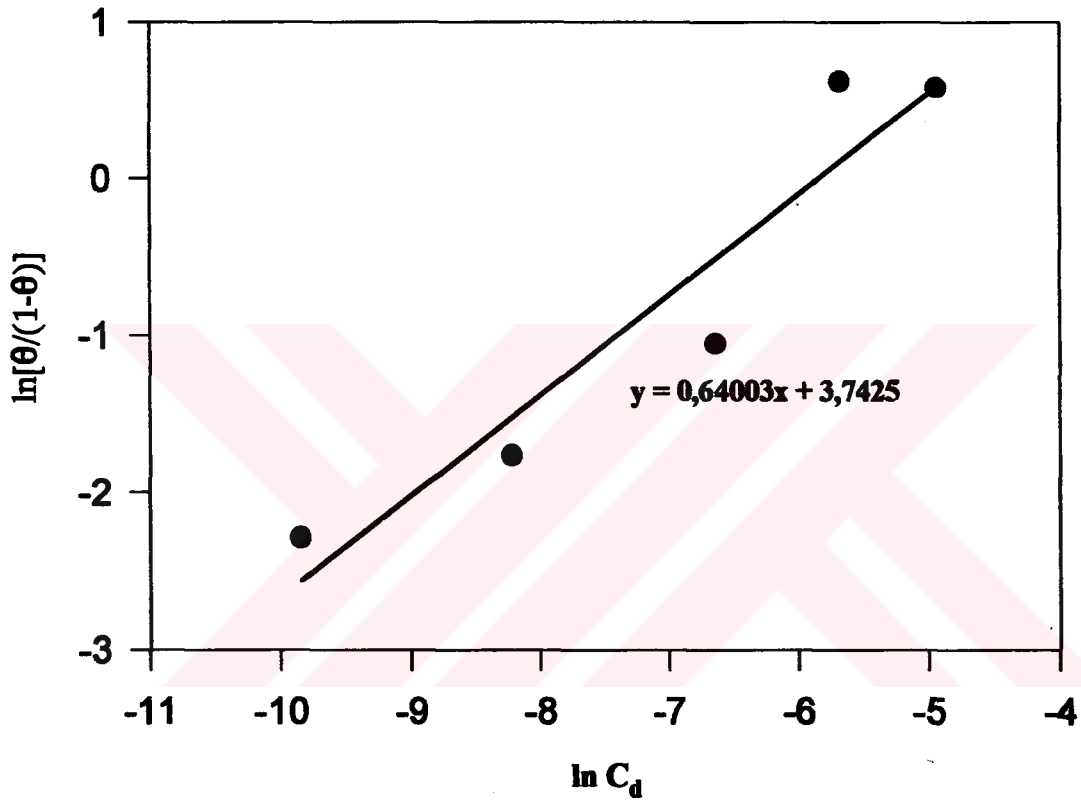
$$Y = 0,64003X + 3,7425$$

$$K = 3.74$$

elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri elde edilmiştir.

$$3.74 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} / 8.31441 \times 293)}$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -12998 \text{ J/mol}$$



Şekil 6.61 Nikelin adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyarlanması.

Tablo 6.56 Sepiyolit/Nikel Sisteminde Langmuir Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri (Deney sıcaklığı 20° C).

Denge Kons. C_d mol/l	Ads. Yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ. $\Gamma_{\max}$ mol/m ²	$\ln C_d$	$\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$	$\ln[\theta / (1-\theta)]$
0.053×10^{-3}	0.12×10^{-6}	1.31×10^{-6}	-9.85	0.092	-2.29
0.27×10^{-3}	0.192×10^{-6}	"	-8.22	0.147	-1.76
1.31×10^{-3}	0.34×10^{-6}	"	-6.64	0.260	-1.05
3.4×10^{-3}	0.46×10^{-6}	"	-5.68	0.351	0.62
7.16×10^{-3}	0.84×10^{-6}	"	-4.94	0.641	0.58

Flory-Huggins Modeli

Sepiyolit nikel ile adsorpsiyon deneyi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (6.15)'e uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri $\ln C$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 6.62'de, deneysel veriler ise Tablo 6.57'de verilmiştir. Bu eğrilerin y-eksenini kestiği noktadan "K" değerleri belirlenmiştir. Buna göre doğru denklemi

$$Y = 0,68616X + 4,2244$$

$$K = 4.22$$

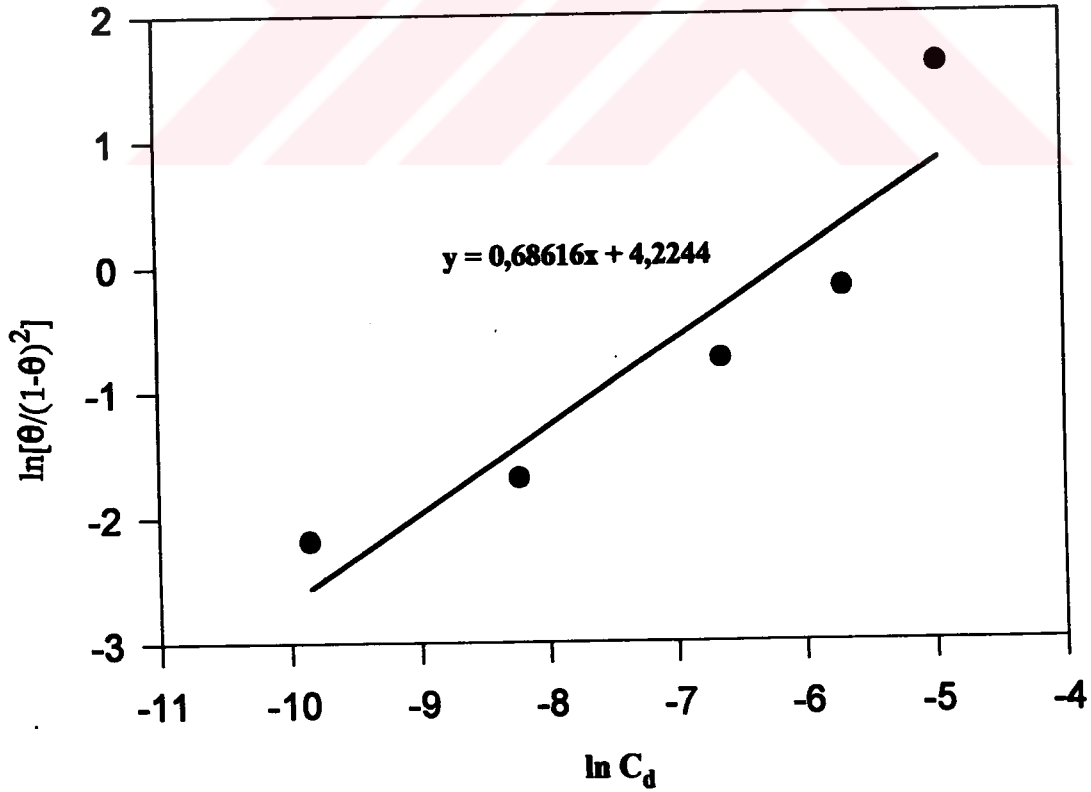
elde edilmiştir. "K" değerleri (6.10) numaralı denklemde yerine konulduğunda, $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ değerleri elde edilmiştir.

$$4.22 = \frac{1}{55.5} e^{(-\Delta G^\circ_{\text{ads}} / 8.31441 \times 293)}$$

$$\Delta G^\circ = -13292 \text{ J/mol}$$

Tablo 6.57 Sepiyolit/Nikel Sisteminde Flory-Huggins Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon Parametreleri (Deney sıcaklığı 20° C).

