

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEMİR ÇELİK ENDÜSTRİSİ YÜKSEK FIRIN CURUFU  
VE ZEOLİT KULLANILARAK ATIKSULARDAN  
KURŞUN GİDERİMİ**

**Çevre Müh. Eda AKGÜL**

**FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK (Y.T.Ü.)**

**İSTANBUL, 2009**

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

|                                                           |      |
|-----------------------------------------------------------|------|
| SİMGE LİSTESİ .....                                       | iv   |
| KISALTMA LİSTESİ .....                                    | v    |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                       | vi   |
| ÇİZELGE LİSTESİ .....                                     | vii  |
| ÖNSÖZ .....                                               | viii |
| ÖZET .....                                                | ix   |
| ABSTRACT .....                                            | x    |
| 1. GİRİŞ .....                                            | 1    |
| 2. DEMİR ÇELİK ENDÜSTRİSİ .....                           | 2    |
| 2.1 Entegre Demir Çelik Üretimi.....                      | 2    |
| 2.2 Elektrik Ark Fırınları ile Çelik Üretimi .....        | 6    |
| 2.3 Curuf Oluşumu .....                                   | 7    |
| 3. ZEOLİTLER VE KULLANIM ALANLARI.....                    | 10   |
| 3.1 Zeolitlerin Yapısı ve Özellikleri .....               | 10   |
| 3.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları .....                   | 13   |
| 3.2.1 Kirlilik Kontrolü .....                             | 13   |
| 3.2.2 Enerji .....                                        | 14   |
| 3.2.3 Tarım ve Hayvancılık .....                          | 14   |
| 3.2.4 Madencilik ve Metalurji .....                       | 14   |
| 3.2.5 Diğer Kullanım Alanları .....                       | 15   |
| 3.3 Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit Oluşumu ve Üretimi..... | 15   |
| 4. AĞIR METALLER .....                                    | 17   |
| 4.1 Kurşun.....                                           | 17   |
| 4.2 Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri.....               | 19   |
| 5. ADSORPSİYON .....                                      | 21   |
| 5.1 Adsorpsiyon Teorisi.....                              | 21   |
| 5.2 Adsorpsiyon Tipleri .....                             | 21   |
| 5.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon .....                          | 21   |
| 5.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon .....                          | 21   |
| 5.2.3 İyonik Adsorpsiyon .....                            | 21   |
| 5.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....                | 22   |
| 5.3.1 Sıcaklık .....                                      | 22   |
| 5.3.2 pH .....                                            | 22   |
| 5.3.3 Adsorbantın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı .....    | 23   |
| 5.3.4 Adsorplanacak Maddenin (Adsorbat) Yapısı .....      | 23   |
| 5.3.5 Çözülmüş Maddelerin Karışımı.....                   | 23   |
| 5.3.6 Temas Süresi .....                                  | 24   |
| 5.4 Adsorpsiyon İzotermi .....                            | 24   |
| 5.4.1 Langmuir İzotermi .....                             | 24   |
| 5.4.2 Freundlich İzotermi .....                           | 25   |
| 5.4.3 Temkin İzotermi .....                               | 26   |
| 5.4.4 Sips İzotermi.....                                  | 26   |
| 5.5 Adsorpsiyon Termodinamiği .....                       | 27   |
| 6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....                            | 29   |

|       |                                                            |    |
|-------|------------------------------------------------------------|----|
| 7.    | DENEYSEL ÇALIŞMA SİSTEMLERİNİN TANITIMI .....              | 32 |
| 7.1   | Kullanılan Malzemeler .....                                | 32 |
| 7.1.1 | Granüle Yüksek Fırın Curufu .....                          | 32 |
| 7.1.2 | Doğal Zeolit.....                                          | 32 |
| 7.2   | Kullanılan Kimyasal .....                                  | 33 |
| 7.3   | Deneyin Yapılışı .....                                     | 33 |
| 8.    | DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ .....                 | 35 |
| 8.1   | Curuf Deney Sonuçları .....                                | 35 |
| 8.1.1 | Adsorbant Miktarının Etkisi .....                          | 35 |
| 8.1.2 | Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunun ve Zamanın Etkisi ..... | 36 |
| 8.1.3 | Sıcaklığın Etkisi.....                                     | 37 |
| 8.1.4 | İzoterm Hesapları .....                                    | 37 |
| 8.1.5 | Termodinamik Hesaplar .....                                | 41 |
| 8.2   | Zeolit Deney Sonuçları .....                               | 42 |
| 8.2.1 | Adsorbant Miktarının Etkisi .....                          | 43 |
| 8.2.2 | Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunun ve Zamanın Etkisi ..... | 44 |
| 8.2.3 | Sıcaklığın Etkisi.....                                     | 44 |
| 8.2.4 | İzoterm Hesapları .....                                    | 45 |
| 8.2.5 | Termodinamik Hesaplar .....                                | 49 |
| 9.    | SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                  | 51 |
|       | KAYNAKLAR.....                                             | 53 |
|       | ÖZGEÇMİŞ.....                                              | 59 |

## SİMGE LİSTESİ

|            |                                                                               |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| $C_o$      | Başlangıç kurşun konsantrasyonu (mg/l)                                        |
| $C_e$      | Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan kurşun konsantrasyonu (mg/l)              |
| $q_e$      | Denge halinde birim adsorbant üzerinde adsorplanan kurşun miktarı (mg/gr)     |
| $K_L$      | Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan langmuir izoterm sabiti (l/gr) |
| $a_L$      | Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan Langmuir izoterm sabiti (l/mg)              |
| $Q_{max}$  | Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/gr)                             |
| $B$        | Langmuir sabiti (l/mg)                                                        |
| $K_f$      | Adsorpsiyon kapasitesi (l/gr)                                                 |
| $V$        | Numune hacmi (ml)                                                             |
| $n$        | Adsorpsiyon yoğunluğu                                                         |
| $b_T$      | Adsorpsiyon ısını ifade eden Temkin izotermi sabiti (J/mol)                   |
| $a_T$      | Adsorpsiyon kapasitesi Temkin izoterm sabiti (l/gr)                           |
| $R$        | Gaz sabiti (8,314 J/mol K)                                                    |
| $T$        | Mutlak sıcaklık (K)                                                           |
| $k_s$      | Sips izoterm modeli sabiti (l/gr)                                             |
| $a_s$      | Sips modeli sabiti (l/mg)                                                     |
| $b_s$      | Sips modeli katasayısı                                                        |
| $\Delta G$ | Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)                                        |
| $\Delta H$ | Entalpi değişimi (kJ/mol)                                                     |
| $\Delta S$ | Entropi değişimi (kJ/mol K)                                                   |
| $K_c$      | Adsorpsiyon denge sabiti                                                      |
| $C_A$      | Denge durumundaki adsorbe edilmiş madde konsantrasyonu (mg/gr)                |
| $M$        | Kullanılan adsorbant miktarı (gr)                                             |
| $b$        | Langmuir sabiti (l/mg)                                                        |
| $R_L$      | Dağılma sabiti                                                                |

## KISALTMA LİSTESİ

|       |                                       |
|-------|---------------------------------------|
| BOİ   | Biyolojik Oksijen İhtiyacı            |
| IISI  | Uluslararası Demir ve Çelik Enstitüsü |
| EDÇT  | Entegre Demir Çelik Tesisleri         |
| YF    | Yüksek Fırın                          |
| BOF   | Bazık Oksijen Fırını                  |
| EAF   | Elektrik Ark Fırını                   |
| DPT   | Devlet Planlama Teşkilatı             |
| MTA   | Maden Tetkik ve Arama                 |
| USEPA | Amerika Çevre Koruma Ajansı           |
| WHO   | Dünya Sağlık Örgütü                   |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                     | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1 Dünya çelik üretiminin yıllara göre değişimi.....                                         | 2     |
| Şekil 2.2 Entegre tesislerde çelik üretimi şeması .....                                             | 3     |
| Şekil 2.3 Yüksek Fırın Diagramı.....                                                                | 5     |
| Şekil 3.1 Doğal zeolit kimyasal yapısı .....                                                        | 11    |
| Şekil 8.1 Curuf miktarının kurşunun adsorpsiyonu üzerine etkisi .....                               | 35    |
| Şekil 8.2 Kurşun konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi.....                         | 36    |
| Şekil 8.3 Kurşun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....                                             | 37    |
| Şekil 8.4 (a) Langmuir İzotermi (b) Freundlich İzotermi (c) Temkin İzotermi (d) Sips İzotermi ..... | 40    |
| Şekil 8.5 Denge konsantrasyonundaki $\ln k-1/T$ grafiği (Sips izotermi, $k_s$ ).....                | 42    |
| Şekil 8.6 Zeolit miktarının kurşunun adsorpsiyonu üzerine etkisi .....                              | 43    |
| Şekil 8.7 Kurşun konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi.....                         | 44    |
| Şekil 8.8 Zeolit ile kurşun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....                                  | 45    |
| Şekil 8.9 (a) Langmuir İzotermi (b) Freundlich İzotermi (c) Temkin İzotermi (d) Sips İzotermi ..... | 49    |
| Şekil 8.10 Denge konsantrasyonundaki $\ln k-1/T$ grafiği (Langmuir izotermi, $k_L$ ) .....          | 50    |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|                                                                                             | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1 Yüksek fırın prosesinde üretilen pik demirin bileşimi .....                     | 6     |
| Çizelge 2.2 BOF ile EAF proseslerinde ortaya çıkan atıkların karşılaştırılması.....         | 7     |
| Çizelge 2.3 Çeşitli ülkelerde oluşan curufun kimyasal bileşeni .....                        | 8     |
| Çizelge 3.1 Doğal zeolitlerin özellikleri (DPT, 1996).....                                  | 12    |
| Çizelge 3.2 Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri.....                     | 16    |
| Çizelge 4.1 Kurşun elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....                       | 18    |
| Çizelge 5.1 $R_L$ (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri (Günay vd., 2007). ....            | 25    |
| Çizelge 7.1 Kullanılan yüksek fırın curufunun kimyasal bileşenleri (Yüksel vd., 2007) ..... | 32    |
| Çizelge 7.2 Çalışmada kullanılan zeolitin kimyasal bileşenleri .....                        | 33    |
| Çizelge 8.1 $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm değerleri .....                  | 38    |
| Çizelge 8.2 Kurşunun curuf ile adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler .....     | 42    |
| Çizelge 8.3 Zeolit ile $Pb^{2+}$ adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm değerleri.....        | 46    |
| Çizelge 8.4 Kurşunun zeolit ile adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler.....     | 50    |

## ÖNSÖZ

Son yıllarda nüfus artışına paralel olarak endüstriyel faaliyetlerin artması sonucunda çevre kirliliğinde artış olmuştur. Endüstriyel atıklardan çevreye zarar veren en önemli kirliliklerden biri ağır metallerdir. Bu ağır metaller biyolojik olarak ayrışamayıp besin zincirinde birikim yaptığından sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Kurşun da bu ağır metaller arasında bulunmakta ve birçok sanayi kolunda kullanılmaktadır. Ağır metal giderim yöntemlerinden biri de adsorpsiyon olup kullanılabilir birçok adsorbant madde ile tercih edilen bir yöntemdir. Aktif karbon gibi adsorbantlar yüksek maliyete sahiplerdir. Günümüzde düşük maliyetli bentonit, zeolit, kemik, sepiyolit, demir çelik curufu gibi malzemelerle ilgili çalışmalar yapılarak daha adsorpsiyon prosesi daha ekonomik hale getirilmeye çalışılmaktadır.

Bu çalışmada, atıksulardan demir çelik endüstrisi granüle yüksek fırın curufu ve doğal bir zeolit olan klinoptilolit ile kurşun adsorpsiyonuna adsorbant dozajı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç kurşun konsantrasyonunun etkisi incelenerek adsorpsiyon izotermi ve termodinamik hesapları yapılmıştır.

Çalışmanın yürütülmesindeki ve yönlendirilmesindeki katkıları, her konuda gösterdiği yakın alaka ve desteği sebebiyle Hocam Prof. Dr. Ferruh Ertürk'e şükranlarımı arz ederim.

Deneylerde kullanılan curufunun temin edilmesinde katkısı olan Erdemir çalışanlarına, zeoliti temin etmeme yardımcı olan ESEN Dış. Tic. Aş. Firmalarına teşekkür ederim. Ayrıca tez aşamada bilgi ve yardımlarını esirgemeyen YTÜ. Çevre Müh. Hocalarıma da teşekkürü bir borç bilirim. Deneyler sırasında yanımda olan arkadaşım Çevre Müh. Sema Tok'a sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Tez çalışmaları esnasında bilgilerini esirgemeyen YTÜ Metalurji ve Malzeme Bölümü'nden Prof. Dr. Zeki Çizmecioğlu, Prof. Dr. Ahmed Ekerim ve Çevre Mühendisliği Bölümünden Araş. Gör. Gamze Varank'a teşekkürlerimi arz ederim.

Hayatım boyunca beni maddi ve manevi destekleyen, bana güvenen anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazımı sırasında verdiği her türlü destekten dolayı eşime de sonsuz teşekkürler.

## ÖZET

Bu çalışmada, demir çelik endüstrisi granüle yüksek fırın curufunun ve doğal bir malzeme olan zeolitin, sulu çözeltilerden kurşun gideriminde adsorbant olarak kullanımı araştırılmıştır. Çalışmalar kesikli olarak her iki adsorbant içinde yapılmıştır. Deneylerde arıtma performansına etki eden adsorbant dozu, temas süresi, giriş kurşun konsantrasyonu, sıcaklık etkileri incelenmiştir.

Optimum dozaj miktarı curuf için 0,6 gr iken zeolit için 1,2 gr olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi zeolit ile yapılan deneylerde 90 dakika, curuf ile kurşun giderimi için yapılan deneylerde ise 60 dakika olarak tespit edilmiştir. 25 °C’de curufun adsorpsiyon kapasitesi 10, 25, 50, 100 mg/l giriş kurşun konsantrasyonu için sırasıyla 0,594, 1,47, 2,42, 5,25 mg/gr bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta zeolitin adsorpsiyon kapasitesi ise 25, 50, 100, 150, 200, 250 mg/l konsantrasyon için sırasıyla 2,05, 3,98, 7,42, 8,71, 12,64, 13,25 mg/gr olarak tespit edilmiştir.

Kurşun adsorpsiyonu deneysel sonuçlara Langmuir, Freundlich, Temkin ve Sips izotermi uygulanarak değerlendirilmiştir. Kurşun adsorpsiyonunda curuf için Sips izotermi ( $R^2:1$ ), zeolit için Langmuir izotermi ( $R^2:0,999$ ) uygunluk göstermektedir.

25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklıkları için her iki adsorbantta da termodinamik hesaplar yapılmıştır.  $\Delta H$  değeri zeolitle adsorpsiyonda egzotermik bir reaksiyonu gösterirken curuf ile adsorpsiyonda endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Her iki adsorbantında çalışılan tüm sıcaklıklarda  $\Delta G$  değerleri pozitif çıkarak kurşunun adsorpsiyonu sırasında dışarıdan enerji gereksinimi olduğunu göstermiştir. Curuf ile yapılan deneylerde pozitif  $\Delta S$  (0,125) değerlerinin bulunması katı/sıvı ara yüzeyindeki düzensizlik olduğunu göstermiş buna karşılık zeolit ile elde edilen sonuçlara bakıldığında negatif  $\Delta S$  (-0,084) değeri kurşun ve zeolit arasındaki adsorpsiyon ilişkisinin çok fazla stabil olduğunu göstermiştir.

Yapılan çalışma sonucunda, zeolitin kurşun gideriminde iyi bir adsorbant olduğu curufun ise adsorpsiyon sırasında zeolitten daha az kurşun giderdiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Granüle Yüksek Fırın Curufu, Zeolit, Kurşun, Adsorpsiyon, İzoterm, Termodinamik

## ABSTRACT

This study investigates the utilization of granulated blast furnace slag which is end product of iron and steel industry and the natural zeolite as adsorbents in the elimination of lead aqueous solutions. Studies were intermittently conducted for both adsorbents. The dose of the adsorbent, contact time, lead concentration, and heat impact that influenced treatment performance in tests were examined.

Optimum adsorbent dose was existed 0,6 g for slag and 1,2 g for zeolite. Contact time for adsorption equilibrium appeared 60 minute for slag and for zeolite 90 minute. The adsorption capacity of slag at 25 °C for 10, 25, 50 100 mg/l inlet lead concentration was found to be 0,594, 1,47, 2,42, 5,25 mg/g respectively. The adsorption capacity of zeolite at the same temperature was determined to be 2,05, 3,98, 7,42, 8,71, 12,64, 13,25 mg/g respectively for 25, 50, 100, 150, 200, 250 mg/l concentration. Lead adsorption was evaluated by applying Langmuir, Freundlich, Temkin, and Sips isotherms to the results of the experiment. While Sips isotherm ( $R^2 : 1$ ) demonstrates convenient for slag in lead adsorption, Langmuir isotherm ( $R^2 : 0,999$ ) demonstrates coherence for zeolite.

Thermodynamic calculations were made for temperatures of 25, 35, 45 °C in both of adsorbents. The positive value of  $\Delta H$  confirms the endothermic process for lead adsorption with zeolite. Adsorption with slag indicates exothermic reaction about negative  $\Delta H$  values. For both adsorbents positive value of  $\Delta G$  shows the energy requirement is fulfilled, the reaction proceeds in all temperatures. Experiment with slag was found positive  $\Delta S$  (0,125) indicate randomness at the solid/liquid interface. On the other hand, negative  $\Delta S$  (-0,084) exhibits stability about association with zeolite and lead molecules.

As a result of study, the determination of experiments, the zeolite is a good adsorbent for lead removal and the adsorption capacity of slag less than zeolite.

**Keywords:** Granulated Blast Furnace Slag, Zeolite, Lead, Adsorption, Isotherm, Thermodynamics

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOİ değeri düşük ve asidik sulardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte (Bradl, 2004) ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarjından önce arıtılması büyük önem arz etmektedir.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallerden biri de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atıksularında bulunur. Bu atıksuların toksik özelliklerinin fazla olması nedeniyle alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir.

Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, iyon değiştirme, ters osmoz, elektrodiyaliz ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir (Saygideger vd., 2005).

Atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon, yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması bakımından tercih edilmektedir.

Adsorpsiyon işleminde maliyet açısından uygun çok sayıda adsorbant kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak kurşun adsorpsiyonunda kullanılan; zeolit (Turan vd., 2005), kil minerali (Bradl, 2004), sepiyolit (Brigatti, 2000), bentonit (Bereket, 1997), kum (Kaoser vd., 2005), demir çelik curufu (Dimitrova vd., 1998), çam kabuğu (Nehrenheim, Gustafsson, 2008), çimento ve uçucu kül (Giergiczny vd., 2008) verilebilir.

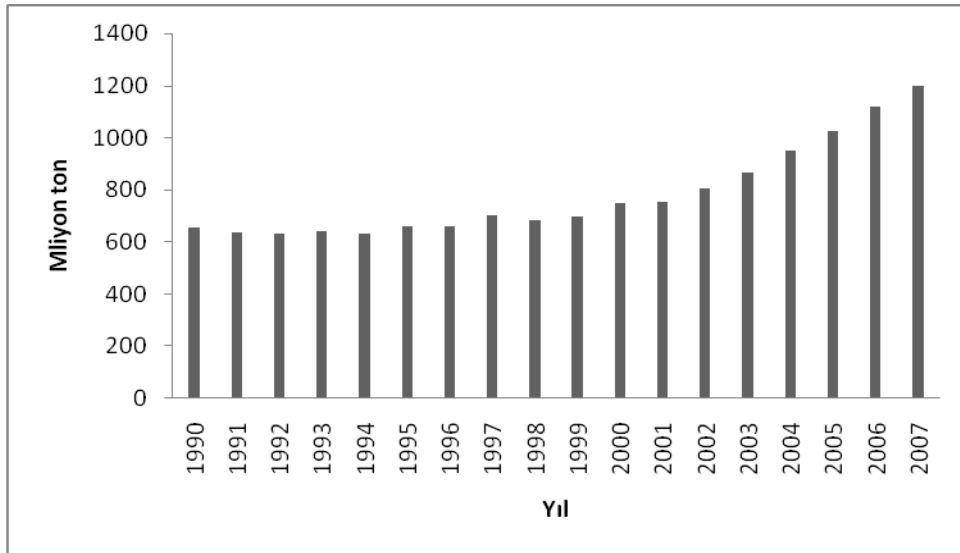
Bu çalışmada, kurşun ağır metalinin adsorpsiyonunda adsorbant olarak bir zeolit türü olan klinoptilolit ve demir çelik endüstrisi granüle yüksek fırın curufu ile giderimi kesikli sistemde çalışılmıştır.

