

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SU İÇERİSİNDEKİ AĞIR METAL İYONLARININ
KULUNCAK (MALATYA) VERMİKÜLİTLERİ ÜZERİNE ADSORPSİYONU

TURAN UYSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Hikmet SİS

MALATYA
TEMMUZ 2012

Tezin Başlığı : Su İçerisindeki Ağır Metal İyonlarının Kuluncak (Malatya)
Vermikülitleri Üzerine Adsorpsiyonu
Tezi Hazırlayan : Turan UYSAL
Sınav Tarihi : 23/07/2012

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği
Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Turan BATAR	
Doç. Dr. Hikmet SİS	
Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK	

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “SU İÇERİSİNDEKİ AĞIR METAL İYONLARININ KULUNCAK (MALATYA) VERMİKÜLİTLERİ ÜZERİNE ADSORPSİYONU” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Turan UYSAL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SU İÇERİSİNDEKİ AĞIR METAL İYONLARININ KULUNCAK (MALATYA) VERMİKÜLİTLERİ ÜZERİNE ADSORPSİYONU

Turan UYSAL

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

106+xvii sayfa

Danışman: Doç. Dr. Hikmet SİS

Adsorpsiyon uygulamalarındaki ucuz sorbent arayışı, kil minerallerinin ağır metal iyonlarını tutabilme özelliğinin araştırılmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada, atık sulardaki Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Cr^{3+} iyonlarının Kuluncak (Malatya) vermikülitleri üzerine adsorpsiyon mekanizması belirlenmiştir. Bu amaçla, değişik koşullarda kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış olup, optimum proses parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler bilinen adsorpsiyon modellerine uyarlanmıştır.

Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının vermikülit ile gideriminde; adsorban dozajı, karıştırma süresi, metal iyon derişimi, pH, gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Ayrıca çökelmenin adsorpsiyon ve metal iyon giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu ağır metal iyonlarının vermikülit ile giderimi için izoterm

alışmaları yapılmış ve elde edilen adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir.

Deneyssel alışmalar sonucunda 100 mL toplam çözeltideki optimum adsorban miktarı 1 g, karıştırma süresi 2 saat ve pH; çinko için pH 7, kurşun ve krom için ise pH 5,5 olarak belirlenmiştir. Buna göre maksimum adsorplama kapasitesi; çinko için 15,32 mg/g, kurşun için 29,59 mg/g ve krom için ise 27,70 mg/g olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak optimum şartlar sağlandıktan sonra vermikülit minerali diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında, Kuluncak vermikülitlerinin adsorban olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Vermikülit, Genleştirilmiş Vermikülit, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Ağır Metal

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS IN WATER ON KULUNCAK (MALATYA) VERMICULITE

Turan UYSAL

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

106+xvii pages

2012

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hikmet SİS

Investigation for cheap sorbents led to using clay minerals in the removal of heavy metal ions in water. In this study, adsorption mechanism of Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} ions on Kuluncak (Malatya) vermiculites was investigated. In this regard, the adsorption mechanism was evaluated under various conditions in batch adsorption tests to determine the optimum process parameters. The resultant data were fitted to common adsorption models.

The effect of adsorbent dosage, stirring time, initial metal ion concentration, pH etc on Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Cr^{3+} ions removal was determined. Additionally, metal hydroxyl formation and its effect on adsorption and removal were evaluated. It was found that the heavy metal ion removal by vermiculite mineral can be represented well by Langmuir adsorption isotherm.

The optimum parameters in 100 mL of total solution was determined to be as 1 g adsorbent, 2 hours of stirring time and pH 7.0 for Zn^{2+} , and pH 5.5 for both Pb^{2+} and Cr^{3+} ions. The maximum adsorption capacity for vermiculite under the mentioned conditions was determined as 15.32 mg/g, 29.59 mg/g and 27.70 mg/g for Zn^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} ions, respectively.

Finally, It was concluded that, when optimum conditions ensured, Kuluncak vermiculites can be comparable a good adsorbent and can be used in practical applications of heavy metal ion removal.

KEY WORDS: Vermiculite, Expanded Vermiculite, Adsorption, Adsorption Isotherm, Heavy Metal

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının konusunu öneren ve çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeyerek tez çalışmamı tamamlamamı sağlayan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hikmet SİS'e,

Çalışmamın deneysel aşamalarında ICP analizlerini yapan Yrd. Doç. Dr. Selim ERDOĞAN'a, XRF analizlerini yapan Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a ve Termal analizleri yapan Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK'e

Çalışmam sırasında termal aktivasyon analizlerini yapmamıza yardımcı olan hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN'a,

BET yüzey alanı ölçümlerini yapan Bilecik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına,

Çalışmam sırasında her türlü yardımlarını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU'na ve hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa BİRİNCİ'ye,

Tez boyunca özellikle yazım aşamasında desteklerini gördüğüm yüksek mühendis Muhammed ŞENER ve Ertugrul KARAKAPLAN'a,

Çalışmalarımıza 2011/123 numaralı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yetkililerine,

Bugüne kadar olduğu gibi tez çalışmaları sırasında da maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür eder, bu çalışmanın ülkemize faydalı olmasını dilerim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Ağır Metaller	2
2.2. Çinko (Zn)	2
2.2.1. Genel özellikleri	2
2.2.2. Kullanım alanları	3
2.3. Kurşun (Pb).....	3
2.3.1. Genel özellikleri	3
2.3.2. Kullanım alanları	4
2.4. Krom (Cr)	5
2.4.1. Genel özellikleri	5
2.4.2. Kullanım alanları	6
2.5. Ağır Metallerin Çeşitli Etkileri.....	6
2.6. Atık Su.....	8
2.7. Ağır Metal İyonu İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemleri	9
2.8. Kil Mineralleri.....	13
2.9. Vermikülitin Genel Özellikleri.....	15
2.9.1. Tanım ve sınıflandırma.....	15
2.9.2. Kristal yapısı.....	16
2.9.3. Oluşumu.....	18
2.9.4. Vermikülitin kullanım alanları.....	20
2.9.5. Dünya’da ve Türkiye’de bilinen vermikülit yatakları	21
2.10. Vermikülitin Karakterizasyon Yöntemleri.....	22
2.10.1. Termal analiz yöntemleri	22
2.10.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	23
2.10.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	24

2.10.2. X-ışınları difraktometresi (XRD)	25
2.10.3. X-ışınları floresansı (XRF).....	26
2.10.4. Yüzey alanı ölçümü (BET).....	27
2.10.5. Zeta potansiyel ölçümleri.....	28
2.11. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	30
2.11.1. Adsorpsiyon teorisi.....	30
2.11.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	32
2.11.3. Adsorpsiyon türleri	34
2.11.3.1. Fiziksel adsorpsiyon	34
2.11.3.2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon).....	35
2.11.3.3. İyonik adsorpsiyon.....	36
2.11.4. Adsorpsiyon izotermi.....	37
2.11.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	38
2.11.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	39
2.11.4.3. BET (Brauner-Emmet-Teller) izoterm modeli	40
2.11. Literatür Özeti.....	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	47
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	48
3.3. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	48
3.4. Deneysel Çalışmalar	51
3.4.1. Karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	52
3.4.2. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	53
3.4.3. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	53
3.4.4. pH değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	53
3.4.5. pH ve metal iyonu derişimine bağlı olarak çökme miktarının belirlenmesi	54
3.4.6. Zeta potansiyel ölçüm deneyleri.....	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	55
4.1. X-ışınları Difraktometresi Verileri (XRD).....	55
4.2. X-ışını Floresan Spektrometresi (XRF)	56
4.3. Termal Analiz Verileri.....	56
4.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	56
4.3.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	58
4.4. BET Yüzey Alanı Sonuçları.....	59

4.5. Zeta Potansiyel Ölçümlerinin Sonuçları.....	60
4.6. Adsorpsiyon Deneylerinin Sonuçları	63
4.6.1. Karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	63
4.6.2. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	65
4.6.3. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	67
4.6.4. pH değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	70
4.6.5. pH ve metal iyonu derişimine bağlı olarak çökme miktarının belirlenmesi	73
4.7. Adsorpsiyon İzotermi.....	75
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
6. YARARLANILAN KAYNAKLAR	84
7. EKLER	90
EK 1. Zn⁺² Giderme Çalışmaları	90
EK 2. Pb⁺² Giderme Çalışmaları	93
EK 3. Cr⁺³ Giderme Çalışmaları	96
Ek 4. Zeta Potansiyel Ölçüm Verileri	100
Ek 5. pH ve Metal İyonu Derişimine Çökme Miktarının Etkisi.....	104
ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Çinkonun Eh-pH diyagramı	3
Şekil 2.2. Kurşunun Eh-pH diyagramı	4
Şekil 2.3. Kromun Eh-pH diyagramı	5
Şekil 2.4. a. Tetrahedron yapı taşı, b. Tetrahedronların hekzagonal yapıda düzenlenmesi ile oluşturulan tetrahedron tabakası, c. Oktahedron yapı taşı, d. Oktahedron yapı taşlarının oluşturduğu oktahedron tabakası	14
Şekil 2.5. Vermikülitin kristal yapısı	17
Şekil 2.6. Genleştirilmiş vermikülitin tipik şekli.....	23
Şekil 2.7. Kent ve Askos (Yunanistan) vermikülitlerinin XRD spektrumları	26
Şekil 2.8. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.9. Vermikülitin (●) ve genleştirilmiş vermikülitin (○) zeta potansiyeli	30
Şekil 2.10. Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki	31
Şekil 2.11. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi	38
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ağır metaller ve çözeltilerinin görünümü.....	50
Şekil 3.2. Krom çözeltisinin farklı pH'lardaki görünümü (doğal pH, renk değişimi ve hidroksit olarak çökmesi)	50
Şekil 3.3. pH ölçümü, karıştırma işlemi ve süzme işlemi	50
Şekil 3.4. Tez kapsamında yapılan tüm deney ve analizlerin akım şeması.....	51
Şekil 3.5. Vermikülitin saflaştırılması ve genleştirilmesi için yapılan işlem adımları	52
Şekil 4.1. Ham ve modifiye edilmiş kil örneklerinin XRD spektrumları.....	55
Şekil 4.2. Saf vermikülitin TGA eğrisi	57
Şekil 4.3. Saf vermikülitin DTA eğrisi	58
Şekil 4.4. Vermikülit (vmt), genleştirilmiş vermikülit (gvmt) ve ham vermikülit üzerine NaCl'nin zeta potansiyeline etkisi	60
Şekil 4.5. Vermikülitin zeta potansiyeline farklı derişimlerde ZnCl ₂ etkisi	61
Şekil 4.6. Vermikülitin zeta potansiyeline farklı derişimlerde PbCl ₂ etkisi	62
Şekil 4.7. Vermikülitin zeta potansiyeline farklı derişimlerde CrCl ₃ .6H ₂ O etkisi.....	62
Şekil 4.8. Vermikülit ile farklı derişimlerdeki çinko iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (pH 2,5).....	63
Şekil 4.9. Vermikülit ile farklı derişimlerdeki kurşun iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (pH 2,5).....	64

Şekil 4.10. Vermikülit ile farklı derişimlerdeki krom iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (pH 2,5).....	64
Şekil 4.11. Adsorban miktarının farklı derişimlerdeki krom iyonlarını giderme verimi üzerine etkisi (ham vermikülit, pH 2,5).....	65
Şekil 4.12. Adsorban miktarının farklı derişimlerdeki krom iyonlarını giderme verimi üzerine etkisi (genleştirilmiş vermikülit, pH 2,5)	66
Şekil 4.13. Çinko adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi	67
Şekil 4.14. Kurşun adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi	67
Şekil 4.15. Krom adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi	68
Şekil 4.16. Çinko adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi	69
Şekil 4.17. Kurşun adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi	69
Şekil 4.18. Krom adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi	70
Şekil 4.19. pH'ın farklı derişimlerdeki çinko iyonu giderimine etkisi.....	71
Şekil 4.20. pH'ın farklı derişimlerdeki kurşun iyonu giderimine etkisi	71
Şekil 4.21. pH'ın farklı derişimlerdeki krom iyonu giderimine etkisi	72
Şekil 4.22. pH ve çinko iyonu derişimine çökme miktarının etkisi.....	73
Şekil 4.23. pH ve kurşun iyonu derişimine çökme miktarının etkisi	74
Şekil 4.24. pH ve krom iyonu derişimine çökme miktarının etkisi	74
Şekil 4.25. Vermikülit ile çinko iyonunun pH 2,5'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm).....	75
Şekil 4.26. Vermikülit ile çinko iyonunun pH 4'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm).....	76
Şekil 4.27. Vermikülit ile çinko iyonunun pH 5,5'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm).....	76
Şekil 4.28. Vermikülit ile kurşun iyonunun pH 2,5'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)	76
Şekil 4.29. Vermikülit ile kurşun iyonunun pH 4'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm).....	77
Şekil 4.30. Vermikülit ile kurşun iyonunun pH 5,5'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm).....	77
Şekil 4.31. Vermikülit ile krom iyonunun pH 2,5'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm).....	77
Şekil 4.32. Vermikülit ile krom iyonunun pH 4'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm).....	78

Şekil 4.33. Vermikülit ile krom iyonunun pH 5,5'daki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm).....78

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. İzin verilen en yüksek deşarj sınırları	7
Çizelge 2.2. Çeşitli endüstrilerin atık sularında bulunan ağır metaller	9
Çizelge 2.3. Metal giderim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	12
Çizelge 2.4. Farklı katyonlar ve sıvılarca doyurulmuş vermikülitin bazal refleksiyon d(001) değerlerindeki değişimler	18
Çizelge 2.5. Ham ve genleştirilmiş vermikülitin XRF analiz sonuçları	27
Çizelge 2.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar	36
Çizelge 3.1. Ham vermikülitin elek analizi	47
Çizelge 3.2. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar	48
Çizelge 4.1. Vermikülit ve genleştirilmiş vermikülitin kimyasal analizleri	56
Çizelge 4.2. Örneklerin yüzey alan değerleri	59
Çizelge 4.3. Farklı pH'ta elde edilen izoterm sabitleri	79
Çizelge 4.4. Adsorpsiyon kapasitesinin farklı adsorbanlarla karşılaştırılması (mg/g)	80
Çizelge 7.1. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi .	90
Çizelge 7.2. pH değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	90
Çizelge 7.3. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi .	90
Çizelge 7.4. Karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	91
Çizelge 7.5. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi .	93
Çizelge 7.6. pH değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	93
Çizelge 7.7. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi .	94
Çizelge 7.8. Karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	94
Çizelge 7.9. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi .	96
Çizelge 7.10. pH değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	96
Çizelge 7.11. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	97
Çizelge 7.12. Karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	98
Çizelge 7.13. Farklı miktarlardaki adsorbanın Cr ⁺³ iyon giderme verimi üzerine etkisi	99
Çizelge 7.14. 0,1 g (-38µm) Ham vermikülitin zeta potansiyel sonuçları	100
Çizelge 7.15. 0,1 g (-38µm) Genleştirilmiş vermikülitin zeta potansiyel sonuçları	100

Çizelge 7.16. 0,1 g (-38 μ m) Ham vermikülit ve 0,1 gr NaCl zeta potansiyel sonuçları	101
Çizelge 7.17. 0,1 g (-38 μ m) Ham vermikülit ve 0,042 gr (20 ppm) ZnCl ₂ zeta potansiyel sonuçları	101
Çizelge 7.18. 0,1 g (-38 μ m) ham vermikülit ve 0,42 gr (200 ppm) ZnCl ₂ zeta potansiyel sonuçları	102
Çizelge 7.19. 0,1 g (-38 μ m) ham vermikülit ve 0,027 gr (20 ppm) PbCl ₂ zeta potansiyel sonuçları	102
Çizelge 7.20. 0,1 g (-38 μ m) ham vermikülit ve 0,27 gr (200 ppm) PbCl ₂ zeta potansiyel sonuçları	103
Çizelge 7.21. 0,1 g (-38 μ m) ham vermikülit ve 0,102 gr (20 ppm) CrCl ₃ 6H ₂ O zeta potansiyel sonuçları	103
Çizelge 7.22. 0,1 g (-38 μ m) ham vermikülit ve 1,02 gr (200 ppm) CrCl ₃ 6H ₂ O zeta potansiyel sonuçları	104
Çizelge 7.23. Çinko giderimine çökmenin etkisi	104
Çizelge 7.24. Kurşun giderimine çökmenin etkisi	105
Çizelge 7.25. Krom giderimine çökmenin etkisi	105

SİMGELER VE KISALTMALAR

μm	: Mikrometre
ASTM	: Amerikan Society for Testing and Materials
b	: Langmuir izoterminde enerji ile ilgili bir sabit veya net entalpi
C_0	: Maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L)
K_f	: Freundlich sabiti
q_e	: Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan iyon miktarı (mg/g)
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
rpm	: Karıştırma hızı, devir/dakika
ppm	: Milyonda bir (mg/L)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma (Inductively coupled plasma)
AAS	: Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (Atomic absorption spectroscopy)
XRF	: X Işını Floresan Spektrometresi
XRD	: X Işını Difraktometresi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
BET	: Bruner-Emmet-Teller
HV	: Ham Vermikülit
GV	: Genleştirilmiş Vermikülit
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry, (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)

1. GİRİŞ

Hızla artan nüfus ve sanayinin gelişmesi çevre kirliliğini, dolayısıyla su kaynaklarının kirlenmesini beraberinde getirmiştir. Günümüzde içme ve kullanma suları içindeki kirlilik parametrelerinden biri de ağır metallerdir ve halk sağlığı için de büyük tehlike oluşturmaktadır. Bu kirliliğin en önemli kaynaklarından birisi endüstriden kaynaklanan atık sulardır.

Atık sulardan ağır metallerin giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir. Ancak bazı durumlarda birden fazla prosesin etkin bir kombinasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca bu yöntemlerin birçoğu yüksek işletim maliyetine sahip ve çoğunlukla arıtma işlemi gerektiren ikincil atıklar oluşabilmektedir. Bunun yanı sıra ağır metal içeren endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan proseslerden birisi de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir [1].

Adsorban olarak en çok aktif karbon kullanılır. Fakat aktif karbon, ekonomik olarak temin edilebilen bir adsorban değildir. Bundan dolayı ağır metal gideriminde daha ucuz ve doğal ürünler adsorban olarak popüler hale gelmiştir. Adsorbsiyon işlemlerinde aktif karbona alternatif adsorbanlar ile çalışmak önem taşımaktadır. Aktif karbona alternatif olarak killer yaygın olarak kullanılmaktadır. Killer yapısal özelliklerinin yanı sıra doğada bol bulunmaları ve ucuz olmaları nedeniyle kirli topraklardan ve endüstri atığı gibi atık sulardan metal iyonlarının giderilmesinde kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmanın amacı, ağır metal içeren atık sulardan çinko, kurşun ve krom iyonlarının giderilmesinde, gerçekte çok geniş kullanım alanı olan, ancak ülkemizde yeterince bilinmeyen vermikülitin adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır. Bu amaç için Kuluncak (Malatya) vermikülitlerini yeterli saflığa ulaştırdıktan ve karakterize ettikten sonra atık sulardan ağır metal iyonlarının giderilmesinde kullanıma ne kadar uygun oldukları araştırılmıştır. Aynı zamanda vermikülitin ağır metal iyonlarını (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+}) hangi şartlarda ve hangi ölçüde adsorpladığı gözlenmiştir. Deneysel çalışmalarda elde edilen veriler adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak fonksiyonlara ait parametreler belirlenmiş ve tartışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ağır Metaller

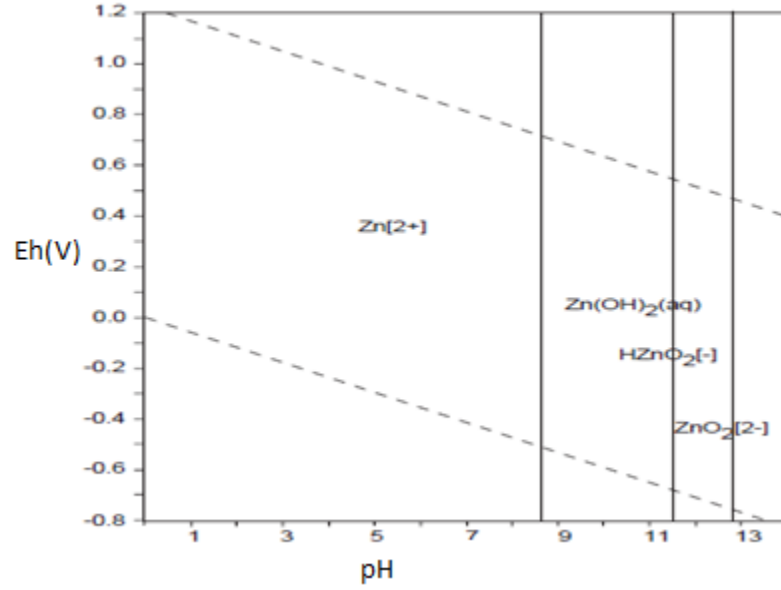
Ağır metal terimi atom ağırlıkları yüksek olan (çoğunlukla atom numarası 20'den büyük) ve periyodik sistemin geçiş elementleri grubundaki metalleri ifade etmektedir. Fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha fazla olan elementlerdir [2].

Bu gruba civa, nikel, kurşun, arsenik, çinko, kadmiyum, antimon, alüminyum, platin ve bakır olmak üzere 60'dan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar [3].

2.2. Çinko (Zn)

2.2.1. Genel özellikleri

Çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılgan yapıda bir metaldir. Çinko bileşiklerinde (+2) değerlikli olarak bulunur. Mineral asitlerinde H_2 çıkışıyla çözünür. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk korozyona uğratır. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazla ise de yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girer. Civa ile sert bir amalgam meydana getirir. Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok ağır çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksitin teknik ve ekonomik değeri vardır [4].



Şekil 2.1. Çinkonun Eh-pH diyagramı [5]

Şekil 2.1’de farklı pH değerlerinde çinkonun değişik türleri görülmektedir. Grafikte pH 8,6’ya kadar kurşun +2 değerlikte, pH 8,6-11,5 arasında ise çinko hidroksit $Zn(OH)_2$ olarak çökelmektedir.

2.2.2. Kullanım alanları

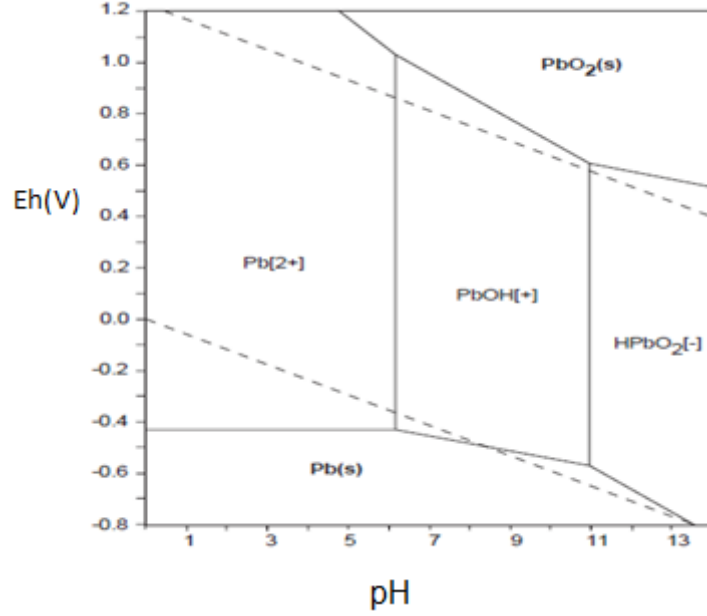
Çinko oksit (ZnO), beyaz boya (pigment) olarak kullanılır. Ayrıca bir çok plastik ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak, merhemlerin ve boyaların yapımında da çinko oksit olarak kullanılır. En önemli kullanım alanları kuru pil yapımı, kaplamacılık, alaşımların yapımıdır. En önemli alaşımları; Pirinç (% 10-40 Zn, % 60-90 Cu), Tunç (% 70-95 Cu, % 1-25 Zn, % 1-18 Sn), Alman Gümüşü (% 50-60 Cu, % 20 Zn, % 20-25 Ni)’dir [6].

2.3. Kurşun (Pb)

2.3.1. Genel özellikleri

Kurşun, yaklaşık 16 mg/kg derişimle yer kabuğunun doğal bir bileşenidir. Kurşun +2 ve +4 değerliklidir, ancak en çok rastlanan ve duyarlı olan formu +2 değerlikli olanıdır. Kurşun metali mavimsi-gri renkte olup, yumuşaktır, Pb sembolü ile gösterilir. Blei, Plumbum, Lead olarak adlandırılır. Atom numarası

82 ve kütle numarası 207,19'dur. Metalik parlaklığa sahiptir. Korozyona karşı dayanıklı ve kolayca şekillendirilebilen bir metaldir. Yoğunluğu 11,4 g/cm³tür [7].



Şekil 2.2. Kurşunun Eh-pH diyagramı [5]

Şekil 2.2'de farklı pH değerlerinde kurşunun değişik türleri görülmektedir. Grafikte pH 6'ya kadar kurşun +2 değerlikte, pH 6-11 arasında ise kurşun hidroksit Pb(OH) olarak çökelmektedir.

2.3.2. Kullanım alanları

Çevreye zararlı etkileri bilinmesine rağmen ağır metallerin kullanımı endüstrileşmeyle paralel olarak artmaktadır. Bunlardan kurşun kullanılmakta olan en eski metallerden biridir. Kurşun endüstride çok kullanılan maddelerin başında gelmektedir. Petrol endüstrisi, akümülatör ve otomobil, çeşitli makine ve cihaz üretiminde, kaplama, kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında kullanılmaktadır. Mermi çekirdeği, muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak, kabloların kaplanması, paket mührü kurşunu, ambalaj maddesi imalatında, matbaa harfleri imalat ve kalıp yapımında kullanılmaktadır. Kurşun oksit, kurşun kromat, bazik kromat, toz kurşun gresi, kurşun borosilikat üretiminde, aside dayanıklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, yakıtların, kibritlerin, fotoğraf

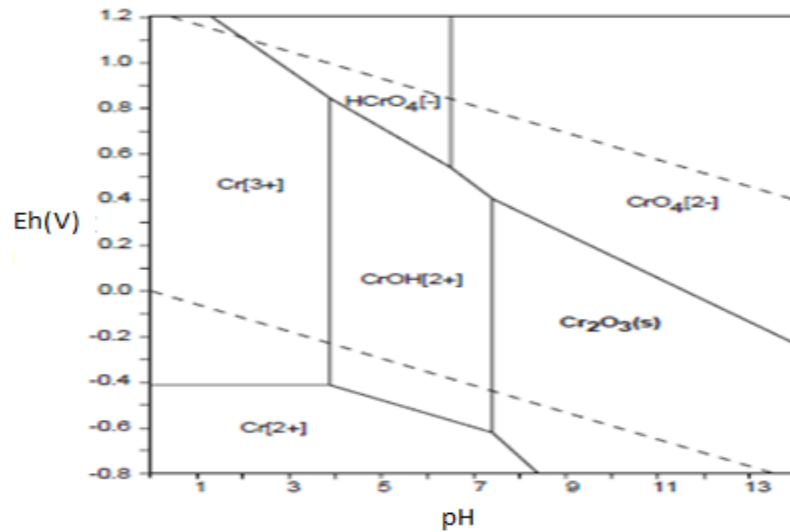
materyallerinin ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır [8].

2.4. Krom (Cr)

2.4.1. Genel özellikleri

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallerden biri de kromdur. Krom doğal sularda (+3) değerlikli halde bulunur. Ancak $\text{pH} < 4$ olduğu zaman kararlı haldedir. Daha yüksek pH değerlerinde hidroliz olur. (+6) değerlikli krom ancak sanayi atık suları ile suya karışabilir. Cr^{+6} çok yükseltgen bir maddedir ve Cr^{+6} 'nın toksik etkisi Cr^{+3} 'ün yaklaşık yüz katı fazladır [9]. Cr(III) iyonlarının çözünürlüğü pH 4'ün üzerinde azalmaya başlamakta ve pH 5,5'un üzerinde çökeltme görülmektedir [10].

Krom +2, +3 ve +6 yükseltgenme basamaklarında bulunur; ancak Cr^{+2} kararsızdır ve hidrolizi konusunda çok az bilgi mevcuttur. Cr(III)'ün hidrolizi karmaşıktır. Hidroliz sonucu tek çekirdekli türler (CrOH^{+2} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_4^-), yüksüz (nötr) türler (Cr(OH)_3^0) ve çok çekirdekli türler ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2$ ve $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$) oluşur. Cr^{6+} 'nın hidrolizi sonucu ise sadece yüksüz ve anyonik türler (baskın olarak CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) oluşur. Düşük pH ve yüksek krom derişimlerinde $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ baskınken 6,5'dan yüksek pH'larda Cr(IV), CrO_4^{2-} şeklinde bulunur. Cr(III) kuvvetli asitlerden sayılır; oksijen ve verici (donör) ligandlarla nispeten dayanıklı kompleksler oluşturur.



Şekil 2.3. Kromun Eh-pH diyagramı [5]

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi farklı pH değerlerinde kromun değişik türleri görülmektedir. Grafikte pH 3,9’a kadar krom +2 veya +3 (Eh değerine bağlı olarak) değerlikte, pH 3,9-7,5 arasında ise krom hidroksit $\text{Cr}(\text{OH})_2$ olarak çökelmektedir.

2.4.2. Kullanım alanları

Kromun doğal kaynakları da bulunurken krom (III)’ ün hemen hemen hepsinin, krom (VI)’ nın ise büyük bir kısmının kaynağı endüstriyel aktivitelerdir. Kromun endüstriyel kullanım akışı kromit olarak (genellikle demir kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)) madenlerden çıkarılışıyla başlar. Kromit cevherlerinin direk kullanımları olsa da, bilhassa ateşe dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmaktadır, krom cevherinin çok büyük bir çoğunluğu yükseltgenmiş ve ya indirgenmiş olarak bulunur [11]. Krom bileşenleri elektrikle kaplamada, metal cilalamada, magnetik şeritlerde, renk veren maddelerde, deri tabaklamada, tahta korumada, kimyasal üretimde, pirinçte, elektriksel ve elektronik cihazlarda, katalizde... v.s. yaygın olarak kullanılmaktadır [12]

2.5. Ağır Metallerin Çeşitli Etkileri

Ağır metallere maruz kalma konusu bazı iş kollarında çalışan insanlar için çok ciddi bir tehlikedir. Bu tehlikeye maruz kalan bazı çalışanlar; doktorlar, ilaç sanayi, diş ürünleri ve laboratuvar çalışanları, kuaförler, boyacılar, metal sanayi, kozmetik ve pil üretiminde çalışanlar ve fotoğrafçılardır [13].

Ağır metallerin bazıları biyolojik yaşamın büyümesi için gereklidir ve yeterli miktarlarda bulunmadıkları zaman örneğin alglerin büyümesini sınırlamaktadır. Bu metallerden herhangi birinin fazla miktarlarda bulunması ise sulu organizmalara ve insanlara karşı zehirli olmaları sebebiyle suyun faydalı kullanımını etkilemektedir. İnsan sağlığının korunması için çeşitli metallerin doğal sulardaki maksimum müsaade edilen derişimleri Çizelge 2.1 de gösterilmiştir. Bu sebepten, sık sık bu maddelerin derişimlerinin ölçümü ve kontrolü istenmektedir. Bu metallerin birçoğunun miktarları, polarografi, AAS, ICP-OES gibi enstrümental yöntemlerle çok düşük derişimlerde tayin edilebilmektedir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Bazı ağır metaller için izin verilen en yüksek deşarj sınırları [14]

Tehlikeli Madde İsimleri	Deniz, Kıyı ve Haliç Sularına
Kalay ve Kalay Bileşikleri	1,2 mg/L
Nikel ve Nikel Bileşikleri	0,1 mg/L
Kurşun ve Kurşun Bileşikleri	0,1 mg/L
Bor	3 mg/L
Krom	0,1 mg/L
Demir	0,7 mg/L
Çinko	0,003 mg/L
Arsenik	0,1 mg/L
Alüminyum	0,07 mg/L
Brom	1 mg/L
Bakır	0,01 mg/L
Baryum	5 mg/L
Berilyum	0,015 mg/L
Kobalt	1 mg/L

Yapılan çalışmalar, ağır metallerin zihinsel ve nörolojik fonksiyonları, nörotransmitter üretimi ve kullanımı ile muhtelif hormonal faaliyetleri etkileyerek insan davranışlarını doğrudan etkilediğini ortaya koymuştur. Toksik metallerin çalışmasını etkilediği sistemler; kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide-bağırsak, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri, boşaltım sistemidir. Ağır metallerin çok az oranlarda dahi solunması çok ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Tüm insan ve hayvanların bağışıklık sistemleri ağır metal solunması ile baskılanır. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur.

Ağır metaller kanın asitlik oranını arttırırlar. Vücut bozulan asitlik oranını düzeltebilmek için kemiklerden gereğinden fazla kalsiyum çeker. Bu da zaman

içinde osteoporozu (kemik erimesi) artırır. Alüminyum, arsenik, kadmiyum, civa ve nikel en çok maruz kaldığımız ağır metallerdir [14].

2.6. Atık Su

Atık su; evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları, cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sulardır. Atık su arıtma; suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek yitirdikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerin bir kısmı ya da tamamını tekrar kazandırabilmek veya boşaldıkları alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin biri veya birkaçıdır. Atık su arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım yerine göre istenilen düzeye indirilmesidir. Atık su kaynakları; faaliyetleri nedeniyle atık suların oluşumuna yol açan konutlar, ticari binalar, endüstri kuruluşları, maden ocakları, cevher yıkama ve zenginleştirme tesisleri, kentsel bölgeler, tarımsal alanlar, sanayi bölgeleri, tamirhaneler, atölyeler, hastaneler vb. kurum, kuruluş, işletmeler ve alanlarıdır [15].

