

## Atık Sulardaki Nikel İyonlarının Sepiyolit ile Uzaklaştırılması

H. Yüzer & M. Kara

TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, MKTAE, Gebze, Kocaeli, Türkiye

M.S. Çelik

Maden Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

**ÖZET:** Endüstriyel atık suların veya içme sularından seçimli veya seçimsiz olarak ağır metallerin tutulması için kimyasal çöktürme, membranlı süzme, iyon değiştirme ve adsorpsiyon sıkça uygulanmasına rağmen, her birinin eksik tarafları vardır. Adsorpsiyon uygulamalarındaki ucuz sorbent arayışı, sepiyolit mineralinin ağır metal iyonlarının tutabilme özelliğinin araştırılmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada, atık sulardaki  $Ni^{2+}$  iyonunun kahverengi sepiyolit ile yapılan adsorpsiyon mekanizması belirlenmiştir. Bu amaçla, değişik koşullarda kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış olup, optimum proses parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler bilinen adsorpsiyon modellerine uyarlanmıştır. Uyarlama sonucu hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi ( $AG_{ads}$ ) ve yanıl etkileşim katsayısı ( $a$ ) değerlerinden adsorpsiyonun Uyarlanmış Frumkin modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Tüm modellere göre bulunan  $AG_{ads}$ 'nin negatif çıkması ise, sepiyolit yüzeyine  $Ni^{2+}$  adsorpsiyonunun bir fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Fiziksel adsorpsiyonun türünü belirlemek amacıyla sorpsiyon sistemindeki  $Mg^{2+}$  iyonlarının değişimi incelenerek, sepiyolit kristal yapısındaki oktahedral tabakalarda bulunan  $Mg^{2+}$  katyonların atık çözeltideki  $Ni^{2+}$  iyonlarıyla yer değiştirdiği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme mekanizması tarafından idare edildiği belirlenmiştir.

**ABSTRACT:** Removal of heavy metal ions from industrial wastewaters by selective and non-selective means include chemical precipitation, membrane filtration, ion exchange and adsorption. Although these are frequently utilized, each has its own shortcomings. Search for cheaper and more effective adsorbents has lead us to study the applicability of a natural clay mineral, sepiolite. In this study, the adsorption mechanism of  $Ni^{2+}$  ions from aqueous solutions by brown sepiolite has been determined. Bottle adsorption tests under different conditions have been performed in order to optimize the conditions. The results have been tested on different adsorption models and the best fitting has been found with the modified Frumkin equation. The free energy of adsorption and lateral interaction coefficients reveal that adsorption is physical in nature. The adsorption mechanism was further studied by determining the release of Mg ions from the octahedral sheet of sepiolite. Examination of the data indicate that adsorption of nickel by sepiolite is governed by the equivalent exchange of magnesium.

### 1 GİRİŞ

Endüstriyel atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması için çeşitli sorbentler kullanılmaktadır. Son zamanlarda, zeolitler (Al-Haj Ali 1997) ve killere (Auboioux 1996) paralel olarak, yapısından dolayı yüksek yüzey alanına sahip sepiyolit kullanımı da araştırılmaktadır. Sulu magnezyum silikat olan sepiyolitteki  $3.6 \times 10.6$  Å kesitli kanallar sepiyolite sorpsiyon özelliği de yermektedir. Aroğuz (1992) sepiyolit üzerine  $Pb^{2+}$  ve  $Hg^{2+}$  nin sulu çözeltilerden tutulmasını incelemiş olup, denge durumunda adsorplanan  $Pb^{2+}$  yüzdesinin  $Hg^{2+}$  ye göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Helios-Rybicka (1985)'nin çalışmasında, sepiyolit

düşük konsantrasyonlardaki ağır metalleri adsorbe etmek için belirgin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmektedir. Fakat her iki çalışmada da söz konusu ağır iyonlarının çökeltme eğilimleri izlenmediğinden dolayı gerçek adsorpsiyon değerleri ile adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinilememektedir.