## 2. DEMİR ÇELİK ENDÜSTRİSİ

Günümüzde demir ve çelik sanayi sektörünün temel girdisi haline gelmiştir. Uluslararası Demir ve Çelik Enstitüsü (IISI) 2007 yılı içinde dünyada ham çelik üretiminin 1343,5 milyon ton olduğunu açıklamış ve 2006 yılına oranla % 7,5'lik bir artış olduğunu belirtmiştir.

Şekil 2.1'de dünyada demir çelik üretiminin yıllara göre değişimi verilmiştir (Eurofer). Dünya çelik üretim miktarının büyük olması ve kullanılan teknoloji nedeniyle demir ve çelik endüstrisi çevre açısından stratejik öneme sahiptir.

Günümüzde çelik üretimi entegre demir tesislerinde ve elektrikli ark ocaklarında olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Entegre çelik üretiminde ilk önce demir cevherlerinden ham demir üretimi daha sonra ise çelik üretimi gerçekleştirilmektedir. Elektrik ark ocaklarında ise çelik üretimi sadece hurda metal kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

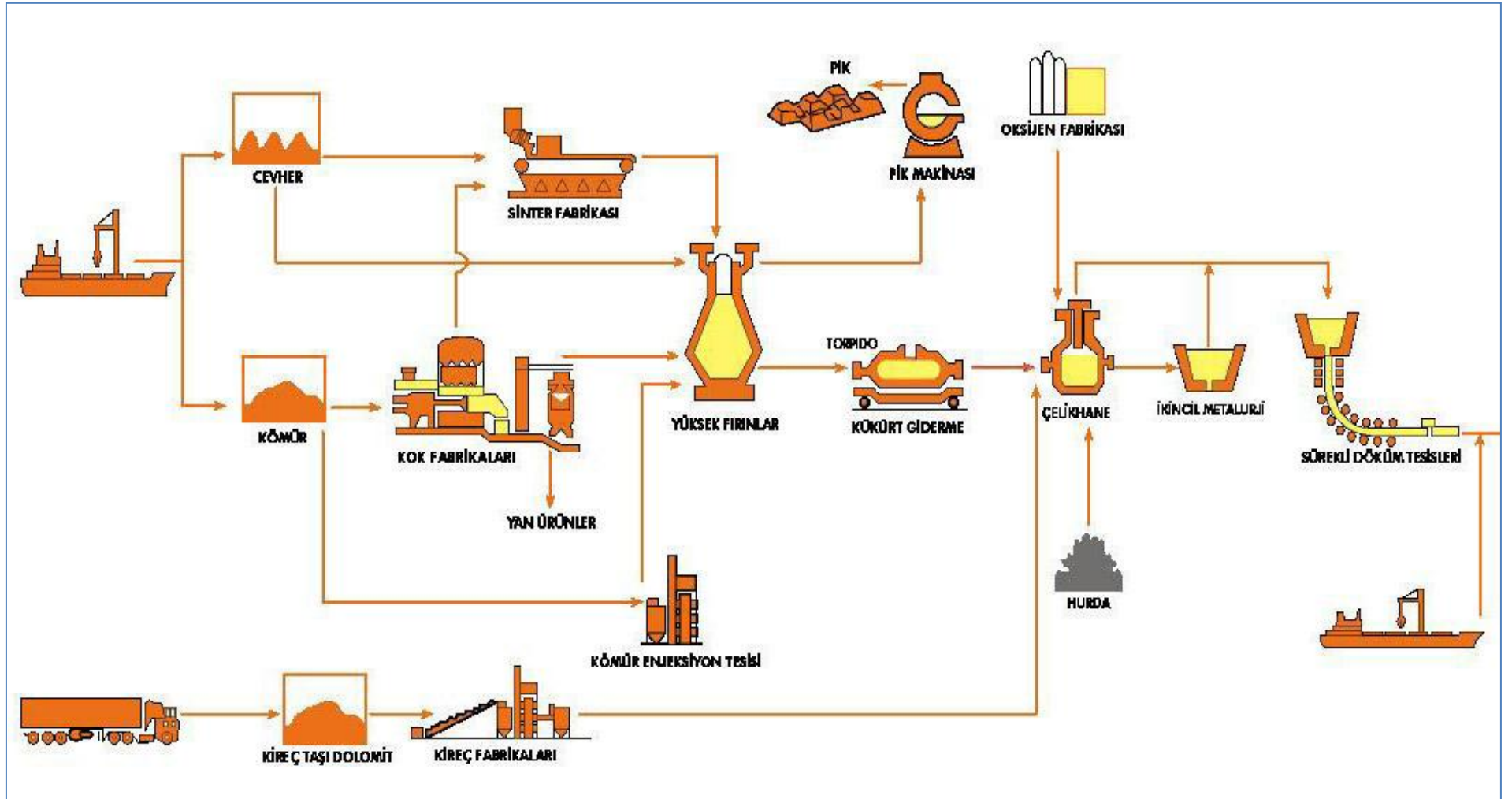


Şekil 2.1 Dünya çelik üretiminin yıllara göre değişimi

### 2.1 Entegre Demir Çelik Üretimi

Entegre demir çelik tesislerinde üretimi Şekil 2.2'de ki akım şemasına göre gerçekleşmektedir.

Entegre demir çelik tesislerinde (EDÇT) ilk aşama cevher hazırlamadan oluşmaktadır. Cevherler konveyörlerle taşınırken ortaya çıkan her türlü toz miktarı nemlendirmeyele azaltılır ve sinterleme ünitesinde sinter harmanı haline getirildikten sonra tekrar tesis içerisinde kullanılabilir. Sinterleme toz cevherlerin yüksek fırın için istenen parça iriliğine, mukavemete ve gaz geçirgenliğine sahip duruma getirilmesi işlemidir. Bu şekilde yapılan topaklama işlemi sonucunda büyük, sert ve gözenekli parçalar elde edilir.



Şekil 2.2 Entegre tesislerde çelik üretimi şeması

Entegre demir çelik tesislerinde (EDÇT) ilk aşama cevher hazırlamadan oluşmaktadır. Cevherler konveyörlerle taşınırken ortaya çıkan her türlü toz miktarı nemlendirmeye azaltılır ve sinterleme ünitesinde sinter harmanı haline getirildikten sonra tekrar tesis içerisinde kullanılabilir. Sinterleme toz cevherlerin yüksek fırın için istenen parça iriliğine, mukavemete ve gaz geçirgenliğine sahip duruma getirilmesi işlemidir. Bu şekilde yapılan topaklama işlemi sonucunda büyük, sert ve gözenekli parçalar elde edilir.

Maden kömürü karbon içeriğinin zenginleştirilmesi için kok fabrikasında 1600 °C’de oksijensiz ortamda yaklaşık 20 saat pirolize edilir. Bu yüksek ısıda kömür içindeki uçucu bileşenler giderilerek karbonca zengin kok kömürü elde edilir. Kok kömürünün daha sonra kullanılacağı bölgelere taşınması sırasında havayla temas edip yanmasını önlemek için su ile soğutma yapılır.

Demir cevherinden ergimiş demir üretimi yüksek fırın (YF) prosesinde gerçekleştirilir. Yüksek fırınlarda sıvı pik elde etmek amacı ile demir içerikli hammaddeler (cevher, pelet, sinter gibi), curuf elde etmek ve oluşacak curufun özelliklerini ayarlamak için oksit içerikli hammaddeler (flux malzemeleri; kireç taşı, çakmak taşı, dolomit, olivin gibi), ısı elde etmek amacı ile karbon içerikli hammaddeler (kok, kömür, katran, fuel oil gibi) kullanılmaktadır.

Boyutları yaklaşık olarak 15 m çapında ve 50 m yüksekliğinde olan yüksek fırına demir oksit cevherleri ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pelet, sinter, kok ve kireçtaşı ile birlikte ilave edilir. Fırına tabandan verilen saf  $\text{O}_2$  ile kok içerisindeki karbonun 1500-2000 °C’de reaksiyonu sonucu,

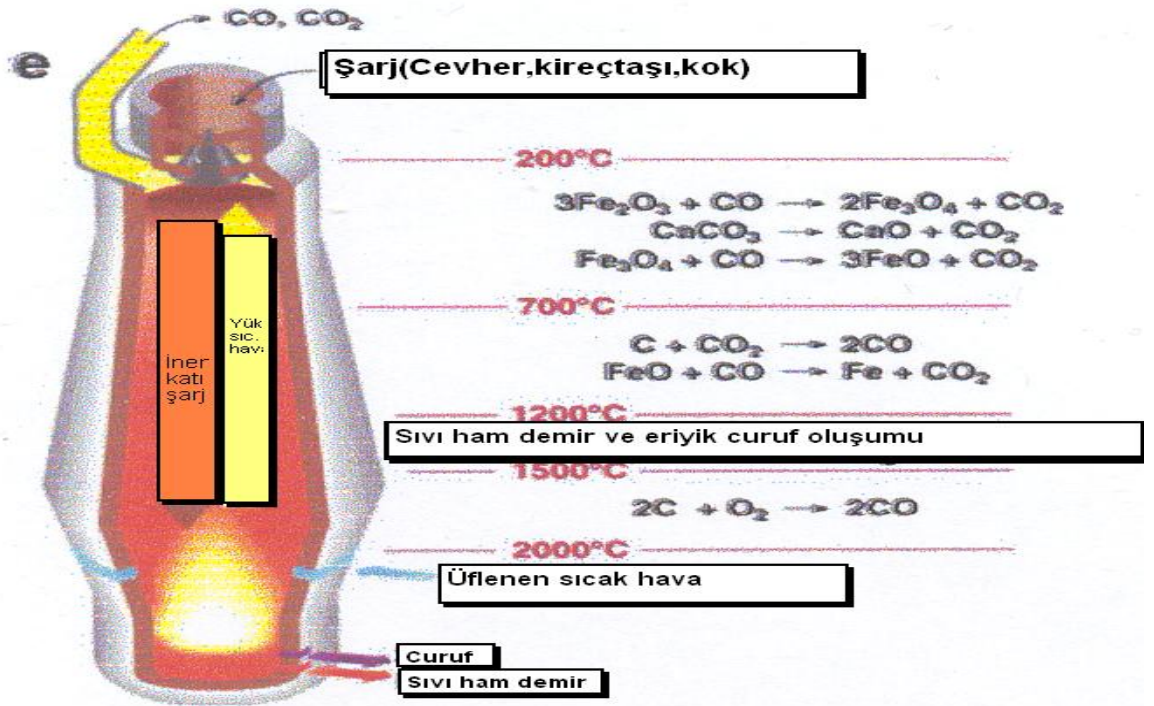


yüksek fırında  $\text{CO}_2$  ve CO meydana gelir. Fırında oluşan  $\text{CO}/\text{CO}_2$  oranı yaklaşık ikidir. Yüksek fırında hammaddelerin redüksiyonu ve demirin oksitlerinden ayrıştırılması CO gazının kullanımı ile gerçekleştirilir. CO yanı sıra indirgeyici gaz olarak az miktarda  $\text{H}_2$ ’de oluşur. İndirgeyici gazlar kullanılarak cevherdeki demir oksitler metalik demire indirgenir. Demir içinde olması istenmeyen maddeler kireç ile reaksiyona girerek curuf oluşturur. Oluşan curufun yoğunluğu daha düşük olduğu için sıvı ham demirin en üst tarafından uzaklaştırılır. Ayrıca cevher içerisinde bulunan diğer metal oksitlerde fırında indirgenir ( $\text{SiO}_2$  ve  $\text{MnO}_2$ ). Yüksek fırında elde edilen pik demir bileşimi Çizelge 2.1’de verilmiştir (Ertem vd., 2006).

Curuf ve demirin toplandığı, fırının alt tarafındaki silindirik kısımdır. Haznede su soğutmalı bakır borulardan yapılmış curuf akıtma delikleri bulunur. Deliklerden devamlı olarak curuf boşaltılır. Haznenin en alt kısmında ise, ham demirin boşaltıldığı delik yer alır. Fırının üst kısmından demir cevheri, kok ve kireçtaşı şarj edilir. Şarj edilen kireçtaşı cevherdeki yabancı maddeler ve kokun yanmasından meydana gelen külle birleşerek curuf teşkil eder. Curuf, kolayca ayrılmaya ve akıtmaya yetecek derecede sıvı olmalıdır. Demirin mümkün olduğu kadar temiz olması için, curuf ergimiş madenin üzerinden akıtılır. Daha sonra ergimiş maden yüksek fırından alınır.

Şekil 2.3'te yüksek fırının akışı verilmiştir (Ertem vd., 2006).

Yüksek fırında ham demir üretimi sürekli bir işlemdir. Demir ortalama olarak her dört saatte bir ortamdan alınır.



Şekil 2.3 Yüksek Fırın Diagramı

Çizelge 2.1 Yüksek fırın prosesinde üretilen pı̇k demirin bileşimi

| Bileşen | % Ağırlık   |
|---------|-------------|
| Fe      | 94-96       |
| Si      | 0,6 – 1,2   |
| S       | 0,02 – 0,12 |
| Mn      | 0,5 – 0,7   |
| P       | 0,07 – 0,10 |
| C       | 4,2 – 4,5   |

Bazik oksijen fırınları (BOF) ile çelik üretiminde konventör içerisine ergimiş demir, hurda demir, kireçtaşı, çelik bünyesinde olması istenen alaşım elementleri (Mn, Si, vb.) eklenir. Hava üflenerek karışım reaksiyona sokulur. Konvertörde gerçekleşen reaksiyonlar termodinamik olarak ısıveren reaksiyonlar olduğunda oluşan fazla ısı eklenen hurda demir ile dengelenir.

## 2.2 Elektrik Ark Fırınları ile Çelik Üretimi

Elektrik ark fırınları (EAF ) ile çelik üretiminde BOF prosesinden farklı olarak ergimiş demir yerine hurda demir hammadde olarak kullanılmaktadır. Girişte ergimiş demire ihtiyaç olmadığından kok üretim tesisine de gerek yoktur. Hurda çelik elektrik ark ocağına üstten vinçle boşaltılır, ardından ocağın kapağı örtülür. Bu kapak ark ocağına indirilen üç tane elektrot taşır. Elektrotlardan geçen elektrik bir ark oluşturur ve açığa çıkan ısı hurdayı eritir. EAF fırınına eklenen kireçtaşı ile curuf oluşturulurken çeliğı saf hale getirmek için oksijen de üflenir. Son olarak ark ocağı yana yatırılıp erimiş çeliğın üzerinde yüzen curuf dökülür. Hemen sonra ark ocağı diğeri yana yatırılıp erimiş çelik bir potaya aktarılır.

Türk demir çelik sektöründe üretim, her birinin yıllık kapasitesi 1.000.000 ton ile 3.000.000 ton arasında değişen üç adet entegre tesis ve kapasiteleri 60.000 ton ile 2.000.000 ton arasında değişen 16 adet elektrik ark fırınlı tesiste gerçekleştirilmektedir (IMMIB).

Demir çelik üretiminde, entegre tesislerde ve elektrik ark fırınlarda ortaya çıkan atık

maddelerin dağılımı Çizelge 2.2’de verilmiştir (Szejekt, 1996). Çizelgede görüldüğü gibi entegre demir çelik fabrikalarında çıkan atık madde miktarı elektrik ark fırınlarının yaklaşık 2,5 katı kadardır. Tesislerde ortaya çıkan atıklar içerisinde en fazla oran curuflardan meydana gelmektedir. 2004 yılı Erdemir verilerine göre bir ton sıcak metale karşı 227 kg curuf üretimi olmaktadır.

Çizelge 2.2 BOF ile EAF proseslerinde ortaya çıkan atıkların karşılaştırılması

| Proses | Atık              | Miktar<br>(kg/ton) | Yeniden kullanım<br>oranı (%) |
|--------|-------------------|--------------------|-------------------------------|
| EAF    | Curuf             | 116                | 77                            |
|        | Toz               | 18                 | 30                            |
|        | Metalik atıklar   | 11                 | 100                           |
|        | Refrakter atıklar | 10                 | 20                            |
| BOF    | YF curufu         | 250                | >95                           |
|        | Toz ve çamur      | 25                 | >75                           |
|        | BOF curufu        | 135                | <50                           |
|        | Metalik atıklar   | 7                  | 100                           |
|        | Refrakter atıklar | 5,5                | 22                            |

### 2.3 Curuf Oluşumu

Bazik oksijen fırını ile çelik üretiminde girdi olarak yüksek fırından elde edilen sıcak ergimiş metalle birlikte kireç taşı, çakmak taşı, dolomit, olivin, vb. kullanılmaktadır. Çeliğin ürün kalitesinde istenmeyen metal bileşenlerini ortamdan uzaklaştırmak için ortama saf oksijen beslemesi yapılır. Oksijen ile aşağıda verilen eşitlikler gerçekleşir ve çelikte istenmeyen maddeler oksitlenir.



Eklene katkı malzemeleri (flux) ile birlikte oluşan, metalik fazın üzerinde gang mineralinden oluşan ve oksit karışımından meydana gelen atık camı silikat fazı curuf olarak kabul edilmektedir. Üretim sırasında oluşturulan curufların sahip olması gereken özellikler; düşük yoğunluk, düşük ergime noktası, düşük viskozite, düşük metal çözünürlüğü, düşük refrakter tahribatı olarak sınıflandırılabilir.

Çelik üretiminde ortaya çıkan curufların bileşiminde bulunan başlıca oksitler; CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> ve FeO'dur. Yüksek fırın curufun temelde SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve MgO bileşenlerinden oluşur ve bu oksitlerin hiçbir karışımı 1200 °C'de sıvı halde değildir. Bu duruma bağlı olarak yüksek fırın haznesinde bulunması gereken minimum sıcaklık, curufun ergime noktası ile belirlenir. Bu sistemde 1400 °C sıcaklıkta küçük bir sıvı bölge vardır. Ancak bu sıcaklıkta curuf yeterli akışkanlığa sahip değildir. Normal olarak yüksek fırın haznesindeki curuf 1500 °C dolaylarındadır, metal sıcaklığı ısı kayıpları nedeniyle curuf sıcaklığından yaklaşık olarak 50 °C kadar düşüktür. Çeşitli ülkelerde oluşan curuf miktar ve bileşimine dair bilgiler Çizelge 2.3' te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Çeşitli ülkelerde oluşan curufun kimyasal bileşeni

|                                       | Japonya | İsveç | Brezilya | Avustralya | Hollanda | Almanya | İtalya |
|---------------------------------------|---------|-------|----------|------------|----------|---------|--------|
| Curuf<br>Miktarı<br>(kg/ton<br>çelik) | 130     | 145   | 75       | 95         | 125      | 90      | 145    |
| Kim.<br>Bileşim                       | %       | %     | %        | %          | %        | %       | %      |
| CaO                                   | 42,9    | 45,0  | 45,3     | 40,3       | 45,5     | 49,6    | 43,0   |
| MgO                                   | 7,2     | 10,0  | 6,3      | 6,5        | 2,1      | 2,05    | 7,4    |
| SiO <sub>2</sub>                      | 10,9    | 15,0  | 14,1     | 12,4       | 9,6      | 12,4    | 14,4   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 1,5     | 1,5   | 1,7      | -          | 2,0      | 2,1     | 1,4    |
| FeO                                   | 20,7    | 18,0  | 22,2     | 26,5       | 30,1     | 24,8    | 23,9   |
| MnO                                   | 5,2     | 5,0   | 6,4      | 6,2        | 8,5      | 3,1     | 7,7    |
| S                                     | 0,09    | 0,09  | -        | 0,03       | 0,09     | 0,1     | 0,07   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>         | -       | 0,3   | 2,2      | 0,9        | 0,9      | 0,8     | 1,3    |
| TiO <sub>2</sub>                      | 1,4     | -     | -        | -          | 1,0      | 1,14    | -      |

Çelik üretimi sırasında oluşan curufun tekrar kullanılabileceği yerler aşağıda verilmiştir.

