İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUATERNER AMİN BİLEŞİKLERİ İLE MODİFİYE EDİLEN KLİNOPTİLOLİTİN Cr(VI) TUTMA KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Başak YURTSEVEN

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KUATERNER AMİN BİLEŞİKLERİ İLE MODİFİYE EDİLEN KLİNOPTİLOLİTİN Cr(VI) TUTMA KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Başak YURTSEVEN
(506041015)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Haziran 2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Moiz ELNEKAVE
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY (İTÜ)
Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)

HAZİRAN 2011

Anneme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında tüm bilgi ve deneyimini benimle paylaşarak her aşamada yanımda olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Moiz ELNEKAVE' ye, gösterdiği ilgi için teşekkür ederim.

Değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY' a, her türlü destek ve yardımları için özel olarak çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmam süresince analizlerimde yardımlarını esirgemeyen Kimya Yük. Müh. Esra ENGİN' e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen dostlarım Çevre Müh. Zeynep ATALAY, Kimyager Elif Zehra ATUKEREN, Çevre Müh. Esra IŞIKSAL, Kimyager Pelin DEMİRÇİVİ, Çevre Müh. Diren DEMİR ve Çevre Müh. Tuğba AĞAÇAYAK'a özel olarak teşekkür ederim.

Son olarak, tüm eğitim hayatım boyunca olduğu gibi, yüksek lisans eğitimim süresince de hep yanımda olan aileme, bana sundukları maddi ve manevi her türlü destek için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2011

Başak YURTSEVEN

Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ. v
İÇİNDEKİLER vii
KISALTMALAR ix
ÇİZELGE LİSTESİ..... xi
ŞEKİL LİSTESİ..... xiii
ÖZET..... xv
SUMMARY..... xvii
1. GİRİŞ 1
1.1 Tezin Amacı 2
1.2 Literatür Özeti 2
1.2.1 Krom hakkında genel bilgi 2
1.2.2 Kromun Kullanım Alanları 4
1.2.3 Kromun doğadaki davranışı 5
1.2.3.1 Kromun sulu ortamdaki davranışı..... 5
1.2.3.2 Kromun topraktaki davranışı..... 6
1.2.3.3 Kromun havadaki davranışı..... 7
1.2.4 Kromun canlılar üzerine etkileri 7
1.2.5 Atıksulardan krom giderim yöntemleri 8
1.2.5.1 Kimyasal çöktürme..... 8
1.2.5.2 Membran prosesleri..... 9
1.2.5.3 Buharlaştırma..... 9
1.2.5.4 Adsorpsiyon..... 10
1.2.6 Zeolitler 13
1.2.6.1 Zeolitlerin kristal yapısı..... 13
1.2.6.2 Dünya genelindeki zeolit rezervleri..... 14
1.2.6.3 Doğal zeolitlerin oluşumu..... 15
1.2.6.4 Zeolitlerin uygulama alanları..... 15
1.2.7 Klinoptilolit 18
1.2.7.1 Klinoptilolitin atıksu gideriminde kullanımı..... 19
1.2.8 Klinoptilolitin modifikasyonu 20
1.2.8.1 Asit ile işlem..... 20
1.2.8.2 Homoiyonik forma dönüştürme..... 21
1.2.8.3 Yüzey modifikasyonu..... 21
2. DENEYSEL ÇALIŞMA..... 27
2.1 Materyal ve yöntem 27
2.1.1 Kullanılan adsorban 27
2.1.2 Kullanılan kimyasallar 27
2.1.3 Kullanılan cihazlar 28
2.1.4 Kullanılan çözeltiler 28
2.1.5 Analiz yöntemleri 29

2.2 Deneysel Yöntem 30
2.2.1 Na-klinoptilolir eldesi 30
2.2.2 Klinoptilolitin yüzey modifikasyonu 30
2.2.3 Optimum HDTMA ve ODTMA çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi 30
2.2.4 Optimum pH'ın belirlenmesi 30
2.2.5 Temas süresinin belirlenmesi 31
2.2.6 Başlangıç krom konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi 31
2.2.7 Adsorban dozunun etkisinin belirlenmesi 31
3. SONUÇLAR 33
3.1 Kuaterner amin bileşikleri ile yüzey modifikasyonu 33
3.2 Optimum HDTMA ve ODTMA dozunun belirlenmesi 35
3.3 Krom giderim deneyleri 37
3.3.1 Optimum pH'ın belirlenmesi 37
3.3.1.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 37
3.3.1.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 38
3.3.2 Temas süresinin belirlenmesi 40
3.3.2.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 40
3.3.2.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 41
3.3.3 Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi 42
3.3.3.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 43
3.3.3.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 44
3.3.4 Adsorban dozunun etkisinin belirlenmesi 46
3.3.4.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 46
3.3.4.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 47
3.3.5 Kinetik çalışma 47
3.3.5.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 48
3.3.5.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar 49
3.3.6 Adsorpsiyon izotermleri 51
3.3.6.1 Langmuir izotermi 51
3.3.6.2 Freundlich izotermi 53
3.3.6.3 Dubinin-Radushkevich izotermi 54
4. VARGILAR VE ÖNERİLER 57
KAYNAKLAR 59

KISALTMALAR

IARC : International Agency for Research on Cancer
HDTMA : Hexadecyltrimethyl ammonium
ODTMA : Octadecyltrimethyl ammonium
ODMBA : Octadecyldimethylbenzyl ammonium
CBP : N-cetylpyridinium bromide
TOC : Total Organic Carbon
UV : Ultraviolet

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri 3
Çizelge 1.2 : Doğal kaynaklardaki krom konsantrasyonları..... 3
Çizelge 1.3 : Türkiye'de yer alan zeolit yatakları.....15
Çizelge 1.4 : Klinoptilolitin metal adsorblama kapasitesi 20
Çizelge 2.1 : Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitin kimyasal analizi 27
Çizelge 3.1 : ODTMA başlangıç konsantrasyonunun, klinoptilolit tarafından adsorblanan ODTMA miktarına etkisi 33
Çizelge 3.2 : HDTMA başlangıç konsantrasyonunun, klinoptilolit tarafından adsorblanan HDTMA miktarına etkisi 34
Çizelge 3.3 : Optimum pH'ın belirlenmesi için gerçekleştirilen deney sonuçları 37
Çizelge 3.4 : Optimum pH'ın belirlenmesi için gerçekleştirilen deney sonuçları. 38
Çizelge 3.5 : Temas süresinin belirlenmesi için yürütülen deney sonuçları.....40
Çizelge 3.6 : Temas süresinin belirlenmesi için yürütülen deney sonuçları.....41
Çizelge 3.7 : Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonun etkisinin belirlenmesi için yürütülen deney sonuçları..... 43
Çizelge 3.8 : Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonun etkisinin belirlenmesi için yürütülen deney sonuçları.... 44
Çizelge 3.9 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin adsorban dozuna göre değişimi. 46
Çizelge 3.10 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin adsorban dozuna göre değişimi... 47
Çizelge 3.11 : Kinetik analiz sonuçları. 48
Çizelge 3.12 : Kinetik sabitlerin belirlenmesi. 49
Çizelge 3.13 : Kinetik analiz sonuçları. 49
Çizelge 3.14 : Kinetik sabitlerin belirlenmesi. 51
Çizelge 3.15 : Langmuir sabitleri. 52
Çizelge 3.16 : Freundlich sabitleri. 54
Çizelge 3.17 : Dubinin Radushkevich izoterm sabitleri. 55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Pourbaix diyagramı. 5
Şekil 1.2 : Zeolitin kristal yapısının oluşum mekanizması. 14
Şekil 1.3 : Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görünümü. 18
Şekil 1.4 : Klinoptilolit yüzeyinde tek tabaka oluşumu.....22
Şekil 1.5 : Klinoptilolit yüzeyinde çift tabaka oluşumu.... 22
Şekil 1.6 : Çözeltide misel oluşumu.... 23
Şekil 3.1 : Adsorblanan ODTMA miktarının çözelti konsantrasyonuna göre değişimi…….....33
Şekil 3.2 : Adsorblanan HDTMA miktarının çözelti konsantrasyonuna göre değişimi…….. … 34
Şekil 3.3 : Adsorblanan ODTMA ve HDTMA miktarının karşılaştırılması. 35
Şekil 3.4 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin ODTMA konsantrasyonuna göre değişimi. 35
Şekil 3.5 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin HDTMA konsantrasyonuna göre değişimi…….. 36
Şekil 3.6 : pH değişiminin klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesine etkisi.... 37
Şekil 3.7 : pH değişiminin klinoptilolitin Cr(VI) giderim verimine etkisi..... 38
Şekil 3.8 : pH değişiminin klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesine etkisi.... 39
Şekil 3.9 : pH değişiminin klinoptilolitin Cr(VI) giderim verimine etkisi..... 39
Şekil 3.10 : Temas süresinin belirlenmesi..... 40
Şekil 3.11 : Temas süresinin belirlenmesi..... 41
Şekil 3.12 : Temas süresinin belirlenmesi..... 42
Şekil 3.13 : Temas süresinin belirlenmesi. 42
Şekil 3.14 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi…….....43
Şekil 3.15 : Klinoptilolitin Cr(VI) giderim veriminin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi…….....44
Şekil 3.16 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi…….. 45
Şekil 3.17 : Klinoptilolitin Cr(VI) giderim veriminin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi..... 45
Şekil 3.18 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1. dereceden Lagergen grafiği (C_0=50 mg/L) 48
Şekil 3.19 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=100 mg/L).....48
Şekil 3.20 : Cr(IV) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=200 mg/L).....49
Şekil 3.21 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=50 mg/L) 50
Şekil 3.22 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=100 mg/L).....50

Şekil 3.23 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=200 mg/L).... 50
Şekil 3.24 : ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Langmuir izoterm grafiği..... 52
Şekil 3.25 : ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Langmuir izoterm grafiği..... 52
Şekil 3.26 : ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Freundlich izoterm grafiği. ……..……..... 53
Şekil 3.27 : HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Freundlich izoterm grafiği. …… …… 53
Şekil 3.28 : HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Dubinin Radushkevich izoterm grafiği.....…… 55
Şekil 3.29 : ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Dubinin Radushkevich izoterm grafiği. ……..... 55

KUATERNER AMİN BİLEŞİKLERİ İLE MODİFİYE EDİLEN KLİNOPTİLOLİTİN Cr(VI) TUTMA KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Krom, periyodik tablonun VI-B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Krom elementi farklı oksidasyon basamaklarına sahip olmasına rağmen yalnızca Cr(III) ve Cr(VI), doğada kararlı halde bulunmaktadır. Cr(III), canlılar için gerekli bir nutrient iken Cr(VI) toksik ve kanserojendir.

Metalurji, kimya, deri, tekstil ve elektrokaplama endüstrileri atıksularında yüksek konsantrasyonda Cr(VI) bulunmaktadır. Cr(VI) içeren atıksuların arıtımında kullanılan yöntemler, kimyasal çöktürme, membran prosesleri, buharlaştırma, iyon değişimi ve adsorpsiyon olarak sıralanabilmektedir. Kimyasal çöktürme işlemi, ucuz ve kolay bir yöntem olmasına karşılık işlem sonucu yüksek miktarda toksik çamur oluşmaktadır. Cr(VI) geri kazanımına olanak sağlayan membran prosesleri ve buharlaştırma işlemi ise yüksek maliyetlidir ve ön arıtıma ihiyaç duyulmaktadır.

Adsorpsiyon ve iyon değişimi yönteminde ise yüksek Cr(VI) giderim verimi elde edilmektedir. Ticari adsorban ve reçinelerin pahalı olması neden ile ucuz maliyetli adosrbanların kullanımı konusunda çalışmalar önem kazanmıştır. Atık sulardan ağır metallerin giderilmesi için kullanılabilecek düşük maliyetli adsorbanlar, zeolit, kil, ve tarımsal atıklar olarak sıralanabilmektedir.

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapılı sulu alüminyum silikatlarıdır. Zeolitler, negatif yüke sahiptir ve yapısında değişebilir katyonlar bulundurmaktadır. Bu nedenle yüksek katyon tutma kapasitesine sahip olan zeolitlerin Cr(VI) gibi suda anyonik yapıda bulunan metalleri tutma kapasitesi düşüktür. Bu yüzden zeolitin modifikasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada kuaterner amin grubundan olan ODTMA ve HDTMA ile modifiye edilen klinoptiolitin Cr(VI) tutma kapasitesi incelenmiştir. Yürütülen deneylerde temas süresi, pH, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, adsorban dozu gibi parametrelerin klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve giderim verimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

Modifikasyon işlemi sonucunda ODTMA'nın HDTMA'a oranla klinoptilolit yüzeyine daha fazla miktarda adsorblandığı tespit edilmiştir. Cr(VI) giderim deneylerinde ise pH, başlangıç krom konsantrasyonu, temas süresi, adsorban dozu gibi parametrelerin ODTMA ve HDTMA ile modifiye edilen klinoptilolitler Cr(VI) tutma kapasitesine benzer etkilerde bulunduğu tespit edilmiştir. Yapılan kinetik çalışma sonucunda modifiye klinoptilolitlerin Cr(VI) adsorpsiyonun 1.dereceden Lagergren eşitliğine uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izotermlerine uygunluğunun değerlendirildiği çalışmada ise modifiye edilen klinoptilolitlerin Cr(VI) adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

DETERMINATION OF Cr(VI) UPTAKE CAPACITY OF CLINOPTILOLITE MODIFIED BY QUATERNARY AMINE COMPOUNDS

SUMMARY

Chromium is a transition element which belongs to Group VI-B of the periodic table. Chromium has different oxidation states however only Cr(III) and Cr(VI) are stable in nature. While Cr(III) is an essential nutrient for organisms, Cr(VI) is toxic and carcinogen.

Cr(VI) concentration in metallurgy, chemistry, leather tanning, textile and electroplating industry wastewater streams is very high. Chemical precipitation, membrane processes, evoparation, ion exchange and adsorption are the methods used for Cr(VI) removal from wastewaters.

Chemical precipitation is a cheap and easy method. However high volumes of toxic sludge is generated at the end of the process. Although Cr(VI) can be recovered in membrane processes and evoparation, these processes have high operational cost and pretreatment is required.

Adsorption and ion exchange are methods which enable high Cr(VI) removal. Commercial adsorbents and resins are expensive therefore studies have gained importance in low cost adsorbents. Zeolite, clay, agricultural end products are the low cost adsorbents used in heavy metal removal from wastewaters.

Zeolites are a group of hydrated aluminosilicates of the alkali or alkaline earth metals. Zeolites possess a negative charge and exchangeble cations in their structure. As a result, zeolites have high cation adsorption capacities but their affinity to metals such as Cr(VI) ,which is in anionic form in aquatic systems, is very low. Therefore zeolites have to be modified.

In this study, Cr(VI) uptake capacity of clinoptilolite modified by ODTMA and HDTMA is investigated. Experiments were conducted in order to evaluate the effects of parameters such as pH, initial Cr(VI) concentration, contact time, adsorbent dose on Cr(VI) uptake and removal efficency of modified clinoptilolite.

It is observed that ODTMA is adsorbed on clinoptilolite better than HDTMA as a result of the modification process. In Cr(VI) removal experiments, it is seen that parameters such as pH, initial Cr(VI) concentration, contact time and adsorbent dose have similar effects on ODTMA and HDTMA modified clinoptilolites. As a result of the kinetic study, it is determined that Cr(VI) adsorption on modified zeolites fitted first order Lagergren equation. As result of the adsorption isotherm study, it is seen that Cr(VI) adsorption on modified clinoptilolite fitted Langmuir isotherm best.

1. GİRİŞ

Krom çeşitli değerlikler alabilmekle birlikte sularda esas olarak Cr(III) ve Cr(VI) halinde bulunur. Cr(III)'ün oluşturduğu $Cr(OH)_3$ tuzunun çözünürlüğü çok azdır. Cr(VI) ise suda anyon yapısında bulunur, yüksek çözünürlüğe sahiptir ve kanserojen bileşikler oluşturur [1]. Krom bileşikleri, biyolojik olarak ayrışamaz ve canlı organizmalarda akümüle olma eğilimindedirler. Atık sularda bulunan Cr(VI)'un verimli bir şekilde arıtılmaması durumunda ekosistem ciddi zararlar görebilmektedir. Deri, tekstil, elektrolaplama, metalurji, kimya endüstrilerinden kaynaklanan atık sular yüksek konsantrasyonlarda Cr(VI) içermektedir. Bu sebeple atık sulardan Cr(VI)'nın uzaklaştırılması büyük önem taşımaktadır. Atık sulardan Cr(VI) gideriminde çeşitli kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler; kimyasal çöktürme, oksidasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz, membran filtrasyon, karbon adsorpsiyonu ve iyon değişimidir [2]. Adsorpsiyon yönteminde aktif karbon gibi arıtım verimliliği yüksek fakat pahalı adsorbanların kullanılması dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenden dolayı, metal konsantrasyonu yüksek olan atık suların arıtımı için düşük maliyetli adsorbanların kullanımı konusundaki araştırmalar son yıllarda artmıştır [1]. Atık sulardan ağır metallerin giderilmesi için kullanılabilecek en uygun düşük maliyetli adsorbanlar; zeolit, kil, kömür, zirai atıklar ve gıda endüstrisi atıkları olarak sıralanabilir. Ucuz maliyetli adsorbanlar, arıtma tesisinin işletme maliyetini düşürmekle birlikte, endüstriden kaynaklanan atıkları en aza indirerek doğal kaynakların sürdürülebilirliğine katkı sağlar.

Zeolitler, birçok adsorbana göre daha yüksek iyon seçici özelliğe sahip olması nedeniyle, atık sulardan ağır metal giderilmesinde büyük önem kazanmıştır. Endüstri kaynaklı atık suların arıtımında kullanılabilmesi, yerel olarak kolay erişilebilmesi, teknik olarak kolay uygulanabilirliği atık su arıtımında büyük avantajlar sağlamaktadır [1].

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapılı sulu alüminyum silikatlarıdır. Zeolitin yüzeyi eksi yüklü olduğundan dolayı kurşun, kadmiyum, civa, çinko gibi metalleri adsorplama kapasitesi yüksek iken, Cr(VI) tutma kapasitesi düşüktür. Bu yüzden zeolitin yüzey modifikasyonu sağlanmalıdır. Son yıllarda

yapılan çalışmalarda, katyonik yüzey etkinleştiriciler ile modifiye edilen zeolitlerin krom tutma kapasitesinde belirgin bir artış olduğu belirtilmektedir [2,3,4,5,6,7].

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, kuaterner amin grubundan olan ODTMA ve HDTMA bileşikleri ile modifiye edilen klinoptiolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin incelenmesidir. Doğal zeolitler mineralinin yapısında Na, K, Ca ve Mg gibi değişebilir katyonlar bulunmaktadır. Bu nedenle çalışmanın ilk adımı olarak, klinoptilolit NaCl ile şartlandırılarak homoiyonik forma dönüştürülmüş, daha sonra ODTMA ve HDTMA ile modifiye edilmiştir. Kesikli olarak yürütülen deneylerde temas süresi, pH, başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu, adsorban dozu gibi parametrelerin klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

1.2 Literatür Özeti

1.2.1 Krom hakkında genel bilgi

Krom, periyodik tablonun VI-B grubunda yer alan bir geçiş elementidir ve doğada en çok bulunan elementler arasında 21. sırada yer almaktadır. Çeşitli renklerde bileşiklere sahip olması sebebi ile krom elementi adını, Yunanca 'renkli' anlamına gelen 'chroma' kelimesinden almıştır [8].

Yerkabuğunda 40'ın üzerinde krom içeren mineral bulunmasına karşılık ekonomik olarak kullanılabilen tek mineral, kromittir. Kromit mineralinin teorik formülü $FeCr_2O_4$ olarak ifade edilmektedir. 4,1-4,9 g/cm^3 özgül ağırlığına sahip, parlak siyah renkteki kromit minerali, çoğunlukla manyetik özellik taşımamaktadır.

3.6 milyar tonu rezerv sınıfında olmakla birlikte dünyada toplam kromit miktarı 7.6 milyar ton civarındadır. Dunit ve serpantinit gibi ultrabazik kayaçlarda mevcut olan yüksek Cr/Fe oranına sahip kromit kristalleri alpin tipi cevherleri oluştururken, düşük Cr/Fe oranına sahip stratiform yatakları dünyadaki krom cevherlerinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır [9].

Kromun doğadaki hareketliliğinin yanı sıra toksik etkilerini belirleyen en önemli faktör kromun hangi oksidasyon basamağında bulunduğudur. Krom elementi, 0 ile +6 arasında değişen farklı oksidasyon basamaklarına sahiptir. 0 değerlikli krom

doğada bulunmaz iken Cr(II) kararsızdır ve hidrolizi hakkında yeterli bilgiye ulaşılmamıştır. Yalnızca Cr(III) ve Cr(VI), doğada kararlı halde bulunmaktadır.

Cr(III), canlılar için gerekli bir elementtir ve vücuttaki karbonhidrat, protein ve yağ metabolizması ile insülin hareketinden sorumludur. Cr(VI) ise kuvvetli bir oksitleyici ajandır ve hücre içine penetre olarak serbest radikallerin oluşumuna neden olmaktadır. Cr(III), en kararlı türdür ve bileşiklerinin suda çözünürlüğü düşüktür. Cr(VI) bileşiklerinin suda çözünürlüğü yüksektir ve kuvvetli oksitleyicilerdir. Düşük pH ve organik madde varlığında bazı Cr(VI) bileşikleri, Cr(III) indirgenebilmektedir [10].

Çizelge 1.1 : Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri [8].

Atom Numarası	24
Atom ağırlığı (g/mol)	51,996
Erime Noktası (˚C)	1550
Kaynama Noktası (˚C)	2482
Yoğunluk (g/cm^3)	6,9
Buharlaşma ısısı (kj/mol)	305
Erime ısısı (kj/mol)	14,6
İzotopları	50, 52, 53, 54

Krom, volkanik akviteler, krom içeren mineral ve cevherlerin çözünerek toprağa, yer altı ve yüzey sularına karışması gibi doğal faaliyetler ve antropolojk aktiviteler sonucunda havada, doğal sularda ve havada farklı konsantrasyon aralıklarında bulunmaktadır.

Çizelge 1.2 : Doğal kaynaklardaki krom konsantrasyonları [10].

Ortam	Ortalama konsantrasyon (ppm)	Konsantrasyon aralığı (ppm)
Yer kabuğu	125	80-200
Bazaltik volkaniği	200	40-4000
Toprak	40	10-150
Denizler	0,3	0,2-50
Tatlı sular	1	0,1-6
Petrol	0,3	-
Kömür	20	10-1000

Kirlenmemiş ortamlarda bulunan krom konsantrasyonları Çizelge 1.2'de verilmiştir. Bu değerler, kirlenmiş ortamlarda daha yüksek değer almaktadır.