Bu çalışmada, kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılarak atık sulardaki  $Ni^{2+}$  iyonunun kahverengi sepiyolitteki tutulmasının optimum proses şartlarının ve adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sisteminde,  $Ni^{2+}$  iyonlarının, pH'ya bağlı olarak hidrolize uğrayarak çökmesi, adsorpsiyon ile çökeltmenin ifadesini;

## Adsorpsiyon = Abstraksiyon - Çökeltme

şeklinde alınmış olup, adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Sonuçlar bilinen adsorpsiyon modellerine uyarlanarak, Ni<sup>2+</sup> iyonu adsorpsiyonunun Uyarlanmış Frumkin modeline uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında, modellere göre bulunan serbest adsorpsiyon enerjisi (AG<sup>0</sup><sub>is</sub>) ile sorpsiyon sistemindeki Mg<sup>2+</sup> iyonlarının değişiminden faydalanılmıştır.

## 2 DENEYSEL

### 2.1 Malzeme

Deneylerde, ortalama tane boyutu 2 µm, yoğunluğu 2.15 g/cm<sup>3</sup>, BET yüzey alanı 68 m<sup>2</sup>/g, ortalama gözenek çapı 37 Å ve ortalama porozitesi % 70 olan Eskişehir-Sivrihisar yöresinin kahverengi sepiyoliti kullanılmıştır. Ocaktan çıkartılan hammaddeye kırma, öğütme ve eleme işlemleri uygulanmıştır. Kimyasal analizi Çizelge 1'de verilmiş olan bu numunenin mineralojik yapısında, sepiyolit (Si<sub>4</sub>Mg<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>6</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>6H<sub>2</sub>O yanında dolomit (Ca,MgCO<sub>3</sub>) ve kalsit (CaCO<sub>3</sub>) de belirlenmiştir. Atık çözeltilerinin hazırlanmasında Merck'in standart Ni<sup>2+</sup> çözeltisi (NiCl<sub>2</sub> su içinde çözülerek hazırlanmış, 1.000 ± 0.002 g/l Ni<sup>2+</sup> içeriyor) kullanılmıştır.

Çizelge 1. Kahverengi sepiyolitin kimyasal analizi.

Bileşik Adı	Miktar, %	Bileşik Adı	Miktar, %
SiO <sub>2</sub>	51.93	K <sub>2</sub> O	0.34
MgO	22.51	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	CaO	7.17
TiO <sub>2</sub>	0.08	Ateşte	
Na <sub>2</sub> O	0.12	Zaiyat	15.4

### 2.2 Yöntem

Çalışmalarda kullanılan sepiyolitin kimyasal analizi-Perkin Elmer 2380 Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi, mineralojik analizi- Philips 1050/25 SW marka XRD (X-ışınları difraksiyonu), tane boyut analizi- Micromeritics Sedigraph 5000-D, yoğunluk ölçümü- Micromeritics 1320 Autopicnometer, yüzey alanı ölçümü-Micromeritics Flowsorp 11-2300, porozite tayini-Micromeritics Autopore 9220 Hg porozimetre cihazlarıyla belirlenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri için değişik konsantrasyonlarda Ni<sup>2+</sup> iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Deneyin niteliğine göre sepiyolit/Ni<sup>2+</sup> çözeltisi = 0.5 g/ 10 ml karışımı hazırlanarak ağız kapalı 60 ml'lik Sigma Laborzentrifugen 2-15 santrifüj cihazına ait şişelere konarak, Incubator Shaker Series 25 cihazıyla 20°C'ta 180 d/d'da karıştırılmıştır. Kullanılan katı/sıvı oranı,