Birçok endüstri dalı su kullanmaksızın çalışmamaktadır. Endüstride, yıkama, buharlaştırma, kurutma, enerji tüketimi ve soğutmada bol miktarda su kullanılmaktadır. Bu sular kullanıldıkları endüstriye göre, çok çeşitli maddeler içerirler. Bunlar; organik maddeler, asitler, alkaliler, koroziv maddeler, zehirli maddeler ile yüksek sıcaklık, renklilik, kötü koku gibi özelliklerdir [16].

Endüstriyel nitelikli atık su üreten bazı sektörler, üretim tiplerine göre gruplandırılmış ve 12 tane sektör oluşturulmuştur (Çizelge 2.2)

Çizelge 2.2. Çeşitli endüstrilerin atık sularında bulunan ağır metaller [17]

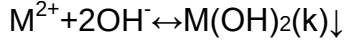
Endüstri Ağır metal	Otomotiv	Azotlu Gübre	Cam	Çimento	Deri	Metal	Petrol	Plastik Madde	Kağıt	Termik Enerji	Çelik	Tekstil
Krom	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
Siyanür	X					X	X	X			X	
Bakır	X		X			X	X			X		
Nikel	X					X	X					
Demir	X		X			X	X			X	X	
Çinko	X	X	X	X		X	X	X		X	X	
Kalay	X		X								X	
Kurşun	X					X	X					
Kadmiyum	X					X						

2.7. Ağır Metal İyonu İçeren Atık Suların Arıtım Yöntemleri

Hidroksit çöktürme: Hidroksit çöktürmesi ağır metallerin hidroksitlerinin çözünürlüğünün çok düşük olması esasına dayanmaktadır. Ancak bir katı maddenin çözünürlüğü ise kompleks oluşumu ile artar. Ortamda kuvvetli kompleks yapıcı inorganik ve organik iyonlar bulunması ağır metallerin çözünürlüğünü de önemli ölçüde artırır. Hidroksit çöktürmesinin uygulanabilmesi için metallerin serbest halde veya zayıf komplekslerle bağlı olmaları gerekmektedir. Bir metal iyonunun sudaki hidroksil, klorür gibi zayıf kompleks yapıcılarla yaptığı kompleksler metal iyonlarının sudaki konsantrasyonunun minimum olduğu noktayı belirten optimum pH'nın belirlenmesi açısından önemlidir. Bu minimum çözünürlüğün elde edildiği pH optimum pH olarak adlandırılmaktadır [18].

Yüksek pH'da hidroksit çöktürme sonucu oluşan bu metallerin çözünmeyen tuzları genelde çok küçük kristaller oluşturduklarından çökelmeye yardımcı olmak için alüminyum sülfat, demir (II) sülfat ve demir (III) klorür gibi koagülantların ve polielektrolit gibi koagülasyon yardımcılarının kullanımı

yaygındır. Her metal için ayrı ayrı denenerek kullanılabilecek olan yüksek pH'da hidroksit çöktürmesi uygulamasının etkin bir çökeltme yapılsa dahi arıtılmış suda dağılmış katı halde metal bulunacağından yüksek verimler için çökeltme sonrası filtrasyon ihtiyacı vardır [19]. Hidroksitleri halinde çöken metaller için kimyasal çöktürme mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Burada M metal iyonlarını, OH^{-} çöktürücü iyonu, $M(OH)_2$ ise katı metal hidroksitlerini göstermektedir. Hidroksit çöktürmesi, uygulamasının kolaylığı, basit ekipman ihtiyacı ve bunların ucuz olması, güvenli işletimi, yüksek konsantrasyonlarda metal içeren atık suların etkin şekilde arıtılabilmesi ve özellikle çöktürme vasıtası olarak kirecin kullanılması durumunda düşük maliyeti gibi avantajlara sahiptir. Ancak proses sonucu göreceli yüksek miktarda çamur oluşumu en önemli dezavantajdır. Ayrıca metaller farklı pH değerlerinde minimum çözünürlüklere ulaşmaktadır. Bu sebeple atıksuda bulunan bütün metaller için yüksek giderim değerlerine bazı hallerde iki aşamalı arıtım sonucu ulaşılmaktadır [20].

Flotasyon: Flotasyon sıvı fazda bulunan katıların ya da dispers formdaki sıvıların gaz kabarcıklarına tutunarak ayrılması şeklinde gerçekleştirilen bir arıtma yöntemidir. Kabarcıklara tutunan ağır metal içerikli partiküller gaz kabarcıklarının yükselmesiyle çözeltiden ayrılmaktadır. Flotasyon yöntemi çöktürme ile ayırımdan daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Ancak bazı durumlarda partiküllerin tamamı sistemden uzaklaştırılamamaktadır [21].

Membran Filtrasyon: Ağır metal gideriminde partikül büyüklüğüne bağlı olarak kullanılan başlıca filtrasyon yöntemleri ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur. Ultrafiltrasyon membranları por büyüklüğü dağılımı ve molekül ağırlığı alanına bağlı olarak ağır metal, makromolekül ve askıda katıların gideriminde kullanılmaktadır. Genel olarak metal konsantrasyonu 2000 mg/L atık sulara uygulanmaktadır.

Ters osmoz uygulamasında, basınçlı ortamda çalışan membranın içinde filtrasyon gerçekleşmektedir. Membran ile atık su ve temiz su birbirinden ayrıldığında, temiz su tarafından konsantre kısma yani atık su tarafına doğru akış olmaktadır. Bu akış ozmotik basınç dengeye ulaşınca kadar devam

etmektedir. Fakat konsantre çözelti tarafına ozmotik basıncı aşacak miktarda bir statik basınç uygulandığında akış öncekinin tersi yönde membrandan preslenebilmektedir. Böylece basınç uygulanan yönde sadece konsantre akım kalmaktadır. Yöntemin maliyetinin yüksek oluşu ve ikincil bir arıtma ihtiyacı gibi dezavantajları bulunmaktadır [21].

İyon Değiştirme: İyon değiştirme bir katı maddenin temasta bulunduğu sıvıdan belirli iyonları alıp, buna karşılık ekivalen miktarda diğer iyonları sıvıya vermesi esasına dayanan bir fizikokimyasal arıtma yöntemidir. İyon değiştirme değerli metallerin geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. İyon değiştirme yönteminin avantajları, çamur oluşumunun söz konusu olmaması, basit ve kullanışlı ekipmanlara ihtiyaç duyulması ve uygulama süresinin kısa olması şeklinde sıralanmaktadır. Bu yöntemin maliyetinin yüksek olması, bütün ağır metallerin arıtımı için uygulanamaması ve tek başına yeterli olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır [21].

Elektrodiyaliz: Elektriksel potansiyelin sağlanmasıyla çözeltideki yüklü parçacıkların iyon değiştirici membrandan geçtiği bir prosestir. Bu amaç ile kullanılan membranlar genellikle anodik ve/veya katodik yapıdaki ince yapılı plastik malzemelerdir. İyonik yapıdaki bir çözelti ile membrana besleme yapıldığında anyonlar anyon değiştiriciden geçerek anoda, katyonlar da katyon değiştiriciden geçerek katoda taşınmaktadır. Sistem askıda madde ve pH kontrolü gerektirmektedir. Literatürde, elektrodiyaliz yöntemi ile metal konsantrasyonu 1000 mg/L'den fazla atıksuların etkili biçimde arıtılamadığı belirtilmektedir. Ancak metal konsantrasyonu 20 mg/L'den az olması durumunda etkin bir arıtma yöntemi olarak kullanılabilir. Bir membran prosesi uygulaması olduğundan temiz besleme, işletiminin dikkatle yürütülmesi ve periyodik olarak bakım ihtiyacı bulunmaktadır. Yöntemin ağır metal giderimi açısından avantajı Cr, Cu gibi metallerin geri kazanımını sağlaması, etkin bir giderim yapması ve suyu istenilen düzeyde arıtılabilmesi olarak sıralanabilmektedir [21].

Adsorpsiyon: Adsorpsiyonun genel olarak temel mekanizması sıvı fazdaki bileşiğin katı faza taşındığı ve bu fazda fiziksel ve/veya kimyasal olarak

bağlandığı bir kütle transfer prosesi şeklindedir. Literatürde ağır metal gideriminde kullanılan 100 kadar adsorban olduğu belirtilmektedir [21].

Metalle kirlenmiş olan bir atığın arıtım işleminin seçiminde atıkta bulunan metaller ve bu metallerin kimyasal özelliği önemli rol oynar. Ağır metallerin çevreden giderimi için kullanılan geleneksel metotlar gerek tesis, gerek ekipman ve gerek malzeme açısından genelde pahalı olduklarından ve yan ürün olarak zararlı maddeler oluşturma ihtimalinden dolayı pratik ve ekonomik olmaktan uzaktırlar ayrıca potansiyel olarak risklidirler. Bu yöntemler içerisinde iyon değişimi, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu özellikle düşük metal içeriğine sahip atık sular için pahalı ve yetersiz olmaktadır [22].

Bütün bu yöntemlere alternatif olarak daha düşük işletme maliyetine ve diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında avantajlı olduğu görülen adsorpsiyona dayalı yöntemler geliştirilmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyona dayalı yöntemlerin en önemli avantajı, büyük hacimli çözeltilerden eser miktardaki kirletici elementleri ayırabilme yeteneğidir (Çizelge 2.3).

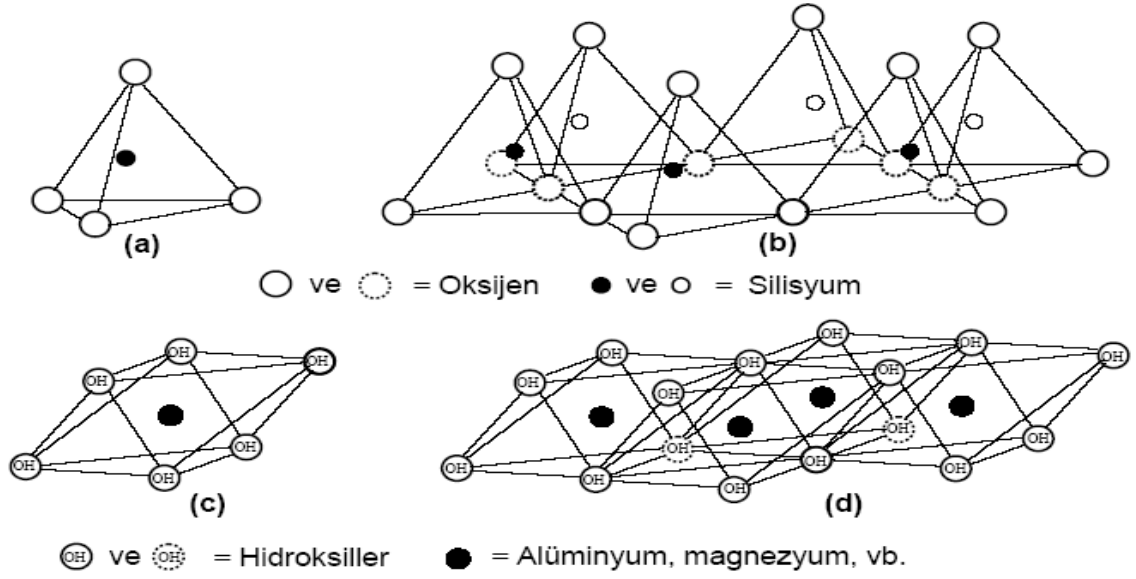
Çizelge 2.3. Atık sulardan metal giderim yöntemlerinin karşılaştırılması [23]

Metot	Dezavantajları	Avantajları
Kimyasal Çökelme	a. Zor ayırım b. Toksik çamur problemi c. Çok etkili değil d. Metal ve su geri kazanımına dikkat edilmez	Kolay Nispeten ucuz
Elektrokimyasal arıtma	a. Yüksek metal konsantrasyonları için uygulanması b. Spesifik koşullara (girişim yapan bileşiklerin varlığı) karşı hassas olması c. Yüksek ilk yatırım ve işletme maliyeti	Metal geri kazanımı
Ters osmoz	a. Yüksek basınçta çalışması b. Membran tıkanması c. Pahalı	Çıkış suyu saftır. (yeniden kullanılabilir.)
İyon değişimi	a. Partiküllere karşı hassas b. Reçinelerin pahalı olması	Etkili Metal geri kazanımı mümkün
Adsorpsiyon	Bazı metaller için etkili olmaması	Konvansiyonel sorbent kullanımı

2.8. Kil Mineralleri

Kil genel olarak tane boyu ölçüsü, petrografik ve mineralojik bakımdan üç farklı anlam taşımaktadır. Tane boyu 2 ile 0,2 mikron boyutundaki partiküller, petrografik olarak çok ince taneli sedimanter kayalar, mineralojik olarak da bir alüminyum silikat mineral grubu anlamlarında kullanılmaktadır [24]. Killer, volkanik kayaların kimyasal ve mekanik değişimleri sonucunda oluşurlar. Killer çeşitli kil minerallerinin bir veya birkaçının karışımı halinde bulunurlar. Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum ve magnezyum hidroksitlerinin silikatlarıdır. Kil mineralleri; tabakalı yapıdaki hidratlaşmış alüminyum ve magnezyum silikatlar ve lifli yapıdaki hidratlaşmış magnezyum silikatlar olmak üzere iki halde bulunabilmektedirler. Birinci yapıya örnek olarak kaolinit, montmorillonit, illit, talk, profillit ve vermikülit verilebilirken ikinci yapıya örnek olarak ise sepiolit ve paligorskit örnek olarak verilebilmektedir [25].

Killerin yapıtaşları Şekil 2.4'de şematik olarak verilmiştir. Tetrahedronlarda, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise dört adet oksijen atomu bulunacak şekilde atom grupları bir araya gelmiştir. Tetrahedronların tabanları aynı düzlemde kalmak koşuluyla köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden oluşan yapıya tetrahedron katmanı (T) ya da silika katmanı denir. Oktahedronlarda, merkezinde alüminyum atomu, köşelerinde ise altı adet oksijen atomu/hidroksil bulunur. Bu oktahedronların birer yüzeyleri aynı düzlemde kalmak koşuluyla köşelerinden oksijen köprüleri ile birleşmesinden oluşan yapıya oktahedron katmanı (O), alümina katmanı adı verilir.



Şekil 2.4. a. Tetrahedron yapı taşı, b. Tetrahedronların hekzagonal yapıda düzenlenmesi ile oluşturulan tetrahedron tabakası, c. Oktahedron yapı taşı, d. Oktahedron yapı taşlarının oluşturduğu oktahedron tabakası [26]

Killerin adsorpsiyon özellikleri silikat minerallerinin yapısında bulunan negatif yükten kaynaklanır. Yüksek yüzey alanına sahip killerin adsorpsiyon kapasitesi de oldukça yüksektir. Simektit grubundan olan bentonit, düşük maliyetli ve bolluğu nedeniyle atık sulardan ağır metal giderilmesinde faydalanan güçlü bir adsorbandır. Buna ilaveten sepiyolit, sularda bulunan nitrat kirliliğinin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca killer adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla modifiye edilebilirler [27].

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre vermikülit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir; minerallerin kristal yapılarında 3 tür aktif soğurma merkezi bulunmaktadır [28].

i. Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları: Bu mineralin tetrahedral tabakasındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerde etkileşimi de zayıf olacaktır.

ii. Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarıyla koordine olmuş su molekülleri: Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağı oluşturabilir.

iii. **Lif eksenini boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır:** Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerindeki Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artı veya eksi yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötrleştirir.

2.9. Vermikülitin Genel Özellikleri

2.9.1. Tanım ve sınıflandırma

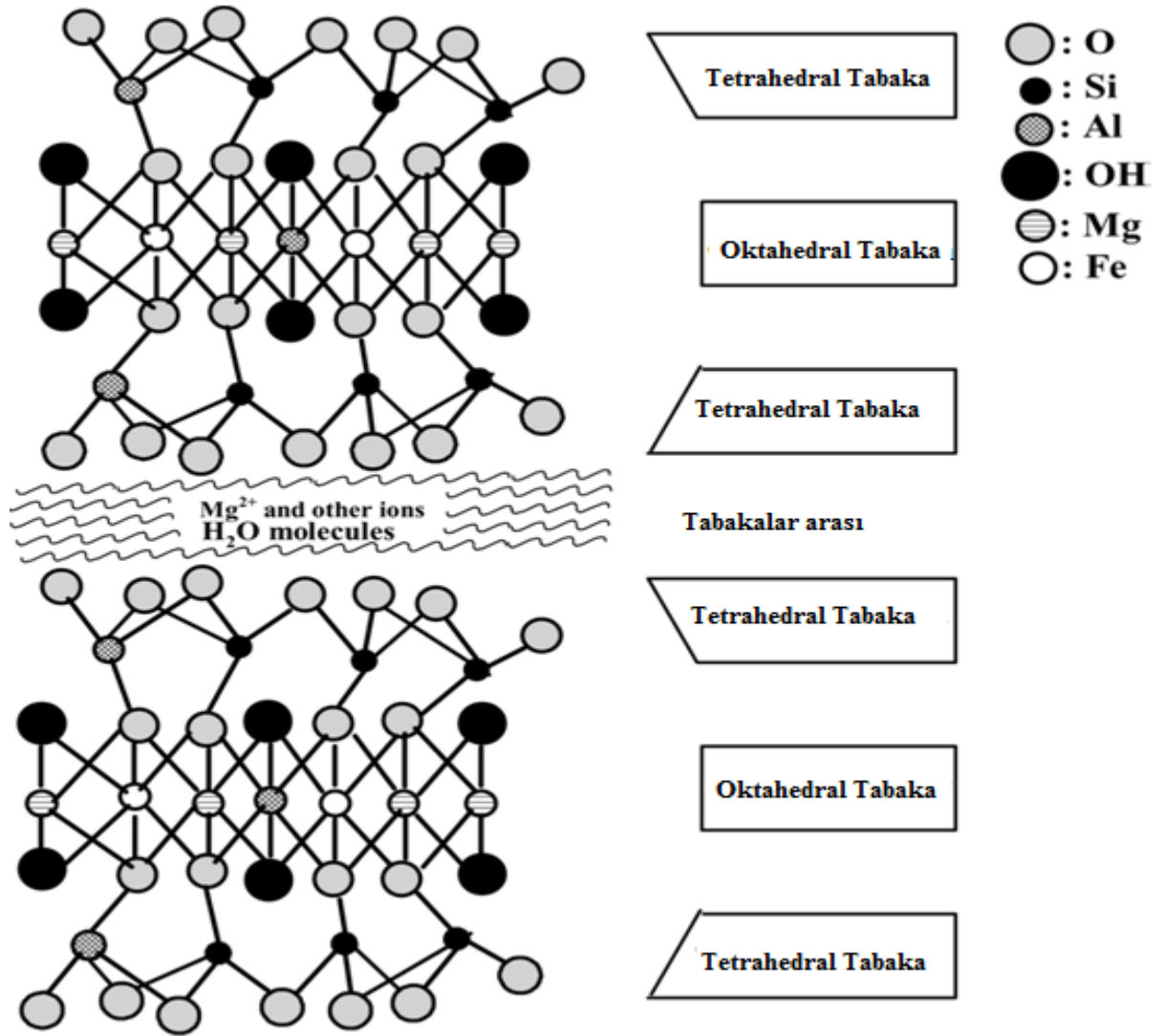
Vermikülit sulu magnezyum, alüminyum, demir silikat minerali olup sarı, kahve, yeşil ve bronz renklidir. Özgül ağırlığı $2,3-2,8 \text{ g/cm}^3$ sertliği $1,5-2,5$ arasındadır. Uzun süre bir çeşit trioktahedral mika minerali olarak bilinen vermikülit, hızlı ısıtma ile yapraklara ayrılır ve küçük kurtçuklara benzeyen bir şekil alır. Vermikülit terimi, bu özelliği kullanılarak Latince vermiculareden türetilmiş ve 2:1 genişleyen, tabaka yükü simektit'den büyük olan ve mikaya benzeyen mineraller için kullanılmıştır. Mineralojik anlamda tek başına farklı bir gurubu temsil eden vermikülitin kimyasal bileşimi de mika gurubu minerallere oldukça benzemektedir ve o da ısısal genişleme özelliği göstermektedir. Zaten; flogopit ve biyotit minerallerini bir arada içeren kayaların hidrotermal sular ile tepkimeye girmesi sonucu bir miktar K^+ yapıdan uzaklaşmaktadır. Yerine H_3O^+ almakta, oksidasyon yoluyla Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e yükseltgenmesini takiben yapıya Mg^{+2} 'nin de girmesiyle vermikülitleşme sürecinin tamamlandığı ifade edilmektedir [29]. Endüstriyel olarak ise genişleme özelliğine sahip tüm mika grubu minerallerini (flogopit, biyotit ve hidrobiyotit) kapsayan genel bir terim olarak kullanılmaktadır.

Doğada, oluşumuna ve bulunduğu ortamlara göre; toprak, otojenik, metamorfik ve makroskopik olmak üzere dört tipine rastlanmıştır. Bunların her biri ayrı bir çalışma konusudur. Bu çalışmada makroskopik vermikülitlerden söz edilecektir. Grüner [30] 1934'de ilk defa vermikülitin kristal yapısını çalışarak mika tabakaları arasında su moleküllerinin varlığını belirlemiştir. Hendrick ve Jefferson [31] kristal yapısının tabaka arası iyonları sebebiyle nötr olduğunu ortaya koymuştur. Vermikülitlerin çoğunluğu ortamda bulunan fillosilikat minerallerin bozunması ile oluştuğundan, dönüşüm mineralinin özellikleri ana mineralin özelliklerine benzer veya aynıdır. Bu yüzden vermikülit için kesin

tanım yapmak zordur. Ancak birçok yazar tarafından B. Velde [32], C. Calle [33], W.A. Deer [34] vermiculit; 2:1 tabakaları arasında Mg, Fe (Fe^{3+}) veya Al hidroksit kompleksi içeren, yüksek yükü olan ($0,6 < x < 0,9$) mineral olarak tanımlanmıştır. Bu tanım kesin olmamasına rağmen, mineralin kompozisyon ve fizikokimyasal özelliklerini vermektedir.

2.9.2. Kristal yapısı

Vermiculitin kristal yapısı, Mg ve Fe iyonlarınca oluşturulan oktahedral koordinatlı bir tabakanın, SiO_4 'ce oluşturulan iki adet tetrahedral tabaka arasında yer alması ile oluşturulur (Şekil 2.5). Bu oluşturulan 2:1 kompozit tabakalar arasına hidroksit katyonlar yerleşmiştir. Alüminyumun silisyum yerine geçişinden kaynaklanan yük farkı, genellikle tabaka arası magnezyum ile dengelenir. Yüzey oksijenleri ve aynı tabakadaki katyonlar birbirlerine hidrojen bağı ile bağlanırken, su moleküllerinin oluşturduğu tabakalar birbirlerine magnezyum ile bağlanır.



Şekil 2.5. Vermikülitin kristal yapısı [35]

Tabaka arası katyonun tipi, iyonik çapı, yükü ve oluşturdıkları tabaka sayılarına bağlı olarak vermikülitin c-ekseni yönünde şişmesi 14 Å ile 10 Å arasında değişkenlik gösterir. Barshad [36] vermikülitin bu özelliğini incelemiş ve Çizelge 2.4'de verilen sonuçları elde etmiştir. Magnezyum dışındaki katyonlar ile doyurulan vermikülitler su ve gliserol ile işleminden geçirildiğinde c-ekseni yönünde şişme miktarları değişmektedir.

Çizelge 2.4. Farklı katyonlar ve sıvılarca doyurulmuş vermikülitin bazal refleksiyon d(001) değerlerindeki değişimler (Barshad'dan [37] değiştirilerek alınmıştır)

Doyurulan katyon		Mg	Ca	Ba	H	Li	Na	K	NH ₄	Rb	Cs
İyonik çap (Å)		0,65	0,99	1,35	0,30	0,60	0,95	1,33	1,48	1,48	1,69
Katyon Yüğü		2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
Bazal refleksiyon d(001)Å	Su ile işlemden geçirilme den önce	14,33	15,07	12,56	14,33	12,56	12,56	10,42	11,24	11,24	11,97
	Su ile işlemden geçirildik ten sonra	14,47	15,41	15,41	-	15,07	14,76	10,57	11,22	11,22	11,97
	Gliserol ile işlem den geçiril dikten sonra	14,33	14,18	14,33	-	14,33	14,33	10,64	11,22	11,22	11,97

Net tabaka yükünün daha büyük ve kristallenme derecesinin daha iyi olması nedeniyle makroskopik vermikülitlerin kristal yapısını çalışmak diğer tip vermikülitlerin yapısını çalışmaktan daha kolaydır. Ana mika minerallerinin bileşimlerindeki tabaka arası potasyum, psödo-hekzagonal boşlukları doldurarak sıkıca kapatır ve bu da mikalarda düzenli kristal yapısına sahip olmalarına neden olur. Bunun aksine, vermikülitlerin bileşiminde tabaka arası potasyum olmadığından düzenli istiflenmeye çok nadiren rastlanır. Tabaka arası katyonların büyüklükleri uygun olmadığından tabakaların birbirlerine göre durumlarını ve psödo-hekzagonal boşlukların şekillerini bozarlar. Bu da vermikülitlerde genellikle yarı-düzenli kristal yapısına neden olur [33].

2.9.3. Oluşumu

Vermikülitin, çoğunlukla biyotitin bozunması ile oluşumu kristal yapılarının benzerliğine bağlanmaktadır. Her ikisi de tetrahedral tabakada silisyum yerine fark edilir miktarda geçen alüminyum içeren alüminasilikat mineralleridir. Ama

önemli bir fark olarak, vermikülit kristalindeki iki silikat tabakası arasında bir molekül su seviyesi mevcuttur. Ani ısıtıldığında hacmi artıran da bu sudur.

İri taneli vermikülitler, genelde yeraltı ve yerüstü suları ile hidrotermal çözeltilerin birisinin veya hepsinin flogopit, biyotit, klorit, piroksen gibi tabaka yapısına sahip silikatları ıslatarak alterasyona uğratması sonucu oluşmaktadır. Parajenezinde hemen her zaman biyotit, klorit, kuvars, feldispat, talk, asbest ve korund bulunur [34].

Toprak vermikülitlerin, hiç kuşkusuz fillosilikat minerallerden hava ile temas sırasında dönüşümle oluştuğu bilinmesine rağmen makroskopik vermikülitlerin oluşumu ve duraylılığı konusunda cevaplanamayan birçok soru vardır; "hangi koşullarda biyotit vermikülite dönüşür?", "vermikülit hidrotermal koşullarda duraylı mıdır?" gibi. Barshad [36] ve Bassett [38] tarafından oda sıcaklığında yapılan deneylerde biyotitin vermikülite dönüşümü gözlenmiştir. Yapılan deneylerde Mg'nin tabaka arası K'yı kristal yapısından çıkararak onun yerine geçişi ve K'nın ise çözeltiliye geçişi izlenmiştir K'nın çözeltideki derişimi arttığında biyotitin vermikülite dönüşümü yavaşlar ve dengeye ulaşıldığında reaksiyon sona erer. Vermikülite dönüşüm tamamlanmadan reaksiyon biterse biyotit vermikülit aratabakalı mineral oluşur [30]. Biyotit ve vermikülit miktarları eşit olan mineral hidrobiyotit olarak tanımlanmıştır. Vermikülitin oluşabilmesi için daha fazla sulandırılmış çözeltiliye gereksinim vardır. Deneylerden şu sonuçlar çıkarılmıştır: a) Biyotitin vermikülite dönüşümü düşük derişim, düşük sıcaklık ve kısa zaman aralığında kolayca olabilmektedir. Bu sonuç biyotitin süperjin koşullarda vermikülite dönüştüğünü göstermektedir. b) K derişimi 0,04 moları geçtiğinde Mg derişimi 1 molar ve hatta sıcaklık 100 °C olsa dahi dönüşüm durmaktadır.

Hidrotermal koşullarda vermikülitin oluşumu ve duraylılığı Roy ve Romo [39], Bassett [38] ve daha birçok yazar tarafından incelenmiştir. Roy ve Romo [39], vermikülitin yaklaşık 700 atmosferik basınçta 150 °C'den 800 °C'ye kadar 25 °C ve 50 °C'lik artışlar uygulayarak hidrotermal koşullarda işleminden geçirmiştir. Vermikülitteki ilk değişikliğin 300 °C'de sistemden su çıkışı ile olduğu saptanmıştır. Isı 300 °C'yi aştığında oktahedral Mg tabaka arasına geçmeye meyillendir ve tabaka aralarındaki bağları kuvvetlendirir. Bu değişim psödo-kloritin oluşumuna neden olur. Bu değişim, vermikülitin hidrotermal koşullarda oluşamayacağının bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Isı 550 °C'ye

çıkarıldığında oktahedral tabakadaki bağlar iyice zayıflar ve mineralin yapısında 10,4 Å'e kadar çökme ile en belirgin değişim olur. Fakat çöken malzeme atmosferik koşullarda su eklendiğinde tekrar 14,4 Å 'e kadar şişer. 650 °C ve 700 atm basınçta işlem yapıldığında, tekrar şişme özelliği olmayan talk kalır. Talk ile birlikte enstatit ve tanımlanamayan bir madde oluşur. 750 °C'de ise talk bozulur ve geriye enstatit, forsterit, spinel kalır. Bassett [38], deneyleri ile Roy ve Romo'yu [39] desteklemiş ve ısının 200 °C, basıncın 700 atmosfer olduğu koşullarda vermikülitin varlığını sürdürmeyeceği, dolayısı ile hidrotermal koşullarda oluşamayacağını belirtmiştir. Buna ek olarak, Roy ve Romo [39] kuru ve hidrotermal koşullarda ısı karşısındaki su kaybının farklı olduğunu belirtmiştir. Bu sonuçlar Komarneni ve Roy [40] tarafından da doğrulanmıştır.

2.9.4. Vermikülitin kullanım alanları

Vermikülit çok hafif ısı ve aleve dayanıklı ve çok absorban ve iyon değiştirme kapasitesi çok yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı başta inşaat sektörü (hafif yapı malzemeleri üretimi) olmak üzere yalıtım (ısı ve ses) tarım, hayvancılık ve atık suların arıtılması gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır.

Vermikülitin kullanımını etkileyen en önemli husus sağlığa etkileridir. Bu konuda Davis'in [41] 1993 yılında yapmış olduğu çalışmalar vermikülitin sağlığa olumsuz bir etkisi olmadığını ortaya koymuştur. Ancak, zaman zaman vermikülit ile birlikte bulunabilen asbest sağlığa zararlı olabilmektedir.

Tarım Alanında Kullanımı: Tarımsal amaçlı kullanılan vermikülitin fonksiyonu iki yönlüdür; hem suyu hem de bitkiler için gerekli olan ve gübrede bulunan temel besin maddelerini (azot, fosfor ve potasyum) tutarak topraktan uzaklaşmalarını minimize ederler.

Yapı Malzemelerinde Yalıtım Amaçlı Kullanımı: Ses ve ısı yalıtımı özellikleriyle inşaat sektöründe izolasyon malzemesi olarak geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Vermikülit içerikli tuğla ve çimentolar, hafifliği ve izolasyon özelliği sebebiyle tercih edilmektedir.

Refrakter Olarak Kullanımı: Vermikülit, akkor halindeki sıcak dökümlerin taşınmasında, erimiş metalin üzerinin örtülmesinde kullanılır. Isıl işlemler ve metal sıcaklığı kontrolünde kullanılmaktadır.

Paketleme Alanında Kullanımı: Hafifliği ateş geçirmeme ve inert olması sebebiyle düzensiz şekillere sahip objelerin paketlenmesinde kullanılmaktadır.

Atık Suların Ağır Metallerinden Ayrılması İle İlgili Kullanımı: Ağır metal atıkları endüstrileşmenin sonucu olarak artmakta ve bu atıklar doğal yollardan bozunmadıklarından çevre ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Killer doğal olarak zararlı iyonları (anyon veya katyon) yakalayabildiklerinden (adsorpsiyon veya iyon değiştirme ile) atıkların işlenmesinde yaygın olarak kullanılırlar. Vermikülit, yüzey ve tabakalar arası iyon değiştirme ve izomorfik süstitisyon (yer değiştirme) özellikleri nedeniyle yüksek katyon değiştirme özellikleri gösterirler. Bu özellikler yüksek yüzey alanı ile birleşince bu mineraller sorpsiyon çalışmalarında sıkça kullanılmaya başlanmışlardır [42].

Yapısal özelliklerinin yanı sıra doğada bol bulunmaları ve ucuz olmaları nedeniyle kirli topraklardan ve endüstri atığı gibi atık sulardan metal iyonlarının kazanılmasında kullanılmaktadırlar [42]. Bu metallerin kil mineralleri tarafından tutulmasında; sıcaklık, pH, çözeltinin derişimi ve adsorplayıcıların katyon değiştirme kapasitesi (CEC) büyük ölçüde rol oynamaktadır. Metal iyonlarının killer tarafından tutulması ise atık (veya kirli) suyun kompozisyonuna ve kilin durumuna bağlıdır.

2.9.5. Dünya’da ve Türkiye’de bilinen vermikülit yatakları

Dünyanın en büyük vermikülit sahası Güney Afrika Cumhuriyetindeki Palobora bölgesinde bulunmaktadır. Ancak ABD’nin birçok eyaletine dağılmış vermikülitin toplam rezervi daha fazladır. Türkiye’de bilinen vermikülit yatakları en önemlisi Malatya-Kuluncak olmak üzere, Sivas-Yıldızeli-Karakoç, Eskişehir-Sarıcakaya ve Elazığ-Harput-Arduçluk zuhurlarıdır.