- Curuf içerisindeki parça ve granüle haldeki metaller çelikhanede hurda girdisi olarak kullanılır.
- Çinko içeriği düşük toz haldeki metalik ürünler ve ince kırılmış curuflar sinter ünitesine girdi olarak değerlendirilir.
- Metallerden temizlenmiş curuf ;
  - Karayollarında asfalt malzemesi olarak,
  - Tarım toprağını iyileştirme malzemesi olarak,
  - Çimento sanayine girdi olarak,
  - Betonarme için agrega olarak,
  - Düzenli depo sahalarında günlük örtü malzemesi olarak
  - Curuf içeriğindeki fosfat gübre yapımında hammadde olarak
  - Çeşitli amaçlarla dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.
- Ayrıca dayanımı yüksek olduğu için altyapı malzemesi olarak su yapıları için dolgu ve balast malzemesi olarak değerlendirilir.
- Çelik üretiminde oluşan toz ve tortular yüksek fırında olduğu gibi döner dairesel fırın prosesinde değerlendirilerek metalik demir ve yüksek Zn ve Pb içerikli ikincil toz elde edilir.
- Konvertörde oluşan curuf malzeme yüzeylerinin temizlenmesinde grit malzemesi olarak kullanılabilir.

Yukarıda sayılan özelliklere ek olarak curufun çevre kirliliğini önleme amaçlı olarak kullanımına yönelik çalışmalar son yıllarda hız kazanmaktadır.

Avrupa Demir Çelik Endüstrileri Konfederasyonu (EUROFER) Avrupa’da 2002 yılı içinde oluşan 17,2 milyon ton curufun % 51’nin BOF, % 35’nin de EAF’de meydana geldiğini belirtmiştir.

Ereğli Demir Çelik Fabrikasında yılda yaklaşık olarak 300.000 ~ 350.000 ton çelikhane curufu açığa çıkmakta ve bunun büyük bir kısmı kullanılmamakta, atık sahalarında stoklanmaktadır (Alataş vd., 2006).

### 3. ZEOLİTLER VE KULLANIM ALANLARI

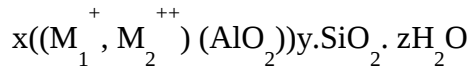
Zeolitler, 1756 yılında İsviçreli mineralog olan Cronstedt tarafından keşfedilmişlerdir. Bulduğu maddeyi ısıttığı zaman kaynamaya benzer bir olayla karşılaştığı için Cronstedt bu minerali Yunanca’ da “kaynama” ve “taş” anlamına gelen “zeo” ve “lithos” kelimelerinden oluşan “zeolit” olarak adlandırmıştır (Ateş, 2006).

Zeolitler doğal veya sentetik olarak elde edilebilen adsorbantlardır. Doğal zeolitler tabiatta büyük rezervler halinde bulunmakta ve işletilmesi diğer madenlere göre çok daha kolaydır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda 200 üzerinde yapay zeolit türü üretilmiştir. Zeolitler günümüzde geniş kullanım alanı ve kendine has özellikleriyle birçok araştırmanın kaynağı olmuştur.

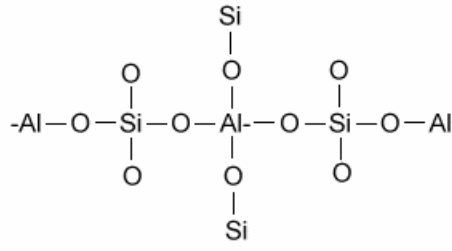
Zeolitler adsorbant, moleküler elek, membran, iyon değiştirme ve katalizör olarak kirlilik kontrolünde, tarımsal sahalarda toprak kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

#### 3.1 Zeolitlerin Yapısı ve Özellikleri

Doğal zeolitler; tectosilikatlar grubuna dahil olup ana yapı alüminyum silikatlardan meydana gelmektedir. Başlıca bileşen olan  $\text{Si}^{4+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$  elementlerinin yanında alkali ve toprak alkali elementler de zeolit yapısında yer almaktadır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen;



genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada  $\text{M}_1^+$  bir alkali katyon olup genellikle  $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$  gibi tek değerlikli bir katyon  $\text{M}^{++}$  ise  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  gibi iki değerlikli bir katyondur.  $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$  mol oranı (y/z) zeolit türüne göre değişmektedir (Yücel, 1987). Zeolit yapısında 2-10 kadar  $\text{SiO}_2$  ve 2-7 aralığında  $\text{H}_2\text{O}$  molekülü bulunmaktadır (Mumpton ve Fishman, 1977). Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlülerindendir. Dörtyüzlülerin merkezlerinde  $\text{Si}^{4+}$  veya  $\text{Al}^{3+}$  atomu ve köşelerinde oksijen atomu bulunmaktadır (Şekil 3.1). Her  $\text{O}_2^-$  atomu komşu iki dörtyüzlü tarafından paylaşılmaktadır. Dörtyüzlülerin birbirlerine bağlanmaları sonucu farklı geometrilere sahip çok köşeli boşlukları ve kanalları olan kristal yapıdaki zeolitler meydana gelmektedir (Chon ve Woo, 1996). Kristal yapıda  $\text{Si}^{4+}$  yerine  $\text{Al}^{3+}$  bağlanması sonucu zeolitler negatif yüzeysel yüke sahiptir.



Şekil 3.1 Doğal zeolitin kimyasal yapısı

Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu birincil yapı üniteleridir. Birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş halkalı ikincil yapı üniteleri ve ikincil yapı birimlerinin bir araya gelmesiyle çok yüzlüler (polieder) meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar.

Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin % 20'si ile % 50'si arasındadır. Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir.

Aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir. Bugün için 40 adet doğal zeolit minerali bilinmektedir. DPT (1996) tarafından hazırlanan doğal zeolitlerin fiziksel özellikleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Doğal zeolitlerin özellikleri (DPT, 1996)

| Zeolit        | Si/Al   | Formül                                                                                                   | Esas Sorpsiyon Alanı | Isıl Kararlılık | İyon Değiştirme Kapasitesi [meq/gr] | Özgül Ağırlık [gr/cm <sup>3</sup> ] |
|---------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Analsim       | 2       | Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> ).16H <sub>2</sub> O                 | Kanal                | Yüksek          | 4,54                                | 2,24-2,29                           |
| Şabazit       | 1,4-2,8 | Ca <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> ]18H <sub>2</sub> O   | Boşluk               | Yüksek          | 3,84                                | 2,05-2,10                           |
| Klinoptilolit | 2,7-5,3 | (Na <sub>3</sub> ,K <sub>3</sub> )(Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ).24H <sub>2</sub> O | Kanal                | Yüksek          | 2,16                                | 2,15-2,25                           |
| Erionit       | 3-4     | (Na,Ca,K) <sub>9</sub> (Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> ).27H <sub>2</sub> O            | Boşluk               | Yüksek          | 3,12                                | 2,02-2,08                           |
| Ferrierit     | 3,2-6,2 | (Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> )(Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ).18H <sub>2</sub> O | Kanal                | Yüksek          | 2,33                                | 2,18-2,20                           |
| Mordenit      | 4,4-5,5 | Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ).24H <sub>2</sub> O                   | Kanal                | Yüksek          | 2,29                                | 2,12-2,15                           |
| Filipsit      | 1,3-2,9 | (Na,K) <sub>10</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>64</sub> ).20H <sub>2</sub> O             | Kanal                | Orta            | 3,31                                | 2,15-2,20                           |

### 3.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Doğal zeolitlerin sedimanter kayalarda yaygın olarak bulunması ve kolay çıkarılıp işlenebilen bir maden olması özelliğinden dolayı ilk çağlardan beri yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Zeolitler; gözenek çapının dar, yüzey alanının geniş, ısı ve mekanik kararlılığının yüksek olması nedeniyle çok çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Zeolitlerin iyon değişimi yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, açık renkli olma, hafiflik, gözenek yapısı gibi başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri; bunların çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden kullanım alanları; kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir.

#### 3.2.1 Kirlilik Kontrolü

Zeolit minerallerinin iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde kullanım alanı artmaktadır. Kirlilik kontrolünde aşağıda verilen alanlarda zeolit kullanımı bulunmaktadır.

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

Nükleer tesislerde ortaya çıkan atıksulardaki Cs137, Sr90 ve Co60 gibi tehlikeli izotoplar zeolitlerde tutularak uzaklaştırılmaktadır (DPT, 1996).

Şehir ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşikler (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.), boyar maddeler gibi zararlı içerikler zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. Örneğin; atıksulardan, çinko (Calvo vd., 2009), kurşun ve bakır (Wang vd., 2008; Stylianou vd., 2007; Sprynskyy, 2008), demir ve krom (Vassilis vd., 2002) gibi metal kirleticilerin arıtımı için de kullanılmıştır. Çöp depo alanından çıkan sızıntı suyundan  $\text{NH}_4^+$  iyonlarının giderilmesinde klinoptilolit kullanılmıştır (Doğan vd., 2007).

Reaktif boyların giderimi de Benkli ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada zeolit tarafından giderilen bir diğer kirletici olarak verilmiştir.

### **3.2.2 Enerji**

- a) Doğal gazların saflaştırılması
- b) Güneş enerjisinden faydalanma
- c) Petrol ürünleri üretimi
- d) Kömür ocaklarında kullanımı

Zeolitlerin su alıp verme özelliğinden faydalanılarak güneş enerji sistemlerinde ısı değiştirici olarak kullanılabilmektedir (DPT, 2001). Kükürtçe zengin olan kömür yataklarında kömürün yakılarak gazlaştırılması yeraltında gerçekleştirilmektedir. Zeolit kullanılarak yeraltında yakmanın gerçekleştirilebilmesinde gerekli olan oksijenin üretilmesi ve üretim sonrasında oluşan kirleticilerin temizlenmesi amacıyla zeolitler kullanılabilmektedir.

### **3.2.3 Tarım ve Hayvancılık**

- a) Gübreleme ve Toprak Hazırlanması
- b) Tarımsal Mücadele
- c) Toprak Kirliliğinin Kontrolü
- d) Besicilik
- e) Organik Atıkların Arıtılması
- f) Su Ürünleri Üretimi

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır.

Tavuk yemlerine zeolit eklenmesinin yumurta verimi ve kalitesine olumlu yönde katkıda bulunduğu tespit edilmiştir (Gezen vd., 2004).

### **3.2.4 Madencilik ve Metalurji**

- a) Maden Yataklarının Aranması
- b) Metalurji

### 3.2.5 Diğer Kullanım Alanları

- a) Kâğıt Endüstrisi
- b) İnşaat Sektörü
- c) Sağlık Sektörü
- d) Deterjan Sektörü

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kâğıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Puzzolan çimento ve beton, hafif agrega, boyutlandırılmış taş olarak inşaat sektöründe zeolit kullanımı bulunmaktadır.

Klinoptilolit florürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmakta bunun yanında Küba'da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak sentetik zeolitler fosfatlarının yerine kullanılmaktadır.

### 3.3 Dünya'da ve Türkiye'de Zeolit Oluşumu ve Üretimi

Ülkemiz doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına karşın ilk kez 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır (DPT, 1996). Bu bölgede 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Dünyada zeolit üretimi yaklaşık 40 seneden beri yapılmaktadır. Amerika, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan en fazla zeolit üretimine sahip ülkelerdir.

Zeolit minerallerinin değişik türleri vardır. Ülkemizde saptanan zeolit türleri genellikle; klinoptilolit, analsim, mordenit, eriyonit ve şabazittir. Bu türler içinde klinoptilolit en fazla kullanım alanına sahiptir. Ülkemizin doğal zeolit yatakları mineral türleri ile birlikte Çizelge 3.2' de verilmektedir (DPT, 2002).

Çizelge 3.2 Yörelere göre Türkiye’deki zeolit minerali bileşimleri

| YÖRELER                   | MİNERAL BİLEŞİMLER                                             |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Sandıklı, Afyon           | Holandit, Mikrolin, Kuvarts, Klinoptilolit, Kalsit             |
| Yağmurlu, Manisa          | Holandit, Mikrolin, Şabazit, Klinoptilolit, Eriyonit, Mordenit |
| İzmir, Urla               | Şabazit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim            |
| Manisa, Gördes            | Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim           |
| Gediz, Kütahya            | Klinoptilolit                                                  |
| Kütahya- Şaphane          | Analsim                                                        |
| Emet, Kütahya             | Holandit, Klinoptilolit, Filipsit                              |
| Balıkesir, Bigadiç        | Klinoptilolit, Analsim                                         |
| Kalecik, Ankara           | Analsim                                                        |
| Kırka, Eskişehir          | Holandit, Klinoptilolit                                        |
| Mustafa Kemal Paşa, Bursa | Mordenit, Klinoptilolit                                        |
| Keşan-Enez, Edirne        | Klinoptilolit                                                  |
| Keşan-Uzunköprü, Edirne   | Klinoptilolit                                                  |
| Gelibolu, Çanakkale       | Mordenit                                                       |
| Karamürsel-Yalova         | Wairakit, Şabazit, Klinoptilolit, Analsim                      |
| Beypazarı, Ankara         | Klinoptilolit, Analsim                                         |
| Ürgüp, Nevşehir           | Analsim                                                        |
| Foça, İzmir               | Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Şabazit           |
| Çeşme, İzmir              | Holandit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Mikroclin         |

#### 4. AĞIR METALLER

Ağır metal kirliliği, çevre kirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Gelişen teknoloji ile birlikte diğer metal hammaddeler gibi ağır metal kullanımı da artış göstermiştir. Bu artışla beraber, ağır metal atıklarının çevreye zarar vermeden nasıl bertaraf edilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular; BOİ değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici niteliktedir (Bahadır, 2005).

Çevre kirliliğini artıran ve ekolojik dengenin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşlarının başında, atıksularında ağır metal içeren kuruluşlar gelmektedir (Erdem vd., 2005). İlgili endüstri kuruluşları çeşitli ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında; kobalt, kadmiyum, bakır, demir, kurşun, krom, arsenik ve gümüş gibi metal iyonları içermektedir.

Bu metaller biyolojik olarak parçalanamamakta ve canlı bünyesinde birikme eğilimi göstermektedirler. Bu da canlılarda hastalıklara ve genetik bozukluklara yol açmaktadır (Stylianou vd., 2006).

Metal kirliliği içeren atıksuları; başlıca maden işletmelerinden (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrilerinden (demir, çelik, bakır, çinko, krom vb.) ve diğer metal kaplama, kurşun batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik-elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrilerinden ileri gelmektedir.

##### 4.1 Kurşun

Ağır metaller arasında kurşun kullanılmakta olan en eski metallerden biridir. Kurşun, bilinen bütün metallerin en yumuşağı ve en ağıridir. Özel bir tadı ve kokusu olmayan mavimsi gri renkli bir metaldir. Kurşun elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1' de sunulmuştur.

Çizelge 4.1 Kurşun elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

|                                                         |        |
|---------------------------------------------------------|--------|
| Atom numarası                                           | 82     |
| Atom ağırlığı                                           | 207,20 |
| Yoğunluğu, gr/cm <sup>3</sup>                           | 11,34  |
| Erime noktası, °C                                       | 327,4  |
| Kaynama noktası, °C                                     | 1751   |
| Kristal yapısı                                          | Kübik  |
| Elektrik iletkenliği (Ag <sub>100</sub> kabul edilerek) | 7,68   |
| Buharlaştırma Entalpisi, kJmol <sup>-1</sup>            | 178    |
| Molar Hacmi, ml/mol                                     | 18,26  |

İmalat endüstrisinde (kaplama, boya, cam üretimi, pil, vb.) ara ürün olarak kullanılan kurşun önemli bir yere sahiptir (Li vd., 2009). Kurşun ve ürünlerinin kullanım alanlarını aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür (Ateş, 2006).

- Karayolu Taşıtları ve Makine İmalat Sanayi; akümülatör ve otomobil, çeşitli cihaz üretiminde,
- İnşaat Sektörü; kurşun boru, tesisat malzemesi yapımında,
- Harp Sanayi; mermi çekirdeği ve muhtelif silah ve araç gereç imalatı için alaşım olarak,
- Haberleşme Sanayi; kabloların kaplanması,
- Ambalaj Sanayi; paket mührü kurşunu, muhtelif ambalaj malzemesi imalatında,
- Kimya sanayisi; kurşun oksit, kurşun kromat, toz kurşun gresi, kurşun boroasilikat üretiminde,
- Diğer kullanım alanları; aside dayanaklı depo içi kaplamaları, titreşimi önleyici bloklar, X ışınlarından korunma için, lehim olarak, anot olarak ve av saçması yapımında kullanılmaktadır.

Kurşun porselen ve seramik sanayisinde sır yapımında da kullanılır. Sır, kilden yapılmış bir eşya üzerinde ince bir tabaka halinde cam kaplamasıdır. Seramik sanayinde kullanılan suların temel maddesi silisyum dioksittir. Silisyum dioksit sır formülasyonuna konan diğer oksitlerle yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek karışık silikatları (camları) meydana getirir. Sır formülasyonuna konan oksitler arasında, kurşun oksitte bulunur.

## 4.2 Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri

Endüstrilerde gerek sızıntı yoluyla gerekse bir daha kullanılamaz hale gelmesi nedenleriyle yüksek derişimlerde ağır metal içeren atıksular oluşmaktadır. Bu atıksularda eser miktarlarda ağır metal bulunması bile deşarj noktalarında canlı yaşamını tehlikeye sokabilir.

Bu nedenle içme sularında ve yüzeysel sularda ağır metaller için müsaade edilen sınır değerler mevcuttur. USEPA ve WHO ya göre sırasıyla içme amaçlı kullanılacak sularda kurşun için verilen sınır değerler 0,015 ve 0,01 mg/l olarak verilmiştir (Li vd., 2009). Ülkemizde Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde Sınıf I'e (Yüksek kaliteli su) göre 10 µgPb/l, Sınıf II'ye (Kirlenmiş su) göre 20 µgPb/l, Sınıf III'e (Kirlenmiş su) göre 50 µgPb/l ve Sınıf IV'e (Çok kirlenmiş su) göre ise >50 µgPb/l kurşun konsantrasyonları sınır değer olarak verilmektedir.

Bu nedenle atıksu kaynağında kısmen veya tamamen arıtım yoluyla ağır metallerin canlı ortamdan uzak tutulması gerekmektedir. Ağır metallerin gideriminde kullanılan yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

- Adsorpsiyon
- İyon Değişirme
- Elektrodializ
- Kimyasal Çöktürme
- Ultrafiltrasyon
- Ters-Osmoz
- Sıvı Membran Ayırma

Adsorpsiyon işlemi; sıvı fazdaki kirleticilerin bir katı yüzey üzerinde yoğunlaştırılmasıdır. Adsorpsiyon, tat ve koku kontrolünde, atıksulardan mikroorganizma, amonyak, ağır metal, fenol gibi tehlikeli maddelerin arıtımında kullanılmaktadır.

İyon değişirme; çözelti fazındaki bir iyonun adsorbant yüzeyindeki bir başka iyonla yer değişirme işlemidir. Klasik arıtma yöntemlerinin istenen arıtma verimini sağlamada yetersiz kaldığı durumlarda tercih edilen iyon değişirme; maliyetinin düşük, kolay uygulanabilir, yer ve ekipman ihtiyacının az olması gibi nedenlerden dolayı son yıllarda hızla önem kazanmaktadır. İyon değişirme prosesi ile su ve atıksudan ağır metaller, amonyum, nitrat, fosfat gibi anyon ve katyonlar giderilebilmektedir. Ayrıca; altın, gümüş ve uranyum gibi değerli atıkların geri kazanımında kullanıldığı gibi radyoaktif kirlenmenin önlenmesinde de tercih edilmektedir.

Elektrodiyaliz prosesinde, yarı geçirgen iyon-seçici membranlar kullanarak bir çözeltinin iyonik bileşenleri ayrılır. İki elektrot arasına bir elektrik potansiyelinin uygulanması, çözeltiden bir elektrik akımının geçmesine neden olur, bu da katyonların negatif elektroda, anyonların pozitif elektroda göçmesini sağlar. Böylece anyon seçici membran ile katyonların, katyon seçici membran ile de anyonların membran içerisinden geçişleri engellenerek atıksu istenmeyen katyonlardan veya anyonlardan temizlenir.

Kimyasal çöktürme; çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin fiziksel ve kimyasal durumunu kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek çökelmeyi kolaylaştırma işlemidir. Çöktürme temel olarak ilave edilen kimyasal maddenin kirletici maddeyi sürüklemesi ile veya çökebilir hale getirmesiyle gerçekleşir. Ağır metal ve diğer toksik maddelerin giderilmesi amacıyla ön arıtma işlemi olarak kimyasal çöktürme uygulanabilir.

Ultrafiltrasyon sistemler; çözünmüş ve küçük partikülleri ortamdan uzaklaştırmak amacıyla kullanılan basınç sürüklemeli membran proseslerdir. 0,1-0,01  $\mu\text{m}$  arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Ultrafiltrasyon membranı delik çapı 0,05-1 nm arasında değişmektedir. Gıda ve süt endüstrisi, ilaç endüstrisi, tekstil endüstrisi, kimya endüstrisi (yağ-su karışımları, boya geri kazanımı), kağıt endüstrisi, deri endüstrisi gibi bir çok kullanım alanına sahiptir.

Ters osmoz; yüksek basınçta yarı geçirgen membran arasından atıksu içerisindeki çözünür halde bulunan maddelerin belli basınç altında geçirilerek sudaki istenmeyen maddeleri filtre etme işlemidir.

Sıvı membran ayırma işlemi; üç fazdan oluşan bir yöntemdir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır. Bu sistem, birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ emülsiyonu gibi sabit bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır. Bu prosesin ağır metaller,  $\text{NH}_4^+$  ve birçok organik bileşiğin atıksulardan giderilmesinde başarılı olduğu kabul edilmektedir (Ateş, 2006).

## 5. ADSORPSİYON

### 5.1 Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı madde yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Birikim gösteren madde adsorbat, adsorplayan madde adsorbant olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz- katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler “ara yüzey” olarak isimlendirilir.

Adsorpsiyon sırasında adsorbat taşınımı üç aşamada meydana gelmektedir. Birinci aşamada kirlletici adsorplayıcı sıvı fazdan partikül yüzeyine doğru hareketi gerçekleşir. İkinci kademede kirlletici adsorplayıcı partikülü çevreleyen film tabakasını geçerek partikül içine doğru taşınır. Son aşama ise kirlleticinin adsorplayıcın gözeneklerinden geçerken tutunur.

### 5.2 Adsorpsiyon Tipleri

#### 5.2.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya “Van Der Walls” kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbantın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür.

#### 5.2.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Genellikle adsorbant yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbant yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbantın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbantın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

#### 5.2.3 İyonik Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbant yüzeyinin

birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir.

### 5.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

- Sıcaklık
- pH
- Adsorbantın yapısı, yüzey alanı ve miktarı
- Adsorplanacak maddenin yapısı
- Çözünmüş maddelerin karışımı
- Temas süresi
- Çalkalama hızı

#### 5.3.1 Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon prosesine etki eden en önemli parametrelerden birisidir. Sıcaklık çözelti fazındaki iyonların veya moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesi üzerine etki etmektedir. Endotermik sistemlerde sıcaklık artışına paralel olarak adsorpsiyon veriminde artış kaydedilirken (Naseem vd., 2001), egzotermik sistemlerde ise verim azalması gerçekleşmektedir. Sıcaklığın artışına paralel olarak adsorpsiyonun artması, yüksek sıcaklıklarda adsorbantın aktif alanlarının artması ile açıklanabilir (Şölener vd., 2008). Artan sıcaklıklarda adsorpsiyondaki artış adsorbant yüzeyindeki porların genişlemesine bağlanabilir (Demirbaş vd., 2008).

Artan sıcaklık numune hacmi içindeki yüzey ve bağlanma sınırı arasındaki adsorbat moleküllerin transferini hızlandırmaktadır. Bu da daha fazla molekülün adsorbe edilmesini sağlamaktadır (Li vd., 2009).

#### 5.3.2 pH

Çözünmüş maddenin pH' ısı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini belirlediğinden adsorbant yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetini değiştiren bir etki yapmaktadır. Düşük pH değerlerinde çözeltide daha fazla pozitif yüklü proton bulunması negatif yüklü iyonlar ile pozitif yüklü adsorbant yüzeyleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırmaktadır (Özcan vd., 2006). Kurşun gideriminde pH>5 olduğu durumlarda ortamda çökeltme oluşmakta ve adsorpsiyon prosesini etkilemektedir (Kang vd., 2004).

### 5.3.3 Adsorbantın Yapısı, Yüzey Alanı ve Miktarı

Adsorpsiyon ara yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Adsorbantın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyonun hızı ve verimi üzerinde etkilidir. Ayrıca adsorpsiyon prosesi üzerinde; özel yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik ve aktif yüzey yerleri önemli etkiye sahiptir. Zeolitin partikül büyüklüğü adsorpsiyon hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Genel olarak partikül çapı küçüldükçe yüzey alanı büyüdüğü için adsorpsiyon verimi de artmaktadır (Bektaş vd., 2004).

Gazlar adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorbant daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır.

### 5.3.4 Adsorplanacak Maddenin (Adsorbat) Yapısı

Adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerdendir. Maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon verimi artar. Adsorplanacak maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyon hızını etkiler. Molekül büyüklüğü adsorbatın molekül ağırlığıyla ilişkilidir. Molekül ağırlığı ise molekülün hareket edebilme özelliğini etkilemektedir. Bunun gözenek difüzyonu üzerine etkisi önemlidir. Bir maddenin adsorplanma verimi molekülün kimyasal yapısına da bağlıdır.

Adsorbant ile adsorbatın yüklerinin aynı olması sonucunda da adsorpsiyon prosesi gerçekleşmemektedir. Bu durumu gidermek için adsorbant modifiye edilerek kullanılabilir (Karadağ vd., 2007).

### 5.3.5 Çözünmüş Maddelerin Karışımı

Her türlü atıksuyun çözünmüş madde içerikleri, molekül yapıları, çözelti yoğunluk dağılımları farklılık gösterir, dolayısıyla adsorpsiyon davranışları da buna bağlı olarak farklıdır. Çözünmüş maddeler arasındaki adsorbe olma farklılığı, atıksuda ki bir maddenin daha iyi tutunurken diğerlerinin tutunamamasına ya da tek başına çözünmüş iken tutunduğundan daha iyi bir verime ulaşmasına neden olabilir (Weng vd., 2006). Karışım halinde ki maddelerden her birinin adsorpsiyon hızı ve kapasitesi açısından diğerleri ile yarışmaktadır (Weber,1972).

### 5.3.6 Temas Süresi

Adsorbant ile çözeltinin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir ve süre ilerledikçe azalır. Adsorpsiyon prosesinde optimum temas süresinin bulunması özellikle bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir.

## 5.4 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi; adsorpsiyon hareketini tanımlamak ve su içinde çözünmüş halde bulunan maddelerin bir adsorplayıcı tarafından adsorplama kapasitesini tahmin etmekte yaygın biçimde uygulanmaktadır. Bir adsorpsiyon izotermi, adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile çözelti içerisinde kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren eğrilerden oluşur.

Adsorpsiyon, adsorbant yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri kullanılmaktadır.

### 5.4.1 Langmuir İzotermi

Adsorbant yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır (Vijayaraghavan, 2006). Adsorbantın tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip, adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmadığı kabulleri yapılarak oluşturulmuş bir izotermdir.

Langmuir izotermini ifade eden denklem;

$$q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (5.1)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (5.2)$$

Langmuir modelinde parametrelerin bulunabilmesi için lineerleştirilen denklem;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left( \frac{a_L}{K_L} \right) C_e \quad (5.3)$$

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l).

$q_e$  : Birim adsorbant üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/gr).

$K_L$  : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (l/gr).

$a_L$  : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (l/gr).

$Q_{max}$  : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/gr).

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0-1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Çizelge 5.1).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (5.4)$$

$b$  : Langmuir sabiti (l/mg).

$C_o$  : Adsorbatın çözeltideki başlangıç derişimi (mg/l).

Çizelge 5.1  $R_L$  (dağılma) değerleri ve izoterm tipleri (Günay vd., 2007).

| $R_L$ Değerleri | İzoterm tipi      |
|-----------------|-------------------|
| $R_L > 1$       | Elverişli olmayan |
| $R_L = 1$       | Lineer            |
| $0 < R_L < 1$   | Elverişli         |
| $R_L = 0$       | Tersinmez         |

#### 5.4.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermine göre bir adsorbant yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir (Donat vd., 2005).

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için (5.5) eşitliği türetmiştir;

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.5)$$

$C_e$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l).

$q_e$  : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/gr).

$K_f$  : Adsorpsiyon kapasitesi (l/gr).

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirilirse;

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5.6)$$

$\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi grafikte gözlemlendiğinde  $K_f$  ve  $n$  sabitleri bulunur.  $1/n$  heterojenite faktörüdür ve 0~1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur. Yüksek  $K_f$  değeri adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu, adsorbat ile adsorbant arasındaki ilişkinin güçlü olduğunu ifade eder (Kosobucki vd., 2008).

#### 5.4.3 Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorbant ve adsorbat arasındaki etkileşim nedeniyle adsorpsiyon ısısının lineer azalması varsayılarak türetilmiştir. Bu adsorpsiyon üniform bağlanma enerjileri dağılımı ile karakterize edilir (Mall vd., 2005). Temkin izotermi sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine doğrusal düşüş gösterdiği sistemler için uygulanmaktadır (Ulupınar, 2007).

Temkin izoterm denklemi (5.7) eşitliğinde gösterilmiştir;

$$q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T} \quad (5.7)$$

Burada;

$b_T$  : Adsorpsiyon ısısını ifade eden Temkin izotermi sabiti (J/mol).

$a_T$  : Adsorpsiyon kapasitesi sabiti (l/gr).

$R$  : Gaz sabiti (8,314 J/mol.K).

$T$  : Mutlak sıcaklık (K).

#### 5.4.4 Sips İzotermi

Sips izotermi Langmuir ve Freundlich modellerinin birlikte geliştirilen bir kombinasyonu olarak bilinmektedir (Sudrajat vd.,2008).

$$q_e = \frac{k_s \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}} \quad (5.8)$$

$k_s$  : Sips izoterm modeli sabiti (l/gr).

$a_s$  : Sips modeli sabiti (l/mg).

$b_s$  : Sips modeli katsayısı

### 5.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler adsorpsiyon sürecinin enerji dengesini açıklamada yararlanılmaktadır. Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerjisi; entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını incelenir.

$\Delta G$  değeri reaksiyon oranını vermektedir (Zhu vd., 2009). Serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) prosesinin kendiliğinden gerçekleşme durumunu belirlemekte kullanılır.  $\Delta G$  değeri negatif olarak ne kadar fazla ise reaksiyonun kendiliğinden yani dışardan enerjiye gereksinimi olmadan gerçekleşme ihtimali o kadar fazladır (Han vd., 2005; Weng vd., 2007) ve prosesin uygulanabilirliği artmaktadır (Zhu vd., 2009).  $\Delta G$  değeri düştükçe reaksiyon oranı artmaktadır. Bunun nedeni prosesin devamı için enerji gereksinimini yerine getirmektir (Zhu vd., 2009).

Entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) adsorpsiyon prosesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi hakkında bilgi verir.  $\Delta H$  değerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik yani sıcaklık ile doğru orantılı olduğunu gösterirken, negatif olması ise reaksiyonun egzotermik olduğunu belirtmektedir.  $\Delta H$ 'ın düşük değerleri, adsorbant yüzeyi ve adsorbat molekülleri arasında gevşek bir bağlanma olduğunu göstermektedir (Lin vd., 2008).

Entropi değişimi ( $\Delta S$ ) adsorplanacak maddenin adsorbanta olan eğilimi hakkında bilgi verir (Gupta vd., 2004). Pozitif  $\Delta S$  değeri katı/sıvı arayüzeyindeki artan düzensizliği gösterir (Şölener vd., 2008). Negatif  $\Delta S$  değeri adsorpsiyon prosesinin katı/sıvı arayüzeyinde yapısal değişiklik olmaksızın stabil olduğunu gösterir (Aman vd., 2008). Entropideki negatif değerli değişiklikler adsorbant yüzeyindeki adsorbe edilmiş iyonların serbestlik derecesinin solüsyondaki iyonlara göre daha sınırlı duruma geldiğini gösterir (Li vd., 2009).

Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (5.9)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5.10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.11)$$

$\Delta G$  : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol).

$\Delta H$  : Entalpi değişimi (kJ/mol).

$\Delta S$  : Entropi değişimi (kJ/mol K).

T : Mutlak sıcaklık (K).

R : Gaz sabiti (8.314 J/mol K).

$$K_c = \frac{C_A}{C_e} \quad (5.12)$$

$K_c$  : Adsorpsiyon denge sabiti.

$C_A$  : Denge durumundaki adsorbe edilmiş madde konsantrasyonu (mg/gr).

$C_e$  : Denge durumundaki çözelti fazdaki madde konsantrasyonu (mg/l).

Li vd.'nin 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada boya moleküllerini EPI-DMA/ bentonit ile adsorpsiyonunda pozitif  $\Delta H$  değeri prosesin endotermik olduğunu göstermiştir. Aynı çalışmada,  $\Delta S$  değerlerinin negatif çıkmasının sebebi olarak arayüzeyin aktif alanlarındaki boya moleküllerinin ortamda bulunan moleküllere oranla daha düzenli olmasını göstermişlerdir.

## 6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Yunanistan'da yapılan çalışmada, klinoptilolit kullanılarak 1 dm<sup>3</sup>'ünde 10 meq metal içeren sentetik çözeltilerle kesikli deneyleri ve kolon deneyleri sonucunda giderimin  $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$  olduğu saptanmıştır (Inglezakis, 2002).

Shahwan vd.'nin 2005 yılında yaptıkları çalışmada, Zn ve Pb iyonlarının kaolin ve klinoptilolit üzerine adsorpsiyon davranışını derişim ve karıştırma süreleri açısından incelemiş, adsorbanta magnezyum karbonat bağlayarak daha verimli sonuçlar alındığı tespit edilmiştir.

Zhu vd.'nin yaptıkları çalışmada; farklı temas süreleri, pH, değişik kurşun giriş konsantrasyonları ve adsorbant olarak kullanılan bentonitin farklı partikül çapları incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermi gösterilmiş ve Langmuir izotermi daha uygun olduğu belirtilmiştir. Doğal bentonitte kurşunun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 78,82 mg/g olduğu söylenmiştir (Zhu vd., 2008).

Wang vd.  $Cu^{2+}$   $Pb^{2+}$  ve hümik asidin doğal zeolitle adsorpsiyonunu çalışmışlardır.  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  ve hümik asit için pH:5 ve 30 °C'de yapılan çalışmada adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 23, 68,78 mg/g bulunmuştur (Wang vd., 2008).

Yunanistan'da yapılan çalışmada, 120 dakikalık temas süresinde kesikli reaktörde bentonit ve klinoptilolit Pb gideriminde etkisi incelenmiştir. Pb konsantrasyonu 1,036 ppm, giriş pH : 4 ve katı sıvı oranı 2 gr/100 ml alınmıştır. Çalkalama hızı, sıcaklık ve adsorbantın farklı partikül çapları incelenmiştir. Bentonitin klinoptilolite oranla kurşun gideriminde daha etkili olduğu saptanmıştır. Ortam sıcaklığında 100 rpm'lik çalkalama hızında bentonit ile Pb(II) gideriminin % 100 olduğu, 60 °C'de çalkalama olmadan giderimin % 90 olduğu belirtilmiştir. Buna karşılık klinoptilolit ile yapılan deneylerde en yüksek giderim veriminin % 55 olduğu vurgulanmıştır. pH'nın artması ile de kurşun adsorpsiyonunun arttığı belirtilmiştir (Inglezakis vd., 2007).

Donat vd.'nin 2005 yılında yaptıkları çalışmada, doğal bentonit ile  $Pb^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$ 'in adsorpsiyonu araştırılmıştır. Yapılan izoterm hesaplarında kurşun ve nikel için en uygun izotermi Langmuir modeli olduğu tespit edilmiştir. Termodinamik verilerine göre  $\Delta H$  kullanılan metaller için endotermik proses olduğunu göstermektedir.  $\Delta G$ 'nin negatif değeri adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu vermektedir.

2004 yılında sepiyolit kurşun giderimi üzerine yapılan çalışmada uygun değer 25 ml kurşun

solüsyonuna 0,25 gr sepiolit eklenmiştir. Giriş kurşun konsantrasyonundaki artış ile sepiyolit ile giderim kapasitesi de artış göstermiştir.  $\Delta H$  değerlerinin pozitif olması sorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, sıcaklıkla artan  $\Delta G$  değerleri de sıcaklık artışı ile prosesin kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin arttığını belirtmektedir (Bektaş vd., 2004).

Terdkiatburana vd.'nin 2009 yılında yaptıkları çalışmada kurşun ve bakırın doğal zeolit, MCM-22 yapay zeoliti ve aktif karbon ile giderimi incelenmiştir. Bakır ve kurşunun doğal zeolit, sentetik zeolit ve aktif karbonla denge sorpsiyon kapasiteleri 30 °C ve pH : 5'te sırasıyla 24,1, 43,5, 19,2, 128,9, 190,7 ve 76,8 mg/gr bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde metal iyonların gideriminde n iyi adsorpsiyon kapasitesini MCM-22'nin verdiği belirlenmiştir.

Dursun ve Pala'nın 2007 yılında yaptıkları çalışmada, kurşun iyonunun klinoptilolit ile adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Klinoptilolit HCl ile aktive edilmiştir. Kesikli sistemde farklı pH ve sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. pH : 5'te en iyi giderim verim % 87 bulunmuştur. Benzer olarak uygulanan deneylerde farklı sıcaklık değerlerinde maksimum giderim 30 °C'de elde edilmiştir. Bu şartlar altında verim % 89,95 olarak elde edilmiştir. En iyi kurşun giderim verimi 200 rpm'lik çalkalama hızında bulunmuştur.

Elektrikli fırın curufu ile kurşun ve bakır giderimi üzerine yapılan çalışmada giriş metal konsantrasyonu 250 mg/l alınmıştır. 8 saatlik çalkalanma sonucunda metal giderimi sabitlenmiş ve kurşunun gideriminin bakıra oranla daha iyi olduğu saptanmıştır. 1 gr curuf ile yapılan çalışmada 293, 303 ve 313 K için sırasıyla kurşun 25,4, 27,5, 30,6 mg; bakır için 26,2, 28,6, 31,8 mg konsantrasyonları bulunmuştur. Kurşun ve bakır adsorpsiyonlarının endotermik oluşu söylenmiştir (Curkovic vd., 2001).

Martin vd.'nin 2005 yılında yapmış oldukları çalışmada, yüksek fırın curufu ile  $Pb^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$ , nin giderimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda 5 saatlik temas süresinde alınan verilere göre sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Yüksek fırın curufu ile yapılan deneylerde  $Cd^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$ ,ye oranla kurşunun daha iyi giderildiği söylenmiştir.

Kang vd.'nin 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada, curuf ile yapmış oldukları çalışmada giriş kurşun konsantrasyonunun düşmesi ile adsorbe edilen miktarda düşüş gösterdiği belirtilmiştir. pH' nın artışının incelenmesi sonucunda artan pH'lar da çıkış suyundaki konsantrasyonun düştüğü saptanmıştır. Yüksek pH'lar da kurşunun çöktüğü belirtilmiştir. giriş konsantrasyonu 200ppm olan kurşunun aynı şartlarda 1 gr curuf ile yapılan deneylerinde 25 °C'de adsorbe edilen kurşun miktarının 115,8 ppm 60 °C'de ise 147,2 ppm olduğu

bulunmuştur. Bu da kurşunun curuf ile adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.

Dimitrova'nın 2002 yılında yapmış olduğu çalışmada, adsorbant olarak granüle yüksek fırın curufu kullanılarak kurşun giderimi incelenmiştir. Sonuçlara incelendiğinde artan debi, partikül çapı, giriş kurşun konsantrasyonu ve azalan yatak yüksekliği ile curufun kullanım oranı düşmüştür.

Mishra vd.'nin 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada; aktif karbon, bentonit, kaolin, yüksek fırın curufu ve uçucu kül kurşun ve çinko gideriminde adsorbant olarak kullanılmıştır. Kurşun ve çinkonun konsantrasyon aralığı 50-100 mg/l alınarak kesikli deneyler yapılmıştır. Aktif karbon için denge süresi 30 dakika bulunurken diğer adsorbantlar için 3 saat olarak belirlenmiştir. Etkili adsorbant dozajı 20 gr/l olarak alınmıştır. Yapılan deneyler sonucunda uçucu kül ve bentonitin en iyi adsorpsiyon kapasitesini verdiği bulunmuştur.

Dimitrova ve Mehandgiev in 1998'de yaptıkları çalışmada, yüksek fırın curufu ile kurşun giderimi incelenmiştir. Kurşun gideriminin % 97-98 aralığında olduğu ve kurşun iyonlarının atıksudan giderilmesinde curufun kullanışlı bir malzeme olduğu vurgulanmıştır.

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMA SİSTEMLERİNİN TANITIMI

### 7.1 Kullanılan Malzemeler

#### 7.1.1 Granüle Yüksek Fırın Curufu

Erdemir Demir Çelik Fabrikası'ndan temin edilen yüksek fırın curufu ile kurşun giderimi araştırılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan curufun çap aralığı 1-1,6 mm alınmıştır. Kimyasal özellikleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Kullanılan yüksek fırın curufunun kimyasal bileşenleri (Yüksel vd., 2007)

| Bileşen                        | Yüzde (%) |
|--------------------------------|-----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 35,09     |
| CaO                            | 37,79     |
| MgO                            | 5,50      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17,54     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,30      |
| S                              | 0,66      |
| MnO                            | 0,83      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,68      |
| Fe                             | 0,70      |
| P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,37      |

#### 7.1.2 Doğal Zeolit

Adsorplayıcı olarak kullanılan zeolit numunesi Manisa'da faaliyet gösteren Esen Dış. Tic. Aş.'den temin edilmiştir. Çap aralıkları 0,6-1,2 mm arasında alınmıştır. Firmadan temin edilen bilgilere göre, zeolit % 85'i klinoptilolit, % 10'u feldspar, % 5'i ise kil minerallerinden oluşmaktadır. Doğal zeolit kimyasal özellikleri Çizelge 7.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 7.2 Çalışmada kullanılan zeolitin kimyasal bileşenleri

| Bileşen                        | Yüzde (%) |
|--------------------------------|-----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 74,4      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,5      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,1       |
| K <sub>2</sub> O               | 5,0       |
| MgO                            | 0,5       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,6       |
| CaO                            | 2,0       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,1       |
| MnO <sub>2</sub>               | <0,001    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,02      |
| Isınma Kaybı                   | 5,85      |

## 7.2 Kullanılan Kimyasal

Deneylerde sentetik kurşun çözeltisi kullanılmıştır. Standart metotlara göre 1,598 gr PbNO<sub>3</sub> saf suda çözülerek 1000 ml'ye tamamlanıp 1000 mg/l'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan 10, 25, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/l kurşun konsantrasyonları stok çözeltileri seyreltilerek hazırlanmıştır.

## 7.3 Deneyin Yapılışı

Bu çalışmada kurşunun zeolit minerali ve yüksek fırın curufu ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. Deneylerde, optimum dozajın belirlenmesi sonucunda elde edilen 1,2 gr doğal zeolit ve 0,6 gr curuf 250 ml hacminde erlenlerde 100 ml sentetik kurşun çözeltisine ilave edilerek Gallenkamp orbital çalkalayıcıda 200 rpm'de çalkalanmıştır. İlk olarak belirli sürelerde alınan numunelerde yapılan ölçümlerle adsorpsiyonun dengeye ulaşma zamanı belirlenmiştir. Her iki

adsorbant için dozaj, sıcaklık ve sürenin adsorpsiyon üzerine olan etkisi denge zamanları için araştırılmıştır. Sıcaklığın etkisini belirlemek için; çalkalayıcının iç ortam sıcaklığı 25, 35 ve 45 °C'ye ayarlanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri sonucunda çözelti fazındaki kurşun konsantrasyonları Perkin Elmer marka atomik absorpsiyon cihazı ile tayin edilmiştir. Kurşunun adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki denklem (7.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (7.1)$$

Burada;  $q_e$ , adsorpsiyon kapasitesi (mg/gr),  $C_0$  başlangıç kurşun konsantrasyonu (mg/l),  $C_e$  deney sonrasında elde edilen kurşun konsantrasyonu (mg/l),  $V$  numune hacmi (ml) ve  $M$  kullanılan adsorbant miktarı (gr).

## 8. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

### 8.1 Curuf Deney Sonuçları

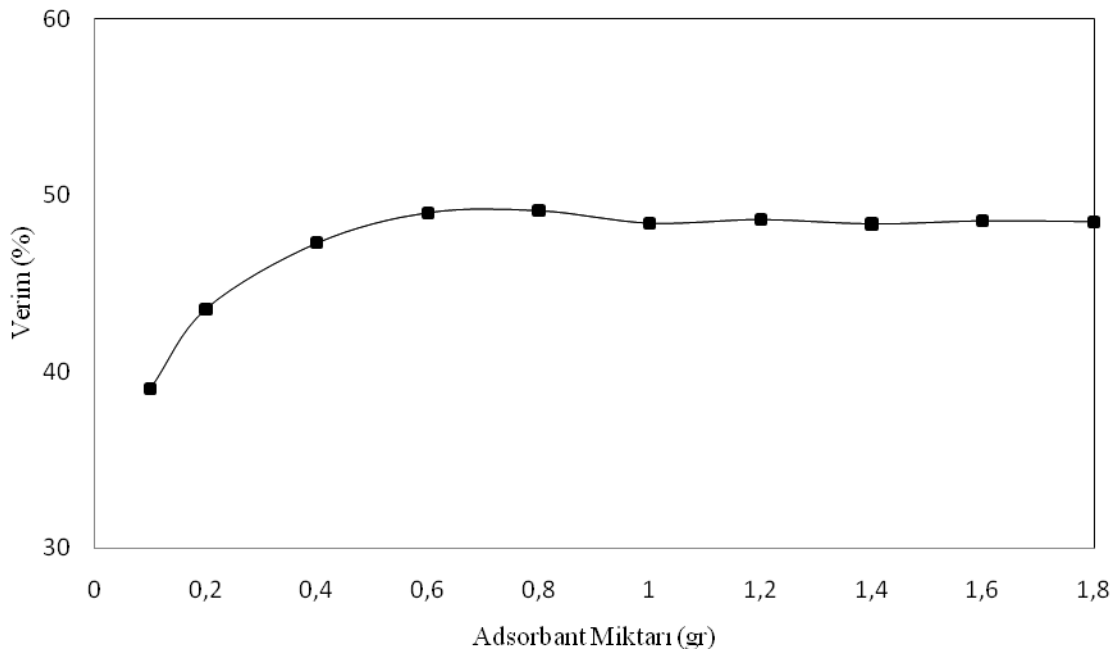
Kesikli olarak yapılan deneyler sırasında demir çelik endüstrisi granüle yüksek fırın curufu kullanılarak kurşun gideriminde etkili olan bazı parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Adsorbant miktarı, temas süresi ve kurşun konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılan deneylerde sentetik atıksuyun arıtma performansına olan etkileri araştırılmıştır.

#### 8.1.1 Adsorbant Miktarının Etkisi

Curuf dozunun kurşunun adsorpsiyonu üzerine etkisi Şekil 8.1’de verilmiştir. Curuf miktarı 0,1 ile 1,8 gr arasında alınmış ve 120 dk boyunca çalkalanmıştır. Grafik Karadağ ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmadan referans alınarak oluşturulmuştur.

Şekil 8.1’den Pb gideriminin curuf miktarıyla arttığı, adsorbant konsantrasyonun 0,6 gr olduğu durumda Pb gideriminin sabitlendiği ve daha yüksek adsorbant miktarlarında verimde değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu sebeple deneyler sırasında curuf miktarı 0,6 gr olarak alınması uygun görülmüştür.



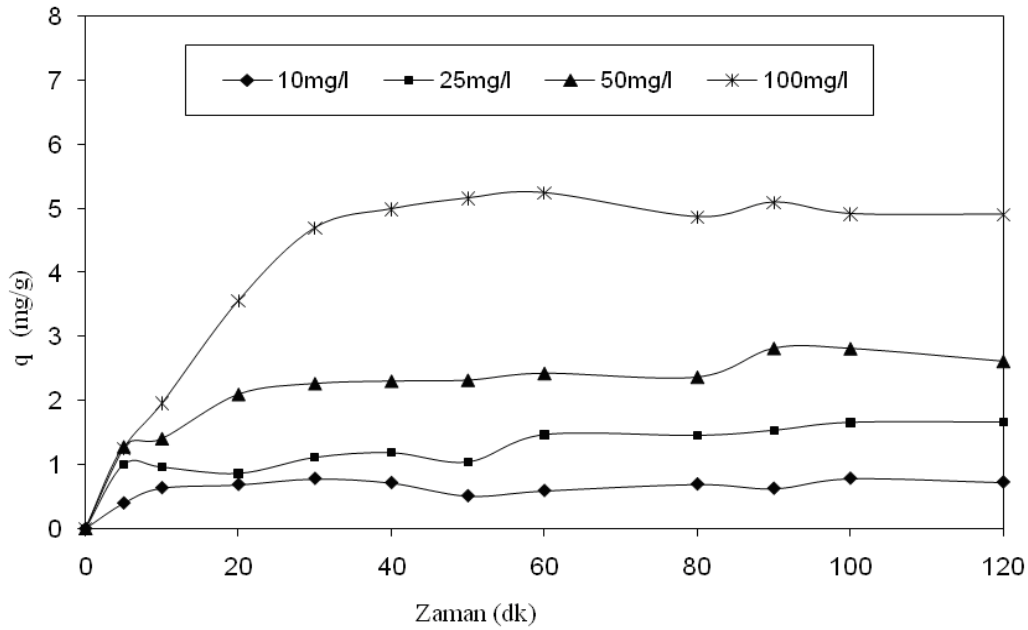
Şekil 8.1 Curuf miktarının kurşunun adsorpsiyonu üzerine etkisi

( T:25 °C; Temas süresi:120 dk; C<sub>0</sub>:100 mg/l; pH:4,0 )

### 8.1.2 Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunun ve Zamanın Etkisi

Temas süresinin etkisini belirlemek için yapılan deneyler 2 saat devam ettirilmiş ve belirli aralıklarla alınan numunelerde yapılan ölçümlerle performans takibi yapılmıştır.

Başlangıç kurşun konsantrasyonunun ve zamanın adsorpsiyona etkisi Şekil 8.2’de görüldüğü gibi, adsorplama kapasitesi temas süresiyle birlikte 30 dakikaya kadar hızla artış göstermiştir. 30. dakikadan sonra yavaşlayan adsorpsiyon kapasitesi 60 dk’da dengeye ulaşmıştır. Denge durumunda  $Pb^{2+}$ ’nin adsorplanma kapasitesi 10 mg/l için 0,59 mg/gr ve 100 mg/l için 5,25 mg/gr olarak gerçekleşmiştir. Kurşun konsantrasyonundaki artış zamana paralel olarak adsorplama kapasitesinin de artmasına sebep olmuştur. Bunu sebebi; yüksek adsorbat konsantrasyonlarında adsorbant yüzeyindeki boşluklarda daha fazla difüzyon meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır (Kang vd., 2004).



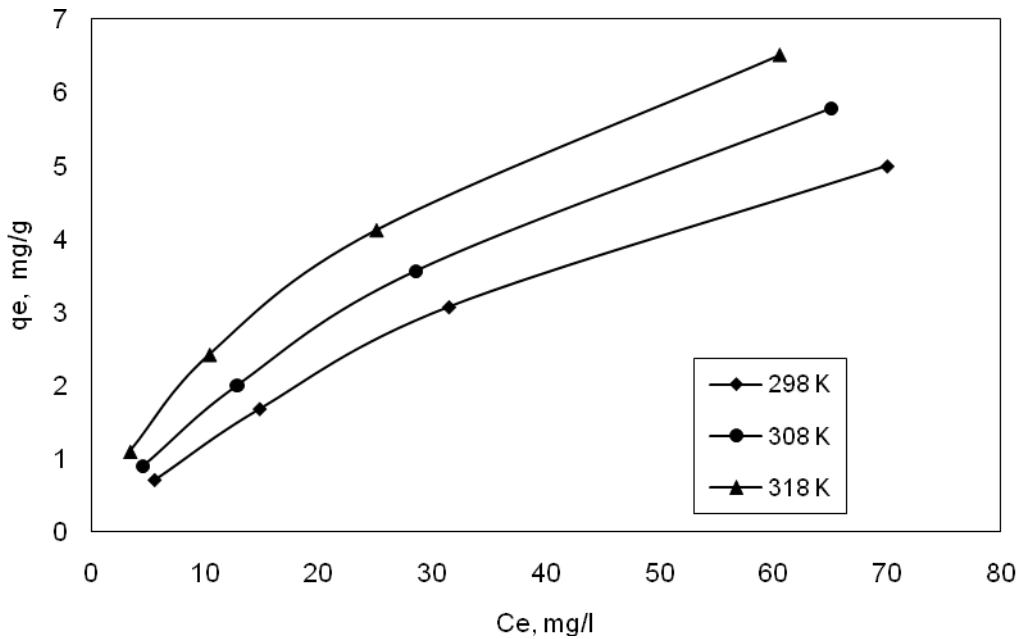
Şekil 8.2 Kurşun konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi  
(Curuf miktarı:0,6 gr; T:25 °C; pH:4,0)

60. dakikada gerçekleşen denge durumunda 10 mg/l  $Pb^{2+}$  konsantrasyonu için 0,59 mg/gr kurşun tutulurken, 100 mg/l için ise 5,25 mg/gr kurşun tutulmuştur. Genel olarak değerlendirildiğinde kurşun giriş konsantrasyonu arttıkça kurşun tutma kapasitesi artmaktadır.

Kang ve arkadaşları tarafından benzer curuflla yapılan çalışmada azalan kurşun konsantrasyonu ile birlikte kurşunun tutulma kapasitesinin azaldığı görülmektedir (Kang vd.,2004).

### 8.1.3 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın  $Pb^{2+}$ 'nin adsorplanma prosesine olan etkisi; 25, 35 ve 45 °C'de incelenerek Şekil 8.3'te verilmiştir. Giriş konsantrasyonları 10, 25, 50 ve 100 mg/l için denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi ve adsorbat konsantrasyonuna ait grafik her sıcaklık değeri için verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, adsorbsiyon kapasitesi sıcaklığa paralel olarak artmaktadır. Benzer bir şakil çalışması Karadağ ve arkadaşlarının 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada da yer almaktadır.



Şekil 8.3 Kurşun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Curkovic vd.'nin 2001 yılında yapmış oldukları çalışmada da sıcaklığın artması ile kurşunun curuf yüzeyinde adsorplanma kapasitesinin arttığı söylenmiştir.

### 8.1.4 İzoterm Hesapları

Kurşun için yapılan deneyler sonucunda bulunan denge değerleri kullanılarak Freundlich, Langmuir, Temkin ve Sips izotermi hesaplanmıştır. Elde edilen izoterm verilerinin

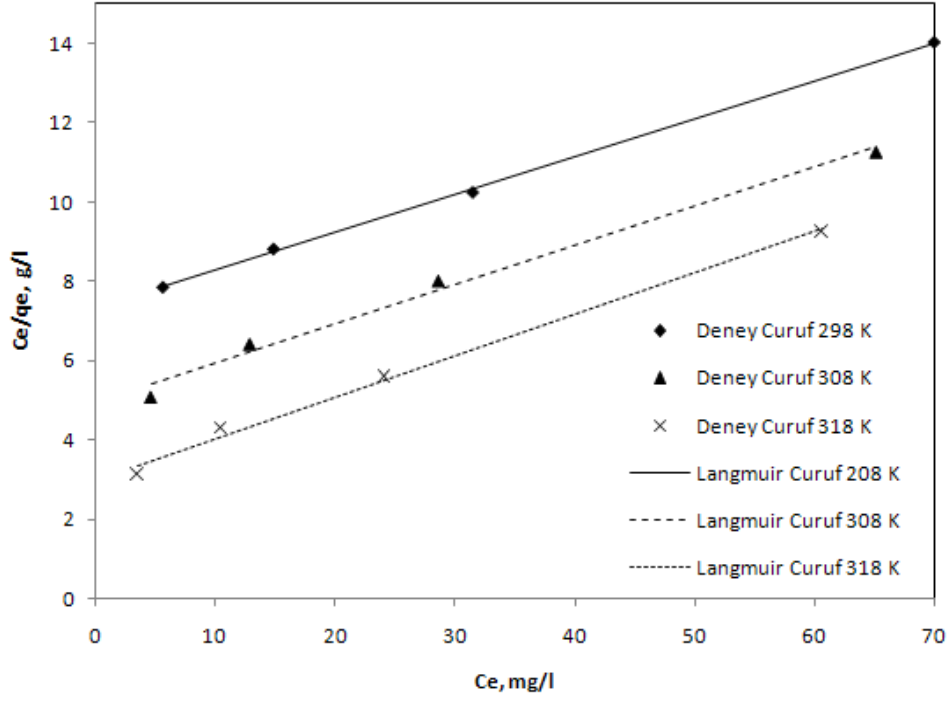
kullanılan modellere uygunluğu MATLAB programı kullanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 8.1’de görüldüğü gibi, bu izoterm için bulunan  $R^2$  (korelasyon katsayısı) değerleri karşılaştırıldığında Sips hesaplarıyla elde edilen korelasyon katsayısının daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu da deneysel verilerin Sips izotermine daha fazla uygun olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada kurşunun farklı sıcaklıklarda curufla adsorpsiyonu Şekil 8.4’te verilen iki ve üç parametrelili izoterm modelleri ile hesaplanmıştır.

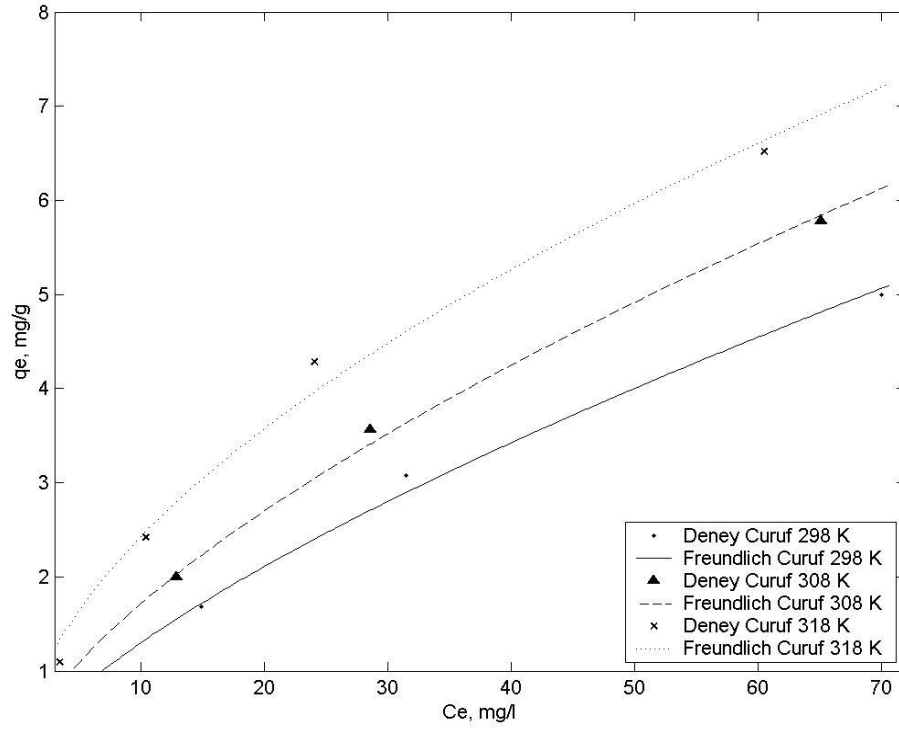
Çizelge 8.1  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm değerleri

|                            | İzoterm Modelleri | İzoterm Denklemleri                                            | İzoterm Parametreleri | Sıcaklık (K) |        |        |
|----------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------|--------|--------|
|                            |                   |                                                                |                       | 298          | 308    | 318    |
| İki Parametrelili Modeller | Langmuir          | $q_e = \frac{Q_{\max} \cdot a_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e}$ | $Q_{\max}$            | 10,53        | 10,135 | 9,5393 |
|                            |                   |                                                                | $a_L$                 | 0,013        | 0,0198 | 0,0349 |
|                            |                   |                                                                | $R_L$                 | 0,885        | 0,835  | 0,741  |
|                            |                   |                                                                | $R^2$                 | 0,9993       | 0,99   | 0,9948 |
|                            | Freundlich        | $q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$                                    | $k_F$                 | 0,26         | 0,3821 | 0,6703 |
|                            |                   |                                                                | $1/n$                 | 0,6988       | 0,6536 | 0,5587 |
|                            |                   |                                                                | $R^2$                 | 0,9942       | 0,9967 | 0,9892 |
|                            | Temkin            | $q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$         | $b_T$                 | 0,2259       | 0,2928 | 0,4364 |
|                            |                   |                                                                | $a_T$                 | 1,46         | 1,354  | 1,304  |
|                            |                   |                                                                | $R^2$                 | 0,9621       | 0,958  | 0,9736 |
| Üç Parametrelili Model     | Sips              | $q_e = \frac{k_S \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$    | $k_S$                 | 0,1288       | 0,2481 | 0,3764 |
|                            |                   |                                                                | $b_S$                 | 1,026        | 0,881  | 0,9159 |
|                            |                   |                                                                | $a_S$                 | 0,013        | 0,0177 | 0,0344 |
|                            |                   |                                                                | $R^2$                 | 1            | 1      | 0,9995 |

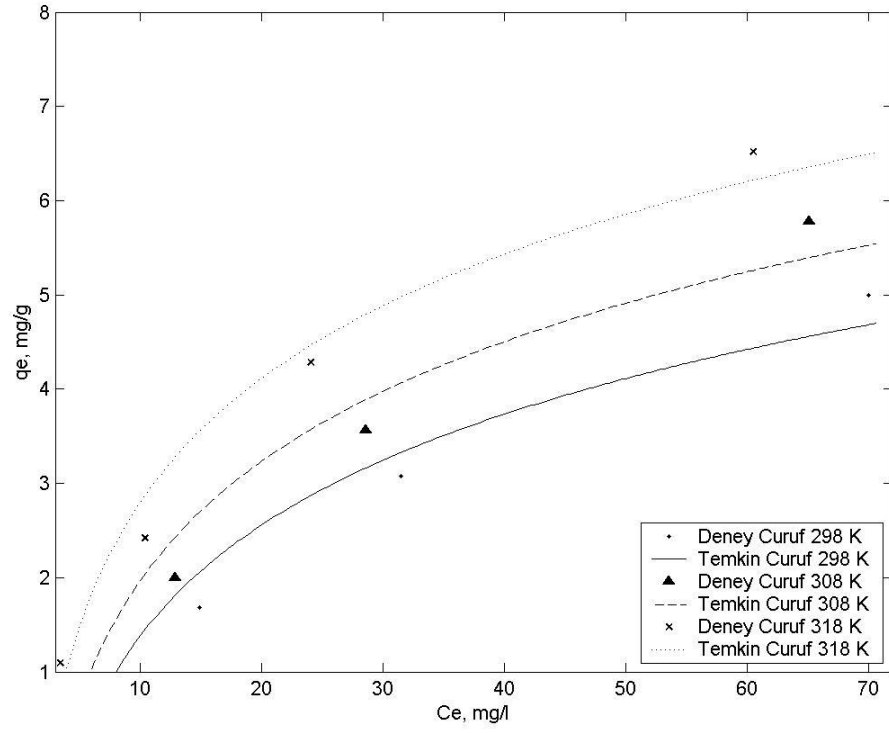
Kurşunun curuflla adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Sips izoterm modelleri ile karşılaştırılması verilmiştir.



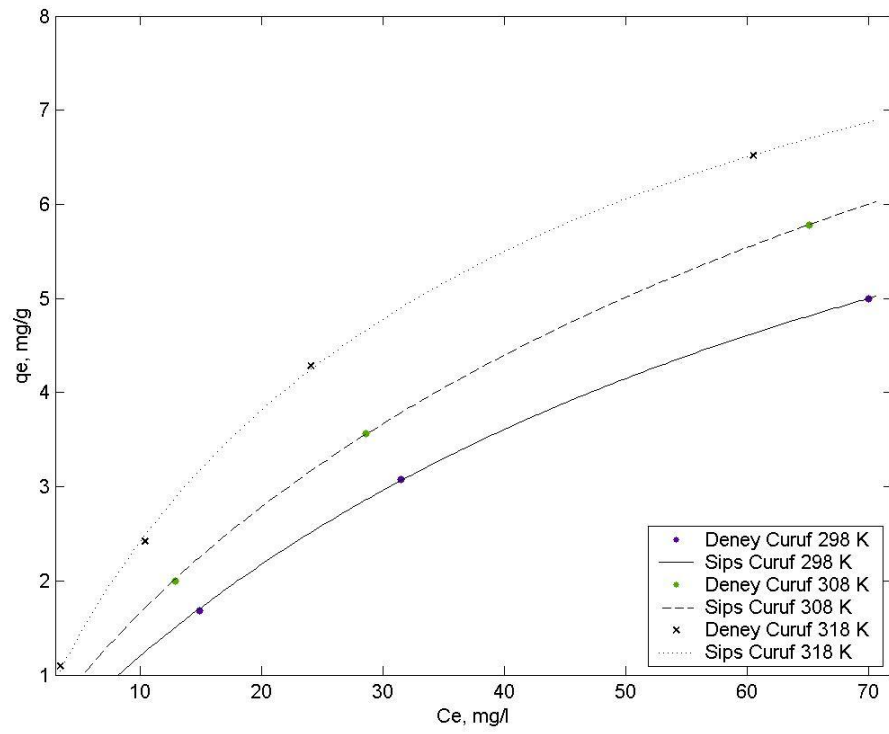
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 8.4 (a) Langmuir İzotermi (b) Freundlich İzotermi (c) Temkin İzotermi (d) Sips İzotermi

Langmuir modeli için en iyi korelasyon katsayısı ( $R^2:0,9993$ ) 298 K sıcaklıkta elde edilmiştir. Langmuir izoterm modeli için hesaplanan  $R_L$  değerleri 0-1 değerleri arasında yer almakta ve elverişli adsorpsiyona işaret etmektedir (Günay vd., 2007). 0,74-0,89 arasında değişen  $R_L$  değerleri bulunmuştur.

Curkovic ve arkadaşlarının 2001 yılında elektrikli fırın curufu ile yaptıkları çalışmada da  $R_L$  değeri  $Pb^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  için sırasıyla 0,28 ve 0,24 bulunarak elverişli bir adsorpsiyon olduğu söylenmiştir.

Freundlich izotermine göre yapılan hesaplamalarda korelasyon sayısı ( $R^2$ ) tüm sıcaklıklarda 0,99'a yakındır. Freundlich izotermi adsorbant yüzeyinin heterojenliğinin, yüzeyde yer alan aktif alanların dağılımı ve enerjilerinin göstergesidir (Carvalho vd., 2008). Freundlich izotermine deney şartlarına olan uygunluğu yüksek fırın curufunun yüzeyinin heterojenliğini ifade etmektedir.

298, 308 ve 318 K sıcaklıkları için  $1/n$  değerleri sırasıyla 0,6988, 0,6536 ve 0,5587 olarak bulunmuştur. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bulunan  $1/n$  değerleri  $0,1 < 1/n < 1$  aralığında olduğu için tüm sıcaklıklarda kurşunun curuf ile adsorpsiyonu elverişlidir (Kang vd., 2004). Sıcaklığın artmasıyla kurşunun curuf ile adsorpsiyon kapasitesi de artış göstermiştir.

Temkin izotermine adsorpsiyon enerjisini ifade eden  $a_T$  sabiti sıcaklık arttıkça düşmüştür ve adsorpsiyon ısısını ifade eden  $b_T$  sabiti için en iyi sonuç 318 K'de elde edilmiştir.

Sips izotermine korelasyon katsayısı yaklaşık 1 çıkmaktadır.  $Pb^{2+}$ 'nin yüksek fırın curufu ile adsorpsiyonunda en uygun izoterm modeli Sips izotermine görülmektedir.

### 8.1.5 Termodinamik Hesaplar

Kurşunun curuf ile adsorpsiyonu için Sips izoterm sonuçları uygunluk gösterdiğinden termodinamik hesapları yapılırken  $k_s$  (Sips izoterm modeli sabiti) değerleri kullanılmıştır.

Çizelge 8.2'de  $\Delta H$  değerinin pozitif olması kurşunun curuf ile adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Curkovic vd. (2001) ve Kang vd.'nin (2004) yaptıkları çalışmalarda da kurşunun curuf ile adsorpsiyonunun endotermik bir proses olduğu bulunmuştur.

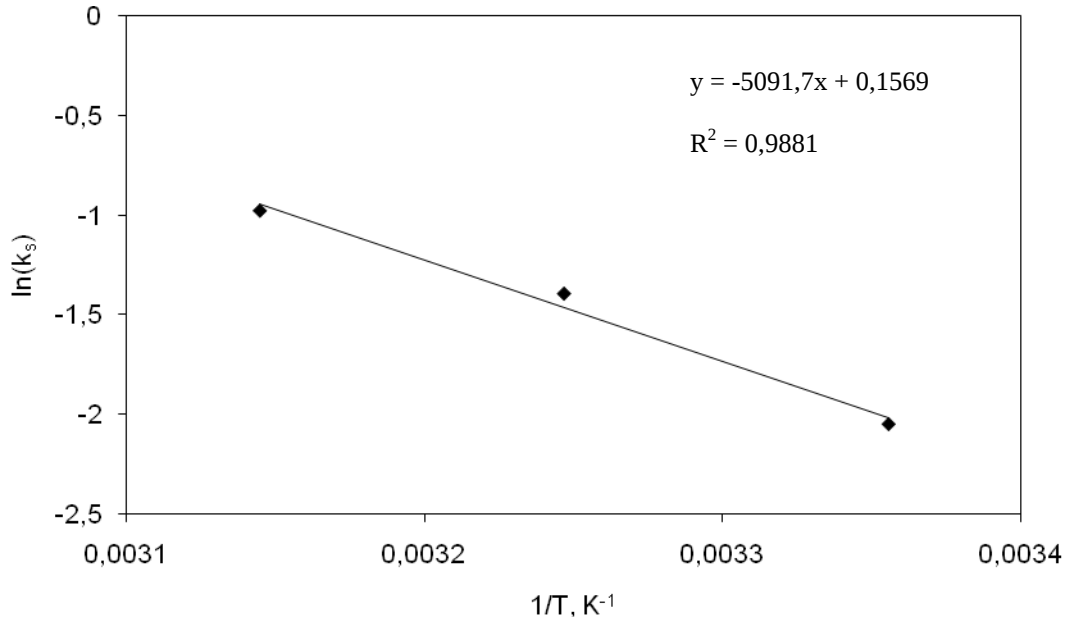
$\Delta G$  değerlerinin çalışılan bütün sıcaklıklar için pozitif çıkması  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunun dışarıdan enerji gereksinimi ile gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklık artışına paralel olarak  $\Delta G$  değerlerinin pozitif olarak daha küçük olması kurşun adsorpsiyonunda yüksek

sıcaklıklarının reaksiyonun daha kolay gerçekleştiğini ifade etmektedir (Yurdakoç, vd., 2005).

Pozitif  $\Delta S$  değerleri katı/sıvı ara yüzeyindeki düzensizlik olduğunu göstermektedir (Donat vd., 2005).

Çizelge 8.2 Kurşunun curuf ile adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler

| $\Delta G$ (kJ/mol) |          |          | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta S$ (kJ/K.mol) |
|---------------------|----------|----------|---------------------|-----------------------|
| 25 °C               | 35 °C    | 45 °C    |                     |                       |
| 5,07777             | 3,453546 | 2,420843 | 42,33206            | 0,125288              |



Şekil 8.5 Denge konsantrasyonundaki  $\ln k-1/T$  grafiği (Sips izotermi,  $k_s$ )

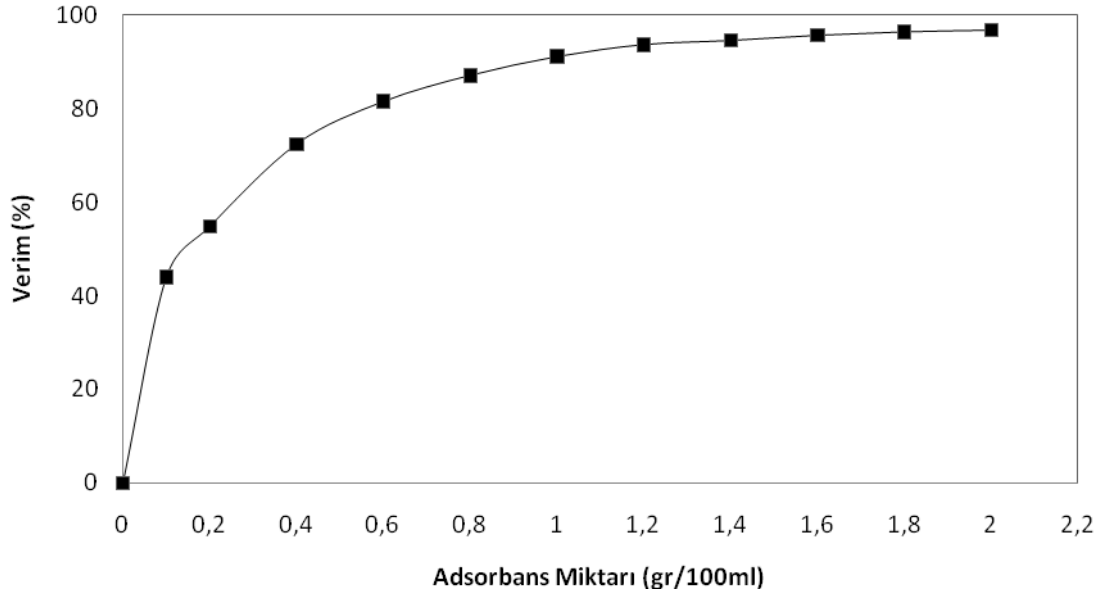
## 8.2 Zeolit Deney Sonuçları

Kesikli olarak yapılan deneyler sırasında doğal bir zeolit olan klinoptilolit kullanılarak kurşun gideriminde etkili olan bazı parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Adsorbant miktarı, temas süresi ve kurşun konsantrasyonunun etkisini belirlemek için yapılan deneylerde sentetik atıksudaki kurşunun arıtımına olan etkileri araştırılmıştır.

### 8.2.1 Adsorbant Miktarının Etkisi

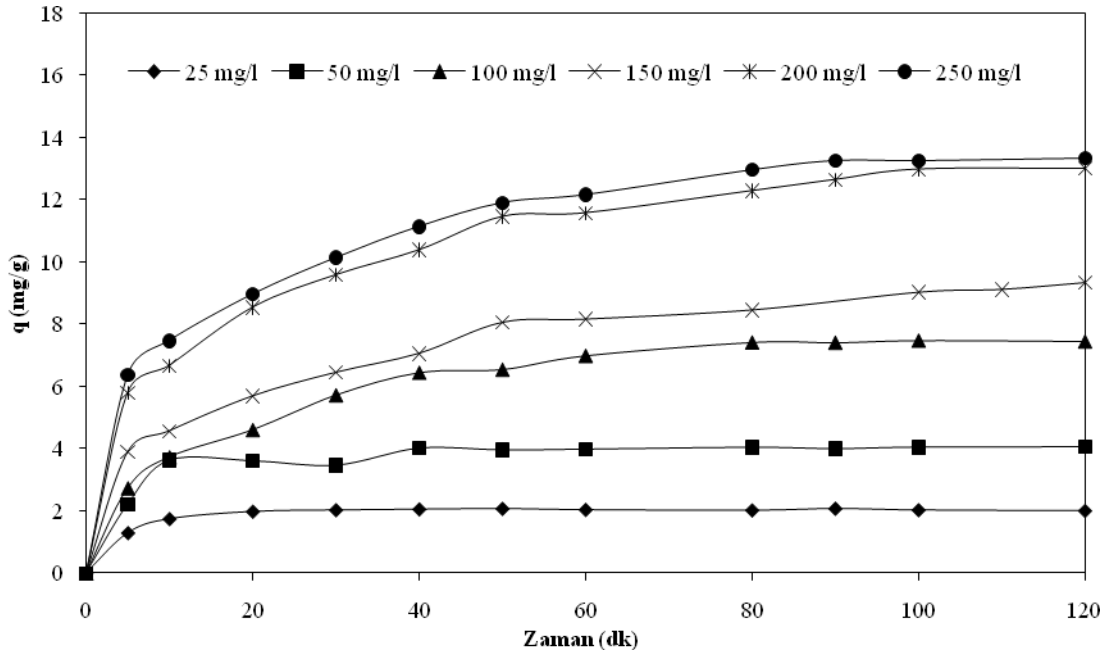
Şekil 8.6’da zeolit dozunun kurşunun adsorpsiyonu üzerine etkisi gösterilmiştir. 120 dakika boyunca 0,1 ile 2 gr arasındaki miktarlarda zeolit 100 ml’lik giriş konsantrasyonu 100 mg/l olan sentetik kurşun çözeltisi ile çalkalanmıştır. Kurşun gideriminin zeolit miktarıyla arttığı ve 1,2 gr zeolit miktarında giderimin sabitlendiği gözlenmiştir. Yaklaşık verim % 95’te dengeye ulaşmıştır. Bu sebeple deneyler sırasında zeolit miktarı 1,2 gr olarak alınmıştır.



Şekil 8.6 Zeolit miktarının kurşunun adsorpsiyonu üzerine etkisi  
(T:298 K; Temas Süresi:120 dk; C<sub>0</sub>:100 mg/l; pH:4,0)

### 8.2.2 Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunun ve Zamanın Etkisi

Başlangıç kurşun konsantrasyonunun ve zamanın adsorpsiyona etkisi Şekil 8.7’de verilmiştir. Adsorplama kapasitesi temas süresiyle birlikte 60 dakikaya kadar hızla artış göstermiş, 60. dakikadan sonra yavaşlayan adsorpsiyon kapasitesi 90 dk’da dengeye ulaşmıştır. Adsorplanma kapasitesi 200 mg/l için 12,64 mg/gr, 100mg/l için 7,42 mg/gr ve 50 mg/l için 3,98 mg/gr olarak hesaplanmıştır. Kurşun konsantrasyonundaki artış zamana paralel olarak adsorplama kapasitesinin de artmasına sebep olmuştur. Bektaş ve arkadaşlarının 2004 yılında zeolitle yaptıkları çalışmada kurşun gideriminin 120 dakika sonunda dengeye ulaştığını söylemişlerdir.



Şekil 8.7 Kurşun konsantrasyonu ve temas süresinin adsorpsiyona etkisi

(Zeolit miktarı:1,2gr; T:25 °C; pH:4,0)

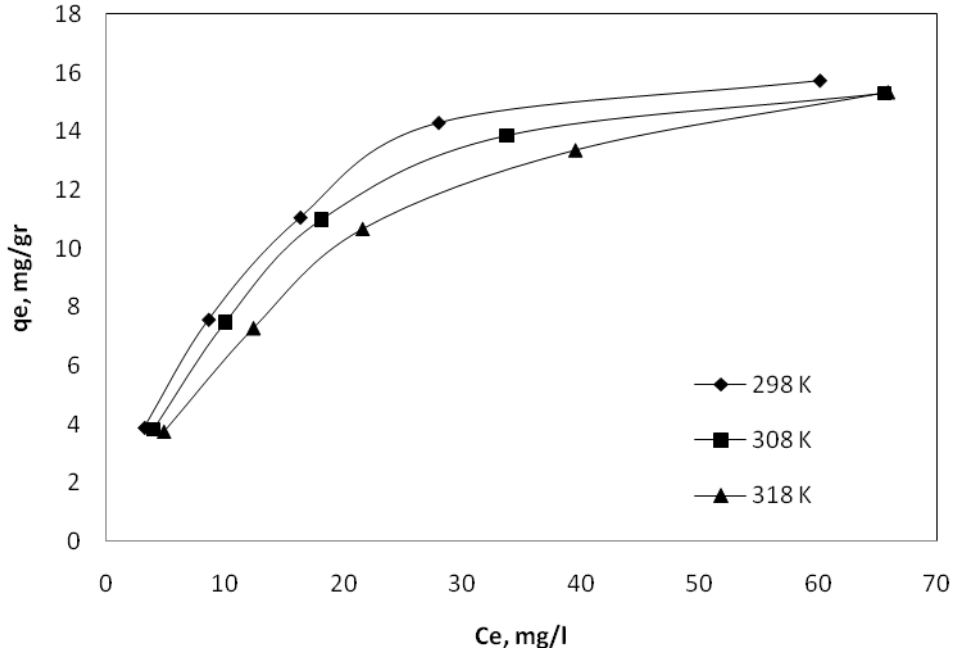
Trgo ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada ise bütün giriş konsantrasyonları için dengeye ulaşma süresi 20 dakika sürmüştür.

### 8.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Zeolitle  $Pb^{2+}$  nin adsorplanma prosesine sıcaklığın etkisi 25, 35 ve 45 °C’de incelenerek Şekil 8.8’de verilmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine negatif etkisi olduğu görülmektedir.

Pala’nın 2006 yılında doğal zeolit ile kurşun giderimi çalışmasında değişen sıcaklık

değerlerinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda en iyi verimin 30 °C’de olduğu saptanmış ve artan sıcaklıklarla verimin düştüğü söylenmiştir.



Şekil 8.8 Zeolit ile kurşun adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

#### 8.2.4 İzoterm Hesapları

Kurşunun zeolit ile adsorpsiyonu için yapılan deneyler sonucunda bulunan denge değerleri kullanılarak Freundlich, Langmuir, Temkin ve Sips izotermi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.3’te görüldüğü gibi, bu izotermi için bulunan  $R^2$  (korelasyon katsayısı) değerleri karşılaştırıldığında Langmuir hesaplarıyla elde edilen korelasyon katsayılarının daha uygun olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada kurşunun farklı sıcaklıklarda zeolitle adsorpsiyonu Çizelge 8.3’te verilen iki ve üç parametrelili izoterm modelleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8.3 Zeolit ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm değerleri

|                            | İzoterm Modelleri | İzoterm Denklemleri                                            | İzoterm Parametreleri | Sıcaklık (K) |        |        |
|----------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------|--------|--------|
|                            |                   |                                                                |                       | 298          | 308    | 318    |
| İki Parametrelili Modeller | Langmuir          | $q_e = \frac{Q_{\max} \cdot a_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e}$ | $Q_{\max}$            | 19,62        | 19,21  | 20,34  |
|                            |                   |                                                                | $a_L$                 | 0,0776       | 0,068  | 0,0479 |
|                            |                   |                                                                | $R_L$                 | 0,017        | 0,128  | 0,1728 |
|                            |                   |                                                                | $R^2$                 | 0,9887       | 0,9919 | 0,9976 |
|                            | Freundlich        | $q_e = k_F \cdot C_e^{1/n}$                                    | $k_F$                 | 3,345        | 3,049  | 2,34   |
|                            |                   |                                                                | $1/n$                 | 0,396        | 0,40   | 0,46   |
|                            |                   |                                                                | $R^2$                 | 0,9251       | 0,9241 | 0,9624 |
|                            | Temkin            | $q_e = \frac{R \cdot T \cdot \ln(a_T \cdot C_e)}{b_T}$         | $b_T$                 | 0,5793       | 0,5752 | 0,5442 |
|                            |                   |                                                                | $a_T$                 | 0,7689       | 0,6238 | 0,4539 |
|                            |                   |                                                                | $R^2$                 | 0,9781       | 0,983  | 0,9942 |
| Üç Parametrelili Model     | Sips              | $q_e = \frac{k_s \cdot C_e^{b_s}}{1 + a_s \cdot C_e^{b_s}}$    | $k_s$                 | 1,246        | 0,8181 | 0,8046 |
|                            |                   |                                                                | $b_s$                 | 1,109        | 1,237  | 1,092  |
|                            |                   |                                                                | $a_s$                 | 0,0671       | 0,0473 | 0,042  |
|                            |                   |                                                                | $R^2$                 | 0,99         | 0,9976 | 0,9983 |

Kurşunun zeolitle adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich, Langmuir, Temkin ve Sips izoterm modelleri ile karşılaştırılması Şekil 8.9 (a), (b), (c), (d)'de verilmiştir.

Langmuir modeli için en iyi korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,9976 olarak 318 K sıcaklıkta elde edilmiştir.

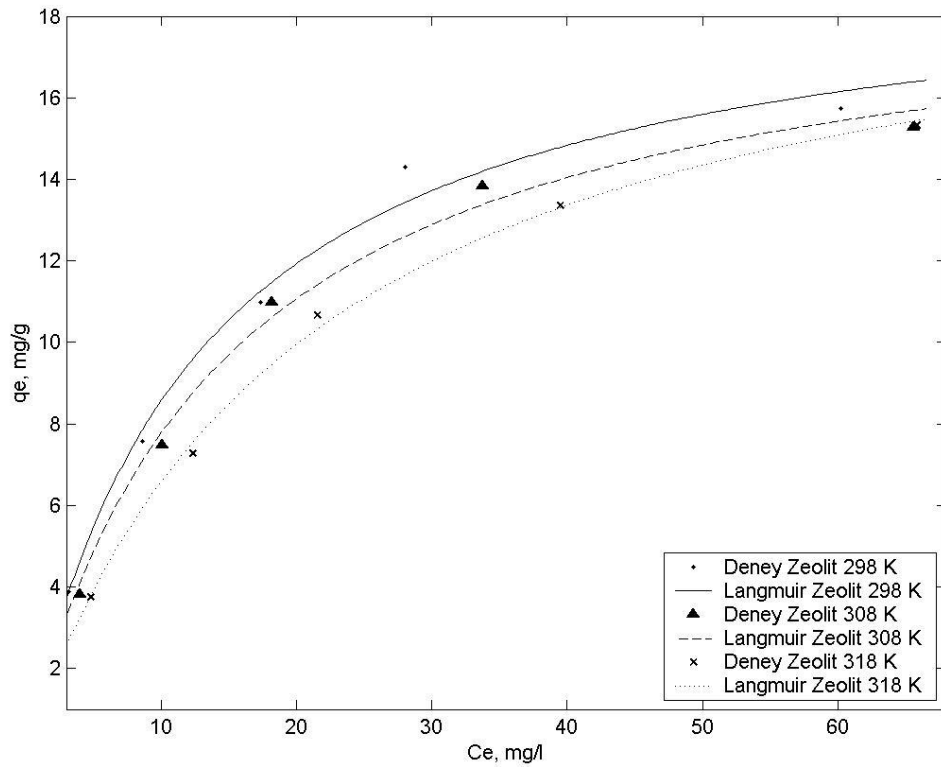
298, 308, 318 K için  $R_L$  değerleri sırasıyla 0,017, 0,128, 0,1728 olarak bulunmuştur.

Langmuir izoterm modeli için hesaplanan  $R_L$  değerleri 0-1 değerleri arasında yer almakta ve elverişli adsorpsiyona işaret etmektedir (Oğuz, 2005).

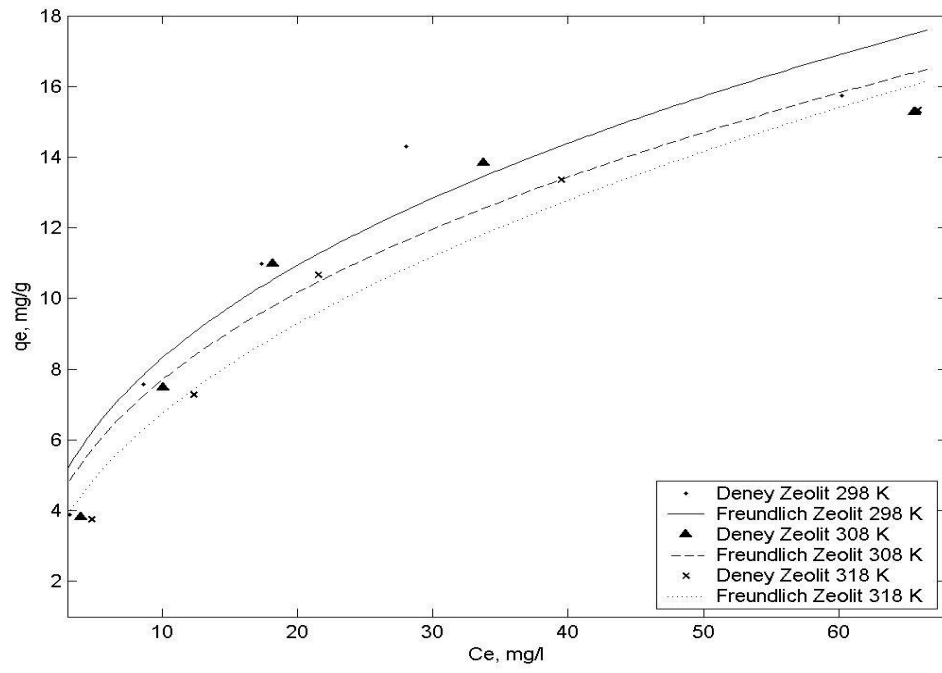
$a_L$  (l/gr) adsorbant yüzeyinde bulunan aktif alanların birbirlerine yakınlıklarını ifade eden Langmuir izotermi sabiti olup, yüksek  $a_L$  değeri adsorpsiyon enerjisinin daha iyi olduğunu gösterir (Han vd., 2005). Hesaplamalar sonunda en iyi  $a_L$  değeri 298 K sıcaklıkta elde edilmiştir. Zeolitin kurşunu adsorplama kapasitesinin en iyi bu sıcaklıkta olduğu söylenebilir.

Freundlich izotermi adsorbant yüzeyinin heterojenliğinin, yüzeyde yer alan aktif alanların dağılımı ve enerjilerinin göstergesidir (Reddad vd., 2002).  $1/n$  değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur. Hesaplamalar sonucunda  $1/n$  değeri 0,39-0,45 arasında bulunmuştur. Bu değerlerin sıfır ile bir aralığında olması zeolitin avantajlı bir adsorbant olduğunu göstermektedir (Sarkar vd., 2007).

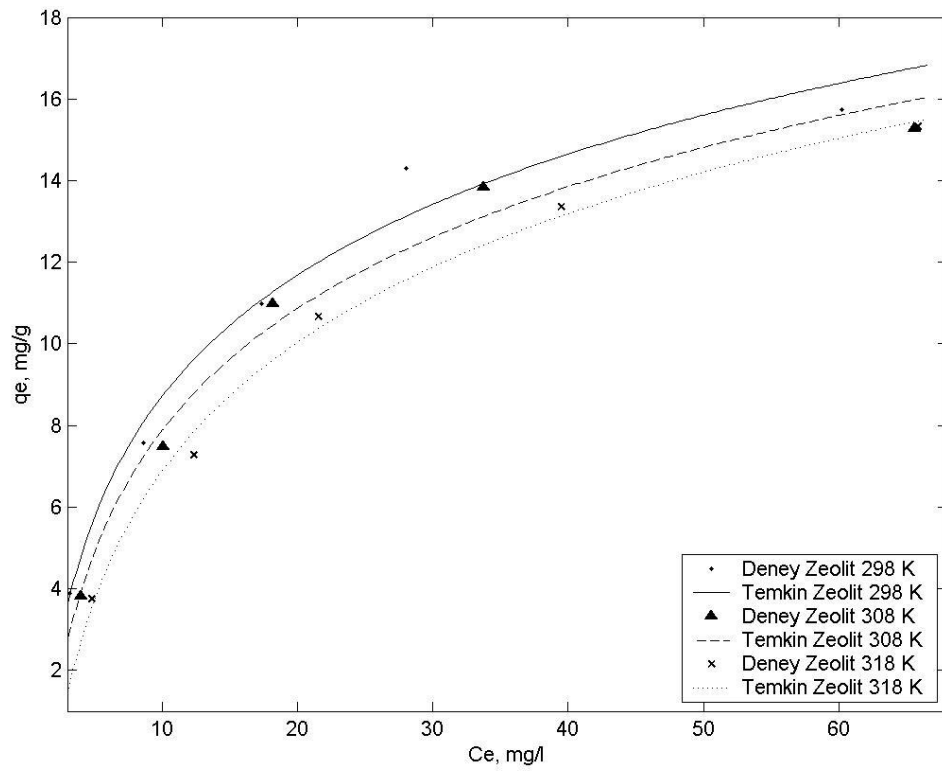
298, 308 ve 318 K'de elde edilen  $k_F$  değerleri sırasıyla 3,345, 3,049, 2,34 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin yüksek olması kurşunun zeolit ile adsorpsiyonunun verimli olduğunu göstermektedir.



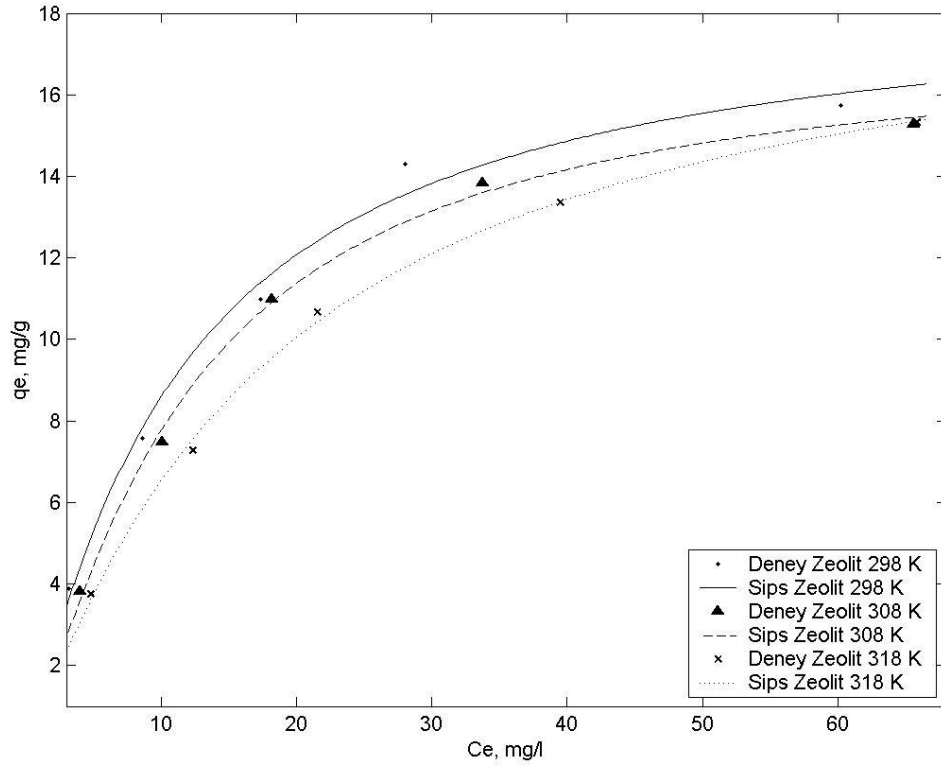
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 8.9 (a) Langmuir İzotermi (b) Freundlich İzotermi (c) Temkin İzotermi (d) Sips İzotermi

Temkin izoterm modellemesinde sorpsiyon potansiyeli olan  $a_T$  sıcaklık artıkcı azalmaktadır. Maksimum  $a_T$  değeri 298 K için 0,7689 l/gr olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon ısısını ifade eden  $b_T$  sabiti için en iyi sonuç 298 K sıcaklığı için elde edilmiştir.

Sips izoterm modelinin korelasyon katsayısı her sıcaklık için % 99 civarında olup uygun bir model olduğu söylenebilir.

Deneysel sonuçlara dayanarak kurşunun zeolit ile adsorpsiyonu için en uygun izoterm modellerin Langmuir  $\geq$  Sips > Temkin > Freundlich şeklinde sıralanabileceği belirlenmiştir.  $Pb^{2+}$ 'nin zeolit ile adsorpsiyonunda en uygun izoterm modeli olarak Langmuir ve Sips izotermi görülmektedir. Hesaplamalar sırasında uygunluğundan dolayı Langmuir izotermi sabiti kullanılmıştır.

### 8.2.5 Termodinamik Hesaplar

Kurşunun zeolit ile adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli sonuçları diğer izotermilere göre daha uygun olduğundan termodinamik hesapları yapılırken  $k_L$  değerleri kullanılmıştır.  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  parametreleri  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln(k_L)$  ile çizilen doğrunun kesim ve eğim noktasından

hesaplanmıştır (Şekil 8.10).

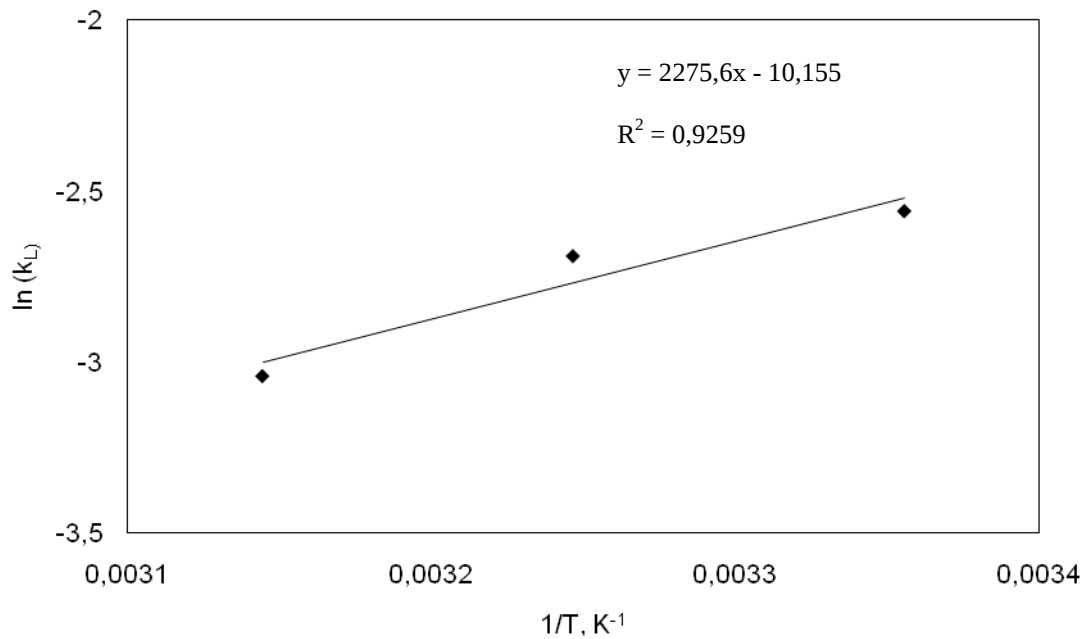
Çizelge 8.4'te verildiği gibi  $\Delta H$  -18,9196 bulunmuştur. Bu değerini negatif çıkması kurşunun kullanılan zeolit ile adsorpsiyonun egzotermik olduğunu göstermektedir.

Ateş'in 2006 yılında doğal zeolit ve değişik metaller kullanarak yaptığı çalışmada, her bir metal için sıcaklığın etkisi incelendiğinde Cu ve Ni için adsorpsiyonun endotermik (sıcaklık alan); Pb, Zn, Cr için ise adsorpsiyonun ekzotermik (sıcaklık veren) olduğunu göstermiştir.

Çizelge 8.4 Kurşunun zeolit ile adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik değerler

| $\Delta G$ (kJ/mol) |          |         | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta S$ (kJ/K.mol) |
|---------------------|----------|---------|---------------------|-----------------------|
| 25 °C               | 35 °C    | 45 °C   |                     |                       |
| 6,333778            | 6,883075 | 8,03537 | -18,9196            | -0,08443              |

Çalışılan bütün sıcaklıklarda  $\Delta G$  değerlerinin pozitif çıkması, kurşunun adsorpsiyonu sırasında dışarıdan enerji gereksinimi olduğunu göstermektedir.  $\Delta S$  değerinin düşük olması kurşun ve zeolit arasındaki adsorpsiyon ilişkisinin çok fazla stabil olduğunu göstermektedir (Gupta vd., 2006).



Şekil 8.10 Denge konsantrasyonundaki  $\ln k_L - 1/T$  grafiği (Langmuir izotermi,  $k_L$ )

## 9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemizin zengin zeolit yataklarına sahip olması, demir çelik endüstrisinin bir atığı olarak oluşan curufun uygun maliyetli ve kullanılabilirliği, adsorpsiyon yönteminin ucuz ve kolay uygulanabilir olması sebebiyle bu çalışma kapsamında atıksudan kurşun giderimi için zeolit ve curufun kullanımı araştırılmıştır.

Kurşun adsorpsiyonuna adsorbant dozajı, giriş adsorbat konsantrasyonu, ortamın sıcaklık, temas süresi etkileri kesikli sistem deneyleri yapılarak araştırılmıştır. Elde edilen denge verileri adsorpsiyon prosesinin açıklanmasında kullanılan Langmuir, Freundlich, Temkin ve Sips izoterm modelleri verilmiş ayrıca termodinamik hesaplar yapılmıştır. Deneyler sonucunda bulunan veriler aşağıda sıralanmıştır.