sepiyolit/kobalt adsorpsiyon deneylerinde optimize edilmiştir (Kara 2000). Karıştırma işleminden sonra belirlenen süre (5 dak.) ve devirdeki (5000 d/d) santrifüj ile katı/sıvı ayırımı yapılmıştır. Sıvı kısmın pH'sı ölçüldükten sonra bir miktar alikot alınarak adsorbatın içindeki Ni<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> iyonlarının denge konsantrasyonları İCP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, Thermo Jarell Ash Atomscan 25) cihazında tespit edilmiştir. PH'ya bağlı olarak yapılan adsorpsiyonlarda kıvam süresi 15 dakika olarak alınmıştır. Tüm adsorpsiyon deneylerinde, sıvı fazın ilk ve son Ni<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> iyon konsantrasyonları arasındaki farktan hareket edilerek sırasıyla katı yüzeyine adsorplanan Ni<sup>2+</sup> iyonu ile açığa çıkan Mg<sup>2+</sup> iyon konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Çökelek deneylerinde ise, sepiyolitin 1/50 oranında yıkanması sonucunda elde edilen sıvı kısım kullanılarak hazırlanan 2.5x10<sup>-3</sup> M Ni<sup>2+</sup> çözeltisinin değişik pH'tardaki çökme miktarı belirlenmiştir. Bu deneylerde de katı-sıvı ayırımı Sigma Laborzentrifugen 2-15 santrifüj cihazı ile yapılmış, sıvı fazın ilk ve son Ni<sup>2+</sup> konsantrasyonları ise ICP'de ölçülmüştür.

## 3 DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

### 3.1 Adsorpsiyon deneyleri

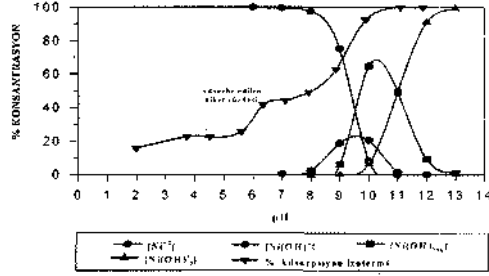
Atık çözeltilerdeki Ni<sup>2+</sup> iyonunun sistematik olarak adsorpsiyonu incelenmiş olup, deneylerde sırasıyla pH'ya bağlı olarak çökme miktarının belirlenmesi, kıvam süresinin optimizasyonu ve adsorpsiyon-abstraksiyon izotermine oluşturulması gerçekleştirilmiştir.

#### 3.1.1 pH'ya bağlı olarak çökme miktarının belirlenmesi

Ni<sup>2+</sup> iyonu ile su arasında pH'nın artmasıyla gerçekleşebilen hidroliz reaksiyonlarında kompleks bileşiklerden geçilerek nikel hidroksit (Ni(OH)<sub>2</sub>) çökmesi şenel olarak bilinmektedir (Çorapçıoğlu, 1987). Ni<sup>2+</sup> iyonunun çözeltideki konsantrasyonuna ve pH'ya bağlı olan çökme miktarı Şekil 1'den bulunabilmektedir.

Nikel hidroliz reaksiyonları ve bunların denge sabitleri kullanılarak çizilen Şekil 1'den de anlaşılacağı gibi, pH'nın yaklaşık 7.95 olduğu değere kadar nikel iyonunun büyük bir kısmı sepiyolit tarafından adsorbe edilmiş, bu değerden sonra adsorpsiyon azalmaya başlamıştır. Başka bir deyişle, pH=7.95'den sonra çözelti içinde serbest Ni<sup>2+</sup> iyonları azalarak Ni(OH)<sup>+</sup> kompleks bileşiği oluşmaya başlamıştır. PH değeri arttıkça çözelti içinde sırasıyla Ni(OH)<sup>+</sup>, Ni(OH)<sub>2(aq)</sub> ve Ni(OH)<sub>3</sub> kompleks bileşikleri oluşmakta, bununla birlikte adsorpsiyon azalarak sifira inmektedir.

$\text{Ni(OH)}_2$ 'in çözünürlük çarpımından ( $2 \times 10^{-15}$ ) hareket edilerek yapılan hesaplamalarda, söz konusu derişikteki ( $C_i = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) başlangıç çözeltisinden  $\text{Ni(OH)}_2$ 'in çökmesi için pH'ın 7.95 olması gerektiğini göstermektedir. Dolayısıyla, adsorpsiyon deneyleri esnasında çökme olmaması için pH'nın 7.95'ten daha düşük olması gerektiği belirlenmiştir.