Malatya-Kuluncak: Genleşme oranları oldukça düşük olan cevher ekonomik değere ulaşmamaktadır. Yapılan rezerv hesapları bu zuhurlarda 6-7 milyon ton arasında değişen muhtemel rezervin olduğunu göstermektedir [43].

Sivas-Yıldızeli-Karakoç: Rezerv ve endüstride kullanımı açısından ekonomik olduğu ortaya koyulmuştur. Genleşme özelliği iyi olan 2,750,000 ton muhtemel rezervli vermikülit ile daha düşük kaliteli 2,475,000 ton muhtemel rezervli vermikülit cevheri belirlenmiştir [44].

2.10. Vermikülitin Karakterizasyon Yöntemleri

Tez çalışmamız kapsamında, saflaştırma ve genleştirme sonucunda elde edilen vermikülit numunelerini karakterize etmek için, aşağıda kısaca değinilen karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

2.10.1. Termal analiz yöntemleri

Termal analizin esası, sıcaklık değişmesine karşı bir maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi ve yorumlanmasıdır [45]. Bilinen en yaygın üç termal analiz yöntemi, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC), diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik (TGA) analizdir.

Killere 500 °C'a kadar ısıtılınca sırasıyla şişme suyu, gözenek suyu, adsorplanmış su ve eğer varsa yapıya bağlı olan kristal suyu tümüyle uzaklaşmakta ve bu duruma dehidratasyon denilmektedir. Dehidratasyonun tamamlanmasının ardından sıcaklık 900 °C'a ulaşana dek kristal yapıya bağlı olan hidroksil grupları da uzaklaşmaktadır. Bu duruma da dehidroksilasyon adı verilir [46]. Sıcaklık artışı devam ettikçe killerin kristal yapısı bozulmakta ve giderek çökmektedir. Bunun sonucunda metal oksitleri karışımından ibaret olan yeni inorganik fazlar oluşur ve bu olaya sinterleşme denir. Sinterleşme sonucu elde edilen ürünlere ise seramik adı verilir.

Vermikülit yüksek sıcaklıklarda aniden ısı şokuna tabi tutulduğunda C eksenini boyunca akordiyon gibi uzamaktadır. Bu karakteristik genleşme nedeninin yapıda bulunan kristal suyunun ani olarak buharlaşması sonucu oluşan buhar basıncından kaynaklandığı düşünülmektedir. Isısal genleşme olayının henüz tam olarak açıklanamamaktadır. Çünkü aynı miktarda su içeren numuneler dahi farklı oranlarda genleşebilmektedir. Kimyasal bileşim ve yapraklar arasında bulunan su moleküllerinin hangi bağlarla yapıya tutunduğu genleşme olayını etkileyen diğer önemli parametrelerdir. Genleşme sonucunda malzemenin yığın yoğunluğu, yaklaşık 10 kat azalarak, 0,8 g/cm³'den 0,08 g/cm³'e düşmektedir. Yığın yoğunluğundaki düşüş, vermikülitin kalitesine ve genleştirmenin yapıldığı fırın performansına bağlı olmakta ve ısıtılınca sonucunda yaklaşık 30 katlık bir genleşme sağlanabilmektedir [47].



Şekil 2.6. Genleştirilmiş vermikülitin tipik şekli [48]

2.10.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Bir maddenin değişik şartlarda kütlesini koruyabilme kabiliyetini (termal stabilite) incelemek için "Termobalans" uygun bir teknik olmaktadır [49]. Termogravimetrimin esası, bir maddede sıcaklık tesiri ile vuku bulan bir veya birkaç gazın dışarıya çıkması veya bağlanması ile yani ağırlık kayıpları veya artışları ile kendini gösteren bir veya birkaç reaksiyonun, ısıtılan numunenin özel bir terazide sürekli olarak tartılması yardımı ile incelenmesidir. Bu gibi cihazlara da Termobalans denilmektedir [50]. Kısaca, termogravimetrik analiz (TGA), numunenin kütlesindeki değişmeyi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir.

TG eğrisiyle bir numunedeki bileşenleri tanımak çok zordur. Buna rağmen kantitatif analiz amacı ile yapılacak termal analiz metotları içinde en uygun olanı termogravimetredir. Ölçülmüş ağırlık değişimlerinin sayısal değerleri, reaksiyonların stokiometrik ilgilerini açıklar ve kesin hesaplamalar yapılabilir [51]. Termogravimetrik analiz için olağan sıcaklık alanı 1200 °C'ye kadardır. Örnek ağırlıkları 1–300 mg. arasında, ağırlık değişimi duyarlılığı ise birkaç mikrogram mertebesinde olmalıdır [52].

Literatürde vermikülit üzerine yapılan TGA çalışmalarına örnek verecek olursak; A. Mumcu [53] Hekimhan (Malatya) vermikülitleri üzerine yaptıkları TGA çalışmasına göre 100-200 °C'de dış yüzeyden hidrokopik suyun uzaklaştığı görülmektedir. HV (Ham Vermikülit) örneği için yaklaşık % 3'lük kütle kaybı (dehidrasyon) gerçekleşmiştir. 650-750 °C arasında ise yapıdan OH

gruplarının uzaklaşmaya başladığı görülmektedir (dehidroksilasyon). Bu sıcaklık aralığında HV örneğinde % 6,38'lik kütle kaybı görülmüştür.

2.10.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz, yapı içindeki endotermik ve ekzotermik gelişmeleri ortaya çıkararak faz dönüşümlerini belirleyen bir yöntemdir. DTA sisteminde referans malzeme ve örnek aynı anda ısıtılır. Referans malzeme ve numune üzerindeki ısı değişimi farklı olacağından örnekte bir kimyasal reaksiyon meydana gelirse örnek ile referans malzeme arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Bu iki madde arasındaki ısısal fark elektromotor kuvvette değişim meydana getirir. Analiz sırasında örnekte meydana gelen ısı değişimi sıcaklık farkının ölçülmesinden belirlenir. Endotermik faz dönüşümleri grafikte çukurlar olarak, ekzotermik olaylar ise pikler olarak karşımıza çıkar. Çukur veya pik oluşumunda ΔH (aktivasyon enerjisi) pozitif ise örnek ısı alır, negatif ise örnek ısı verir.

Termal analiz sırasında kil minerallerinde şu olaylar gerçekleşir. [54]

1. Dehidrasyon: tabakalar arası suyun, 100-300 °C arasında uzaklaşmasına ait, DTA eğrisindeki minimum pik, endotermik olayı belirtir.
2. Dehidroksilasyon: yapı birimlerinde bulunan OH gruplarının 300-900 °C arasında uzaklaşmasından görülen minimum pik, endotermik bir olayı gösterir.
3. Faz dönüşümü: 900 °C'nin üzerinde yeniden kristallenme veya birleşme olmaktadır. Bunun sonucunda görülen minimum pik ekzotermik bir olayı gösterir.

A. Mumcu [53] Hekimhan (Malatya) vermikülitleri üzerine yaptıkları DTA çalışmasına göre; ham vermikülit 99,58 °C'de dehidrasyona uğrayarak tabakalar arası suyun uzaklaştığı görülmektedir. Termal aktive edilmiş vermikülit örneğinde ise dehidrasyon piki görülmemektedir. Ayrıca ham vermikülit için 746,24 °C'de yapıda az miktarda yer alan CaCO_3 'ün bozunma pikleri görülmektedir. Termal aktive edilmiş örneğinin yapısı termal aktivasyon sonucu değiştiği için 423,17 °C'de kalsinasyona uğramaktadır. Ham vermikülit örneğindeki 550 °C civarındaki endotermik pik minerale ait OH deformasyonundan (dehidroksilasyon) kaynaklanmaktadır.

J.L. Perez-Rodriguez vd. [55] Santa Olalla (İspanya) vermikülitleri üzerine yaptıkları TGA eğrisine göre 100-150 °C'ye kadar dış yüzeyden hidroskopik suyun uzaklaştığı görülmektedir. Yaklaşık % 15'lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. 150-950 °C sıcaklık aralığında tabaka arası suyu kaybetmiştir. Yaklaşık % 3'lük kütle kaybı gerçekleşmiştir.

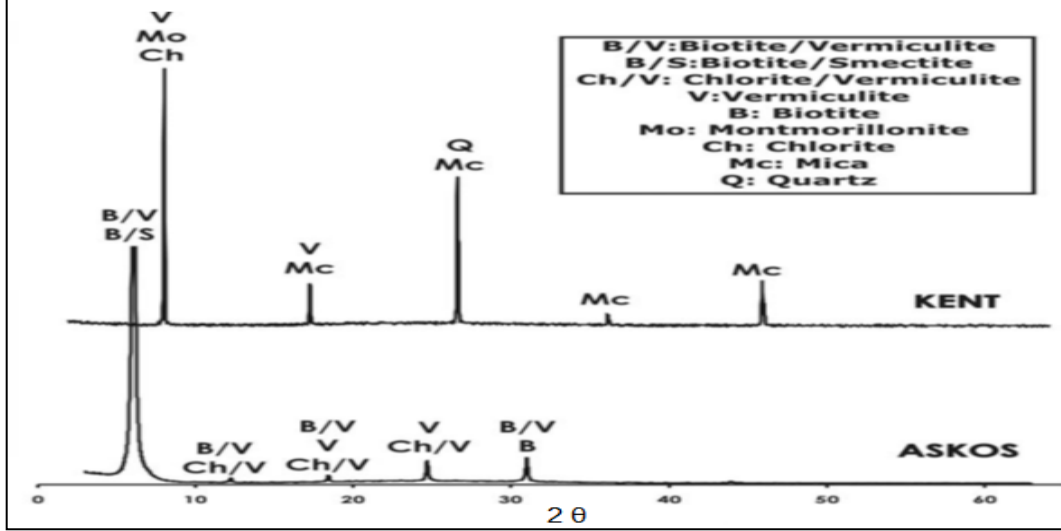
2.10.2. X-ışınları difraktometresi (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) olarak bilinen X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere X-ışını denilen Ultraviyole ışıdan daha kuvvetli fakat Gamma ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. X-Ray Diffractometer denilen aletler ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması söylenebilir. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analizlenebilmektedir.

XRD'yi çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır. X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi, nitel ve nicel faz analizi, birim kafes parametrelerinin belirlenmesini ve kristal yapısının ortaya çıkarılmasını sağladığı için katı-hal özelliklerinin karakterizasyonunda önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle XRD analizi, katılarda termal aktivasyonla ortaya çıkan dönüşümlerin ve değişimlerin incelenmesi için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Vermikülitin kristal yapısında termal aktivasyonla ortaya çıkan değişimlerin tanımlanması amacıyla XRD analizi çalışmaları yapılmıştır.

A. Mumcu [53] Hekimhan (Malatya) vermikülitleri üzerine yaptıkları XRD çalışmasına göre; ham örneğin genelde vermikülit minerali içerdiği görülmektedir. Ham örnekte görülen 14,61 Å'daki güçlü refleksiyon vermikülit mineralinin tipik özelliğidir. Ancak 14,62 Å da pik veren klorit ve smektiti vermikülitte ayırmada dikkatli olmak gerekir. Vermikülit mineralinde 14 Å çizgisi en güçlü refleksiyondur. Bu özelliği ile klorit ve smektitten ayrılmaktadır. Ayrıca 2,0, 3,10, 7,3 ve 10 Å'da gelen bazal refleksiyonlar çok daha zayıf görünmektedirler. Ham örnekte görülen 3,39 Å'daki pikler kuvars mineraline aittir.

Bourliva vd. [56] su içerisindeki çinko ve kurşun iyonlarının Askos ve Kent (Yunanistan) vermikülitleri üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Yaptıkları XRD çalışması Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. Kent ve Askos (Yunanistan) vermikülitlerinin XRD spektrumları [56]

2.10.3. X-ışınları floresansı (XRF)

X-ışınları floresans (XRF) spektroskopisi maddelerin element bileşimini belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. XRF çalışma prensibi; eğer atom X ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarılırsa, bu yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları şeklinde geri verirler Bu ikincil X ışınları yayımına floresans ışınım adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışınların dalga boyu her element için farklı ve ayırt edicidir. Diğer bir ifadeyle bu ışınlar o elementin parmak izi gibidir. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element derişimini (nicel) belirlenmektedir.

O. Duman ve S. Tunç’un [35] Şangay (Çin) vermikülitleri ve bu çalışma kapsamında yapılan ham ve geliştirilmiş vermikülitin XRF analiz sonuçları Çizelge 2.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Ham ve genleştirilmiş vermikülitin XRF analiz sonuçları [35]

Bileşim	Ham Vermikülit	Genleştirilmiş Vermikülit
SiO ₂	36,9	37
MgO	28,8	29,1
K ₂ O	7	6,4
TiO ₂	1,9	1,9
CaO	1,8	1,7
Fe ₂ O ₃	10,0	10,1
Al ₂ O ₃	12,0	12,2
TOPLAM	98,40	98,40

Yapılan XRF analizleri sonucunda numunenin kimyasal içeriğinde genleşme öncesi ve genleşme sonrası büyük farklılıkların meydana gelmediği anlaşılmaktadır.

2.10.4. Yüzey alanı ölçümü (BET)

Mineral taneciğinin çevresiyle arayüzeysel etkileşimini doğrudan belirlediği için, bir mineralin karakterizasyonunda önce yüzey alanının dikkate alınması gerekir. BET yüzey alan ölçümü ile yüzeyin yapısı ve kimyasal bileşimi, yüzey gerilimi, yüzey yükü gibi fiziksel özellikleri ve kimyasal reaktivite gibi kimyasal özellikleri belirlenebilir. Artan sürelerde öğütmenin mineral tanelerinin yüzey alanı üzerindeki tipik etkisi iki türlü olur. Öğütmenin başlangıcında yüzey alanı hızla artar ancak belirli bir süreden sonra yüzey alanı değeri yeniden küçülmeye başlar. Çok küçük, hatta nano boyulu taneler birleşerek (aglomerasyon) bir tanecik kümesi (agregat) oluşturarak ya da mikron boyutlu bir tanenin yüzeyini kaplayarak (agregasyon) yüzey alanında düşüşe sebep olurlar.

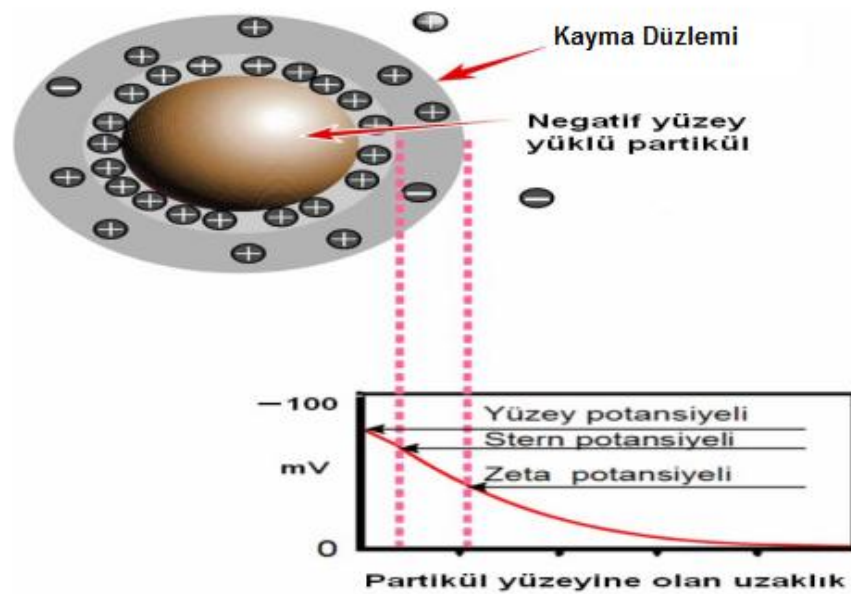
Vermikülit hakkında yapılan BET yüzey alanı analizleri O. Duman ve S. Tunç'un [35] Şangay (Çin) vermikülitleri (-100 µ) üzerine yaptıkları BET analizlerine göre ham vermikülitin yüzey alanı 7,8 m²/g, genleştirilmiş vermikülitin ise 9,8 m²/g olarak bulunmuştur. A. Garcia-Sanchez [57] ham vermikülitler için Askos (Yunanistan) vermikülitlerini (-0,1 mm) kullanmışlar ve yüzey alanı 14,6 m²/g bulmuşlardır. Genleştirilmiş vermikülit için ise Güney

Afrika vermikülitlerini (-0,1 mm) kullanmışlar ve yüzey alanı 5,30 m²/g olarak bulunmuştur. A. Mumcu [53] Hekimhan (Malatya) vermikülitleri (-74 µ) üzerine yaptıkları BET analizlerine göre ham vermikülitin yüzey alanı 7,605 m²/g, genişleştirilmiş vermikülitin ise 1,725 m²/g olarak bulunmuştur.

2.10.5. Zeta potansiyel ölçümleri

Zeta potansiyel ölçümleri, kolloidal sistemlerde elektrostatik etkileşmelerin incelenmesi için kolloid kimyasında kullanılmaktadır. pH'ın elektrokinetik potansiyeline etkileriyle ilgili çalışmaların katı yüzeylerinin niteliği hakkında bilgi vermesi nedeniyle zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır.

Bir partikül yüzeyinde net yükün oluşturulması çevredeki temas bölgesindeki iyonların dağılımını etkiler ve yüzeye yakın olan zıt iyonların (partiküle zıt yükte olan iyonlar) derişiminin artmasına sebep olur. Bu nedenle, her partikülün çevresinde bir “elektriksel çiftli katman” mevcuttur. Her partikülün etrafında iki kısımdan oluşan elektriksel çiftli katman bulunmaktadır. Bu kısımlar; iyonların kuvvetli bir şekilde bağlandığı bir iç katman (Stern katman) ve iyonların daha gevşek olduğu bir dış (difüze) bölgedir. Bu difüze bölge içinde, her partikülün tek bir varlık gibi davrandığı kavramsal bir sınır bulunmaktadır. Bu sınırdaki potansiyel “zeta potansiyeli”dir (Şekil 2.8).

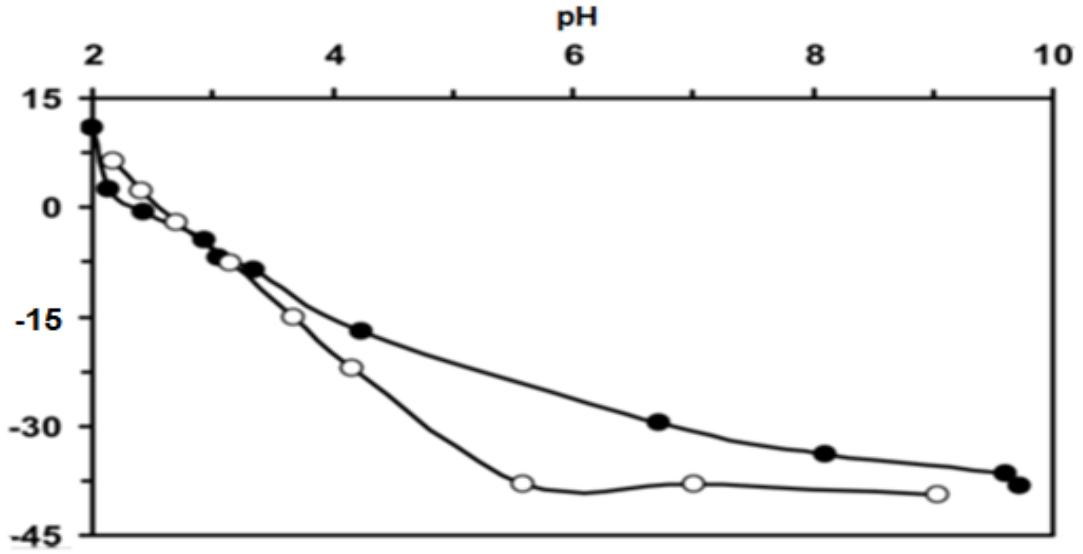


Şekil 2.8. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi [58]

Zeta potansiyelinin büyüklüğü, koloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Eğer süspansiyondaki tüm parçacıklar büyük bir eksi ya da artı zeta potansiyeline sahip ise, birbirlerini itmeye meyillidirler ve böylece parçacıkların biraraya gelme eğilimleri bulunmayacaktır. Değerin düşürülmesi, parçacıkların biraraya gelmelerini ve floküle olmalarına olanak sağlar. Flokülasyonun en yüksek değeri zeta potansiyeli sıfırken görülür. Bir süspansiyon içinde negatif zeta potansiyeline sahip bir partikül düşünelim. Eğer bu süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse, partiküller daha fazla negatif yükü yüklenme eğilimine gösterirler. Eğer bu süspansiyona asit ilave edilirse, bir süre sonra yükün nötralize olacağı bir noktaya ulaşılabacaktır. Daha fazla asit ilavesi, pozitif yükün oluşmasına sebep olur. Bu nedenle bir zeta potansiyeline karşı çizilen pH eğrisi düşük pH değerlerinde artı, yüksek pH değerlerinde ise düşük ya da eksi değerde olacaktır. Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olması muhtemeldir. Bu noktaya izoelektrik nokta (İEN) denir ve pratik açıdan çok önemlidir. Bu nokta, normal olarak koloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır. Kararlı ve kararsız süspansiyonlar arasındaki genel ayrıma çizgisi genellikle +30 veya -30 mV olarak alınır. Zeta potansiyeli +30 mV değerinden daha yüksek veya -30 mV değerinden daha düşük olan parçacıklar kararlı olarak kabul edilir [58].

Mineral taneciklerinin elektrokinetik potansiyelinin ölçülmesinde en çok kullanılan yöntem elektroforez yöntemidir. Bu yöntemde mineral süspansiyonu bir elektroliz cihazında elektrolit olarak kullanılır. Cihaza elektrik akımı verildiğinde süspansiyondaki taneler yüklerine göre çözelti içindeki elektrik alanında hareket ederler. Hareketin hızı ve yönünden yararlanılarak, elektrokinetik potansiyeli hesaplamak ve yüzey elektrik yükünün işaretini belirlemek mümkündür.

O. Duman ve S. Tunç [35] Şangay (Çin) vermikülitleri üzerine yaptıkları zeta potansiyel ölçümleri



Şekil 2.9. Vermikülitin (●) ve genleştirilmiş vermicülitin (○) zeta potansiyeli [35]

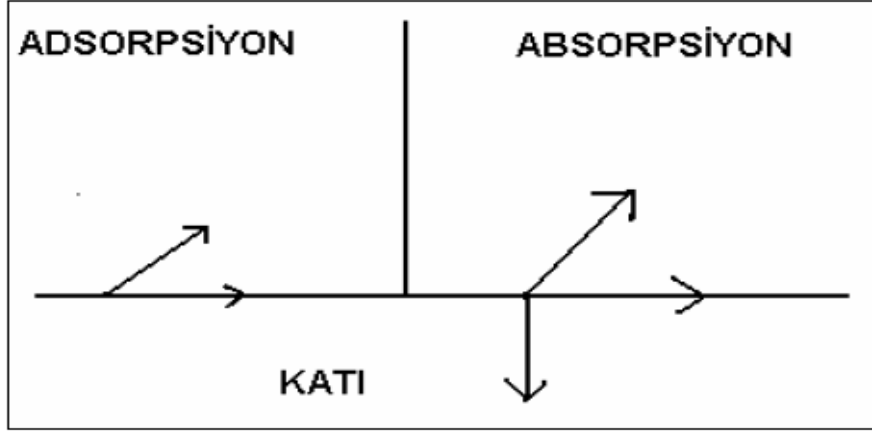
Şekil 2.9'da görüldüğü gibi ham vermicülit ve genleştirilmiş vermicülitin incelenen pH aralığında sıfır yük noktası sırasıyla pH 2,30 ve pH 2,57'dir. Sıfır yük noktasının altındaki pH'larda yüzey elektrik yükü negatif işaretli, daha yüksek pH'larda ise pozitif işaretlidir.

2.11. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

2.11.1. Adsorpsiyon teorisi

Adsorpsiyon tanım olarak atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal kuvvetler yardımıyla tutunması işlemidir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban veya adsorbent, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan veya adsorbant adı verilir [59]. Adsorpsiyon ile absorpsiyon farklı iki olaydır. Adsorpsiyon yukarıdaki tanımlar ışığında özetle bir maddenin (gaz, sıvı veya katı) bir katı yüzeyinde tutulması işlemi olurken, absorpsiyon ise katının yüzeyinde birikme şeklinde olmayıp, bir maddenin bir katının gözenekleri içerisine girmesi işlemidir (Şekil 2.10). Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayının her ikisinin birlikte gerçekleştiği veya birbirinden ayrımının yapılamadığı durumlarda genel bir terim

olan sorpsiyon terimi kullanılmaktadır. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi adsorpsiyon iki boyutlu, absorpsiyon üç boyutlu bir tutunmadır [60].



Şekil 2.10. Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki [60]

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna "pozitif" azalması halinde ise "negatif adsorpsiyon" denir.

Adsorpsiyon, yüzey gerilimindeki değişiklikten veya elektrostatik kuvvetlerden meydana gelebilir. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Çözünmüş iyon ya da moleküllerin ortamda bulunan bir adsorban tarafından adsorpsiyonu genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir [61].

1) Film difüzyonu: Adsorplanacak olan iyon ya da moleküllerin katı parçacıkların içerisine girerek bir yüzey filmi oluşturması

2) Gözenek difüzyonu: Çözünen iyon ya da moleküllerin katı gözeneklerinden adsorpsiyon merkezine göç etmeleri

3) Katı yüzeyine çözünen moleküllerin yapışması: Çözünen iyon ya da moleküllerin katı gözeneklerinin yüzeyine bağlanarak tutunmasıdır.

Adsorpsiyon işlemleri kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma (eser miktardaki safsızlıkların uzaklaştırılması) ve yığın ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Hava veya diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu, şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden renk giderilmesi adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan sadece birkaçıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde, gaz-katı veya sıvı-katı iki faz reaktörleri olarak dolgulu kolonlar kullanılabilmektedir.

2.11.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilir.

a. Adsorbanın yüzey alanı; kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorplanan ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar.

b. Adsorbanın gözenek büyüklüğü; Adsorbanlar gözenekli materyallerdir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Adsorban madde olarak kullanılan materyallerin bazıları gözenekli bir yapı gösterir. Katılar üzerindeki bu gözenek hacmi, çok küçük parçalara ayrılmasıyla çok büyük gözenek hacmine ulaşılacaktır. Katının 1 gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Katılarda; “makro gözenek”, “mezo gözenek” ve “mikro gözenek” bulunabilir. Bazı katılarda bu gözenekler birlikte de bulunabilir. Bu gözenekler genişliğine göre; mikro gözenek (2 nm’den küçük), mezo gözenek (2-50 nm arasında), makro gözenek (50 nm’den büyük) denir.

c. Adsorplananın çözünürlüğü; bir çözeltideki maddenin adsorpsiyonu, çözünürlüğü ile ters orantılıdır. Çözücü-çözünen bağı ne kadar güçlü olursa adsorpsiyon da o kadar düşük olur. Çünkü bu durumda adsorplananı çözeltilerden ayırmak zorlaşacaktır (Lundelius kuralı). Bu da adsorpsiyonun azalması anlamına gelir.

d. Adsorplananın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorplananın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir.

e. Adsorplananın iyon yükü; adsorpsiyon oranı, yüklü olan moleküller için nötral moleküllere göre daha azdır. Eğer adsorban yüzeyi ile adsorplanan yüzeyi birbiriyle aynı iyon yüküne sahipse, elektrostatik etkileşimden dolayı birbirlerini iteceklerdir. Bu da adsorplananın, adsorban üzerine bağlanmasını dolayısıyla da adsorpsiyonu zorlaştıracaktır. Eğer birden fazla maddenin aynı çözeltilerden adsorpsiyonundan bahsediliyorsa iyon yükünün adsorpsiyon için önemi azalıyor demektir.

f. Çözeltinin pH değeri; parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik yada bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorplanan, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorplanan iyonlar ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorplanan molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır.

g. Ortam sıcaklığı; adsorpsiyon reaksiyonları genelde ekzotermiktir, yani reaksiyon sırasında ortama ısı aktarılır. Bu yüzden de adsorpsiyon derecesi genellikle sıcaklığın düşmesi ile artar. Eğer reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır.

h. Çözelti karışımları; çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun

nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir.

i. Yüzey gerilimi; adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi bir nevi genişletmiş, artırmış oluruz. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır.

j. Adsorbanın diğer özellikleri; adsorplananın hidrofilik ya da hidrofobik olmasında adsorpsiyonu etkiler. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorplanan hidrofilitirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorplanan ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorplananlar, polimer adsorbatlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler.

k. Basınç; gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir.

2.11.3. Adsorpsiyon türleri

Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek eğilimden ileri gelir. Bu eğilim fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır [62].

2.11.3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Moleküller arası Van der Waals kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayı fiziksel

adsorpsiyondur. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, poröz bir katının kapillerlerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol). Ekonomik sistemlerde, adsorplanan gazın veya adsorban katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbanlar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

2.11.3.2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorplanan ile adsorban arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat fazladır (20-400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Dolayısıyla, diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir, buna "aktif kemisorpsiyon" da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorban üzerine gaz fazından gelen adsorplanan bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu nedenle kemisorpsiyon daha ziyade katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorplanan arasında elektron alışverişi söz konusudur. Adsorban ile adsorplanan birbirlerine daha kuvvetli kimyasal bağlar ile bağlıdır. Bu durum kimyasal ortamı gerektiği gibi değiştirmedikçe desorpsiyona imkan vermez. Adsorplanan adsorban yüzeyinde tek noktada kimyasal olarak bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun

gerçekleşebilmesi için ortama dışarıdan ilave enerji vermek gerekir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar [63]

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban-Adsorplanan	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler çözünmüş katılar
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorban-Adsorplanan İlişkisi	Herhangi bir adsorplayan adsorplanan ikilisi arasında yürüeyebilir olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin Kuvvetler	Moleküller arasında (Van Der Waals)	Moleküller içinde (Kimyasal Bağ)
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin Örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.11.3.3. İyonik adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorban ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üç adsorpsiyon çeşidi birlikte veya ardı ardına görülür.

2.11.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzemektedir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi denge konumuna erişinceye kadar azalır. Diğer bir deyişle çözeltideki çözünenler, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar, çözeltiden yüzeye adsorpsiyon sürer. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişiminde bir değişiklik olmaz [64].

Adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir [65]. Deneysel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi sıvı fazı için Şekil 2.11'de verilmiştir.

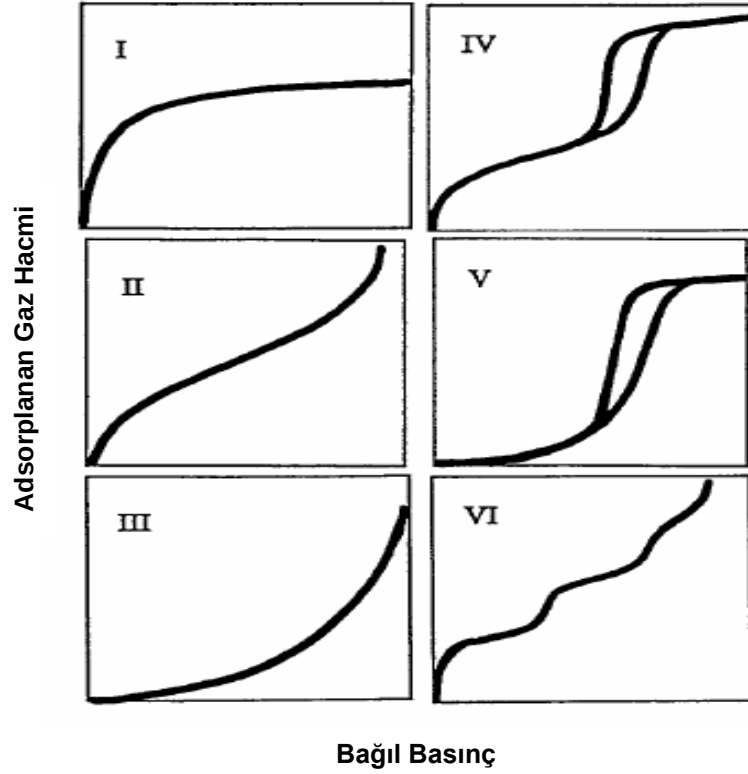
Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi, Tip I eğrisine benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri mono moleküller olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğı adsorpsiyon izotermi bu eğriye (II) benzemektedir. Önce tek tabaka sonra çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğı adsorpsiyon izotermi bu eğriye (III) benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğı adsorpsiyon izotermi bu eğriye (IV) benzemektedir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğı adsorpsiyon izotermi bu tipe (V) uymaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğrilere benzemektedir. Basamaklı olan bu tip izotermiye (VI) az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tip eğrilere benzemektedir.



Şekil 2.11. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi [66]

Birçok araştırmacı, farklı izoterm modellerini tanımlayan matematiksel eşitlikler önermişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamakta kullanılan en yaygın izoterm eşitlikleri Langmuir, Freundlich ve BET modellerinden türetilenlerdir. Aşağıda bu çalışmada kullanılan izoterm modelleri tanımlanmıştır.

2.11.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

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

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

Langmuir [67] ifadesi Eşitlik 2.1'de verilmiştir.

$$C_e/q_e = (1/Q^0b) + (1/Q^0)C_e \quad (2.1)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

q_e : Birim adsorban üzerine toplanan madde miktarı (mg/g)

b : Adsorplananın adsorptivitesine bağı olan sabit (L/g)

Q^o : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökölmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/Q^o$ ve $1/Q^o b$ sabitlerine eşittir. Buradan Q^o ve b değerleri çekilerek hesaplanır.

A. Mumcu [53] bu çalışmada, önemli tekstil endüstrisi atık sularının kirliliği açısından referans olarak kabul edilen malahit yeşili'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla vermikölit ile bunun modifiye edilmiş 3 farklı türünün adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Çalışmaya göre adsorpsiyonun her iki vermikölit türü için Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermişlerdir.