1.2.2 Kromun Kullanım Alanları

Krom, mavimsi gri renkli, korozyon ve ısıya dayanıklı bir metaldir [11]. Kromun endüstriyel kullanım alanı, kromit cevherinin SiO_2, Cr_2O_3, Al_2O_3 miktarları ve Cr/Fe oranı ile şekillenmektedir. Kromit mineralinin doğada bilinen en yüksek Cr_2O_3 içeriği % 68'dir.

Günümüzde özellikle alaşım elementi olarak kullanılan krom, metalurji alanında büyük oranda ferrokrom olarak tüketilmektedir. Ferrokrom, silah sanayii ve paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik % 12-40'lık krom oranına sahiptir. Krom; çeliğe sertlik ve dayanıklılık kazandırmakla birlikte, korozyona karşı da korumaktadır. Bu özelliği ile uçak ve gemi sanayiinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom alaşımları aynı zamanda mermi, top, silah yapımında kullanım alanı bulurken kromun süper alaşımları türbin motorlarının üretiminde kullanılmaktadır. Dünyanın en büyük krom metali tüketicisi ABD' dir ve dünyadaki krom tüketiminin % 55-60'nı oluşturmaktadır [9].

Kromit, asidik ve bazik şartlara dayanıklı ve ergime noktası yüksek olan bir mineraldir. Bu özellikleri ile izabe fırınlarının iç yüzeyinin kaplanmasında kullanılan tuğla ve harç üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Refrafkter uygulamalarında silis ve demir oranı düşük, Cr_2O_3 ve Al_2O_3 oranı ise % 57-63 olan kromit cevherleri tercih edilmektedir.

Endüstride kullanılan Cr(VI) bileşikleri, başta sodyum bikromat olmak üzere kalsiyum kromat, sodyum kromat, dikromat, potasyum kromat, potasyum dikromat, kurşun kromat, strontium kromat, çinko kromat olarak sıralanabilmektedir [10,11].

Çeşitli renklerde bileşiklere sahip olan krom, boya üretiminde ve pigment üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sodyum bikromat ve kromik asit boya hammaddesi üretiminde kullanılmaktadır. Tekstil boyaları 500 mg/kg oranında serbest krom içermektedir. Yeşil renge sahip olan kromik asit, kimya endüstrisinde önem taşıyan diğer bir krom bileşiğidir. Zümrüt ve yakut mücevherlerine rengini veren de yapısında bulundurdukları krom bileşikleridir. Krom tuzları, deriye yumuşaklık ve esneklik kazandırması ile deri tabaklama proseslerinde kullanılmaktadır. Son yıllarda gelişmiş ülkelerde ahşap koruyucu malzeme üretiminde de krom kullanımı artış göstermiştir [10].

1980 yılından itibaren çelik üretiminde açık ocak yöntemi yerine AOD (Argon-Oksijen-Dekarburizasyon) yönteminin kullanılmaya başlanması ile refrakter magnezyum-krom refrakterlerinin yerine magnezyum karbon refrakterleri yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Çelik üretim teknolojilerindeki bu gelişmeler sonucunda refrakter kromit kullanımında belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir [9].

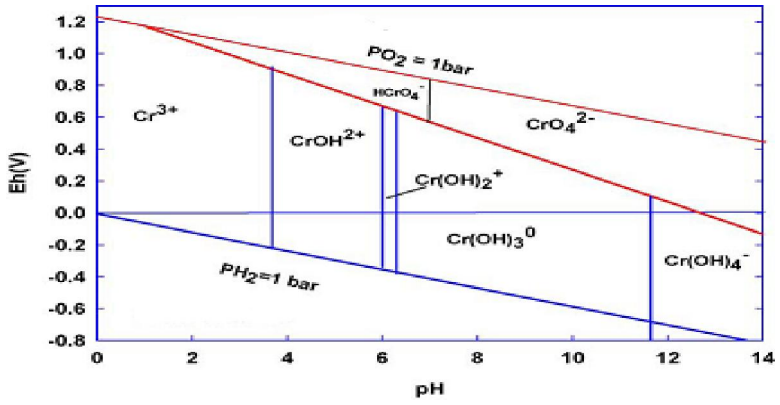
Krom bileşikleri, aynı zamanda kağıt endüstrisi, gübre endüstrisi, fotoğrafçılık, seramik yapımı, petrokimya endüstrisi, katalizör pigment olarak inşaat endüstrisinde ve elektronik cihazlarda manyetik depolama amacı ile kullanılmaktadır [12].

1.2.3 Kromun doğadaki davranışı

1.2.3.1 Kromun sulu ortamdaki davranışı

Doğal sularda krom, Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere 2 oksidasyon basamağında bulunmaktadır. Ortamdaki Cr(III)/Cr(VI) oranı, kimyasal ve fotokimyasal redoks reaksiyonları, çökme/çözünme reaksiyonları ve adsorpsiyon/desorpsiyon reaksiyonları tarafından belirlenmektedir.

Anoksik koşullardaki tek tür Cr(III)'tür. Aerobik ortamlarda ise hangi türün baskın olacağını pH, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, indirgen, yükseltgen ve kompleks yapıcı maddelerin varlığı gibi parametreler belirlemektedir. Örneğin, mangan oksit ve hidrojen peroksit bileşikleri varlığında Cr(VI), Cr(III)'e indirgenmektedir. Amino asit, fulvik asit ve humik asit gibi organik maddelerin varlığında ise Cr(III) kompleksler oluşturarak katı yüzeylere adsorblanma eğilimindedir. Bu şekilde Cr(III)'ün sulu ortamlardaki mobilitesi ve biyoaktifliği azalmaktadır [13]. Tam tersine Cr(VI)'nın inorganik yüzeylere adsorblanma eğiliminin oldukça düşük olması nedeni ile sulu ortamlarda hareketliliği ve biyoelverişliliği oldukça yüksektir.



Şekil 1.1 : Pourbaix diyagramı [13].

Sulu ortamda hangi krom türünün baskın olacağı, Şekil 1.1'deki Pourbaix diyagramı ile gösterilmektedir. Diyagram, krom türlerininin farklı pH aralıklarında ve redoks potansiyelindeki termodinamik kararlılığını ifade etmektedir [13].

Cr(VI) türlerinin iyonlaşma reaksiyonları ve sabitleri aşağıdaki gibidir:

$$H_2CrO_4 + H \rightarrow HCrO_4^- + H^+ \quad K=10^{-0:75} \qquad \textbf{(1.1)}$$

$$HCrO_4^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H^+ \quad K=10^{-6.45} \qquad \textbf{(1.2)}$$

$$2HCrO_4^- \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_20 \quad K=10^{2.2} \qquad \textbf{(1.3)}$$

H_2CrO_4 kuvvetli bir asittir ve pH >1 olması durumunda deprotone türleri oluşmaktadır. Ortamda pH > 7 durumunda CrO_4^{2-} iyonları bulunmaktadır. 1<pH<6 aralığından krom konsantrasyonunun 10^{-2} M değerinden düşük olması durumunda $HCrO_4^-$ iyonları, yüksek olması durumunda ise $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları baskın tür olarak ortamda bulunmaktadır [14].

Atıksularda bulunan krom bileşiklerinin davranışı ise doğal sulara göre farklılık gösterebilmektedir. Atıksu karakterizasyonu dolayısı ile atıksudaki krom bileşiklerinin tür dağılımı ve konsantrasyonları endüstri koluna göre değişiklik göstermektedir. Metalurji endüstrisi, metal kaplama endüstrisi, refraktör endüstrisi, pigment üretimi, korozyon inhibasyon uygulamaları sonucu oluşan atıksularda Cr(VI); tekstil, deri ve dekoratif kaplama endüstrisinde ise Cr(III) baskın türdür. İnorganik ve organik ligantların varlığı ve pH, krom türlerinin çözünürlüğünü, sorpsiyon ve redoksiyon reaksiyonlarını etkileyen parametrelerdir. Örneğin, deri atıksularında Cr(III) değerlikli kromun baskın tür olması beklenirken biyolojik arıtma çamurunda meydana gelen redoks reaksiyonu sonucu Cr(VI) konsantrasyonu artış göstermektedir [13].

1.2.3.2 Kromun topraktaki davranışı

Cr(III), toprak tarafından adsorbe edilmekte ya da çözünürlüğü düşük $Cr(OH)_3$ bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Dolayısı ile Cr(III)'ün bitkilerde akümüle olması ya da yeraltı sularına sızması engellenmektedir. Buna karşılık sitrik asit, asetik asit ve fulvik asit varlığında Cr(III) çözünürlüğü yüksek kompleksler oluşturmakta ya da oksitleyeci ajan varlığında Cr(VI)'ya yükseltgenebilmektedir. Yüksek çözünürlüğü ve düşük adsorblanma eğilimine sahip olması nedeni ile Cr(VI)'nın topraktaki mobilitesi ve biyoaktifliği oldukça yüksektir [15]. Topraktaki en hareketli krom

türleri, kromat ve hidrojen kromattır. Kromat ve hidrojen kromat bileşikleri, bitkiler tarafından kullanılabilmekte ve derin torpak katmanlarına sızarak, yüzeysel ve yeraltı sularında kirliliğe yol açmaktadır. Kromat türleri aynı zamanda az miktarda da olsa pozitif yüklü toprak partiküllerine adsorblanabilmekte ve bu şekilde atmosfere taşınımı bir miktar engellenmektedir. Fakat krom içeren katı atıkların düzensiz depolanması topraktaki krom konsantrasyonun artmasına ve yeraltı sularında da kirliliğe yol açmaktadır [16].

1.2.3.3 Kromun havadaki davranışı

Atmosferdeki krom, % 60-70 oranında antropolojik aktivite kaynaklıdır. Metalurji endüstrisi, refraktör tuğla üretimi, elektrokaplama endüstrisi, kromat, dikromat gibi krom kimyasallarının üretimi, pigment üretimi, çimento endüstrisi, fosforik asit üretimi ve fosik yakıtların yakılması atmosferdeki krom konsantrasyonunun artmasına neden olan en önemli faaliyeler arasında sayılmaktadır [17].

1.2.4 Kromun canlılar üzerine etkileri

Doğada bulunan Cr(VI), genellikle Cr(III)'e indirgense de bazı koşullarda kalıcı olabilmektedir. Krom konsantrasyonu yüksek ortam havasının solunumu, krom içeren suların içilmesi ve krom içeren kimyasallar ile dermal temas canlılardaki krom konsantrasyonun artmasında ve çeşitli sağlık problemlerinin ortaya çıkmasında etkendir. Krom kullanılan endüstrilerde çalışanlar ve de sanayi bölgelerine yakın yerlerde yaşayan insanlar daha yüksek risk altındadır.

Cr(VI) ve Cr(III) bileşikler moleküler yapılarındaki farklılıklar nedeni canlılar üzerindeki etkileri değişiklik göstermektedir. Cr(VI)'nın, kuvvetli bir oksitleyici ajan olması ve yüksek korozitivitesi nedeni ile Cr(III)'e nazaran insan sağlığı açısından çok daha tehlikeli olduğu bildirilmiştir [14]. Canlılar için önemli bir nutrient olan Cr(III), yağ, glükoz ve protein metabolizmasından sorumludur. Amerika Tıp Enstitiüsü tarafından sağlıklı yetişkinler için yeterli Cr(III) dozu 20–45 µg /gün olarak açıklanmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda, krom destekli ilaç kullanan diyabet hastalarında insülin toleransının yükseldiği, normal yetişkinlerde ise kolestrol oranlarının düştüğü açıklanmıştır [15]. Buna karşılık uluslararası Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) epidemalojik araştırmalar ve kobay hayvanları ile yürütülen laboratuvar çalışmaları sonucunda Cr(VI) bileşiklerinin kanserojen olduğunu açıklamıştır [16].

Fizyolojik pH değerlerinde Cr(VI), sulfat ve fosfat gibi doğal anyonlara benzeyen tetrahedral kromat iyonları şeklinde bulunur ve seçici olmayan hücre zarlarından geçebilmektedir. Cr(III) ise oktahedral kompleksler oluşturduğu için membran kanalları içinden kolayca geçememektedir. Hücre zarından geçebilme yeteneğinin olmaması Cr(III)'ün daha az toksik olmasına neden olarak bildirilmiştir. Krom(VI) hücre dışında indirgendiğinde canlı metobolizmasına olan zararları azalmaktadır. Buna karşılık hücre için penetre olan Cr(VI) molekülleri, enzimler, proteinler ile reaksiyona girmektedir. Reaksiyon sonucu Cr(V), Cr(III) ve serbest radikaller oluşmaktadır. Oluşan ürünlerin DNA ile etkileşimi, DNA hasarlarına ve fonksiyonel bozukluklara neden olmaktadır [16].

Kromun canlılar üzerinde akut ve kronik etkileri bulunmaktadır. Kromat tozları ve kromik asit damlaları gibi kısa süreli maruziyetlerde göz ve solunum sistemi iritasyonu ve hapşırma gibi semptomlar gözlemlenirken, yüksek dozlarda solunması astım ataklarına dahi neden olmaktadır. Cr(VI)'nın yüksek doz ve konsantrasyonlarda sindirilmesi durumunda hematolojik, nörolojik ve gastereontolojik hasarlar ortaya çıkmaktadır [16].

Farklı coğrafyalarda yürütülen epidemolojik araştırmalar sonucunda kromat üretimi ve pigment üretiminde çalışan kişilerde akciğer kanseri riskini yüksek olduğu bildirilirken deri endüstisi ve krom kaplama endüstrisinde çalışan kişilerde lökoma ve kemik kanseri riskinin yüksek olduğu bildirilmiştir [14].

1.2.5 Atıksulardan krom giderim yöntemleri

1.2.5.1 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme yönteminde; Cr(VI), asidik ortamda kükürt dioksit (SO_2), Sodyum sülfit (Na_2SO_3), Sodyum bisülfit ($NaHSO_3$), Sodyum metabisülfit ($Na_2S_2O_5$), demir (II)sülfat ($FeSO_4.7H_2O$), Demir (II) sülfat ($FeSO_4$) gibi indirgen tuzlar ile reaksiyona girerek Cr(III)'e dönüştürülmektedir. İndirgenme reaksiyonları,

$$2H_2CrO_4 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO4)_3 + 3Fe_2(SO4)_3 + 8H_2O \quad \textbf{(1.4)}$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO4)_3 + 3Fe_2(SO4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4 \quad \textbf{(1.5)}$$

$$4H_2CrO_4 + 6NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO4)_3 + 3Na_2SO_4 + 10H_2O \quad \textbf{(1.6)}$$

$$4H_2CrO_4 + 3Na_2S_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO4)_3 + 3Na_2SO_4 + 7H_2O \quad \textbf{(1.7)}$$

$2H_2CrO_4 + 3H_2SO_3 \rightarrow Cr_2(SO4)_3 + 5H_2O$ **(1.8)**

olarak verilmektedir [17].

İndirgenme işlemi sonrasında Cr(III), alkali ortamda çözünürlüğü oldukça düşük bir bir tuz olan $Cr(OH)_3$ çöktürülmektedir.

Kimyasal çöktürme yöntemi, ucuz ve kolay bir yöntem olmasına rağmen yalnızca yüksek konsantrasyonda krom içeren atıksuların arıtılmasında verimli bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Aynı zamanda çöktürme işlemi sonucu yüksek miktarda çamur oluşmaktadır. İşletmelerde çamurun tehlike atıklar yönetmeliğine uygun olarak depolanması ve sonrasında bertarafı konusunda problem yaşanmaktadır.

1.2.5.2 Membran prosesleri

Membran, yakın temas halindeki iki faz arasındaki yarı geçirgen katı, sıvı veya gaz bariyer olarak tanımlanmaktadır. Polimerik membranlar, doğal ve seramik membranlara kıyasla daha yaygın olarak kullanılmakla birlikte, düşük seçiciliğe sahip olması nedeni ile endüstriyel uygulamalarında problemler yaşanmaktadır. Bu sebeple son yıllarda sıvı membranlar üzerine çalışmalar önem kazanmıştır. Sıvıların, polimerlere oranla daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olması, membran yöntemi ile atıksulardan ağır metal gideriminin daha yüksek verimle gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır [17].

Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, elektrodiyaliz işlemleri, membran prosesleri başlığı altında incelenmektedir. Nanofiltrasyon, metal derişimi 2000 mg/L üzerinde olan atıksularda uygulanabilmekle birlikte ters ozmoz yöntemi yüksek maliyetlidir ve ikincil bir arıtma yöntemine ihtiyaç duyulmaktadır. Kromun geri kazanılması açısından önem taşıyan elektrodiyaliz yöntemi, derişik atıksularda elverişli bir yöntem olmamakta ve 20 mg/L'den düşük metal konsantrasyonuna sahip seyreltik çözeltilerden verimli giderim gerçekleşebilmektedir. Elektrodiyaliz öncesi ön arıtıma ihtiyaç duyulması ve yüksek miktarda enerji kullanımı sonucu işletim maliyetinin artması ve zorlu işletim koşullarına sahip olması, yöntemin dezavantajları olarak sıralanabilmektedir [19].

1.2.5.3 Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemi özellikle metal kaplama sanayisinde, kullanılan yıkama çözeltilerinin ihtiva ettiği kromat ve kromik asit konsantrasyonun derişik hale

getirilip, geri kazanılması amacı ile kullanılmaktadır. Krom geri kazanım verimi, atıksu hacminin azalması ve krom derişiminin artması ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Buharlaştırma yöntemi, 500 mg/L'den daha az krom içeren atıksularda elverişli olmamaktadır [20]. Aynı zamanda yöntem için yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç duyulması sebebi ile işletim maliyeti oldukça yüksektir.

1.2.5.4 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır [21]. Adsorban, yüzeyinde madde birikiminin gerçekleştiği madde, adsorbat ise biriken madde olarak tanımlanmıştır. Adsorpsiyon işlemi, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim özelliklerine göre, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyon değişimi olmak üzere 3 grupta incelenmektedir.

Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetlerinin etken olması sebebi ile adsorban ve adsorbat arası etkileşim zayıftır. Adsorpsiyon enerjisi düşüktür ve 5-10 kcal/mol arasında değişmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir ve adsorpsiyon verimi, artan sıcaklıkla azalmaktadır. Adsorpsiyon işlemi tersinirdir ve adsorblanan madde, adsorban yüzeyinden kolaylıkla desorbe olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbanın tüm yüzeyini ilgilendirmekle birlikte adsorban yüzeyinde multimoleküler tabaka oluşmaktadır. Oluşan tabaka gevşek bir yapıya sahiptir ve adsorbanlar, adsorbat yüzeyi üzerinde hareketlidir [21].

Kimyasal adsorpsiyonda, yüzey ve adsorblanan madde arasında kimyasal etkileşim söz konusudur. Adsorpsiyon işlemi, adsorban ve adsorbat arasında güçlü kovalent bağ oluşumu ile gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon enerjisi yüksektir ve 10-100 kcal/mol arasında değişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir ve artan sıcaklık ile adsorpsiyon verimi artmaktadır. Yüzey bileşiği oluşumu nedeni ile adsorpsiyon işlemi tersinmezdir. Unimoleküler tabaka oluşumu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbanın tüm yüzeyi yerine aktif merkez olarak adlandırılan kısımlarında gerçekleşmektedir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanmaktadır [22].

Değişim adsorpsiyonu, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki elekrostatik çekim kuvveti sonucu gerçekleşmektedir. Katı faz yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik olarak bağlı olan değişebilir iyonlar

ile sıvı fazdaki benzer yüklü iyonların yer değiştirmesi olarak tanımlanana iyon değişimi de bu başlık altında incelenmektedir [23].

Birçok sentetik ve doğal malzeme iyon değiştirici özellik taşımaktadır. İyon değiştiriciler, değişebilir katyonlar ya da anyonlar taşıyan çözünmez katı malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Elektrolit bir çözelti ile temas halinde iken, çözelti içindeki aynı tür yüke sahip iyonlar ile iyon değiştiricide bulunan iyonlar stokiometrik olarak yer değiştirmektedir. Katyonik, anyonik ve amfetormik olmak üzere iyon değiştiriciler 3 sınıfta incelenmektedir. Katyonik ve aniyonik iyon değiştiricilerde gerçekleşen reaksiyon sırası ile

$$\underset{\text{(çözelti)}}{A^{n+}} + \underset{\text{(iyon değiştirici)}}{n(R\text{-})^{B+}} \leftrightarrow \underset{\text{(çözelti)}}{n^{B+}} + \underset{\text{(iyon değiştirici)}}{(R\text{-})nA^{n+}} \quad \textbf{(1.9)}$$

$$\underset{\text{(çözelti)}}{A^{n-}} + \underset{\text{(iyon değiştirici)}}{n(R\text{-})^{B-}} \leftrightarrow \underset{\text{(çözelti)}}{n^{B-}} + \underset{\text{(iyon değiştirici)}}{(R\text{-})nA^{n-}} \quad \textbf{(1.10)}$$

olarak verilmektedir. Denklemde yer alan (R-), iyon değiştiricideki sabit yükü, A^{n+} ve B^{+} ise iyon değişimi sırasında değişen iyonları ifade etmektedir. İyon değişimi, katı ve sıvı fazdaki iyonlar dengeye ulaşana kadar devam etmektedir [23].

Sentetik anyonik iyon değiştiriciler başta amin-tipi olmak üzere sülfonyum ve fosfonyum tipi anyon değiştiriciler olarak sınıflandırılabilmektedir. Literatürde anyonik iyon değiştiricilerde seçicilik sırası $OH^- \approx F^- < HCO_3^- < Cl^- < Br^- < NO_3^- < HSO_4^- < (PO_4)^{3-} < CrO_4^{2-} < SO_4^{2-}$ olarak verilmiştir [22].

İyon değişimi, stokiometrik ve tersinir olmakla birlikte bir difüzyon prosesidir. İyon değiştiriciler, çoğunlukla seçicidirler. İyon seçiciliği, iyon değiştiricinin sıvı fazda bulunan iyonları hangi sırayla tuttuğunu göstermektedir [23].