Denge Kons. C_d mol/l	Ads. Yoğ. Γ mol/m ²	Max.Ads.Yoğ. $\Gamma_{\max}$ mol/m ²	$\ln C_d$	$\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$	$\ln[\theta / (1-\theta)^2]$
0.053×10^{-3}	0.12×10^{-6}	1.31×10^{-6}	-9.85	0.092	-2.19
0.27×10^{-3}	0.192×10^{-6}	"	-8.22	0.147	-1.69
1.31×10^{-3}	0.34×10^{-6}	"	-6.64	0.260	-0.75
3.4×10^{-3}	0.46×10^{-6}	"	-5.68	0.351	-0.18
7.16×10^{-3}	0.84×10^{-6}	"	-4.94	0.641	1.60



Şekil 6.62 Nikelin adsorpsiyon verilerinin Flory-Huggins modeline uyarlanması.

Şekil 6.62 Nikelin adsorpsiyon verilerinin Flory-Huggins modeline uyarlanması.

Sepiyolit/nikel sisteminin değişik adsorpsiyon modellerine göre hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) ve yanıl etkileşim katsayısı (a) değeri Tablo 6.58'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 6.58 Sepiyolit/Nikel Sisteminde Değişik Modellere Göre Hesaplanmış Serbest Adsorpsiyon Enerjisi ve Yanıl Etkileşim Katsayısı Değerleri (Deney sıcaklığı 20°C).

FRUMKIN		UYARLANMIŞ FRUMKIN		LANGMUIR	FLORY- HUGGINS
ΔG°_{ads} (kJ/mol)	a	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	a	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
-14.52	-1.58	-14.48	-0.73	-13.00	-13.29

Tablodan da açıkça görüldüğü gibi, serbest adsorpsiyon enerjisi değeri açısından, modeller arasında pek fazla fark bulunmamaktadır. Bu durumda, sistemin her modele uyduğu söylenebilir. Genel adsorpsiyon dekleminde yer alan (formül 6.9) yanıl etkileşim katsayısının durumu incelendiğinde, katsayının negatif olması, genellikle metal iyonları arasında etkileşimin olduğunu ortaya koymaktadır. Nikel/sepiyolit adsorpsiyon sisteminde, nikel iyonlarının tamamı su dipollarıyla çevrili (hidrate) olduğundan, iyonlar arasındaki etkileşim çok az olmaktadır. Bu durumda nikelin yerleşim alanından giderek hesaplanan "n" değeri 1.90-1.97 arasında çıktığı ve iyonlar arasında çok daha az miktarda etkileşimin meydana geldiği düşünüldüğünde ($a = -0.73$) Ni^{+2} iyon adsorpsiyonunun Uyarlanmış Frumkin modeline uygun olduğu kabul edilmiştir. Modellere göre hesaplanan serbest enerji değişiminin (ΔG°_{ads}) negatif çıkması, sepiyolit yüzeyine nikel adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

6.4. Kobalt, Kurşun ve Nikelin Adsorpsiyon Mekanizması

Sepiyolit kullanılarak sulu çözeltilerdeki birçok kimyasalları arındırma prosesi literatürde incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda adsorpsiyon ile ilgili bilgi verilirken adsorpsiyon mekanizması hakkında adsorpsiyon reaktifine bağlı olarak farklı öneriler getirilmektedir. Ancak reaktifin iyonik veya polar gruplardan meydana gelmesi, sepiyolit ile yapılacak adsorpsiyonda ortak bir gerekliliktir.

Hermosin ve diğ. (1993), sepiyolit kullanarak polar karakterli organik madde olan monobutil kurşunun adsorpsiyon mekanizmasını katyon değiştirme olarak belirlemiştir.

Bir başka çalışmada (Sabah, 1998) ise, kuvaterner amin tuzlarının sepiyolit üzerindeki adsorpsiyon mekanizması, iyon değiştirme ve zincir-zincir etkileşimlerinden kaynaklanan hidrofobik bağ oluşumu ile açıklanmıştır.

Çözeltideki Pb^{+2} ve Hg^{+2} iyonlarının sepiyolit kullanılarak adsorplanmasını inceleyen diğer bir çalışmada (Aroğuz ve Arnel, 1992), adsorplanma mekanizmasının iyon değiştirme olduğu belirtilmiştir. Ancak bu konuda detaylı bilgi verilmemiştir.

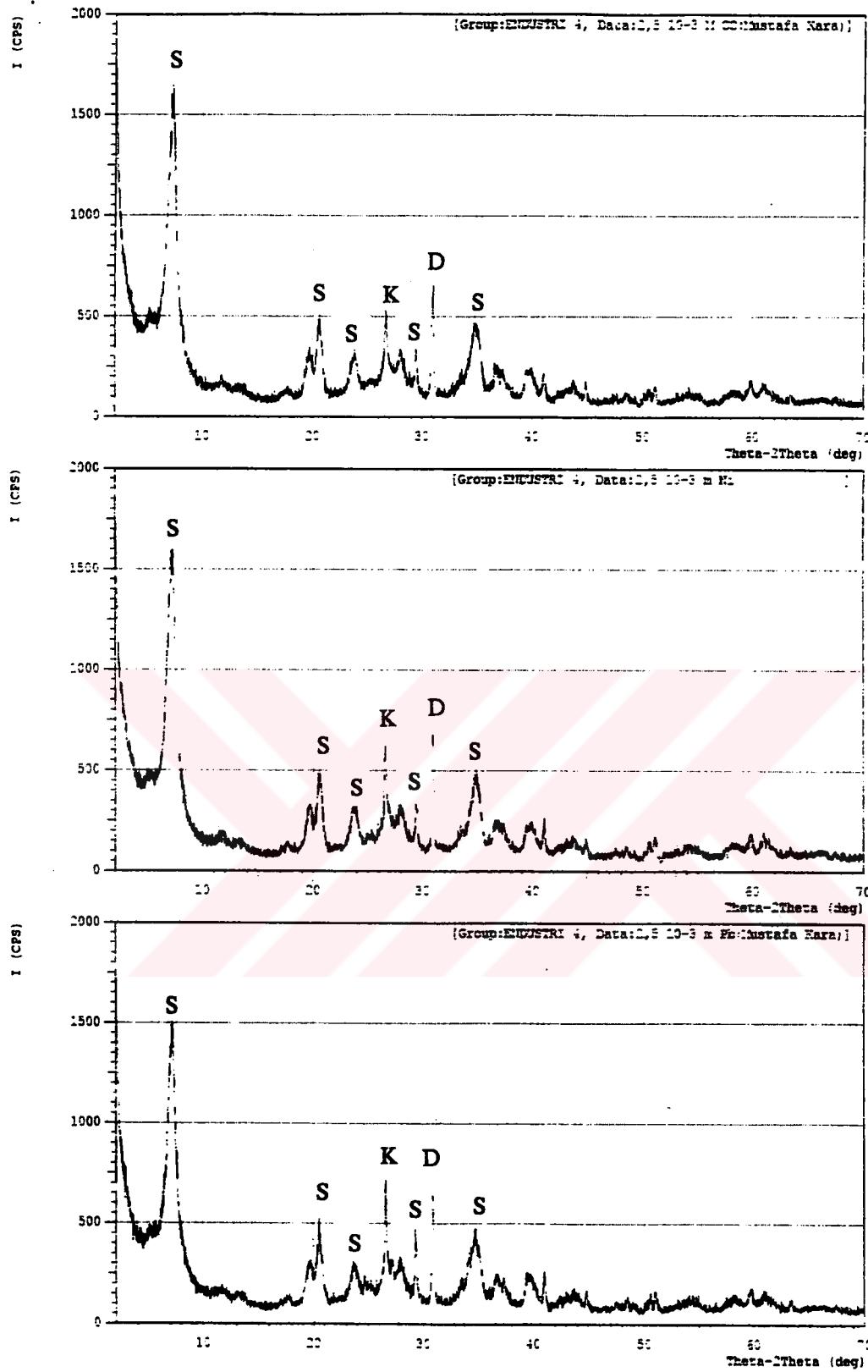
Caillere (1951)'nin sepiyolit'in fizikokimyasal özelliklerini verdiği çalışmada da, sepiyolit'in iyon değiştirme özelliğiyle ilgili bilgiye rastlanmaktadır. Bu çalışmada sepiyolit'in iyon değiştirme kapasitesinin iyonik çapa bağlı olmadığı belirtilmiştir. Buna bağlı olarak iyon değiştirebilen katyonların sepiyolit'in kanallarında kolaylıkla ulaşılacak durumda bulunduğunu ortaya koymaktadır.