2.11.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarı çözeltideki derişimi artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz [68]. Freundlich denklemi;

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (2.2)$$

K_F : Adsorban kapasitesi (L/g)

n : Heterojenlik faktörü (birimsiz)

K_F ve n sabitlerini bulmak için (2.3) eşitliğinin logaritması alınır ve (2.4) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\text{Log}(q_e) = \text{log}(K_F) + n \text{log}(C_e) \quad (2.3)$$

$\text{Log}(q_e)$ ile $\text{log}(C_e)$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve ordinatı keştiği nokta ise $\text{log}(K_F)$ 'yi verir. “ n ” değerinin 1'den küçük olarak bulunması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [68].

Bourliva vd. [56] su içerisindeki çinko ve kurşunun Askos ve Kent (Yunanistan) vermikölitleri üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Çalışmaya göre adsorpsiyonun her iki vermikölit türü için Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermişlerdir.

T. Mathialagan vd. [69] vermikülit ile sulu çözeltilerinden kadmiyum giderilmesi için adsorpsiyon süreci, pH ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Çalışmaya göre adsorpsiyonun her iki vermikülit türü için Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermişlerdir.

2.11.4.3. BET (Brauner-Emmet-Teller) izoterm modeli

BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklindedir. BET modeli, diğer bir tabakanın adsorblamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini kabul eder. Ayrıca her bir tabakada eşit adsorblamanın olduğunu kabul eder. Tek tabakalı fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon için 1915 yılında Langmuir tarafından türetilen eşitlik:

$$(P/P_0)/V = 1/(V_m \cdot C) + (P/P_0)/V_m \quad (2.4)$$

şeklindedir. Eşitlik 3.5'e göre bağıl denge basıncı P/P_0 'lara karşı $(P/P_0)/V$ 'ler grafiğe geçirildiğinde $(P/P_0)/V = f(P/P_0)$ izotermi bir doğru verir. Doğrunun eğim ve kaymasından Eşitlik 3.5'deki sabitler C ve V_m hesaplanabilir.

Adsorpsiyonun çok tabakalı olduğu varsayılarak türetilen Brauner-Emmet-Teller (BET) denklemi:

$$(P/P_0)/V(1-P/P_0) = 1/(V_m \cdot C) + (C-1) \cdot P/(V_m \cdot C) \cdot P_0 \quad (2.5)$$

şeklindedir. P/P_0 değerlerine karşı $(P/P_0)/V(1-P/P_0)$ fonksiyonu grafiğe geçirildiğinde $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında bir doğru elde edilir. Doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C sabitleri bulunur.

Tek tabaka sığası (V_m) 273,15 K ve 1 atm'deki bir mol gazın hacmi olan $V_0 = 22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ değerine bölünürse mol olarak tek tabaka sığası (nm) bulunur. nm değeri $L = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ olan Avagadro sabiti ile çarpılırsa bir gram katı yüzeyini monomoleküler olarak örten azot moleküllerinin sayısı (N) bulunur.

$$N = (V_m/22400) \cdot L = n_m \cdot L \quad (2.6)$$

Bir azot molekülünün kapladığı alan (S) ile bir gram katının yüzeyini monomoleküler olarak örten azot moleküllerinin sayısı (N) çarpılarak bir gram katının özgül yüzey alanını (A) veren eşitlik (3.8) elde edilir.

$$A = N \cdot S \quad (2.7)$$

Buradan

$$A = 4,35 \cdot V_m \quad (2.8)$$

elde edilir. Katının özgül yüzey alanı (m^2g^{-1}) bulunur.

2.11. Literatür Özeti

Ağır metallerin adsorpsiyonunda en fazla kullanılan ve en etkin olan adsorbent aktif karbondur. Son zamanlarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında tarımsal ürünler, atıkları ve bunlardan elde aktif kömürler, endüstriyel yan ürünler ile biosorbentler gibi organik esaslı maddelerin adsorbent olarak kullanılması giderek önem kazanmaktadır. Sulu çözeltilerden Zn(II), Pb(II) ve Cr(III) giderilmesinde araştırılan adsorbentleri de karbon esaslı maddelerden elde edilen aktif karbon, uçucu kül, tarımsal ürünler ile atıkları, demir esaslı maddeler ve killer olarak sınıflandırmak mümkündür. Zn(II), Pb(II) ve Cr(III) giderilmesi ile ilgili literatürde yapılan bazı çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

Sanchez ve Ayuso (1996), Cr, Cd ve Zn'in kalsit üzerine kesikli ve kolon sorpsiyonu çalışmasını yapmışlardır. Bu çalışma, sanayi sularında genellikle bulunan bu elementler için giderim kapasitesinin belirlenmesi ve bir sürekli akış sisteminde temizleme filtresi olarak davranışını araştırmak için yürütülmüştür. Langmuir modelinin sorpsiyon prosesini en iyi şekilde anlattığı bulunmuştur. Sonuçlar, kalsitin sanayiyel atık suların geçerli kanunların belirlediği limit derişimlerin altındaki değerlere temizlenmesi için uygun olduğunu ve sorpsiyon kapasitelerinin metal tutulma sırasına göre $Cr > Zn > Cd$ şeklinde olduğunu göstermiştir. Bu metallerin kalsit üzerinde sorpsiyon mekanizmalarını belirlemek için, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri, kalsit-Cr, kalsit-Zn, kalsit-Cd ve saf kalsit ile yapılmıştır. Sonuçlar, Ca ile değişim yolu ile gerçekleşen Cd adsorpsiyonunun ilk basamağından sonra Cd'un kalsit yüzeyinde çökeldiğini, kalsit üzerinde Zn tutulmasının $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ olarak

Çökeltme yoluyla gerçekleştirdiğini, Cr'un kalsit üzerinde oksit hidrokarbonat bir kabuk şeklinde çökeldiğini göstermiştirdir [57].

Türkmen ve ark., (2001) tarafından yapılan deneylerde iyon değiştirdici klinoptilolit zeolitinin, endüstriyel atık sulardan kurşun uzaklaştirdma kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışmada 1,0-2,0 mm boyutundaki zeolit, aktive edilerek ve aktive edilmeden kullanılmış ve kurşun giderme verimleri saptanmıştır. Aktive edilmiş zeolit için 5 ve 10 dakika karıştırma sürelerinde kurşun giderme verimi aktive edilmemişe göre % 11-% 15 daha fazla olmuştur. Aktive edilen zeolitinin 30 dakika karıştırma süresi sonunda maksimum giderme verimi % 98 olarak belirlenmiştirdir [70].

R, Naseem ve S.S.Tahir (2001), bentonit kullanarak sulu asidik özeltiden Pb(II)'nin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada bentonit kili kullanarak sulu çözeltiden ve asidik çözeltiden derişim, adsorban miktarı, sıcaklık, elektrolit derişimi ve pH'nın farklı optimize edilmiş şartları kullanılarak Pb(II)'nin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Sulu özeltide Pb(II)'nin adsorpsiyonu % 98 iken, 0,5 g bentonit kullanılarak 10-5 M HCl özeltisinden Pb(II) adsorpsiyonu % 86 olarak belirlenmiştirdir. Elektrolit derişiminin artmasıyla adsorpsiyon azalmıştır. 25, 30, 40 ve 50 °C de elde edilen adsorpsiyon verilerinin izoterm analizleri adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduğunu göstermektedir. Ayrıca alışma sonuçlarından bentonit kilinin optimize edilmiş şartlar altında Pb(II)'nin uzaklaştirdılması için 150 ve 200 °C arasında kurutulduğuunda başarıyla kullanıldığı görölmüştür. 100 mL çözeltide pH 3,4'de özeltiden Pb(II)'nin uzaklaştirdılması için gerekli kil miktarı 10 mg adsorban için 0,5 g olarak belirlenmiştirdir. Ayrıca ΔH^0 'ın pozitif değerleri Pb(II)'nin adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştirdir [71].

Santos Yabe ve Oliveria (2001) tarafından yapılan çalışma; kum, silika, kömür ve alümina gibi katı adsorbentler kullanılarak ön muamele gerekmeksizin sulu sistemlerden ağır metal giderimini değerlendirmek için ele alınmıştır. Kurşun, akümülatör fabrikası atık suyunda büyük oranda bulunan bir ağır metaldir. Adsorpsiyon prosesinden sonra, Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ve Cu^{2+} derişimleri gibi Pb^{2+} derişiminin da mevcut derişimleri larinin altına düştüğu görölmüştür. Alümina kullanılarak giderim oranları yaklaşık olarak; Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Mn^{2+} için % 20-30, Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} için % 80'in üzerinde bulunmuştur [72].

Rengaraj ve ark. (2002), Cr(III), Co(II) ve Ni(II)'in sulu çözeltilerden IRN77 katyon değişim reçinesi üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorban miktarı, çözeltinin pH'ı ve temas süresi gibi çeşitli deneysel parametrelerle, krom, kobalt ve nikelin yüzde giderilmesi incelenmiştir. Optimum şartlarda, % 95'ten fazla giderimin sağlandığı görülmüştür. Krom, kobalt ve nikel için adsorpsiyon kapasitesi Freundlich adsorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır. Krom, kobalt ve nikelin bu katyon-değişim reçinesi üzerine adsorpsiyonunun ardından Lagergren kinetik modeli ile devam edilmiştir. Çoklu metallerin IRN77 reçinesi üzerine sıralı adsorpsiyonları da incelenmiştir. Çalışma, sulardan ve nükleer güç santrallerinin soğutma sularından krom, kobalt ve nikelin uzaklaştırılmasında bu katyon-değişim reçinesinin verimli bir adsorban madde olarak kullanılabileceğini göstermiştir [73].

T. Mathialagan vd. (2002) vermikülit ile sulu çözeltilerinden kadmiyum giderilmesi için adsorpsiyon süreci, pH ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon için, optimum pH 6 olduğu bulunmuştur. Kadmiyum derişimi, dört saat içinde dengeye ulaşmıştır. Yapılan kinetik çalışmalara göre ağır metal giderimi ilk bir saat içinde hızlı gerçekleşmiştir. Ho yalancı ikinci derece modeline uyduğu gösterilmiştir. Maksimum kadmiyum giderimi % 96 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, kadmiyum gideriminde vermikülit, potansiyel bir adsorban olarak kullanılabilir [69].

Abollino vd.(2003) tarafından yapılan bir çalışmada, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn iyonlarının bir kil türü olan Na-montmorilonit ile adsorpsiyonla giderilmesi incelenmiştir. Çalışmada, söz konusu metallerin adsorpsiyonunun ortam pH'sı ve bazı organik maddelerin varlığından nasıl etkilendiği ortaya konulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, pH'nın azalması ile metal adsorpsiyonunun azaldığı ve $pH \leq 3,5$ 'te metallerin $Cu^{2+} < Pb^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} \leq Mn^{2+} \approx Cr^{3+} \approx Ni^{2+}$ sırasında arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada ligand olarak EDTA, NTA, oksalik asit, malonik asit, süksinik asit, glutarik asit ve sitrik asit kullanılmıştır. Sonuçlar, kompleks oluşumunun metal adsorpsiyonunu engellediğini ve metallerin ligand varlığından etkilenme sırasının $Mn \leq Pb \leq Cd \leq Zn < Ni < Cu < Cr$ şeklinde olduğunu göstermiştir. Genel bir sonuç olarak, Na-montmorilonit türü kilin çalışılan tüm metaller için iyi bir adsorban olduğu ifade edilmiştir [74].

Bourliva vd.(2004) su içerisindeki çinko ve kurşunun Askos ve Kent (Yunanistan) vermikülitleri üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Çalışmaya göre Askos vermikülitlerinin maksimum metal iyonlarını giderme kapasitesi kurşun için % 95 ve çinko için % 96'dır. Kent vermikülitleri, kurşun için % 37 ve çinko için ise % 76 olarak bulunmuş ve Askos vermikülitlerine nazaran daha düşük giderme verimine sahiptir. Adsorpsiyonun her iki vermikülit türü için Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur [56].

Brigatti vd (2005), Hg iyonlarının montmorillonit ve vermikülit üzerine adsorpsiyonunu incelemiş ve montmorillonitin vermikülitte daha fazla adsorpladığını (sırasıyla Hg=37,7 meq/100 ve 28,0 meq/100) belirtmiştir. Ancak, yapılan termal analizler civanın montmorillonitten 230 ve 600 °C ve vermikülitte ise 550, 800 ve 850 °C sıcaklıklarda uzaklaştığını göstermiştir [75].

Örnek (2006), tarafından yapılan bir çalışma sonucunda adsorban olarak kullanılan palamut posasının, giderim veriminin Pb metalinde % 75, Zn ve Cd metalllerinde ise % 45-50 seviyelerinde olduğu tespit etmiştir [76].

Abollino ve Malandrino vd (2006) su içerisinde bulunan Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını ortam pH'ına bağlı olarak montmorillonit ve vermikülit ile adsorpsiyon miktarlarını incelemişlerdir. Bu çalışmalar sonucunda sürekli adsorpsiyon kolonunun geleneksel kesikli adsorpsiyon düzeneklerinden daha kullanışlı olduğu ve vermikülitin daha fazla iyon tutma kapasitesine sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca, sürekli kolon modelinin pratik uygulamalara benzediğini ve kesikli işlemlerdeki bazı adımların (çalkalama, çöktürme, filtreleme) elimine edildiği avantajını açıklamışlardır [42].

A. Mumcu (2006) bu çalışmada, önemli tekstil endüstrisi atık sularının kirliliği açısından referans olarak kabul edilen malahit yeşili'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması amacıyla vermikülit ile bunun modifiye edilmiş 3 farklı türünün adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Çalışmada boya adsorpsiyonuna boyanın başlangıç derişimi, adsorban miktarı, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında boya derişimi UV-VIS spektrofotometre ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon sistemleri için adsorpsiyon deney verileri yardımıyla çizilen adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich ve Langmuir denklemlerine uyumları incelenmiştir. Adsorpsiyon denge sabitleri ve adsorpsiyon yetenekleri belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon verileri yardımıyla ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. Çalışma

sonunda modifiye edilmiş adsorbanların adsorplama yeteneklerinin daha fazla olduğu görülmüştür [53].

Zeng vd. (2007) topraktaki vermikülit içeriğinin su absorplama özelliklerini nasıl değiştirdiğini ve çeşitli değişik tuzların (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 ve Na_3PO_4) vermikülitin genişleme (şişme) özelliklerini ve su absorplama kapasitesini nasıl değiştirdikleri üzerinde çalışmışlardır [77].

Duman ve Tunç (2008), Shanghai'dan (Çin) elde ettikleri saf vermikülitler üzerinde yaptıkları çalışmalarda NaCl , KCl , Na_2SO_4 , CrCl_2 gibi pek çok tuzların vermikülitin (genleştirilmemiş ve genleştirilmiş) elektrokinetik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Genleştirilmiş vermikülitin genleştirilmemiş vermikülitte göre daha negatif zeta potansiyele sahip olduğunu belirlemişlerdir. Vermikülit ve genleştirilmiş vermikülitin eş elektrik noktalarının pH'ı sırasıyla 2,30 ve 2,57 olduğunu bulmuşlardır [35].

Bayaa vd (2009) su içerisindeki Cr (III), Cu (II), Ni (II) ve Co (II) metal iyonlarının vermikülit üzerine adsorpsiyonunu değişik elektrolit varlığında araştırmışlardır. Suda karışık iyonlar bulunduğundan adsorpsiyon için bir yarışma olduğu (competitive adsorption) ve üç değerlikli iyonların iki değerlikli iyonların yerini aldığını belirlemişlerdir. Suları metal iyonlarından arındırmanın yanı sıra vermikülit, suları polisiklik aromatik hidrokarbonlardan (PAH) arındırmak amacıyla da kullanılmıştır [78].

Froehner vd. (2009), sulu naftalin çözeltisini vermikülit-toprak karışımı kolonlarından geçirerek naftalinin tutulmasını incelemişler ve karışımdaki vermikülit fraksiyonuna bağlı olarak % 94'e kadar naftalini sudan uzaklaştırmışlardır. Vermikülit su tutma, toprağı havalandırma ve gübrelerdeki besin maddelerini tutma özelliklerinden dolayı tarımsal kullanımı yaygındır. Literatürde tarımsal kullanıma yönelik araştırmalara da rastlanmaktadır [79].

Kehal vd. (2010), borik asit ve bor anyonlarının vermikülit üzerine sorpsiyonunu incelemişler ve sorpsiyon kapasitesinin vermikülitin modifikasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarda genleştirme işlemini; termal şok, hidrojen peroksitle, su içerisinde ultrasonik işleme ve hidrojen peroksit içerisinde ultrasonik işlemlerle gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar genleştirilmiş vermikülitin genleştirilmemiş vermikülitlere göre adsorpsiyon kapasitelerinin daha fazla olduğunu ve adsorpsiyonun Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermiştir [80].

Inglezakis vd., (2010), Pb^{2+} iyonlarının zeolit, bentonit ve vermikülit üzerine adsorpsiyonunu incelemiş ve adsorpsiyon verilerinin Dubinin-Astakhov adsorpsiyon izotermine uyduğunu belirlemiş ve adsorpsiyon parametrelerini hesaplamışlardır [81].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Büyük kütleler halinde Kuluncak'tan (Malatya) alınan kil örneklerinin adsorpsiyon işlemine hazır hale getirilmesi için kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilmiştir. Örnekler önce havan yardımıyla kırılmış ve daha sonra bilyalı (porselen) değirmende -300 mikron boyutuna geçene dek öğütülmüş ve ASTM standart elekleri kullanılarak elenmiştir. Çizelge 3.1'de ham vermikülitin elek analizi verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ham vermikülitin elek analizi

Tane Boyutu (μm)	Miktar %	Kümülatif %	
		Elek üstü	Elek altı
-300+212	36,47	36,47	100
-212+150	18,28	54,75	63,53
-150+106	16,08	70,83	45,25
-106+75	18,84	89,67	29,17
-75+53	8,39	98,06	10,33
-53+45	1,48	99,54	1,94
-45+38	0,42	99,96	0,46
-38	0,05	100,00	0,04

Kil minerallerinin adsorpsiyon deneylerinde kullanılması amacıyla karbonat, hematit ve organik malzemenin ortamdan uzaklaştırılması gereklidir. Bu safsızlıkların giderilmesi için % 1'lik vermikülit süspansiyonu hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 1-2 dakika dinlendirildikten sonra su trompu ile beyaz band süzgeç kağıdından süzölmüştür. Süzölmüş örnekler 110 °C'de etüvde 24 saat boyunca kurutulmuş ve böylece numune saflaştırılmıştır. Saflaştırılmış örneklerin bir kısmı deneylerde kullanılmak üzere 1000 °C'de ani ısı etkisiyle (10 sn) genişletirilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adsorpsiyon deneyleri için laboratuvar ortamında ağır metal içeren sentetik atık sular hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasallar Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Kimyasal Adı	Formülü	Üretici firma
Çinko (II) Klorür	ZnCl ₂	Sigma Aldrich
Kurşun (II) Klorür	PbCl ₂	Sigma Aldrich
Krom (III) Klorür Hekzahidrat	CrCl ₃ .6H ₂ O	Sigma Aldrich
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck
Nitrik Asit	HNO ₃	Sigma Aldrich

Kullanılan Çözeltiler;

Stok Çözelti: Her bir metal iyonu için 20-30-50-80-120-200-300-500 mg/L’lik stok çözeltisi hazırlamak için gerekli olan ağır metal tartıldıktan sonra, saf su ile 1 litrelik balonjojede manyetik karıştırıcı ile çözelti oluşturulmuştur.

Nitrik asit: pH ayarlanmasında kullanmak için 1 M ve 0,1 M HNO₃ çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanması ise 6,3 gr HNO₃ tartıp saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile 100 mL hacmine tamamlanmıştır.

Sodyum Hidroksit: pH ayarlanmasında kullanmak için 1 M ve 0,1 M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanması ise 4 gr NaOH tartıp saf su ile çalkalanarak çözüldükten sonra yavaş yavaş su ilavesi ile 100 mL hacmine tamamlanmıştır.

3.3. Kullanılan Araç ve Gereçler

Deneyler sırasında kullanılan bütün cam malzemeler önce musluk suyu daha sonra fırça yardımıyla saf su ile yıkanarak temizlenmiş ve etüvde kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Boyut küçültmek için önce havanda kırılmış sonra daha küçük boyuta indirmek için bilyalı değirmende (porselen) -300 mikrona kadar öğütülmüştür. Eleme işlemleri için ASTM standart elekleri kullanılarak elenmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere GFL 2102 marka mono ve

bi distile su cihazı ile saf su üretilmiştir. Elde edilen örnekler Nüve FM 500 tipi etüvde kurutulmuştur. Termal aktivasyon işlemi Nüve MF 120 kül fırında yapılmıştır. Adsorban maddelerin kristal yapısını tanımlamak üzere Rigaku Geigerflex D-Max/B sistemi ile (2°/dk. tarama hızında, 2-60 2 θ aralığında) model cihaz kullanılarak X-ışınları difraktometresinden (XRD) yararlanılmıştır.

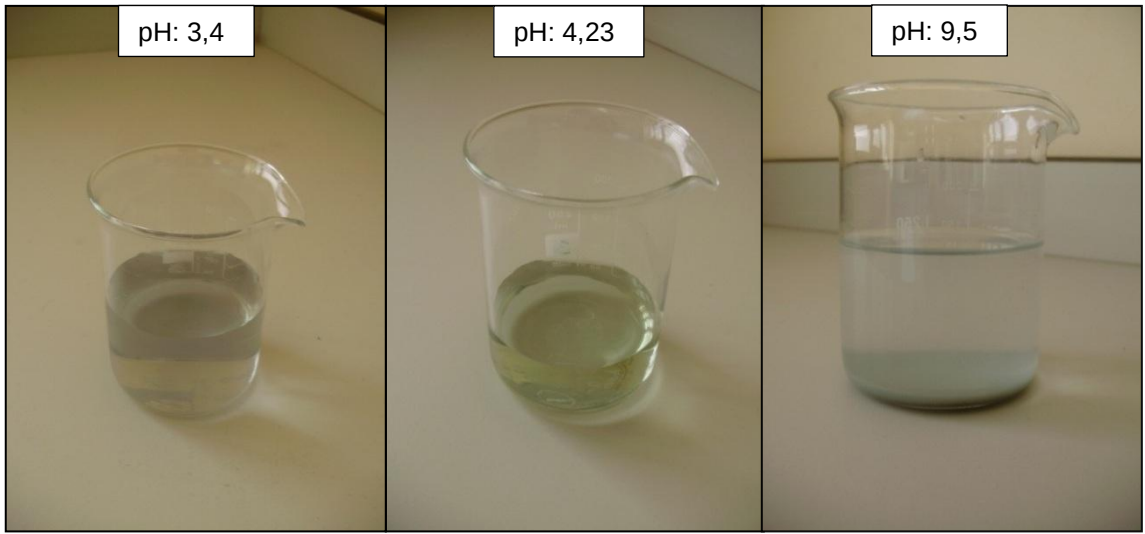
DTA analizleri Shimadzu DTA-50 ile (10 mg madde, 10 °C/dk, 10 mL/dk hava akış hızı), TGA analizleri Shimadzu TGA-50 sistemleri ile (10 mg madde, 10 °C/dk, 10 mL/dk hava akış hızı) ölçülmüştür. Yüzey alanı ölçümlerinin yapılabilmesi için her bir numune 110 °C'de 6 saat degas¹ işlemine tabi tutulmuştur. Örneklerin yüzey alanları ve yüzey karakterizasyonu 77 K'de N₂ adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Micromeritics Tristar 3000 model yüzey analizör ve porozimetre cihazında yapılmıştır.

Vermikülitin elektrokinetik özelliklerini belirlemek için Zeta Meter 3+ marka zetametre kullanılmıştır. Metal iyon derişimi belirlemede Varian 725-ES marka ICP cihazı kullanılarak yapılmıştır. pH ölçümleri ise Mettler Toledo MP220 marka pH metre kullanılarak yapılmıştır. Karıştırma işlemleri IKA marka RW-20 Model mekanik karıştırıcı ile yapılmıştır. Süzme işlemleri whatman marka 0,2 μ m selüloz asetat membran kullanılarak yapılmıştır. Ağırlık ölçüm işlemleri Mettler Toledo hassas terazi ile yapılmıştır.

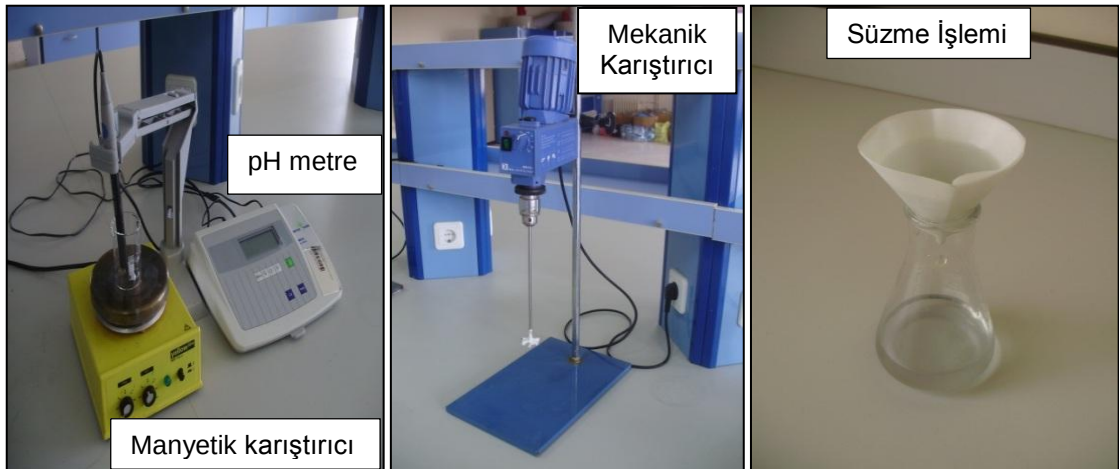
¹ **Degas;** numune analiz edilmeden önce bünyesinde bulunan nem ve gazı uzaklaştırma işlemidir. Bu işlem yapılmazsa, yüzey alanı ölçüm değerleri düşük olabilir veya yeniden elde edilebilir doğrulukta olmayabilir. Çünkü ölçümü yapılan yüzeyler ortam gazı veya nemi ile kaplanmış olabilir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ağır metaller ve çözeltilerinin görünümü



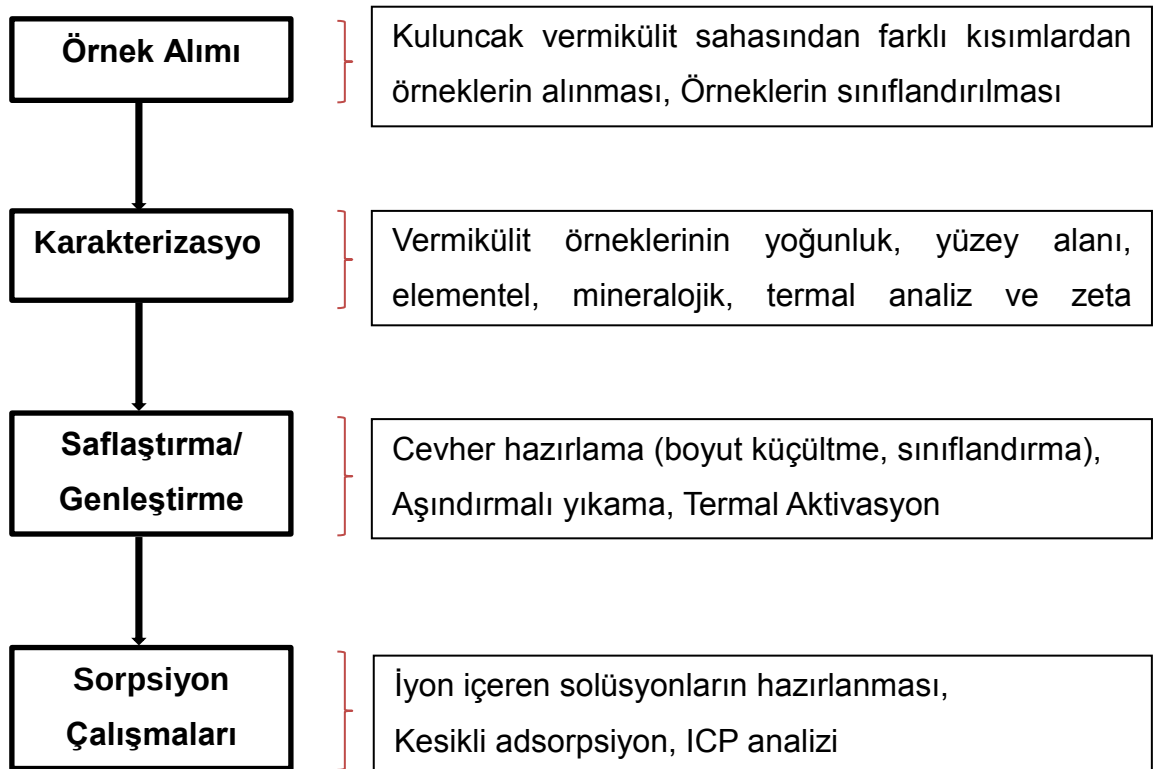
Şekil 3.2. Krom çözeltisinin farklı pH'lardaki görünümü (doğal pH, renk değişimi ve hidroksit olarak çökmesi)



Şekil 3.3. pH ölçümü, karıştırma işlemi ve süzme işlemi

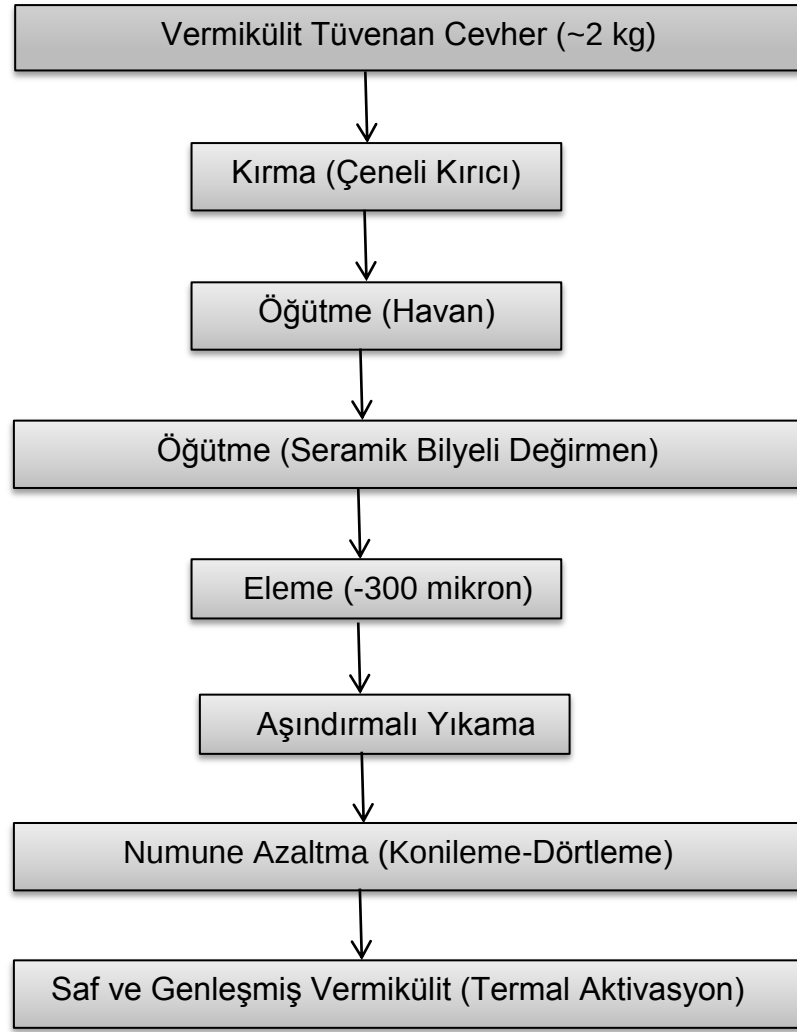
3.4. Deneysel Çalışmalar

Atık çözeltilerdeki Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının sistematik olarak adsorpsiyonu incelenmiş olup, deneylerde sırasıyla pH ve metal iyon derişimine bağılı olarak çökme miktarının belirlenmesi, karıştırma süresinin belirlenmesi ve adsorban madde miktarı parametrelerinin ağır metal iyonu giderim verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan tüm deneylerin tekrarlanabilirliğini görmek amacıyla, asıl deneylerin yanında paralel ikinci deneyler de yapılmıştır. Tez kapsamında yapılan tüm işlemler Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Tez kapsamında yapılan tüm deney ve analizlerin akım şeması

Vermikülitin saflaştırılması ve zenginleştirilmesi için yapılan işlemler Şekil 3.5’deki akım şemasında verilmiştir.