İyon değiştiricinin özelliklerine bağlı olarak geniş pH aralıklarında iyon değişimi ile ağır metal giderimi etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir. İyon değiştirme yönteminin avantajları, çamur oluşumunun söz konusu olmaması, basit ve kullanışlı ekipmanlara ihtiyaç duyulması ve uygulama süresinin kısa olması şeklinde sıralanmaktadır. Bu yöntemin maliyetinin yüksek olması, bütün ağır metallerin arıtımı için uygulanamaması ve tek başına yeterli olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Cr(VI) giderimine yaygın olarak kullanılan adsorban aktif karbonlardır. Aktif karbonlar, büyük ve farklı çaplarda gözenekli ve iyi bir adsorban olması özellikleri

ile çevre kirliliğini kontrolünde sıklıkla kullanılmaktadır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle üretilmektedir. Aktif karbonun üretilmesinde kullanılan malzeme ve aktivasyon işlemlerindeki farklılıklar nedeni aktif karbonun krom tutma kapasite değerleri geniş bir aralıktadır [1]. Candela ve diğerleri, deri, zeytin çekirdeği, badem kabuğu gibi farklı ham maddelerden hazırlanan farklı türdeki toz aktif karbonların giderim verimini değerlendirilmişve adsorpsiyon veriminin aktif karbonun fiziksel aktivasyonuna gerek duyulduğunu belirtmişlerdir [24]. Diğer bir çalışmada Cr(VI) giderimi için pirinç kabuğundan sülfirik asitle karbonizasyon işlemi kullanılarak elde edilen aktif karbonun kullanımı incelenmiştir. Çalışma sonucunda pH=2,5'da pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 45,60 mg Cr(VI)/g olarak bulunmuştur [1].

Ticari aktif karbonun maliyetinin krom giderim veriminin yüksek olmasına rağman maliyetli bir malzeme olması sebebi ile krom gideriminde atıklardan elde edilen adsorbanlar üzerine çalışmalar da ağırlık kazanmıştır. Literatürde Cr(VI) adsorpsiyonuna kullanılan tarımsal atıkları arasında fındık kabuğu, hindistan ceviz lifi, şeker kamışı, pirinç kabuğu, soya fasulyesi kabuğu, yün, buğday kepeği yer almaktadır [1].

Negatif yüke sahip doğal minerallerin katyon tutma kapasiteri oldukça yüksek iken suda anyonik formda bulunan Cr(VI) bileşiklerini adsorblama kapasiteleri oldukça düşüktür. Bu sebeple minerallerin modifikasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır [25]. Smektitler, kaolin ve mikalar olmak üzere üç temel türü olan kil, modifiye edilerek Cr(VI) gideriminde kullanılan doğal bir mineraldir. Özellikle, bir smektit türü olan montmorillonitin yüksek katyon değiştirme kapasitesi ile Pb^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının gideriminde etkili olmasına rağmen iyon değiştirme özelliğine sahip katyonlar kaolinit, vermikulit ve bentonit gibi tabakalı yapıdaki kil minerallerinde genelde tabakalar arası boşluklar ve tabaka kenarları ile sınırlı iken feldspat ve kuvars gibi yoğun ağ yapılı silikatlarda ise genelde tane cidarları ile sınırlıdır.

Uniform kanal ve boşluk yapısına sahip zeolitlerin iyon değiştirme kapasitesi kil minerallerine oranla birkaç kat daha fazladır [26]. Zeolitlerin, hidrolik özellikleri, şişme ve kabarma özelliğinin bulunmaması ve sürekli sistemlerde daha verimli

sonuçlar vermesi sebebi modifiye edilerek Cr(VI) gideriminde kullanılması ile ilgili çalışmalar öne geçmiştir.

1.2.6 Zeolitler

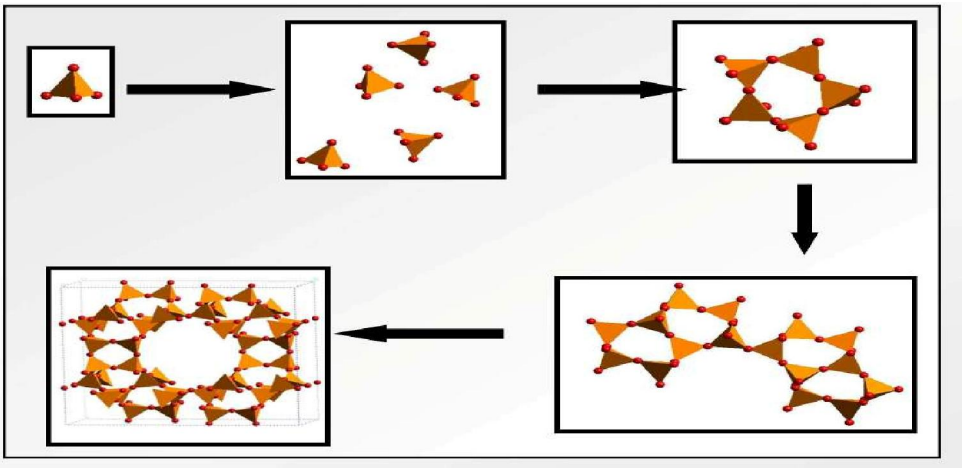
Zeolitler, tektosilikat mineral grubunda yer alan, üç boyutlu kristal yapıda olan ve bünyesinde alkali ve toprak alkali elementleri bulunduran sulu alümina silikatlardır. Breck tarafından zeolitlerin yapısal formülü, $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].zH_2O$ olarak ifade edilmiştir [27]. Formülde yer alan M, zeolit yapısındaki Mg, Na, K, Ca gibi alkali ve toprak alkali metaller, 'z' birim hücredeki su moleküllerinin sayısını, n katyonların değerliğini ifade etmektedir. X ve y birim hücre başına düşen toplam tetrahedra sayısını ifade ederken y/x oranı zeolitin kristal yapısına göre 1 ile 5 arasında bir değer almaktadır [28].

Zeolitlerin birincil yapı birimi TO_4 (T: Silisyum veya Alüminyum, O: Oksijen) tetrahedralidir. Tetrahedraların merkezinde Si^{4+} veya Al^{3+} atomu, köşelerinde ise O atomları bulunmaktadır. Tetrahedralar, O atomlarını karşılıklı paylaşarak birleşmekte ve farklı sayıda TO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral vb. gibi polihedralleri oluşturmaktadırlar [29] .

1.2.6.1 Zeolitlerin Kristal yapısı

İkinci yapı birimleri ve polihedraller uzayda farklı zincir yapıları ve dizilişler oluşturarak birleşmekte ve farklı çap ve büyüklüklerde kanallar veya oyuklar oluşturarak zeolit kristallerinin nihai yapısını meydana getirmektedir [30]. Zeolitin yapısında bulunan ve iyon değiştirme özelliğine sahip alkali ve toprak alkali elementleri ile su molekülleri bu kanal ve kafes şeklinde boşluklar içinde yer almaktadır.

Zeolitlerin kristal yapısındaki kanallar, farklı sayılarda SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrallerinin halka seklinde birleşmesi ile oluşmakta, homojen ve gözenekli bir yapı sergilemektedir. Halkadaki tetrahedral sayısı zeolitin gözenek açıklıklarının boyutlarını belirlemektedir. 3, 4, 5 ve 6'lı halkalardan oluşan gözenekler, moleküllerin geçişine izin vermemektedir. Dolayısı ile adsorpsiyon ve katalitik uygulamalarda kullanılmaları mümkün değildir. 8, 10 ve 12'li halkalardan oluşan gözeneklere sahip zeolitler ise ticari önem sahip olan zeolitlerdir. Zeolitlerdeki kanal ve boşluklar, toplam zeolit hacminin % 30-50'sini oluşturmaktadır [31].



Şekil 1.2 : Zeolitin kristal yapısının oluşum mekanizması.

Zeolitlerin temel yapı birimi olarak kabul edilen tetrahedrallerdeki oksijenle dört bağ yapabilen Si^{4+} iyonunun yerini üç bağ yapabilen Al^{3+} iyonunun alması kristal yapıya net bir negatif yük kazandırmaktadır. Bu negatif yük fazlası zeoltin yapısındaki alkali ve toprak alkali metal katyonları tarafından dengelenmektedir [32]. Zeolit kanal ve boşluklarının bir kısmına veya tamamına yerleşen bu katyonlar K^+, Na^+, Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} ve Sr^{2+} olarak ifade edilmiştir. Zeolitin Si/Al oranı, katyonların tipine ve iyon çapı, sıcaklık, dehidrate veya hidrate derecesi katyonların yapı içindeki dağılımını etkilemektedir [32].

Kristal yapıya hidrojen bağları ile bağlı su molekülleri, oksijen molekülleri ve diğer su molekülleri arasında köprü oluşturmaktadır. Zeolitler 200-350^oC sıcaklığa ısıtıldığında zeolitik su yapıyı terketmektedir. Zeolitler tekrar oda sıcaklığına getirildiğinde ise kaybedilen su tekrar yapıya kazandırılmaktadır [33,34].

1.2.6.2 Dünya genelindeki zeolit rezervleri

Dünyada, toplam doğal zeolit rezervinin ne kadar olduğu tam olarak bilinmemekte birlikte dünyanın en büyük zeolit üreticisi Çin'dir. Dünyadaki diğer önemli zeolit üreticisi ülkeler Küba, Japonya, ABD ve Macaristan olarak sıralanmaktadır [23]. Türkiye'de detaylı rezerv etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki aha olup bu sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları mevcut olup yaklasık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir [23]. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.3 : Türkiye'de yer alan zeolit yatakları [35].

Zeolit yatakları	Zeolit türü
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı	Analsim
Polatlı, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Kalecik, Çandır, Çabanözü, Hasayaz	Analsim
Balıkesir – Bigadiç	Klinoptilolit
Emet – Yukarı Yoncaağaç	Klinoptilolit
Kütahya – Şaphane	Klinoptilolit
Gediz, Hisarcık	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
İzmir – Urla	Klinoptilolit

1.2.6.3 Doğal zeolitlerin oluşumu

Zeolitler, oluşumları bakımından volkanik zeolitler ve sedimenter zeolitler olmak iki ana gruba ayrılmaktadır. Volkanik zeolitler, bazaltik kayaçların oyuk ve çatlaklarında yerleşmiş zeolitlerdir. Zeolitleşme, lav akıntısı uzun mesafelere fışkırdıktan sonra bir yerde toplanarak ısı oluşumuna izin verecek şekilde yavaş yavaş çökelmekte ve belirli bir çökelme kalınlığına ulaşması ile gerçekleşmektedir. Zeolitleşme, lavın kısmen egzotermik hidratasyon reaksiyonlarından kısmen de yeraltı sıcaklık gradyanı etkisiyle ısınmış olan meteorik suyun reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır [36].

Analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, eriyonit, lömontit, sabazit sedienter zeolitler arasında yer almaktadır. Ana kayaçın kimyasal bileşimi, jeolojik yaşı, ortam sıcaklığı ve basıncı, pH, suyun tuzluluk oranı, sudaki çözünmüş iyonlar oluşan zeolitlerin yapısını etkilemektedir [25].

1.2.6.4 Zeolitlerin uygulama alanları

Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı uygulamalar

Zeolitlerde Si/Al oranı 1 ile 5 arasında değişmekte iken ultrasatabilizasyon gibi kontrollü modifikasyon işlemleri ile bu oranın daha yüksek değerlere ulaşması sağlanabilmektedir. Silikatça zengin zeolitler, genellikle yüksek termal ve hidrotermal kararlılık göstermektedir. Bu sebeple, yüksek sıcaklıklarda yürütülen katalitik uygulamalarda kullanılabilmekte ve az miktarda buhar varlığında dahi oksididatif olarak rejenere edilebilmektedir.

Zeolitler mikrogözenekli yapıları sayesinde, yüksek konsantrasyonlarda reaktan moleküllerinin zeolit kafeslerinden geçişine izin vermektedir. Böylelikle, diğer katalitik katı yüzeylerle kıyaslandığında zeolit reaksiyonun daha yüksek basınç altında gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır [37].

Zeolitlerin katalizör olarak en yaygın olarak gaz dönüşüm proseslerinde ve petrokimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Petrol rafinerilerinde, katalitik kraking, hidrokraking, parafin izomerizasyonu zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı proseslerdir. Aynı zamanda, şekil seçici özellikleri sayesinde katalitik wax giderimi, LPG'nin aromatiklere dönüştürülmesinde, metanolün olefine dönüştürülmesinde, derin katalitik krakinglerde ve seçici NO_x gideriminde kullanılmaktadır [38].

Zeolitlerin adsorban ve moleküler elek olarak kullanıldığı uygulamalar

Zeolitler adsorban ve moleküler elek olarak ayırma, saflaştırma ve arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır**.** Zeolitler, izo-parafinlerden n-parafinlerin, parafinlerden olefinlerin ayrılması, ksilen izomeleri ve etilbenzen karışımlarından p-ksilenin ayrılması, havadan O_2/N_2 ayrılması gibi ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır [31].

Hava kirliliği parametreleri olan NOx, SOx, CO, CO_2 ve H_2S gibi moleküllerin tutulmasında adsorban olarak kullanılmıştır. Sodyum formuna dönüştürülmüş klinoptilolitin CO_2 tutma kapasitesi 125 mg/g olarak rapor edilmiştir. Mumpton ise klinoptilolitin SO_2 tutma kapasitesini 200 mg/g olarak bildirmiştir [33].

Şabazit ve klinoptilolit bakımından zengin maddeler ile su adsorblama-desorplama döngüsünün kurulması, havalandırma ve soğutma alanlarında kullanımına olanak sağlamıştır. Zeolitlerin NH_3'e karşı seçiciliği ve adsorplama kapasitesi sayesinde kötü koku önleyici olarak kümeslerde, ahırlarda ve hayvan barınaklarında kullanıldığı bir çok uygulama rapor edilmiştir [39].

Doğal gazlarla birlikte bulunan SO_2, CO_2 gazlarının zeolitler tarafından adsorplanması ile saflaştırma işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Kömür saflaştırma prosesi için gerekli olan saf oksijenin yerine zeolitten geçirilmesi sonucu oksijen bakımından zengin hale getirilen hava kullanılabilmektedir [38]. Doğal zeolitlerin ayırma işlemlerindeki verimini arttırmak amacı ile iyon değişimi, termal işlemler ile gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucunda ayırma işlemlerindeki potansiyeli incelenmiştir.

Klinoptlilolit gaz ayırma işlemlerinde en sık kullanılan doğal zeolit iken, şabazit onu takip etmektedir. Erionit, ferrierit, filipsit ise daha az kullanım alanı bulmaktadır.

Doğal zeolitler adsorban olarak ayırma işlemlerinden daha çok saflaştırma ve arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır. Geniş por ve yüksek por hacmine sahip sentetik zeolitler ise ayırma işlemlerine daha uygundur. Nispeten daha küçük boyutlu por ve düşük por hacmine sahip doğal zeolitler ise ayırma işlemlerinde düşük konsantrasyonlarda yüksek adsorpsiyon davranışı göstermektedir. Doğal gaz, kömür gazı ve katı atık sahası gazlarının saflaştırılması ve iyileştirilmesinde başarı ile kullanılmaktadır [39].

Zeolitlerin adsorpsiyon karakterleri, kimyasal ve fiziksel yapılarına göre şekillenmektedir. Zeolitin Si/Al oranı, sahip olduğu katyonların türü ve yerleri de adsorpsiyon işleminde etkendir. Termal işlemler ve sonucundaki dehidratasyonun seviyesi adsorbanın özelliklerini etkilemektedir. Doğal zeolitlerin Si/Al oranı, sadece asit ile aktivasyonu sonucu dealümine olması yöntemi ile değiştirilmektedir. Zeolitin katyon kompozisyonu adsorbsiyon üzerinde oldukça etkilidir. Bu yüzden iyon değiştirme işlemi ile de doğal zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri değiştirilebilmektedir. Bu yöntemle modifiye edilmiş zeolitler, gaz saflaştırma ve eser gaz gideriminde kullanılma potansiyeline sahiptir [37].

Zeolitin iyon değiştirici olarak kullanıldığı alanlar

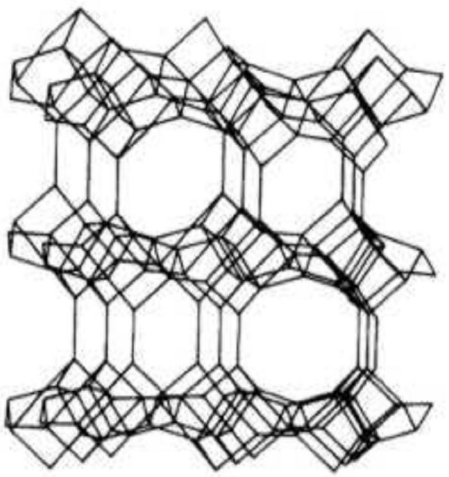
Zeolitler iyon değiştirme özellikleri sayesinde çevre kirliliği kontrolünde bir çok alanda kullanım potansiyeline sahip olmuştur. Katyon değişim kapasitesi, zeolitin birim ağırlığı ya da hacmi başına düşen denge iyonlarının sayısını ifade eden bir terimdir. Zeolitin iskelet yapısındaki Si iyonlarının Al iyonları tarafından yer değiştirmesi sonucu zeolit negatif yüke sahiptir. Al iyonlarının sübstitüsyon derecesi arttıkça pozitif yük eksikliği daha da artmaktadır. Bu durumda zeolitin yapısında elektronötralitenin sağlanması için daha çok sayıda alkali ve toprak alkali katyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır [27]. Tetrahedral yapılara zayıf bağlarla bağlı monovalen ve divalen katyonlar olan Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonları sulu çözeltilerde bulunan inorganik ve organik katyonlarla yer değiştirebilmektedir. Katyon değişim kapasitesi, zeolit içindeki adsorbsiyona verimli alanların tipi ve hacmine, değişebilir iyonların türü, iyon çapı ve zeolitin temas halinde olduğu çözelti içinde yer alan katyonların yüküne göre değişmektedir [33].

Zeolitler ile çevre kirliği kontrolünde ilk uygulamalar radyoaktif elementlerin giderilmesi ile ilgilidir. Literatürde bu çalışmalarda yaygın olarak şabazit ve klinoptilolitin kullanıldığı rapor edilmiştir [39]. Zeolitler, Amerika ve İngiltere'de hem nükleer reaktör atıksularından Cs, Sr gibi elementlerin giderilmesi hem de reaktör çevresindeki toprak alanın rehabilitasyonunda kullanılmıştır. Klinoptilolit aynı zamanda Bikini Adası'ndaki hidrojen bombası denemeleri ve Çernobil'deki nükleer reaktör kazası sonrasında da radyoaktif yayılımının engellenmesi amacı ile kullanılmıştır.

Daha sonraki yıllarda zeolitler ile iyon değiştirme prosesi üzerine çalışmalar klinoptilolit minerali üzerine yoğunluk kazanmıştır. Büyük ve yüzeye yakın rezervler halinde bulunması ve düşük maliyetli madencilik faaliyetleriyle işletilebilen rezervler şeklinde ortaya çıkması klinoptilolitin çevre kirliği kontrolünde yaygın olarak kullanımına olanak sağlamıştır [1].

1.2.7 Klinoptilolit

Tortul kayalarda en yaygın bulunan ve Hölandt grubuna ait br zeolit olan klinoptilolit, 1890 yılında Pirrson tarafından tanıtılmıştır. Klinoptilolitin birim hücre formülü genel olarak, $(Ca_{1/2},Na,K)_6Al_6Si_{30}O_{72}.24H_2O$ olarak verilmektedir [27].



Şekil 1.3 : Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görünümü [36].

Klinoptilolitin kristal yapısındaki temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi (SBU) olarak ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturmaktadır. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı sekillerde birlesmesi ile sekizli (8 adet TO_4 tetrahedrali içeren) ve onlu (10 adet TO_4 tetrahedrali içeren) halkalardan olusan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece

klinoptilolitin kristal nihai yapısı meydana gelmektedir. Kanallara yerleşen Na, C, K ve Mg gibi alkali ve toprak alkali elementleri, yapıdaki negatif yükü dengelemektedir. Klinoptilolitin seçicilik, iyon değiştirme ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde etken olan bu katyonlar, farklı iyonik konumlarda bulunmaktadır [29,27].

Bigadiç Bölgesi'ndeki klinoptilolitçe zengin zeolit yatakları yer yer 250 m kalınlığa ulaşan iki borat tabakası arasında yer almakta ve 300 km^2'lik bir alana yayılmış durumdadır. Bigadiç bölgesindeki volkanaosedimanter tabaka, farklı tanecik boyutunda tüflerden oluşmuştur. Tabakanın üst kısmında ince taneli camsı toz tüf ve alt bölümünde kaba taneli camsı kül tüf bulunmaktadır. Bigadiç Bölgesi'nden elde edilen zeolit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen katyon analizleri sonucunda ince taneli tüflerin kalsiyum açısından, kaba taneli tüflerin ise potasyum açısından zengin olduğu belirlenmiştir. İnce taneli tüfler 550ºC'ye kadar kristal yapılarını korurken, kaba taneli tüflerin 700ºC sıcaklıkta dahi kristal yapılarını korudukları gözlemlenmemiştir [36].

1.2.7.1 Klinoptilolitin atıksu gideriminde kullanımı

Klinoptilolit ile atıksu gideriminde öne çıkan parametreler, amonyum ve katyonik ağır metallerdir.

Amonyum içeren evsel atıksular ve gübre endüstrisi atıksularının alıcı ortamlara deşarj edilmesi, göl ve nehirlerde ötrofikasyon, akarsular ve denizlerde ise çözünmüş oksijen eksikliğine ve deniz canlılarında toksisiteye yol açmaktadır [40]. Yapılan çalışmalar sonucunda zeolitler ile amonyum gideriminin biyolojik arıtmaya alternatif olabileceği rapor edilmiştir. Leyva-Ramos farklı potasyum ve kalsiyum içeren dört çeşit Meksika klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesini inceleyen bir çalışma yürütmüştür.

Çalışma sonucunda 1,41 meq/g ile 1,55 meq/g arasında değişen amonyum kapasitesi değerlerine ulaşılmıştır [41]. Ashrafizade İran klinoptiloliti ile kesikli ve kolon deneyleri yürüterek atıksulardan amonyum giderimini incelenmiştir.Kesikli deneyler sonucunda 50 mg/L amonyum konsantrasyonunda nötrala yakın pH değerlerinde

17,8 mg NH_4^+/g tutma kapasitesi rapor edilirken sürekli sistemde 15,16 mg NH_4^+/g olarak bildirilmiştir. Besleme çözeltisinde $Ca^{2+,}$ Mg^{2+} and Na^+ iyonlarının varlığında ise amonyum tutma kapasitesinin 11,68 mg$NH4^+$/g düştüğü belirtilmiştir [42].