Literatürde verilen bu bilgileri de gözönünde tutarak yapılan incelemede, ağır metal kirleticileri olan Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının sepiyolit tarafından adsorplanma mekanizması aydınlatılmıştır.

Önceki bölümlerde de açıklandığı gibi bir katı yüzeyinde oluşan adsorpsiyon; elektrostatik adsorpsiyon, disperse adsorpsiyon, iyon değişimiyle adsorpsiyon ve hidrojen bağı yoluyla etkileşim sonucu meydana gelmektedir.

Sepiyolitın söz konusu iyonları adsorplama mekanizmasını belirleyebilmek amacıyla iyonların adsorpsiyonu deneylerinde elde edilen veriler aşağıdaki gibi değerlendirilmiştir.

Termodinamik verilere göre, Co^{+2} iyonunun adsorpsiyon ısısının ($\Delta H^\circ_{\text{ads}}$) 40 kJ/mol'den az olması (Tablo 6.32) ve Co^{+2} , Pb^{+2} ile Ni^{+2} iyonlarının serbest adsorpsiyon enerjisinin ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) negatif çıkması ve her üç iyonunun sepiyolit yüzeyine veya kanal boşluklarına 5 dakika gibi çok kısa bir sürede % 99'un üzerindeki bir verimle adsorplanması (Şekil 6.13, 6.33, 6.48), iyonların sepiyolit yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir. Ayrıca sepiyolit ile bu iyonların adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu araştırmak amacıyla adsorpsiyon pülpleri santrifüj edilmiş ve ayrılan katı kısımların (sepiyolit) x-ışınları difraktogramı çizilerek (Şekil 6.63) orjinal sepiyolit ile mukayesesi yapılmıştır. Adsorpsiyon öncesi difraktogram (Şekil 5.1) ile adsorpsiyon sonrası difraktogramlar arasında hiç bir farkın olmaması, sepiyolit ile bu iyonlar arasında adsorpsiyon sonucu yeni bir kimyasal bileşiğin oluşmadığını göstermektedir. Bu da adsorpsiyonun fiziksel olduğunun ayrı bir göstergesidir.



Şekil 6.63 Kobalt (A), nikel (B) ve kurşun (C) iyonlarının sepiyolit tarafından adsorpsiyonu sonucunda katı kısmın (sepiyolit) x-ışını difraktogramı (S: Sepiyolit, D: Dolomit, K: Kalsit).

Şekil 6.63 Kobalt (A), nikel (B) ve kurşun (C) iyonlarının sepiyolit tarafından adsorpsiyonu sonucunda katı kısmın (sepiyolit) x-ışını difraktogramı (S: Sepiyolit, D: Dolomit, K: Kalsit).

Bilindiği gibi katyonların fiziksel adsorpsiyonu muhtemel olarak üç şekilde gerçekleşmektedir.

- Sepiyolit yapısındaki oktahedral tabakada yer alan ve değişebilir bir katyon olan Mg^{+2} iyonları ile çözeltide bulunan katyonların yer değiştirmesi (iyon değişimi ile adsorpsiyon)
- Çözeltide bulunan katyonların negatif yüzeylerde elektrostatik olarak adsorplanması (elektrostatik adsorpsiyon)
- Sepiyolit yapısında kenarda bulunan ve Mg^{+2} iyonlarıyla koordine olmuş bağlı su ve zeolitik su molekülleri ile hidrojen köprüleri kurmak (hidrojen bağı ile adsorpsiyon).

Bölüm 6.2’de verilen elektrokinetik ölçüm sonuçları, sepiyolit yüzey özelliklerini ve kolloidal davranışlarını belirlemekte olup, pH > 6.5 değerinde negatif yüklü dış yüzeylerinde elektrostatik olarak kobalt iyonu adsorplanabileceğini göstermektedir. 2.5×10^{-3} molar kobalt, kurşun ve nikel iyonları sırasıyla pH > 8.2, 5.32 ve 7.95’den sonra çökmektedir. Bu pH’larda ise, zeta potansiyeli sırasıyla $\zeta = -9$ mV, +4 mV ve -8 mV değerlerindedir. Nitekim pH’ya bağlı adsorpsiyon deneylerinde, pH’nın değişimi ile kobaltın adsorpsiyon yoğunluğunda belirgin bir değişiklik gözlenirken, kurşun ve nikeldeki bu değişiklik marjinal olmaktadır. Bu da sepiyolit/kobalt, kurşun ve nikel sistemlerinde elektrostatik kuvvetlerle oluşan adsorpsiyonun mümkün olduğunu göstermektedir.

Bir sorpsiyon sisteminde H^+ bağı ile adsorpsiyon için, sepiyolitın yapısında bulunan Mg^{+2} iyonlarıyla koordine olmuş bağıl ve zeolitik su molekülleri ile H^+ bağı verecek maddelerin bulunması gerekmektedir. Genelde bunlar dipol yapılı organik maddelerdir. Bu çalışmada ise, anorganik maddelerin (Co^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} tuzları) sorpsiyonu çalışılmış olduğundan H^+ bağı bir adsorpsiyonunun olmaması gerektiği kabul edilmiştir.

Fiziksel adsorpsiyonun son muhtemel türü olan iyon değıştirmeli adsorpsiyonun, ağır metal sorpsiyon mekanizmasına uygunluğunu belirlemek amacıyla, adsorbe edilen Co^{+2} , Pb^{+2} veya Ni^{+2} iyonları ile çözeltide bulunan Mg^{+2} iyonu değerleri arasındaki bağıntı araştırılmıştır. Bilindiği gibi iyon değıştirmeli adsorpsiyon mekanizmasında değıştirilebilen iyon ile değışebilen iyon arasında değirliliğine bağılı olarak stokiyometrik bir bağıntı söz konusudur. Buna göre aynı değirliliğe sahip iki iyon olan Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} ile Mg^{+2} 1/1 mol oranında yer değıştirmeleri gerekmektedir. 1 mol Co^{+2} (59 g), Pb^{+2} (207.2 g) veya Ni^{+2} (58.74 g) iyonu 1 mol Mg^{+2} (24 g) iyonunu değıştirebileceğinden, çözeltideki her açığa çıkan 1 g Mg^{+2} iyonuna karşılık 2.46 g Co^{+2} , 8.52 g Pb^{+2} veya 2.42 g Ni^{+2} iyonu sepiyolit yüzeyinde adsorplanması gerekmektedir.

Kobalt adsorpsiyon izotermi deneylerinde her iki iyonun da (Co^{+2} ve Mg^{+2}) çökmediği bir pH aralığında ve üç farklı sıcaklıklarda yapılmış (Tablo 6.15, 6.16, 6.17 ve Şekil 6.16, 6.18, 6.19) Co^{+2} iyon adsorpsiyonundaki artış, sistemde devamlı ölçülen Mg^{+2} iyonunun denge konsantrasyonunda da tesbit edilmiştir. Bu iki konsantrasyon değerleri arasındaki oran, teorik olarak hesaplanan orana (2.46) yakın olması, Mg^{+2} iyonunun Co^{+2} iyonu ile yer değıştirdiğine işaret etmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda gözlenen davranışlardaki sapmalar ise çözeltideki iyonların daha zor hareket edebilmesine bağlanmaktadır.