Optimum adsorbant miktarının belirlenmesi için curuf dozajı 0,1 ile 1,8 gr arasında alınmış ve 120 dk boyunca çalkalanmıştır. 120 dakika sonunda 0,6 gr curuf için en iyi giderim verimi bulunmuş ve daha yüksek adsorbant miktarlarında verimin sabitlendiği gözlenmiştir.

Curufu kurşunun adsorpsiyonunda zamanın etkisi incelendiğinde ilk 30 dakika hızlı bir artış gözlenmiş 60. dakikadan sonra adsorpsiyonun dengeye ulaştığı belirlenmiştir.

Curufun kurşunu adsorplama kapasitesi ( $q_e$ ) giriş kurşun konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi; 10, 25, 50, 100 mg/l için sırasıyla 0,59, 1,47, 2,42, 5,25 mg/gr olarak belirlenmiştir.

Sıcaklığın artması ile kurşunun curuf yüzeyinde adsorplanma kapasitesinin arttığı bulunmuştur.

Curufu kurşunun adsorpsiyonu 298, 308, 318 K sıcaklıklarında Langmuir, Freundlich, Temkin ve Sips izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde en uygun izoterm modelinin Sips izotermi ( $R^2 \sim 1$ ) olduğu gözlenmiştir. Langmuir modelinde tüm sıcaklıklar için hesaplanan  $R_L$  değerleri de 0-1 değerleri arasında belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara dayanarak kurşunun curuf ile adsorpsiyonu için korelasyon katsayılarına bakıldığında en uygun izoterm modelleri Sips > Langmuir > Freundlich > Temkin şeklinde sıralabilir.

Yapılan termodinamik hesaplamalarda  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  değerleri bulunarak tablo halinde verilmiştir.  $\Delta H$  değeri pozitif değerde olup kurşunun curufu adsorpsiyonunun endotermik bir proses olduğunu göstermiştir.  $\Delta G$  değerlerinin çalışılan bütün sıcaklıklar için pozitif çıkması

$Pb^{2+}$  adsorpsiyonunun dışarıdan enerji gereksinimi ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Zeolitle kurşun adsorpsiyonun incelenmesi için yapılan çalışmalarda ilk olarak 0,1 ile 2 gr arasındaki miktarlarda zeolit 120 dakika boyunca çalkalanmıştır. Kurşun gideriminin 1,2 gr zeolit miktarında giderimin sabitlendiği gözlenmiştir.

Kurşunun zeolitle adsorplanma kapasitesi temas süresiyle birlikte 60 dakikaya kadar hızla artış göstermiş, 60. dakikadan sonra yavaşlayan adsorpsiyon kapasitesi 90 dk'da dengeye ulaşmıştır.

Zeolitin kurşunu adsorplama kapasitesi ( $q_e$ ) giriş kurşun konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi; 25, 50, 100, 150, 200, 250 mg/l için sırasıyla 2,05, 3,98, 7,42, 8,71, 12,64, 13,25 mg/gr olarak belirlenmiştir.

Zeolitle adsorpsiyon için izoterm hesapları yapılmış ve sonuçlar incelendiğinde en uygun izoterm modelinin Langmuir izotermi (318 K için  $R^2 : 0,9976$ ) olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modeli için hesaplanan  $R_L$  değerleri 0-1 değerleri arasında yer almakta ve elverişli adsorpsiyona işaret etmektedir. Freundlich hesaplamalarında bulunan  $1/n$  değeri 0,39-0,45 arasında bulunmuştur ve sifıra yakınlığı yüzeyin heterojenliğini vermiştir.

Deneysel sonuçlara dayanarak kurşunun zeolit ile adsorpsiyonu için en uygun izoterm modellerin Langmuir  $\geq$  Sips  $>$  Temkin  $>$  Freundlich şeklinde sıralanabileceği belirlenmiştir.

Zeolitle kurşun adsorpsiyonu için yapılan termodinamik hesaplarda  $\Delta H$  değeri negatif değerde olup kurşunun zeolitle adsorpsiyonunun egzotermik bir proses olduğunu göstermiştir.  $\Delta S$  değerinin düşük olması kurşun ve zeolit arasındaki adsorpsiyon ilişkisinin çok fazla stabil olduğunu göstermiştir.

Elde edilen sonuçlar her iki adsorbantında kurşun giderme potansiyellerinin olduğunu göstermektedir. İki adsorbant içinde ucuz ve temin edilebilir olmaları kurşun adsorpsiyonunda kolaylıkla kullanılabileceklerini göstermektedir. Curufun kurşu gideriminde zeolite oranla daha az verime sahip olduğu tespit edilmiştir. İleri ki çalışmalarda curuf modifiye edilerek giderim verimleri incelenebilir. Bu araştırmalara ek olarak; pH ve kinetik hesaplamalarda uygulanabilir, farklı adsorbantlarla kurşunun giderimi incelenebilir.

Yapılan çalışmada bir atık olarak demir çelik prosesi sonunda çıkan curuf yararlı bir amaç için kullanılmıştır. Curufun kullanımı diğer kirleticiler içinde araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- Alataş, T., Somunkıran, E.T., Ahmedzade, P., (2006), “Ereğli Demir Çelik Fabrikası Curufunun Asfalt Betonunda Agregası Olarak Kullanılması”, Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Der. Science and Eng. J. of Fırat Univ., 18 (2), 225-234, 2006 18 (2), 225-234.
- Aman, T., Kazi, A. A., Sabri, M. U., Banoa, Q., (2008), “Potato Peels as Solid Waste for the Removal of Heavy Metal Copper(II) from Waste Water/Industrial Effluent”, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 63, 116–121.
- Ateş, A., (2006), “Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi.
- Avrupa Demir Çelik Endüstrileri Konfederasyonu(EUROFER).
- Bahadır, T., (2005), “Endüstriyel Atıksulardan Biyosorpsiyonla Kurşun Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bektaş, N., Ağım, B. A., Kara, S., (2004), “Kinetic and Equilibrium Studies in Removing Lead İons from Aqueous Solutions by Natural Sepiolite”, Journal of Hazardous Materials, B112, 115-122.
- Bektaş, N., Kara S., (2004), “Removal of Lead from Aqueous Solutions by Natural Clinoptilolite: Equilibrium and kinetic Studies”, Separation and Purification Technology, 39 189–200.
- Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Celik, M.S., (2005), “Modification of Organo-Zeolite Surface for the Removal of Reactive Azo Dyes in Fixed-Bed Reactors”, Water Research, 39, 487–493.
- Bereket, G., Aroğuz, A. Z., Özel, M. Z., (1997), “Removal of Pb( II ) , Cd( II ) , Cu( II ) , and Zn( II ) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite”, Journal of Colloid and InterfaceScience, 187, 338–343.
- Bradl, H. B., (2004), “Adsorption of Heavy Metal İons on Soils and Soils Constituents”, Journal of Colloid and Interface Science, 277 1–18.
- Brigatti, M.F., Lugli, C., Poppi, L., (2000), “Kinetics of Heavy Metal Removal and Recovery in Sepiolite”, Applied Clay Science, 16, 45–57.
- Calvo, B., Canoiraa, L., Moranteb, F., Martínez-Bediaa, J. M., Vinagrea, C., (2009), “Continuous Elimination of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> from Acidic Waters by Ionic Exchange on Natural Zeolites”, Journal of Hazardous Materials, V.166, 2-3, 619-627.
- Carvalho, W. A., Vignado, C., Fontana, J., (2008), “Ni(II) Removal from Aqueous Effluents by Silylated Clays”, Journal of Hazardous Materials, 153, 1240-1247.
- Chon, H. ve Woo, (1996), “Recent Advances And New Horizons İn Zeolite, Science and

Technology”, Elsevier Science.

Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Rastovean-Mioe, A., (2001), “Batch  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  Removal by Electric Furnace Slag”, Wat. Res., Vol. 35, No. 14, pp. 3436–3440.

Demirbaş, Ö., Karadağ, A., Alkan, M., Doğan, M., (2008), “Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions by Hazelnut Shell”, Journal of Hazardous Materials, 153, 677–684.

Dimitrova, S. V., Mehandgiev, D. R., (1998), “Lead Removal from Aqueous Solutions by Granulated Blast-Furnace Slag”, Wat. Res., Vol. 32, No. 11, pp. 3289-3292.

Dimitrova, S.V., (2002), “Use of Granular Slag Columns for Lead Removal”, Water Research, 36 4001–4008.

Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cesitli, H., (2005), “Thermodynamics of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  Adsorption onto Natural Bentonite from Aqueous Solutions”, Journal of Colloid and Interface Science, 286, 43-52.

Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cetisli, H., (2005), “Thermodynamics of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  Adsorption onto Natural Bentonite from Aqueous Solutions”, Journal of Colloid and Interface Science, 286, 43–52.

DPT, (1996), “Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu”, Cilt 1, DPT Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yayın No: DPT:2421-ÖİK:480.

DPT, (2001), “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri.

Dursun, S., Pala, A., (2007), “Lead Pollution Removal from Water Using a Natural Zeolite”, J. Int. Environ. Appl. & Sci., 2(1&2):11-19.

Erdem, M., Özverdi, A., “Lead Adsorption from Aqueous Solution onto Siderite”, (2005), Separation and Purification Technology, 42, 259-264.

Ertem, M.E. ve Gürgen, S., (2006), “Energy Balance Analysis Erdemir Blast Furnance Number One” Applied Thermal Engineering, 26, 1139-1148.

Gezen, Ş.Ş., Balcı, F., Eren, M. ve Orhan, F., (2004), “Yumurta Tavuğu Yemlerine Klinoptilolit Katkısının Yumurta Verimi ve Kalitesine Etkisi”, Uludağ Univ. J. Fac. Vet. Med., 23(1-2-3):1-8.

Giergiczny, Z., Krol, A., (2008), “Immobilization of Heavy Metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the Mineral Additions Containing Concrete Composites”, Journal of Hazardous Materials, 160, 247-255.

Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G., (2006), “Adsorption of Ni(II) on Clays”, Journal of Colloid and Interface Science, 295, 21-32.

Gupta, V.K., Mittal, A., Krishnan, L., Gajbe, V., (2004), "Adsorption Kinetics and Column Operations For The Removal and Recovery of Malachite Green From Wastewater Using Bottom Ash", *Separation and Purification Technology*, 40, 87–96.

Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, İ., (2007), "Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362–371.

Han, R., Zhang, J., Zou, W., Shi, J., Liu, H., (2005), "Equilibrium Biosorption Isotherm for Lead Ion on Chaff", *Journal of Hazardous Materials*, B125, 266–271.

Han, R., Zhang, J., Zou, W., Shi, J., Liu, H., (2005), "Equilibrium Biosorption Isotherm for Lead Ion on Chaff", *Journal of Hazardous Materials*, B125 266–271.

Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D. ve Grigoropoulou, H. P., (2003), "Ion Exchange of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , and  $Cr^{3+}$  on Natural Clinoptilolite: Selectivity Determination and Influence of Acidity on Metal Uptake", *Journal of Colloid and Interface Science*, 261 49-54.

Inglezakis, V. J., Stylianou, M. A., Gkantzou, D., Loizidou, M. D., (2007), "Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions by Using Clinoptilolite and Bentonite as Adsorbents", *Desalination*, 210, 248-256.

Inglezakis, V.J., (2002), "Equilibrium and Kinetic Ion Exchange Studies of  $Pb^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  and  $Cu^{+2}$  on Natural Clinoptilolite", *Water Research*, 36, 2784-2792.

İ., Yüksel, T., Bilir, Ö., Özkan, (2007), "Durability of Concrete Incorporating Non-gGround Blast Furnace Slag and Bottom Ash as Fine Aggregate", *Building and Enviroment*.

Kang, H. J., An, K. G, Kim, D. S., (2004), "Utilization of Steel Slag as an Adsorbent of Ionic Lead in Wastewater", *Journal of Environmental Science and Health, Part A- Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Vol. A39, Nos. 11–12, pp. 3015–3028.

Kaoser, S., Barrington, S., Elektorowicz, M., Wang, L., (2005), "Effect of Pb and Cd on Cu Adsorption by Sand– Bentonite Liners", *Can. J. Civ. Eng.*, 32: 241–249.

Karadag, D., Akgul, E., Tok, S., Erturk, F., Kaya, M. A., Turan, M., (2007), "Basic and Reactive Dye Removal Using Natural and Modified Zeolites", *J. Chem. Eng. Data*, 52, 2436-2441.

Karadag, D., Tok, S., Akgul, E., Ulucan, K., Evden, H., Kaya, M.A., (2006), "Combining Adsorption and Coagulation for the Treatment of Azo and Anthraquinone Dyes from Aqueous Solution", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3969-3973.

Karadağ, D., Tok, S., Akgül, E., Turan, M., Öztürk, M., Demir, A., (2007), "Ammonium Removal from Sanitary Landfill Leachate Using Natural Gördes Clinoptilolite", *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2):60-6.

Kosobucki, P., Kruk, M., Buszewski, B., (2008), "Immobilization of Selected Heavy Metals in Sewage Sludge by Natural Zeolites", *Bioresource Technology*, 99 5972–5976.

Li, K., Wang, X., (2009), “Adsorptive Removal of Pb(II) by Activated Carbon Prepared from *Spartina Alterniflora*: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics”, *Bioresource Technology*, in pres.

Li, K., Wang, X., “Adsorptive Removal of Pb(II) by Activated Carbon Prepared from *Spartina Alterniflora*: Equilibrium Kinetics and Thermodynamics”, (2009), *Biosource Technology*, In pres.

Li, Q., Yue, Q. A., Su, Y., Gao, B., Li, J., (2009) , “Two-Step Kinetic Study on the Adsorption and Desorption of Reactive Dyes at Cationic Polymer/Bentonite”, *Journal of Hazardous Materials*, 165 , 1170–1178.

Lin, J. X., Zhana, S. L., Fanga, M. H., Qiana, X. Q., Yang, H., (2008), “Adsorption of Basic Dye from Aqueous Solution onto Fly Ash”, *Journal of Environmental Management*, 87, 193-200.

Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., Mishra, I. M., (2005), “Adsorptive Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon-Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 264, 17–28.

Martin, M. I., Lopez, F. A., Perez, C., Lopez-Delgado, A., Alguacil, F. J., (2005), “Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions with By-Products of the Steelmaking Industry”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80, 1223-1229(7).

Mishra, P. C., Patel, R. K., (2009), “Removal of Lead and Zinc Ions from Water by Low Cost Adsorbents”, *Journal of Hazardous Materials*, S0304-3894, 00230-1.

Mumpton, F.A. ve Fishman, P.H., (1977), “The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Aquaculture”, *J.Anim. Sci.*, 45:1188-1203.

Naseem, R., Tahir, S. S., (2001), “Removal of Pb(II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite As an Adsorbent”, *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 16, pp. 3982–3986.

Nehrenheim, E., Gustafsson, J.P., (2008), “Kinetic Sorption Modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr Ions to Pine Bark and Blast Furnace Slag by Using Batch Experiments”, *Bioresource Technology*, 99 1571–1577.

Oguz, E., (2005), “Adsorption Characteristics and the Kinetics of the Cr(VI) on the *Thuja Orientalis*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 252, 121–128.

Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S., (2006), “Adsorption of Acid Blue 193 From Aqueous Solutions Onto DEDMA-Sepiolite”, *J.of Hazardous Materials*, volume 129, Issue 1-3, 244-252.

Pala A., (2006), “Doğal Zeolitlerin Atıksuda Kurşun Gideriminde Kullanılması”, *Yüksek Lisans Tezi*, Konya.

Reddad, Z., G erente, C., Andres, Y., Le Cloire, P., (2002), “Adsorption of Several Metal Ions

onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies”, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2067-2073.

Sarkar, M., Sarkar, A.R., Goswami, J.L., (2007), “Mathematical Modeling for the Evaluation of Zinc Removal Efficiency on Clay Sorbent”, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 666–674.

Saygideger, S., Gulnaz, O., Istifli, E. S., Yucel, N., (2005), “Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) Ions by *Lemna minor* L.: Effect of Physicochemical Environment”, *Journal of Hazardous Materials*, 126, 96-104.

Shahwan, T., Zünbül, B., Eroğlu, A.E., Yılmaz, S., (2005), “Effect of Magnesium Carbonate on the Uptake of Aqueous Zinc and Lead Ions by Natural Kaolinite and Clinoptilolite”, *Applied Clay Science*, 30, 209-218.

Sprynskyy, M., (2009), “Solid–Liquid–Solid Extraction of Heavy Metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in Aqueous Systems of Zeolite–Sewage Sludge”, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1377–1383.

Stylianou, M. A., Hadjiconstantinou, M.P., Inglezakis, V. J., Moustakas, K. G., Loizidou, M. D., (2007), “Use of Natural Clinoptilolite for the Removal of Lead, Copper and Zinc in Fixed Bed Column”, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 575-581.

“Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”, (2004), *Resmi Gazete*, 25687.

Sudrajat, H., Bang, N. D., Trung, P. X., (2008), “Removal of Cd(II) from Aqueous Solution by *Bruguiera Sexangula* Poir Tannin-Based Adsorbent”, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, Volume 3, number 2: 91-100.

Szekely, J., (1996), “Steelmaking and Industrial Ecology Is Steel a Green Material?”, *ISI International*, Vol. 36 (1996), No. 1, pp. 121 -132.

Şahan, A., (2007), “Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Şölener, M., Tunalı, S., Özcan, A. S., Özcan, A., Gedikbey, T., (2008), “Adsorption Characteristics of Lead(II) Ions onto the Clay/Poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) Composite from Aqueous Solutions”, *Desalination*, 223, 308–322.

Terdkiatburana, T., Wang, S., Tade, M.O., (2009), “Adsorption of Heavy Metal Ions by Natural and Synthesised Zeolites for Wastewater Treatment”, *International Journal of Environment and Waste Management*, Vol. 3, No 3-4, 327-335.

Trgo, M., Peric, J., Vukojevic Medvidovic, N., (2006), “A Comparative Study of Ion Exchange Kinetics in Zinc/Lead—Modified Zeolite Clinoptilolite Systems”, *Journal of Hazardous Materials*, B136 938–945.

Turan, M., Mart, U., Yüksel, B., Çelik, M. S., (2005), “Lead Removal in Fixed-Bed Columns

by Zeolite and Sepiolite”, *Chemosphere*, 60, 1487–1492.

Ulupınar, E., (2007), “Kurşunun Toprakta Adsorpsiyon Mekanizmasının Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak.

Uluslararası Demir ve Çelik Enstitüsü, [www.immib.org.tr/](http://www.immib.org.tr/).

Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M., (2006), “Biosorption of Nickel(II) İons onto *Sargassum Wightii*: Application of Two-Parameter and Three-Parameter Isotherm Models”, *Journal of Hazardous Materials*, B133, 304–308.

Wang, S., Terdkiatburana, T., Tade, M. O., (2008), “Adsorption of Cu(II), Pb(II) and Humic Acid on Natural Zeolite Tuff in Single and Binary Systems”, *Seperation and Purification Technology*, 62 64-70.

Weber, J.W., (1972), “Physicochemical Processes for Water Quality Control” , John Wiley & Sons, Inc. New York.

Weng, C. H., Pan, Y. F., (2006), “Adsorption Characteristics of Methylene Blue from Aqueous Solution by Sludge Ash”, *Colloids Surf.*, 274 (1-3), 154.

Weng, C. H., Tsai, C. Z., Chua, S., Sharma, Y. C., (2007), “Adsorption Characteristics of Copper(II) onto Spent Activated Clay”, *Separation and Purification Technology*, 54, 187–197.

Yücel, H., (1987), “Zeolitler ve Uygulama Alanları”, 3.Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 391-402.

Zhu, C. S., Wang, L. P., Chen, W., (2009), “ Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by Agricultural By-Product: Peanut Hull”, *Journal of Hazardous Materials*, 0304-38940, 0284-2.

Zhu, S., Hou, H., Xue, Y., (2008), “Kinetic and Isothermal Studies of Lead İon Adsorption onto Bentonite”, *Applied Clay Science*, 40 171-178.

**ÖZGEÇMİŞ**

|               |               |                                                                                |
|---------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Doğum Tarihi  | 01.10.1982    |                                                                                |
| Doğum Yeri    | Keşap/Giresun |                                                                                |
| Lise          | 1997-2000     | Giresun Süper Lisesi                                                           |
| Lisans        | 2001-2006     | Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fak.<br>Çevre Mühendisliği Bölümü            |
| Yüksek Lisans | 2006-2009     | Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü<br>Çevre Müh. Anabilim Dalı |