Literatürde klinoptilolit ile Hg, Pb, Ag, Cu, Cd, Cr,Zn, Ni, Co and Mn gibi ağır metallerin giderimi ile ilgili bir çok çalışma bulunmaktadır [43,44,45,46]. Bu çalışmalarda klinoptilolitin modifikasyonu, multi-komponent sistemlerde katyon seçiliği, katyon tutma kapasitesi gibi parametreler incelenmiştir [47,48,49]. Deney koşullarının farklı olması ve farklı özelliklerde klinoptilolit kullanılması nedeni ile klinoptilolitin katyon seçiciliği ile ilgili sıralamalar değişmektedir. Çizelge 1.4'te farklı klinoptilolit türleri ile ağır metal giderimi ile ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 1.4 : Klinoptilolitin metal adsorblama kapasitesi.

Klinoptililolit türü	Metal türü	Adsorpsiyon kapasitesi (meq/g)
Bigadiç [49]	Pb^{2+}	0,222
	Zn^{2+}	0,734
	Cd^{2+}	0,0053
Ukrayna [50]	Pb^{2+}	0,134
	Cu^{2+}	0,405
	Ni^{2+}	0,222
	Cd^{2+}	0,0375
Gördes [43]	Co^{2+}	0,448
	Cu^{2+}	0,282
	Zn^{2+}	0,268
	Mn^{2+}	0,153
Sardinya [48]	Zn^{2+}	0,1
	Cu^{2+}	0,34
	Pb^{2+}	0,27-1,2
	Cd^{2+}	0,05-0,19

1.2.8 Klinoptilolitin modifikasyonu

1.2.8.1 Asit ile işlem

Al atomlarının asitle şartlandırmada yapıyı terketmesi, zeolitin yapısındaki negatif yük miktarını azaltmaktadir. Bunun sonucu olarak elektronötraliteyi sağlamak için daha az katyona ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuç olarak zeolitin iyon değiştirme ve adsorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana gelmektedir. Asit işlemlendirme sonrası gerçekleşen dealüminasyon, diğer yandan Si/Al oranını yükseltmekte ve apolar moleküllerin sıvı ve gaz akımlarındaki adsorpsiyonunun verimini artırabilmektedir. Christistidis yaptığı çalışmada, asit ile ön işleme tabi tutulan klinoptilolitlerin mikroporozitelerinde bir artış gözlemlemiş olup, önemli değişim bölgelerindeki bozulmalar ve Si-tetrahedra bağlarının çözünmesi nedeni ile katyon değişim kapasitesinin düştüğünü rapor etmiştir [51].

1.2.8.2 Homoiyonik forma dönüştürme

Klinoptilolitin bünyesinde varolan katyon tipi, katyon değiştirme mekanizmasını doğrudan etkileyen bir parametredir. Her bir katyonun yapıdaki yerleşim yeri, elektronegatifliği, koordinasyon sayısı, dipol momenti, iyon çapı vb. özelliklerine bağlı olarak diğer bir inorganik veya organik katyonla iyon değiştirme eğilimi farklıdır. Örneğin hem zeolitik ve hem de non-zeolitik yapıda yeralan bu katyonlardan potasyumun kristal yapıdaki bağı, sodyum ve kalsiyuma oranla daha kuvvetli ve koordinasyon sayısı daha yüksektir. Dolayısıyla iyon değiştirme kabiliyeti daha düşüktür. Kalsiyum ve alüminyum iyonları ise sodyum iyonuna göre mineral yüzeyi ile daha kuvvetli etkileşime girmekte ve yüzeydeki negatif yük merkezlerine adsorbe olmaktadır [25].

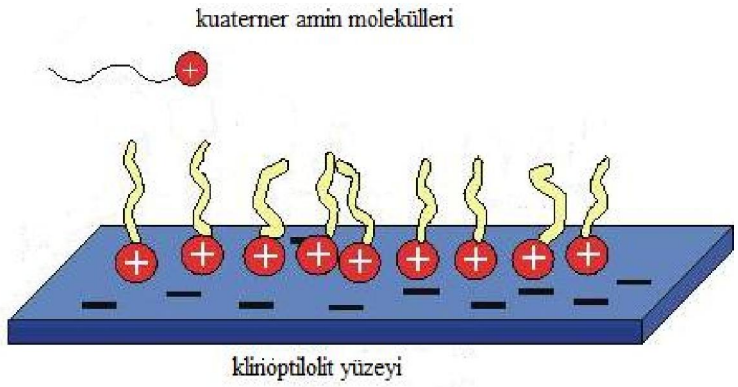
Literatürde sodyum formuna getirilmiş klinoptilolitin iyon değiştime kapasitesinde artış görüldüğünü belirten bir çok çalışma bulunmaktadır [52,53,54]. Panayotova, doğal ve NaOH, NaCl, HCl ve CH_3COONa ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile Ni^{2+} giderimini incelemiştir. Yürüttüğü çalışmada CH_3COONa and NaCl ile gerçekleştirilen modifikasyon işlemi sonucu Ni^{2+} adsorpsiyonun % 25-30 oranla arttığını bildirmiştir [55].

1.2.8.3 Yüzey modifikasyonu

Organo-zeolitler, organik esaslı bileşiklerin özellikle de katyonik yüzey aktif maddeler ile zeolit yüzeyinin modifikasyonu ile elde edilmektedir. Organo-zeolit terimi literatürde ilk defa 1990'lı yıllarda kullanılmaya başlanmıştır [25].

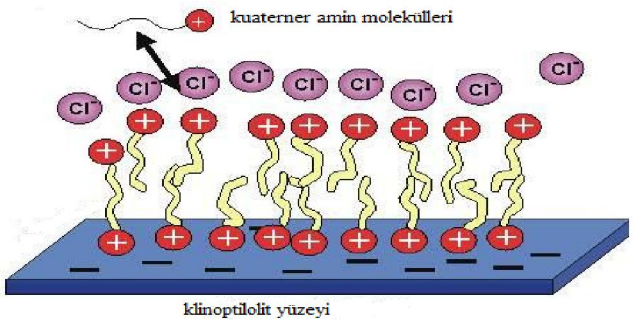
Zeolit yüzeyi negatif yüklüdür ve bu yüzden sulu ortamda anyonik formda bulunan inorganik molekülleri adsorblama yeteneği yok denecek kadar azdır [2]. Katyonik yüzey aktif maddeleri ile modifikasyon işlemi ile zeolitin yüzey yükünün pozitife çevirilmesi mümkün olmaktadır. Kuaterner aminler, pozitif yüklü bir baş grup ve hidrofobik hidrokarbon zincirlerinden oluşmaktadır [56,57]. Modifikasyon işleminde en sık olarak kullananan yüzey aktif maddeleri, farklı zincir uzunluğuna sahip kuaterner amin tuzlarıdır. Kuaterner aminler, negatif yüklü substrat üzerine kuvvetli adsorblanma özelliğine sahiptir [25].

Daha önce yapılan çalışmalarda farklı zincirli organik katyonların iyon değiştirme eğilimleri araştırılmış ve uzun zincirli organik katyonların iyon değiştirmeye olan ilgilerinin kısa zincirlilere nazaran daha fazla olduğu rapor edilmiştir [25,58,59].



Şekil 1.4 : Klinoptilolit yüzeyinde tek tabaka oluşumu.

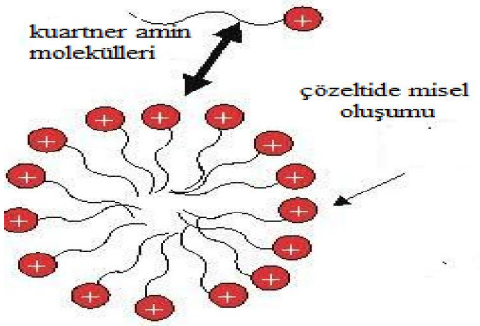
Kuaterner aminlerin klinoptilolit üzerine adsorblanması iyon değiştirme, hidrofobik etkileşim ve elektrostatik etkileşim ile meydana gelmektedir [25,58]. İyon değişimi klinoptlilolitin dış yüzeyinde bulunan tek ve çift valanslı katyonların, kuaterner amin bileşiğinde yer alan katyonun yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir. Kuaterner amin bileşiklerinin polar gruplarının çapının, klinoptilolit gözeneklerinden daha büyük olması nedeni ile iyon değişimi, klinoptilolitin dış yüzey kapasitesi ile doğru orantılıdır. Uzun zincirli organik katyonlar, kısa zincirli organik katyonlara nazaran daha fazla hidrofobik özellik taşımaktadır ve sudaki çözünürlükleri daha düşüktür [60].



Şekil 1.5 : Klinoptilolit yüzeyinde çift tabaka oluşumu.

İyon değişimi klinoptilolitin dış yüzey kapasitesi doluncaya kadar devam etmekte ve bu noktadan sonra hidrofobik ve elektrostatik bağlanma etkili olmaya başlamaktadır. Elekrostatik etkileşim ile pozitif yüklü polar gruba sahip kuaterner amin bileşikleri negatif yüklü klinoptilolit yüzeyine adsorblanmaktadır. Kuaterner aminlerin hidrokarbon zincirleri arasındaki hidrofobik bağlanma ise klinoptilolitin yüzeyinde çift tabaka oluşumunda ve dolayısı ile anyonik türlerin ve non-iyonik organik kirleticilerin adsorblanmasında daha yüksek bir paya sahiptir [25].

Adsorblanmanın bittiği nokta ya da maksimum adsorpsiyon kapasitesine erişildiği noktadaki çözeltinin denge konsantrasyonu, kritik misel konsantrasyonu olarak tanımlanmıştır. Bu noktadan sonra kuaterner aminler, klinoptilolit yüzeyine adsorblanmak yerine sıvı fazda misel oluşturmayı tercih etmektedir [59].



Şekil 1.6 : Çözeltide misel oluşumu.

Modifiye zeolitler ile ilgili ilk çalışmalar, endüstriyel atıksulardan renk ve organik kirleticilerin giderimi üzerinde yoğunlaşmıştır. Armağan, 3 farklı türde anyonik sülfonat grubuna ait azo boyar maddesinin, hekza desiltrimetilamonyum (HDTMA) tuzu ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili bir çalışma yürütmüştür. Çalışma sonucunda amin moleküllerinin klinoptilolit yüzeyinde birikerek bir çift tabaka oluşturduğu ve boyar maddelerin bu tabakaya adsorblandığı bulunmuştur. Adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine uyduğu belirtilmiştir. Reaktif siyah 5, reaktif kırmızı 239 ve reaktif sarı 176 boyar maddelerinin tutunma kapasiteleri sırasıyla 111, 89, and 61 mg/g olarak bildirilmiştir [61].

Karadağ'ın RY 176 reaktif boyalar ile ilgili yürüttüğü çalışmada, setiltrimetilamonyum tuzları ile modifiye edilmiş klinoptilolitin boyar madde tutma kapasiteleri 13.2 mg/g ve 5.2 mg/g olarak bildirilmiştir [62].

Ersoy'un HDTMA-klinoptilolit ile anilin ve nitrobenzen adsorbsiyonu üzerine yürüttüğü çalışmada, 1500 mg/L başlangıç konsantrasyonunda doğal klinoptilolitin anilin tutma kapasitesinin sıfıra yakın bir düzeydeyken, modifikasyon işlemi sonrası bu değerin 8 mg/g'a yükseldiği bulunmuştur. 1500 mg/L başlangıç konsantrasyonunda doğal klinoptilolitin nitrobenzen tutma kapasitesi 3 mg/g iken, aynı konsantrasyonda modifiye edilmiş klinoptilolitin nitrobenzen tutma kapasitesinin 20 mg/g'a yükseldiği ifade edilmiştir [25].

Ghiachi, toluen, benzen ve fenol gideriminde modifiye edilmiş klinoptilolit ve sentetik zeolit kullanmıştır. Modifikasyon için HDTMA ve CBP tuzları kullanılan

çalışmada, sentetik MCM-41 zeoliti için toluen, benzen ve fenol tutma kapasiteleri sırası ile 112.9 mg/g , 145 mg/g, 59,35 mg/g olarak bildirilmiştir. CBP tuzu ile modifiye edilmiş klinoptilolit için toluen, benzen ve fenol tutma kapasiteleri sırası ile 23 mg/g , 13 mg/g, 11,88 mg/g; HDTMA tuzu ile modifiye edilmiş klinoptilolit için toluen, benzen ve fenol tutma kapasiteleri ise sırası ile 16,66 mg/g, 11,35 mg/g ve 10 mg/g olarak rapor edilmiştir [63].

Literatürde modifiye edilmiş zeolitler ile pestisit, bakteri ve virüs adsorbsiyonu ile ilgili de çalışmalar bulunmaktadır. Dakoviç ise oktadesildimetilbenzil amonyum (ODMBA) ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile Ocratoksin A (OCHRA) giderimini araştırmıştır. Çalışma sonucunda OCHRA adsorpsiyonun yüzey aktif madde konsantrasyonundaki artış ile orantılı olarak artış gösterdiği belirtilmiştir. Aynı çalışmada, modifiye edilmiş klinoptilolitin kontamine olmuş gıdalarda bulunan bir mitoksin olan fumosinini adsorblama kapasitesi pH=3'te 10.82 mg/g olarak rapor edilmiştir [64].

Son yıllarda modifiye klinoptilolitler ile ağır metal giderimi üzerine yapılan çalışmalar önem kazanmıştır [2,3,4,65]. İlk olarak Bowman krom, arsenik gibi ağır metallerin yanı sıra benzen ve toluen gibi apolar organik kirleticileri içeren atıksuların yer altı sularına sızmasını engellemek amacı ile HDMTA-klinoptilolit kullanarak koruyucu bariyerlerin kullanılması üzerine çalışmalar yürütmüştür [7].

Modifiye klinoptilolitin krom tutma kapasitesi, modifikasyon sırasında kullanılan yüzey aktif maddelenin cinsine, konsantrasyonuna, yüzeye adsorblanma derecesine göre değişmektedir. Çalışmaların büyük bir kısmında yüzey aktif malzeme olarak HDTMA kullanılmıştır. Zeng, HDTMA ile modifiye edilmiş Pohang klinoptiloliti ile krom giderimini incelemek amacı ile 50 mg/L ve 200 mg/l arasında değişen farklı krom konsantrasyonlarında deneyler yürütmüştür. Çalışma sonucunda klinoptilolitin krom tutma kapasitesinin 200 mg/L krom konsantrasyonunda 3 mg/g'a yükseldiğini bildirmiştir [4]. Cordoves ise sürekli kolon sisteminde krom konsantrasyonundaki artış ile orantılı olarak HDTMA-klinoptilolit tarafından adsorblanan krom miktarının da arttığını bildirmiştir. Modifiye edilmiş klinoptilolitin 300 mg/L başlangıç konsantrasyonunda krom tutma kapasitesi 7,72 mg/g olarak rapor edilmiştir [6].

Warchol oktadesiltrimetil amonyum (ODMTA) ile modifiye etmek olduğu klinoptilolit ile krom ve iyodür giderimi üzerine bir çalışma yürütmüş ve ODTMA-

klinoptilolitin adsorblama kapasitesini krom için 3,37 mg/g , iyodür için 4,02 mg/g olarak bildirmiştir. Bu çalışmada modifikasyon işlemi sadece 60 mg/L ODTMA ile gerçekleştirilmiştir. Diğer yandan çalışmada deneyler pH=4 ve pH=7 olmak üzere sadece 2 pH değerinde yürütülmüş ve kinetik analize yer verilmemiştir [68].

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Materyal ve yöntem

2.1.1 Kullanılan adsorban

Bu çalışmada 0,250 mm-0,425 mm dane boyutuna sahip Balıkesir-Bigadiç klinoptiloliti kullanılmıştır. Klinoptlilolitin toplam kimyasal analizi Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitin kimyasal analizi [27].

Bileşen	Ağırlık %
SiO2	62,17
Al_2O_3	12,37
Fe_2O_3	0,82
Na_2O	0,11
CaO	3,52
K_2O	1,03
MgO	1,61
Kızdırma kaybı	18,25
Toplam	99,28

2.1.2 Kullanılan kimyasallar

Hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA), (%99, Sigma Aldrich)

Oktadesiltrimetil amonyum bromür (ODTMA), (%99, Sigma Aldrich)

Sodyum klorür (NaCl), (%99, Merck)

Nitrik asit (NH_3) , (%65, Merck)

Sülfürik asit (H_2S0_4), (%97, Fluka)

Sodyum hidroksit (NaOH), (%97, Merck)

Potasyum kromat(K_2CrO_4), (%99, Merck)

1,5 difenil karbazit, (%99, Merck)

2.1.3 Kullanılan cihazlar

Çalkalayıcı: Edmund Bühler Tübingen

TOC: Shimadzu TOC-5000A (TS 8195)

Isıtıcılı manyetik Karıştırıcı: Wisestir MSH-20A

Analitik Terazi: Sartorious BL 15005

pH metre: Hanna H18314

UV-VIS Spekfotometre : Thermo ELECTRON-Aquamate

Etüv: Binder

2.1.4 Kullanılan çözeltiler

Krom stok çözeltisi: 1000 mg/L'lik krom stok çözeltisi hazırlamak için 3,734 g. potasyum kromat tartılarak bir miktar distile su ile çözdürüldükten sonra 2 ml. 0.2 N H_2S0_4 eklenerek toplam hacim distile su ile 1 L'e tamamlanarak balon jojoye aktarılmıştır. Deneylerde stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

0,06 M Hegzadesiltrimetil amonyum stok çözeltisi: 20 g. hegzadesil trimetil amonyum bromür tartılarak, distile su ile toplam hacim 1 L'e tamamlanmıştır. Deneylerde stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

0,06 M Oktadesiltrimetil amonyum stok çözeltisi: 23 g. oktadesil trimetil amonyum bromür tartılarak, distile su ile toplam hacim 1 L'e tamanlanmıştır. Deneylerde stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

1 M Sodyum hidroksit çözeltsi**:** 58,44 g NaCl tartılarak 1 L'lik balon jojede distile su ile çözüldükten sonra toplam hacmi 1 L'e tamamlanmıştır.

0.1 N Nitrik asit çözeltisi : 1 L'lik balon jojeye önce bir miktar distile su ve daha sonra 7 ml. Ağırlıkça % 65'lik HNO_3 çözeltisi eklenmiştir. Toplam hacim distile su ile 1 L'e tamamlanmıştır.

1 N Sülfürik asit çözeltisi: 100 ml'lik balon jojeye önce bir miktar distile su ve daha sonra 2.78 ml. %96'lık derişik H_2SO_4 çözeltisi eklenmiştir. Distile su ile toplam hacim 100 ml'e tamamlanmıştır.

1,5 difenil karbazit çözeltisi: 0.25 g 1,5 difenil karbazit alınıp, 50 mL asetonda çözülerek koyu renkli bir şişede saklanmıştır.

0.2 N Sülfürik asit çözeltisi: 1 L'lik balon jojeye bir miktar distile su konularak 40 ml. 1 N sülfürük asit çözeltisi ilave edilmiştir. Toplam hacim distile su 1 L'e tamamlanmıştır.

2.1.5 Analiz yöntemleri

Toplam organik karbon analizi: Kuaterner amin bileşikleri ile gerçekleştirilecek yüzey modifikasyonu işlemi öncesi numunelerdeki toplam karbon miktarı hesaplanmıştır. Yüzey modifikasyonu işlemi sonrası numuneler 0.22 mikron filtre kağıdından süzülerek, süzüntüdeki toplam organik karbon miktarı TOC cihazı ile ölçülmüştür. Ölçülen toplam organik karbon miktarından da süzüntüde bulunan kuarterner amin bileşiklerinin konsantrasyon değerleri mol/l cinsinden hesaplanmıştır.

1,5 difenil karbazit yöntemi: Numunelerdeki Cr(VI) konsantrasyonu, 1,5 difenil karbazit yöntemi ile Thermo ELECTRON-Aquamate model UV spektofotmetre cihazı kullanılarak 540 nm'de ölçülmüştür. Ölçüm öncesinde, 0.2 N H_2SO_4 çözeltisi ile pH'ı 1 civarına ayarlanan numunelerin üzerine 2 ml. difenil karbazit çözeltisi eklenmiştir. Cr(VI), difenil karbazit ile reaksiyona girerek kırmızı-mor renkli bir bileşik oluşturmuş ve renk oluşumu gözlemlendikten 5-10 dakika sonra ölçüm yapılmıştır [69].

Analiz sonucu elde edilen Cr(VI) konsantrasyon değerleri kullanılarak klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi Eşitlik 2.1, giderim verimi ise Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m}.V \qquad \textbf{(2.1)}$$

$$\%\ \text{giderim} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o}.100 \qquad \textbf{(2.2)}$$

C_o: çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L),
C_e: çözeltinin denge konsantrasyonu (mg/L),
m: kullanılan adsorban miktarı (g) ,
V: çözeltinin hacmini (L) ifade etmektedir.

2.2 Deneysel Yöntem

2.2.1 Na-klinoptilolir eldesi

30 g ham klinoptilolit hassas terazide tartılmış, üzerindeki tozlardan arındırılmak amacı ile distile su ile bir kaç kez yıkandıktan sonra 1 L'lik balon jojede 500 mL 1 M'lık NaCl çözeltisi ile 24 saat çalkalanmıştır. Bu süre sonunda, çözelti süzülerek, klinoptilolit 500 mL taze 1 M'lık NaCl çözeltisi ile tekrar 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Bu işlem, bir kez daha tekrarlandıktan sonra klinoptilolit, 500 mL distile su ile yıkanarak etüvde 105oC'de kurutulmuş ve daha sonra kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

2.2.2 Klinoptilolitin yüzey modifikasyonu

$1{,}5x10^{-3}$ mol/L ile $6x10^{-2}$ mol/L arasında değişen konsantrasyonlarda oktadesil trimetil amonyum (ODTMA) ve hektadesil trimetil amonyum (HDTMA) çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerden 20 ml. alınarak 1 g. sodyum formuna dönüştürülmüş klinoptilolit ile 24 saat boyunca oda sıcaklığında pH 8'de çalkalanmıştır. Süre sonunda çözeltiler 0.22 mikron süzme kağıdından süzülmüş, iki kez distile su ile yıkanmıştır. Süzüntüde TOC (Toplam Organik Karbon) analizi yapılarak klinoptiolit tarafından adsorblanan ODTMA ve HDTMA miktarı hesaplanmıştır.

2.2.3 Optimum HDTMA ve ODTMA çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi

Klinoptilolitin modifikasyonu için kullanılacak optimum HDTMA ve ODTMA çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi amacı ile $1{,}5x10^{-3}$ mol/L ile $6x10^{-2}$ mol/L konsantrasyon aralığındaki ODTMA ve HDTMA çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolitler hazırlanmıştır. Hazırlanan klinoptilolitler, 100 mg/L krom içeren 50 mL sentetik numuneler ile 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Klinoptilolitlerin krom tutma kapasiteleri karşılaştırılıp, bu sonuçlara göre klinoptilolitlerin modifikasyonu için kullanılması gereken optimum ODTMA ve HDTMA miktarları belirlenmiştir.