Adsorpsiyon ortamının asidik ve alkali durumuna göre sepiyolitın kobalt adsorpsiyonunun veren pH'ya bağılı adsorpsiyon deneyinde de söz konusu

oranın varlığı belirlenmiştir (Tablo 6.18, 6.19 ve Şekil 6.20, 6.22). $\text{pH} < 7$ değerlerinde yapılan tüm deneylerde adsorpsiyon sonrası açığa çıkan Mg^{+2} iyon konsantrasyonu söz konusu oranda beklenen değerin çok üstünde olduğu tesbit edilmiştir. Buradan da anlaşıldığı gibi düşük pH'larda, pH'yı düşürmek için kullanılan asidin H^+ iyonu ile Mg^{+2} iyonları arasında iyon değişimesinin gerçekleşmesinden dolayı, çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonları ile sorplanan Co^{+2} iyonları arasındaki söz konusu oran mevcut olup görülememektedir. $\text{pH} = 7 - 8.2$ arasındaki değerlerde H^+ iyon etkisi olmamakta ve her iki iyon (Mg^{+2} , Co^{+2}) çökmediğinden söz konusu oranı tesbit etmek mümkün olmuştur. $\text{pH} = 8.2 - 10.85$ arasında ise çözeltideki Co^{+2} iyonunun kompleks bileşikler halinde çökerek gittikçe azalmasına rağmen, adsorbe edilen Co^{+2} ile $\text{pH} = 10.85$ değerine kadar çökmeyen Mg^{+2} iyonu arasındaki bu oran gözlenebilmektedir. $\text{pH} > 10.85$ 'den sonra ise her iki iyonda meydana gelen çökmelerden dolayı, söz konusu oranla ilgili sağlıklı bir tesbit yapmak mümkün olamamaktadır. Nitekim pH'ya göre sepiyolit/saf su sistemindeki Mg^{+2} iyon konsantrasyon değişiminin izlenmesi de (Tablo 6.20, Şekil 6.22) yukarıdaki tesbitleri doğrulamaktadır.

Kobalt iyonunun sepiyolit üzerindeki sorpsiyon mekanizmasının iyon değiştirme prosesi ile oluştuğu, granül sepiyolit ve aktive edilmiş sepiyolit ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde de gözlenmiştir (Tablo 6.23, 6.24, Şekil 6.26, 6.27). Her iki iyonun da çökmediği pH aralığında yapılan bu deneylerde, adsorplanan Co^{+2} iyonu ile çözeltiye geçen Mg^{+2} iyon konsantrasyonları arasındaki oran yaklaşık 2.46 olup, sistemde gerçekleşen sorpsiyonun, iyon değiştirme mekanizmasına göre meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

Sepiyolit/kurşun deney grubunda, her iki iyonun da (Pb^{+2} ve Mg^{+2}) çökmediği bir pH'da yapılan kıvam süresinin tayini deneyinde (Tablo 6.33 ve Şekil 6.34) adsorplanan Pb^{+2} iyon miktarına karşılık çözeltiye sabit bir oranda Mg^{+2} iyonunun geçtiği tesbit edilmiştir. Bu iki konsantrasyon değerleri arasındaki

oran, teorik olarak hesaplanan orana (8.52) yakın olması, Mg^{+2} iyonunun Pb^{+2} iyonu ile yer değiştirdiğine işaret etmektedir.

Kurşun iyonunun çöktüğü ve Mg^{+2} iyonunun çökmediği doğal pH aralığında ise (sistemde pH ayarlaması yapılmamıştır) gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi deneyinde (Tablo 6.34, Şekil 6.37), sistemde bulunan Pb^{+2} iyonu gözönünde bulundurularak esas adsorplanan Pb^{+2} iyonu ile sisteme geçen Mg^{+2} iyonunun davranışları incelenmiştir. Abstraksiyon olarak tanımlanan kısımdan çöken kısmın çıkartılmasıyla belirlenebilen (bakınız Bölüm 3.1) Pb^{+2} iyonunun gerçek adsorpsiyon değeri ile bu adsorpsiyon esnasında açığa çıkan Mg^{+2} iyon miktarı arasındaki oran, Pb^{+2} iyonunun Mg^{+2} iyonu yerine geçtiğini işaret etmektedir.

Söz konusu oran pH'nın değişimine göre yapılan kurşun adsorpsiyon deneyinde de gözlenmiştir (Tablo 6.35, Şekil 6.40). Deneyin yapıldığı Pb^{+2} iyon konsantrasyonunda kurşunun çökme pH'sı olan 5.32 değerinden daha küçük pH'lardaki deneylerde adsorpsiyon sonrası ölçülen Mg^{+2} iyon denge konsantrasyonu, kobalt deneyinde de olduğu gibi, yukarıda sözü edilen orandan farklı olarak tesbit edilmiştir. pH'nın düşürülmesi için kullanılan H^{+} iyonunun Mg^{+2} iyonlarını çok daha hızlı ve daha fazla değiştirmesinden dolayı, sistemde mevcut olan Pb^{+2} iyonu/ Mg^{+2} iyonu oranı gözlenememektedir. H^{+} iyonunun etkisi pH = 5.8'de yapılan deneyde de kendisini göstermektedir. Daha sonraki üç farklı pH deneylerinde (pH = 6.30, 6.85 ve 8.09) yapılan adsorpsiyonda abstraksiyon - çökme farkından hesaplanarak bulunan gerçek adsorplanan Pb^{+2} iyon miktarı ile çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonları arasında söz konusu 8.52 olarak belirlenen oranı tesbit etmek mümkün olmuştur. pH > 8.09'dan sonraki deneylerde ise, Pb^{+2} iyonunun tamamen sistemden çökerek ayrıldığı ve adsorpsiyondan söz edilemeyeceği tesbit edilmiştir. Mg^{+2} iyonlarının çökme pH'sı olan 10.42'den sonra gözlenen Mg^{+2} iyon konsantrasyonu düşüşü (Tablo 6.36 ve Şekil 6.40), pH'ya göre sepiyolit + saf su sistemindeki Mg^{+2} iyon

konsantrasyonu değişiminden de izlenmekte ve Mg^{+2} iyonunun çöktüğünü göstermektedir.

Sepiyolit/nikel sorpsiyonunun kıvam süresini belirleme deneyinde, hem Ni^{+2} iyonunun hem de Mg^{+2} iyonunun çökmediği bir pH aralığı seçilmiş olup (Tablo 6.46, Şekil 6.49), adsorplanan Ni^{+2} iyon miktarına karşılık çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonunun arasındaki bağlantı izlenmiştir. Bu iki konsantrasyon değerleri arasındaki oran, teorik olarak hesaplanan orana (2.42) yakın olduğu tesbit edilmiştir.

İyon değiştirme mekanizmasının varlığına işaret eden bu oranı, adsorpsiyon izotermi belirleme deneyinde de görmek mümkündür (Tablo 6.47 ve Şekil 6.52). Ni^{+2} iyonunun farklı konsantrasyonlarına bağlı olarak yapılan bu deneyde ağığa çıkan Mg^{+2} iyonlarının çökmemesine karşın, $pH > 7.65$ değerlerinden sonra Ni^{+2} iyonu abstraksiyon (adsorpsiyon + çökme) davranışı göstermektedir. Abstraksiyon değerinden çökelen Ni^{+2} iyon miktarının çıkartılmasıyla hesaplanan Ni^{+2} iyonunun gerçek adsorpsiyon değeri ile ağığa çıkan Mg^{+2} iyon konsantrasyon değeri arasındaki oran, teorik olarak hesaplanan orana çok yakın olduğu tesbit edilmiştir.

Sepiyolit/nikel adsorpsiyonunun pH'ya bağlı olarak yapıldığı deneyde de söz konusu oran incelenmiştir (Tablo 6.48 ve Şekil 6.55). Tüm asidik pH'larda yapılan deneylerde Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun çok yüksek olduğu tesbit edilmiştir. Bunu da asidik pH'lardaki mevcut olan H^{+} iyonu ile Mg^{+2} iyonları arasında gerçekteşen iyon değiştirmenin sağladığını söylemek mümkündür. Dolayısıyla yukarıdaki deneylerde tesbit edilebilen bu teorik oran, asidik pH'larda yapılan deneylerde görülememektedir. $pH = 7.0 - 7.95$ arasında Ni^{+2} iyonlarının çökmemesi ve H^{+} iyonunun iyon değiştirmeye etkisi olmamasından dolayı, bu pH aralığında yapılan adsorpsiyon deney sonuçlarında söz konusu oran tesbit edilebilmiştir. Bu oran Mg^{+2} iyonunun çökme pH'sı olan 10.24'e kadar bir kısım Ni^{+2} iyonunun çökmesine rağmen gözlenmektedir. Mg^{+2}

iyonlarının çökme pH'sı olan 10.24'den sonra gözlenen Mg^{+2} iyon konsantrasyonu düşüşü (Tablo 6.49 ve Şekil 6.55), pH'ya göre sepiyolit + saf su sistemindeki Mg^{+2} iyon konsantrasyonu değişiminden de izlenmektedir.

Nagy ve Bradley (1955)'e göre, sepiyolitın genel olarak çözeltideki metal iyonlarını adsorbe etme özelliğinin mekanizması şu şekilde izah edilmektedir. Sepiyolitın metal iyonları içeren çözeltiyle muamelesi sonucunda, sepiyolitın kristal yapısındaki oktehdral tabakalarda bulunan Mg^{+2} katyonlarının bir kısmı metal iyonları ile yer değiştirmektedir. Bu özelliğinden dolayı, sepiyolitın katalitik uygulamalarda kullanım alanının bir kat daha arttığı belirtilmektedir. Çünkü Mg^{+2} iyonunun katalitik açıdan önem arzeden Ni^{+2} , Pt^{+2} , Pd^n_m , Zn^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ba^{+2} gibi iyonlar ile yer değiştirebileceği düşünülmektedir. Aynı mekanizma Altın ve diğ., (1996)'nin yapmış olduğu çalışmada da ortaya koyulmuştur.

Sepiyolit/metal iyonları sisteminde gerçekleşen adsorpsiyonun, yalnız termodinamik verilerden hareketle, iyon değiştirme mekanizmalı olduğu yukarıda belirtilen literatür bilgilerinden anlaşılmaktadır. Sepiyolit literatürüne ilave edilen bu çalışmada, üç ağır metal (Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2}) iyonu kullanılmış ve adsorpsiyon sonucunda açığa çıkan Mg^{+2} iyonu ile sorplanan metal iyonları arasındaki bire bir ilişki incelenmiştir. Metal iyonu ile Mg^{+2} iyonu arasındaki bu ilişkinin mol bazında eşdeğer olduğu tesbit edilmiş ve bu sebepten dolayı adsorpsiyon mekanizmasının esas olarak iyon değiştirme mekanizması tarafından idare edildiği anlaşılmıştır.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1. Sepiyolit-paligorskite grubuna ait bir kil minerali olan sepiyolit, katalitik, reolojik ve adsorptif özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır. Bu çalışmada da, sepiyolitın atık sulardaki ağır metal iyonlarını (kobalt, kurşun ve nikel) adsorplayabilme özelliği araştırılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda adsorpsiyon izotermi ve pH-pC eğrileri çizilerek, sepiyolitın ağır metal iyonlarını tutabilme davranışı belirlenmiştir. Eldeki veriler çerçevesinde bu iyonların sepiyolit tarafından adsorplanabilme eğilimleri ortaya konmuştur.

2. Bir adsorpsiyon parametresi olan katı konsantrasyonu, sepiyolit/kobalt deney sisteminde 0.05 (0.5 gr sepiyolit/10 ml çözelti) olarak tesbit edilmiş ve diğer iki adsorbat reaktiflerle yapılan deneylerde de bu değer kullanılmıştır. Normal şartlarda, tanelerin elektriksel çift tabakaları örtüşene kadar, katı konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun da artması beklenmektedir. Ancak sepiyolit/kobalt sisteminde, nispi olarak çok düşük katı konsantrasyonlarında bile ilave edilen 1×10^{-3} M kobalt iyonunun % 99'u tüketilmektedir. Bu yüzden artan katı konsantrasyonları, ilk konsantrasyon aynı kalmak şartı ile, adsorpsiyon yoğunluğunu değiştirmemektedir.

3. Her üç metal iyonunun sepiyolit tarafından adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli olan optimum kıvamlandırma süresi 2 saat olarak tesbit edilmiştir. Şekil 6.13, 6.33, 6.48 ve Tablo 6.14, 6.33, 6.46'da da görüldüğü gibi, sepiyolit yüzeyindeki birim alana adsorplanan metal iyonu miktarı, ilk 5-10 dakika içinde % 99'luk bir verimle maksimuma ulaşmaktadır. Buna rağmen, pH, konsantrasyon gibi deneyler esnasında oluşabilecek değişimler dikkate alınarak, optimum kıvam süresi 2 saat olarak seçilmiştir.

4. Her üç metal iyonu ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde, 68 m²/g'lık bir özgül yüzey alanına sahip sepiyolit tarafından adsorplanan kobalt, kurşun ve nikel iyonunun maksimum miktarı ($\Gamma_{\max}$) sırasıyla 1.17 x 10⁻⁶ mol/m², 2.7 x 10⁻⁶ mol/m² ve 1.31 x 10⁻⁶ mol/m² olduğu tesbit edilmiş ve izoterm eğrisinin bir plato oluşturduğu bu noktada çözeltinin denge konsantrasyonunun (C_d) sırasıyla 6 x 10⁻³ mol/l, 15.64 x 10⁻³ mol/l ve 20.55 x 10⁻³ mol/l olduğu bulunmuştur.

5. pH'ya bağlı olarak yapılan kobalt adsorpsiyon deneyi sonucunda, pH < 4 değerlerinde adsorpsiyonun çok yavaş olduğu, pH = 4-8 arasında ise hızlı bir şekilde adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir. Şekil 6.20'den de anlaşılacağı gibi, pH = 8.2 değerine kadar kobalt iyonunun tamamı sepiyolit tarafından adsorbe edilmiş, bu değerden sonra adsorpsiyon azalarak, Şekil 6.17'de görüldüğü gibi, plato oluşturmaya başlamıştır. Başka bir deyişle, pH = 8.2'den sonra çözelti içinde serbest Co⁺² iyonları azalarak Co(OH)⁺ kompleks bileşiği oluşmaya başlamıştır. pH değeri arttıkça çözelti içinde sırasıyla Co(OH)⁺, Co(OH)_{2aq} ve Co(OH)₃⁻ kompleks bileşikler oluşmakta, bununla birlikte adsorpsiyon azalarak sıfıra inmektedir, yani adsorpsiyon izotermine plato oluşmaktadır. Bu sebeple pH = 8.2'den daha büyük değerler için Şekil 6.20'de verilen eğri, abstraksiyon ve adsorpsiyon olarak iki kısma ayrılmıştır (Şekil 6.21).

Tablo 6.18'de de görüldüğü gibi, pH'nın artışına paralel olarak çözeltiye geçen Mg⁺² iyonlarında azalma görülmektedir (Şekil 6.22). pH'yı düşürmek için kullanılan asitten gelen H⁺ ile, sepiyolit in oktehdral tabakasındaki Mg⁺² iyonları arasında hızlı bir şekilde yer değiştirme olmasından dolayı, düşük pH değerlerinde çözeltiye geçen Mg⁺² iyonları daha fazla olmaktadır. Aynı şekilde yüksek pH değerlerinde ise, ortamdaki OH⁻ iyonları ile hidroliz reaksiyonuna girerek çökmekte ve Mg⁺² iyonlarıyla yer değiştirme çok daha az olmaktadır. Sonuç olarak, adsorbe edilen Co⁺² iyonu ile çözeltiye geçen Mg⁺² iyonu

miktarı arasında bir korelasyon olduğu görülmektedir. Buradan hareketle, sepiyolit/kobalt adsorpsiyon mekanizmasının esas olarak iyon değişirme mekanizması tarafından idare edildiği anlaşılmaktadır.

6. Asit ve ısıt işleme yüzey alanı artırılmış sepiyolit kullanılarak yapılan kobalt adsorpsiyon deneyi sonucunda, yüzey alanının artışına bağlı bir sorpsiyon olayının olmadığı tesbit edilmiştir. Bu nedenle de kurşun ve nikel iyonlarının sorpsiyonunda aktive edilmemiş doğal sepiyolit kullanılmıştır.

7. Sepiyolit/kurşun sistemindeki pH'ya bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde, düşük pH'larda kurşun adsorpsiyonu artmakta ve $\text{pH} = 5.32$ değerinden sonra kurşun iyonu hidrolize olarak kompleks bileşikler şeklinde çökmeye başlamasından dolayı adsorpsiyon azalarak plato oluşturmaktadır (Tablo 6.35 ve Şekil 6.38). Kobalt adsorpsiyonunda da tesbit edildiği gibi, kurşun iyonunun adsorpsiyonuna paralel olarak sistemde açığa çıkan Mg^{+2} iyonlarının miktarında azalma veya artış gözlenmiş olup, sorpsiyonun iyon mekanizması ile gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

8. Sepiyolit/nikel sisteminde de pH'ya bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde $\text{pH} = 7.95$ 'e kadar adsorpsiyon artmakta ve bu değerden sonra nikel kompleks bileşikleri oluşarak plato meydana gelmektedir. Sistemdeki nikel iyonunun değişimine paralel olarak değiştiği belirlenen Mg^{+2} iyonunun, kobalt ve kurşun/sepiyolit sistemlerinde olduğu gibi, sorpsiyon mekanizmasının esas olarak iyon değişirme mekanizması olduğunu göstermektedir.

9. Fizikokimyasal model yaklaşımında kullanılan dört ayrı modelde, genel adsorpsiyon denkleminde hareketle yapılan hesaplamalar sonucunda; serbest adsorpsiyon enerjisi ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) değerlerinin kobalt, kurşun ve nikel iyonları için sırasıyla ortalama -14.87 kJ/mol, -14.40 kJ/mol ve -13.82 kJ/mol düzeyinde gerçekleştiği bulunmuştur (Tablo 6.30, 6.45 ve 6.58). Adsorpsiyon entalpisi

(ΔH°_{ads}) değerinin ise, 40 kJ/mol'dan düşük düzeylerde gerçekleşmesi, her üç metal sorpsiyonun da sepiyolit tarafından fiziksel olarak adsorplandığının bir kanıtı olamaktadır. Sistemin entropi değerinin ($-T\Delta S^{\circ}_{ads}$) serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) değerinden büyük çıkması (Tablo 6.32), adsorplanma mekanizmasının entropi güdümlü olduğunu ortaya koymaktadır.

10. Kobalt, kurşun ve nikelin sepiyolit üzerine adsorpsiyonu birlikte değerlendirildiğinde, sepiyolitteki Mg^{+2} iyonunun Co^{+2} , Pb^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda, adsorpsiyon verimlilik sırasının

$$Pb^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2}$$

olduğu bulunmuştur. Blanchard ve diğ. (1984) zeolit için ve Netzer ve Hughes (1984) aktif karbon için yapmış olduğu çalışmada da aynı sonuç elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akın, Y., Çelenli, A., Suner, F., Çelik, M.S., 1995. Electrokinetic Behavior of Montmorillonite and its Implication in Commercial Applications, *Mineral Chemistry* 95, İstanbul, 19-26.
- Al-Haj Ali, A., El-Bishtawi, R., 1997, Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **69**, 27-34.
- Altın, O., Özbelge, H. Ö., Doğu, T., 1996, Ağır Metal İyonlarının Toprakta İyon Değişimi, *UKMK - 2 Bildiri Kitabı*, (editörler: S. Türkay, Ş.B. Tantekin-Ersolmaz, M.F. Yardım), İTÜ, İstanbul, 9-13 Eylül, s. 1258-1265.
- Alvarez, A., 1984, Sepiolite: Properties and Uses, [*Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses* (Singer, A. ve Galan, E. editör) içinde], Tolsa SA, Madrid, Spain.
- Apak, R., Tütem, E., Hugül, M., Kar, F., 1991, Suların Arıtılması: I. Ağır Metallerin Metalürjik Katı Atıklarla Tutulması. II. Klorlu Hidrokarbonların Hidrojen Peroksit ile Fotooksidasyonu, Proje No: KTÇAG-7, s 22-23.
- Arık, H., Kadir, S., Sarıtaş, S., 1996, Kahverengi Sepiyolitın Sıcaklığa Bağlı Olarak Dönüşümlerinin ve Refrakterlik Özelliklerinin Araştırılması, TÜBİTAK-DOĞA, Türk Mühendislik ve Çevre Bilimleri Dergisi, Cilt 20, sayı 14, s 233-244.
- Aroğuz, A.Z., Arınel, N., 1992, Pb(II) ve Hg(II)'nin Sepiyolit Üzerinde Adsorpsiyon Yöntemiyle Sulu Çözeltilerden Tutulması, *Kimya* 92, VIII: Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Cilt 3, 7-11 Eylül, s 207-211.
- Auboiroux, M., Baillif, P., Touray, J.C., Bergaya, F., 1996, Fixation of Zn^{2+} and Pb^{2+} by a Ca-montmorillonite in Brines and Dilute Solutions: Preliminary Results, *Applied Clay Science*, 11, pp 117-126.

- Bangash, M.A., Hanif, J., Khan, M.A., 1992, Sorption Behavior of Cobalt on Illitic Soil, *Waste Management*, 12, pp 29-38.**
- Barnum, D.W., 1982, Hydrolysis of cations. Formation constant and standard free energies of formation of hydroxy complexes, *Inorganic Chemistry*, 22, pp 2297-2305.**
- Barrer, R.M., Mackenzie, N., Macleud, D.M., 1954, Sorption by Attapulgit: Part II. Selectivity Shown by Attapulgit, Sepiolite and Montmorillonite for n-paraffins., *Journal of Physical Chemistry*, 58, pp. 568-572.**
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı: 2735, Kimya Fakültesi No: 42, İstanbul, sayfa 787-817.**
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984, Removal of Heavy Metals from Waters by means of Natural Zeolites, *Water Research*, 18, No. 12, pp 1501-1507.**
- Brauner, K., Preisinger, A., 1956, Struktur und Entstehung des Sepioliths, *Tschermaks Miner. Petrog. Mitt.*, 6, pp 120-140.**
- Brindley, G.W., Pedro, G., 1972, Report of the AIPEA Nomenclature Committee, *AIPEA Newsletter*, 4, pp 3-4.**
- Caillere, S., 1951, Sepiolite, [X-ray Identification and Structures of Clay Minerals (editör: G.W. Brindley) içinde], Mineral Society, London, pp 224-233.**
- Caillere, S., Henin, S., 1957, The Sepiolite and Palygorskite Minerals, {The Differential Thermal Investigation of Clays (editör: R.C.Mackenzie) içinde} Mineral Society, London, pp 231-247.**
- Cichos, C., Eidner, D., 1989, Zu Fragen der Optimierung von Sammlerregimen bei der Flotation, Freiberg Forschungshefte: A; 790, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, pp 101-114.**
- Çelik, M.S., Yoon, R.H., 1991, Adsorption of Poly(oxyethylene)nonylphenol Homologues on a Low-Ash Coal, *Langmuir*, 7, pp 1770-1774.**
- Çetişli, H., Gedikbey, T., 1990, Dissolution Kinetics of Sepiolite from Eskişehir (Turkey) in Hydrochloric and Nitric Acids, *Clay Minerals*, 25, pp 207-215.**

- Çınar, M.**, 1998, Anyonik Reaktiflerin Sepiyolit Tarafından Adsorplanma Mekanizması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çorapçıoğlu, M.O., Huang, C.P.**, 1987, The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon, *Water Research*, **21**, No. 9, pp 1031-1044.
- Dandy, A.J., Nadiye-Tabbiruka, M.S.**, 1975, The Effect of Heating in Vacuo on the Microporosity of Sepiolite, *Clays and Clay Minerals*, **23**, 428-430.
- Daza, L., Mendioruz, S., Pajares, J.A.**, 1991, Mercury Adsorption by Sulfurized Fibrous Silicates, *Clay and Clay Minerals*, **39**, No. 1, pp 14-21.
- Demirci, Ş., Erdoğan, B., Akay, M.Y.**, 1995, Bentonit ve Sepiyolitin Şeker Çözeltileri ile Etkileşimi, *VII. Ulusal Kil Sempozyumu*, Ankara, 27-30 Eylül.
- Erdik, E., Sarıkaya, Y.**, 1984, *Temel Üniversite Kimyası*, Cilt I, Hacettepe Taş Kitapçılık Ltd., Şti., Ankara.
- Erendil, M., Kosaka, M.**, 1993, Utilization of Sepiolitic and Mg-Bearing Clays in Turkey, *MTA-GIRIN Ortak Araştırma Raporu*, (Japonya-GIRIN), MTA Kütüphanesi, Ankara, Türkiye.
- Erkut, H., Tüzün, Ş.**, 1984, Kolloid Kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı: 3262, Mühendislik Fakültesi No: 66, Sayfa 23-37, Güray Matbaası, İstanbul.
- Fersman, A.E.**, 1913, Research on Magnesium Silicates, *Zap. Imp. Akad. Nauk*, **32**, pp 321-430.
- Fuerstenau, M.C., Palmer, B.R.**, 1979, Anionic Flotation of Oxides and Silicates Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol. 1, pp 148-196, AIEM, New York, Editor: M.C. Fuerstenau.
- Gannon, C., Arnac, M., Brindle, JR.**, 1992, Sorption Interactions Between Trace Metals (Cd and Ni) and Phenolic Substances on Suspended Clay Minerals, *Water Research*, **26**, No. 8, pp 1067-1072.

- Gomez-Serrano, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla, A., Valenzuela-Calahorro, C.,** 1998, Adsorption of Mercury, Cadmium and Lead from Aqueous Solution on Heat-treated and Sulphurized Activated Carbon, *Water Research*, **32**, No. 1, pp 1-4.
- Graham, D.,** 1959, Adsorption Equilibria, Adsorption, Ion Exchange and Dialysis, *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, No: 24, Vol. 55, pp 17-23.
- Green-Pedersen, H., Jensen, B.T., Pind, N.,** 1997, Nickel Adsorption on MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Montmorillonite, Humic Acid and Calcite: A Comparative Study, *Environmental Technology*, **18**, pp 807-815.
- Gutierrez, M., Fuentes, H.R.,** 1993, A Langmuir Isotherm-based Prediction of Competitive Sorption of Sr, Cs, and Co in Ca-montmorillonite, *Waste Management*, **13**, pp 327-332.
- Gümüş, A., Bakşi, G., Taner, M.S., Ölmez, Ş.,** 1992, Uranyumun Seyreltik Sulu Çözeltilerden Doğal Zeolite Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *8. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu*, *Kimya* 92, Vol.3,s.79-83.
- Günay, E., Bodur, H., Baykara, T.,** 1995, Kolloidal Tanelerin Elektroforetik Mobilite ve Zeta Potansiyel Değerlerinin Lazer Tekniği İle Belirlenmesi, *8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, Vol II, İstanbul, 6-9 Haziran, pp 1279-1284.
- Hawash, S., Farah, J.Y., El-Geundi, M.S.,** 1992, Investigation of Nickel Ion Removal by Means of Activated Clay, *Adsorption Science and Technology*, **9**, No. 4.
- Helios-Rybicka, E.,** 1985, Sorption of Ni, Zn and Cd on Sepiolite, *Clay Minerals*, **20**, pp 525-527.
- Handbook of Chemistry and Physics**, 1967-1968, 48th edition, The Chemical Rubber Co.
- Hernandez, L.G., Rueda, L.I., Diaz, A.R., Anton, C.C.,** 1986, Preparation of Amorphous Silica by Acid Dissolution of Sepiolite: Kinetic and Textural Study, *Journal of Colloid and Interface Science*, **109**, No. 1, pp 150-160.
- Hermosin, M.C., Martin, P., Cornejo, J.,** 1993, Adsorption Mechanisms of Monobutyltin in Clay Minerals, *Environmental Science and Technology*, **27**, pp 2606-2611.

- Heschel, W., Klose, E., Krzack, S., 1993, Eigenschaften, Anwendungsbereich und Herstellungsmöglichkeiten von Kohlenstoffadsorbentien, Freiburger Forschungshefte: A; 811, 1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 9-21.
- Hibino, T., Tsunashima, A., Yamazaki, A., Otsuka, R., 1995, Model Calculation of Sepiolite Surface Areas, *Clay and Clay Minerals*, 43, No. 4, pp 391-396.
- Huang, C.P., Blankenship, D.W., 1994, The Removal of Mercury (II) from Diluted Aqueous Solution by Activated Carbon, *Water Research*, 18, No. 1, pp 37-46.
- Hunter, R.J., 1981, Zeta Potential in Colloid Science, Academic Press, London.
- Inukai, K., Miyawaki, S., Tomura, S., Shimosaka, K., İrkeç, T., 1994, Purification of Turkish Sepiolite through Hydrochloric Acid Treatment, *Applied Clay Science*, 9, pp 11-29.
- İnel, O., 1995, Katalizör Yatağı Olarak Kullanılan Bazı Gözenekli Maddelerin Çözeltili Adsorpsiyonu Yöntemi İle Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi, *A.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt II, sayı 2, Eskişehir, s. 125-135.
- İrkeç, A.T., 1992, Kıbrısçık (Bolu) Sepiyolit Oluşumlarının Mineralojik-Kimyasal Özellikleri ve Kökenine Yaklaşım, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniv., Jeoloji Müh., Anabilim Dalı, Ankara.
- İrkeç, A.T., Gençoğlu, H., 1996, Lületaş, Tabakalı Sepiyolit, Attapulgit (Paligorskit), DPT Yayın No: 2421 - ÖİK: 480, Diğer Endüstri Mineralleri, Cilt 1.
- James, R.O., Healy, T.W., 1972, Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface, I. Co(II) Adsorption on SiO₂ and TiO₂ as Model Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 40, No 1.
- Jimenez-Lopez, A., Lopez-Gonzalez, J. de D., Ramirez-Saenz, A., Rodriguez-Reinoso, F., Valenzuela-Calahorra, C., Zurita-Herrera, L., 1978, Evaluation of Surface Area in a Sepiolite as a Function of Acid and Heat Treatments, *Clay Minerals*, 13, p 375.
- Johnway, B.E., 1981, Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics, Elsevier.

- Jones, B.F., Galan, E., 1988, Sepiolite and Palygorskite, [Hydrous Phyllosilicates (editör: S.W. Bailey) içinde], Reviews in Mineralogy, Mineralogical Soc. America, Michigan, Vol. 19.**
- Kadir, S., 1995, Koyunağılı (Mihalıççık-Eskişehir) Günaybatısının Jeolojisi ve Killerin Mineralojik, Jeokimyasal ve Kökensei İncelenmesi, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.**
- Kara, M., Günay, E., Sevinçtav-Tarar, S., 1995, İleri Seramikler Projesi, Sepiyolitlerin Değerlendirilmesi Alt Projesi Teknik Raporu, Derleyen: V.Günay, TÜBİTAK-MAM, Malzeme Araştırma Bölümü, Ocak-Haziran.**
- Longchambon, H., 1937, Thermal Properties of Sepiolite, Bull. Soc. Franc. Miner., 60, pp 232-276.**
- Loughbrough, R., 1993, Minerals for Animal Feed in a Stable Market, Industrial Minerals, March 1993, pp 19-33.**
- Lurye, Y.Y., 1965, Khimiya, Spravochnik po Analiticheskoj Khimii, Moskova.**
- Martin Vivaldi, J.L., Fenoll Hach-Ali, P., 1970, Palygorskites and Sepiolites (Hormites), {Differential Thermal Analysis (editör: R.C. Mackenzie) içinde} Academic Press Inc., London, Vol. 1, pp 553-573.**
- Martin Vivaldi, J.L., Robertson, R.H.S., 1971, Palygorskite and Sepiolite (The Hormites), [Electron-optical Investigation of Clays (editör: J.A. Gard) içinde], Mineral. Soc., London, pp 255-276.**
- Mersmann, A., 1988, Adsorption, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol B3, Executive Editor: Wolfgang Gerhartz, pp 9/1-52.**
- Mineral Yearbook, 1990, Mineral Industries of Europe and the USSR, 283-306.**
- Nagata, H., Shimoda, S., Sudo, T., 1974, On dehydration of Bounded Water of Sepiolite, Clay and Clay Minerals, 22, pp 285-293.**
- Nagy, B., Bradley, W.F., 1955, The Structural Scheme of Sepiolite, American Mineralogist, 40, pp 855-892.**
- Netzer, A., Hughes, D.E., 1984, Adsorption of Copper, Lead and Cobalt by Activated Carbon, Water Research, 18, No. 8, pp 927-933.**

- O'day, P.A., Parks, G.A., Brown Jr, G.E., 1994, Molecular Structure and Binding Sites of Cobalt(II) Surface Complexes on Kaolinite from X-ray Absorption Spectroscopy, *Clays and Clay Minerals*, 42, No. 3, pp 337-355.**
- O'driscoll, M., 1992, European Cat Litter, Absorbing Market Growth, *Industrial Minerals*, pp 46-65, August.**
- Onado, G.Y., Fuerstenau, D.W., 1964, Amine Flotation of Quartz in the Presence of Inorganic Electrolytes, *Proceedings of 7th International Mineral Processing Congress*, Vol. 1, pp 301-306, Gordon & Breach, New York.**
- Orumwense, F.F.O., 1996, Removal of Lead from Water by Adsorption on a Kaolinitic Clay, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 65, pp 363-369.**
- Preisinger, A., 1959, X-ray Study of the Structure of Sepiolite, *Clay and Clay Minerals*, 6, pp 61-67.**
- Rautureau, M., Mifsud, A., 1977, Etude Par Microscope Electronique des Differents etats D'hydratation de la Sepiolite, *Clay Minerals*, 12, 309-318.**
- Resmi Gazete, 1988, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Resmi Gazete Sayı: 1991, Sayfa 13-73, Eylül.**
- Resmi Gazete, 1991, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Teknik Usuller Tebliği, Resmi Gazete Sayı: 20748, Sayfa 20-29, Ocak.**
- Rodriguez-Reinoso, F., Ramirez-Saenz, A., Lopez-Gonzalez, J. de D., Valenzuela-Calahorro, C., Zurita-Herrera, J., 1981, Activation of Sepiolite with Dilute Solution of HNO₃ and Subsequent Heat Treatments: III. Development of Porosity, *Clay Minerals*, 16, pp 315-323.**
- Sabah, E., 1988, Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolitinin Adsorpsiyon Mekanizmasının Açıklanması, *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.**
- Sabah, E., Sağlam, H., Özdağ, H., Çelik, M.S., 1998, Türk Sepiyolitlerinin Elektrokinetik Özellikleri, *IV. Seramik Kongresi*, Editörler: S. Turan, F. Kara, E. Pütün, s. 25-31, Eskişehir.**

- Sağlam, H.**, 1996, Konya Helvacıbaşı Manyezit Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Santaren, J., Alvarez, A.**, 1994, Assessment of the Health Effects of Mineral Dusts, the Sepiolite Case, *Industrial Minerals*, April, pp 101-117.
- Sarıkaya, Y.**, 1981, Heterojen Katalizörlerde Yüzey Alanı Tayini ve Porozimetre, *TÜBİTAK Doğa Bilim Dergisi*, Temel Bilimler, 5, s 203-212.
- Sarıkaya, Y.**, 1983, Killerde Gözenekliliğin Belirlenmesi, *I. Ulusal Kil Sempozyumu*, Ankara, s 121-131.
- Schubert, H.**, 1986, Aufbereitung Fester Mineralischer Rohstoffe, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Band II, 3. Durchgesehene Auflage, Leipzig.
- Serna, C., Ahlrichs, J.L., Serratos, J.M.**, 1975a, Notes: Sepiolite Anhydride and Crystal Folding, *Clay and Clay Minerals*, 23, pp 411-412.
- Serna, C., Ahlrichs, J.L., Serratos, J.M.**, 1975b, Folding in Sepiolite Crystals, *Clay and Clay Minerals*, 23, p 452.
- Serna, C.J., Vanscoyoc, G.E.**, 1978, Infrared Study of Sepiolite and Palygorskite Surfaces, *Proceedings of the International Clay Conference*, Elsevier, Amsterdam, pp 197-206.
- Singer, A., Huang, P.M.**, 1989, Adsorption of Humic Acid by Palygorskite and Sepiolite, *Clay Minerals*, 24, pp 561-564.
- Tomura, S., Inukai, K., Miyawaki, R.**, 1995, Purification of Sepiolite and Palygorskite, *Journal of the Society of Materials Engineering for Resources of Japan*, 8, No. 1, pp 90-98.
- Van Olphen, H., Fripiat, J.J.**, 1978, Data Handbook for Clay Minerals and other Non-metallic Minerals: Data Prepared Under the Auspices of OECD and the Clay Mineral Society.
- Volkan, M.**, 1988, Atomik Spektroskopisi, *TMMOB Kimya Mühendisliği Odası*, Bilgi Dizini: 15, pp 47-54, Ankara, 11-15 Ocak, Ertem Matbaacılık.
- Yüzer, H., Gözmen, T.**, Kataliz ve Heterojen Katalizörler, TÜBİTAK-MAM, MKTAE Yayını, baskıda.

ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında Tirebolu-Giresun'da doğan KARA, ilk, orta ve lise tahsilini İstanbul'da tamamladı. 1988 yılı Şubat döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü'nden "Maden Mühendisi" olarak birincilikle mezun oldu. Kısa süre Akçimento Fabrikasına ait Şile tras ocağında şantiye sorumlusu olarak çalıştıktan sonra, bir yıl süre ile ETAŞ Madencilik ve San. Ltd. Şti.'ne ait Tirebolu Kurşun-Çinko İşletmesi'nin yeraltı işletmesi ile flotasyon tesisinde vardiya mühendisi olarak çalıştı. Kısa dönem askerlikten sonra Ocak 1990'da TÜBİTAK-MAM Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsünde "araştırmacı" olarak göreve başladı ve halen bu görevini sürdürmektedir. 1992 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimini Haziran 1994'de tamamladı. 1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher ve Kömür Hazırlama Programında doktora eğitimine başladı.

KARA'nın bugüne kadar yurtiçi ve yurtdışında çeşitli konularda yayınlanmış makale ve raporların sayısı 28'dir. Ayrıca Sanayi ve Ticaret Bakanlığı'ndan alınmış bir patenti ve 2 adet Tübitak Bilimsel Yayınları Teşvik ödülü ile 1 adet Proje Başarı Ödülü sahibidir. Evli ve 2 çocuk babası olan KARA, İngilizce ve bilgisayarda çeşitli yazılım ve grafik programlarını bilmektedir. Kırmızı çamur ve seramik hammaddelerinin değerlendirilmesi ile atık sulardan ağır metallerin adsorbsiyonu konularında araştırmaları mevcuttur. Ayrıca İleri Seramikler konusunda 3 ay Japonya'da, 2 kez İtalya'da eğitim kursuna katılmıştır.