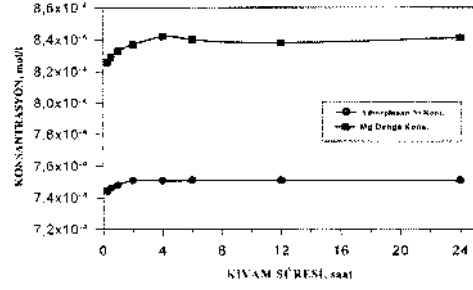


Şekil 1. pH değerine bağlı olarak nikel komplekslerinin dağılımı (Kara, 2000) ( $C_r 2.5 \times 10^{-4} \text{ M Ni}^{2+}$ )

### 3.1.2 Kıvam süresinin optimizasyonu

Bu deneylerde sepiyolitın maksimum değerde nikel iyonunun adsorbe ettiği kıvam süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneylerde nikel iyon konsantrasyonu  $10^{-3} \text{ M}$  olarak sabit alınmış ve değişik kıvam süreleri (1/4, 1/2, 1, 2, 4, 6, 12, 24 saat) uygulanmıştır. Çökmeyi önlemek için pH= 7.5'ta gerçekleştirilen deneylerdeki  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  konsantrasyonların kıvam süresine göre değişimi Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2 incelendiğinde, kıvam süresi arttıkça sepiyolitte tutulan nikel miktarı belirgin bir şekilde artmakta ve 2 saat kıvamlandırma süresinden sonra sabit kalmaktadır. Adsorpsiyonun hemen hemen büyük bir kısmı ilk 5-15 dakikada gerçekleşmektedir. Buna rağmen deneyler esnasında oluşabilecek pH, konsantrasyon gibi uç değişimler de göz önüne alınarak, kıvamlandırma süresi 2 saat olarak seçilmiştir. Diğer taraftan düşük kıvam sürelerinde bile çözeltime geçen  $\text{Mg}^{+2}$  iyon konsantrasyonunun sabit kalması, düşük kıvam sürelerinde adsorpsiyonun tamamlandığını teyit etmektedir.



Şekil 2. Kıvam süresine göre nikel ve magnezyum konsantrasyonlarının değişimi ( $O = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ).

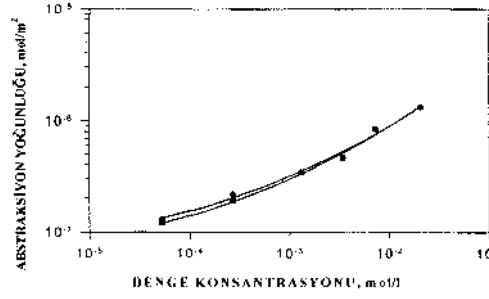
### 3.1.1 Sepiyolit / $\text{Ni}^{2+}$ sisteminin adsorpsiyon - abstraksiyon izotermi.

Bu deneylerde sabit kıvam süresi (2 saat) alınarak nikel konsantrasyonları  $5 \times 10^{-4}$  ile  $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$  arasında değiştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen değerler Şekil 3'te verilmiştir. Görüldüğü gibi  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun  $r_{ma}^* = 1.31 \times 10^6 \text{ mol/m}^2$  olduğu ve izoterm eğrisinin plato oluşturduğu bu noktada çözeltinin denge konsantrasyonu  $C_1 = 2.055 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  olduğu bulunmuştur.

Şekil 3'ten de anlaşılacağı gibi, sistemdeki  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun düşük denge konsantrasyonlarında abstraksiyon ile adsorpsiyon izotermi birbirinden ayrılmaktadır. Bu durum ise, düşük  $\text{Ni}^{2+}$  iyonu konsantrasyonlarında sorpsiyon sisteminin pH değerlerinin arttığını ve bir kısım nikel iyonunun adsorplanmayıp çöktüğünü göstermektedir. Adsorpsiyondaki düşük denge düşük denge konsantrasyonları, atık çözeltilerdeki  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun düşük başlangıç konsantrasyonlarına ait olduğu durumlarda nikel iyonunun büyük bir kısmı sepiyolitte tutulmaktadır.

### 3.2 Adsorpsiyonun termodinamik esasları

Adsorpsiyon mekanizmasının çıkartılması için deneysel verilerin çeşitli adsorpsiyon modellerine uyarlanarak serbest adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G_{ac}^0$ ) belirlenen bu kısımda atık çözeltilerdeki  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun su molekülleriyle çevrili olduğundan hareket edilmiştir. Bu durumdaki bir  $\text{Ni}^{2+}$  iyonunun dört su dipolü ile çevrili olduğu var sayılarak hesaplanan dipollü nikel iyonunun kesit alanı ve boyut oranı sırasıyla  $23.75 \text{ \AA}^2$  ve  $19 \text{ \AA}$  olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Sepiyolit : Ni<sup>2+</sup> sisteminin abstraksiyon- adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyon izoterm verileri sırasıyla Frumkin, Uyarlanmış Frumkin, Langmuir ve Flory-Huggins adsorpsiyon maddelerinin denklemlerine uyarlanmış ve her biri için reaktifim çok düşük konsantrasyonlarında adsorplanabilirliğini gösteren "K" değeri belirlenmiştir. Adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) ise

$$K = 1/55.5 \exp(-\Delta G^{\circ}_{ads}/RT)$$

denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

Sepiyolit/nikel sisteminin değişik adsorpsiyon modellerine göre hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) ve yanal etkileşim katsayısı (a) değerleri Çizelge 2'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelgeden de açıkça görüldüğü gibi, serbest adsorpsiyon enerjisi değerleri açısından, modeller arasında pek fazla fark bulunmamaktadır. Bu durumda, sistemin her modele uyduğu söylenebilir. Genel adsorpsiyon denkleminde yer alan yanal etkileşim katsayısının (a) durumu incelendiğinde, katsayının negatif olması, genellikle metal iyonları

Çizelge 2. Sepiyolit/nikel sisteminde değişik modellere göre hesaplanmış serbest adsorpsiyon enerjisi, yanal etkileşim katsayısı ve K değerleri (deney sıcaklığı 20°C)

	Frumkin	Uyarlanmış Frumkin	Langmuir	Flory-Huggins
K değeri	6.98	6.87	3.74	4.22
$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J/mol)	-14518	-14479	-12998	-13292
a değeri	-1.58	-0.73	-	-

arasında etkileşimin olduğunu ortaya koymaktadır. Nikel/sepiyolit adsorpsiyon sisteminde, nikel iyonlarının tamamı su dipollarıyla çevrili (hidrate) olduğundan, iyonlar arasındaki etkileşim çok az olmaktadır. Bu durumda nikelin yerleşim alanından

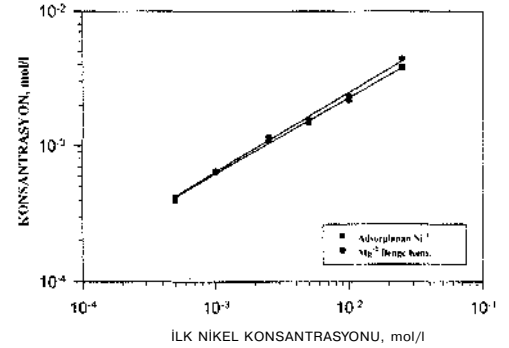
giderek hesaplanan "n" değerleri 1.90-1.97 arasında çıktığı ve iyonlar arasında çok daha az miktarda etkileşimin meydana geldiği düşünüldüğünde (a = -0.73), Ni<sup>2+</sup> iyon adsorpsiyonunun Uyarlanmış Frumkin modeline uygun olduğu kabul edilmiştir.

### 3.2 Adsorpsiyon mekanizması

Sepiyolitın atık sularındaki Ni<sup>2+</sup> iyonlarını adsorplama mekanizmasını belirleyebilmek amacıyla aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştır.

Termodinamik verilere göre Ni<sup>2+</sup> iyonunun serbest adsorpsiyon enerjisinin ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) negatif çıkması ve sepiyolit yüzeyine veya kanal boşlukları 5-10 dakika gibi kısa bir sürede %99'un üzerindeki bir verimle adsorplanması, bu iyonların sepiyolit yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir.

Fiziksel adsorpsiyonun türünü belirlemek amacıyla adsorpsiyon deneylerinde sepiyolit tarafından adsorbe edilen Ni<sup>2+</sup> iyonları ile adsorpsiyon sistemindeki Mg<sup>2+</sup> iyonları değerleri arasındaki bağıntı araştırılmıştır. Her iki iyonun ilk nikel konsantrasyonuna göre çözeltideki davranışı Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Nikel ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı.

Başlangıç nikel konsantrasyonu 1x10<sup>-4</sup> molara kadar artarken nikel iyonunun büyük bir kısmı çözeltiden uzaklaşmaktadır. Bu durum şekilde de görüldüğü gibi magnezyum denge konsantrasyonunun artmasıyla ispatlanmaktadır. Bu değerden sonra, adsorbe olan nikel iyonu ile çözeltiye geçen magnezyum iyonu arasında bir paralellik (sabit bir oran) görülmektedir. Çözelti içindeki Mg<sup>2+</sup> iyonunun denge konsantrasyonundaki miktarı ile adsorplanan Ni<sup>2+</sup> iyon miktarının mol bazında 1:1 orantılı olması, magnezyum iyonunun

nikel iyonu ile yer deşiştirdiğine işaret etmektedir. Yüksek başlangıç Ni<sup>2+</sup> iyon konsantrasyonlardaki sapma, sepiyolit kanallarındaki serbest iyon hareketlerinin engellenmesine bağlanmaktadır.

#### 4 SONUÇLAR

Kahverengi sepiyolitın atık sulardaki Ni<sup>2+</sup> iyonlarını tutabilme özelliği araştırılan bu çalışmada;

1. Sepiyolitın atık sulardaki Ni<sup>2+</sup> iyonlarını tutabilme eğilimi belirlenmiştir.
2. Sepiyolit yüzeyindeki birim alana adsorpsiyon Ni<sup>2+</sup> iyon miktarı ilk 5-10 dakika içinde % 99'luk bir verimle maksimuma ulaşmaktadır. Ancak söz konusu adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli olan kıvamlandırma süresi 2 saat olarak tesbit edilmiştir.
3. Sepiyolit tarafından adsorpsiyon Ni<sup>2+</sup> iyonunun maksimum değeri (r<sub>m,av</sub>) 1.31.10<sup>-6</sup> mol/m<sup>2</sup> olduğu tesbit edilmiş ve izoterm eğrisinin bir plato oluşturduğu bu noktada çözeltinin denge konsantrasyonunun 2.055x10<sup>-4</sup> mol/l olduğu bulunmuştur.
4. Ni<sup>2+</sup> iyon adsorpsiyonunun Uyarlanmış Frumkin modeline uygun olduğu belirlenmiştir.
5. Fizikokimyasal model yaklaşımında kullanılan dört ayrı modelde, genel adsorpsiyon denkleminde hareketle yapılan hesaplamalar sonucunda serbest adsorpsiyon enerjisi (G<sup>o</sup><sub>ads</sub>) değerinin ortalama -13.82 kJ/mol düzeyinde

gerçekleşmesi adsorpsiyonun fiziksel olduğunun kanıtıdır. Sepiyolitın kristal yapısındaki oktahedral tabakalarda bulunan Mg<sup>2+</sup> iyonlarının atık çözeltideki Ni<sup>2+</sup> iyonlarıyla mol bazına bire bir yer deşiştirdiğini belirlemiş ve adsorpsiyon mekanizmasının esas olarak iyon değiştirme mekanizması tarafından denetlendiğini göstermiştir.

#### KAYNAKLAR

- Al-Haj Ali, A., El-Bishtawi, R. 1997, Removal of lead and nickel ions using zeolite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69, 27-34.
- Aroğuz, A.Z., Arnel, N. 1992, Pb(II) ve Hg(II) nin sepiyolit üzerinde adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden tutulması. *Kimya 1992, VIII: Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu*, Cilt 3, 7-11, 207-21 !.
- Auboiroux, M. Baillif, P., Touray, J. C., Bergaya, F. 1996, Fixation of Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by a Ca- montmorillonite in brines and dilute solutions: preliminary results. *Applied Clay Science*, 11, 117-126.
- orapoğhu, M.O., Huang, C.P. 1987. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Research*, 21, No 9, 1031-1044.
- Helios-Rybicka, E. 1985, Sorption of Ni, Zn and Cd on sepiolite, *Clay Minerals*, 20, 525-527.
- Kara, M.2000, Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması. *Doktora Tezi*, Istanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