2.2.4 Optimum pH'ın belirlenmesi

Belirlenecek olan optimum pH değerinin çözelti konsantrasyonuna bağlı olup olmadığını belirlemek amacı ile iki farklı başlangıç konsantrasyonunda sentetik krom çözeltileri hazırlanmıştır**.** Çözeltilerden 50 mL alınarak ODTMA ve HDTMA bileşikleri ile modifiye edilmiş 1'er gram klinoptilolit ile 250 ml'lik şilifli erlenlere eklenmiş ve çözeltilerin pH'ı 1 ile 11 arasındaki değerlere ayarlanmıştır. Çözeltiler,

oda sıcaklığında ve 150 rpm sabit karıştırma hızında 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Süre sonunda çözeltiler 0.22 mikron süzme kağıdından süzülerek, süzüntüde Cr(VI) tayini gerçekleştirilmiştir. Deneylerde pH ayarlamaları 0.1 N HNO_3 ve 0.1 N NaOH çözeltileri ile yapılmıştır.

2.2.5 Temas süresinin belirlenmesi

50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L olmak üzere 3 farklı başlangıç konsantrasyonunda sentetik krom çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerden 50 mL alınarak 1'er gram modifiye edilmiş klinoptilolit ile 250 mL'lik şilifli erlenlere aktarılmıştır. ODTMA ile modifiye edilen klinoptilolit içeren numunelerin pH değeri önceki deney sonucunda en yüksek verimin elde edildiği değere ayarlanmıştır. Deneyler, oda sıcaklığında ve 150 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir zaman dilimi için hazırlanan numunelerde Cr(VI) analizi yapılarak, analiz sonuçları yaklaşık aynı değere ulaşıncaya kadar deneylere devam edilmiştir.

2.2.6 Başlangıç krom konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında sentetik krom çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerden 50 mL alınarak 1'er gram modifiye edilmiş klinoptilolit ile 250 ml'lik şilifli erlenlere aktarılmıştır. Hazırlanan çözeltiler, önceki deneyler sonucunda en yüksek verimin elde edildiği pH ve temas süresi değerleri kullanılarak, oda sıcaklığında ve 150 rpm sabit karıştırma hızında çalkalandıktan sonra, 0,22 mikron süzme kağıdından süzülmüş ve süzüntüde Cr(VI) analizi yapılmıştır.

2.2.7 Adsorban dozunun etkisinin belirlenmesi

İki farklı başlangıç konsantarsyonu değerinde Cr(VI) çözeltileri hazırlanarak 0,1 g ile 1,5 g arasından değişen miktarda klinoptilolit ile sabit pH, temas süresi, sıcaklık ve karıştırma hızında çalkalanmıştır. Deney sonucunda 0,22 mikron süzme kağıdından süzülen numunelerde Cr(VI) tayini gerçekleştirilmiştir.

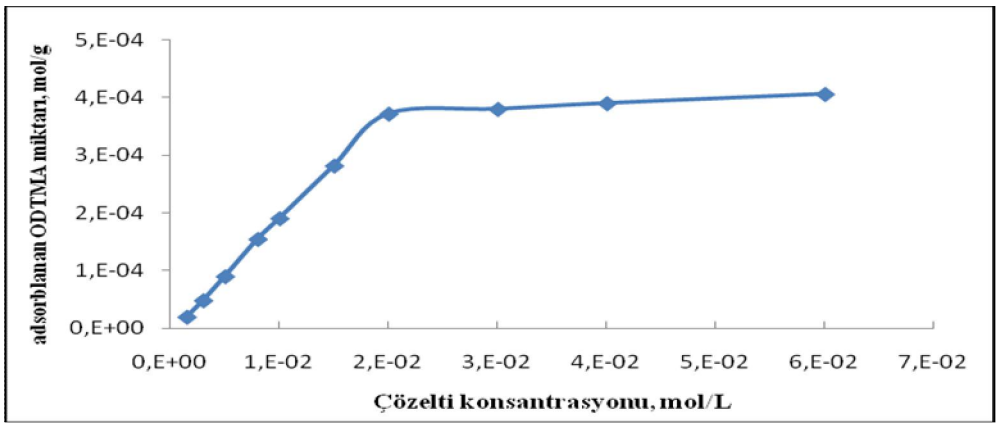
3. SONUÇLAR

3.1 Kuaterner amin bileşikleri ile yüzey modifikasyonu

$1{,}5x10^{-3}$ mol/L ile $6x10^{-2}$ mol/L arasında değişen konsantrasyonlardaki ODTMA ve HDTMA çözeltileri, 1 g. sodyum formuna dönüştürülmüş klinoptilolit ile 24 saat boyunca oda sıcaklığında ve pH 8'de çalkalanmıştır. Süre sonunda çözeltiler, 0,22 mikron süzme kağıdından süzülmüştür. Klinoptilolit tarafından adsorblanan ODTMA ve HDTMA miktarını belirlemek amacı ile gerçekleşirilen TOC analizi sonuçları Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : ODTMA başlangıç konsantrasyonunun, klinoptilolit tarafından adsorblanan ODTMA miktarına etkisi.

Çözelti başlangıç konsantrasyonu, mol/L	Çözelti denge konsantrasyonu, mol/L	Adsorblanan ODTMA miktarı, mol/g
$1{,}5\ x10^{-3}$	$5x10^{-4}$	$2x10^{-5}$
$3\ x10^{-3}$	$5{,}7\ x10^{-4}$	$4{,}8\ x10^{-5}$
$5x10^{-3}$	$4{,}9\ x10^{-4}$	$9\ x10^{-5}$
$8\ x10^{-3}$	$2{,}6\ x10^{-4}$	$1{,}5x10^{-4}$
$1x10^{-2}$	$4{,}6\ x10^{-4}$	$1{,}9\ x10^{-4}$
$1{,}5x10^{-2}$	$1{,}4\ x10^{-3}$	$2{,}7\ x10^{-4}$
$2x10^{-2}$	$1{,}44\ x10^{-3}$	$3{,}7\ x10^{-4}$
$3\ x10^{-2}$	$1{,}1\ x10^{-2}$	$3{,}8\ x10^{-4}$
$4\ x10^{-2}$	$2{,}05\ x10^{-2}$	$3{,}9\ x10^{-4}$
$6x10^{-3}$	$4{,}9\ x10^{-4}$	$9\ x10^{-5}$

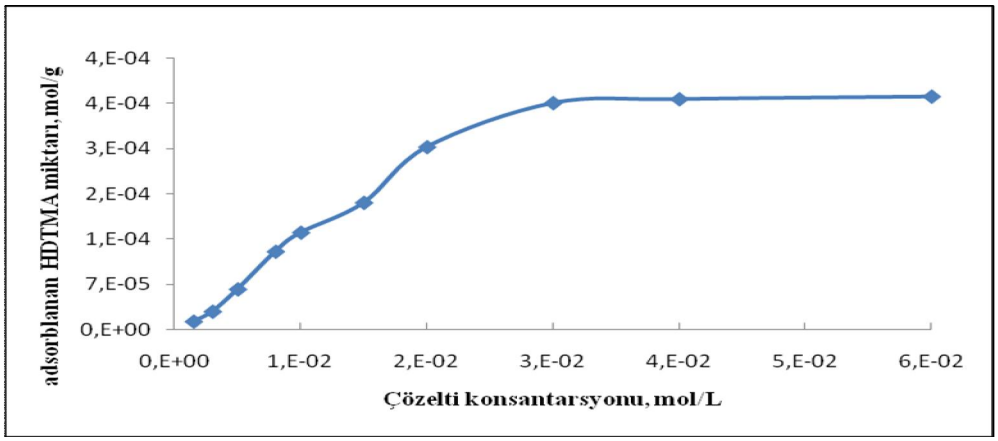


Şekil 3.1 : Adsorblanan ODTMA miktarının çözelti konsantrasyonuna göre değişimi.

Şekil 3.1'de görüldüğü üzere $1,5x10^{-3}$ mol/L ile $2x10^{-2}$ mol/L değerleri arasında ODTMA içeren numunelerde klinoptilolit tarafından adsorblanan ODTMA miktarı, başlangıç konsantrasyonu ile orantılı olarak artış göstermiştir. $2x10^{-2}$ mol/L başlangıç konsantrasyonunda ise adsorblanan ODTMA miktarı, $3,72x10^{-4}$ mol/g'dır. $2x10^{-2}$ mol/L'den daha yüksek çözelti konsantrasyon değerlerinde adsorblanan ODTMA miktarı, $3,72x10^{-4}$ mol/g değerinden çok az bir fark göstermiştir.

Çizelge 3.2 : HDTMA başlangıç konsantrasyonunun, klinoptilolit tarafından adsorblanan HDTMA miktarına etkisi.

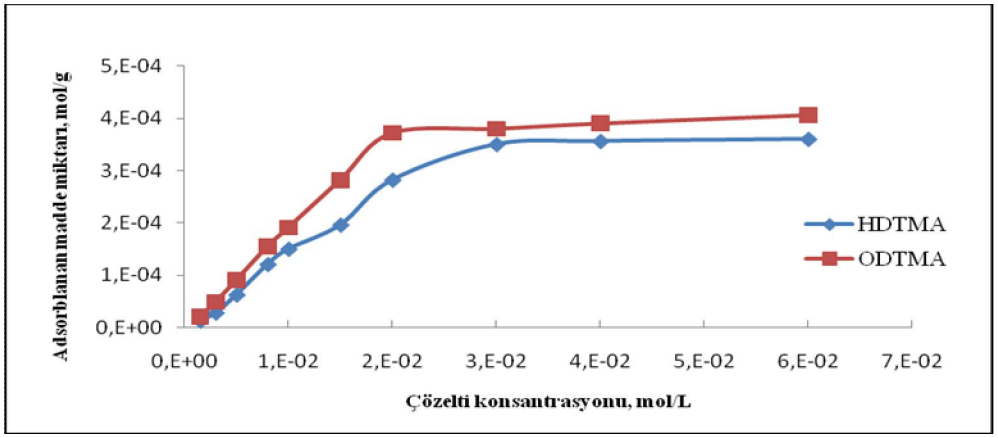
Çözelti başlangıç konsantrasyonu, mol/L	Çözelti denge konsantrasyonu, mol/L	Adsorblanan HDTMA miktarı, mol/g
$1,5x10^{-3}$	$8,7\ x10^{-4}$	$1,3x10^{-5}$
$3\ x10^{-3}$	$1,6\ x10^{-3}$	$2,8x10^{-5}$
$5x10^{-3}$	$1,9\ x10^{-3}$	$6,2\ x10^{-5}$
$8\ x10^{-3}$	$2\ x10^{-3}$	$1,2x10^{-4}$
$1x10^{-2}$	$2,5\ x10^{-3}$	$1,5\ x10^{-4}$
$1,5x10^{-2}$	$5,2\ x10^{-3}$	$1,9\ x10^{-4}$
$2x10^{-2}$	$6\ x10^{-3}$	$2,8\ x10^{-4}$
$3\ x10^{-2}$	$1,25\ x10^{-2}$	$3,5\ x10^{-4}$
$4\ x10^{-2}$	$2,2\ x10^{-2}$	$3,56\ x10^{-4}$
$6\ x10^{-2}$	$4,2\ x10^{-2}$	$3,6\ x10^{-4}$



Şekil 3.2 : Adsorblanan HDTMA miktarının çözelti konsantrasyonuna göre değişimi.

Şekil 3.2'de klinoptilolit tarafından adsorblanan HDTMA miktarı ile çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişki görülmektedir. $1,5x10^{-3}$ mol/L ile $3x10^{-2}$ mol/L değerleri arasında HDTMA içeren numunelerde klinoptilolit tarafından adsorblanan HDTMA miktarı, başlangıç konsantrasyonu ile orantılı olarak artış göstermiştir. $3x10^{-2}$ mol/L başlangıç konsantrasyonunda adsorblanan HDTMA miktarı $3,5x10^{-4}$ mol/g'dır. $3x10^{-2}$ mol/L değerinden yüksek çözelti konsantrasyonlarında ise

adsorblanan HDTMA miktarı çok bir yükseliş göstermiş olup hemen hemen sabit bir değere ulaşmıştır.

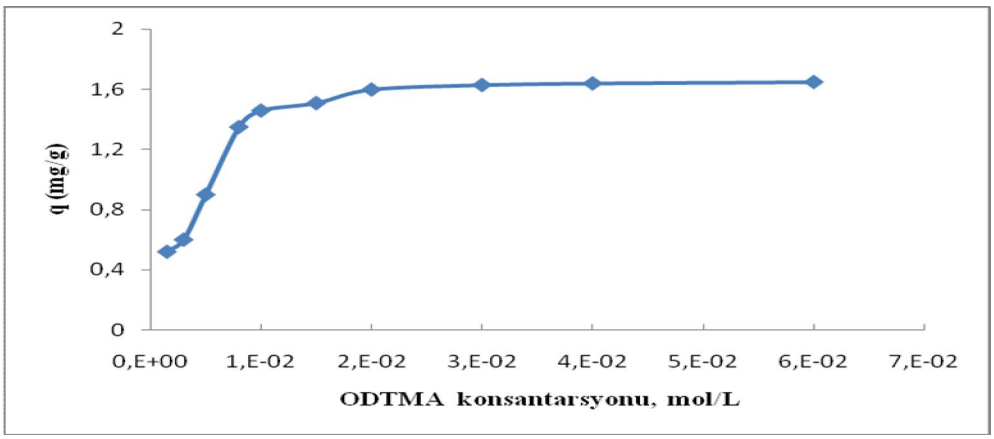


Şekil 3.3 : Adsorblanan ODTMA ve HDTMA miktarının karşılaştırılması.

Şekil 3.3'te klinoptilolit tarafından adsorblanan HDTMA ve ODTMA miktarları karşılaştırılmıştır. $2x10^{-2}$ mol/L başlangıç konsantrasyonunda klinoptilolit tarafından adsorblanan ODTMA miktarı $3,72x10^{-4}$ mol/g, HDTMA miktarı ise $2.82x10^{-4}$ olarak belirlenmiştir. Çözelti konsantarsyonun $3x10^{-2}$ mol/L'e yükseltilmesi ile klinoptilolit tarafından adsorblanan HDTMA miktarı ancak $3,5x10^{-4}$ mol/g'a ulaşmıştır.

3.2 Optimum HDTMA ve ODTMA dozunun belirlenmesi

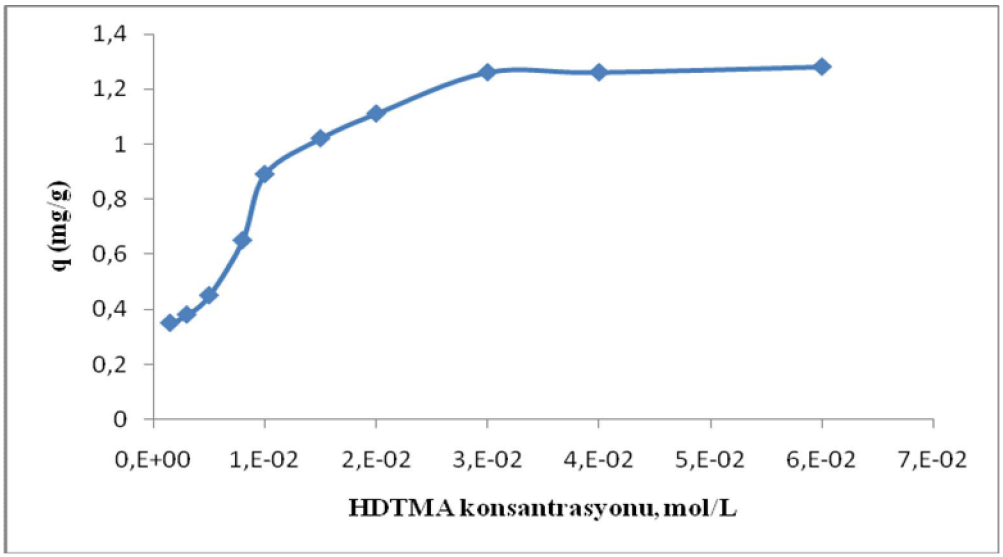
Farklı konsantrasyonlarda ODTMA ve HDTMA çözeltisi ile modifiye edilen 1'er gram klinoptilolit, 100 mg/L krom içeren 50 mL hacmindeki numuneler ile 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Deney sonuçları şekil 3.4 ve 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.4 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin ODTMA konsantrasyonuna göre değişimi.

$2x10^{-2}$ mol/L ODTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi, 1,6 mg/g değerindedir. $2x10^{-2}$ mol/L'den yüksek konsantrasyonlarda ODTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi değişiklik göstermemiştir. Bu sebeple, Cr(VI) giderim deneylerinde $2x10^{-2}$ mol/L ODTMA çözeltisi ile modifikasyon işleminin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

30 g. Na-klinoptilolit, 600 mL $2x10^{-2}$ mol/L ODTMA çözeltisi ile oda sıcaklığında, pH 8'de 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Süre sonunda klinoptilolit, 0,22 mikron süzme kağıdından süzülmüş, distile su ile 2 kez yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Modifiye klinoptilolitler, Cr(VI) giderim deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.



Şekil 3.5 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin HDTMA konsantrasyonuna göre değişimi.

$3x10^{-2}$ mol/L HDTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi 1,3 mg/g değerindedir. 3x10-2 mol/L'den yüksek konsantrasyonlarda ODTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi değişiklik göstermemiştir. Bu sebeple, Cr(VI) giderim deneylerinde $3x10^{-2}$ mol/L ODTMA çözeltisi ile modifikasyon işleminin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. 30 g. Na-klinoptilolit, 600 mL $3x10^{-2}$ mol/L ODTMA çözeltisi ile oda sıcaklığında, pH 8'de 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Süre sonunda klinoptilolit, 0,22 mikron süzme kağıdından süzülmüş, distile su ile 2 kez yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Modifiye klinoptilolitler, Cr(VI) giderim deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

3.3 Krom giderim deneyleri

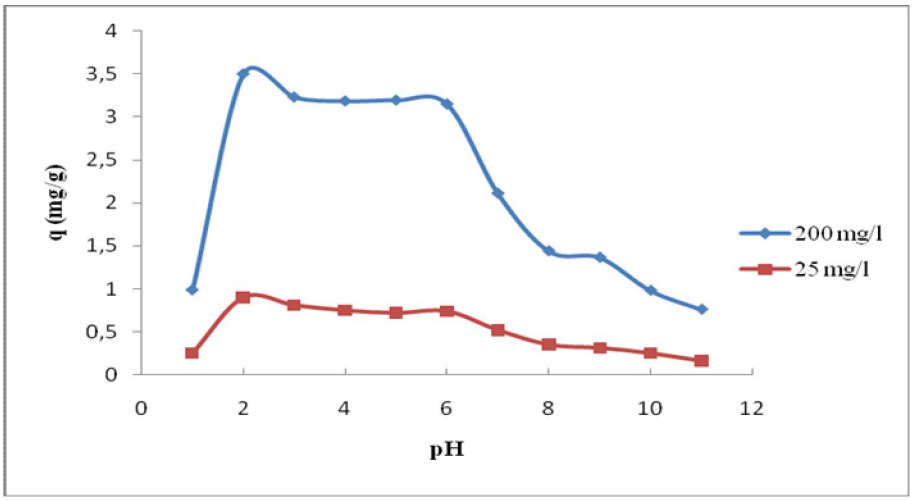
3.3.1 Optimum pH'ın belirlenmesi

25 mg/L ve 200 mg/L olmak üzere iki farklı başlangıç konsantrasyonunda ve 1 g/50 mL adsorban dozunda, çözeltilerin pH'ları 1 ile 11 arasında değerlere ayarlanmıştır. Oda sıcaklığında ve 150 rpm sabit karıştırma hızında 24 saat boyunca yürütülen deneyler sonucunda gerçekleştirilen Cr (VI) analizi sonuçları, Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'te gösterilmektedir.

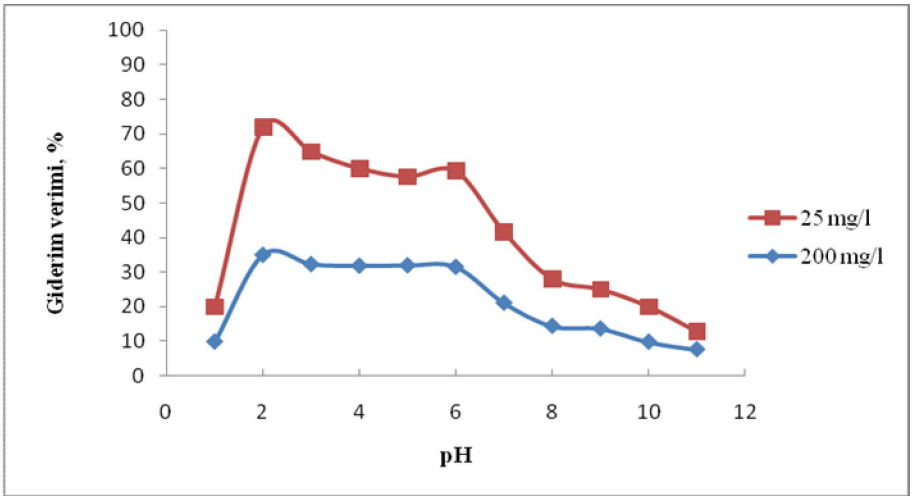
3.3.1.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 3.3 : Optimum pH'ın belirlenmesi için gerçekleştirilen deney sonuçları.

pH	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi, (mg/g)		Giderim verimi, %	
	25 mg Cr(VI)/L	200 mg Cr(VI)/L	25 mg Cr(VI)/L	200 mg Cr(VI)/L
1	0,25	0,99	20	10
2	0,9	3,7	72	37
3	0,81	3,23	65	32
4	0,75	3,18	60	32
5	0,72	3,2	58	32
6	0,74	3,15	59	31
7	0,52	2,11	42	21
8	0,35	1,44	28	14
9	0,32	1,36	25	13
10	0,15	0,65	12	7
11	0,13	0,5	10	5



Şekil 3.6 : pH değişiminin klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesine etkisi.



Şekil 3.7 : pH değişiminin klinoptilolitin Cr(VI) giderim verimine etkisi.

Şekil 3.6'da pH değişminin ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesine, şekil 3.7'de ise Cr(VI) giderim verimi üzerine etkisi görülmektedir. Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve Cr(VI) giderim verimi başlangıç konsantrasyonundan bağımsız olarak pH 2'de maksimum değere ulaşmıştır.