Şekil 3.5. Vermikülitin saflaştırılması ve genleştirilmesi için yapılan işlem adımları

3.4.1. Karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Metal derişimleri her biri için 20, 200 ve 500 mg/L olacak şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerden 100 mL ve her bir metal için adsorban madde miktarı 1 g, pH ise 2,5-7 ve 10'a ayarlanmıştır. 360 devir/dk. hızla, 0,5-2-5 ve 24 saat süreyle deneyler yapılarak optimum karıştırma süreleri tespit edilmiştir. Çözeltide kalan metal iyon miktarları dikkate alınarak adsorban maddeler için adsorpsiyon verimleri hesaplanmış ve gerekli grafikler çizilmiştir. Belli bir zamanda adsorban üzerine adsorplanan maddenin yüzdesini hesaplamak için 3.1'deki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)} = (C_{\text{tutunan}} * V) / m \quad (3.1)$$

$$C_{\text{tutunan}} = C_{\text{başlangıç}} - C_{\text{çözelti}}$$

$$C_{\text{tutunan}} = \text{Adsorban üzerinde adsorplanan metal iyon derişimi (ppm)}$$

$$C_{\text{başlangıç}} = \text{Başlangıçtaki metal iyon derişimi (ppm)}$$

$$C_{\text{çözelti}} = \text{Adsorpsiyon işleminden sonra sulu fazda kalan madde derişimi (ppm)}$$

$$V = \text{Çözelti hacmi (litre)}$$

$$m = \text{Adsorban miktarı (g)}$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = (C_{\text{tutunan}}) / (C_{\text{başlangıç}}) * 100$$

3.4.2. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Bu deneyde amaç minimum adsorban miktarı ile maksimum verimin elde edilmesini sağlamaktır. Metal derişimleri her biri için 20, 200 ve 500 mg/L olacak şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan 1 litrelik stok çözeltilerden 100 mL çözelti hacmi için adsorban madde miktarları 0,1-0,3-1 g, pH ise 2,5-7-10'a ayarlanmıştır. 360 devir/dk. hızla, 2 saat karıştırılmış ve elde edilen çözeltilerdeki sıvı fazlar filtre edildikten sonra çözeltilerdeki metal iyon derişimleri ICP cihazında belirlenmiştir.

3.4.3. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının giderimi için metal derişimleri 20-30-50-80-120-200-300-500 mg/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltilerden 100 mL ve adsorban madde miktarı 1 g alınarak her bir metal derişimleri için pH; 2,5-4-5,5-7-8,5-10'a ayarlanmıştır. 360 devir/dk. hızla, 2 saat karıştırılmış ve elde edilen çözeltilerdeki sıvı fazlar filtre edildikten sonra çözeltilerdeki metal iyon derişimleri ICP cihazında belirlenmiştir.

3.4.4. pH değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Hazırlanan stok çözeltilerden 100 mL'nin pH'ı HNO_3 ve NaOH (1M-0,1M) yardımıyla 2,5-4-5,5-7-8,5-10'a ayarlanmıştır. pH 4, 7 ve 10 tampon çözeltileri (Merck, Darmstad, Almanya) kullanılarak pH metre ayarlanmıştır. Adsorban

madde miktarı 1 g alınarak belirlenen optimum sürede (2 saat) mekanik karıştırıcı ile tüm katı taneler askıda kalacak şekilde karıştırılmış sıvı fazlar filtre edildikten sonra çözeltilerdeki metal iyon derişimleri ICP cihazında belirlenmiştir.

3.4.5. pH ve metal iyonu derişimine bağı olarak çökme miktarının belirlenmesi

Farklı derişimlerde (30, 80, 200 ve 500 ppm) hazırlanan çözeltilerin değışik pH'lardaki (4, 7 ve 10) çökme miktarı belirlenmiştir. Bu deneyler vermikülit kullanılmadan yapılmıştır. Bu deneylerde de katı-sıvı ayırımı mavi band süzgeç kağıdıyla yapılmış, sıvı fazın ilk ve son iyon derişimleri ICP'de ölçülmüştür.

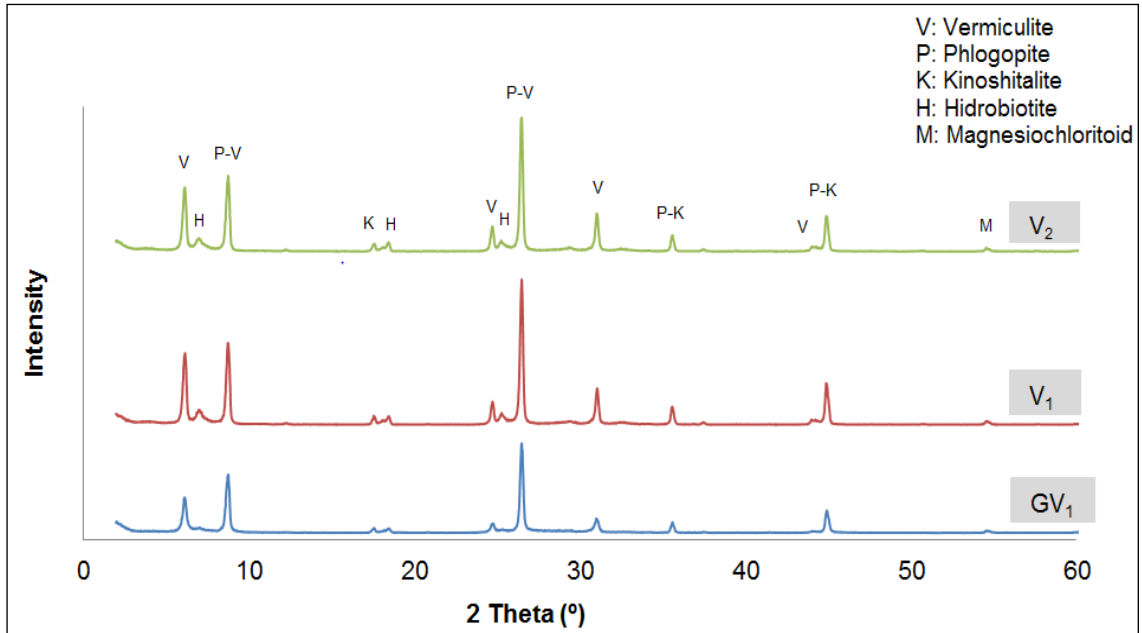
3.4.6. Zeta potansiyel ölçüm deneyleri

Vermikülitin zeta potansiyeli Zeta meter 3+ cihazı ile değışik pH'larda mikro elektroforez yöntemi ile bulunmuştur. Tüm metal iyonları için kil derişimi oranı % 0,1 olacak şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan stok numuneden 75 mL çözelti alınmış ve bu çözeltilerin pH'ları ayrı ayrı HNO₃ ve NaOH kullanılarak istenilen değere ayarlanmış ve iri taneler çökeldikten sonra (5 dakika) ölçüm alınmıştır. Çalışılan her pH değerinde ortalama 15 tanenin hareket hızı bulunmuş ve bunların ortalama değerleri alınarak zeta potansiyel hesabı yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. X-Işınları Difraktometresi Verileri (XRD)

Vermikülitin kristal yapısında termal aktivasyonla ortaya çıkan değişimlerin tanımlanması amacıyla XRD analizi çalışmaları yapılmıştır. Kristal yapıları, Cu K α ($\lambda = 1.5405$) radyasyon ortamında, 2 min^{-1} tarama hızında ve $3\text{-}80^\circ$ aralığında değişen difraksiyon açılarında gerçekleştirilen X-Işını analizi yardımıyla incelenmiştir. Tez çalışmalarında kullanılan ham vermicülit (V_1 , V_2 birbirinin tekrarı) ve genleştirilmiş vermicülitin (GV_1) XRD spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Ham ve modifiye edilmiş kil örneklerinin XRD spektrumları

Mineralojik olarak tek başına farklı bir grubu temsil eden vermicülit, endüstriyel olarak genleşme özelliğine sahip tüm mika grubu minerallerini (flogopit, biyotit ve hidrobiyotit) kapsayan genel bir terim olduğundan [19], farklı minerallerin pikleri görülmüştür. Örneklerin XRD sonuçlarında yapılan değerlendirmelerde ham örneğin genelde vermicülit minerali içerdiği görülmektedir. Ham örnekte görülen $14,38 \text{ \AA}$ ($2\theta = 6,14^\circ$)’daki güçlü refleksiyon vermicülit mineralinin tipik özelliğidir.

Ham vermicülit (V_1 , V_2) ve genleştirilmiş vermicülit (GV_1) piklerinin çakıştığı şekilde görülmektedir. Isıl işlemin etkisiyle ham örnekte pik veren hidrobiotit

mineralinin piklerinin ($2\theta = 7,02^\circ$) kaybolduğu ve genleştirilmiş vermikülitin pik şiddeti belirgin bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Genleştirilmiş örnekte (GV₁) hidroksil deformasyonu sonucu pikin kaybolması ise beklenen bir sonuçtur. Ayrıca zaman zaman vermikülit ile birlikte asbest bulunabilmektedir. Bu analiz sonucunda asbeste rastlanılmadığı tespit edilmiş ve vermikülitin kullanımı açısından büyük bir avantaj olarak görülmektedir.

4.2. X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF)

Ham vermikülit ve genleştirilmiş vermikülitin kimyasal analizleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Vermikülit ve genleştirilmiş vermikülitin kimyasal analizleri

Bileşim	Ham Vermikülit (%)	Genleştirilmiş Vermikülit (%)
SiO ₂	51,52	50,09
MgO	30,25	31,66
K ₂ O	7,44	7,62
TiO ₂	0,16	0,15
CaO	2,76	2,63
Fe ₂ O ₃	5,28	5,42
Al ₂ O ₃	0,63	0,61
TOPLAM	98,04	98,18

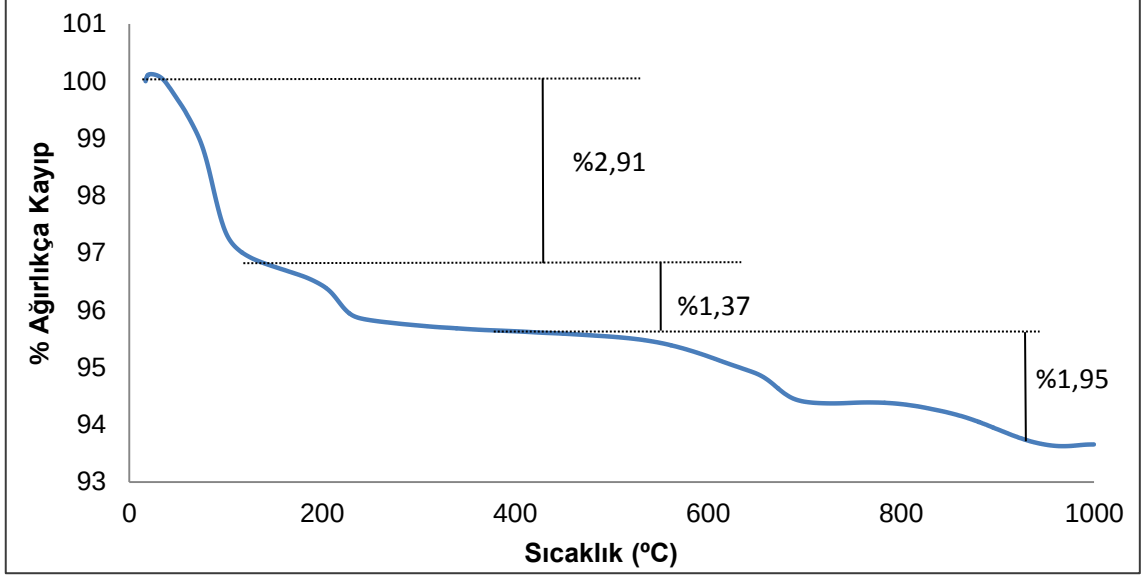
Yapılan XRF analizleri sonucunda numunenin kimyasal içeriğinde genleşme öncesi ve genleşme sonrası çok büyük farklılıkların meydana gelmediği anlaşılmaktadır (Çizelge 4.1). Yapılan diğer çalışmalara göre [35] termal aktivasyonun kimyasal bileşime etki etmediği görülmektedir.

4.3. Termal Analiz Verileri

4.3.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termal analiz teknikleri, minerallerin reaktifliğinin termal işlemle nasıl etkilendiklerini ve bu etkilerin genleşme sırasındaki yapısal değişimlerle ilişkilerini belirlemek için yapılmıştır. Termogravimetrik analizlerin tamamı hava

atmosferi kullanılarak, 10 °C/dak. 25-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Söz konusu analizler sonucu elde edilen termogramlar Şekil 4.2’de görülmektedir.

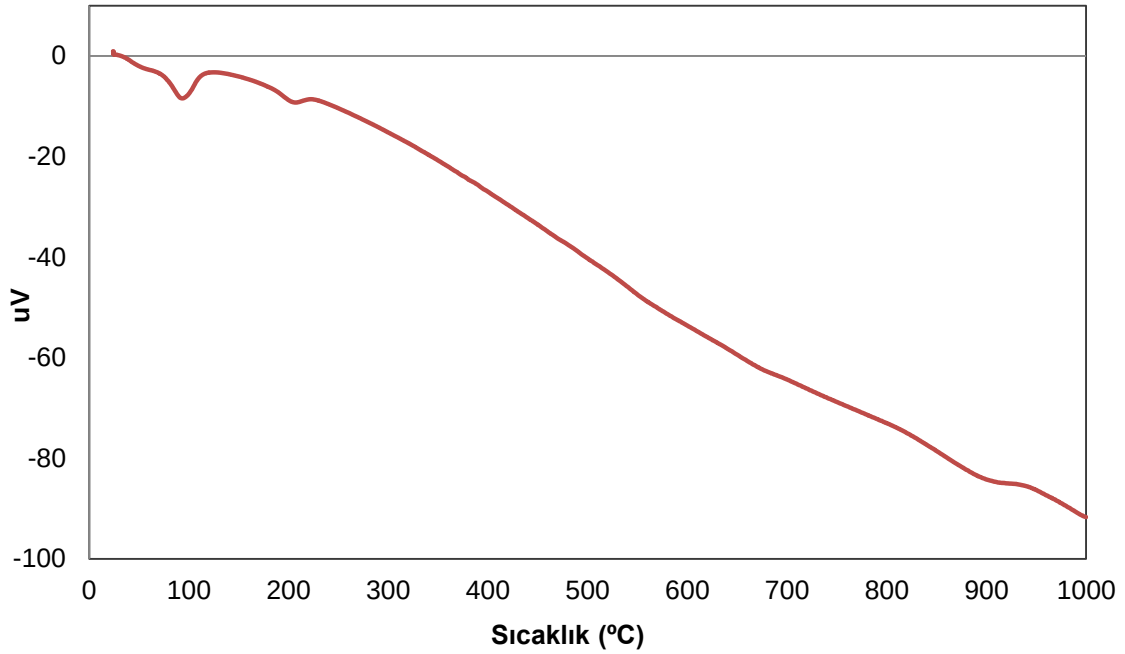


Şekil 4.2. Saf vermikülitin TGA eğrisi

Bazı araştırmacılar genleştirme işlemlerini 1000 °C’de yapmışlardır. Bundan dolayı termal analizler 1000 °C’de yapılmıştır. Bu eğriye göre 110,82 °C’ye kadar dış yüzeyden hidroskopik suyun uzaklaştığı görülmektedir. Yaklaşık % 2,91’lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. 110,82-390,34 °C sıcaklık aralığında tabaka arası suyu kaybetmiştir. Yaklaşık % 1,37’lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Todor’a [82] göre 350-700 °C bu ısı aralığında tüm vermikülitler termal eğri de yatay bir çizgi verirler. Vermikülit bu ısı aralığında sabittir, reaksiyon vermez. Bileşimden 350 °C’ye kadar çıkmayan suyun, bu ısı aralığında endotermik reaksiyonla çıkması durumunda Fe^{2+} ’nın Fe^{3+} ’ya ekzotermik reaksiyon vererek yükseltgenmesi ile bu iki reaksiyon birbirlerini dengeler ve termal eğride düz bir çizgi olarak gözlenirler. Nitekim bizim çalışmamızda da bu ısı aralığında (304,42-600 °C) termal eğri de yataya yakın bir çizgi vermiştir. 390,34-958,28 °C arasında ise yapıdan OH gruplarının uzaklaşmaya başladığı görülmektedir (dehidroksilasyon). Yaklaşık % 1,95’lik kütle kaybı gerçekleşmiştir.

4.3.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

DTA analizleri Shimadzu DTA-50 ile 10 mg madde, 10 °C/dk, 10 mL/dk hava akış hızı ile yapılmıştır. Ham vermikülitin DTA eğrisi Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Saf vermikülitin DTA eğrisi

Killerin diferansiyel termal analiz sonuçları incelendiğinde, dehidratasyon ve dehidroksilasyon piklerinin endotermik, kristal yapının çökmesine ilişkin piklerin ekzotermik olduğu görülmektedir [83]. Bizim çalışmamızda da görüldüğü gibi dehidratasyon ve dehidroksilasyon pikleri endotermik 2 pik vermiştir. Ekzotermik pik görülmemektedir, bundan dolayı kristal yapıda bir çökme olmadığı düşünülmüştür.

Bu eğrilere göre saf vermikülit örneği 84,84 °C'de hidroscopik suyun uzaklaştığı endotermik reaksiyon vermiştir. 191,64 °C'de ise tabakalar arası suyun uzaklaştığı ikinci endotermik reaksiyonu vermiştir. Sonrasında ise vermikülitler termal eğride yatay bir çizgi verirler. Vermikülit bu ısı aralığında sabittir, reaksiyon vermez. Bundan dolayı düşüş devam etmiştir. 881,35-910,36 °C arasında ise yapıdan OH gruplarının uzaklaşmaya başladığı görülmektedir (dehidroksilasyon).

4.4. BET Yüzey Alanı Sonuçları

Termal aktivasyonun, BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı üzerindeki etkilerini ortaya çıkarmak üzere ham vermikülit ve genleştirilmiş vermikülitin BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Saf ve genleştirilmiş vermikülitin BET yüzey alanı sonuçları ve gözenek çapları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Örneklerin yüzey alan değerleri

Örnekler	S_{BET} (m ² /g)	V_{toplam} (cm ³ /g)	Dp^a (nm)	Dp^b (nm)
HV	3,6777	0,7665	30,5219	37,3141
GV	5,3368	0,8448	15,6542	24,2710

Dp^a (nm)= Ortalama gözenek çapı (4V/A BET denklemi ile)

Dp^b (nm)= BJH gözenek çapı (4V/A BJH denklemi ile)

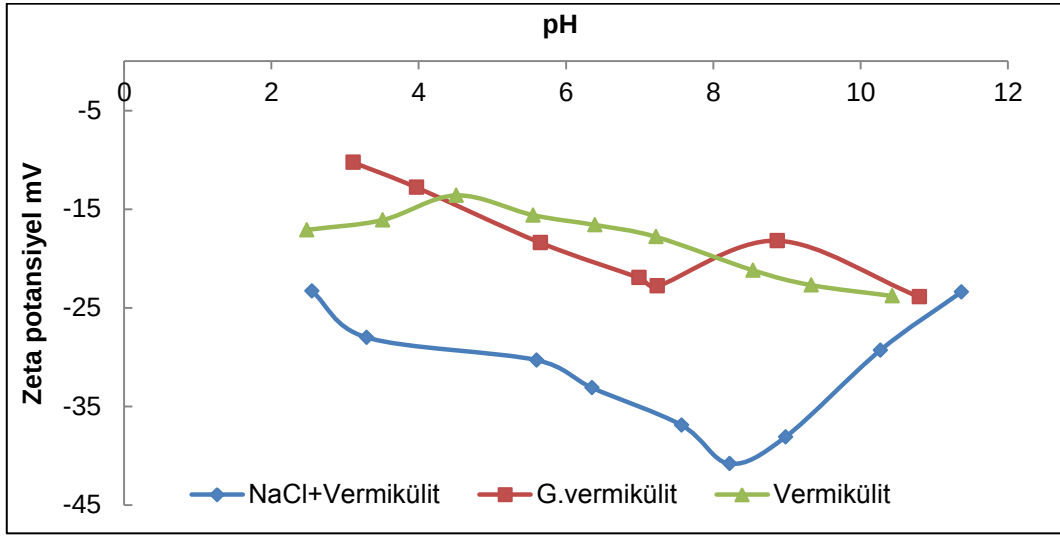
Çizelge 4.2’e baktığımızda ham vermikülitin mezo gözeneğe sahip olduğu görülmektedir. Isıl işlemin etkisiyle mezo gözeneklerin deformasyonu sonucu mezo gözeneklilik büyük oranda kapanmış ve mikro gözeneklerin büyük çoğunluğu yok olmuştur. Nitekim ham örneğe göre (30,52’den 15,65’e) gözenek çapının düşmesi bu görüşü desteklemektedir. Buna rağmen toplam gözenek hacmi genişlemenin etkisi ile azda olsa artmıştır (0,7665’den 0,8448 cm³/g). Bu artışın az olması termal aktivasyon süresince meydana gelen hidroksil gruplarının miktarındaki azalma veya örneği ısıtmadan dolayı mikrogözeneklerin çoğunun yok olması sonucu olabilir. Nitekim adsorpsiyon sonuçlarına göre, genişleme sonucu adsorpsiyon miktarında azalma olduğu gözlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında genellikle altı farklı adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. İzotermin şekli adsorbanın kimyasal yapısı yanında temelde gözenek yapısı ile ilişkilidir. Aynı zamanda izotermin elde edilmesinde kullanılan denklem ve denklemin geçerli olduğu P/P_0 oranına bağlı olarak değişiklik gösterir. Ham vermikülit ve genleştirilmiş vermikülitin izotermi tip II’e benzemekte olup, tip II izotermi gözeneksiz katıların fiziksel adsorpsiyonunu tanımlamaktadır.

Ham vermikülitin BET yüzey alanı Duman ve Tunç'a [35] göre 7,8 m²/g (-100 mikron) bizim çalışmamızda ise 3,68 m²/g (-300 mikron) çıkmıştır. Bunun nedeni malzemelerin boyut farklılığından kaynaklanmış olabilir.

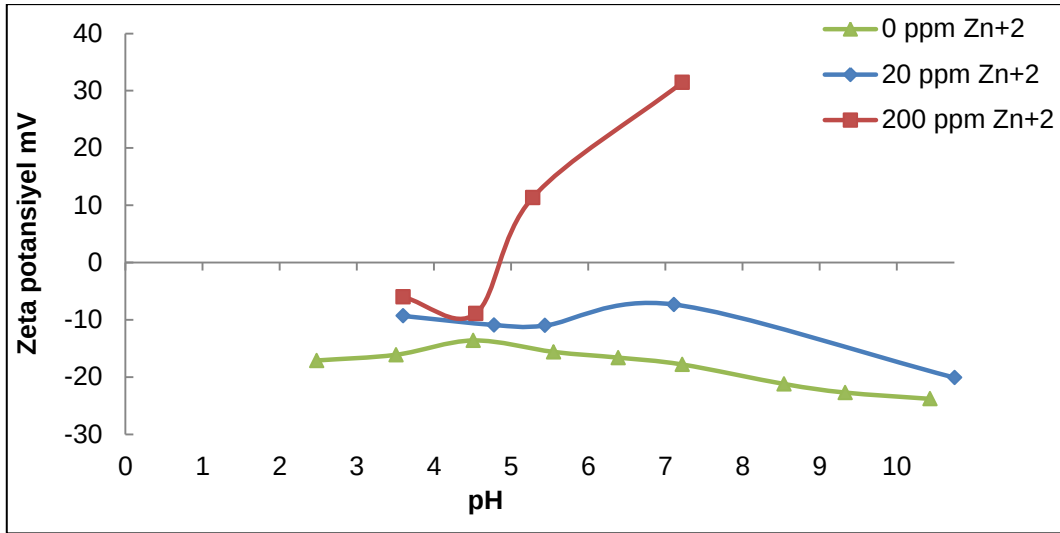
4.5. Zeta Potansiyel Ölçümlerinin Sonuçları

NaCl yaygın kullanılan bir tuzdur. Bu yüzden vermikülit ve genişletilmiş vermikülit üzerine NaCl (0,1 ppm) tuzunun etkisi çalışılmıştır (Şekil 4.4).



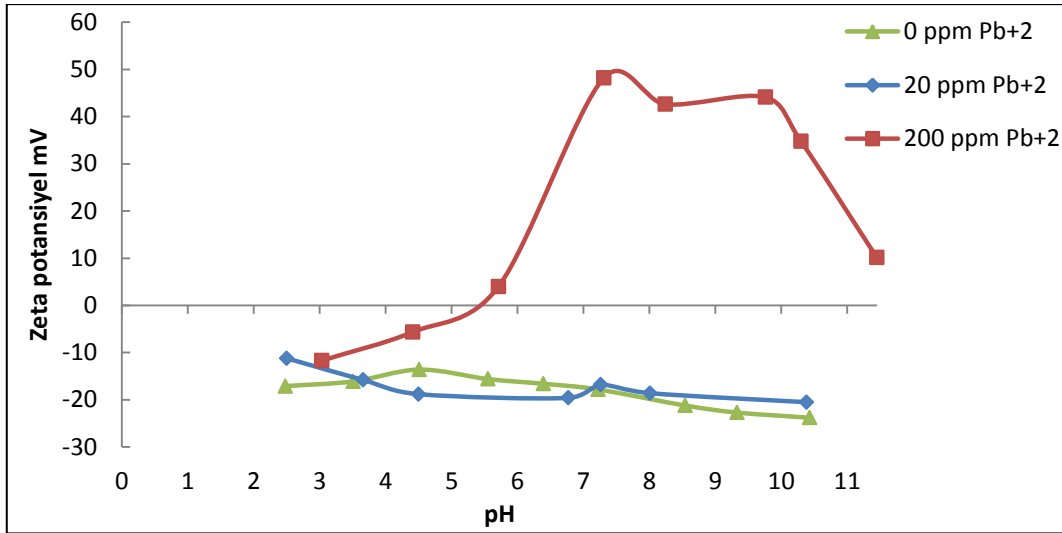
Şekil 4.4. Vermikülit (vmt), genişletilmiş vermikülit (gvmt) ve ham vermikülit üzerine NaCl'nin zeta potansiyeline etkisi

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, incelenen pH aralığının tümünde zeta potansiyel negatiftir. Bu negatif yükün sebebi tetrahedral tabakadaki Si⁺⁴ ile Al⁺³'ün izomorfik yer değiştirmesi ve hidroliz olayında kil kristallerinin yüzeyleri boyunca Si-O ve Al-OH bağlarının kırılması ile olabilir. Vermikülit ve farklı derişimlerde (20 ve 200 ppm) Zn⁺² iyonu eklendiğinde numunelerinin zeta potansiyelinin pH'a göre değişimi Şekil 4.5'de verilmiştir.



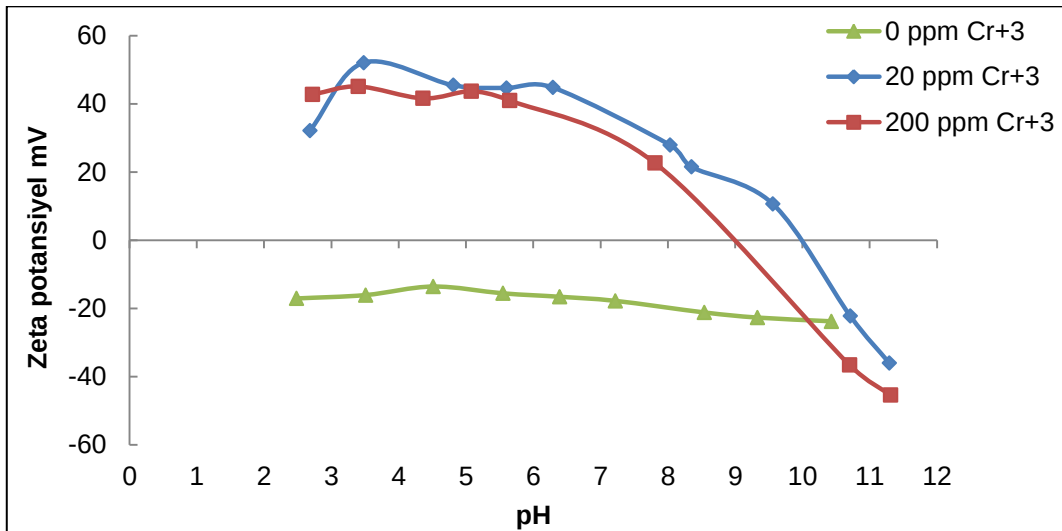
Şekil 4.5. Vermikülitin zeta potansiyeline farklı derişimlerde ZnCl₂ etkisi

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi vermikülit ve 20 ppm Zn²⁺ iyonu etkisinde incelenen pH aralığının tümünde zeta potansiyelleri negatiftir. Ama tuzun derişimi arttıkça (20’den 200 ppm’e) zeta potansiyelin önemli ölçüde değıştiğı ve pH 4,8’in üzerinde pozitif değere ulaştığı görülmektedir. Bu değışikliğin derişim artışından kaynaklandığı düşünölmektedir. 200 ppm’deki vermikülit için sıfır yük noktası pH 4,8 olarak belirlenmiştir. Sıfır yük noktasının altındaki pH’larda zeta potansiyel negatif işaretli, daha yüksek pH’larda ise pozitif işaretlidir. pH 7,22’den daha yüksek pH’larda çinko hidroksil (ZnOH) oluşması ve çökmesinden dolayı zeta metre üzerindeki mikroskopta hiç asılı tane görölmemekte dolayısıyla ölçüm alınamamaktadır. Vermikülit ve farklı metal iyon derişimlerinde (20 ve 200 ppm Pb²⁺) PbCl₂ tuzu eklendiğinde elektrokinetik potansiyelinin pH’a göre değışimi Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. Vermikülitin zeta potansiyeline farklı derişimlerde PbCl₂ etkisi

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi ham vermikülit ve 20 ppm Pb⁺² etkisinde, incelenen pH aralığının tümünde zeta potansiyelleri negatiftir. Ama tuzun derişimi arttıkça (20 ppm'den 200 ppm'e) zeta potansiyelin arttığı ve pH 5,4'ün üzerinde pozitif değere ulaştığı görülmektedir. 200 ppm'deki vermikülit için sıfır yük noktası pH 5,4 olarak belirlenmiştir. Sıfır yük noktasının altındaki pH'larda zeta potansiyel negatif işaretli, daha yüksek pH'larda ise pozitif işaretlidir. pH 9,76'dan sonra zeta potansiyel değerinin düştüğü görülmekte bunun da çökelmeden kaynaklandığı düşünülmektedir.



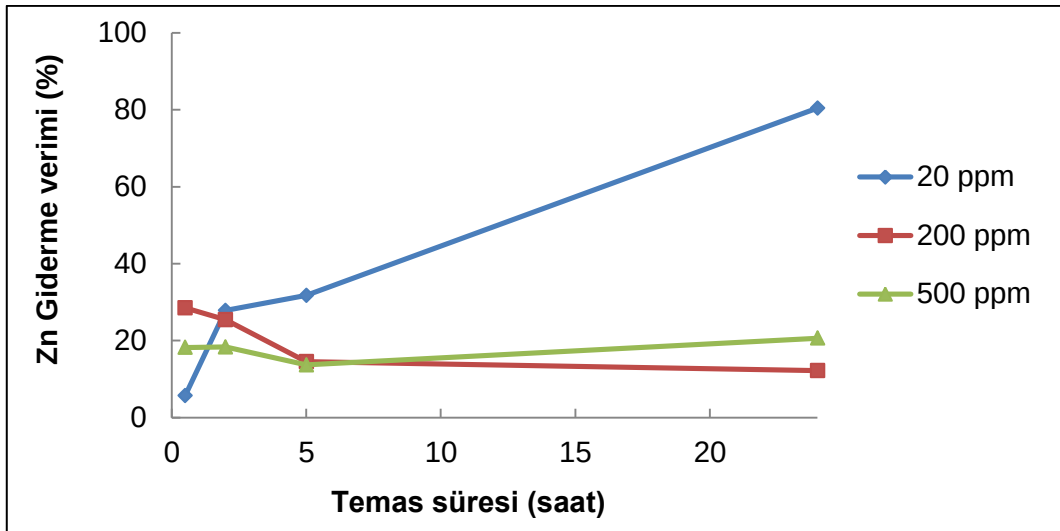
Şekil 4.7. Vermikülitin zeta potansiyeline farklı derişimlerde CrCl₃.6H₂O etkisi

Şekil 4.7’de farklı metal iyon derişiminde $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilavesinde (20 ve 200 ppm Cr^{+3}) numunelerin sıfır yük noktası sırasıyla pH 9 ve pH 10’dur. Sıfır yük noktasının altındaki pH’larda zeta potansiyel negatif işaretli, daha yüksek pH’larda ise pozitif işaretlidir. Derişim artışının zeta potansiyeli fazla etkilemediği görülmektedir. Diğer tuzlara nazaran 20 ppm’de pozitif değerde olması kromun asidik değere (doğal pH 4,81) sahip olduğunu gösterir. Bu da negatif yüklü olan vermikülit üzerine adsorplandığı anlamına gelmektedir.

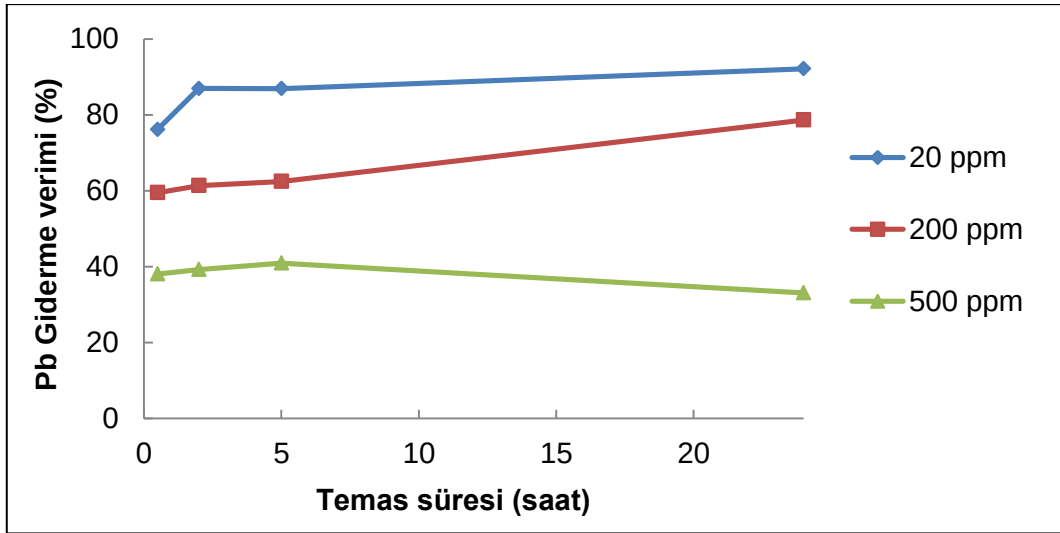
4.6. Adsorpsiyon Deneylerinin Sonuçları

4.6.1. Karıştırma süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

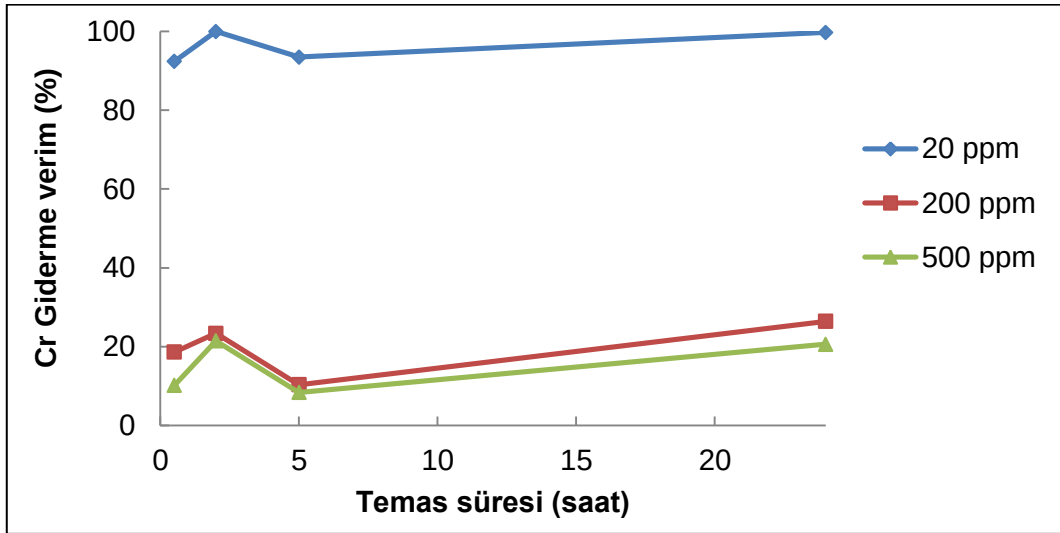
Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonunun giderimi için hazırlanan stok çözeltilerden 100 mL çözelti ve 1 g vermikülit alınarak her bir metal iyon derişimi için pH 2,5-7 ve 10’a ayarlanmıştır. Bu bölümde yalnızca pH 2,5 verileri verilmiş olup diğer pH’lardaki veriler ekte verilmiştir. 0,5-2-5 ve 24 saat karıştırma süresi ve 360 devir/dk. hızla, çinko, kurşun, krom adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.8. Vermikülit ile farklı derişimlerdeki çinko iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (pH 2,5)



Şekil 4.9. Vermikülit ile farklı derişimlerdeki kurşun iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (pH 2,5)



Şekil 4.10. Vermikülit ile farklı derişimlerdeki krom iyonlarının giderimine temas süresinin etkisi (pH 2,5)

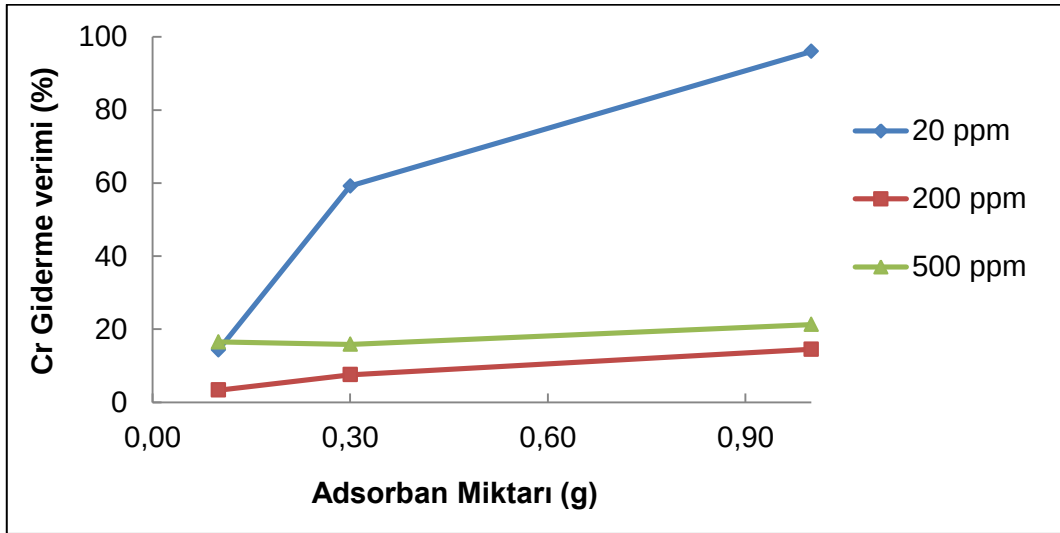
Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da görüldüğü gibi karıştırma süresi arttıkça vermikülit ile sulu çözeltilerden kurşun, çinko ve krom giderimi belirgin bir şekilde artmaktadır. Adsorpsiyon sürecinin ilk dakikalarındaki hızlı artış, başlarda adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayısının çok fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun sonucu olarak da metal iyonları hızlı bir şekilde bu boş yerlere adsorplanmış ve dolayısıyla da adsorban yüzeyindeki metal iyonları hızla artmıştır. Zamanla adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayısında bir azalma gözlenmiş ve bu yerlere adsorban maddelerin tutunma hızları yavaşlamıştır. Bu da doğal olarak adsorpsiyon değerindeki artışı yavaşlatmıştır.

Benzer sonuçlar literatürde yer alan diğer çalışmalarda da gözlemlenmiştir [84, 85, 86].

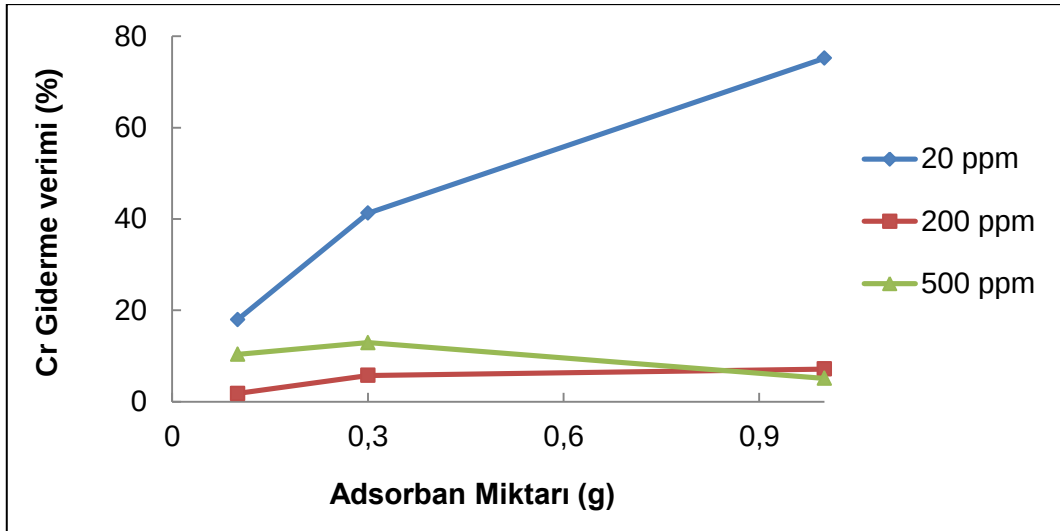
Adsorpsiyon ile temas süresi ilişkisine ait grafikte başlangıçta görülen yüzde giderme verimindeki artış, başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda oluşmakta, süre arttıkça azalan yüzey nedeniyle metal adsorplanma oranının düşmeye başladığı görülmektedir. Doygunluk değeri başlamasıyla adsorpsiyon dış yüzey yerine iç yüzeyde (gözeneklerde) tutulma ile gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi verimin azalmasına yol açmaktadır [87]. Deney sonuçlarına göre optimum karıştırma süresi 2 saat olarak tespit edilmiştir.

4.6.2. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

100 mL çözelti hacmi ve adsorban madde miktarı 0,1-0,3-1 g alınarak 20, 200 ve 500 mg/L Cr^{+3} iyon derişimi için pH 2,5-7 ve 10'a ayarlanmıştır. 2 saat karıştırma süresi ve 360 devir/dk. hızla, ham ve genişletilmiş vermikülit için krom adsorpsiyonunun adsorban miktarı ile değişimi Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Adsorban miktarının farklı derişimlerdeki krom iyonlarını giderme verimi üzerine etkisi (ham vermikülit, pH 2,5)



Şekil 4.12. Adsorban miktarının farklı derişimlerdeki krom iyonlarını giderme verimi üzerine etkisi (genleştirilmiş vermikülit, pH 2,5)

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, adsorban madde miktarı arttıkça yüzde krom giderme miktarı artmaktadır. Bu durum adsorban madde miktarının artması ile adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlara (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12) göre 100 mL çözelti hacmi için optimum adsorban madde miktarı 1 g olarak seçilmiştir.

Belirli bir miktar adsorban ancak belirli bir miktar metal iyonunu adsorbe edebilmektedir. Sabit adsorban madde miktarında, metal iyonu derişimi artırıldığında adsorpsiyon değeri artmaktadır. Burada ise sabit metal iyonu derişiminde adsorban miktarı artırıldı dolayısıyla bu hareketle ortamdaki adsorban miktarına oranla metal iyonu derişimi azalmış oldu. Bu da adsorbanın daha az metal iyonları ile teması ve adsorbandaki aktif yerlerin doyurulmadan kalması anlamına gelir [85].

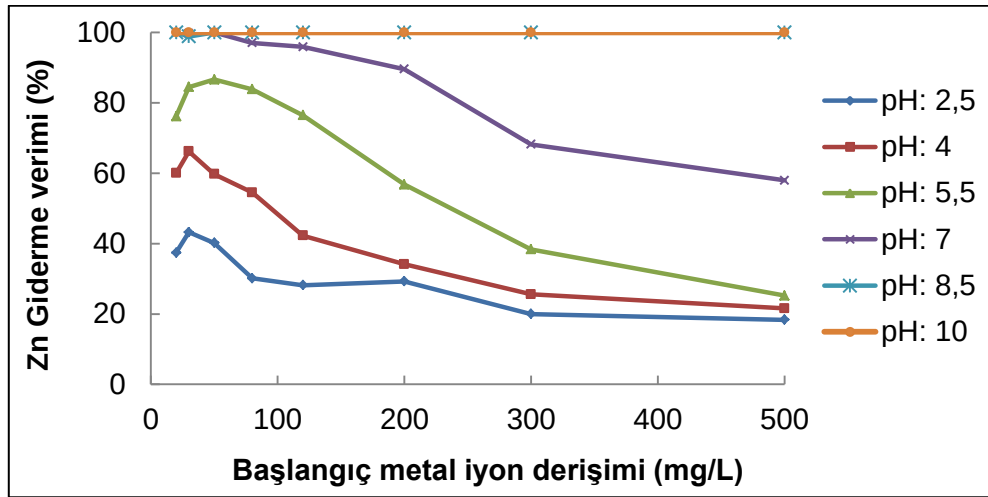
0,1-0,3 ve 1 g adsorban miktarı için giderim verimleri ham vermikülitin adsorpsiyon kapasitesi % 96 ve genleştirilmiş vermikülit için % 75,21 değerine ulaşmaktadır. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de görüldüğü gibi ham vermikülit için metal iyonlarının adsorplanmış miktarı, genleşmiş vermikülit için olandan daha büyüktür. Genleşme ile adsorpsiyon miktarındaki azalma, kalsinasyon süresince meydana gelen birkaç olayın sonucu olabilir; i) hidroksil gruplarının miktarındaki azalma ii) örneği ısıtmadan dolayı mikro gözeneklerin çoğunun yok olması [88].

Yaptığımız analizlere göre genleşmiş vermikülitin, ham vermikülitte göre daha büyük spesifik yüzey alanına sahip olmasına rağmen vermikülitin

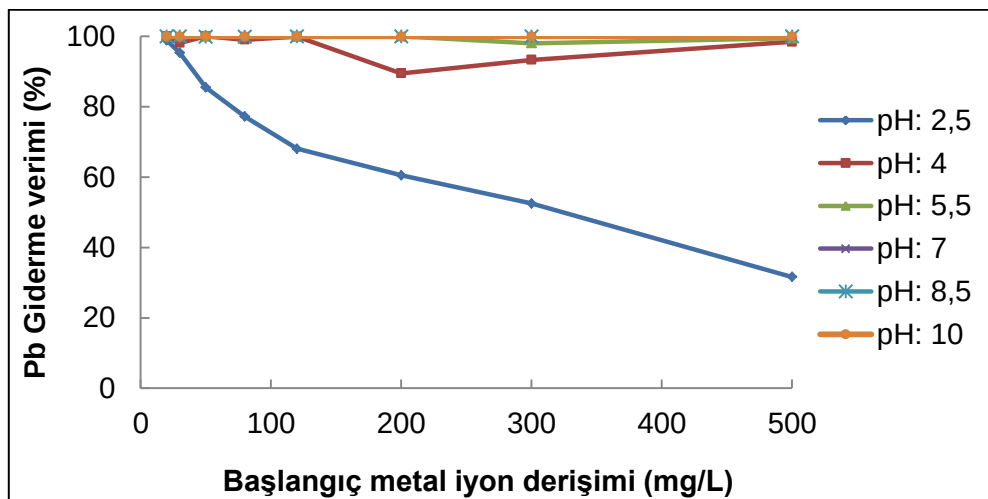
genleşmesi sırasında, adsorpsiyon için esas etkili noktalar olan hidroksil gruplarının miktarındaki azalma, adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya sebep olduğu düşünülmüştür.

4.6.3. Metal iyon derişimi değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

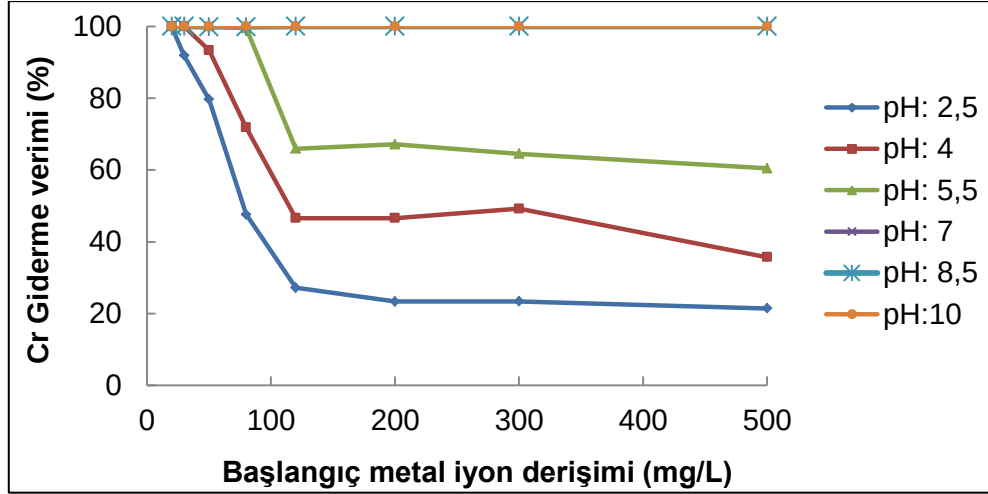
Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının giderimi için hazırlanan stok çözeltilerden 100 mL çözelti hacmi ve adsorban madde miktarı 1 g alınarak her bir metal iyon derişimi için pH 2,5-4-5,5-7-8,5-10'a ayarlanmıştır. 2 saat karıştırma süresi ve 360 devir/dk. hızla, adsorpsiyon üzerine metal iyon derişiminin etkisi aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4.13. Çinko adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi



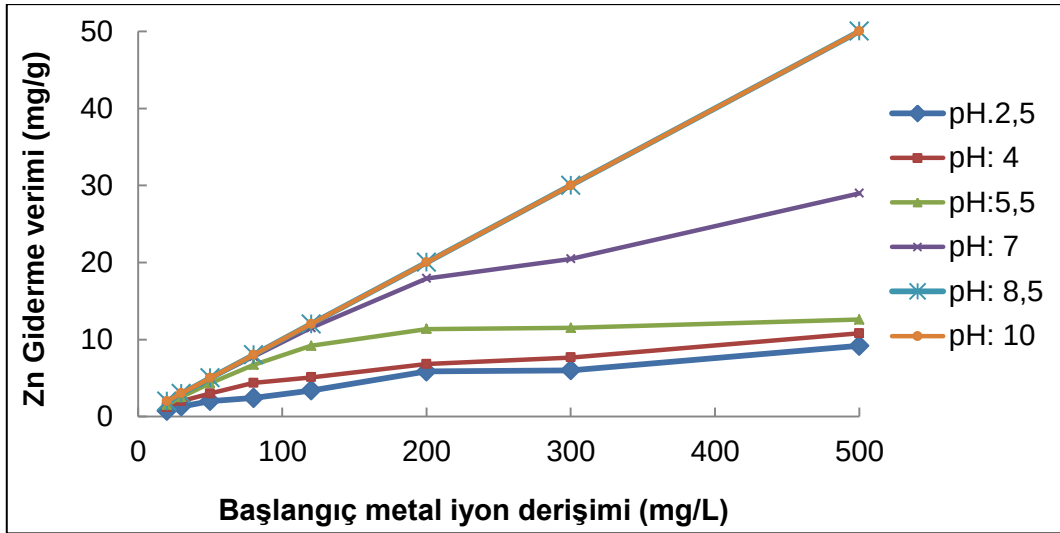
Şekil 4.14. Kurşun adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi



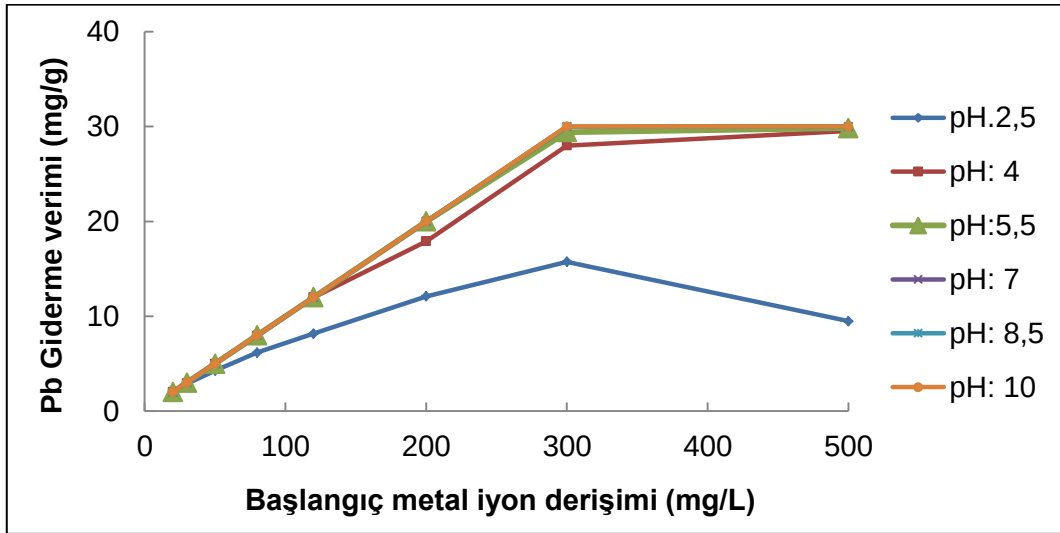
Şekil 4.15. Krom adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi

Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'e göre metal iyonlarının yüzde giderim verimleri metal derişimleri arttıkça azalmaktadır. Bu sonuca diğer bir etkende bu metal katyonlarının çözelti bazikleştikçe çökelme eğilimlerinin artması da ilave gerekçe olarak gösterilebilir. Agrawal vd.[89], çalışmasında belirttiği gibi yüksek metal iyon gideriminin düşük derişimli metal çözeltilerinde gözlemlenmektedir. Adsorpsiyon ile metal iyon derişimine ait grafikte başlangıçta görülen yüzde giderme verimindeki yüksek değer, başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda oluşmakta, metal derişimi arttıkça, azalan adsorban yüzeyi nedeniyle metal adsorplanma oranının düşmeye başladığı görülmektedir.

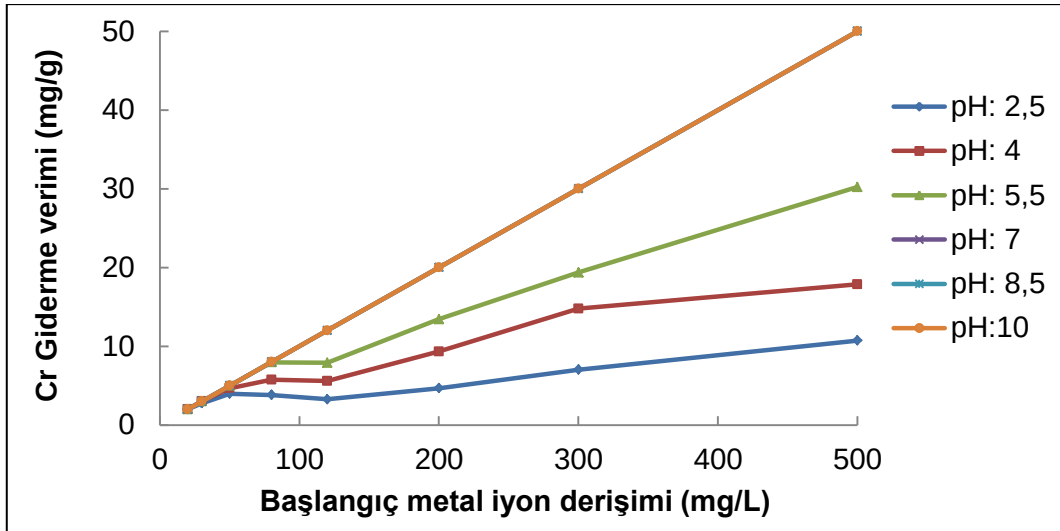
Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'e göre metal iyonlarının yüzde giderim verimleri metal derişimleri arttıkça azalmaktadır. Ancak toplam metal iyonu gideriminde (mg/g) derişim arttıkça artış olmaktadır. Metal iyon derişimi arttıkça doygunluk seviyesine kadar adsorplanan miktarda artış görülmektedir. Çinko, kurşun ve krom iyonlarının giderme verimi (mg/g) sırasıyla Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.16. Çinko adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi



Şekil 4.17. Kurşun adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi

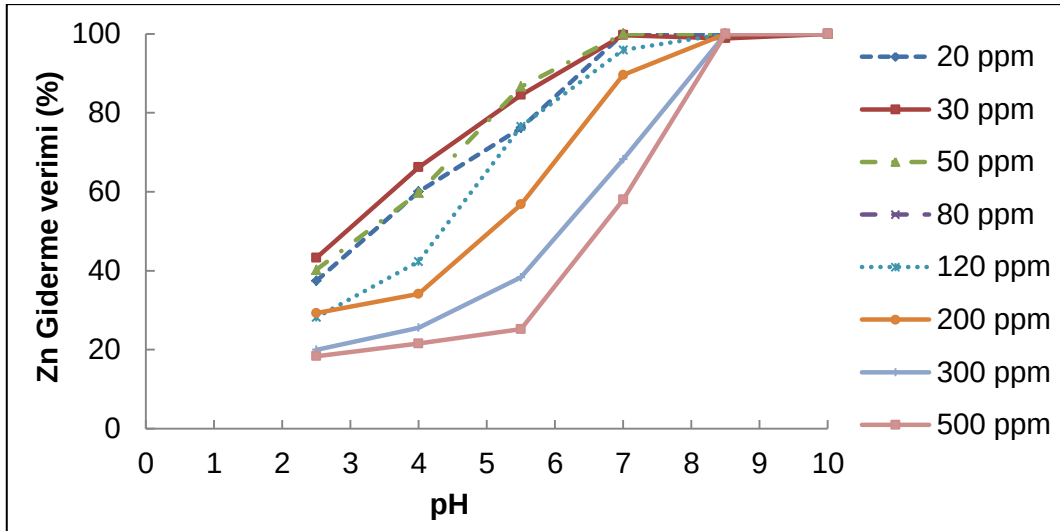


Şekil 4.18. Krom adsorpsiyonuna metal derişiminin farklı pH'lardaki etkisi

Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, metal iyon derişiminin artışına paralel olarak adsorplanan metal iyon miktarında bir artış gözlenmektedir. Bu değerden sonraki derişim artışlarının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olmadığı grafikten açıkça görülmektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinde bulunan ve metal iyonunun adsorplandığı aktif merkezlerin metal iyon molekülleri tarafından işgal edilmesi ve çözeltide bulunan diğer metal iyon moleküllerinin adsorban yüzeyinde tutulamayıp çözeltide kalmasıdır.

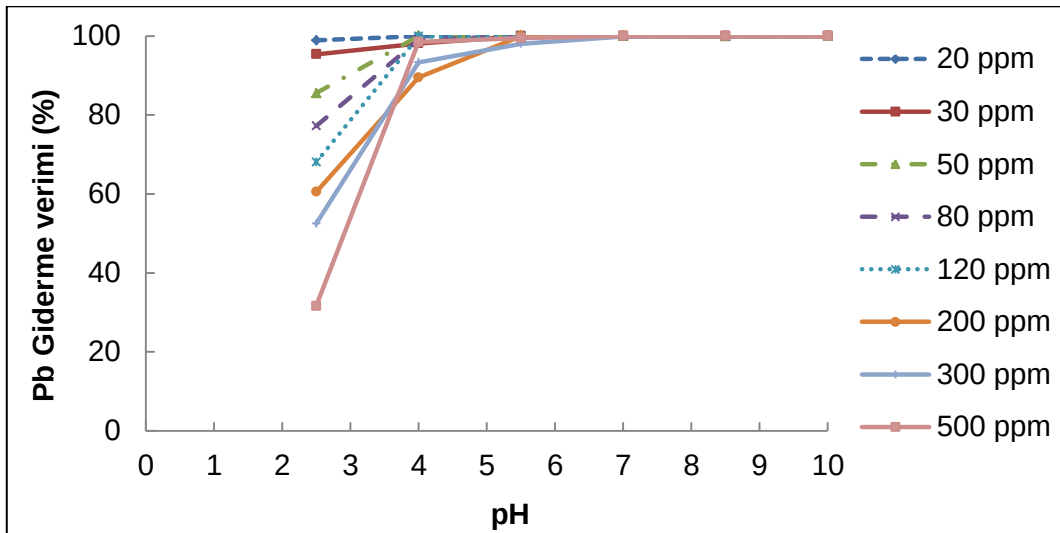
4.6.4. pH değişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının giderimi için hazırlanan stok çözelti 100 mL çözelti hacmi ve adsorban madde miktarı 1 g alınarak her bir metal iyon derişimi için pH 2,5-4-5-7-8,5-10'a ayarlanmıştır. 2 saat karıştırma süresi ve 360 devir/dk. hızla, çinko, kurşun, krom adsorpsiyonunda metal iyonu derişiminin etkisi Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21'de verilmiştir.

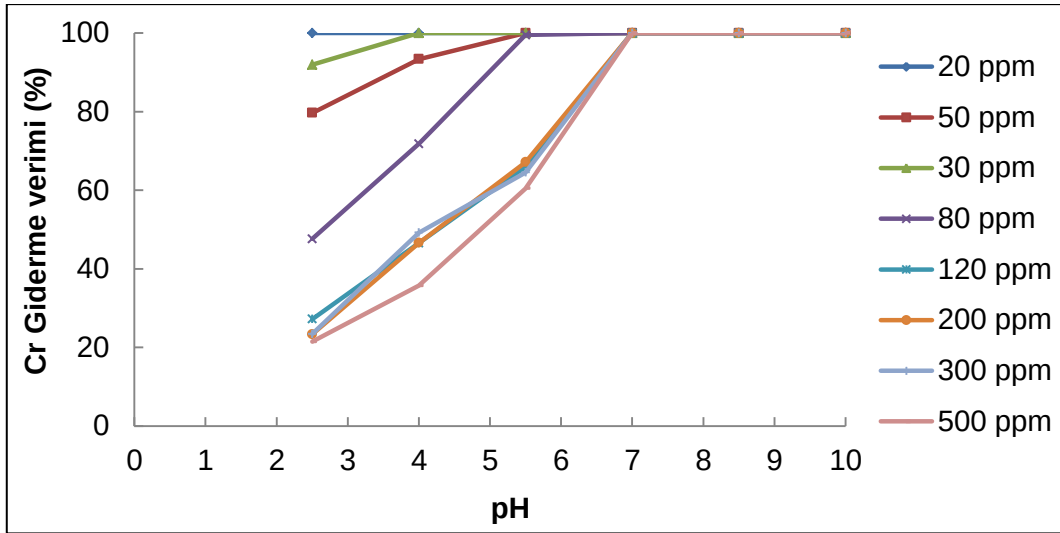


Şekil 4.19. pH'nın farklı derişimlerdeki çinko iyonu giderimine etkisi

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi pH arttıkça yüzde adsorpsiyon artmaktadır. Metal iyon giderim verimi 500 ppm'de en düşüktür. Bunun nedeni genel olarak metal iyonlarının yüzde giderim verimi metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi pH 5,5'den sonra ani bir artış gözlenmiştir. Bu durum ağır metal iyonlarının çözelti bazikleştikçe çökelme eğilimlerinin artmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 4.20. pH'nın farklı derişimlerdeki kurşun iyonu giderimine etkisi

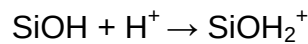


Şekil 4.21. pH'ın farklı derişimlerdeki krom iyonu giderimine etkisi

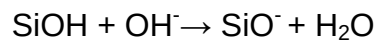
Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21'de kurşun, çinko ve krom için farklı pH değerlerinde (2,5-10) adsorpsiyon veriminin değişimi verilmiştir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun düşük olduğu üç metal iyonu içinde gözlenmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi adsorpsiyon miktarı artan pH ile artmaktadır. pH değeri arttıkça adsorpsiyonda gözlemlenen artış, metal hidroksit olarak çökelmenin yanı sıra yüksek pH değerlerinde adsorban maddenin yüzeyi negatif yüklenmiş olabilir ve bu da pozitif yüklü çinko, kurşun, krom katyonlarını elektrostatik çekim gücü ile kendisine çekebilir [85]. Yapılan zeta potansiyel sonuçlarına göre; ham ve genleştirilmiş vermikülit, tüm pH'larda negatif yüklüdür (Şekil 4.4).

Kil-su sistemlerinde zeta potansiyeli mineral yüzeyi ile reaksiyona giren iyonların aktivitesi (H^+ veya pH) tarafından belirlenir. Kil mineralleri için potansiyel belirleyen iyonlar H^+ ve OH^- iyonları yada bunlar ile bağ yapan kompleks iyonlardır. Hidroliz olayında kil kristallerinin yüzeyleri boyunca Si-O ve Al-OH bağları kırılır.

Düşük pH'daki reaksiyon;



Yüksek pH'daki reaksiyon;

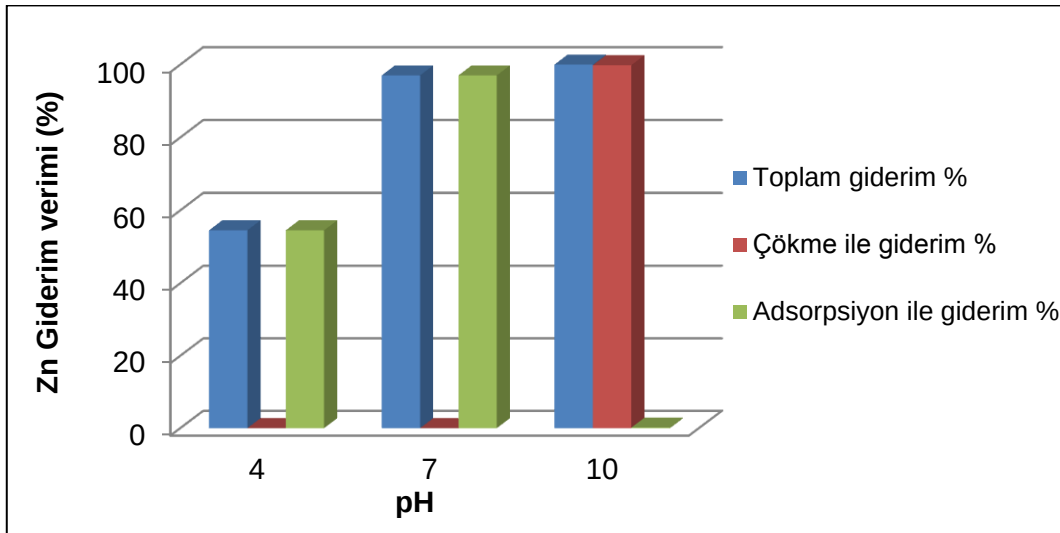


Sonuç olarak pH arttıkça tetrahedral tabakanın bazal oksijen yüzeyi ile temas halindeki çözelti aşırı hidroksil iyonları içermektedir ve katyonik metal iyonlarının pozitif yükü anyonik adsorban tarafından daha çok çekilerek

adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır [71]. Benzer sonuçlar Bulut vd. [84] ve Kumar ve Kumaran'ın [86] yaptıkları çalışmalarda gözlemlenmiştir. Bu çalışmalarda; Ramos vd. [90] yaptıkları çalışmada Zn^{2+} için pH 2'nin altında adsorpsiyonunun gelişmediği ve maksimum verimin pH 7'de gözlemlendiği ispatlanmıştır.

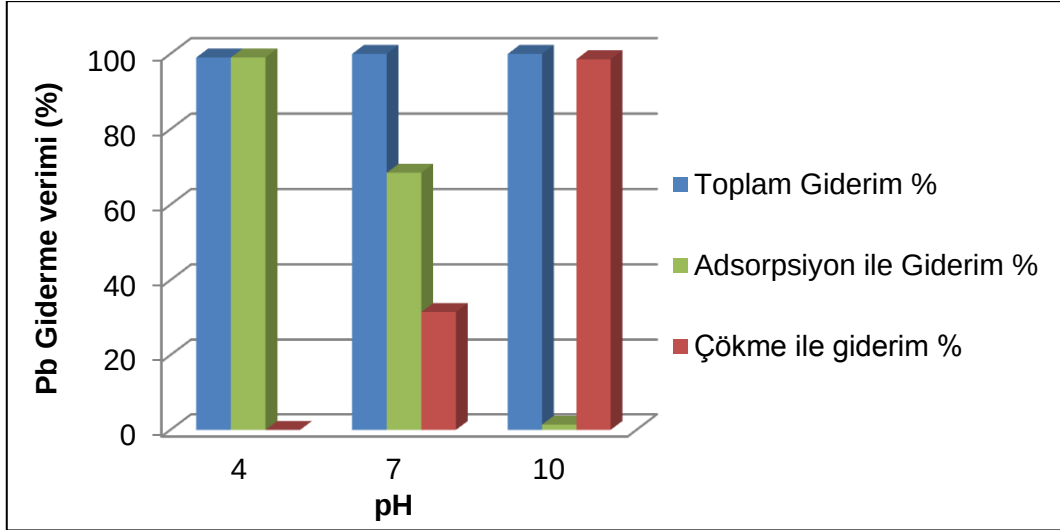
4.6.5. pH ve metal iyonu derişimine bağı olarak çökme miktarının belirlenmesi

Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonları ile NaOH bazının etkisiyle gerçekleşebilen hidroliz reaksiyonunda hidroksil çökmesi genel olarak bilinmektedir. Metal iyonlarının ne kadarının çökme ile giderildiğini hesaplayabilmek için deneyler aynı koşullarda, ancak vermikülit kullanılmadan yapılmıştır. Yapılan deneylerin sonucuna göre, hangi pH'larda çökmenin gerçekleştiği ve çökme etkisiyle metal iyonlarının ne kadarının giderildiği tespit edilmiş ve Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24'de, analiz sonuçları Çizelge 7.23, 7.24 ve 7.25'de verilmiştir.



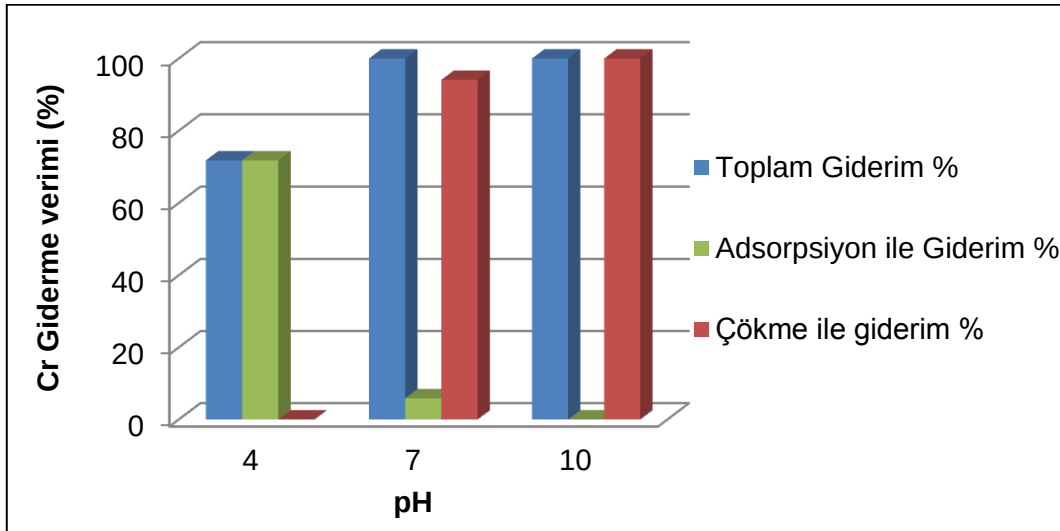
Şekil 4.22. pH ve çinko iyonu derişimine çökme miktarının etkisi

Şekil 4.22'de görüldüğü gibi 80 ppm'de tüm pH'larda aynı derişimlerde farklı çökme miktarları gözlemlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre; 30, 80, 200, 500 ppm'de pH: 4-7 arasında çökme olmadığı tespit edilmiştir. pH 10'da ise metal iyonlarının daha çok hidroksil çökme ile uzaklaştırıldıkları görülmüştür.



Şekil 4.23. pH ve kurşun iyonu derişimine çökme miktarının etkisi

Şekil 4.23'de görüldüğü gibi 80 ppm'de tüm pH'larda aynı derişimlerde farklı çökme miktarları gözlenmiştir. 80 ppm'de pH 7 ve 10'da hem adsorpsiyon hemde çökme etkisi ile metal iyonları giderilebilir. 200 ppm'de ise tüm pH'larda çökme gözlenmiştir. 500 ppm'de pH 4 ve 7'de çökme gözlenmemiş, ancak pH 10'da çökme gözlenmiştir.



Şekil 4.24. pH ve krom iyonu derişimine çökme miktarının etkisi

Şekil 4.24'de görüldüğü gibi 80 ppm'de pH 4'de çökme olmamıştır. Ancak pH 7 ve 10'da hidroksit çökme gerçekleşmiştir.

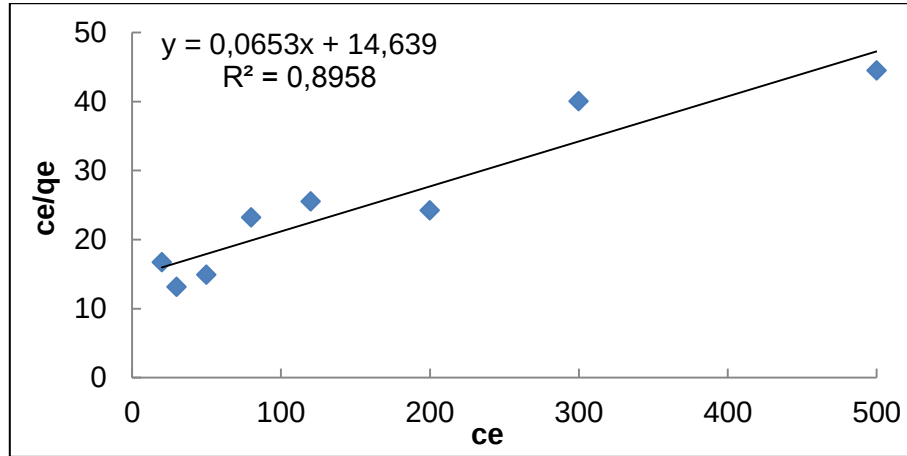
Analiz sonuçlarına göre; 30, 80, 200 ppm için pH 4'de çökme olmamıştır, ancak pH 7 ve 10'da hidroksit çökme gerçekleşmiştir. 500 ppm için pH 4 ve

7'de çökelme gözlenmemiş, ancak pH:10'da çökelme ile metal iyonları giderilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 7.25'de verilmiştir.

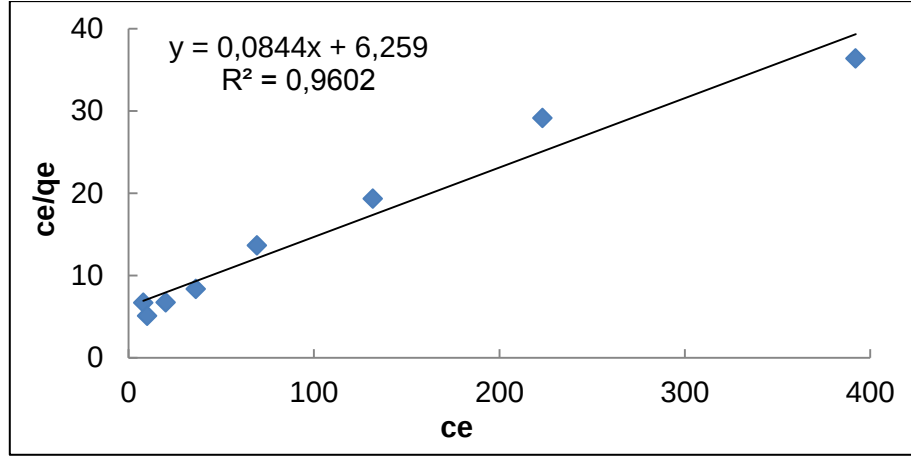
4.7. Adsorpsiyon İzotermi

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe geçirilir. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

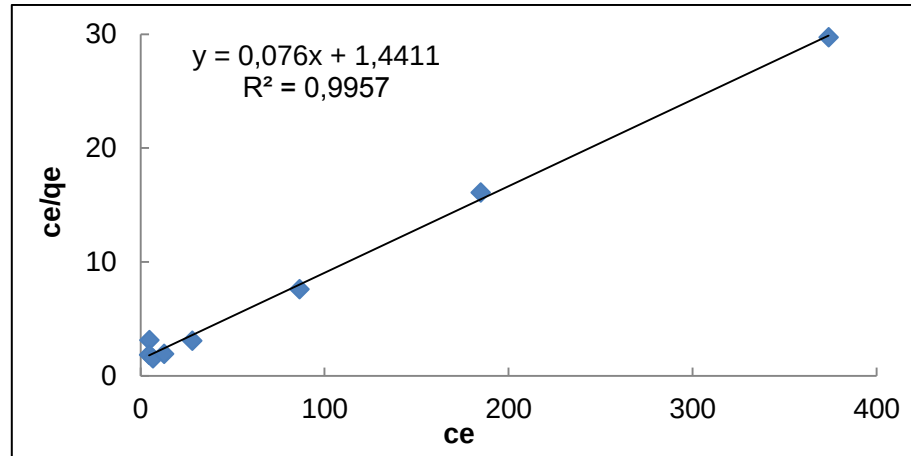
Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının vermikülit ile giderimi için izoterm çalışmaları yapılmıştır. Yapılan izoterm çalışmalarında ham ve genişletilmiş vermikülit için deneysel sonuçların Langmuir izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir. Bu izoterm modeli tüm parametreler (metal iyon derişimi, pH, adsorban dozajı, karıştırma süresi) için uygulanmış, bu parametrelerden sadece metal iyon derişimi için Langmuir izoterm modelleri aşağıda verilmiştir. Tüm şekillerde adsorban dozajı 1 g, karıştırma süresi ise 2 saat olarak alınmıştır.



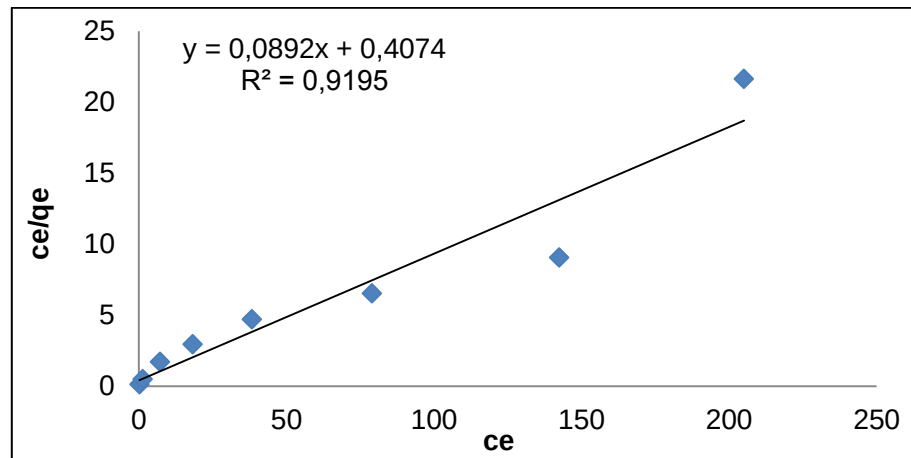
Şekil 4.25. Vermikülit ile çinko iyonunun pH 2,5'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)



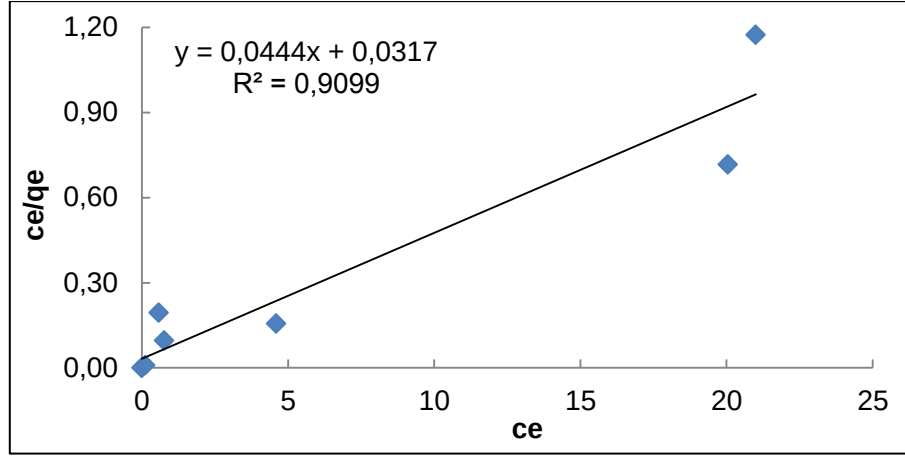
Şekil 4.26. Vermikülit ile çinko iyonunun pH 4'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)



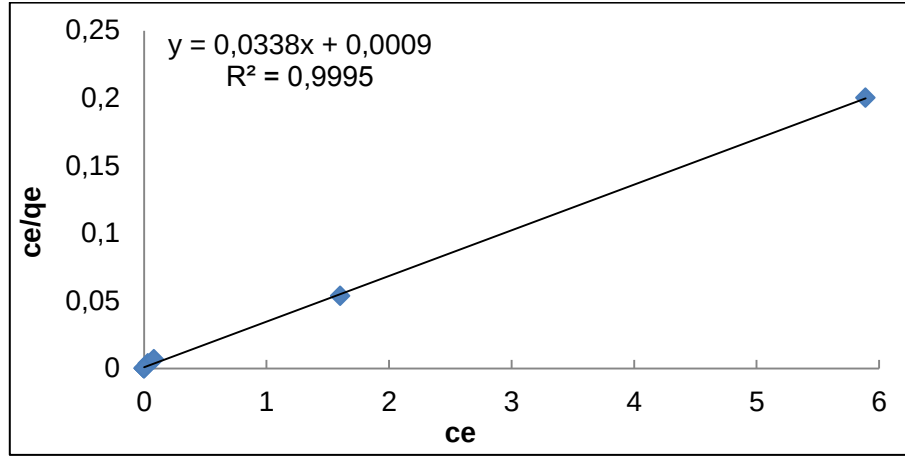
Şekil 4.27. Vermikülit ile çinko iyonunun pH 5,5'daki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)



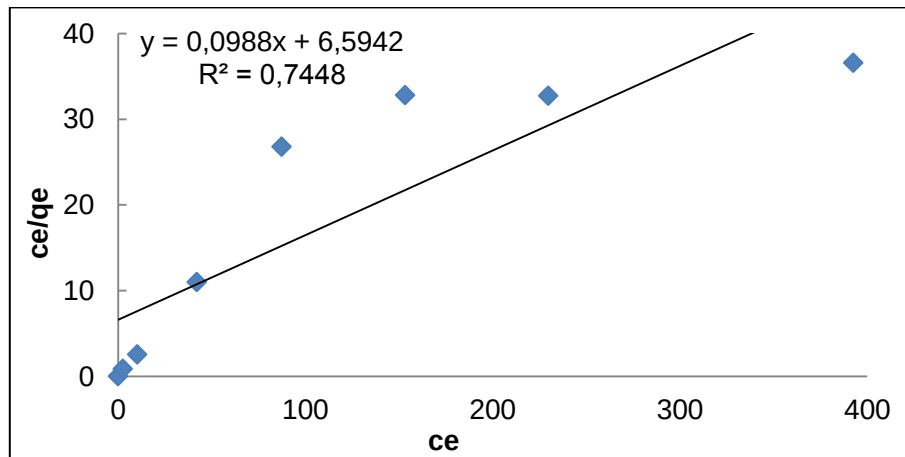
Şekil 4.28. Vermikülit ile kurşun iyonunun pH 2,5'daki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)



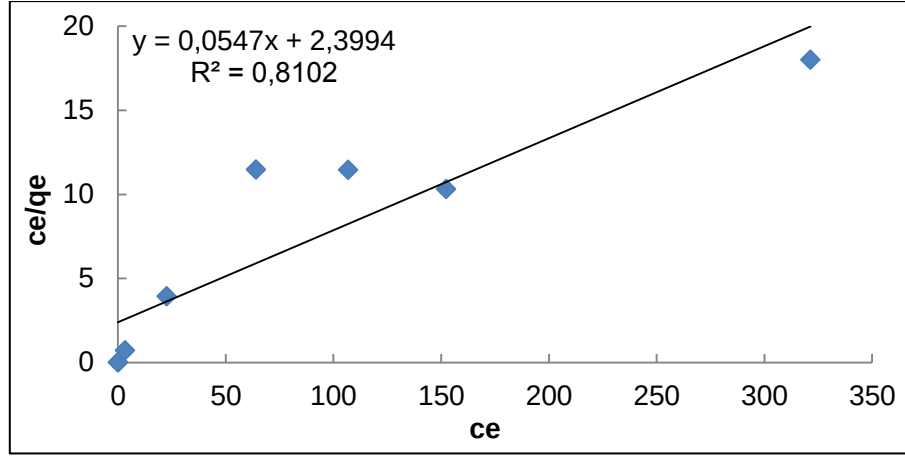
Şekil 4.29. Vermikülit ile kurşun iyonunun pH 4'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)



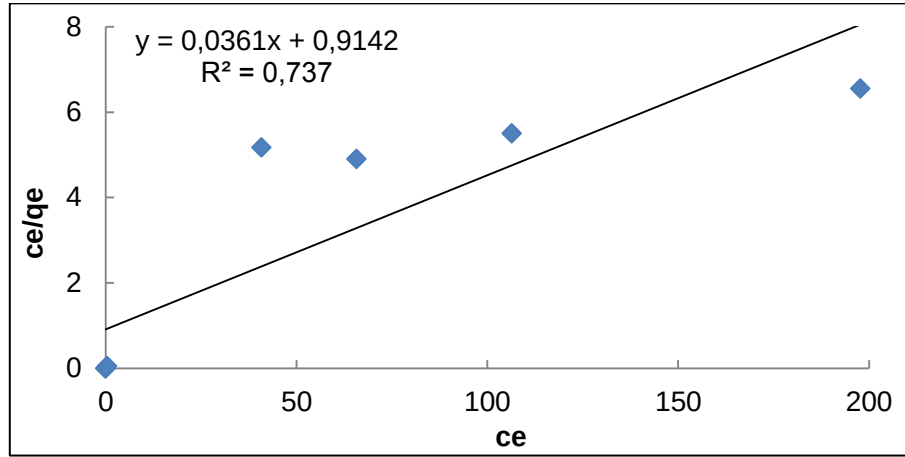
Şekil 4.30. Vermikülit ile kurşun iyonunun pH 5,5'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)



Şekil 4.31. Vermikülit ile krom iyonunun pH 2,5'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)



Şekil 4.32. Vermikülit ile krom iyonunun pH 4'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)



Şekil 4.33. Vermikülit ile krom iyonunun pH 5,5'deki giderimi için Langmuir izotermi (metal iyon derişimi: 20-30-50-80-120-200-300-500 ppm)

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun tek tabakada yoğunlaştığını belirtmektedir. Langmuir eşitliği, tüm adsorpsiyon bölgelerinin özdeş ve enerjik olarak eşit olduğu yapısal olarak homojen adsorbanlar kullanıldığında gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon izotermine temel özellikleri denge parametresi olarak adlandırılan boyutsuzluk sabiti (R_L) ile ifade edilmektedir [91]. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır (Eşitlik 4.1) ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

$$R_L = 1/(1+b.C_0) \quad (4.1)$$

b: Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç metal iyon derişimi (mg/L)

R_L Değerleri ve izoterm tiplerine göre;

$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Langmuir izotermine ait sabitler (çinko için pH 2,5'da) Eşitlik (2.1) yardımıyla bulunur. Şekil 4.25'de bulunan doğru denkleminin eğimi (0,1505), $1/Q^0$ değerine eşitlenmiştir ve bu işlem sonunda $Q^0=6,67$ (mg/g) olarak bulunmuştur. Bu doğrunun y eksenini kestiği noktanın (10,264), $1/Q^0b$ 'a eşitlenmesi ile $b=0,015$ (L/mg) olarak hesaplanmıştır. Adsorban için Langmuir sabiti (b), tek tabaka kapasitesi (Q), korelasyon katsayıları (R^2) ve R_L sabiti değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı pH'ta elde edilen izoterm sabitleri

Ağır Metaller	pH	R_L	Q (mg/g)	b (L/mg)	R^2
Çinko	2,5	0,909-0,286	15,32	0,005	0,8958
	4	0,746-0,105	11,85	0,017	0,9602
	5,5	0,505-0,039	13,16	0,049	0,9957
Kurşun	2,5	0,058-0,002	11,21	0,813	0,9195
	4	1,00	22,52	0,00	0,9099
	5,5	1,00	29,59	0,00	0,9995
Krom	2,5	1,00	10,12	0,00	0,7448
	4	1,00	18,28	0,00	0,8102
	5,5	1,00	27,70	0,00	0,737

Çizelge 4.3'den tüm parametreler için R_L değerlerinin ($R_L=1$ lineer ve $0 < R_L < 1$ elverişli) uygun sınırlar arasında olduğu ve tüm adsorbanların langmuir korelasyon katsayılarının yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon izotermi langmuir modele uymaktadır.

Maksimum adsorplama kapasitesi çinko için 15,32 mg/g, kurşun için 29,59 mg/g ve krom için ise 27,70 mg/g olarak bulunmuştur. Çizelge 4.4'de

literatürdeki farklı adsorban maddelerle yapılan çalışmalar ve adsorplanma kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. Adsorpsiyon kapasitesinin farklı adsorbanlarla karşılaştırılması(mg/g)

Adsorban	Q (mg/g)			Referans
	Zn ⁺²	Pb ⁺²	Cr ⁺³	
Karbon aerojel	-	15,53	-	[92]
Montmorillonit	-	0,68	-	[93]
Kaolin	-	0,12	-	[93]
Klinoptilolit	-	1,60	-	[94]
Çin kili	-	0,41	-	[95]
Wallostonit	-	1,68	-	[95]
İllit	-	4,29	-	[96]
Kitosan	75	-	-	[97]
Zeolit	-	246,56	-	[98]
Beydellit	-	86,95	-	[99]
Bentonit	52,91	-	-	[100]
	-	20	-	[72]
Alüminyum Oksit	-	33	-	[101]
Selüloz	-	-	73,49	[102]
Lignin	-	-	17,97	[103]
İçilmiş Çay Atığı	15,66	22,53	-	[104]
Gri Erzurum Kili	16,40	18,74	-	[104]
Kahverengi Erzurum Kili	12,93	17,80	-	[104]
Aktive Edilmiş Karbon	-	-	39,56	[23]
Kahverengi Kömür	-	-	13,52	[105]
Modifiye Yer Fıstığı Kabuğu	-	-	7,67	[106]
Vermikülit	15,32	29,59	27,70	Bu çalışma

Çizelge 4.4'e göre uygun işlemler ve optimum şartlar sağlandıktan sonra doğal vermikülit minerali diğer adsorban maddelerle kıyaslandığında yeterli adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu ve adsorban olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının vermikülit ile adsorpsiyonuna metal iyon derişimi, pH, adsorban dozajı, karıştırma süresi ve termal aktivasyon gibi parametrelerin etkileri araştırılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Tez çalışmamızda kullanılan kilin yüksek oranda vermikülit içerdğı saptanmıştır. Bunun yanında, hidrobiyotit ve flogopit minerallerinin ikincil mineral olarak yer aldğı saptanmıştır. Mineralin asbest içermemesi kullanımında önemli bir avantajdır.

2. Kuluncak vermikülitleri üzerine yaptığımız genleştirme deneylerinde aşındırmalı yıkama ile safsızlıklarından arındırdıktan sonra -850 mikron boyutunda yaklaşık 2,7 kat hacimsel artış tespit edilmiştir.

3. Adsorpsiyon ile temas süresi ilişkisine ait grafikte başlangıçta görülen yüzde giderme verimindeki artış, başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda oluşmakta, süre arttıkça azalan yüzey nedeniyle metal absorplanma oranının düşmeye başladğı görölmektedir. Deney sonuçlarına göre optimum karıştırma süresi 2 saat olarak tespit edilmiştir.

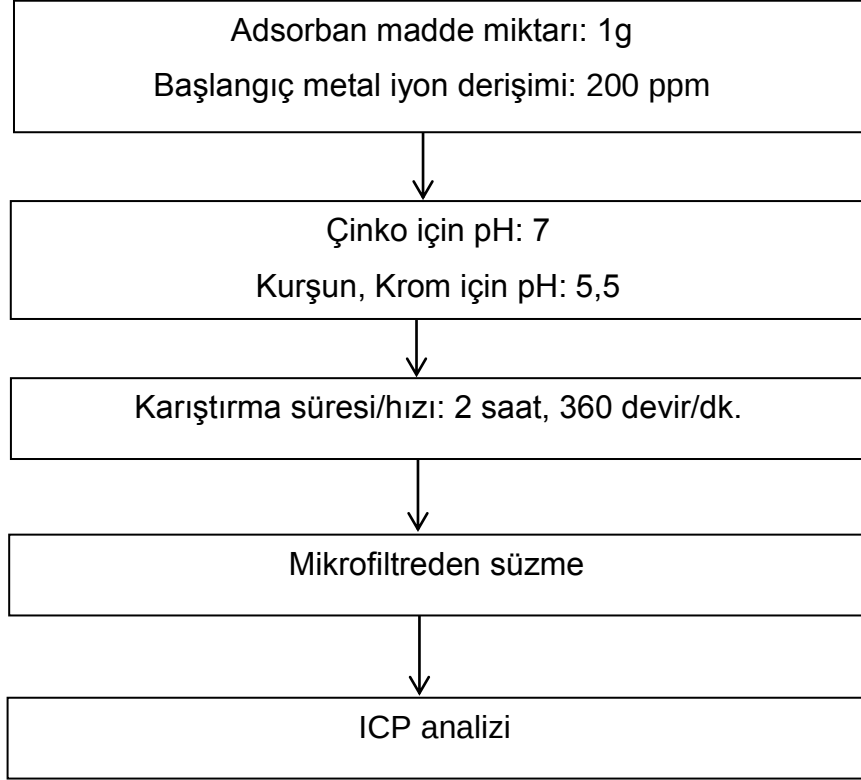
4. Farklı adsorban miktarları kullanılarak yapılan deneylerde adsorpsiyonun adsorban madde miktarıyla artış gösterdğı daha sonra sabit kaldğı tespit edilmiştir. Optimum adsorban miktarı 1 g olarak seğılmıştir.

5. Metal iyon derişiminin artması ile metal giderim veriminin (mg/g) arttğı görölmüştür. Buna göre elde edilen veriler ışığında en iyi adsorpsiyon performansını sağılayan metal iyon derişimi 200 ppm olarak belirlenmiştir.

6. Tüm metal iyonları için düşük pH değerlerinde adsorpsiyonun düşük olduğı gözlenmiştir. Adsorpsiyon miktarı artan pH ile artmıştır. Bu artışa hidroksil çökeltme etki etmektedir. Çökmenin olmadğı ve adsorpsiyonun en yüksek

olduğu değer çinko için pH:7, kurşun ve krom için ise pH:5,5 olduğu tespit edilmiştir.

7. Yapılan optimizasyon çalışmasına göre aşağıdaki veriler elde edilmiştir.



8. Yapılan deneylere göre, ham vermikülitin krom giderme verimi % 96 genişleştirilmiş vermikülitin ise % 75,21'a ulaşmaktadır. Genleşmiş vermikülit daha büyük spesifik yüzey alanına sahip olmasına rağmen termal aktivasyon sırasında, adsorpsiyon için esas etkili noktalar olan hidroksil gruplarının miktarındaki azalma veya örneği ısıtmadan dolayı mikrogözeneklerin çoğunun yok olması adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya sebep olmuştur.

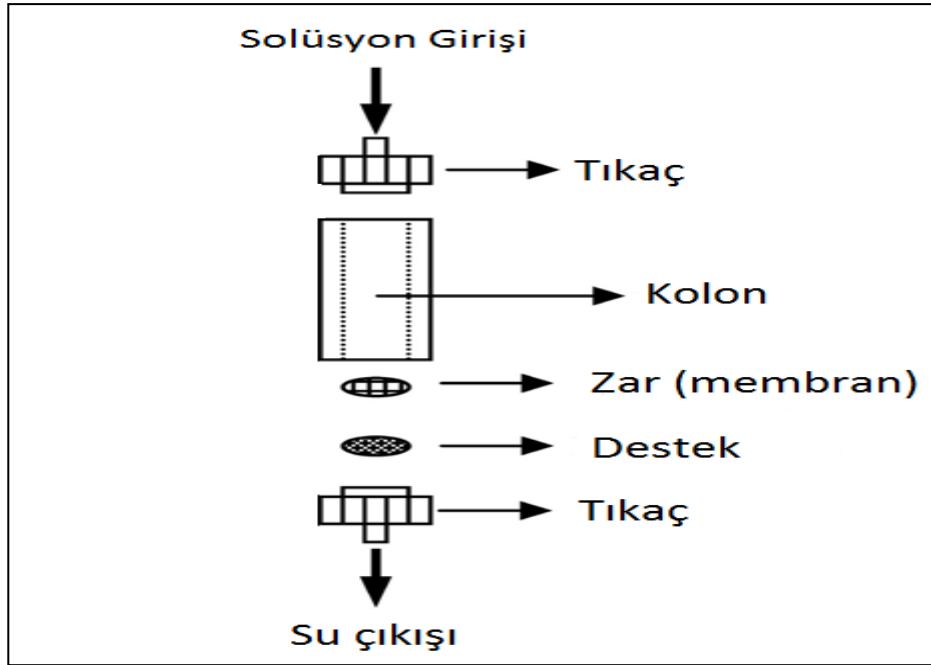
9. Zn^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarının vermikülit ile giderimi için izoterm çalışmaları yapılmıştır. Yapılan izoterm çalışmalarında ham ve genişleştirilmiş vermikülit için deneysel sonuçların Langmuir izoterm modeline uyduğu tespit edilmiştir. Bu elde edilen optimum verilere dayanarak maksimum adsorplama kapasitesi çinko için 15,32 mg/g, kurşun için 29,59 mg/g ve krom için ise 27,70 mg/g olarak bulunmuştur.

10. Uygun işlemler ve optimum şartlar sağlandıktan sonra doğal vermikülit minerali diğer adsorbanlarla kıyaslandığında daha fazla adsorpsiyon

kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiş ve adsorban olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Deneysel gözlemler sonucunda yapılan öneriler;

1. Sürekli adsorpsiyon kolonunun geleneksel kesikli adsorpsiyon düzeneklerinden daha kullanışlı olduğu bilinmektedir. Ayrıca kesikli işlemlerdeki bazı adımların (çalkalama, çöktürme, filtreleme) elimine edildiği bilinmektedir. Deneyler sürekli kolon modelinde yapılırsa daha pratik olabilir. Sürekli kolon adsorpsiyonu için tasarlanan kolon modeli aşağıdaki şekilde verilmiştir.



2. Vermikülit gibi adsorban maddelerin sorplama kapasitelerinin yanı sıra desorplama özellikleride önemlidir. Vermikülitin, adsorpladıkları iyonları hangi kolaylıkta veya zorlukla bıraktıkları ileriki çalışmalarda tespit edilebilir.

3. Deneylerin daha hızlı ve pratik olması açısından çoklu manyetik karıştırıcının kullanılması daha uygun olabilir.

4. Tez alışmamızda adsorban boyutu -300 μm 'dir. Adsorban boyutu azaldıkça yüzey alanı artacağından dolayı adsorpsiyonda buna paralel olarak artacaktır. Bu yüzden adsorban boyutu daha küçük bir değer alınabilir.

6. YARARLANILAN KAYNAKLAR

- [1] M.F. Coughlin, B.K. Kinkle, A. Teper and P.L. Bishop, *Characterisation of Aerobic Azo-Dye Degrading Bacteria and Their Activity in Biofilms*, Water Science and Technology, 36:1 215-220, 1997.
- [2] A. Alvarez, *Sepiolite Properties and Uses*, In: A Singer and E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses*, Developments in Sedimentology 37, Elsevier, Amsterdam, 253–287, 1984.
- [3] Alexander Rether, “*Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoyl thioharnstoffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen*” Münih Teknik Üniversitesi, 2002.
- [4] S. Rozan, Flotations Probleme der Komplexen Mezica-Erze, Erzmetall, (22), It.4, s, 157-161, 1999.
- [5] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO, May, 2005.
- [6] A. Denizli, Ağır Metal Toksikolojisi, Standart der., yıl:40, Sayı: 477, 76-84, 2001.
- [7] F. Baykurt, Modern Genel Anorganik Kimya, İ. Ü. Yayınları, 724-729, İstanbul, 1979.
- [8] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Yapı Malzemeleri III (Pomza, Perlit, Flogopit, Vermikülit, Genleşen Killer) Çalışma Grubu Raporu Ankara, 79 s. 2001.
- [9] M. Gürü, H. Yalçın, Suyun Özellikleri, Su Teknolojisi, Palme Yayıncılık, Ankara,1-10, 427-432, 2002.
- [10] F. Kargı, Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, 16-19, 1998.
- [11] D. E. Kimbrough, vd., “A Critical Assessment of Chromium in the Environment”, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 29(1):1–46, 1999.
- [12] D. Mohan ve Jr. Pittman, “Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri-and Hexavalent Chromium From Water”, Journal of Hazardous Materials, B137:762–811, 2006.
- [13] Oral Chelation and Nutritional Replacement Therapy for Chemical & Heavy Metal Toxicity and Cardiovascular Disease by Maile Pouls, Ph.D., Extended Health’s Director of Research, from Townsend Letter, 1999.
- [14] Çevre Ve Orman Bakanlığı, *Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik*, 31 Aralık 2005 tarih ve 26040 sayılı Resmi Gazete, Ankara.
- [15] A. SINGER, E. GALAN, *Palygorskite-Sepiolite*, Occurrences, Genesis, and Uses, Developments in Sedimentology 37, Elsevier, New York, 1984.
- [16] R. Eltem, Atık Sular ve Arıtımı, Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Yayınları No:172, 2002.

- [17] Ö. Öğleni, "Otomotiv Endüstrisi Atık sularından İyon Değiştirici Reçine Yardımıyla Ağır Metal Gideriminin İncelenmesi", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2005.
- [18] N. Kabdaşlı, Kompleks Olarak Bağlı Metallerin Hidroksit Çöktürmesi İle Arıtılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1990.
- [19] O. Tünay, Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İ.T.Ü İnşaat Fakültesi Matbası, İstanbul, 1996.
- [20] O. Tünay, Endüstriyel Atık Suların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi, Metal Son İşlemleri Endüstrisi, İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi, 1994.
- [21] T. Kurniawan, Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals, *Chemical Engineering Journal*, 118, 83-98, 2006.
- [22] Yetiş, Ü., Dölek, A., Dilek, F.B., Özcengiz, G., The removal of Pb(II) by *Phanerochaeta chrysosporium*, *Water Res.*, Vol.34, 16: 4090-4100, 2000.
- [23] İleri, R., Çevre Biyoteknolojisi. Sakarya Üniversitesi, Çevre Müh. Bölümü, Değişim Yayınları, 651s., Adapazarı, 2000.
- [24] Y. Sarıkaya, *Killerin önemi ve özellikleri*, III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, ODTÜ, Ankara, 13-32, 1987.
- [25] B. Çağlar, "Çeşitli kaolin-organik molekülleri ara-yüzey kompleksleri", Doktora Semineri, On dokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2003.
- [26] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, Second Edition, McGraw-Hill Book Company, USA, 596 p, 1968.
- [27] F. Akkurt, A. Alıcılar, O. Sendil, *Sularda bulunan nitratin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması*, Gazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 17(4), 83-91, 2002.
- [28] Serratos, J. (1978), *Surface properties of vibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite)*, Proc. 1979 Int. Clay Conf., Oxford., Elsevier, 99-109.
- [29] Philips, Wm. R., Griffen D. T., *Micas, Optical Mineralogy The Nonopaque Minerals*, 677 p, 1981.
- [30] J W. Grüner, *Structures of vermiculites and their collapse by dehydration*, *American Mineralogist*, 19, pp.557-575, 1934.
- [31] S.B. Hendrick, M.E. Jefferson, *Structure of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of clays*, *American Mineralogist*, 23, pp.863-875, 1938.
- [32] B. Velde, *Clay Minerals (Physico-Chemical Explanation of their Occurences) Developments in Sedimentology*, Vol. 40. Elseiver, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, pp.427, 1985.
- [33] C. Calle, H. Suquet, *Vermiculite, Hydrous Phyllosilicates*, ed: Bailey W.S., Vol: 19, *Minerological Society of America*, Washington, p. 455-92, 1988.
- [34] W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to Rock Forming Minerals*, 12th Ed. Longman, London, 528 p, 1980.
- [35] O. Duman ve S. Tunç, *Electrokinetic Properties of Vermiculite and Expanded Vermiculite: Effects of pH, Clay Concentration and Mono and Multivalent Electrolytes*, *Separation Science and Technology*, 43.14, 3755–3776, 2008.

- [36] I. Barshad, *The effects of interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice*, American Mineralogist, 35, 225-238, 1950.
- [37] I. Barshad, *Vermiculite and its relation to bioite as revealed by base exchange reactions, Xray analyses, diffethermal curves, and water content*, American Mineralogist, 33, 655-678, 1948.
- [38] W.A. Bassett, *The origin of vermiculite deposit at Libby, Montana*, American Mineralogist, 44, 282-299, 1959.
- [39] R. Roy, L.A. Romo, *Weathering studies: I New data on vermiculite*, Jour. Geol., 65, 603-610, 1957.
- [40] S. Komarneni, R. Roy, *Hydrothermal transformations in candidate overpack materials and their effects on Cesium and strontium sorption*, Nucl. Technol., 54, 118-122, 1981.
- [41] J.M.G. Davis, *In vivo assays to evaluate the pathogenic effects of minerals in rodents*; Guthrie, G.D., and Mossman, B.T. (eds.) *Healty Effects of Mineral Dusts*, Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, 28,480 p, 1993.
- [42] M. Malandrino, O. Abollino, A. Giacomino, M. Aceto, E. Mentasti, *Adsorption capacity of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands*, Journal of Colloid İnterface Science, 299, 537-546, 2006.
- [43] A. Aras, *Malatya-Darende-Kuluncak-Darılı vermikülit zuhuru jeoloji raporu*, MTA Rap. No. 1725, 1984.
- [44] E. Üçgöl, *"Sivas-Yıldızeli-Karakoç Flogopit Cevherinin Isısal ve Kimyasal Genleşme Özellikleri"* H.Ü. Yüksek Mühendislik Tezi, 71 s, 1997.
- [45] C. Popescu, E. Segal, *On The Differences Beetween Linear and Non Linear Temperature Programmes*, J. of Thermal Analy., 24, pp.309-310, 1982.
- [46] A.F.K. Von Gross, and S. Guggenheim, *Dehydroxylation of Ca- and Namontmorillonite*, American Mineralogists, 74, 627-636, 1989.
- [47] R. Loughbrough, *Minerals in Lightweight Insulation*, Industrial Minerals, October, 21-35, 1991.
- [48] <http://www.bitwood.kiev.ua/products/vermikulit.jpg>, 12.05.2012.
- [49] A. Cebeci, *"Muğla Diasporitinin Termal Özelliğine Mekanik Aktivasyonun Etkisi"* Saü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2007.
- [50] H. F. Walton, *Principles And Methods Of Chemical Analysis*, Vol. 17, 196–201, 1979.
- [51] G. W. Ewing, *Instrumental Methods Of Analysis*, Editors : Elving.P.O. Kolt Hoff I. M., John Wiley And Sons, Usa, 1974.
- [52] H. F. Terem, *Termogravimetri Ve Türkiye'deki Tatbikatı*, Tübitak V. Bilim Kongresi, Müh. Araştırma Grubu Tebliğleri, İstanbul,1–25, 1975.
- [53] A. Mumcu, *"Modifiye Edilmiş Vermikülitin Fiziksel Karakterizasyonu ve Malahit Yeşili Adsorpsiyonunun İncelenmesi"* Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2006.
- [54] Y. Önal, *"Malatya ili killerin fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması ve analitik amaçlı uygulamaları"* Yüksek lisans tezi, İnönü Üniversitesi,1988.
- [55] J.L. Pérez-Rodríguez, *Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite*, Applied Clay Science, Volume 30, Issue 1,

- Pages 11–20, 2005.
- [56] A. Bourliva, K. Michailidis, C. Sikalidis and G. Trontsios, *Removal Of Lead (Pb²⁺) and Zinc (Zn²⁺) From Aqueous Solutions By Adsorption On Vermiculite From Askos Area In Macedonia (Northern Greece)*, Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004.
- [57] Sanchez, G., Ayuso, K., *Removal of Cr, Cd and Zn by sorption Batch Ractor*, Env. Tech., 17(2):215-220, 1996.
- [58] <http://www.malvern.co.uk> 18.04.2012.
- [59] Y. Sarıkaya, *Fizikokimya*, 1. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- [60] F. Uğur, “*Kil Minerallerinin Radyoaktif Maddeleri Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına Ve İşlem Koşullarına Bağlılığının incelenmesi*” Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [61] A. Özasık-Üçer, “*Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tannik asitin etkisi*” Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2002.
- [62] W.J. Weber, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, New York: Wiley-Interscience, 1972.
- [63] N. Yıldız, *Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu*, Ankara Üniversitesi, 2004.
- [64] M. Oğuz, *Fizikokimyasal Arıtım*, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası, Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13, 188-201, Ankara, 1986.
- [65] J.D. Seader, and E.J. Herley, *Separation Process Principles*, John Wiley& Sons. New York, 1988.
- [66] G. Aranovich, and M. Donohue, *Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid Equilibria and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior*. Journal of Colloid and Interface Science. 200; 273-290, 1998.
- [67] I. Langmuir, *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica Plantinum*, Chem. Soc. 40, 1361-1403, 1918.
- [68] H.M.F. Freundlich, *Over The Adsorpstion in solition*, Zeitschrift für Physikalische. Chemie, 57A 385-470, 1906.
- [69] T. Mathialagan, T. Vıraraghavan, *Adsorption of Cadmium From Aqueous Solutions by Perlite*, Elsevier Journal of Hazardous Materials, Canada, 2002.
- [70] M. Türkmen, *Removal Of Heavy Metals From Wastewaters By Use Of Natural Zeolites*, İzmir, Turkey, 2001.
- [71] R. Naseem, S.S. Tahir, *Removal of the Pb(II) from aqueous acidic solution by using bentonite as an adsorbent*, PII: S0043-1354(01)00130, 2001.
- [72] Santos Yabe, M.J., Oliveria, E., *Heavy Metals Removal in industrial Effluents by Sequential Adsorbent Treatment*, Departamento de Quımica, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, Brazil, 2001
- [73] S. Rengeraj, Yeon K-H., Kang S-Y., Lee J-U., Kim K-W, Moon S-H, *Studies On Adsorptive Removal Of Co(II), Cr(III) And Ni(II) By IRN77 Cation-Exchange Resin*, Journal of Hazardous Materials ,92(2):85-198, 2002.
- [74] O. Abollino, vd., *Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite, effect of pH and organic substances*, Water Research 37, 1619-1627, 2003.

- [75] M. F. Brigatti, Colonna, S., Malferrari, D., Medici, L. Ve Poppi, L., *Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS and EXAFS study*, Applied Clay Science 28, 1-8, 2005.
- [76] A. Örnek, "Modifiye Edilmiş Meşe Palamudu Posası İle Pb^{2+} , Zn^{2+} Ve Cd^{2+} İyonların Adsorpsiyonu", Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [77] Zheng, Y., Li, P., Zhang, J, ve Wang., A., *Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly(sodium acrylate)/vermiculite superabsorbent composites*, European Polymer Journal 43, 1691-1698, 2007.
- [78] El-Bayaa, N. A. Badawy, E. A. Alkhalik, *Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral*, Journal of Hazardous Materials 170, 1204-1209, 2009.
- [79] S. Froehner, W. Furukawa, M. Maceno, E. Cardoso da Luz, *Water Remediation by Columns Filled with Micelle-Vermiculite Systems*, Water Air Soil Pollution, 202:161-168, 2009.
- [80] M. Kehal, L. Reinert ve L. Duclaux, *Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H_2O_2 reaction and/or sonication*, Applied Clay Science 48, 561-568, 2010.
- [81] V. J. Inglezakis, M. Stylianou ve M. Loizidou, *Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 71, 279-284, 2010.
- [82] D.N. Todor, *Thermal Analysis of Minerals*, Abacus Press, 256 p, 1972.
- [83] Heller-Kallai, L. and Mackenzie, R.C., *Interaction of kaolinite with calcite on heating, IV. Rehydrated and recarbonated samples*. Thermochimica Acta, 148, 439-444, 1989.
- [84] Y. Bulut, N. Gözübenli and H. Aydın, *Equilibrium and Kinetics Studies for Adsorption of Direct Blue 71 from Aqueous Solution by Wheat Shells*, Journal of Hazardous Materials, 2006.
- [85] V. Vadivelan and K.V. Kumar, *Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for The Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk*, J. Colloid Interf. Sci. 286:90–100, 2005.
- [86] K. V. Kumara, and Kumaran, A., *Removal of Methylene Blue by Mango Seed Kernel Powder*. Biochemical Engineering Journal 27:83–93, 2005.
- [87] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, *The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites*, Journal of Colloid and Interface Science, 280, 309-314, 2004.
- [88] M. Doğan, M. Alkan and Ü. Çakır, "Electrokinetic Properties of Perlite" M.Sc. Thesis, University of Balıkesir Faculty of Science and Literature, Balıkesir, Turkey, 1997.
- [89] A. Agrawal, K.K. Sahu, B.D. Pandey, *A Comparative Adsorption Study of Copper on Various Industrial Solid Wastes*, AIChE Journal, 50, 2430-2438, 2004.
- [90] Ramos R.L., Jacome L.A.B., Barron J.M., Rubio L.F., Coronado R.M.G. *Adsorption of Zinc(II) from an Aqueous Solution onto Activated Carbon*, Journal of Hazardous Materials, 90, 27-38, 2002.
- [91] P. Baskalaringam, M. Pulikesi, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, *Equilibrium studies for the adsorption of acid dye onto modified*

- hectorite, Journal of Hazardous Materials, 2006.
- [92] K. Kadirvelu, J. Goel, C. Rajagopal, *Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent*, Journal of Hazardous Materials 153, 502–507, 2008.
- [93] Srivastava S.K., Tyagi R., Pal N., *Studies on the removal of some toxic metal-ions. 2. Removal of lead and cadmium by montmorillonite and kaolinite*, Environ. Technol. Lett., 10, 275-282, 1989.
- [94] Zamzow M. J., Eichbaum B.R., *Removal of heavy-metals and other cations from waste water using zeolites*, Sep. Sci. Technol., 25, 1555-1569, 1990.
- [95] Yadava K.P., Tyagi B.S., Singh V. N., J., *Chem. Biotechnol.*, 51, 47-60, 1991.
- [96] Chantawong V., Harvey N. W., Bashkin V.N., *Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay*, Asian J. Energy Environ., 1, 33-48, 2001.
- [97] G. McKay, H.S. Blair, A. Findon, *Equilibrium studies for the sorption of metal-ions onto chitosan*, Ind. Chem., 28A, 356-360, 1989.
- [98] Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S., Pietro, M., *Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2} cations*, Journal of Hazardous Materials 156 (2008) 428-434
- [99] Ö. Etçi, “*Ağır Metal İçeren Atık Sulardan Doğal Kil Minerali Beydellit İle Kadmiyum Ve Kurşun Giderimi*” Yüksek Lisans Tezi, Gebze, 2008.
- [100] Mellah A., Chegrouche S., *The removal of zinc from aqueous solution by natural bentonite*, Water Res., 31, 621-629, 1997.
- [101] Srivastava S.K., Bhattacharjee G., Tyagi R., et. al., *Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminum-oxide*, Environ. Technol. Letter., 9, 1173- 1185, 1988.
- [102] Lui M. H, Hong H.-Z., Zhang X.-S., et. al., *Removal and recovery of chromium (III) from aqueous solutions by a spheroidal cellulose adsorbent*, Water Environ. Res., 73, 322-328, 2001.
- [103] Yun Wu vd., *Adsorption of chromium(III) on lignin*, State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, China, 2008.
- [104] A. Şahin, “*Farklı Adsorbanların Ağır Metal İyonlarını Tutma Kapasitelerinin Karşılaştırılması*”, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [105] Gode and Pehlivan, *Adsorption of Cr(III) ions by Turkish Brown coals*, Fuel Process. Technol., 86, pp. 875–884, 2005
- [106] Q. Li, J. Zhai, W. Zhang, M. Wan, J. Zhou, *Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk*, J. Hazard. Mater., 141, pp. 163–167, 2007.

7. EKLER

EK 1. Zn⁺² Giderme Çalışmaları

Çizelge 7.1. Metal İyon Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi (Karıştırma süresi: 2 saat, adsorban miktarı:1 g)

Zn ⁺² İyon Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon yüzdesi					
	pH: 2,5	pH: 4	pH: 5,5	pH: 7	pH: 8,5	pH: 10
20,00	37,41	60,01	76,15	100	100	100
30,00	43,23	66,2	84,49	99,66	98,84	100
50,00	40,19	59,72	86,6	100	100	100
80,00	30,13	54,52	83,86	97,05	100	100
120,00	28,16	42,29	76,50	95,91	100	100
200,00	29,27	34,11	56,8	89,58	100	100
300,00	19,99	25,57	38,34	68,21	100	100
500,00	18,36	21,58	25,19	57,98	100	100

Çizelge 7.2. pH Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi

pH	Adsorpsiyon yüzdesi							
	20ppm	30ppm	50ppm	80ppm	120ppm	200ppm	300ppm	500ppm
2,5	37,41	43,23	40,19	30,13	28,16	29,27	19,99	18,36
4,0	60,01	66,20	59,72	54,52	42,29	34,11	25,57	21,58
5,5	76,15	84,49	86,60	83,86	76,50	56,80	38,34	25,19
7,0	100,00	99,66	100,00	97,05	95,91	89,58	68,21	57,98
8,5	100,00	98,84	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
10	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Çizelge 7.3. Metal İyon Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi (Karıştırma süresi: 2 saat, adsorban miktarı:1 g)

Zn ⁺² İyon Konsantrasyonu (mg/L)	Zn Giderme verimi (mg/g)					
	pH: 2,5	pH: 4	pH: 5,5	pH: 7	pH: 8,5	pH: 10
20,00	0,75	1,20	1,52	2,00	2,00	2,00
30,00	1,30	1,99	2,53	2,99	2,97	3,00
50,00	2,01	2,99	4,33	5,00	5,00	5,00
80,00	2,41	4,36	6,71	7,76	8,00	8,00
120,00	3,38	5,08	9,18	11,51	12,00	12,00
200,00	5,85	6,82	11,36	17,92	20,00	20,00
300,00	6,00	7,67	11,50	20,46	30,00	30,00
500,00	9,18	10,79	12,59	28,99	50,00	50,00

Çizelge 7.4. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi

Zn ⁺² İyon Konsantrasyonu(mg/L)	Karıştırma süresi (saat)	% Adsorpsiyon		
		pH:2,5	pH:7,0	pH:10
20	0,5	3,55	100,00	100,00
	0,5	7,80	100,00	100,00
	2	27,85	100,00	100,00
	5	33,70	100,00	100,00
	5	29,80	99,72	100,00
	24	80,45	100,00	100,00
200	0,5	23,98	89,45	100
	0,5	33,04	93,76	100
	2	21,59	89,58	100
	5	14,52	98,52	99,87
	5	9,36	99,36	99,92
	24	12,2	96,62	99,88
500	0,5	19,06	80,67	99,75
	0,5	17,39	70,2	100
	2	18,36	79,75	100
	5	17,87	67,93	100
	5	9,482	64,59	100
	24	20,62	74,81	98,32

EK 2. Pb²⁺ Giderme Çalışmaları

Çizelge 7.5. Metal İyon Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi (Karıştırma süresi:2 saat, adsorban miktarı:1 g)

Pb ²⁺ İyon Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon yüzdesi					
	pH: 2,5	pH: 4	pH: 5,5	pH: 7	pH: 8,5	pH: 10
20,00	98,88	100	100	100	100	100
30,00	95,37	98,11	100	100	100	100
50,00	85,5	100	100	100	99,9	100
80,00	77,22	99,05	99,96	100	99,87	100
120,00	68,04	99,91	99,93	100	100	100
200,00	60,51	89,5	100	100	100	100
300,00	52,5	93,32	98,04	99,92	99,96	100
500,00	31,63	98,47	99,47	100	100	100

Çizelge 7.6. pH Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi (Karıştırma süresi:2 saat, adsorban miktarı:1 g)

pH	Adsorpsiyon yüzdesi							
	20ppm	30ppm	50ppm	80ppm	120ppm	200ppm	300ppm	500ppm
2,50	98,88	95,37	85,50	77,22	68,04	60,51	52,50	31,63
4,00	100,00	98,11	100,00	99,05	99,91	89,50	93,32	98,47
5,50	100,00	100,00	100,00	99,96	99,93	100,00	98,04	99,47
7,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,92	100,00
8,50	100,00	100,00	99,90	99,87	100,00	100,00	99,96	100,00
10,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Çizelge 7.7. Metal İyon Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi (Karıştırma süresi:2 saat, adsorban miktarı:1 g)

Pb ⁺² İyon Konsantrasyonu (mg/L)	Pb Giderme verimi (mg/g)					
	pH: 2,5	pH: 4	pH: 5,5	pH: 7	pH: 8,5	pH: 10
20,00	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
30,00	2,86	2,94	3,00	3,00	3,00	3,00
50,00	4,27	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
80,00	6,18	7,92	8,00	8,00	7,99	8,00
120,00	8,16	11,99	11,99	12,00	12,00	12,00
200,00	12,10	17,90	20,00	20,00	20,00	20,00
300,00	15,75	27,99	29,41	29,98	29,99	30,00
500,00	9,49	29,54	29,84	30,00	30,00	30,00

Çizelge 7.8. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi (Adsorban miktarı:1 g)

Pb ⁺² İyon Konsantrasyonu(mg/L)	Karıştırma süresi (saat)	Adsorpsiyon yüzdesi		
		pH:2,5	pH:7,0	pH:10
20	0,5	77,25	92,45	92,80
	0,5	75,10	100,00	100,00
	2	86,95	97,35	92,35
	5	87,20	93,35	93,30
	5	86,60	96,60	92,95
	24	92,15	95,40	93,55
200	0,5	61,79	99,17	99,33
	0,5	57,185	99,43	100
	2	61,37	99,15	99,92
	5	65,17	99,22	99,34
	5	59,78	98,8	99,52
	24	78,65	99,30	99,54
500	0,5	38,61	99,46	99,68
	0,5	37,55	99,05	99,72
	2	39,27	99,61	99,77
	5	40,39	99,63	99,72
	5	41,48	99,92	99,93
	24	33,10	99,67	99,71

EK 3. Cr⁺³ Giderme Çalışmaları

Çizelge 7.9. Metal İyon Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi (Karıştırma süresi:2 saat, adsorban miktarı:1 g)

Cr ⁺³ İyon Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorpsiyon yüzdesi					
	pH: 2,5	pH: 4	pH: 5,5	pH: 7	pH: 8,5	pH: 10
20	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
30	91,92	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
50	79,69	93,38	100,00	100,00	99,90	100,00
80	47,61	71,83	99,52	100,00	99,87	100,00
120	27,20	46,57	65,95	100,00	100,00	100,00
200	23,36	46,60	67,13	100,00	100,00	100,00
300	23,41	49,22	64,53	100,00	100,00	100,00
500	21,46	35,72	60,45	100,00	100,00	100,00

Çizelge 7.10. pH Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi (Karıştırma süresi: 2 saat, adsorban miktarı:1 g)

pH	Adsorpsiyon yüzdesi							
	20ppm	30ppm	50ppm	80ppm	120ppm	200ppm	300ppm	500ppm
2,50	100,00	91,92	79,69	47,61	27,20	23,36	23,41	21,46
4,00	100,00	100,00	93,38	71,83	46,57	46,60	49,22	35,72
5,50	100,00	100,00	100,00	99,52	65,95	67,13	64,53	60,45
7,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
8,50	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
10,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Çizelge 7.11. Metal İyon Konsantrasyonu Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi (Karıştırma süresi:2 saat, adsorban miktarı:1 g)

Cr ⁺³ İyon Konsantrasyonu (mg/L)	Cr Giderme verimi (mg/g)					
	pH: 2,5	pH: 4	pH: 5,5	pH: 7	pH: 8,5	pH: 10
20	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
30	2,76	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
50	3,98	4,67	5,00	5,00	5,00	5,00
80	3,81	5,75	7,96	8,00	8,00	8,00
120	3,26	5,59	7,91	12,00	12,00	12,00
200	4,67	9,32	13,43	20,00	20,00	20,00
300	7,02	14,77	19,36	30,00	30,00	30,00
500	10,73	17,86	30,22	50,00	50,00	50,00

Çizelge 7.12. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi
(Adsorban miktarı:1 g)

Cr ⁺³ İyon Konsantrasyonu(mg/L)	Karıştırma süresi (saat)	Adsorpsiyon yüzdesi		
		pH:2,5	pH:7,0	pH:10
20	0,5	-	100,00	100,00
	0,5	92,40	100,00	100,00
	2	100,00	100,00	100,00
	5	92,85	100,00	100,00
	5	94,10	100,00	100,00
	24	99,75	100,00	100,00
200	0,5	-	99,94	100,00
	0,5	18,62	100	100,00
	2	23,36	100	100,00
	5	9,25	100	99,99
	5	11,45	100	100,00
	24	26,43	100,00	100,00
500	0,5	10,13	99,85	100,00
	0,5	10,18	100,00	100,00
	2	21,46	100,00	100,00
	5	3,13	100,00	99,99
	5	8,41	100,00	99,99
	24	20,60	100,00	100,00

Çizelge 7.13. Farklı Miktarlardaki Adsorbanın Cr^{+3} İyon Giderme Verimi Üzerine Etkisi (Karıştırma süresi: 2 saat)

Cr^{+3} İyon Konsantrasyon u (mg/L)	pH	Ham Vermikülit % Adsorpsiyon			Genleştirilmiş Vermikülit % Adsorpsiyon		
		0,1g	0,3g	1g	0,1g	0,3g	1g
20	2,5	17,16	61,99	93,10	20,70	44,69	74,25
	2,5	11,51	56,33	98,91	15,19	37,84	76,17
	7	100,00	100,00	99,98	99,10	99,88	99,69
	10	100,00	100,00	100,00	99,91	99,63	99,76
	10	99,94	100,00	100,00	99,90	99,87	99,76
200	2,5	2,67	9,04	16,18	1,66	5,86	8,14
	2,5	4,01	6,00	12,81	1,91	5,66	6,17
	7	100,00	99,99	100,00	99,97	99,97	99,98
	10	99,98	99,98	99,99	99,93	99,98	99,97
	10	99,99	99,85	99,99	99,96	99,98	99,98
500	2,5	16,71	18,23	21,12	6,71	13,97	4,52
	2,5	16,36	13,46	21,46	14,04	11,88	5,71
	7	100,00	100,00	100,00	96,93	99,99	99,99
	10	99,99	99,99	100,00	99,97	99,99	99,82
	10	100,00	99,54	99,99	99,97	-	99,98

Ek 4. Zeta Potansiyel Ölçüm Verileri

Çizelge 7.14. 0,1 gr (-38 µm) ham vermikülitin zeta potansiyel sonuçları

pH	zp	Ölçüm sayısı	Standart Sapma
2,48	-17,1	12	3,031
3,51	-16,1	15	1,453
4,51	-13,6	21	3,328
5,55	-15,6	13	3,281
6,39	-16,6	12	2,421
7,22	-17,8	13	1,156
8,54	-21,2	15	2,218
9,33	-22,7	12	2,171
10,43	-23,8	19	2,234

Çizelge 7.15. 0,1 gr (-38 µm) genleştirilmiş vermikülitin zeta potansiyel sonuçları

pH	Zp	Ölçüm sayısı	Standart Sapma
3,11	-10,26	13	2,296
3,97	-12,8	15	1,476
5,65	-18,4	11	2,953
6,99	-21,95	19	2,937
7,24	-22,8	15	2,109
8,87	-18,2	10	1,484
10,8	-23,9	16	1,789

Çizelge 7.16. 0,1 gr (-38 µm) ham vermikülit ve 0,1 ppm NaCl zeta potansiyel sonuçları

pH	Zp	Ölçüm sayısı	Standart Sapma
2,55	-23,3	11	1,64
3,29	-28	12	2,483
5,6	-30,3	11	1,421
6,35	-33,1	12	3,031
7,57	-36,9	14	2,468
8,22	-40,8	12	3,187
8,98	-38,1	15	3
10,27	-29,3	12	2
11,37	-23,4	12	2,374

Çizelge 7.17. 0,1 gr (-38 µm) ham vermikülit ve 0,042 gr (20 ppm) ZnCl₂ zeta potansiyel sonuçları

pH	Zp	Ölçüm sayısı	Standart sapma
3,6	-9,32	12	1,726
4,78	-10,9	12	1,64
5,44	-11	15	2,421
7,11	-7,32	9	2,14
10,75	-20,1	17	2,937
8,16	Çökelme var		
9,56			
11,2			

Çizelge 7.18. 0,1 gr (-38 µm) ham vermikülit ve 0,42 gr (200 ppm) ZnCl₂ zeta potansiyel sonuçları

pH	Zp	Ölçüm sayısı	Standart sapma
3,6	-6,02	7	0,929
4,54	-8,92	11	3,718
5,28	11,35	10	1,289
7,22	31,44	7	1,624
10,33	Tane gözlenmedi, tamamen çökelmiş		
11,02			

Çizelge 7.19. 0,1 gr (-38 µm) ham vermikülit ve 0,027 gr (20 ppm) PbCl₂ zeta potansiyel sonuçları

pH	Zp	Ölçüm sayısı	Standart Sapma
2,5	-11,2	10	0,945
3,66	-15,8	14	2,703
4,5	-18,8	12	2,203
6,77	-19,6	11	3,656
7,26	-16,8	10	3,187
8,01	-18,6	16	2,093
10,38	-20,5	12	2,703
9,46		5	2,515

Çizelge 7.20. 0,1 gr (-38 µm) ham vermikülit ve 0,27 gr (200 ppm) PbCl₂ zeta potansiyel sonuçları

pH	Zp	Ölçüm sayısı	Standart Sapma
3,03	-11,7	7	1,531
4,41	-5,64	6	2,124
5,71	3,96	4	0,886
7,31	48,21	16	0,312
8,24	42,64	10	2,093
9,76	44,11	10	3,062
10,3	34,78	10	2,124
11,45	10,17	9	1,273

Çizelge 7.21. 0,1 gr (-38 µm) ham vermikülit ve 0,102 gr (20 ppm) CrCl₃6H₂O zeta potansiyel sonuçları

pH	Zp	Ölçüm sayısı	Standart Sapma
2,68	32,08	7	2,124
3,48	52,05	15	3,531
4,81	45,42	17	2,343
5,6	44,64	14	3,124
6,29	44,78	16	3,671
8,03	27,93	13	2,093
8,35	21,49	13	1,64
9,56	10,63	12	0,679
10,71	-22,2	11	2,343
11,29	-36	12	1,234

Çizelge 7.22. 0,1 gr (-38 µm) ham vermikülit ve 1,02 gr (200 ppm) CrCl₃6H₂O zeta potansiyel sonuçları

pH	Zp	Ölçüm sayısı	Standart Sapma
2,72	42,73	12	2,89
3,4	45,08	17	2,843
4,36	41,58	13	1,874
5,08	43,68	14	3,187
5,65	40,96	13	3,124
7,81	22,6	11	3,624
10,7	-36,6	12	2,093
11,31	-45,4	7	2,937
8,85	Çökme var, ölçüm alınamadı		

Ek 5. pH ve Metal İyonu Derişimine Çökme Miktarının Etkisi

Çizelge 7.23. Çinko Giderimine Çökmenin Etkisi

pH _b	Derişim (ppm)	Toplam giderim %	Çökme ile giderim %	Adsorpsiyon ile giderim %	Gözlem
3,71	30	66,20	0,00	66,20	Çökme yok
6,93	30	99,66	0,00	99,66	Çökme yok, pH _{dogal} : 6,06
10,29	30	100,00	100,00	0,00	Çökme var
3,56	80	54,52	0,00	54,52	Çökme yok
7,01	80	97,05	0,00	97,05	Çökme yok, pH _{dogal} : 6,62
10,07	80	100,00	99,85	0,15	Çökme var
3,74	200	34,11	0,00	34,11	Değişim gözlenmedi
6,83	200	89,58	0	89,58	Çökme yok
10,24	200	100,00	99,94	0,06	Çökme var
3,61	500	21,58	0	21,58	Değişim gözlenmedi
7,12	500	57,98	0	57,98	Bulanıklaştı
10,41	500	100,00	100	0	Bulanık, çökelek oluştu

Çizelge 7.24. Kurşun Giderimine Çökmenin Etkisi

pH _b	Derişim (ppm)	Toplam giderim %	Çökme ile giderim %	Adsorpsiyon ile giderim %	Gözlem
3,88	30	98,11	30,41	67,70	Renk değişimi yok
6,69	30	100,00	77,49	22,51	pHdogal 6,23
9,62	30	100,00	97,51	2,49	Az bulanık, çökme var
3,86	80	99,05	0,00	99,05	Berrak
6,71	80	100,00	31,53	68,47	Çökme yok
10,02	80	100,00	98,58	1,42	Çökme var
4,02	200	89,50	1,69	87,81	-
7,01	200	100,00	32,89	67,11	pH:7-10,20, çökme var
10,20	200	100,00	99,85	0,15	Çökme var
3,86	500	98,47	0	98,47	-
7,01	500	100,00	0	100	Çökme yok
10,18	500	100,00	99,73	0,27	Bulanık, çökeliyor

Çizelge 7.25. Krom Giderimine Çökmenin Etkisi

pH _b	Derişim (ppm)	Toplam giderim%	Çökme ile giderim %	Adsorpsiyon ile giderim%	Gözlem
4,05	30	100	0	100	Çökme yok
6,72	30	100	99,99	0,01	Zamanla çökme gözleniyor
10,16	30	100	100	0	Çökme var
3,96	80	71,83	0,00	71,83	Çökme yok
6,91	80	100,00	94,10	5,90	Rengi hafif yeşil
10,22	80	100,00	100,00	0,00	Çökme var
3,72	200	46,60	0	46,60	Çökme yok
6,71	200	100	98,88	1,12	Çökme var, yeşilimsi
10,03	200	100	100	0	Çökme var, koyu yeşil
3,82	500	35,72	0	35,72	Açık yeşil
5,46	500	100	0	99,99	Çökme yok
10,18	500	100	100	0	Çökme var, koyu yeşil

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Amasya'da doğdu. 2008 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2009 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2010 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen aynı kurumda çalışmaktadır.

Adres:

İnönü Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Maden Mühendisliği Bölümü

44280 MALATYA

E-posta: tuuysal@hotmail.com