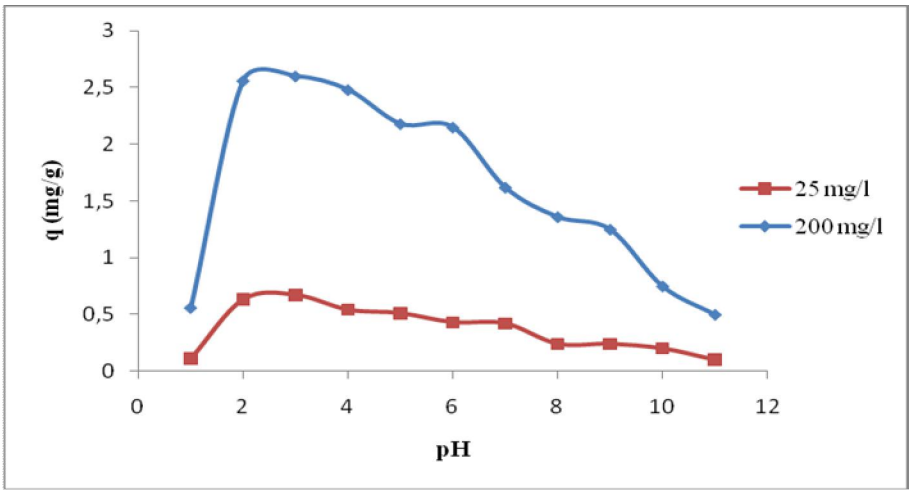
3.3.1.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 3.4 : Optimum pH'ın belirlenmesi için gerçekleştirilen deney sonuçları.

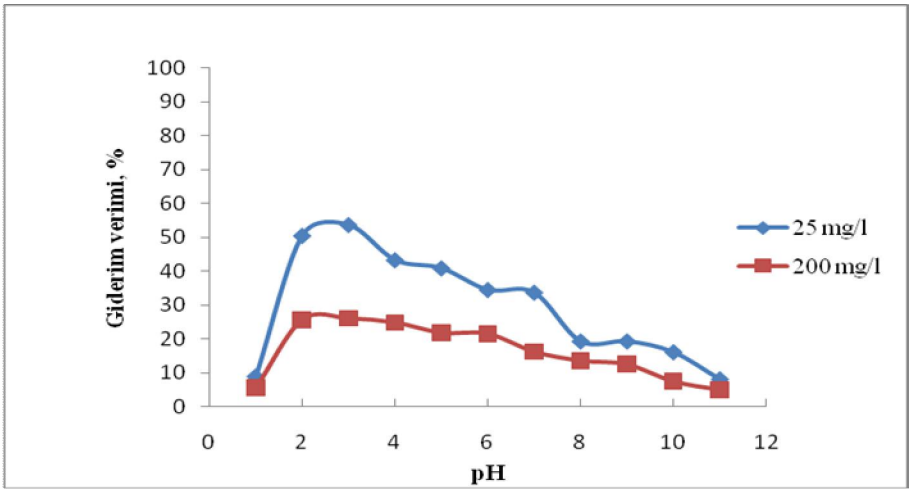
pH	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi, (mg/g)		Giderim verimi, %	
	25 mg Cr(VI)/L	200 mg Cr(VI)/L	25 mg Cr(VI)/L	200 mg Cr(VI)/L
1	0,11	0,6	9	6
2	0,63	2,5	50	25
3	0,67	2,6	53	26
4	0,54	2,4	43	25
5	0,51	2,18	41	22
6	0,43	2,15	34	21
7	0,42	1,62	34	16
8	0,24	1,36	19	14
9	0,24	1,25	19	13
10	0,2	0,75	16	8
11	0,1	0,5	8	5

Şekil 3.8'da pH değişiminin HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesine, şekil 3.9'da ise Cr(VI) giderim verimi üzerine etkisi görülmektedir. Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve Cr(VI) giderim verimi, konsantrasyondan bağımsız olarak pH 3'te maksimum değere ulaşmıştır. Şekil 3.8'da pH değişiminin HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin Cr(VI) tutma

kapasitesine, şekil 3.9'da ise Cr(VI) giderim verimi üzerine etkisi görülmektedir. Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve Cr(VI) giderim verimi, konsantrasyondan bağımsız olarak pH 3'te maksimum değere ulaşmıştır.



Şekil 3.8 : pH değişiminin klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesine etkisi.



Şekil 3.9 : pH değişiminin klinoptilolitin Cr(VI) giderim verimine etkisi.

1<pH<6 aralığından Cr(VI) konsantrasyonunun 10^{-2} M değerinden düşük olması durumunda $HCrO_4^-$ iyonları , yüksek olması durumunda ise $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları baskın tür olarak ortamda bulunmaktadır. Sulu ortamda pH değerinin 7'den büyük olması durumunda ise CrO_4^{2-} iyonları bulunmaktadır. Şekil 3.8 ve 3.9'dan da görüldüğü üzere pH değerinin 7'nin üzerinde olduğu koşullarda hem ODTMA hem de HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin Cr(VI)tutma kapasitesi ve giderim verimi düşüş göstermiştir. Cordoves, bu durumun ortamda bulunan OH^- ve CrO_4^{2-} iyonlarının adsorpsiyon bölgeleri için rekabeti sonucu gerçekleştiğini bildirmiştir [64].

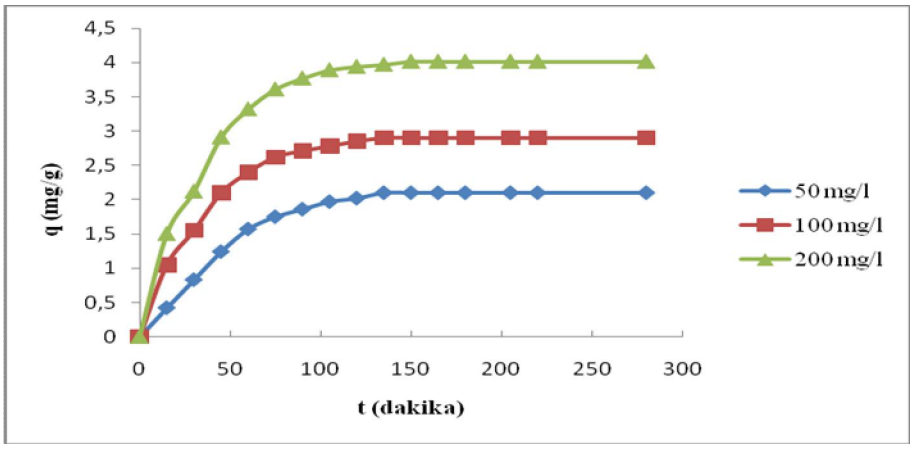
3.3.2 Temas süresinin belirlenmesi

Deneyler 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonunda, oda sıcaklığında ve 150 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile yürütülen deneylerde pH 2'e, HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile yürütülen deneylerde pH 3'e ayarlanmıştır. Her bir zaman dilimi için hazırlanan numunelerin Cr (VI) analizi sonuçları, Çizelge 3.5 ve Çizelge 3.6'da gösterilmektedir.

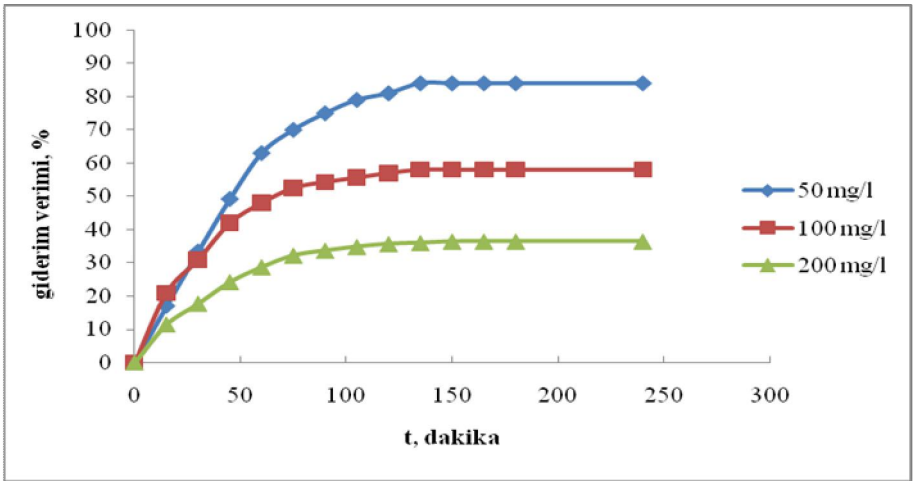
3.3.2.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 3.5 : Temas süresinin belirlenmesi için yürütülen deney sonuçları.

	Çözelti Konsantrasyonu					
	50 mg/L		**100 mg /L**		**200 mg/L**	
Zaman (dak.)	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi (mg/g)	Giderim verimi, %	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi (mg/g)	Giderim verimi , %	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi (mg/g)	Giderim verimi, %
15	0,42	17	1,05	21	1,15	12
30	0,83	33	1,55	31	1,78	18
45	1,24	49	2,10	42	2,42	24
60	1,57	63	2,40	48	2,87	29
75	1,75	70	2,62	52	3,22	32
90	1,86	75	2,71	54	3,38	34
105	1,97	79	2,78	55	3,49	35
120	2,02	81	2,85	57	3,57	35
135	2,10	84	2,90	58	3,60	36
150	2,10	84	2,90	58	3,65	37
165	2,10	84	2,90	58	3,65	37
180	2,10	84	2,90	58	3,65	37



Şekil 3.10 : Temas süresinin belirlenmesi.



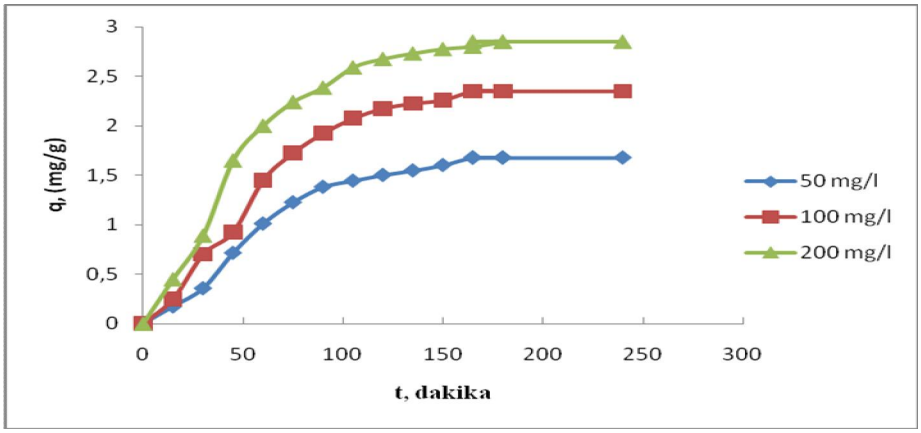
Şekil 3.11 : Temas süresinin belirlenmesi.

Şekil 3.10'da ve Şekil 3.11'de görüldüğü üzere her üç başlangıç konsantrasyon değeri için, temas süresinin artması ile klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve giderim verimi artmıştır. 50 mg/L ve 100 mg/L başlangıç krom konsantrasyonunda klinoptilolitin Cr(VI) adsorpsiyonu, ilk 75 dakikada hızlı bir artış göstermiş ve 135. dakikada dengeye ulaşmıştır. 200 mg/L başlangıç krom konsantrasyonunda ise klinoptilolitin Cr(VI) adsorpsiyonu, ilk 90 dakikada hızlı bir artış göstermiş ve 150. dakikada son bulmuştur.

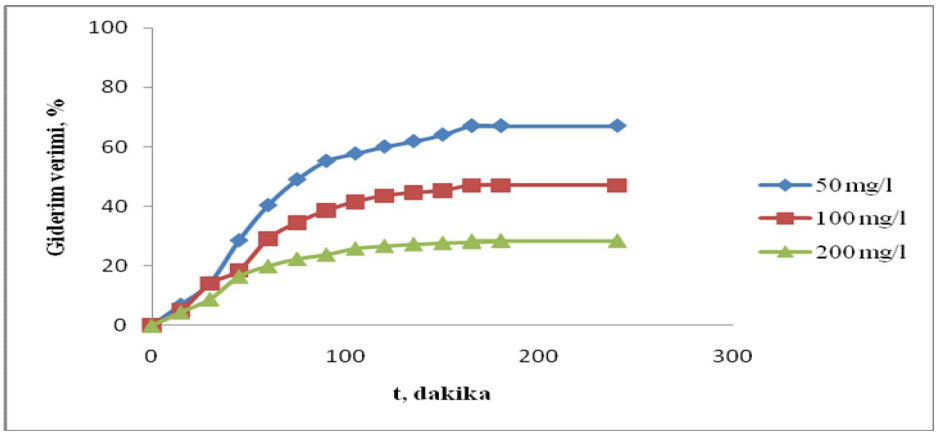
3.3.2.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 3.6 : Temas süresinin belirlenmesi için yürütülen deney sonuçları.

	Çözelti Konsantrasyonu					
	50 mg /L		**100 mg /L**		**200 mg /L**	
Zaman (dak.)	Klinoptilolitin krom tutma kapasitesi, (mg /g)	Giderim verimi, %	Klinoptilolitin krom tutma kapasitesi, (mg /g)	Giderim verimi, %	Klinoptilolitin krom tutma kapasitesi, (mg/g)	Giderim verimi, %
15	0,17	7	0,25	5	0,45	5
30	0,35	14	0,70	14	0,89	9
45	0,71	29	0,93	18	1,65	17
60	1,00	40	1,45	29	2,00	20
75	1,22	49	1,73	34	2,24	22
90	1,38	55	1,92	38	2,39	24
105	1,44	58	2,08	42	2,59	25
120	1,50	60	2,17	43	2,67	26
135	1,54	62	2,23	44	2,73	27
150	1,60	64	2,29	45	2,77	28
165	1,68	67	2,35	47	2,80	28
180	1,68	67	2,35	47	2,85	29
195	1,68	67	2,35	47	2,85	29



Şekil 3.12 : Temas süresinin belirlenmesi.



Şekil 3.13 : Temas süresinin belirlenmesi.

Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de her üç başlangıç konsantrasyon değeri için temas süresinin artması ile klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve giderim verimi arttığı görülmektedir. 50 mg/L ve 100 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda klinoptilolitin Cr(VI) adsorpsiyonu, ilk 90 dakikada hızlı artış göstermiş ve 150. dakikada dengeye ulaşmıştır. 200 mg/L başlangıç krom konsantrasyonunda ise klinoptilolitin Cr(VI) adsorpsiyonunda, ilk 120 dakikada hızlı artış gözlemlenmiş ve 180. dakikada sona ermiştir.

3.3.3 Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi

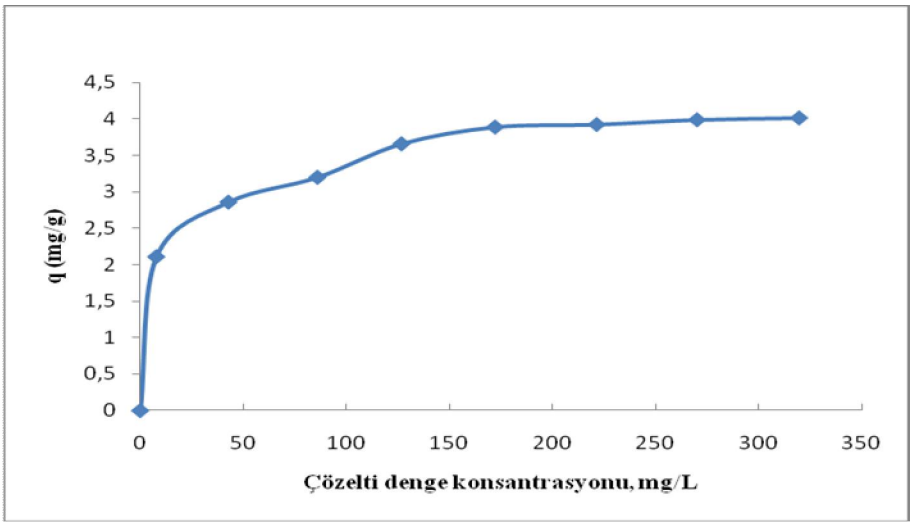
Deneyler 50 mg/L, 100 mg/L ve 200 mg/L olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonunda, oda sıcaklığında ve 150 rpm sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile yürütülen deneylerde pH 2'e, HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile yürütülen deneylerde pH 3'e ayarlanmıştır. Adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin çözelti

içinde artan Cr(VI) konsantrasyonu ile bir miktar da olsa ötelenmesi nedeni ile temas süresi 4 saat olarak seçilmiştir.

3.3.3.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 3.7 : Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonun etkisinin belirlenmesi için yürütülen deney sonuçları.

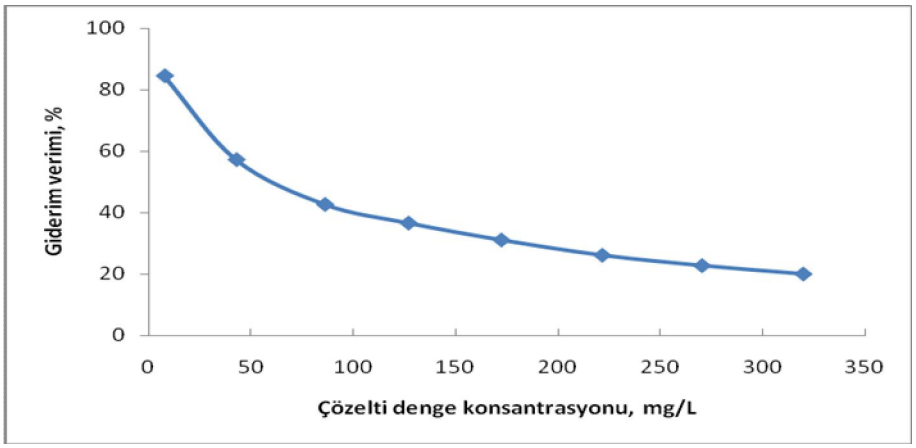
Çözelti konsantrasyonu, mg/L	Çözelti denge konsantrasyonu, mg/L	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi (mg/g)	Giderim verimi, %
50	8	2,11	85
100	43	2,86	57
150	86	3,20	43
200	127	3,66	37
250	172	3,89	31
300	221	3,92	26
350	270	3,99	22
400	319	4,02	19



Şekil 3.14 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi.

Çizelge 3.7'de yer alan çözelti denge konsantrasyonu ve klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi değerleri grafiğe geçirilmiştir. Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi, Şekil 3.14'te verilmiştir. Konsantrasyon değerinin 50 mg/L'den 200 mg/L'e yükseltilmesi ile klinoptilolitin Cr(VI) tutma

kapasitesi, 2,11 mg/g'dan 3,66 mg/g değerine yükselmiştir. 200 mg/L'dan yüksek başlangıç konsantrasyonlarında ise klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinde, çözelti içinde artan Cr(VI) miktarı ile doğru orantılı bir yükseliş gözlemlenmemiştir.



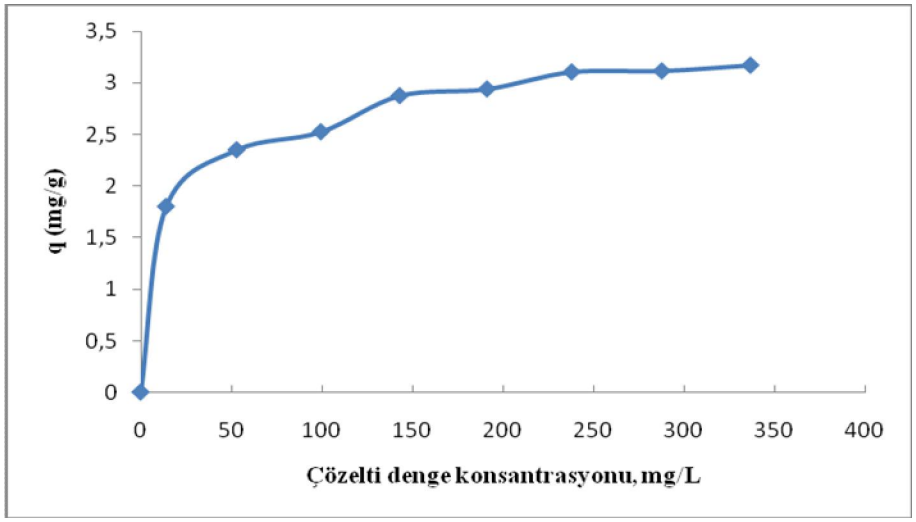
Şekil 3.15 : Klinoptilolitin Cr(VI) giderim veriminin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi.

Çözelti denge konsantrasyonu değerlerine karşılık klinoptilolitin Cr(VI) giderim verimi değerleri grafiğe geçirilmiş ve çözelti başlangıç konsantrasyonun klinoptilolitin Cr(VI) giderim verimine olan etkisi Şekil 3.15'te verilmiştir. 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda % 85 olan giderim verimi, 400 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %19'a kadar düşmüştür.

3.3.3.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

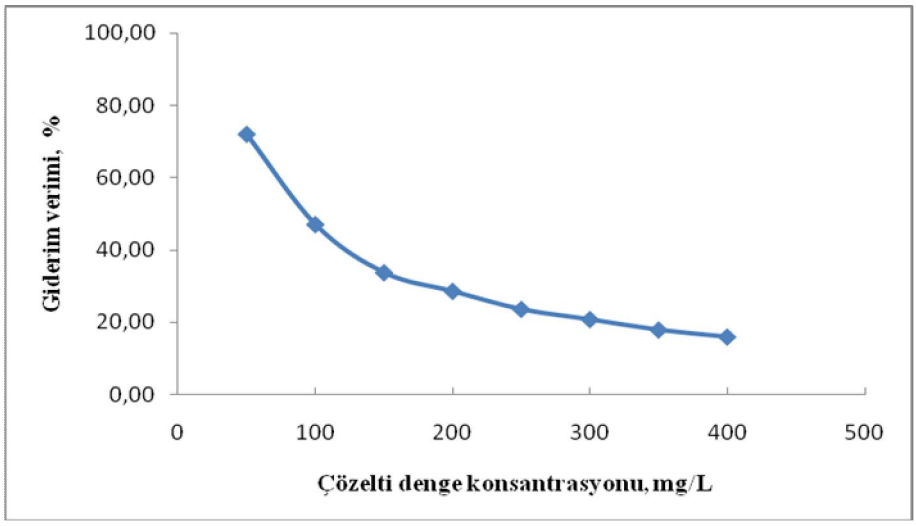
Çizelge 3.8 : Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonun etkisinin belirlenmesi için yürütülen deney sonuçları.

Çözelti Konsantrasyonu, mg/L	Çözelti denge Konsantrasyonu, mg/L	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi, (mg/g)	Giderim verimi, %
50	14	1,80	72
100	53	2,35	47
150	100	2,52	34
200	143	2,87	28
250	191	2,94	24
300	238	3,10	21
350	288	3,11	18
400	337	3,17	16



Şekil 3.16 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi.

Çizelge 3.8'de yer alan çözelti denge konsantrasyonu ve klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi grafiğe geçirilmiştir. Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi, Şekil 3.16'da verilmiştir. Konsantrasyon değerinin 50 mg/L'den 250 mg/L'e yükseltilmesi ile klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi, 1,8 mg/g'dan 2,94 mg/g değerine yükselmiştir. 250 mg/L'dan yüksek başlangıç konsantrasyonlarında ise klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinde, çok az bir yükseliş göstererek 3.17 mg/g değerine ulaşmıştır.



Şekil 3.17 : Klinoptilolitin Cr(VI) giderim veriminin başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi.

Çizelge 3.8'de yer alan çözelti denge konsantrasyonu ve klinoptilolitin Cr(VI) giderim verimi değerleri grafiğe geçirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonun klinoptilolitin Cr(VI) giderim verimine olan etkisi Şekil 3.17'de verilmiştir. 50 mg/L

başlangıç konsantrasyonunda % 72 olan giderim verimi, 400 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %16 değerine düşmüştür.

3.3.4 Adsorban dozunun etkisinin belirlenmesi

50 mg/L ve 200 mg/L olmak üzere iki farklı Cr(VI) başlangıç konsantrasyonu değerinde Cr(VI) çözeltileri hazırlanarak 0,1 g ile 1,5 g arasından değişen miktarda klinoptilolit ile sabit pH, temas süresi, sıcaklık ve karıştırma hızında çalkalanmıştır. Deney sonucunda 0,22 mikron süzme kağıdından süzülen numunelerde Cr(VI) tayini gerçekleştirilmiştir

3.3.4.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 3.9 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin adsorban dozuna göre değişimi.

Adsorban miktarı (g/50 mL)	C_0= 50 mg/L		C_0=200 mg/L	
	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi, (mg/g)	Giderim verimi, %	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi, (mg/g)	Giderim verimi, %
0,1	3,42	14	5,13	5
0,2	3,23	26	4,85	10
0,5	2,85	57	4,42	22
0,75	2,55	77	4,04	30
1	2,12	84	3,7	37
1,2	1,85	88	3,42	41
1,5	1,45	90	2,95	44

50 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile maksimum Cr(VI) tutma kapasitesi olan 3,42 mg /g değerine 0.1 g /50 mL adsorban dozunda ulaşılmıştır. Bu koşulda Cr(VI) giderim verimi ise % 14'tür. Diğer yandan maksimum Cr(VI) giderim verimi % 90 olup bu sonuç 1,5 g/50 ml adsorban dozu ile yürütülen deney sonucunda elde edilmiştir. Fakat, bu koşulda ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi 1,45 mg /g değerine düşmüştür. 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ise maksimum Cr(VI) tutma kapasitesi 0.1 g/50 ml adsorban dozunda 5,13 mg /g değerine yükselmiştir. Bu koşuldaki Cr(VI) giderim verimi ise % 5'tir. ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin maksimum Cr(VI) giderim verimi % 44 iken bu koşuldaki Cr(VI) tutma kapasitesi 2,95 mg /g olarak bulunmuştur.

3.3.4.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 3.10 : Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinin adsorban dozuna göre değişimi.

Adsorban miktarı (g/50 mL)	C_0= 50 mg/L		C_o=200 mg/L	
	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi, (mg/g)	Giderim verimi, %	Klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi, (mg/g)	Giderim verimi, %
0,1	2,96	12	4,00	4
0,2	2,63	21	3,87	7
0,5	2,28	45	3,54	17
0,75	1,94	58	3,28	24
1	1,68	65	2,84	28
1,2	1,36	68	2,62	31
1,5	1,24	74	2,25	34

50 mg/L başlangıç Cr(VI) konsantrasyonunda HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin maksimum Cr(VI) tutma kapasitesi olan 2,96 mg /g değerine 0.1 g /50 ml adsorban dozunda ulaşılmıştır. Bu koşulda Cr(VI) giderim verimi ise % 12'dir. Diğer yandan maksimum Cr(VI) giderim verimi % 74 olup bu sonuç 1,5 g/50 ml adsorban dozu ile yürütülen deney sonucunda elde edilmiştir. Fakat, bu koşulda HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi 1,24 mg/g değerine düşmüştür. 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ise maksimum Cr(VI)tutma kapasitesi 0.1 g/50 mL adsorban dozunda 4 mg/g değerine yükselmiştir. Bu koşuldaki Cr(VI) giderim verimi ise % 4'tür. ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitin maksimum Cr(VI) giderim verimi % 34 iken Cr(VI) bu koşuldaki Cr(VI) tutma kapasitesi 2,25 mg /g olarak bulunmuştur.

3.3.5 Kinetik çalışma

Temas süresinin belirlenmesi deneylerinde elde edilen veriler kullanılarak kuaterner amin bileşikleri ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) adsorpsiyonun kinetik analizi yapılmıştır. Kinetik analizde kullanılan birinci dereceden Lagergren eşitliği,

$$\text{Log}\ \frac{(q_e - q)}{q_e} = -\frac{k_{,ad} \bullet t}{2.303} \qquad \textbf{(3.1)}$$

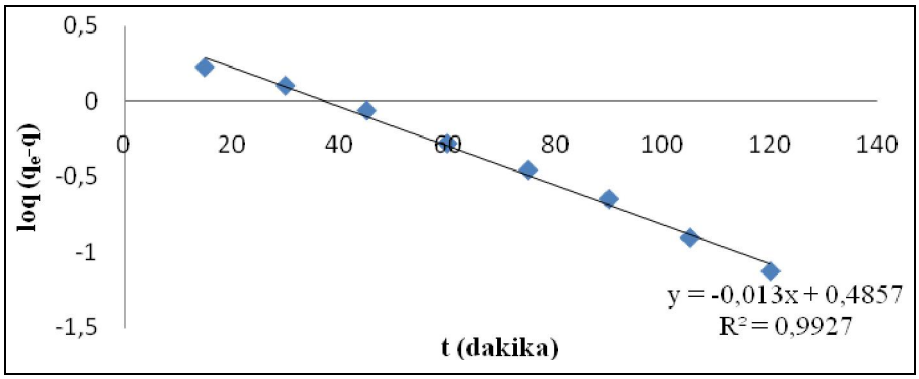
olarak ifade edilmektedir.

(3.1)'de yer alan q_e, denge anında birim adsorban tarafından tutulan madde miktarını, q ise her hangi bir t anındaki birim adsorban tarafından tutulan madde miktarını, k_{ad} ise Lagergren hız sabitini ifade etmektedir.

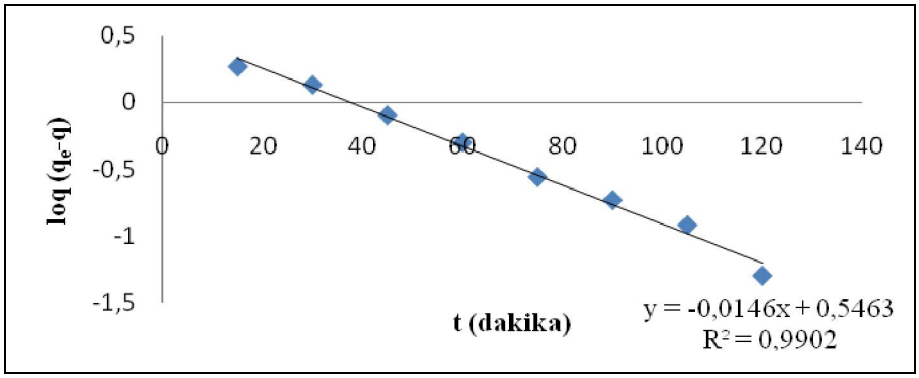
3.3.5.1 ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 3.11 : Kinetik analiz sonuçları.

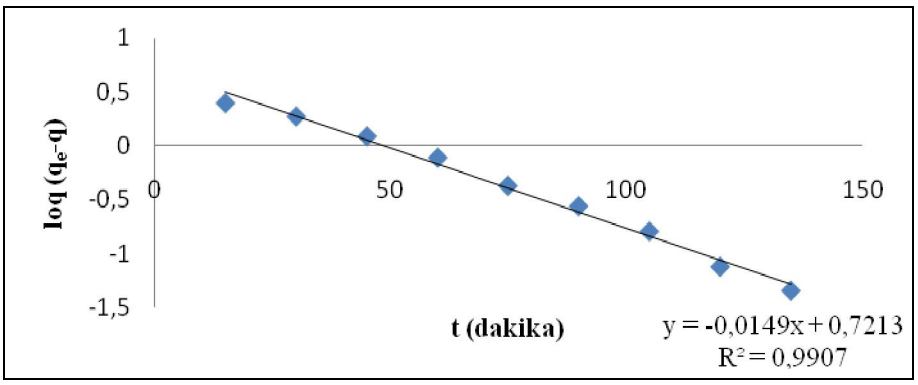
t (dakika)	50 mg/L		100 mg/L		200 mg/L	
	(q_e-q)	$loq(q_e-q)$	(q_e-q)	(q_e-q)	$loq(q_e-q)$	$loq(q_e-q)$
15	1,675	0,224	1,85	2,5	0,397	0,267
30	1,265	0,102	1,35	1,875	0,273	0,130
45	0,87	-0,060	0,8	1,225	0,088	-0,096
60	0,525	-0,279	0,5	0,775	-0,110	-0,301
75	0,35	-0,455	0,275	0,425	-0,3716	-0,560
90	0,225	-0,647	0,185	0,275	-0,560	-0,732
105	0,125	-0,903	0,12	0,16	-0,795	-0,920
120	0,075	-1,124	0,05	0,075	-1,124	-1,301
135				0,045	-1,346	



Şekil 3.18 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1. dereceden Lagergen grafiği (C_0=50 mg/L).



Şekil 3.19 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=100 mg/L).



Şekil 3.20 : Cr(IV) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=200 mg/L).

Çizelge 3.11'deki log(q_e-q) değerleri, t değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiğin denkleminden yararlanarak korelasyon katsayıları belirlenmiş ve hız katsayıları hesaplanmıştır.

Çizelge 3.12 : Kinetik sabitlerin belirlenmesi.

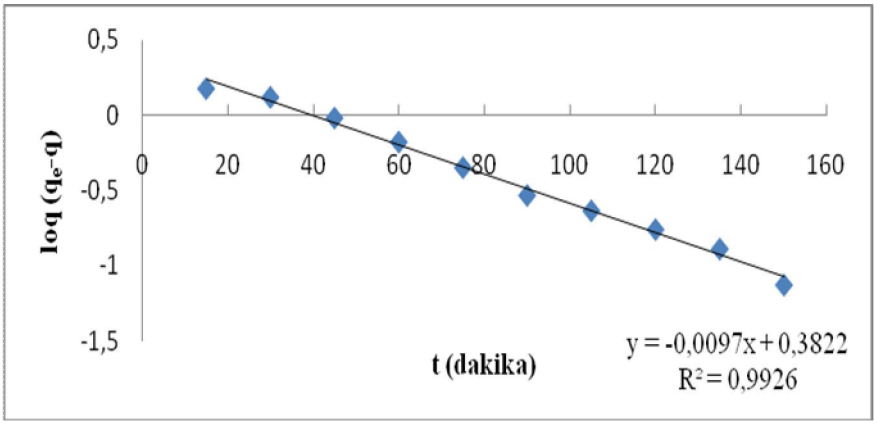
Başlangıç konsantrasyonu, mg/L	Hız sabiti, K_{ad} (dakika^{-1})	R^2
50	0,029	0,9927
100	0,033	0,9902
200	0,035	0,9907

Şekil 3.18, 3.19 ve 3.20'de yer alan grafiklerdeki denklemlerden faydalanarak hesaplanan korelasyon katsayıları ve hız sabitleri Çizelge 3.12'de yer almaktadır. Her bir Cr(VI) konsantrasyonu için hesaplanan korelasyon katsayısı, 0.99'dan büyüktür. Adsorpsiyon hız sabitinin artan Cr(VI) konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir.

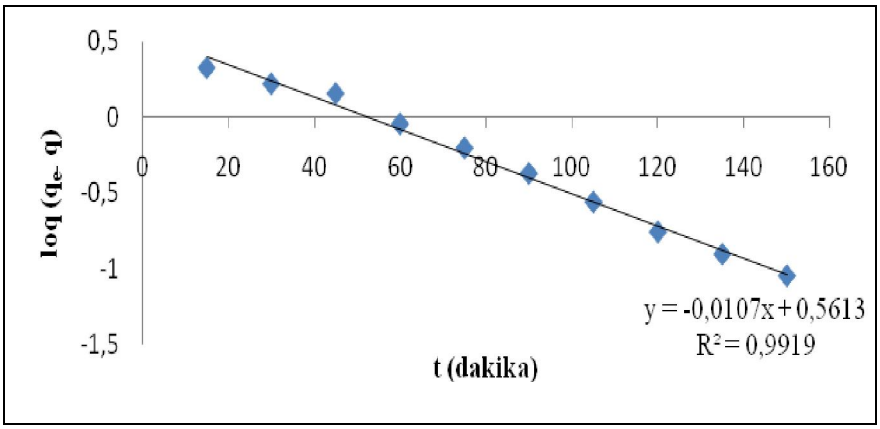
3.3.5.2 HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile elde edilen sonuçlar

Çizelge 3.13 : Kinetik analiz sonuçları.

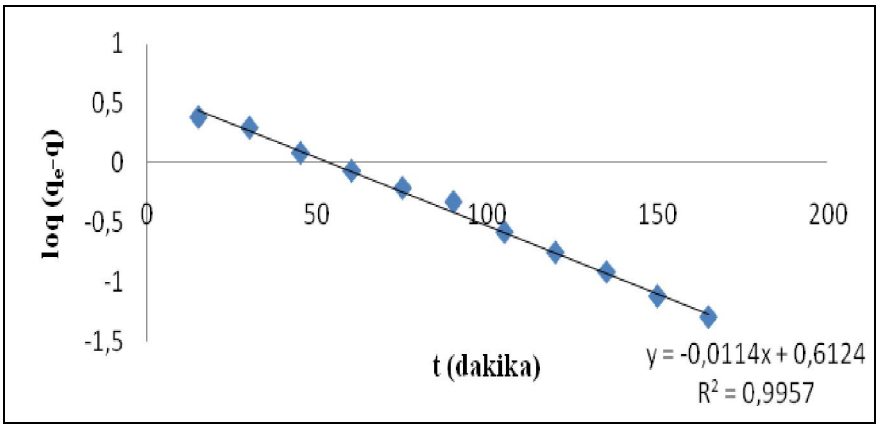
t (dakika)	50 mg/L		100 mg/L		200 mg/L	
	(q_e-q)	loq(q_e-q)	(q_e-q)	(q_e-q)	loq(q_e-q)	loq(q_e-q)
15	1,5	0,176	2,1	0,3222	2,4	0,380
30	1,3175	0,119	1,65	0,2174	1,96	0,292
45	0,96	-0,017	1,425	0,153	1,2	0,0791
60	0,665	-0,177	0,9	-0,045	0,85	-0,070
75	0,45	-0,346	0,625	-0,204	0,61	-0,214
90	0,295	-0,530	0,425	-0,371	0,465	-0,332
105	0,233	-0,632	0,275	-0,560	0,26	-0,585
120	0,175	-0,756	0,175	-0,756	0,175	-0,756
135	0,13	-0,886	0,125	-0,903	0,12	-0,920
150	0,075	-1,124	0,09	-1,045	0,075	-1,124
165					0,05	-1,301



Şekil 3.21 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=50 mg/L).



Şekil 3.22 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=100 mg/L).



Şekil 3.23 : Cr(VI) adsorbsiyonu için 1.dereceden Lagergen grafiği (C_0=200 mg/L).

Çizelge 3.13'teki log(q_e-q) değerleri, t değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiğin denkleminden yararlanarak korelasyon katsayıları belirlenmiş ve hız katsayıları hesaplanmıştır. Şekil 3.21, 3.22 ve 3.23'te yer alan grafiklerden faydalanarak hesaplanan korelasyon katsayıları ve hız sabitleri Çizelge 3.14'te yer almaktadır.

Çizelge 3.14 : Kinetik sabitlerin belirlenmesi.

Başlangıç konsantrasyonu, mg/L	Hız sabiti, K_{ad} (dakika^{-1})	R^2
50	0,022	0,9926
100	0,025	0,9919
200	0,026	0,9957

Her bir Cr(VI) konsantrasyonu için hesaplanan korelasyon katsayısı, 0.99'dan büyüktür. Adsorpsiyon hız sabitinin ise Cr(VI) konsantrasyonuna paralel olarak arttığı belirlenmiştir.

3.3.6 Adsorpsiyon izotermleri

Modifiye edilen klinoptilolitler ile gerçekleştirilen Cr(VI) adsorpsiyon işleminin Langmuir, Freundlich ve Dubini-Radushkevich izoterm modellerine uygunluğunu belirlemek amacı ile bölüm 3.3.3'te elde edilen veriler kullanılmıştır.

3.3.6.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımı ile tek tabakalı adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Yüzey belirli bir doygunluğa ulaştığında birim adsorban üzerine tutunan madde miktarı, limit değere ulaşmaktadır. Bu durumda birim adsorban kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, yüzeyin kaplanan kesri ile doğru orantılıdır [29]. Lineerleştirilmiş Langmuir denklemi **(3.2)**'te verilmektedir.

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) Ce \qquad \textbf{(3.2)}$$

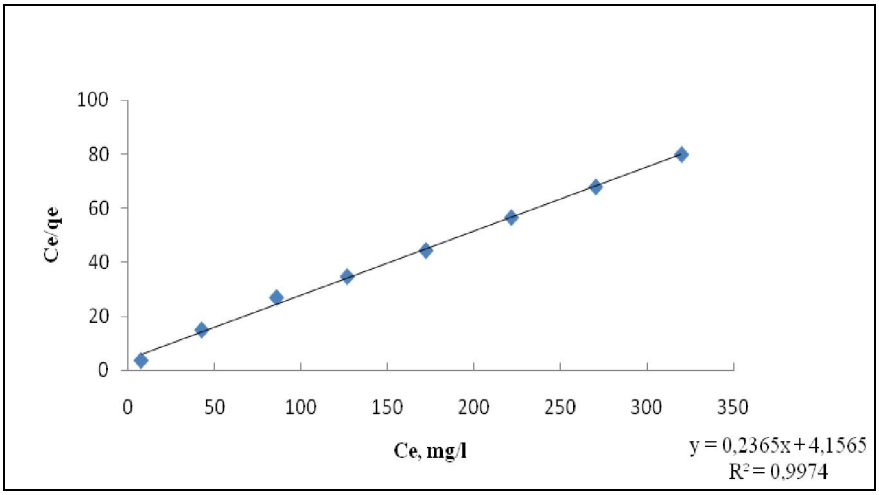
Denklemde,

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

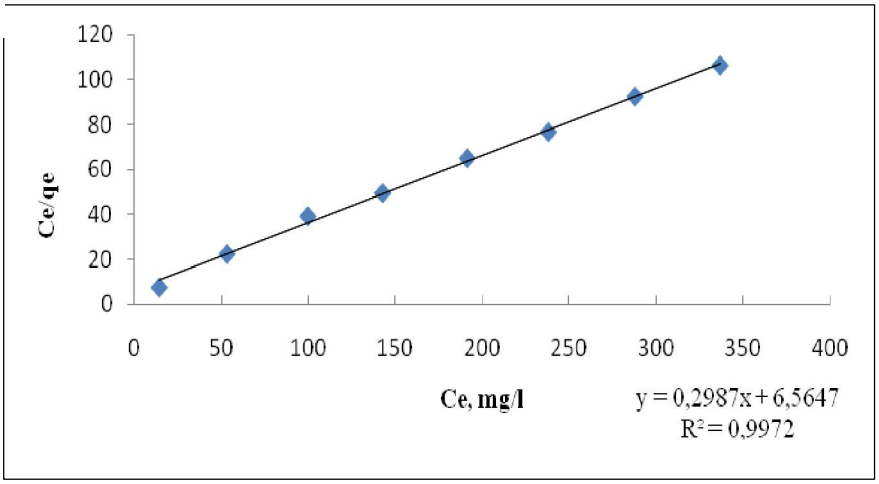
q_e: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_L: adsorbatın adsorbtivitesini ifade eden langmuir sabiti (L/g),

a_L: adsorbsiyon enerjisine bağlı langmuir sabiti (L/mg) değerini ifade etmektedir [4]. C_e/q_e değerlerine karşı C_e değerleri grafiğe geçirilmesi ile elde edilen grafiğin eğiminden teorik doygunluk kapasitesi(q_{max}), kayımından ise $1/K_L$ değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.24 : ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 3.25 : ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Langmuir izoterm grafiği.

Çizelge 3.15 : Langmuir sabitleri.

	R^2	a_L/k_L	a_L	k_L	q_{max}
ODTMA	0,9974	0,23	0,056	0,24	4,22
HDTMA	0,9972	0,29	0,0455	0,15	3,34

Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da yer alan grafiklerden yararlanarak hesaplanan izoterm sabitleri Çizelge 3.15'de verilmektedir.ODTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin teroik doygunluk kapasitesi(q_{max}) 4.22 mg/g bulunurken HDTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin teorik doygunluk kapasitesi (q_{max}) 3,34 mg/g olarak hesaplanmıştır.

3.3.6.2 Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeli, çok tabakalı ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen ideal olmayan adsorbsiyon işlemlerin için geçerli bir modeldir [4]. Freundlich denklemi **(3.3)**'te verilmektedir.

$q_e = K_f . Ce^{1/n}$ **(3.3)**

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

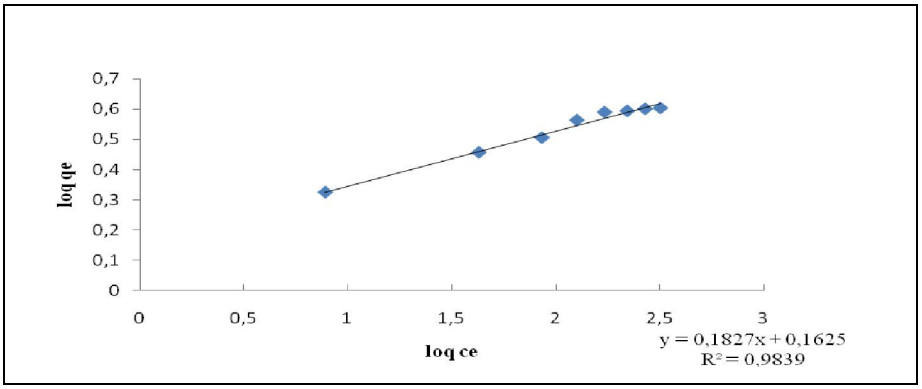
q_e: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_F: Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden freundlich sabiti,

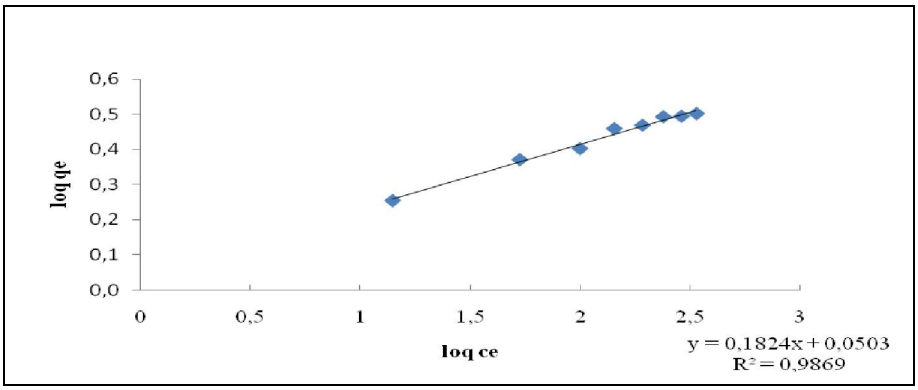
n: Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden freundlich sabiti değerini ifade etmektedir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \textbf{(3.4)}$$

(3.3)'te yer alan Freundlich denklemin lineerleştirilmiş formulü **(3.4)**'te ifade edilmiştir. **(3.4)** denklemi kullanılarak loq q_e değerlerinin C_e değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile K_f ve n sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.26 : ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Freundlich izoterm grafiği.



Şekil 3.27 : HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Freundlich izoterm grafiği.

Şekil 3.27 ve Şekil 3.28'de yer alan grafiklerden yararlanılarak hesaplanan Freundlich sabitleri ve korelasyon katsayısı Çizelge 3.16'da verilmiştir.

Çizelge 3.16 : Freundlich sabitleri.

	R^2	loq K_f	1/n	K_f	n
ODTMA	0,9839	0,1625	0,1827	2,908	5,473
HDTMA	0,9869	0,0503	0,1824	2,245	5,482

3.3.6.3 Dubinin- Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich denkemi **(3.5)**'te verilmektedir [70].

$$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad \textbf{(3.5)}$$

Denklemdeki

ε: Polanyi potansiyeli,

k: D-R izotermi adsorpsiyon enerjisi sabiti ($mol^2\ kJ^{-1}$),

q_e: Adsorbanın birim ağırlığınca tutulan iyon miktarı (mol iyon/g adsorban),

q_m: Adsorbanın maksimum kapasitesi (mol iyon/g adsorban) olarak ifade edilmektedir.

(3.5)'teki denklemde yer alan Polanyi potansiyeli denklemi **(3.6)**'da verilmektedir.

$$\varepsilon = RT.\ln\left(1+\frac{1}{Ce}\right) \quad \textbf{(3.6)}$$

Denklemdeki,

C_e: İyonunun denge konsantrasyonu (mol/L),

R: Evrensel gaz sabiti ($8{,}314.10^{-3}$ kJ mol^{-1} K^{-1}),

T: sıcaklık (K) olarak ifade edilmektedir.

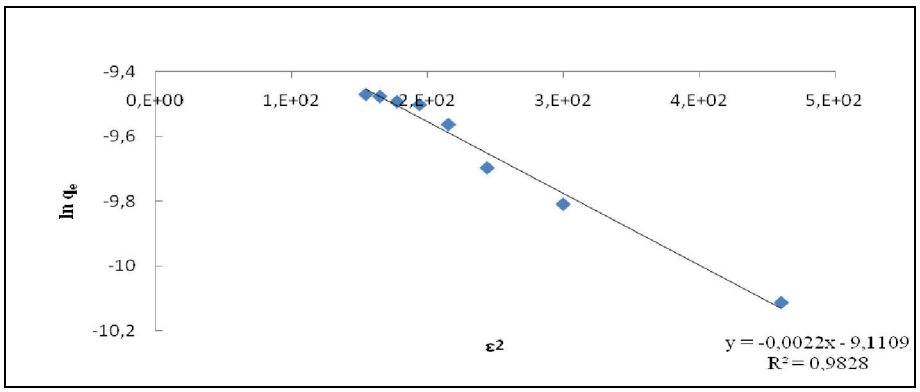
(3.5) denkleminin lineerleştirilmesi ile elde edilen **(3.7)** denklemi kullanılarak ln q_e ve ε değerleri grafiğe geçirilmiş ve k sabiti hesaplanmıştır.

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad \textbf{(3.7)}$$

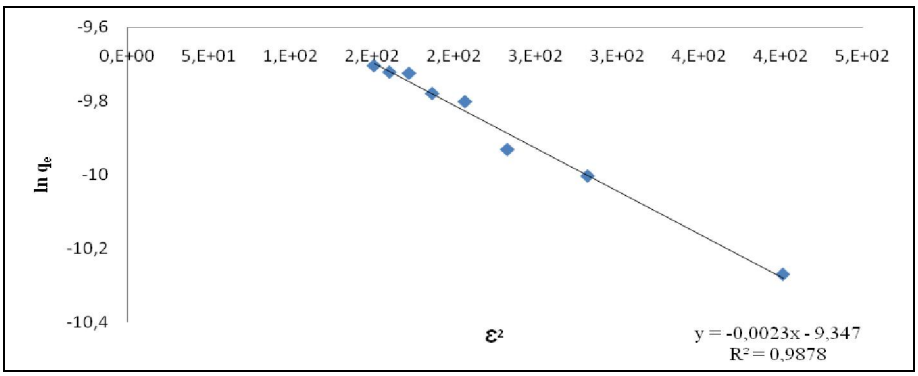
Adsorpsiyon enerjisi **(3.8)**'te verilen denklem ile hesaplanmaktadır.

$$E = (2.k)^{-1/2} \quad \textbf{(3.8)}$$

Adsorpsiyon enerjisi değeri, 8–16 kJ/mol arasında ise kimyasal adsorpsiyon, 8 kJ/mol'den daha küçük ise fiziksel adsorpsiyon söz konusudur.



Şekil 3.28 : HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Dubinin Radushkevich izoterm grafiği.



Şekil 3.29 : ODTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit için elde edilen Dubinin Radushkevich izoterm grafiği.

Çizelge 3.17 : Dubinin Radushkevich izoterm sabitleri.

	R^2	ln q_m	q_m mol/g	k ($mol^2\ kJ^{-1}$)	E kJ/mol
ODTMA	0,9828	-9,110	$1.1x10^{-4}$	0,0022	15,075
HDTMA	0,9878	-9,347	$8.7X10^{-5}$	0,0023	14,744

Şekil 3.29 ve 3.30 yer alan grafikler kullanılarak elde edilen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları, Çizelge 3.17'de verilmiştir. ODTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin maksimum adsorblama kapasitesi $1.1x10^{-4}$ mol/g iken , HDTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin maksimum adsorblama kapasitesi $8.7x10^{-5}$ mol/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjilerinin 8 kj/mol'den büyük olması modifiye edilmiş klinoptilolitin Cr(VI) tutma mekanizmasının, kimyasal adsorpsiyon olduğunu ortaya koymaktadır. Çizelge 3.15, 3.16 ve 3.17'deki korelasyon katsayıları (R^2) karşılaştırıldığında klinoptilolitin Cr(VI) tutma mekanizmasının Langmuir izotermine uygunlık gösterdiği belirlenmiştir.

4. VARGILAR VE ÖNERİLER

Yüzey modifikasyonu sonucunda, klinoptilolit yüzeyinde hemen hemen aynı miktarda HDTMA ve ODTMA adsorblanabilmesi için kullanılan HDTMA çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunun ODTMA çözeltisinin başlangıç konsantrasyonundan daha yüksek olması gerektiği görülmüştür. $2x10^{-2}$ mol/L başlangıç konsantrasyonundaki ODTMA çözeltisi kullanıldığında klinoptilolit tarafından adsorblanan ODTMA miktarı $3,72x10^{-4}$ mol/g iken, $3x10^{-2}$ mol/L başlangıç konsantrasyonundaki HDTMA çözeltisi kullanıldığında klinoptilolitin adsorbladığı HDTMA miktarı $3,5x10^{-4}$ mol/g olarak belirlenmiştir. Aynı miktardaki Cr(VI) adsorplanması için HDTMA'nın ODTMA'ya göre daha yüksek konsantrasyonda kullanılması gerekmektedir.

Kuaterner amin bileşikleri ile modifiye edilmiş klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesine ve giderim verimine etki eden pH, başlangıç krom konsantrasyonu, temas süresi, adsorban dozu gibi parametrelerin incelendiği deneylerde HDTMA ve ODTMA ile benzer sonuçlar elde edilmiştir.

ODTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve giderim verimi pH 2'de, HDTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin ise Cr(VI) tutuma kapasitesi ve giderim verimi pH 3'te en yüksek değere ulaşmıştır. Artan pH, her iki kuarterner amin bileşiği ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesinde düşüşe yol açmıştır.

Temas süresinin belirlenmesi için yürütülen deneylerde, ODTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve giderim verimin yaklaşık 150 dakikada, HDTMA ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve giderim verimi ise 180 dakikada dengeye ulaşmıştır. Temas süresinin konsantrasyona göre değişimi incelendiğinde, sonuçlarda düzenli bir değişim görülememesinden dolayı daha geniş bir konsantrasyon aralığında çalışılması önerilebilir.

Modifiye edilen klinoptilolitin yüzeyindeki aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması nedeni ile, klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve giderim verimi belirli bir düzeye ulaştıktan sonra, artan krom konsantrasyonuna bağlı olarak bir değişim göstermemektedir.

Optimum adsorban dozunun belirlenmesi için yürütülen deneyler sonucunda, artan klinoptilolit miktarına bağlı olarak Cr(VI) giderim verimi belirgin bir artış göstermiştir. Fakat bu durumda birim miktardaki adsorbanın Cr(VI) tutma kapasitesi azalmaktadır. Kullanılacak klinoptilolit dozunun, uygulamanın maliyetini doğrudan etkilemesi nedeni ile her iki parametre de gözönünde bulundurulmalıdır.

Modifiye edilmiş klinoptilolit yüzeyinin heterojen özellik taşıması nedeni ile Freundlich izotermine uygunluk göstermesi beklenirken Langmuir izotermine uyum gösterdiği belirlenmiştir. Langmuir izoterm eşitliğine göre hesaplanan q_{max} (maksimum tutma kapasitesi) ODTMA ve HDTMA ile modifiye edilen klinoptilolit için sırası ile 4,22 mg/g ve 3,34 mg/g olarak hesaplanmıştır. Buna dayanarak, ODTMA'nın literatürde yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılan HDTMA'ya göre iyi bir alternatif olarak kullanılması önerilebilir.

Kuaterner amin bileşikleri ile modifiye edilen klinoptilolitin Cr(VI) tutma kapasitesi ve giderim verimi, aktif karbon, tarım ve endüstri kaynaklı atıklar gibi adsorbanlarınkine göre daha düşüktür. Buna karşılık, ülkemizde bol miktarda bulunması, kolay işlenebilir ve ekonomik olması, klinoptilolitinin çevre kirliliği kontrolünde kullanım alanının genişlemesi bakımından önemli ölçüde avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle klinoptilolitin aktivitesinin geliştirilmesi üzerine yapılacak araştırmaların, çevre kirliliği kontrolünde gelişme kaydedilmesi bakımından değerli olduğu önesürülebilir.

KAYNAKLAR

[1] Babel, S. and Kurniawan, T.A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials*, **97** (1-3), 219-243.

[2] Zhaohui L. and Honga H., 2009. Retardation Of Chromate Through Packed Columns Of Surfactant-Modified Zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1487–1493.

[3] Ghiaci, M., Kia, R., Abbaspur, A. and Seyedeyn-Azad, F., 2004. Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve, *Separation and Purification Technology*, **40**, 285–295.

[4] Zeng, Y. and Woo, H., 2010. Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite, Desalination, **257**, 102-109.

[5] Kurama, H., Zimmer, A. and Reschetilowski, T., 2002. chemical modification effect on the sorption capacities of natural clinoptilolite, *Chemical Engineering & Technology*, **25,** 301–305.

[6] Cordoves, A.I.P., Valdes, M.G., Fernandez, J.C.T., Luis, G.P., Garcia-Calzon, J.A. and Garcia, M.E.D., 2008. Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant-modified clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials,* **109**, 38–48.

[7] Li, Z. And Bowman R.,1997. Counterion Effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, *Environmental Science and Technology*, **31**, 2407-2412.

[8] Nordberg, G., 2004. *Handbook on the toxicology of metals*, Elsevier, 3rd Edition, pp .487-511, Elsevier, Burlington, USA.

[9] Metal Madenler Alt komisyonu Krom Çalışma Grubu., 2001. Krom, *DPT Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Cilt 2, 1-74, Ankara

[10] National Research Council (U.S.). Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants., 1974. *Chromium,* National Academy of Sciences., pp.1-28, Washington D.C, USA.

[11] Leopara, N., 2006**.** *Chromium*, Cavendish Corparation., pp 1-32, New York, USA.

[12] Lewinsky., 2007. *Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis*, Nova Science Publishers, Inc., 1st Edition, pp 51-78, New York, USA

[13] Kotas J. and Stasicka Z., 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution* , **107**, 263-283.

[14] Whitacre D.M., 2008. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 1st Edition, pp 70-75, Springer, New York, USA.

[15] Cornelis, R., 2005. *Handbook of elemental speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*, 1st Edition, pp.120-155, John Wiley&Sons, West Sussex, England.

[16] Environmental and Water Resources Institute (U.S.). Natural Attenuation Task Committee, 2004. Natural attenuation of hazardous wastes, American Society of Civil Engineers, USA.

[17] Mahajan S.P., 2008. *Pollution control in process industries*, 22nd Edition, pp 82-100, Tata McGraw-Hill, New Delhi.

[18] Nriagu, O.J. and Nieboer E., *Chromium in the natural and human environments*, 1st Edition, pp.31-40, Wiley, New York, USA.

[19] Fu, F., Wang Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A Review, *Journal of Environmental Management*, **92**, 407-418.

[20] Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H. and Babel, S., 2006. Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals, *Chemical Engineering Journal*, **118**, 83-98.

[21] Krishnamurthy N., Vallianayagam P. And Madhavan A., 2007. *Engineering Chemistry*, 1st Edition, pp 59-78, Prentice Hall, New Delhi.

[22] Harland, C.E., 1994. *Ion exchange: theory and practice*, 2nd Edition, pp 5-10, Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.

[23] Allar, A.D., 2006. Yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulardan iyon değişimi ile amonyum giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

[24] Candela M. and Martínez J., Maciá R., 1995. Chromium(VI) removal with activated carbons,*Water Research*, **29**, 2174-2180.

[25] Ersoy, B., 2000. Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının incelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-iyonik Organik Kirleticilerin Tutulması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

[26] Sabah, E. ve Çelik M.S., 2006. Atıksulardaki Kirleticilerin Sepiyolit ile Uzaklaştırılması, *Kil Bilimi ve Teknoloji Dergisi*, **1,** 55-72.

[27] Breck, D. W., 1974. *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York,USA.

[28] Bekkum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A. and Janser J.C., 2001. *Introduction to zeolite science and practice*, 1st Edition, pp 17-30, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

[29] Barrer, R.M. and Makki, M.B., 1964. Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite, *Can. Journal Of Chemistry*, **42**, 1481-1487.

[30] Wanga S. and Pengb Y., 2010. *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, Chemical Engineering Journal*, **156**, 11–24.

[31] Sirkecioğlu A., 1993. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH_4 Değişimi Ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

[32] Townsend R.P. and Coker E.N., 2001. Studies in Surface Science and Catalysis, **137,** 467-524.

[33] Sand, L.B. and Mumpton, F.A., 1978. *Natural zeolites:occurrence, properties*, pp. 1-27, Pergamon Press, New york, USA.

[34] Gottardi, G. and Galli, E, 1985. *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.

[35] Çetinel, G., Esenli, F. ve Bas, H., 1996. Diger Endüstri Mineralleri, *DPT Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Cilt l, 178-199, Ankara.

[36] Yurtoğlu, A., 2007. Türk Klinoptilolitinin Minerolojik Özelliklerinin İyon Değişimi yöntemiyle Amonyum Giderim Kapasitesi Üzerindeki Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

[37] Weitkamp, J. And Puppe L., 1999. *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*, Springer-Verlag, Berlin, Germany.

[38] Ackley , M.W., Rege S.U., Saxena H., 2003. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, Microporous and Mesoporous Materials, **61**, 25–42.

[39] Cole, C., 1999. Natural zeolites in environmentally friendly processes and applications, *Studies in Surface Science and Catalysis,* **125** (9), 641-655.

[40] Weber, W.J., 1972. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York, USA.

[41] Leyva-Ramos., R., Aguilar-Armenta, G., Gonzalez-Gutierrez, L.V., Guerrero-Coronado, R.M. and Mendoza-Barron, J., 2004. Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposit located in Mexico, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 651-657.

[42] Ashrafizadeh, S.N., Khorasani, Z., and Gorjiara, M., 2008. Ammonia removal from aqueous solutions by Iranian natural zeolite, *Separation Science and Technology*, **43**, 960–978.

[43] Erdem, E., Karapinar and N. and Donat, R., 2004. The Removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280** (23), 309–314.

[44] Doula, M.K., 2006. Removal of Mn^{2+} ions from drinking water by using clinoptilolite and Clinoptilolite–Fe Oxide system, *Water Res.*, **40** (17) 3167–3176.

[45] Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D. and Grigoropoulou, H.P., 2003. Ion exchange of Pb^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and ınfluence of acidity on metal uptake, *J. Colloid Interface Sci.*, **261** (1), 49–54.

[46] Top, A., Ulku, S., 2004. Silver, Zinc and copper exchange in a na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity, *Appl. Clay Sci.*, **27** (1-2), 13–19.

[47] Kallo, D., 2001. Applications of natural zeolites in water and wastewater treatment, D.L. *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, pp. 519–550.

[48] Cincotti, A., Mameli, A., Locci, A.M., Orru and R., Cao, G., 2006. Heavy metals uptake by Sardiniannatural zeolites: Experiment and modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45** (78), 1074–1084.

[49] Turkman, A.E., Aslan, S. and Ege, I., 2004. Treatment of metal containing wastewaters by natural zeolites, *Fresenius Environmental Bulletin*, **13**, 574–580.

[50] Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P. and Namiesnik, J., 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, And Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **304,** 21–28.

[51] Christidis, G.E., Moraetis, D., Keheyan, E., Akhalbedashvili, L., Kekelidze, N., Gevorkyan, R., Yeritsyan, H. and Sargsyan, H., 2003. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia And Greece, *Applied Clay Scienc*e, **24,** 79–91.

[52] Llanes-Monter, M.M., Olguin, M.T. and Solache-Rios, M.J., 2007. Lead sorption by a Mexican, clinoptilolite-rich tuff, *Environmental Science and Pollution Research*, **14**, 397–403.

[53] Gedik, K. and Imamoglu, I., 2008. Affinity Of Clinoptilolite-Based Zeolites Towards Removal Of Cd From Aqueous Solutions, *Separation Science and Technology*, **43**, 1191–1207.

[54] Kurama, H., Zimmer, A. and Reschetilowski, T., 2002. Chemical modification effect on the sorption capacities of natural clinoptilolite, *Chemical Engineering & Technology*, **25,** 301–305.

[55] Panayotova, M. and Velikov, B., 2003. Influence of zeolite transformation in a homoionic form on the removal of some heavy metal ions from wastewater, *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **38**, 545–554.

[56] Campos, V., Morais, L.C. and Buchler, P.M., 2007. Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite, *Environmental Geology,* **52**, 1521–1525.

[57] Paria S., Khilar K. C., 2004. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface advances in colloid and interface science, **110** (3), 75-79.

[58] Fan, A., Somasundaran, P. and Turro, N.J., 1997.Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina *Langmuir*, **13**, 506-510.

[59] Drach, M., Lajtar, L., Narkiewicz-Michałek, J. and Rudzinski W., Zaja¸J., 1998. Adsorption Of Cationic Surfactants On Hydrophilic Silica: Effects Of Surface Energetic Heterogeneity, *Colloids and Surfaces*, **145**, 243–261.

[60] Sharma, B.G., Basu, S. and Sharma, M.M., 1996. Characterization of Adsorbed Ionic Surfactants on a Mica Substrate, *Langmuir* , **12**, 6506-6512.

[61] Armagan B, Ozdemir O., Turan M. and Celik M.S., 2003. The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology,* **78**, 725–732.

[62] Karadag, D., Akgul, E., Tok, S., Erturk, F., Kaya, M.A. and Turan, M., 2007. Basic And Reactive Dye Removal Using Natural And Modified Zeolites, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **52**, 2436–2441.

[63] Ghiaci, M., Abbaspur, A., Kia, R. and Seyedeyn-Azad, F., 2004. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41, *Separation and Purification Technology*, **40**, 217–229.

[64] Dakovic, A., Tomasevic-Canovic, M., Rottinghaus, G., Dondur, V. and Masic, Z., 2003. Adsorption of ochratoxin A on octadecyldimethyl benzyl ammonium exchanged-clinoptilolite heulandite tuff, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **30**, 157–165.

[65] Misaelides, P., Zamboulis, D., Sarridis, P., Warchol, J. and Godelitsas, A., 2008. Chromium (VI) uptake by polyhexamethylene-guanidine-modified natural zeolitic materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **108,** 162–167.

[66] Faghihian, H., 2004. Removal of cyanide from liquid wastes by modified clinoptilolite, *International Journal of Environment and Pollution*, **22**, 732–739.

[67] Wingenfelder, U., Furrer, G. and Schulin, R., 2006. Sorption of antimonate by HDTMA modified zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials,* **95**, 265–271.

[68] Warchoł, J., Misaelides, P., Petrus, R. and Zamboulis, D. 2006. Preparation and application of organo-modified zeolitic material in theremoval of chromates and iodides, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1410–1416.

[69] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998. 20th Edition.

[70] Hatay, İ., 2006. Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizayonu Ve Adsorban Olarak Uygulamaları, *Yüksek Lisans Tezi*, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Başak Yurtseven

Doğum Yeri ve Tarihi: M.Kemal Paşa-18.08.1981

Adres: Spradon Kuleler A1 Blok No:52 Bahçeşehir-İstanbul

Lise: Kadıköy Anadolu Lisesi

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği