

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SABİT YATAKLI KOLONDA ATIK SULARDAN HEKZAVALENT KROM
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurcan SIVRI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SABİT YATAKLI KOLONDA ATIK SULARDAN HEKZAVALENT KROM
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nurcan SIVRI
(506121025)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121025 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Nurcan SIVRİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SABİT YATAKLI KOLONDA ATIK SULARDAN HEKZAVALENT KROM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Gülhayat SAYGILI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Serkan EMİK
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 27 Kasım 2015
Savunma Tarihi : 29 Aralık 2015



ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca değerli fikirlerini ve tavsiyelerini benimle paylaşan, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, gösterdiği anlayışı asla inkar edemeyeceğim saygıdeğer hocam Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım ile ilgili birçok önemli konu ve noktadaki değeri ölçülemeyecek katkıları ve laboratuvar çalışmalarım süresince analizlerimde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Serkan EMİK'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmam boyunca her konuda desteklerini esirgemeyen, laboratuvar imkanlarından yararlandığım İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği-Kimyasal Teknolojiler A.B.D. Öğretim Üyelerine ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan sevgili hocalarım Dr. Y. Andelib AYDIN'a ve Ar. Gör. Pelin UZUN'a teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her konuda desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım ve meslektaşlarım Ar. Gör. Gülizar BALCIOĞLU'na, Ar. Gör. Alper KAŞGÖZ'e ve Ar. Gör. Göknur DÖNMEZ'e teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Son olarak bugün burada olmama en çok katkıda bulunan, tüm yaşamım boyunca madden ve manen yanımda olmuş aileme sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2015
(Kimya Mühendisi)

Nurcan SIVRİ



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KROM İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Krom Giderim Yöntemleri	4
2.1.1 Kimyasal çöktürme	4
2.1.2 İyon değiştirme	5
2.1.3 Membran prosesleri.....	5
2.1.4 Adsorpsiyon	6
3. ADSORPSİYON.....	7
3.1 Adsorpsiyon Türleri	8
3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	8
3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	9
3.1.3 Değişim adsorpsiyonu.....	9
3.2 Sabit Yataklı Adsorpsiyon Kolonu	9
3.2.1 Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunun çalışma prensibi	11
3.2.2 Thomas modeli.....	13
3.2.3 BDST (Bed depth service time) modeli	13
3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	14
3.4 Adsorbanlar.....	15
4. ZEOLİTLER.....	19
4.1 Zeolitlerin Kristal Bileşimi ve Yapısı.....	19
4.1.1 Kristal yapıdaki kanallar ve boşluklar	21
4.2 Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	22
4.3 Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	23
4.3.1 Klinoptilolit.....	23
4.4 Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	25
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	27
5.1 Malzemeler.....	27
5.1.1 Adsorban	27
5.1.2 Kimyasallar	27
5.1.3 Çözeltiler.....	27
5.2 Cihazlar	28
5.2.1 UV spektrofotometresinde Cr(VI) analizi.....	28
5.3 Deneysel Yöntem	29
5.3.1 Klinoptilolit hazırlanışı	29
5.3.2 Dış katyon değişim kapasitesi (DKDK) ve katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi (KDK).....	29
5.3.3 H-Klinoptilolit ile modifikasyonu	30
5.3.4 O-H-Klinoptilolit karakterizasyonu	30
5.3.5 O-H-Klinoptilolit ile yapılan sürekli sistem deneyleri.....	31
5.3.5.1 Cr(VI) giderimine besleme debisinin etkisi	32

5.3.5.2 Cr(VI) giderimine başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisi	32
5.3.5.3 Cr(VI) giderimine yatak yüksekliğinin etkisi.....	32
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	33
6.1 Dış Katyon Değişim Kapasitesi (DKDK) ve Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi (KDK)	33
6.2 Adsorbanların Karakterizasyonu	33
6.2.1 Adsorbanların termal gravimetrik analizi	33
6.2.2 Adsorbanların FTIR analizi.....	36
6.3 Cr(VI) Giderim Deneyleri	38
6.3.1 Cr(VI) giderimine besleme debisinin etkisi	38
6.3.2 Cr(VI) giderimine başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisi	44
6.3.3 Cr(VI) giderimine yatak yüksekliğinin etkisi.....	48
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

DKDK	: Dış Katyon Değişim Kapasitesi
İKDK	: İç Katyon Değişim Kapasitesi
KDK	: Katyon Değişim Kapasitesi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
Çizelge 4.1 : Zeolitlerin halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları...	21
Çizelge 5.1 : Balıkesir- Bigadiç Klinoptilolit kimyasal analizi.....	27
Çizelge 6.1 : Ham Klinoptilolit, H-Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit TGA analizi sonucundaki % kütle kaybı (20-700 °C arası).....	34
Çizelge 6.2 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı debilerde elde edilen deneysel parametreler.....	39
Çizelge 6.3 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O- H- klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı debilerde Thomas modeli parametreleri.	40
Çizelge 6.4 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı debilerde BDST modeli parametreleri...	41
Çizelge 6.5 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında elde edilen deneysel parametreler.....	45
Çizelge 6.6 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonu için Thomas modeli parametreleri.....	45
Çizelge 6.7 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonu için BDST modeli parametreleri.....	46
Çizelge 6.8 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı yatak yükseklikleri için elde edilen deneysel parametreler.....	49
Çizelge 6.9 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı yatak yüksekliği için Thomas modeli parametreleri.....	50
Çizelge 6.10 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı yatak yüksekliği için BDST modeli parametreleri.....	51
Çizelge 7.1 : Cr(VI) iyonu gideriminde belirlenen uygun işlem koşulları.....	58



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Katı adsorban üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri...	7
Şekil 3.2 : Adsorpsiyon basamakları.....	8
Şekil 3.3 : Kırılma noktası (breakthrough) eğrisi.....	10
Şekil 4.1 : Tetrahedral yapı	20
Şekil 4.2 : Zeolitin yapı iskeleti.....	20
Şekil 4.3 : Zeolitlerde 8,10 ve 12 tetrahedralli halkadan olusan kanal boyutları.....	22
Şekil 4.4 : Klinoptilolit kristal yapısı.....	24
Şekil 5.1 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonu: (1) Besleme Çözelti Tankı; (2) Peristaltik Pompa; (3) Numune kabı; (4) Cam Yünü; (5) Zeolit Yatak;(6) Adsorpsiyon Kolonu.....	31
Şekil 6.1 : Ham Bigadiç Klinoptilolit, H- Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit TGA Eğrileri.....	35
Şekil 6.2 : Ham Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit DTA Eğrileri.....	35
Şekil 6.3 : Örneklerin FTIR Spektrumları (a) Ham Bigadiç Klinoptilolit, (b) H-Klinoptilolit, (c) O-H-Klinoptilolit.....	37
Şekil 6.4 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı besleme debilerinde Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, C ₀ =50 mg/L, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	39
Şekil 6.5 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 2.2 mL/dakika besleme debisi için deneysel, Thomas ve BDST modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, C ₀ =50 mg/L, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	42
Şekil 6.6 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 4 mL/dakika besleme debisi için deneysel, Thomas ve BDST modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, C ₀ =50 mg/L, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu:0.4-0.6 mm).....	43
Şekil 6.7 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 8 mL/dakika besleme debisi için deneysel, Thomas ve BDST modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, C ₀ =50 mg/L, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	43
Şekil 6.8 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, akış debisi= 4 mL/dakika, partikül boyutu:0.4-0.6 mm).....	44
Şekil 6.9 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, akış debisi= 4 mL/dakika, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	47
Şekil 6.10 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 75 mg/L başlangıç konsantrasyonu için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, akış debisi= 4 mL/dakika, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	47
Şekil 6.11 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, akış debisi= 4 mL/dakika, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	48

Şekil 6.12: Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, C _o =50 mg/L, akış debisi = 4 mL/dk, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	49
Şekil 6.13 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 4 cm yatak yüksekliği için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, C _o =50 mg/L, akış debisi= 4 mL/dk, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	52
Şekil 6.14 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 6 cm yatak yüksekliği için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, C _o =50 mg/L, akış debisi= 4 mL/dk, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	52
Şekil 6.15 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 8 cm yatak yüksekliği için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, C _o =50 mg/L, akış debisi= 4 mL/dk, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).....	53
Şekil A.1: Kalibrasyon Doğrusu.....	63



SABİT YATAKLI KOLONDA ATIK SULARDAN HEKZVALENT KROM GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Toksik etkisi kanıtlanmış bir element olan krom VI-B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Krom elementi, 0 ile +6 arasında değişen farklı oksidasyon basamaklarına sahiptir. Kromun toksik etkilerini belirleyen en önemli faktör kromun hangi oksidasyon basamağında bulunduğudır. Doğada kararlı halde yalnızca Cr(III) ve Cr(VI) bulunmaktadır. Cr(III) canlılar için yararlı iken Cr(VI) canlılar için toksik ve kanserojendir.

Metalurji, kimya, deri, tekstil ve elektrokaplama endüstrileri atık sularında yüksek konsantrasyonda Cr(VI) bulunmaktadır. Bu nedenle çevre ve insan sağlığı için büyük tehlike oluşturan Cr(VI)'nın Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği'nde yer alan limit değerinin altına düşürülerek alıcı ortama deşarj edilmesi gerekmektedir. Cr(VI) içeren atık suların arıtımında kullanılan yöntemler; kimyasal çöktürme, membran prosesleri, iyon değişimi ve adsorpsiyon olarak sıralanabilmektedir. Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile yüksek Cr(VI) giderim verimi elde edildiği için daha çok tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, doğal bir zeolit olan klinoptilolitin gözenekli yapısı ve gözeneklerinde bulunan değişebilir katyonlardan faydalanılarak atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle hekzavalent krom giderimi incelenmiştir. Öncelikle Ming ve Dixon yöntemi kullanılarak klinoptilolitin iç (İKDK) ve dış katyon değişim kapasitesi (DKDK) belirlenmiştir. Daha sonra atık sulardan Cr(VI) gideriminde etkili bir adsorban haline gelmesi için klinoptilolit, primer amin bileşiği olan oleilamin ile modifikasyona uğratarak klinoptilolitin yüzey özellikleri geliştirilmiştir. Negatif yüklü olan klinoptilolit ile katyonik yüzey aktif maddenin modifikasyonu sonucunda zeolitinin yüzey yüküne pozitif özellik kazandırılmıştır ve sulu çözeltilerinde oksianyon yapısındaki Cr(VI) adsorpsiyonu arttırılmıştır. Modifikasyon, klinoptilolitin DKDK'sine eşit miktarda oleilamin ile gerçekleştirilmiştir. Oleilamin ile modifiye adsorbanların karakterizasyonu TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ve FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) analizleri ile yapılmıştır.

Modifiye klinoptilolitin karakterizasyonundan sonra Cr(VI) giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, laboratuvar ölçeğinde sabit yataklı bir kolonda, klinoptilolit dolgu malzemesi olarak kolona yüklenmiş ve Cr(VI) giderimi sürekli sistemde incelenmiştir. Başlangıç çözelti konsantrasyonu, yatak yüksekliği ve besleme debisi gibi farklı çalışma koşullarının adsorpsiyon süreci üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmaların yanı sıra, sürekli sistemde Thomas ve BDST modelleri uygulanarak deney sonuçlarının modellenmesine çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda O-H-klinoptilolit kullanılarak sabit yataklı adsorpsiyon

kolonunda atık sulardan Cr(VI) iyonunun gideriminde en uygun işlem koşulları 2.2 mL/dakika besleme debisi, 100 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu ve 8 cm yatak yüksekliği olarak belirlenmiştir. 8 cm yatak yüksekliği, 50 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu ve 4 mL/dakika akış hızı ile çalışıldığında 24.67 mg/g ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve % 37 ile en yüksek tutunma yüzdesine ulaşılmıştır.



THE INVESTIGATION OF REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM WASTEWATER IN FIXED BED COLUMN

SUMMARY

Chromium is a transition element which is located to Group VI-B of the periodic table. Chromium has different oxidation states however the valance states of natural present Cr are Cr(III) and Cr(VI). Whereas Cr(III) is an essential nutrient for organisms, Cr(VI) is toxic and carcinogenic.

Chromium is one of the most important heavy metals present in the environment. Cr(VI) concentration in chemistry, leather tanning, textile, electroplating and metallurgical industries wastewater streams is very high. That's why it has to be reduced below the permissible limits before Cr(VI) is discharged into the receiving environment. So removal of Cr(VI) ions from aqueous solution is significant in terms of water quality control.

A number of different methods such as chemical precipitation, membrane processes, evaporation, ion exchange and adsorption have been used for removal of Cr(VI) ions from aqueous solution. Chemical precipitation is a cheap and easy method. However high volumes of toxic sludge is occured at the end of the process. Even though Cr(VI) can be recovered in membrane processes, these processes have high operational cost and pretreatment is needed. Among all these methods, adsorption technique is economically suitable and technically practicable to remove Cr(VI) from aqueous solutions as it requires less operative controls.

Adsorption and ion exchange are methods which enable high Cr(VI) removal. Commercial adsorbents and resins are expensive therefore the use of low cost adsorbents has become crucial in studies. Zeolite, clay, agricultural end products are the low cost adsorbents used in Cr(VI) removal from wastewaters.

One of commonly used natural adsorbents and ion exchangers is natural zeolite clinoptilolite, which is favorable for removal of Cr(VI) ions from wastewaters. Clinoptilolite is naturally occurring crystalline hyrated aluminosilicate of alkali and alkaline earth cations. Zeolites possess a net negative structural charge because of substitution of cations in the mineral lattice. As a consequence, they have a strong affinity for metal cations, but only little affinity for anions. Clinoptilolite has low adsorption capacity of Cr(VI) because it has oxyanion form in aqueous solution; therefore, clinoptilolite has to be modified for the removal of Cr(VI) from wastewater.

The purpose of this study was the investigation of effectiveness of surfactant (oleylamine) modified Bigadiç clinoptilolite for the removal of Cr(VI) from wastewater in a fixed bed column. To that end, the Cr(VI) uptake capacity of the oleylamine modified clinoptilolite (O-H-Clinoptilolite) was investigated as a function of different operating conditions such as flow rate, initial Cr(VI) concentration and

bed height. In addition, adsorption was characterized by using Thomas and BDST model.

In the study, the external cation-exchange capacity (ECEC) and total cation-exchange capacity (CEC) values of clinoptilolite were determined by the method of Ming and Dixon. The ECEC and CEC values were calculated 0.296 meq/g and 1.02 meq/g in return. Afterwards for the modification, the oleylamine was used in amounts equal to the ECEC value of the clinoptilolite. Modified clinoptilolite was characterized by TGA (Thermal Gravimetric Analysis) and FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

Thermal study of different forms of clinoptilolite (unmodified clinoptilolite, H-clinoptilolite, O-H-clinoptilolite) showed that thermal behaviour of samples was influenced by clinoptilolite structural form. Samples were heated in an air atmosphere in the temperature range 20 - 700°C with the heating rate 5°C/min. According to the results of the thermal analysis of the clinoptilolite samples, zeolitic water depending on the crystal structure of clinoptilolite was evaporated in the first temperature range 20 - 200°C and there was the mass loss of samples in the second temperature range 200 - 700°C due to oxidation of surface-active oleylamine.

In the first temperature range 20 - 200°C, the DTA curves showed that the peak at a temperature close to 100°C for all samples was due to this zeolitic water. In addition, the mass losses for clinoptilolite samples did not differ substantially in these temperature range, except for the H-clinoptilolite sample with partially dealuminated crystal lattice.

In the second temperature range 200 - 700°C, in accordance with DTA curve of O-H-clinoptilolite, the appearance of the new peak at 296 °C was the indication of bonding between oleylamine and clinoptilolite. Compared to the other samples, the mass losses of O-H-clinoptilolite increased in these temperature range because of oxidation of organic substance.

FTIR spectra can be useful in obtaining information about the structure of the clinoptilolite. From the FTIR results it can be seen that in accordance with the literature data, the peaks at 778, 797, 1634 and 3620 cm⁻¹ wave length were a typical FTIR spectrum of the Bigadiç clinoptilolite. The vibrations in the range of 1600-3700 cm⁻¹ could be assigned to the presence of zeolitic water. After the modification with oleylamine, it can be seen that the clinoptilolite structure remained unaltered however two new bands (2855, 2926 cm⁻¹) appeared, which correspond to the oleylamine present on clinoptilolite.

After modified clinoptilolite samples characterization, Cr(VI) uptake capacity of clinoptilolite was investigated in fixed bed column. For this purpose, experiments were conducted under different operational conditions by using bench-scale fixed bed column operated under continuous down-flow mode.

Firstly, the column performance of Cr(VI) adsorption onto modified clinoptilolite with oleylamine (O-H-Clinoptilolite) was studied at flow rates of 2.2 mL/min, 4 mL/min and 8 mL/min, keeping Cr(VI) concentration of 50 mg/L and bed depth 4 cm. As a result of these experiments, the adsorption efficiency is higher at lower flow rate because the residence time of the Cr(VI) solution in to the column is more at lower flow rate and hence the adsorbent gets more time to bond with Cr(VI) ions efficiently. In addition, Cr(VI) uptake decreased with increase in flow rate.

Secondly, the effect of initial Cr(VI) concentration on the form of the breakthrough curves and the column adsorption parameters was investigated. To investigate this

effect, the experiments were conducted for Cr(VI) ions with three initial ion concentration of 50, 75 and 100 mg/L. During these experiments, other parameters such as bed height (4 cm) and flow rate (4 mL/min) were kept constant. The results indicated that the saturation time decreased with increase in initial Cr(VI) concentration since the binding sites became more quickly saturated. As influent concentration increased, the total Cr(VI) adsorbed and the equilibrium Cr(VI) uptake increased.

Thirdly, effect of bed height on removal of Cr(VI) was investigated in fixed bed column operations. For that purpose column was operated under different bed height of 4, 6 and 8 cm. It was clearly that as the bed height increased, the saturation time increased due to the increased binding sites of the column. On the other hand, more contact time of adsorbent/ Cr(VI) resulted in higher adsorption capacity.

Finally, the Thomas and BDST model was fitted to investigate the breakthrough behaviour of Cr(VI) onto clinoptilolite modified with oleylamine.

As a result of studies, the most suitable process conditions for the removal of Cr(VI) ions in fixed-bed column using O-H-Clinoptilolite was found the flow rate of 2.2 mL/min with the bed height of 8 cm and the initial Cr(VI) concentration of 100 mg/L. The highest uptake capacity (24.67 mg/g) and the highest percentage of Cr(VI) removal (37%) were obtained when a 8 cm bed depth was used at an inlet concentration of 50 mg/L and a flow rate of 4 mL/min.



1. GİRİŞ

Endüstriyel atık sular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metaller ile kirletilen atık suların alıcı ortama ulaşması çevre ve insan sağlığı açısından tehlike oluşturduğu için ağır metal içeren endüstriyel atık suların alıcı ortamlara ve kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem arz etmektedir [1]. Bu araştırmada giderimi yapılan Cr(VI) iyonları yaygın olarak; deri tabaklama, elektrokaplama, nükleer santral tesisleri, tekstil endüstrileri ve kromat hazırlama gibi endüstrilerden alıcı ortama verilmektedir [2].

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, filtrasyon, elektrokimyasal işlemler, membran teknolojileri, ters osmoz gibi metal giderim teknolojileri kullanılmaktadır. Bu teknolojiler ağır metal iyonlarının yüksek konsantrasyonda olduğu durumlarda verimli arıtım sağlamaktadır, fakat özellikle çözelti içerisinde düşük konsantrasyonlarındaki metal iyonlarının (1-100 mg/L) arıtımında etkisiz kalmakta veya çok pahalı olmaktadır [3,4]. Ayrıca bu ileri teknolojik proseslerin, tam olarak metal iyonlarının arıtılamaması, pahalı ekipman ihtiyaçları, yüksek kimyasal madde ve enerji ihtiyaçları ve işlem sonucunda toksik özellikte çamur oluşturma gibi dezavantajları da vardır [5].

Düşük bakım bedeli, yüksek verimi ve işletme kolaylığı nedeniyle adsorpsiyon atık sulardan Cr(VI) iyonlarının giderimi için uygulanan en etkili yöntemlerden birisidir. Adsorpsiyon, sıvı ortama ilave edilen bir katı adsorplayıcı madde yardımıyla istenilmeyen maddelerin katı yüzeyine adsorplanarak ortamdan uzaklaştırılması işlemidir [6]. Alümina, reçine, aktif karbon, zeolit ve bentonitler en çok kullanılan adsorbanlardır. Adsorpsiyon yönteminde aktif karbon gibi krom giderim verimi yüksek fakat pahalı adsorbanların kullanılması dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle, ağır metal konsantrasyonu yüksek olan atık suların arıtımı için düşük maliyetli adsorbanların kullanımı ile ilgili araştırmalar son yıllarda artmıştır [7].

Ham zeolitler düşük maliyetli ve kolay elde edilebilir nitelikte olduğundan, günümüze değin, içme sularından, bitkisel veya hayvansal yağlardan kontaminasyon oluşturan

maddelerin giderilmesi işlemlerinde kullanılmıştır. Zeolitler doğal olarak meydana gelmiş alüminasilikat kristalleridir, en küçük yapı birimi olan AlO_4 ve SiO_4 tetrahedrallerinin tekrarlı olarak dizilimi üç boyutlu iskelet yapısında ve gözenekli bir madde olmalarını sağlamaktadır. Kristal yapılarının içinde alkali ve toprak alkali değişebilir katyonlar ile su molekülleri bulunmaktadır. Zeolitler, negatif yüke sahiptir ve bu nedenle yüksek katyon tutma kapasitesine sahip olan zeolitlerin Cr(VI) iyonları gibi suda anyonik karakterde bulunan metaller iyonlarını tutma kapasitesi düşüktür. Bu yüzden zeolitin Cr(VI) gideriminde kullanılabilmesi için modifikasyona ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, Balıkesir-Bigadiç yöresinden elde edilen bir doğal zeolit olan klinoptilolitın kuarterner amin bileşiği olan oleilamin ile modifikasyonu sonucunda sabit yataklı kolon kullanılarak sürekli sistemde Cr(VI) giderimi üzerindeki etkinliğini belirlemektir. Öncelikle Bigadiç yöresinden alınan klinoptilolitın Ming ve Dixon yöntemi kullanılarak katyon değiştirme kapasitesi belirlenecektir [8]. Uzun'un yaptığı bir çalışmada; dodesilamin, hekzadesilamin ve oleilamin kullanılarak 3 farklı karbon içeriğine sahip amin yapıları yüzey aktifler ile klinoptilolitın modifikasyonu sonucunda oleilamin ile yapılan modifikasyonla en yüksek krom tutma kapasitesi elde edilmiştir [9]. Yapılacak olan çalışmalar H-klinoptilolit üzerine oleilamin modifikasyonu temel alınarak gerçekleştirilecektir. Örneklerin karakterizasyonu TGA ve FTIR analizleri ile yapılacaktır.

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonuna modifiye klinoptilolit doldurularak sürekli sistemin krom iyonlarının giderimine olan etkileri incelenecektir. Sürekli sistemde besleme debisi, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve yatak yüksekliğinin etkisi incelenecek ve en uygun koşullar belirlenecektir. Sürekli sistem model çalışmalarında Thomas ve BDST model uygulamaları yapılarak deney sonuçlarının modellere uyumu araştırılacaktır.

2. KROM İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

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 nedeni ile bu element adını, Yunanca ‘renkli’ anlamına gelen ‘chroma’ kelimesinden almıştır [10].

Krom elementi farklı oksidasyon basamaklarına sahip olmasına rağmen yalnızca Cr(III) ve Cr(VI), doğada kararlı halde bulunmaktadır. Cr(III), en kararlı türdür ve bileşiklerinin suda çözünürlüğü düşüktür. Cr(VI) bileşiklerinin suda çözünürlüğü yüksektir ve kuvvetli oksitleyicilerdir. Cr(VI) bileşikleri toprakta kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) halinde bulunur.

Cr(III), bitki ve hayvan metabolizmasında önemli bir rol oynadığı gibi, insanlarda insülin hareketini sağlayarak glikoz, yağ ve protein metabolizmasının devamlılığını sağlar. Cr(VI) ise vücutta kullanılmaz. Oksidasyon potansiyeli olması ve hücre zarından kolaylıkla geçebilmesi sebebiyle sadece insan vücudu için değil bakteriler, bitkiler ve hayvanlar için de son derece tahrip edici ve zehirleyicidir. Cr (VI) formu; kanserojenik, mutajenik ve toksik yapıya sahip olmakla birlikte ayrıca Cr (III) formundan yaklaşık olarak 500 kat daha toksiktir [11].

Kroma ait fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.1’de görülmektedir [12].

Çizelge 2.1 : Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Atom Numarası	24
Atom Ağırlığı (g/mol)	51.996
Erime Noktası (°C)	1550
Kaynama Noktası (°C)	2482
Yoğunluk (g/cm³)	6.9
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	305
Erime ısısı (kJ/mol)	14.6
İzotopları	50,52,53,54

Toksik özelliğe sahip Cr(VI) özellikle deri mamülleri, maden, tekstil, boya, seramik ve cam sanayi, petrokimya, organik ve inorganik kimya, metal sanayinin atık sularında yüksek oranda mevcuttur. Çevre ve Orman Bakanlığı'nın Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre atık su deşarjındaki maksimum Cr(III) miktarı 5 mg/L, Cr(VI) miktarı ise 0.5 mg/L'dir. İçilebilir sularda ise Cr(III) miktarının 0.05 mg/L'den az olması gerekmektedir [13]. Yönetmeliğe göre kromun alıcı ortama deşarj limit değerleri oldukça düşüktür. Söz konusu proseslerde ise bu limit değerlerden oldukça yüksek atık sular ortaya çıktığı için deşarj sularının alıcı ortamlara verilmeden önce mutlaka arıtılması gerekmektedir. Bu nedenle en etkili ve en ekonomik atık su arıtma yöntemlerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

2.1 Krom Giderim Yöntemleri

Çevresel ortamlarda ağır metallerin bulunuşu yaşayan türlere zararlı olup bu ağır metallerin su ve atık sulardan elimine edilmesi gerekmektedir. Ağır metal olan krom(VI) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında sıklıkla tercih edilen yöntemler; kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur.

2.1.1 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme, atık sulardan ağır metal gideriminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Kimyasal çöktürme yöntemi, çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin kimyasal madde ilavesiyle çökmesi prensibine dayanmaktadır. Çöktürücü ajan olarak $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$ ve polielektrolit ilavesiyle ağır metallerin suda çözünürlükleri az olan hidroksit ve sülfat bileşiklerinin oluşması sağlanmaktadır. Kostik veya kireç ile çöktürme, ekonomik oluşu ve uygulanmasının kolay olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir [14].

Kimyasal çöktürme yönteminin etkinliği, çözeltilde bulunan metallerin türü ve konsantrasyonu, kullanılan çöktürücü ajan çeşidi, işlem koşulları gibi pek çok faktöre bağlıdır [15].

Ağır metal gideriminde kimyasal çöktürme yönteminin kullanılmasının avantajları; kolay uygulanabilir bir proses olması ve nispeten ucuz olmasıdır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı da çok etkili bir yöntem olmaması yani arıtılmak istenen maddenin limit değerlerin altına düşürülememesidir. Diğer bir sorun ise, kimyasal çöktürme

işlemi sonucunda büyük miktarda toksik çamur oluşumu ve bu çamurun uzaklaştırılması için gerekli proseslerin maliyetli olmasıdır [16].

2.1.2 İyon değiştirme

Bu yöntem atık sudaki istenmeyen anyon ve katyonların uygun anyon veya katyon değiştirici yüklenmiş kolonda tutulması prensibine dayanır. İyon değiştirme yöntemi, endüstriyel atık su arıtımında ve endüstriyel proses sularının hazırlanmasında, suların yumuşatılmasında ve deiyonizasyonunda kullanılan ileri bir arıtma yöntemidir [17].

İyon değiştiricilerin en önemli karakteristik özelliği seçici olmalarıdır. Bu amaçla istenmeyen ağır metallerin tutulması için alüminyum silikatlar, zeolitler, sentetik reçineler ve sülfolanmış karbonlu maddeler kullanılmaktadır [14,17].

İyon değiştirme yönteminin tercih edilme nedenleri arasında; etkili bir giderim sağlaması ve ağır metallerin geri kazanımının mümkün olması söylenebilir. Ancak iyon değiştirici reçinelerin pahalı olması kullanım alanlarını sınırlandırır.

2.1.3 Membran prosesleri

Membran prosesleri ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon, elektrodiyaliz işlemleri ve ters osmoz proseslerinin genel adıdır. Bu proseslerde, ayırma maddenin molekül büyüklüğü, şekli ya da yüküne göre bir membran tarafından gerçekleştirilir. Molekül büyüklüğüne göre ayırım yapılacak ise, su ve diğer küçük moleküller membran tarafından geçirilirken, daha büyük molekül ve parçacıkların geçişi mümkün olmaz [18].

Ultrafiltrasyon metodu, makromoleküllerin, çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında yarı geçirgen membranların kullanıldığı prosestir. Bu yöntemi ters osmoz sistemlerinden ayıran özellik daha düşük basınçta gerçekleşmesidir [19, 20].

Ters osmoz sisteminde, yüksek basınçta yarı geçirgen sentetik membran ile suyun içerisinde çözünmüş halde bulunan organik ve inorganik maddelerin, tuzların, ağır metallerin ve bakterilerin uzaklaştırılması gerçekleştirilmektedir. Uygulamada ters osmoz sistemlerinde, dengedeki osmotik basıncın 4-20 katı bir basınç kullanılmaktadır [14, 17]. Ters osmoz sistemleri çapraz akışlı olarak çalışmaktadır. Membran üzerinde suyun geçişine izin veren son derece ufak gözeneklerden sadece su molekülleri ve bazı çok ufak inorganik moleküller geçebilmektedir. Diğer moleküller ise konsantre su fazında sistemden dışarı atılır [21].

2.1.4 Adsorpsiyon

Atıksularda bulunan, diğ er arıtma yöntemleri ile arıtımı g    olan kimyasal maddelerin g  zenekli katı madde yüzeyine kimyasal ve fiziksel bağılarla tutunma işlemine adsorpsiyon denir. Su ve atık su işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı–katı adsorpsiyondur. Gerek işlem verimliliğı, gerekse kullanılabilir adsorbanların  e itliliğı dolayısıyla, adsorpsiyon prosesleri su arıtımında en sık başvurulan yöntemlerden biridir. Endüstriyel anlamda, koku, renk, organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde adsorpsiyonun etkin uygulamaları mevcuttur [22].

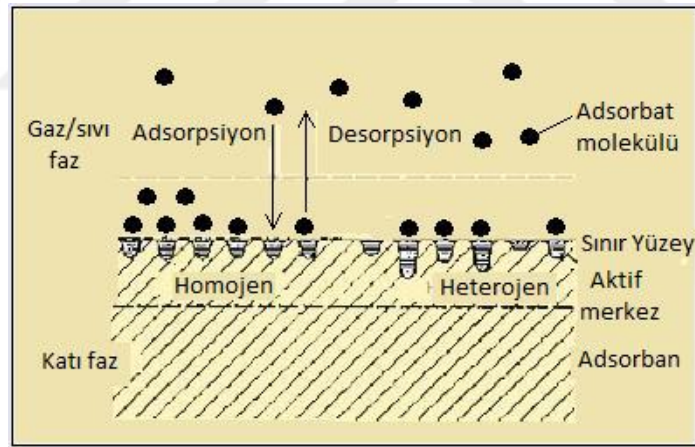
Atık sulardan krom gideriminde kullanılan adsorbanlar arasında aktif karbon, kitosan, aktif alümina, aktif çamur, kill r, klinoptilolit, çeşitli zeolitler gibi özel maddeler sıralanabilir.

Bu çalışmada adsorpsiyon yoluyla sulu   z ltlerden Cr(VI) iyonlarının giderilmesi ara tırılmı  ve Bölüm 3’de adsorpsiyon yöntemi ve yöntem üzerinde etkili olan faktörler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazdaki bir maddenin katı bir madde yüzeyinde tutunması işlemidir. Yüzeyde tutulan madde ‘adsorbat’ olarak isimlendirilirken adsorbatı yüzeyinde tutan maddeler ‘adsorban’ olarak adlandırılır. Adsorpsiyon prosesinin temeli, fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin, ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimleri sonucunda dengelenmesi esasına dayanmaktadır [23].

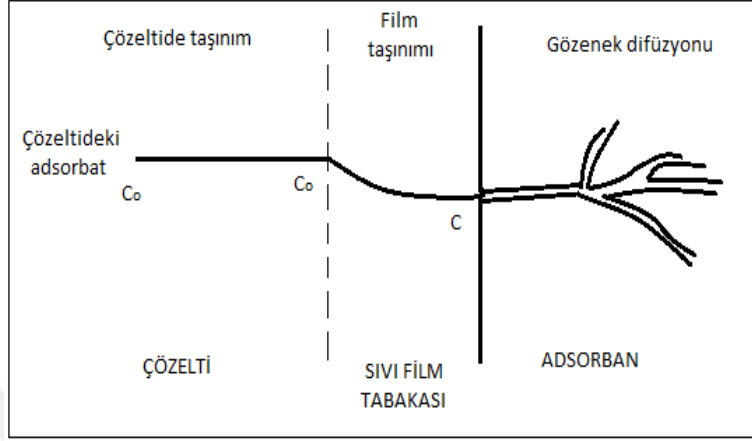
Şekil 3.1’de görüldüğü üzere, adsorbat atom, iyon ya da moleküllerinin, adsorban yüzeyinde yer alan aktif merkezlere tutunması adsorpsiyon olarak adlandırılırken, tutunan adsorbatların yüzeyden ayrılması desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [24].



Şekil 3.1: Katı adsorban üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri [25].

Şekil 3.2’de görüldüğü üzere, sıvı fazdaki adsorbatın katı adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dört aşamada gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminin ilk adımında sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine doğru difüze olarak çözeltide taşınım basamağı gerçekleşmektedir ve bu işlem “bulk difüzyon” olarak adlandırılmaktadır. İkinci adımında, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemektedir ve bu adıma ‘film difüzyonu’ ya da ‘film taşınımı’ denilmektedir. Üçüncü adım olan gözenek

difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımları gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminin son adımında, taşınan adsorbat moleküllerinin gözeneklere tutunması gerçekleşmektedir ve bu işlem “sorpsiyon” olarak adlandırılmaktadır [26, 27].



Şekil 3.2: Adsorpsiyon basamakları [28].

Endüstride uygulanan adsorpsiyon proseslerinin başlıcaları; atık su arıtımı, hava kirliliği kontrolü, tat, koku ve renk giderimi ile organik maddelerin, ağır metallerin giderimi şeklindedir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürt dioksit gibi safsızlıkların, gaz veya sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması adsorpsiyon işleminin endüstride en fazla uygulanan örnekleri arasında gösterilebilir.

3.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işlemi, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşim özelliklerine göre, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere 3 grupta incelenmektedir.

3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda atom, iyon veya molekül şeklinde olan adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri etkilidir ve bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve dengeye hızlı ulaşılır. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir ve adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani

desorpsiyon mümkündür. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç yoktur, adsorpsiyonun gerçekleşmesine elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10 kcal/mol'un altındadır ve fiziksel adsorpsiyon genellikle ekzotermiktir, adsorpsiyon hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşer [24, 29].

3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

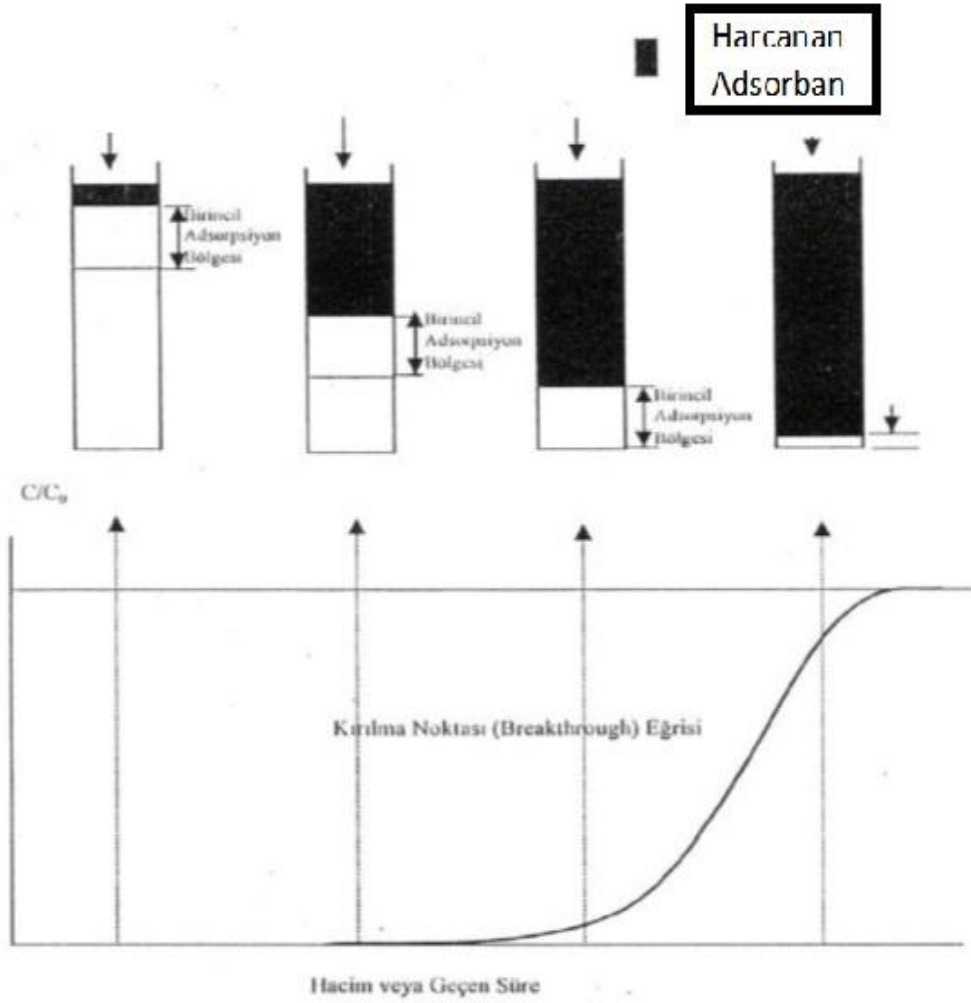
Kimyasal adsorpsiyonda, tanecikler ile katı yüzeyi arasında bir kimyasal bağ (genellikle kovalent bağ) oluşmaktadır. Buna göre, kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetlidir [30]. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal şartlar değişmediği sürece tersinmez özellik gösterir. Ekstra bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır, bu sebeple yavaş bir süreçtir. Genellikle bir mol molekülün adsorpsiyonu için gereken enerji kimyasal bağ oluşumu için gerekli olan enerjiye yakındır (100-500 kJ). Bununla beraber, kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den büyüktür ve adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artar [29].

3.1.3 Değişim adsorpsiyonu

Genellikle iyonik adsorpsiyon olarak bilinen değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile gerçekleşmektedir. Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Değişim adsorpsiyonunda, adsorban ve adsorbatın eş ve zıt yüklü olmaları, iyon yükleri ve adsorbanın gözenek yapısı adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerdir [31].

3.2 Sabit Yataklı Adsorpsiyon Kolonu

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları, spesifik kirleticilerin adsorpsiyon ile gideriminde kullanışlı bilgiler sağlamasına rağmen, endüstriyel uygulamalarda sürekli akışlı kolon sistemleri tercih edilmektedir. Bunun en temel nedeni sürekli sistem ile yüksek kalitede çıkış suyu elde edilmesidir. Aynı zamanda kesikli çalışmalarda dengeye ulaşmak için kısa zaman gerektiğinden elde edilen sonuçlar, uzun sürede dengeye ulaşan kolon sistemleri gibi çoğu arıtım sistemlerinde uygulanamaz [32].



Şekil 3.3 : Kırılma noktası (breakthrough) eğrisi [33].

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda etkin mekanizma difüzyondur yani proses kütle transferi ilkelerine dayanmaktadır. Şekil 3.3’de görüldüğü üzere; sabit yataklı adsorpsiyon kolonu ile atık sulardan ağır metal giderilmesi sırasında başlangıçta tutulması istenen metal iyonları, adsorbanla ilk temas ettiği kısım tarafından yüksek oranda tutulmakta ve eğer bu tabakada tutulmazsa adsorbanın diğer tabakaları tarafından yakalanmaktadır. Böylece kirliliğe sebep olan ağır metalin kolon çıkış konsantrasyonu ilk başlarda yaklaşık olarak sıfır konsantrasyona sahiptir. Arıtılacak su, adsorban içerisinde ilerledikçe suyun önce temas ettiği bölge adsorbat ile doymuş hale gelmekte ve bu bölge adsorpsiyon için kullanılabilir özelliğini kaybetmektedir. Daha sonra kirlenici doymuş hale gelen birincil adsorpsiyon tabakasından geçerek adsorpsiyonda hiç kullanılmamış bölgeye doğru ilerlemektedir. Adsorpsiyon olaylarının gerçekleştiği bölgeye birincil adsorpsiyon tabakası veya kütle transfer tabakası denilmektedir. Birincil adsorpsiyon tabakası ağır metal içeren suyun kolona

girişinden çıkışına doğru hareket ettikçe zamanla kolon çıkışındaki metal konsantrasyonu giderek artar ve çıkış konsantrasyonu kolona beslenen başlangıç konsantrasyonuna ulaşana kadar kolon çalışmaya devam eder [33, 34].

Şekil 3.3’de görüldüğü üzere; sabit akımda, çıkış (C_t) ve giriş (C_o) konsantrasyonlarının izlenmesi ile zamana veya kolondan geçen suyun hacmine göre C_t/C_o değerlerinin çizimiyle oluşturulan sigmoidal eğriye “kırılma noktası eğrisi (breakthrough curve)” denilmektedir [35]. Su ve atık su arıtımı için uygulanan adsorpsiyon işlemlerinde karşılaşılan kırılma noktası (breakthrough) eğrisi şekli genellikle “S” şeklinde görülmektedir. Kırılma noktası, hem giriş suyu karakterine hem de adsorban yatağına bağlı olarak değişir. Kirletici konsantrasyonuna, pH, yarışan iyonların varlığı, giriş konsantrasyonu, adsorbanın parçacık boyutu, yatak yüksekliği, temas süresi, besleme debisi gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir [27, 33].

Kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin bilinmesi, her tür adsorpsiyon prosesi açısından önemlidir. Bu eğri ile çözücü-kirletici ve adsorban arasındaki fizikokimyasal parametreler, akış hızı, yatak hacmi, malzeme tükenme hızı, kolon sayısı, arıtma hedefi gibi özellikler belirlenebilmektedir [36].

Atık sulardaki ağır metal iyonlarının, çıkış akımındaki ilk görüldüğü yer dönüm noktasıdır fakat bu noktayı belirlemek zor olabileceğinden teorik olarak, çıkış akımının (C_t) giriş akımındaki iyon derişiminin (C_o) % 5’i kadar derişime sahip olduğu nokta dönüm noktası olarak belirlenmiştir [34, 37]. Aynı zamanda doyunluğa ulaşma noktası, çıkış akımının (C_t) giriş akımındaki iyon derişiminin (C_o) % 95’i kadar derişime sahip olduğu noktadır [34]. Sabit yataklı kolonun çalışma prensibini ifade eden kırılma eğrisi bu aralığı kapsamaktadır.

3.2.1 Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunun çalışma prensibi

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunun dinamik davranışı, çıkış kirletici konsantrasyonu-zaman profili yani kırılma eğrisine göre tanımlanmaktadır [38]. Kolon çalışmalarındaki ana amaç; önceden belirlenen kirletici konsantrasyonuna ulaşana kadar, büyük adsorpsiyon kolonlarındaki servis zamanını ve verilen kolon yüksekliğinde adsorpsiyon yatağının kapasitesini belirlemektir [39].

Sabit yataklı kolonda kırılma eğrisini oluşturmak için çıkış konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranının (C_t/C_o) zamanla ya da kolona gönderilen çözelti

hacmiyle olan ilişkisi belirlenmelidir. Maksimum kolon kapasitesi (q_{top}), verilen besleme debisi ve başlangıç çözelti konsantrasyonu için zamana karşılık adsorplanan krom konsantrasyonunun (C_{ad}) grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğrinin altında kalan alana (A) eşittir. Maksimum kolon kapasitesi Eşitlik 3.1 ile hesaplanır.

$$q_{top} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{top}} C_{ad} dt \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de görüleceği üzere; q_{top} , maksimum kolon kapasitesini [mg]; C_{ad} , adsorplanmış madde miktarını [mg/L]; t_{top} , toplam akış zamanını [dakika]; Q, hacimsel debiyi [mL/ dakika] ve A; kırılma eğrisi altında kalan alanı ifade etmektedir. C_{ad} , giriş konsantrasyonu (C_0) ve çıkış konsantrasyonu (C_t) arasındaki farka eşittir.

Deneyssel olarak giderilen krom miktarı (q_{eq} , mg/g); Eşitlik 3.1’de hesaplanan maksimum kolon kapasitesinin yatakta kullanılan birim kuru adsorban miktarına (X, g) bölünmesiyle Eşitlik 3.2’de görüldüğü gibi hesaplanır.

$$q_{eq} = \frac{q_{top}}{X} \quad (3.2)$$

Kolona gönderilen toplam krom miktarı (W, mg) ise Eşitlik 3.3’teki bağıntı ile bulunur.

$$W = \frac{C_o Q t_{top}}{1000} \quad (3.3)$$

Kolonun krom tutma yüzdesi (Y), maksimum kolon kapasitesinin (q_{top}), kolona gönderilen toplam krom miktarına (W) oranından Eşitlik 3.4 kullanılarak hesaplanır.

$$Y = \frac{q_{top}}{W} \times 100 \quad (3.4)$$

Yatak hacmi sayısı (BV) Eşitlik 3.5’deki bağıntı yardımıyla bulunur.

$$\text{Yatak hacmi sayısı (BV)} = \text{Aritılan atık su hacmi} / \text{Adsorban yatağının hacmi} \quad (3.5)$$

Başarılı bir adsorpsiyon kolon prosesi tasarımı için, konsantrasyon-zaman profilinin veya kırılma eğrisinin tahmini önemlidir. Bu nedenle adsorpsiyon kolonlarının dinamik davranışını ifade edebilmek için çeşitli matematiksel modeller geliştirilmiştir. Sabit yataklı kolonlarda, yatak performansını karakterize etmek için geliştirilen

modellerden en yaygın kullanılanları Thomas [40] ve BDST (Bed Depth Service Time) Modelleridir [41].

3.2.2 Thomas modeli

Adsorpsiyon kolon tasarımı için kullanılan modeller arasında en yaygın kullanılanı Thomas modelidir. Thomas, iç ve dış difüzyon sınırlamalarının olmadığı adsorpsiyon prosesi için bir model geliştirmiştir. [40]. Thomas model denklemi Eşitlik 3.6'da gösterilmiştir.

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{TH}}{Q}(q_o X - C_o V_{eff})\right]} \quad (3.6)$$

Denklem 3.1'de görüleceği üzere; k_{TH} : Adsorpsiyon hızı sabiti (Thomas hız sabiti) [mL/(dakika.mg)], q_o : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g], V_{eff} : Kolon çıkışındaki çözelti hacmi ($V_{eff} = Q \cdot t$) [mL], X : Kolondaki adsorban miktarı [g], Q : Akış hızı [mL/dakika], C_o : Başlangıç çözelti konsantrasyonu [mg/L], C_t : Kolonu terk eden çözelti konsantrasyonu [mg/L] ifade etmektedir.

Thomas modeline göre adsorpsiyon hızı sabiti (k_{TH}) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_o) belirlenebilmesi için Eşitlik 3.6'da verilen Thomas denklemi lineerleştirilerek Eşitlik 3.7 elde edilmiştir.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{TH} q_o X}{Q} - \frac{k_{TH} C_o}{Q} V_{eff} \quad (3.7)$$

Farklı deneysel şartlarda V_{eff} değerlerine karşılık $\ln(C_o/C_t - 1)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon hız sabiti (k_{TH}) ve yatağın adsorpsiyon kapasitesi (q_o) belirlenmektedir [35].

3.2.3 BDST (Bed depth service time) modeli

BDST modeli, kolonun yatak yüksekliği ve servis zamanı arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır [42]. BDST modelini ifade eden denklem Eşitlik 3.8'de görülmektedir.

$$t = \frac{N_o}{C_o u} h - \frac{1}{K_a C_o} \ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) \quad (3.8)$$

Denklem 3.1’de görüleceği üzere; K_a : BDST modeli hız sabiti [$\text{mL}/(\text{dakika}.\text{mg})$], N_0 :Adsorpsiyon kapasitesi [mg/L], u : Kolondan geçen çözeltinin lineer hızı [cm/dakika], h : Yatak yüksekliği [cm], t : Zaman [dakika], C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonu [mg/L], C_t : Kolonu terk eden çözelti konsantrasyonu [mg/L] ifade etmektedir.

Zamana (t) karşılık $\ln(C_0/C_t - 1)$ değerlerinin grafiğe aktarılması ile elde edilecek olan doğrunun eğimi $N_0/(C_0 u)$ değerini verirken, kayımı ise $1/(K_a C_0)$ değerini vermektedir. Bu değerler kullanılarak BDST model parametreleri olan adsorpsiyon kapasitesi (N_0) ve hız sabitine (K_a) ulaşılır [41].

3.3 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden parametreler genel olarak adsorbatın, adsorbanın ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılmaktadır.

Adsorbatın Özellikleri: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Adsorbatın çözücü ortamına göre hidrofilik ya da hidrofobik karakterde olması adsorpsiyon üzerinde farklı etkiler oluşturmaktadır. Çözünürlük ile adsorpsiyon arasındaki ilişki genellikle ters orantılıdır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde, hidrofilik ve hidrofobik özelliğe sahip iki farklı grubu içeren bir molekülün, katı adsorban yüzeyinde tutunması ise, ancak moleküldeki hidrofobik uçlar tarafından gerçekleştirilebilmektedir. Adsorbatın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözeneklerine göre adsorbatın molekül çapı büyük ise adsorbatın, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşması oldukça zor olur. Ayrıca, adsorbat moleküllerinin boyutunun küçük olması, adsorpsiyonun çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Adsorbatın, adsorpsiyon sürecini etkileyen çözünürlük ve molekül boyutu gibi özelliklerinin yanı sıra, iyonizasyon derecesi ve polaritesi de adsorpsiyon üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Adsorbanın Özellikleri: Adsorbanın yüzey alanı, gözenek boyutu gibi fiziksel özellikleri adsorpsiyon sürecini doğrudan etkileyen önemli faktörlerdir. Adsorbanın en önemli özelliği yüzey alanıdır. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyon da artar. Adsorbanın gözenek çapı adsorbat moleküllerinin çapı ile uyumlu olmalıdır ve ayrıca

gözeneklilik, yüzey alanını arttırdığından yüksek gözenekliliğe sahip adsorbanlar daha çok tercih edilir.

Sıcaklık: Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi, sürecin endotermik ya da ekzotermik olmasına göre değişmektedir. Genellikle adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan, azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

pH: Ortamın pH değeri iyonik adsorbatın çözeltide hangi formda bulunacağına etki ettiğinden dolayı önem arz etmektedir. Bir iyonun adsorpsiyonu, belirli bir pH aralığı ya da değerinde maksimum değerine ulaşmaktadır. Aynı iyonun farklı bir adsorban üzerinde tutunması işleminde bu pH değeri de genellikle değişmektedir.

Yarışan İyonların Varlığı: Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan bir adsorbat, saf olarak bulunduğu duruma göre daha az adsorbe olmaktadır. Bu durum, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerinde adsorban yüzeyine yönelmelerinden dolayı, uzaklaştırılmak istenilen adsorbat moleküllerinin, yüzeyde tutunacak daha az sayıda boş aktif merkez bulmalarından kaynaklanmaktadır [18,25].

3.4 Adsorbanlar

Atık sulardaki Cr(VI) iyonunun adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması, kullanılan adsorbanın cinsine bağlı olarak diğer ayırma yöntemlerine göre daha ekonomik ve etkin bir yöntem olabilmektedir. Bu amaçla günümüzde halen etkili, ekonomik ve güvenli adsorbanların arayışı devam etmektedir. Endüstriyel bir adsorpsiyon sürecinde kullanılacak adsorbanın seçiminde aşağıdaki faktörler belirlenmelidir:

- ❖ Düşük maliyetli olması,
- ❖ Yüksek miktarlarda bulunması,
- ❖ Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,
- ❖ Fiziksel olarak dayanıklı ve rejenere edilebilir olması,
- ❖ Adsorpsiyon ortamında kararlı yapıda olması,
- ❖ Adsorpsiyonu istenilen sıvı ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- ❖ Ortamdan uzaklaştırılmak istenilen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilik göstermesi gerekmektedir [14, 43].

Günümüzde endüstriyel uygulamalarda ve laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarda kullanılan adsorbanlar doğal ve yapay olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Doğal adsorbanlar arasında kok, fuller toprağı, linyit, turba, doğal zeolitler ve bentonit sıralanabilir. Yapısında karbon, alüminyum ve silis bulunduran doğal adsorbanlar, doğada bol miktarda bulunmakta olup doğrudan ya da çeşitli aktivasyon işlemleri sonrasında kullanılmaktadırlar. Yapay adsorbanlara ise alümina silikatlar olarak bilinen yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriğı yüksek maddelerin aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonlar örnek verilebilir [44].

Aktif karbon, büyük yüzey alanına sahip olması nedeniyle adsorpsiyon proseslerinde en çok tercih edilen adsorbandır. Aktif karbon 1000-1500 m²/g aralığında yüzey alanına sahiptir [45]. Ancak aktif karbon üzerine Cr(VI) tutunmasında düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olması adsorpsiyon proseslerinde geniş uygulama alanını kısıtlamaktadır. Son zamanlarda adsorban olarak aktif karbon kullanılarak atık sulardan Cr(VI) giderimini arttırmak için aktif karbona yüzey modifikasyonu uygulanmaya başlanmıştır. Huang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, granül aktif karbon (GAC) ve nitrik asit ile modifiye edilmiş aktif karbon (MAC) kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonu araştırılmıştır. GAC ve MAC üzerine Cr(VI) adsorpsiyon prosesinde optimum koşulları elde etmek için kesikli sistemde adsorban dozu, çözelti pH'ı, temas süresi ve adsorpsiyon sıcaklığı parametreleri çalışılmıştır. Çalışma sonucunda, saf haldeki aktif karbon ile nitrik asit ile modifiye edilmiş aktif karbon (MAC) karşılaştırıldığında MAC'in daha düşük yüzey alanına sahip olduğu ve yüzeyinde daha fazla oksijen içeren fonksiyel gruplar bulunmuştur. MAC'in adsorpsiyon kapasitesi 16.1 mg/g iken GAC'ın adsorpsiyon kapasitesi 6.4 mg/g bulunmuştur. Sonuçlardan görüldüğü üzere nitrik asit ile modifiye edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir [46]. Ayrıca aktif karbonun sahip olduğu büyük yüzey alanının yanı sıra yüksek gözenek hacmi yüksek kimyasal kararlılık ve fiziksel güç gibi öne çıkan özelliklerinden dolayı atıksu arıtma proseslerinde yaygın bir adsorban olarak kullanılmaktadır [47].

Kitosan, biyopolimer kitinden elde edilen ve selülozdan sonra doğada en yaygın bulunan önemli bir aminopolisakkarittir. Kitosan; ucuz, non-toksik, antimikrobiyal özellikleri ve yüksek adsorpsiyon potansiyeline sahip olması nedeniyle su arıtma proseslerinde birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Son yıllarda kitosan ile atık sulardan Cr(VI) giderim çalışmalarında artış bulunmaktadır. Yao ve arkadaşlarının

yaptığı bir çalışmada; kuarterner amonyum tuzu ile çapraz bağlı manyetik kitosan hazırlanarak sulu çözeltilerden krom ve fosfor giderimi incelenmiştir. Fosfor iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi 2.783 mmol/g ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi 2.323 mmol/g olarak bulunmuştur [48]. Kitosan, yapısında çok sayıda hidroksil grubu içermesi nedeniyle yüksek hidrofobluğa sahip olması ve çok sayıda birincil amin gruplarına sahip olması nedeniyle üstün adsorpsiyon özelliklerine sahiptir. Ayrıca kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönelmelere izin verdiği için metal iyonları için etkili bir adsorban olmaktadır [49].

Atık sulardan Cr(VI) gideriminde kullanılan diğer adsorbanlardan birisi de turbadır. Turba lignin, selüloz ve hümik asit içeren kompleks organik bir maddedir. Bu kompleks bileşenlerin yapısında aldehit, keton, karboksilik asit, ester ve fenolik hidroksit gibi fonksiyonel gruplar içermesi nedeniyle turbanın adsorpsiyon işleminde kullanımı tercih edilmektedir. Ayrıca turbanın ucuz olması, doğada bol miktarda bulunması ve metal iyonlarının gideriminde yüksek verime sahip olması nedeniyle adsorban olarak kullanılmaktadır [50].

Yüksek iyon değişim kapasiteleri sayesinde adsorpsiyon proseslerinde yüksek verim sağlayan zeolitler, tetrahedral molekül ağından oluşmuş kristal yapılı metal silikatlardır. Doğada volkanik kayaların boşluklarında bulunan zeolit mineralleri endüstriyel uygulamalar için büyük bir öneme sahiptir. Zeolitlerle ilgili ayrıntılı bilgi 4. Bölüm’de verilecektir.



4. ZEOLİTLER

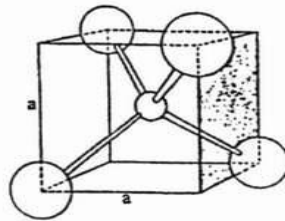
Zeolitler, alkali ve toprak alkali katyonların kristal yapıya sahip sulu alüminasilikat kristalleridir. 1756 yılında İsveç’li mineralog Crönstedt tarafından bulunmuştur. Crönstedt, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyu çıkartırken köpürmelerinden dolayı Yunanca’da ‘kaynayan taş’ anlamına gelen zeolit ifadesini kullanmıştır [51].

4.1 Zeolitlerin Kimyasal Bileşimi ve Yapısı

Zeolitlerin kristal yapısındaki en küçük birim hücrenin kimyasal formülü Breck tarafından $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$ olarak ifade edilmiştir [52]. Formülde yer alan M, zeolit yapısındaki Na, Ca, K ve Mg gibi alkali ve toprak alkali metalleri; n, katyonların değerliğini ve w, birim hücredeki su moleküllerinin sayısını belirtmektedir. Birim hücredeki toplam tetrahedral sayısı x+y kadardır ve y/x oranı kristal yapıya bağlı olarak 1-5 arasında değişmektedir [53].

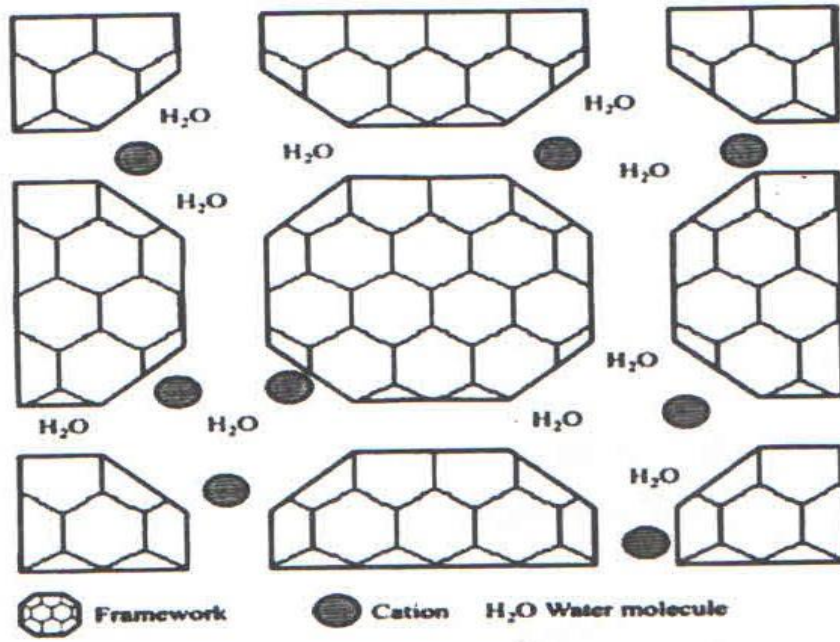
Zeolitleri oluşturan kristal yapının temel yapı birimi TO_4 (T: Silisyum veya Alüminyum, O: Oksijen) tetrahedralidir. Bu tetrahedralin merkezinde, oksijenden çok daha küçük olan silisyum ve alüminyum iyonu ve dört köşesinde de oksijen iyonları bulunmaktadır. Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen atomu -2 değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılamaktadır. Bu nedenle her oksijen atomunun -1 değerliği kalmakta ve başka bir silisyum iyonu ya da alüminyum iyonu ile bağ yapabilmektedir. Bu şekilde tetrahedraların uzayda zincirleme birleşmelerinden bal peteği veya kafese benzer gözenek ve kanallar içeren kristal yapı oluşmaktadır.

Zeolitin en küçük birimi olan tetrahedral yapı Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Tetrahedral yapı [54].

Zeolitlerin temel yapı birimi olan dörtyüzlülerin yapısındaki oksijenle dört bağ yapabilen Si^{+4} iyonunun yerini, üç bağ yapabilen Al^{+3} iyonunun almasıyla kristal yapıda (-) yük fazlası oluşmaktadır. Bu (-) yük fazlası, kanal ve kafeslerde bulunan alkali ve toprak alkali metal katyonları tarafından dengelenmektedir. Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar hareketlidir ve başka iyonları içeren çözeltiler ile temas ettiğinde yapısındaki katyonlar çözelti içerisindeki iyonlar ile yer değiştirebilirler [53].



Şekil 4.2 : Zeolitin yapı iskeleti [55].

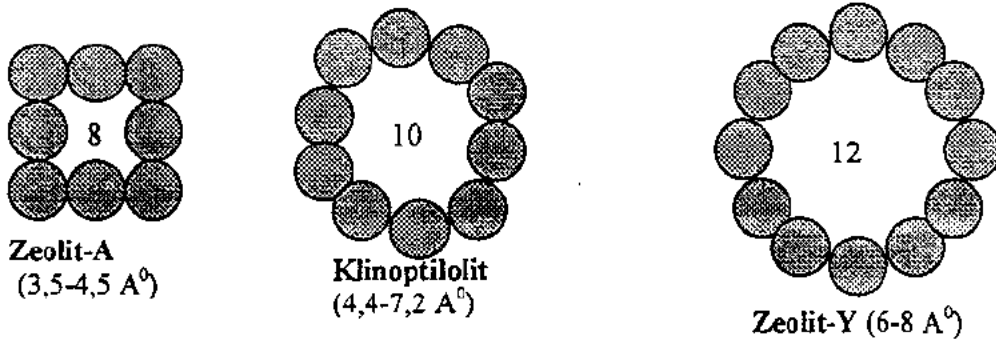
Zeolitlerin birincil yapı birimi olan tetrahedraların birleşmesiyle farklı sayıda TO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral vb. gibi polihedralleri oluşturmaktadırlar. İkinci yapı birimleri ve polihedraller uzayda farklı zincir yapıları ve dizilişler oluşturarak birleşmekte ve farklı çap ve büyüklüklerde kanallar veya oyuklar oluşturarak zeolit kristallerinin nihai yapısını meydana getirmektedir [56]. 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. Şekil 4.2’de zeolitin kristal yapısı görülmektedir.

4.1.1 Kristal yapıdaki kanallar ve boşluklar

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri kristal yapıda var olan ve homojen bir yapı sergileyen kanallarıdır. Zeolitlerin kristal yapısındaki kanallar homojen ve gözenekli bir yapıya sahiptir ve farklı sayılarda SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrallerinin halka şeklinde birleşmesinden oluşmaktadır. Halkadaki tetrahedral sayısı zeolit gözenek açıklıklarının boyutlarını belirlemektedir. 4, 5 ve 6'lı halkalardan oluşan gözeneklerin boyutları çok küçük olduğu için moleküllerin geçişine izin vermemektedir, ancak H_2O gibi küçük moleküller bu gözeneklerden geçebilmektedir. Dolayısı ile adsorpsiyon ve katalitik uygulamalarda kullanılmaları mümkün değildir. 8, 10 ve 12'li halkalardan oluşan gözeneklere sahip zeolitler ise ticari öneme sahip olan zeolitlerdir. Çizelge 4.1'de zeolitlerin halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklık boyutları ve Şekil 4.3'de de 8,10 ve 12 tetrahedralli halkadan oluşan zeolitlerin kanal boyutlarının şekli görülmektedir. Zeolit moleküler elek özelliği de yine bu halkalar sayesinde gerçekleşmektedir. Zeolitlerdeki kanal ve boşluklar, toplam zeolit hacminin % 30-50'sini oluşturmaktadır [57].

Çizelge 4.1 : Zeolitlerin halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları [52].

Tetrahedral Sayısı	Maksimum Kanal Açıklık Boyutu (Å)
4	1.6
6	2.8
8	4.3
10	6.3
12	8.0



Şekil 4.3 : Zeolitlerde 8,10 ve 12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları [53].

4.2 Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri değişebilir katyonlara sahip olmasıdır. Zeolitlerde iyon değiştirme mekanizması bu katyonlarla gerçekleşmektedir. Alkali (K^+ , Na^+ ve Li^+) ve toprak alkali (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} ve Sr^{+2}) katyonlar, kristal yapıdaki AlO_4 tetrahedrerinden kaynaklanan negatif yükleri dengelemek için zeolit kanal ve boşluklarının bir kısmına veya tamamına yerleşirler. Katyon tipi (polar, apolar, iyon çapı vb.), yapıdaki Si/Al oranı, sıcaklık ve zeolitlerin hidrate ve dehidrate durumuna göre katyonların yapı içerisindeki dağılımı değişmektedir [58].

Zeolitlerin yapısındaki su molekülleri, anyonik karakterli kristal yapıya genellikle hidrojen bağı ile bağlıdır ve diğer su molekülleri ve yapısal oksijenler arasında köprü oluşturmaktadır. Zeolitler, zeolitik sularını kuvvetli ve zayıf bağı olmalarına göre 200-350°C arasında yapıdan uzaklaştırmaktadır ve oda sıcaklığına getirildiğinde de kaybettiği su miktarını geri almaktadır. Su molekülleri arasındaki mesafe kristal yapı içerisinde farklılık göstermektedir. Mesafe ne kadar küçük olursa su molekülleri arasındaki bağı o kadar kuvvetli olmaktadır. Ayrıca yapısal oksijenler arasındaki uzaklıklar yapıdaki Si/Al oranına göre değişmektedir. Si/Al oranı arttıkça yapısal oksijenler arasındaki uzaklık azalmakta yani bağı kuvveti artmaktadır [58].

Zeolitler Si/Al oranına göre, düşük Si/Al oranındaki zeolitler (zeolit-A, zeolit-X), orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler (klinoptilolit, mordenit, şabazit, zeolit-Y) ve yüksek Si/Al oranındaki zeolitler (ZSM-5) olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmadaki düşük Si/Al oranına sahip zeolitler en yüksek katyon miktarına sahiptir. Ayrıca düşük ve orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler hidrofilik özellik gösterirken, yüksek Si/Al oranındaki zeolitler hidrofobik özelliğe sahiptirler [53].

Zeolitler kuvvetli asitlerle temas ettirildiğinde kristal yapıda meydana gelen deformasyonlardan dolayı alüminyum atomları kristal yapıyı terk etmektedir. Bu durumda Si/Al oranı artmakta ve asidik ortamda daha kararlı bir yapıya sahip yüksek silika içerikli zeolitler oluşmaktadır [59]. Ayrıca Si/Al oranının artması termal dayanımı arttırmaktadır fakat iyon değişim kapasitesini ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. Çünkü yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa bundan kaynaklanacak negatif yük miktarıda az olacak ve dolayısıyla bunu dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir.

4.3 Zeolitlerin Sınıflandırılması

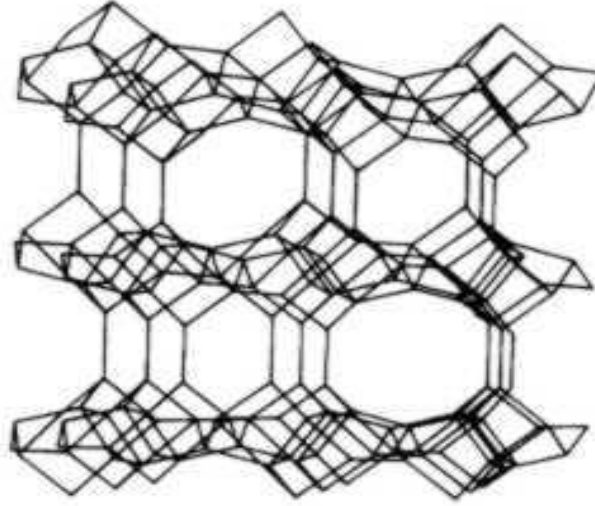
Zeolitler, doğal ve sentetik zeolitler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Doğal zeolitlere kıyasla ticari uygulamalarda sentetik zeolitler daha çok tercih edilmektedir. Bunun nedeni, istenilen zeolit özelliklerinin sentez koşullarının değiştirilmesi yoluyla elde edilebilmesidir. Son yıllarda doğal zeolitlerin birçok alanda kullanımını artmaya başlamıştır. Doğal zeolitinin bir çeşidi olan klinoptilolit bu çalışmada kullanılacaktır.

4.3.1 Klinoptilolit

Önemli bir klinoptilolit rezervine sahip Türkiye’de klinoptilolit rezervlerinin büyük bir kısmı Balıkesir-Bigadiç ve Manisa-Göğdes yöresinde bulunmaktadır. Bu çalışmada Bigadiç yöresinden çıkarılan klinoptilolit minerali kullanılacaktır.

Klinoptilolit, yedi gruba ayrılan zeolitler içerisinde yedincisi olan höylandit grubuna dahil olan doğal bir zeolit mineralidir. Klinoptilolit minerali, höylandit minerali ile fiziksel ve kimyasal özellikler açısından benzerliklere sahiptir. Dolayısıyla bir doğal zeolit mineralinin höylandit ya da klinoptilolit olduğunu ortaya koyabilmek için ayırt edici kriterler bulunmaktadır. Bu kriterlerden en önemlisi birim hücredeki Si/Al oranıdır. Boles tarafından yapılan bir çalışmaya göre Si/Al oranı 4’ten büyük ise klinoptilolit, 4’ten küçük ise höylandittir. Klinoptilolit ve höylandit arasındaki diğer önemli fark, klinoptilolitin 800°C’ye kadar kararlılığını korurken höylandit 350°C’ye kadar dayanabilmesidir [60].

Klinoptilolitin Breck tarafından ortaya konulan birim hücre formülü $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ ’dur. Kristal yapıda sodyumdan başka en çok bulunan katyonlar kalsiyum, potasyum ve magnezyumdur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi olarak ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturmaktadır. İkincil yapı birimleri farklı şekillerde birleşerek sekizli (8 adet TO_4 tetrahedrali) ve onlu (10 adet TO_4 tetrahedrali) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar meydana gelmektedir ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı tamamlanmaktadır. Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi %34’dür ve Si/Al oranı ise 2,7-5,3 arasındadır. Yapıda yer alan her bir AlO_4 tetrahedrali yapıya negatif bir yük kazandırmaktadır ve bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenmektedir [57,60]. Şekil 4.4’de klinoptilolit mineralinin şematik görünümü verilmektedir.



Şekil 4.4 : Klinoptilolit kristal yapısı [61].

Klinoptilolit yüzeyindeki ve gözeneklerindeki toplam su içeriği maksimum %27 civarındadır [62]. Klinoptilolit yapısında bulunan su molekülleri bulundukları bölgelere ve bağlanmalarına göre üç tür olarak incelenmektedir. Birinci tür su molekülleri tane yüzeylerindeki yüzey sularıdır ve bunlar 75°C civarında ortamdaki uzaklaşmaktadır. İkinci tür su molekülleri zayıf bağlı zeolitik sulardır ve 175°C civarında yapıdan uzaklaşmaktadır. Üçüncü tür ise kuvvetli bağlı zeolitik su molekülleridir ve 300°C'de yapıdan terk etmektedir [60]. Klinoptilolit içindeki suyun uzaklaşması ile birim hücredeki hacim azalması %1,6-8,4 arasında değişmektedir [63].

4.4 Literatürde Yapılan Çalışmalar

Malkoç ve arkadaşları, deri sepilme maddesi üreten bir fabrikanın atığı olarak ortaya çıkan palamut meşesi (*Quercus ithaburensis*) atığı ile Cr(VI) iyonunun giderimini sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda incelemiştir. Cr(VI) adsorpsiyonuna kolon yüksekliği ve başlangıç Cr(VI) çözelti konsantrasyonunun etkilerini araştırmışlardır. Ayrıca elde edilen deneysel verilerin Thomas ve Yoon-Nelson modeline uygunluğu araştırılmıştır. Çalışma sonucunda palamut meşesi atığı ile Cr(VI) iyonunun gideriminde, kolon yüksekliği ve besleme çözeltisindeki Cr(VI) iyonu konsantrasyonunun artmasıyla yatak kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisi incelenirken, 50 mg/L ve 200 mg/L arasında değişen farklı Cr(VI) konsantrasyonlarında çalışılmış ve 35.40 mg/g ile en yüksek kapasiteye 200 mg/L Cr(VI) konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Kolon yüksekliğinin Cr(VI) iyonunun

giderimine etkisi incelenirken, 5 cm ve 30 cm arasında değişen farklı yatak yüksekliklerinde deneysel yapılmış ve 34.53 mg/g ile en yüksek kapasiteye 30 cm yatak yüksekliğinde ulaşılmıştır. Palamut meşesi atığı ile Cr(VI) iyonu gideriminde, elde edilen deneysel sonuçları Thomas modelinin Yoon-Nelson modelinden daha iyi tanımlayabileceği görülmüştür [32].

Stylianou ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit kullanılarak atık sulardan Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının giderimi sabit yataklı kolonda araştırılmıştır. Kolon çalışmalarında üç farklı besleme debisinin (18.05-25.27-36.1 mL/min) Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının giderimine olan etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, besleme debisinin artmasıyla giderim veriminin azaldığı bildirilmiştir. Besleme debisinin azalmasıyla klinoptilolit ile çözelti arasındaki temas süresi arttığı için giderimin daha fazla gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır [37].

Medvidovic ve arkadaşları, sabit yataklı kolonda adsorban olarak klinoptilolit kullanarak atık sulardan kurşun iyonunun giderimini araştırmışlardır. İzotermal kolon deneyleri, yatak yüksekliği ve başlangıç çözelti konsantrasyonu sabit tutularak farklı besleme debilerinde iyon değişimi yöntemiyle yürütülmüştür. Besleme debisinin artmasıyla birlikte kırılma ve dönüm noktası kapasitelerinde önemli bir değişim meydana gelmemiş ancak artan debiyle beraber doygunluğa erişme zamanında belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara Yoon-Nelson modeli uygulanmış ve kinetik sabitler bulunmuştur. Deneysel ve Yoon-Nelson modelinden tahmin edilen kırılma eğrileri birbiriyle uyum içinde olduklarından, Yoon-Nelson modelinden elde edilen parametreler daha büyük ölçekli kolon proseslerinde başarılı bir şekilde uygulanabilir [34].

Han ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, sabit yataklı kolonda atıksulardan Cu(II) iyonunun gideriminde demir oksit kaplanmış doğal zeolit (IOCZ) kullanılmıştır. Demir oksit kaplanmış doğal zeolitın yüzey özellikleri SEM, XRD, FTIR ve BET analizleri ile belirlenmiştir. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda besleme debisi, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve yatak yüksekliğinin Cu(II) iyonunun giderimine olan etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin dinamik davranışını araştırmak için Adams-Bohart ve Thomas modeli deneysel verilere uygulanmıştır. Bütün deneysel koşullarda kırılma eğrisini tanımlamak için Thomas modeli uygulanabilirken, Adams-Bohart modeli IOCZ doldurulmuş kolonun sadece giriş bölümünün dinamik davranışı için kullanılmıştır. Çalışma sonucunda; en yüksek adsorpsiyon kapasitesine 60 mg/L

başlangıç çözelti konsantrasyonu, 8 mL/dakika besleme debisi ve 11 cm yatak yüksekliğinde ulaşılmıştır ve bu değer 16.2 mg/g 'dır. Kolonun dinamik davranışını tanımlamak için Adams-Bohart ve Thomas modeli uygun bulunmuştur [42].



5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Malzemeler

5.1.1 Adsorban

Bu çalışmada 0.4-0.6 mm tane boyutuna sahip Balıkesir-Bigadiç klinoptiloliti kullanılmıştır. Klinoptilolitin kimyasal bileşimi Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1 : Balıkesir- Bigadiç Klinoptilolitin kimyasal analizi [52].

Bileşen	% Ağırlık
SiO ₂	62.17
Al ₂ O ₃	12.37
Fe ₂ O ₃	0.82
Na ₂ O	0.11
CaO	3.52
K ₂ O	1.03
MgO	1.61
Kızdırma Kaybı	18.25
Toplam	99.28

5.1.2 Kimyasallar

- ❖ Potasyumkromat (K₂CrO₄), Merck, Germany.
- ❖ Oleilamin, saflık derecesi %40, ABCR.
- ❖ Sülfürik asit (H₂SO₄), saflık derecesi %95-97, Merck, Germany.
- ❖ 1,5 Difenil karbazit, saflık derecesi %99, Merck, Germany.
- ❖ Aseton, Sigma Aldrich, Germany.
- ❖ Hidroklorik asit (HCl), saflık derecesi %37, Merck, Germany.
- ❖ Sodyum hidroksit(NaOH), Merck, Germany.

5.1.3 Çözeltiler

Krom(VI) Stok Çözeltisi: 1000 mg/L stok Cr(VI) çözeltisi hazırlamak için 7.48 g K₂CrO₄ tartılarak bir miktar distile suda çözülmüş ve balon jojeye alınarak 2 L’ye tamamlanmıştır. Deneylerde stok Cr(VI) çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit Çözeltisi: pH ayarlamalarında kullanılmak üzere 1N HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla yoğunluğu 1.19 g/mL olan %37'lik stok HCl çözeltisinden 83 mL alınarak distile su ile hacmi 1L' ye tamamlanmıştır. Çözeltinin faktör tayini yapılarak normalitesi yeniden belirlenmiştir.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi: pH ayarlamalarında kullanılmak üzere 1N NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla 40 g NaOH bir miktar distile suda çözüldükten sonra hacmi 1L' ye tamamlanmıştır. Çözeltinin faktör tayini yapılarak normalitesi yeniden belirlenmiştir.

Sülfürik Asit Çözeltisi: Cr(VI) analizi için çözeltilerin pH ayarlamalarında kullanılmak üzere 0,2 N H₂SO₄ çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla yoğunluğu 1.84 g/mL olan %96 saflıkta stok H₂SO₄ çözeltisinden 5.55 mL alınarak distile su ile hacmi 1L' ye tamamlanmıştır.

Difenil Karbazid Hazırlanması: 0.25 g 1,5 difenil karbazid tartılarak 50 ml asetonda çözülmüştür. Difenil karbazid çözeltisi kahverengi şişede saklanmıştır.

5.2 Cihazlar

- ❖ Hassas Terazî, SHIMADZU LİBROR AEG 220.
- ❖ Manyetik karıştırıcı, IKAMAG RCT
- ❖ Mekanik karıştırıcı, YÖKEŞ, WTMH Serisi Dissolver
- ❖ pH metre, WTW inolab
- ❖ UV-VIS Spektrofotometresi, SHIMADZU, UVmini 1240
- ❖ Ultrasonik Banyo, YAMATO (BW 400) Shaking Bath
- ❖ Doğrusal Hareketli Çalkalayıcı, Edmund Buhler TUBINGEN
- ❖ Etüv, Memmert
- ❖ Elek, ASTM
- ❖ Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, PerkinElmer, AAnalyst 800
- ❖ Peristaltik pompa, Heidolph PD 5001

5.2.1 UV spektrofotometresinde Cr(VI) analizi

Çözeltideki Cr⁺⁶ konsantrasyonu, difenil karbazit reaktifi kullanılarak kolorimetrik analizle belirlenmiştir [64]. Bu amaçla, çözeltiden alınan 1 ml örnek; 0.2 N H₂SO₄ çözeltisi yardımıyla pH 1.3±0.05' e ayarlanmış ve distile su ile 100 mL hacme tamamlanıp, üzerine 2 mL difenil karbazit eklenerek karıştırılmıştır. Cr(VI), difenil

karbazit ile reaksiyona girerek kırmızı-mor renkli bir bileşik oluşturmuş ve renk oluşumu gözlemlendikten 5-10 dakika sonra 540 nm dalga boyunda UV Spektrofotometrede analiz gerçekleştirilmiştir. Çözelti içerisindeki Cr(VI) iyonu konsantrasyonunun tayini için derişimleri bilinen çözeltilere karşılık absorbands değerleri grafiğe aktararak kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir ve Ek-A bölümünde Şekil A.1’de görölmektedir. Kalibrasyon doğrusu kullanılarak Cr(VI) iyonu konsantrasyonu belirlenmiştir.

5.3 DeneySEL Yöntem

5.3.1 Klinoptilolit hazırlanışı

Elek analizinde tane boyutu 0.4-0.6 mm’ye ayarlanan klinoptilolit elde edildikten sonra 8 saat süre ile Soxhlet cihazında distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra 24 saat boyunca 105°C’de kurutulmuştur. Tüm deneylerde aynı tane boyutundaki klinoptilolit kullanılmıştır.

Suda çözünen kirleticilerin uzaklaştırılması işleminden sonra klinoptilolit yapısında bulunan Na, K, Ca ve Mg gibi değişebilir katyonların homoiyonik forma dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle klinoptilolit yüzeyi H formuna dönüştürülmüştür.

H-Klinoptilolit Eldesi: Değişebilir katyonlarla yüksek kapasitede H⁺ değişimi sağlayabilmek için klinoptilolit kuvvetli bir asit ile temas ettirilmektedir. Yıkanmış klinoptilolit %5 katı/sıvı oranıyla, 1 M HCl ile 2 saat 60°C’de su banyosunda çalkalanmış ve devamında taze çözücü ile oda sıcaklığında 24 saat çalkalanmıştır. Daha sonra H-klinoptilolit distile su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 105°C’de kurutulmuştur [65].

5.3.2 Dış katyon değişim kapasitesi (DKDK) ve katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi (KDK)

Ming ve Dixon yöntemine göre klinoptilolit dış katyon değişim kapasitesi ve katyon değişim kapasitesi belirlenmiştir [8]. Dış katyon değişim kapasitesinin belirlenebilmesi için 1 g klinoptilolit dört kere 1 N sodyum asetat (NaOAc) pH=5 tampon çözeltisi ile yıkanarak klinoptilolit dış yüzeyi Na ile doyurulmuştur. Daha sonra katı, ter-bütıl amonyum bromür çözeltisi ile üç kere yıkanmış ve süzöntü içindeki Na iyonu konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. Ardından klinoptilolit %95’lik etanol çözeltisi ile yıkanmıştır.

İç katyon değişim kapasitesinin belirlenebilmesi için etanol ile yıkanmış olan Na-klinoptilolit üç kere 1 N amonyum asetat (NH_4OAc) çözeltisi ile yıkanmış ve süzöntü içindeki Na iyonu konsantrasyonu atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

Katyon değişim kapasitesi, dış katyon değişim kapasitesi ve iç katyon değişim kapasitesi toplanarak elde edilmiştir [40].

5.3.3 H-Klinoptilolit ile oleilamin ile modifikasyonu

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere oleilamin ile modifiye edilmiş klinoptilolitlerin eldesi için; dış katyon değişim kapasitesine eşit miktarda oleilamin kullanılmıştır. Vujakovic ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, 1 M HCl ile temas ettirilerek elde edilen H-klinoptilolit dış katyon değiştirme kapasitesinin farklı oranlarında oleilamin ile modifikasyonu sonrasında, anyon adsorbanı olarak kullanılacak en etkili modifiye klinoptilolit kapasiteye eşit miktardaki oleilamin ile elde edildiği belirlenmiştir [65].

Modifikasyonlar 1/50 katı sıvı oranı ile oda sıcaklığında 10000 rpm karıştırma hızı ile kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Temas süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Modifikasyon sonucu oluşan O-H-Klinoptilolit filtre edildikten sonra distile su ile yıkanarak yüzeyde bulunan serbest haldeki aminlerden temizlenmiş ve 60°C’de kurutulmuştur.

5.3.4 O-H-Klinoptilolit karakterizasyonu

Modifiye edilmiş klinoptilolitleri karakterize etmek için termal gravimetrik analiz (TGA) ve Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analizi yapıldı.

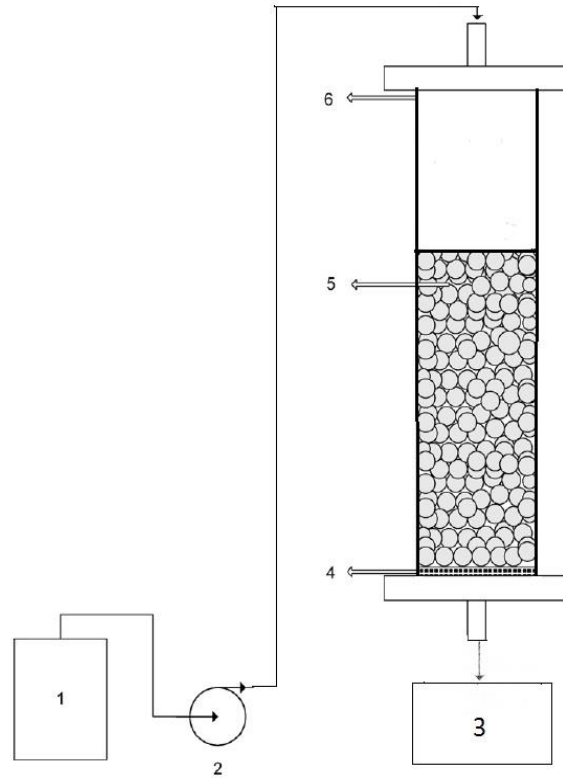
Termal gravimetrik analiz (TGA) ile ham klinoptilolit, H-klinoptilolit ve oleilamin ile modifikasyona uğratılmış O-H-klinoptilolit karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kuru havadan oluşan ortamda, 20-700°C sıcaklık aralığında ve 5 °C/dakika ısıtma hızı ile analiz gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda klinoptilolit örnekleri içerisindeki su miktarı ve modifikasyon sonucu O-H-klinoptilolit yapısına bağlanan oleilamin miktarı tayin edilmiştir.

Spektroskopik bir yöntem olan infrared (IR) zeolitlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerdendir. Zeolitler 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında yapısal titreşim bantlarına sahiptirler. Farklı dalga boylarında pik yapan bu titreşimlerden

yararlanılarak inorganik ve organik malzeme tanımlanabilmektedir. Bu çalışmada örneklerin FTIR spektrumları, KBr ile karıştırılarak hazırlanan peletler kullanılarak elde edilmiştir. Bunun için 1:100 oranında analitik saflıkta KBr ile karıştırılan örnekler havanda inceltildikten sonra, Shimadzu marka cihazla 10 atm basınç altında, 1 cm çapında pelet haline getirilmiştir. Peletler FTIR cihazına yerleştirilerek IR spektrumları elde edilmiştir [57].

5.3.5 O-H-Klinoptilolit İle yapılan sürekli sistem deneyleri

Cr(VI) giderimi sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1’de görüldüğü üzere, deney düzeneği O-H-klinoptilolit doldurulmuş yatak, peristaltik pompa, besleme çözeltisi tankı ve numune toplayıcıdan oluşmaktadır. Deneylerde 20 cm yüksekliğinde ve 1 cm iç çapa sahip camdan yapılmış kromatografik kolon kullanılmıştır. Kolona peristaltik pompa yardımıyla üstten çözelti beslenmiştir.



Şekil 5.1: Sabit yataklı adsorpsiyon kolonu: (1) Besleme Çözelti Tankı; (2) Peristaltik Pompa; (3) Numune kabı; (4) Cam Yünü; (5) Zeolit Yatak; (6) Adsorpsiyon Kolonu

5.3.5.1 Cr(VI) giderimine besleme debisinin etkisi

O-H-klinoptilolit ile yapılan kolon çalışmalarında, Cr(VI) giderimine besleme debisinin etkisini incelemek için başlangıç çözelti konsantrasyonu ve yatak yüksekliği sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. 4 cm yatak yüksekliği ve 50 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu kullanılarak 2.2, 4 ve 8 mL/dakika 'lık besleme debisinin Cr(VI) giderimine olan etkileri incelenmiştir. En yüksek giderim pH=3'de elde edildiğinden denemeler pH=3'de yürütülmüştür [9]. Belirli zaman aralıklarında örnek alınarak Cr(VI) konsantrasyonu tayin edilmiştir.

5.3.5.2 Cr(VI) giderimine başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisi

O-H-klinoptilolit ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisini incelemek için besleme debisi ve yatak yüksekliği sabit tutulmuştur. 4 cm yatak yüksekliği ve 4 mL/dk'lık besleme debisi kullanılarak 50, 75 ve 100 mg/L'lik başlangıç çözelti konsantrasyonlarının Cr(VI) giderimine olan etkileri incelenmiştir. Belirli zaman aralıklarında örnek alınarak Cr(VI) konsantrasyonu tayin edilmiştir.

5.3.5.3 Cr(VI) giderimine yatak yüksekliğinin etkisi

O-H-klinoptilolit ile yapılan kolon çalışmalarında, Cr(VI) giderimine yatak yüksekliğinin etkisini incelemek için başlangıç çözelti konsantrasyonu ve besleme debisi sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. 50 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu ve 4 mL/dk'lık besleme debisi kullanılarak 4, 6 ve 8 cm'lik yatak yüksekliğinin Cr(VI) giderimine olan etkileri incelenmiştir. Belirli zaman aralıklarında örnek alınarak Cr(VI) konsantrasyonu tayin edilmiştir.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

6.1 Dış Katyon Değişim Kapasitesi (DKDK) ve Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi (KDK)

Doğal zeolitin yüzeyini modifiye etmek için kullanılan oleilamin çözeltisinin konsantrasyonunu hesaplamak amacıyla zeolitin dış katyon değiştirme kapasitesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla, Bölüm 3’de anlatılan Ming ve Dixon yöntemi kullanılarak klinoptilolit dış katyon değiştirme kapasitesi belirlenmiştir [8]. Ham zeolitin katyon değiştirme kapasitesi (KDK) 1.02 mek/g, dış katyon değiştirme kapasitesi (DKDK) ise 0.296 mek/g olarak bulunmuştur. Hesaplanan DKDK değeri kullanılarak oleilamin ile modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir.

6.2 Adsorbanların Karakterizasyonu

6.2.1 Adsorbanların termal gravimetrik analizi

Termogravimetrik yöntemler, sıcaklık değişiminin numune kütlesinde değişim oluşturması nedeni ile büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme (oksidasyon) reaksiyonları ile buharlaşma ve desorpsiyon gibi işlemlerden ibarettir [39]. Organo-zeolit yapısındaki maddelerin termal analizi, maddelerin özellikleri ve kararlılıkları hakkında bilgi edinmeyi sağlamak için yapılmaktadır.

Ham klinoptilolit, H-klinoptilolit ve oleilamin ile modifikasyona uğratılmış O-H-zeolitlerin karakterizasyonu termal gravimetrik analiz ile gerçekleştirilmiştir. Kuru havadan oluşan ortamda, 20-700°C sıcaklık aralığında ve 5 °C/dakika ısıtma hızı ile analiz gerçekleştirilmiştir. Klinoptilolit örneklerinin termal analiz sonuçları Çizelge 6.1 ‘de görülmektedir. Analizler sonucunda 20-200°C arasında klinoptilolit kristal yapısına bağlı olan zeolitik su yapıdan ayrılırken, 200-700°C arasında ise organik maddelerin oksidasyonu ile kütle kaybı söz konusudur [66].

Çizelge 6.1 : Ham Klinoptilolit, H-Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit TGA analizi sonucundaki % kütle kaybı (20-700 °C arası).

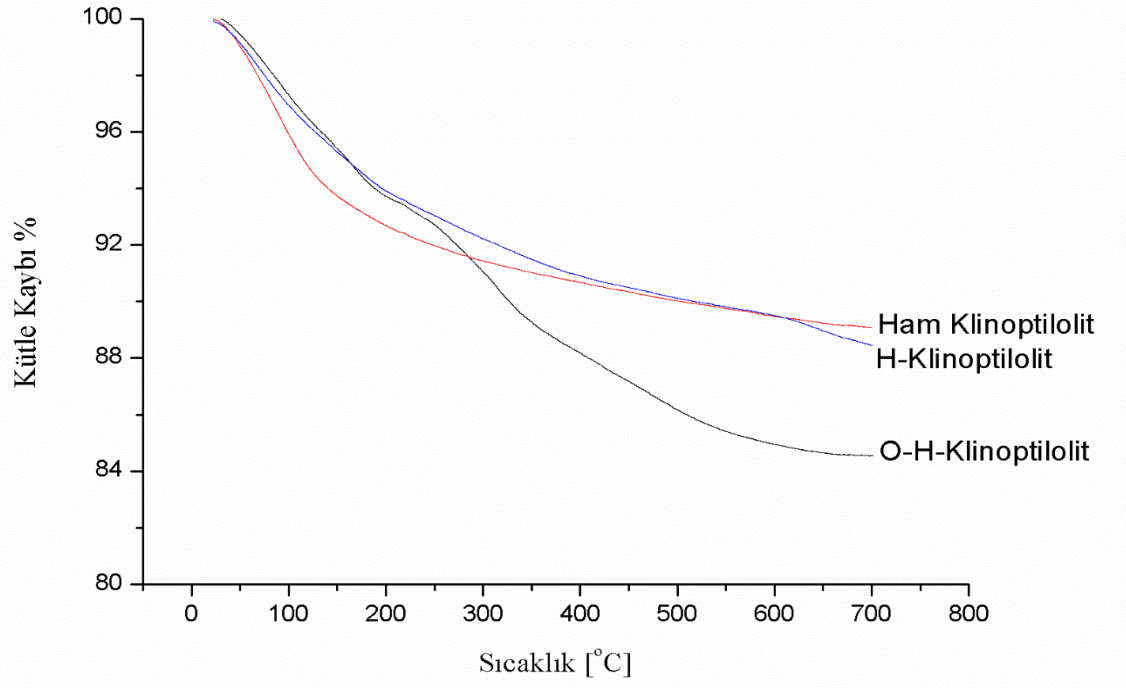
Parametre	Kütle Kaybı %		
	20-200/°C	200-700/°C	Σ 20-700/°C
Ham Klinoptilolit	6.51	5.02	11.53
H-Klinoptilolit	7.33	4.02	11.53
O-H-Klinoptilolit	6.28	9.18	15.46

Çizelge 6.1’de görüldüğü üzere, örneklerin termal analizi iki sıcaklık aralığına ayrılmıştır. İlk sıcaklık aralığı (20-200°C) örneklerin dehidrasyonu sonucu kütle kaybını, ikinci sıcaklık aralığı (200-700°C) modifiye edilen klinoptilolit yapısındaki oleilamin desorpsiyonu ve oksidasyonu sonucu kütle kaybını vermektedir. İlk sıcaklık aralığında klinoptilolit örneklerinin kütle kaybı arasında önemli bir fark görülmemektedir. 200-700°C arasında ham ve H-klinoptilolit örneklerine göre O-H-klinoptilolit kütle kaybında belirgin bir artış görülmektedir. Kütle kaybındaki artış, yüzey aktif madde olan oleilaminin oksidasyonundan kaynaklanmaktadır.

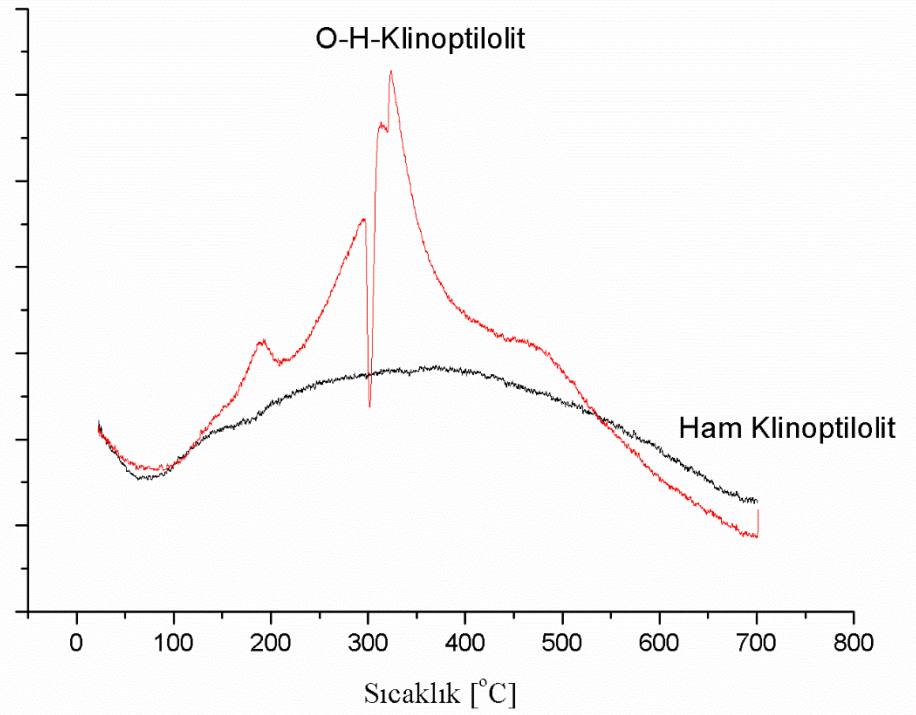
Ham klinoptilolit, ön işlemden geçirilmiş H-klinoptilolit ve yüzey aktif ile modifiye edilmiş O-H-klinoptilolit karakterizasyonun TGA analizi sonuçları Şekil 6.1’de görülmektedir. O-H-klinoptilolit ile H-klinoptilolit TG eğrileri arasındaki eğim farkı, Çizelge 6.1’de gösterilen kütle kaybındaki büyük farktan kaynaklanmaktadır.

Şekil 6.2’de ham ve O-H- klinoptilolit DTA eğrilerinden görüldüğü üzere, 100 °C civarında her iki numune için de birer pik oluşmuştur ve bu pikler kristal yapıdaki zeolitik suyun ayrılmasını göstermektedir. O-H- klinoptilolit numunesinde 200 °C ve 500°C civarında küçük bir pik gözlemlenirken 296°C de belirgin bir pik görülmektedir. 200-700°C arasında ortaya çıkan bu pikler yapıda yer alan oleilaminin oksidasyona uğraması sonucunda elde edilmiştir.

Termal gravimetrik analiz, oleilamin ile modifiye edilen klinoptilolit bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Buna karşın, amin ile H-klinoptilolit arasındaki etkileşim sonucu oluşan O-H-klinoptilolit bağ yapısı hakkında bilgiye de ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar TG analizi ile desteklenmiştir.



Şekil 6.1 : Ham Bigadiç Klinoptilolit, H- Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit TGA Eğrileri.



Şekil 6.2: Ham Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit DTA Eğrileri.

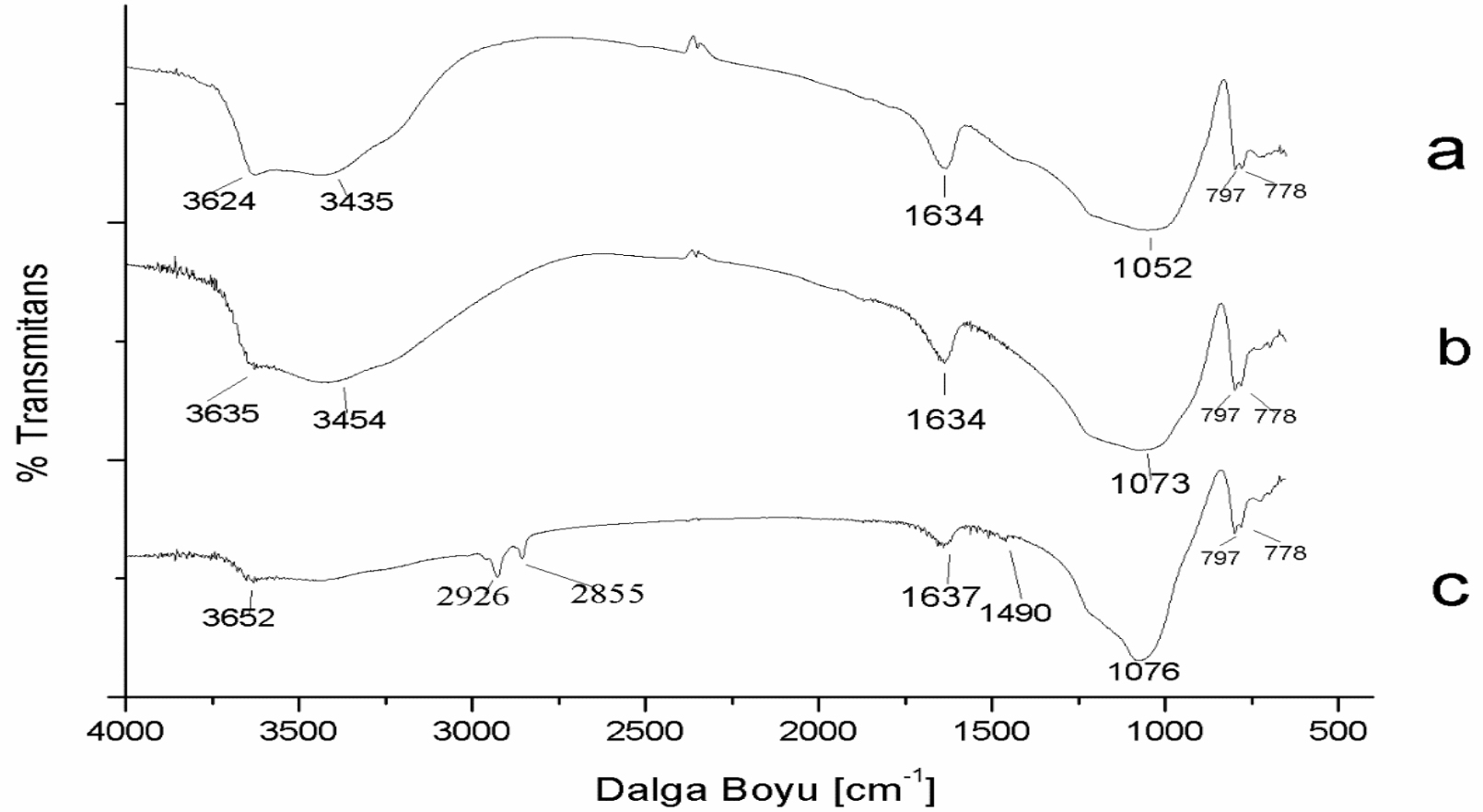
6.2.2 Adsorbanların FTIR analizi

Her malzemenin yapısına bağı olarak 400-4000 cm^{-1} dalga boyları arasında özgün bir kızılötesi spektrumu bulunmaktadır. Malzeme tarafından absorplanan kızılötesi ışınlar moleküllerde titreşime neden olmaktadır ve moleküllerin atomik bağlarına göre bu titreşimler farklılık göstermektedir. Farklı dalga boylarında bu titreşimlerden yararlanılarak organik ve inorganik maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek mümkündür [57].

Literatürde yer alan ham Bigadiç klinoptilolite ait FTIR spektrumu incelendiğinde; O-Si(Al)-O bağlarının eğilme titreşimleri 420 cm^{-1} dalga boyunda, gözenek girişlerinde bulunan O atomlarının titreşimleri 520 cm^{-1} dalga boyunda, 5'li halkadaki T-O'nun titreşimleri 1220 cm^{-1} dalga boyunda, simetrik ve asimetrik Si(Al)-O titreşimleri 740 cm^{-1} ve 990-1070 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir. Klinoptilolit gözeneklerinde bulunan su molekülleri 610 cm^{-1} dalga boyunda, H-O-H eğilme titreşimi 1640 cm^{-1} 'de ve simetrik ve asimetrik O-H gerilme titreşimleri 3450-3650 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkmaktadır [57]. 800 cm^{-1} dalga boyu civarında oluşan titreşimler tüfün yapısında kuartz ve kristobalit gibi diğer minerallerin bulunduğunu göstermektedir.

Şekil 6.3'de ham Bigadiç klinoptilolit, H-klinoptilolit ve O-H-klinoptilolit FTIR spektrumu verilmektedir. Örneklere ait karakteristik eğriler ile literatürde yer alan Bigadiç klinoptilolit FTIR spektrumu karşılaştırıldığında 778, 797, 1634 ve 3620 cm^{-1} civarında ortaya çıkan piklerin tipik bir klinoptiloliti temsil ettiği görülmektedir [57].

778 ve 797 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler örneklerdeki kuartz varlığını göstermektedir. Ham klinoptilolitte 1052 cm^{-1} , H-klinoptilolit ve O-H-klinoptilolitte 1073 cm^{-1} dalga boyu civarında görülen belirgin pik asimetrik Si(Al)-O gerilmesini ifade etmektedir. Bu pik, kristal yapıdaki alüminyum içeriği hakkında bilgi vermektedir. Pikin tam konumu nSi/nAl oranına bağı olarak değişmektedir. Bigadiç klinoptiloliti için bu değer 1056 cm^{-1} 'dir ve yapıda artan Al atom sayısı ile pik daha düşük dalga boyuna kaymaktadır [67]. H- klinoptilolit HCl ile ve O-H-klinoptilolit oleilamin ile modifiye edilmesinden sonra 1052 cm^{-1} dalga boyunda yer alan pikin 1073 ve 1076 cm^{-1} dalga boyuna kayması, yapıda bulunan Al atomlarının dealümine olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.3 : Örneklerin FTIR Spektrumları (a) Ham Bigadiç Klinoptilolit, (b) H- Klinoptilolit, (c) O- H- Klinoptilolit

1600-3700 cm^{-1} dalga boyu bölgesindeki titreşimler zeolitik su varlığını belirtmektedir. 3630 cm^{-1} dalga boyu civarında görülen pikler O-H gerilme titreşimleri vermektedir ve suyun OH^- grubu ile gözenekler içerisindeki katyonların etkileşimi sonucunda oluşmaktadır. 1634 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan piklerde H-O-H eğilme titreşimi ve 3435 cm^{-1} dalga boyu civarında görülen pikler ise yüzeydeki oksijene hidrojen bağlanmasını ifade etmektedir [57, 67, 68].

O-H-klinoptilolit ile oleilamin modifikasyonu sonucunda 2855 ve 2926 cm^{-1} dalga boyunda yeni titreşimler gözlemlenmiştir. Ortaya çıkan bu pikler, oleilaminin yapısındaki simetrik ve asimetrik CH_2 gerilmesini ifade etmektedir. 1490 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan yeni pik simetrik $-(\text{NH}_3)^+$ eğilmesini temsil etmektedir [69].

6.3 Cr(VI) Giderim Deneyleri

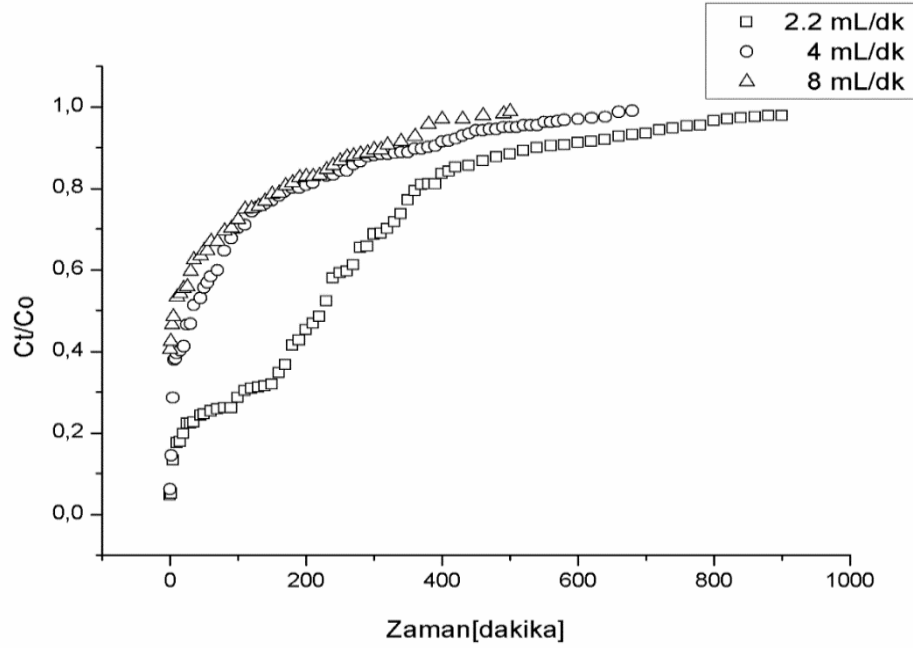
6.3.1 Cr(VI) giderimine besleme debisinin etkisi

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda, O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde besleme debisinin etkisini incelemek için başlangıç çözelti konsantrasyonu ve yatak yüksekliği sabit tutularak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 4 cm yatak yüksekliği ve 50 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu sabit tutularak besleme debisi 2.2, 4 ve 8 mL/dk olacak şekilde değiştirilmiştir.

Şekil 6.4’de farklı besleme debileri için elde edilen kırılma eğrileri görülmektedir. Grafikten de görüldüğü üzere, adsorpsiyon işleminin başlangıcında adsorban henüz kullanılmadığından Cr(VI) çözeltisinin kolondan çıkış konsantrasyonu sıfıra yakın bir değerdedir veya çok düşük derişimdedir. Adsorpsiyon ilerledikçe ve adsorban kademeli olarak doymaya hale geldikçe, çıkış konsantrasyonu zamanla artarak besleme çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonuna ulaşmaktadır.

Şekil 6.4’de görüldüğü üzere, artan besleme debisi ile adsorban daha hızlı doymaya ulaşmaktadır. Çizelge 6.2 ‘den görüldüğü gibi, doymaya erişme zamanları sırasıyla 2.2 mL/dk besleme debisi için 540. dakika, 4 mL/dk için 380. dakika ve 8 mL/dk için 300. dakikadır. Bu değerlerden de görüldüğü gibi besleme çözeltisinin debisi 2.2 mL/dakika’ dan 8 mL/dakika’ya doğru arttıkça O-H-klinoptilolit doymaya ulaşma zamanının azaldığı görülmektedir. Besleme debisinin artmasıyla birlikte çözeltinin kolonda kalma süresinin azalması ve bunun yanı sıra çözeltinin kolonda etkin bir

şekilde dağılabilmesi için gerekli zamanın yetersiz olması nedeniyle adsorban ile çözeltideki Cr(VI) iyonu arasındaki kütle aktarımı olumsuz etkilenmektedir.



Şekil 6.4 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı besleme debilerinde Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_0=50\text{ mg/L}$, $m=3\text{ g}$, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).

Çizelge 6.2 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı debilerde elde edilen deneysel parametreler.

Q [mL/dakika]	(t_{doy}) [dakika]	BV	q_{top} [mg]	$q_{\text{eq(den)}}$ [mg/g]	W [mg]	Y (%)
2.2	540	630	27.30	9.1	99	27.56
4	380	866	21.68	7.23	136	15.90
8	300	1274	33.12	11.04	200	16.56

Besleme debisinin artması ile çözeltinin kolonda kalma süresi azaldığı için kolonun tutma kapasitesi azalmaktadır. Eşitlik 3.1 ve 3.2 kullanılarak kolonun tutma kapasitesi $q_{\text{eq(den)}}$ hesaplanmıştır. Çizelge 6.2 'den görüldüğü üzere, 2.2 mL/dakika besleme debisi için kolonun tutma kapasitesi 9.1 mg/g ve 4 mL/dakika için yatak kapasitesi 7.23 mg/g'dır. Ayrıca besleme debisi arttıkça, kullanılan yatak hacmi artmaktadır. Yatak hacmi (BV) Eşitlik 3.5'e göre hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.2 'de görülmektedir. 50 mg/L Cr(VI) iyonu 2.2 mL/dakika besleme debisinde 630 BV kullanılarak kolondan atılmış, 4 mL/dakika besleme debisinde 866 BV ve 8 mL/dakika

besleme debisinde 1274 BV’de kolondan atılmıştır. Yatak hacmi (BV) değerlerinin artmasıyla O-H-klinoptilolit kullanım hızının azaldığı sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 6.2’den görüldüğü üzere, sürekli sistemde Cr(VI) iyonu gideriminde besleme debisinin etkisi deney sonuçları, akış hızı arttıkça Cr(VI) iyonu giderim veriminde azalma olduğunu göstermektedir. En yüksek Cr(VI) iyonu giderim verimine 2.2 mL/dakika besleme debisi ile çalışıldığında ulaşılmıştır. Bundan sonraki deneysel çalışmalarda 2.2 mL/dakika yerine 4 mL/dakika besleme debisi ile çalışılmıştır. 2.2 mL/dakika besleme debisi ile çalışıldığında diğer debilerle karşılaştırıldığında en yüksek giderim verimine ulaşılırken aynı zamanda adsorbanın doyumluğa ulaşma süresinin en uzun olduğu sonucu görülmektedir. Bu nedenle doyumluğa erişme süresini kısaltmak için 4 mL/dakika besleme debisi tercih edilmiştir.

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda yatak performansını karakterize etmek için deneysel verilerin model denklemleri kullanılarak karşılaştırılması gerekmektedir. O-H-klinoptilolit üzerine Cr(VI) iyonunun kırılma eğrisi davranışını araştırmak için Thomas modeli uygulanmıştır. Thomas model parametrelerinden olan Thomas hız sabiti (k_{TH}) ve kolonun tutma kapasitesi ($q_{o,model}$) Eşitlik 3.6 ve 3.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Besleme debisi verileri kullanılarak elde edilen Thomas model parametreleri Çizelge 6.3’de görülmektedir.

Çizelge 6.3 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı debilerde Thomas modeli parametreleri.

Parametre Q [mL/dakika]	Thomas Modeli Parametreleri				R ²	Y (%)
	k_{TH} [mL/mg.dakika]	$q_{o,deney}$ [mg/g]	$q_{o,model}$ [mg/g]			
2.2	0.123	9.1	8.02	0.97		27.56
4	0.128	7.23	6.65	0.94		15.90
8	0.16	11.04	6.24	0.91		16.56

Çizelge 6.3’den görüldüğü üzere Thomas hız sabiti (k_{TH}) besleme debisi attıkça artmaktadır. Thomas hız sabitinin (k_{TH}) artması adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer taraftan da kolonun tutma kapasitesinin ($q_{o,model}$) debi arttıkça azaldığı görülmektedir. Aynı şartlarda, deneysel ($q_{o,deney}$) ve Thomas modeli ile hesaplanan ($q_{o,model}$) tutma kapasitesi değerleri farklılık göstermektedir.

BDST modeli, adsorpsiyon kolonu tasarımında değişen besleme debisi verilerinin uygulanabilirliğini araştırmak için kullanılmıştır. BDST model parametrelerinden olan

hız sabiti (K) ve adsorban kapasitesi (N_o) Eşitlik 3.8 kullanılarak hesaplanmıştır. Besleme debisi verileri kullanılarak elde edilen BDST model parametreleri Çizelge 6.4’de görülmektedir.

Çizelge 6.4 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı debilerde BDST modeli parametreleri

Parametre	BDST Modeli Parametreleri					
	Q	u	K	N_o	R^2	$(t_{Exh})_{deney}$
	[mL/dakika]	[cm/dakika]	[mL/mg.dakika]	[mg/L]		[dakika]
	2.2	2.8	0.122	7664.4	0.97	900
	4	5.1	0.128	1320.8	0.94	680
	8	10.2	0.156	488.75	0.91	500

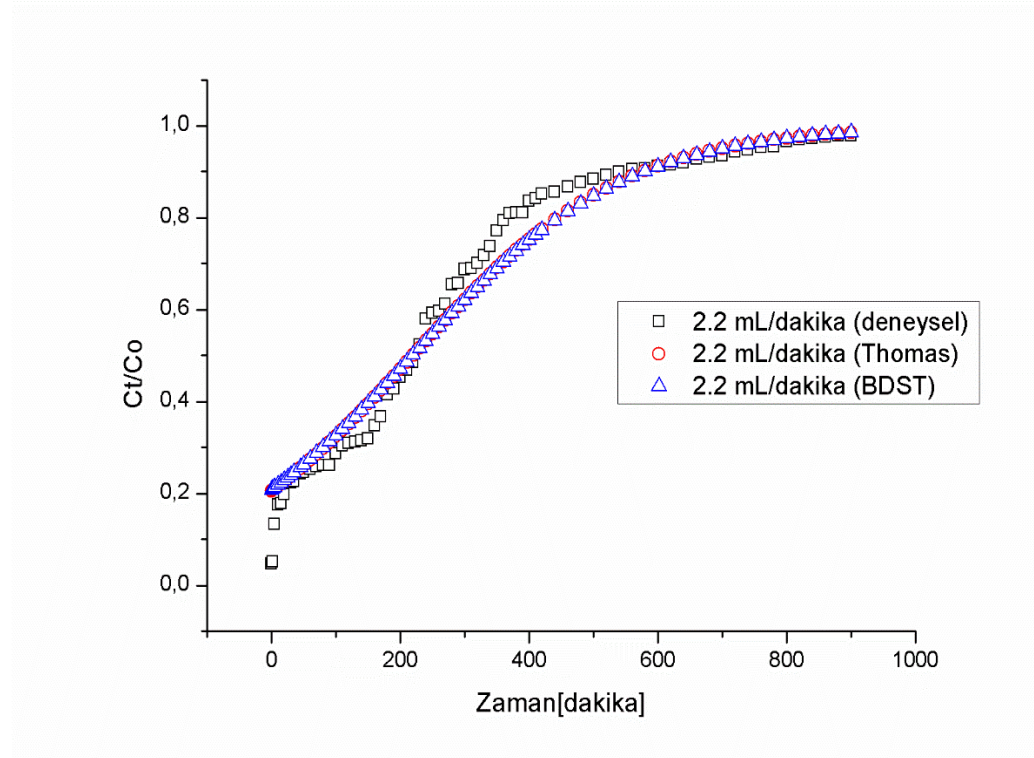
Çizelge 6.4’den görüldüğü üzere, BDST modeli hız sabiti (K) besleme debisi attıkça artmaktadır. Diğer taraftan da adsorban kapasitesinin (N_o) besleme debisi arttıkça azaldığı görülmektedir. Bunu doğrulayan diğer bir sonuç da Çizelge 6.3’den görüldüğü üzere, deneysel değerlerden hesaplanan kolonun Cr(VI) iyonu tutma yüzdesinin (Y) debinin artmasıyla azalmasıdır.

Çizelge 6.3 ve 6.4’den görüldüğü gibi, Thomas (k_{TH}) ve BDST modeli hız sabiti (K) değerleri farklı debilerde çalışıldığında aynı sonucu vermektedir. Her iki model için verilen denklemler üzerinde yapılan çalışmalarda, denklemlerin birbirlerine dönüştürülebilir terimler içerdiği ve bu terimlerin birimleri birbirlerine uygun hale getirildiklerinde her iki denklemin temel parametrelerinden olan hız sabiti teriminin, deney şartları aynı olduğunda aynı sonucu verdiği gözlemlenmiştir [70].

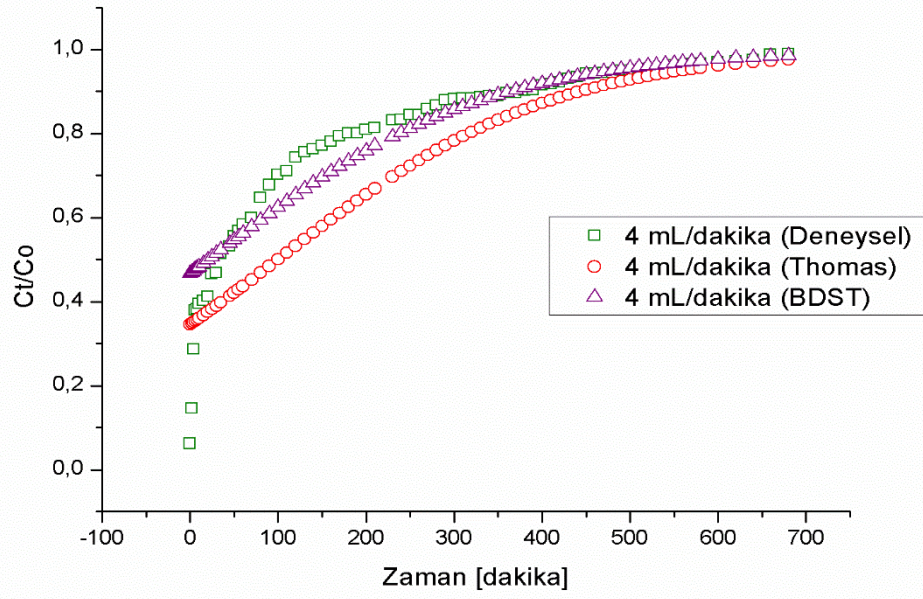
BDST modeli ile kolonun adsorban kapasitesi ve hız sabiti hakkında bilgi edinilmesinin yanı sıra kolonun servis süresini tahmin etmek için de kullanılmaktadır. Çizelge 6.4’den görüldüğü üzere, deneysel ve BDST modeli ile elde edilen kolonun servis süreleri arasında farklılık bulunmaktadır. 2.2 mL/dakika besleme debisi haricinde diğer debilerde, modelden hesaplanan kolonun servis sürelerinin deneysel sonuçlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.3 ve 6.4’den görüldüğü gibi, Thomas ve BDST model parametrelerini elde etmek için çizilen doğruların korelasyon katsayılarının 0.97 ve 0.91 değerleri arasında olması model denklemlerinin deneysel sonuçlara uygunluğunu göstermektedir. Korelasyon katsayısının 1’e en yakın olduğu değer her iki model için de 2.2 mL/dakika besleme debisi ile elde edilmiştir. Deneysel sonuçların Thomas ve BDST modellerine

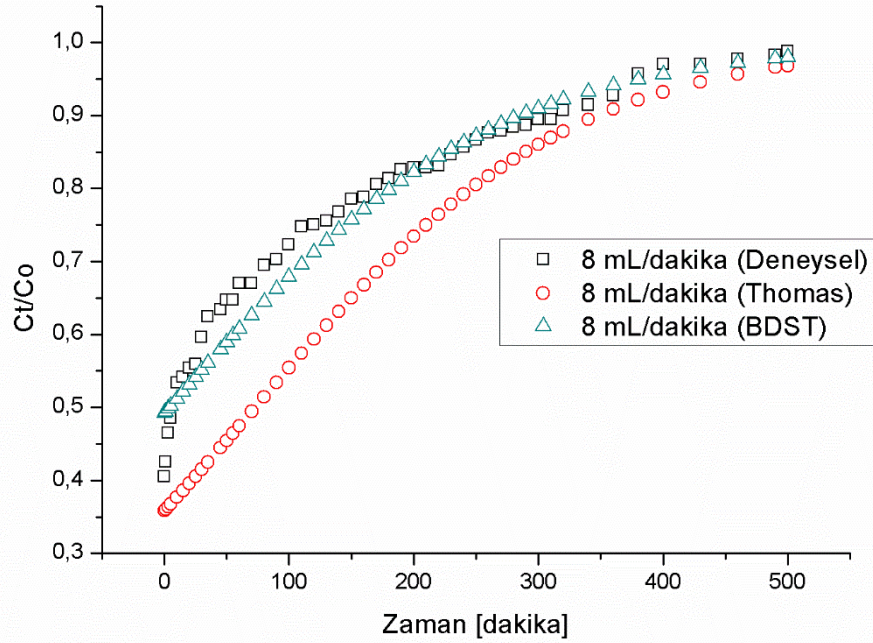
uygunluğunu göstermek amacıyla 2.2 mL/dakika, 4 mL/dakika ve 8 mL/dakika besleme debileri için çizilen kırılma eğrileri Şekil 6.5, Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de verilmiştir. Ayrıca 2.2 mL/dakika besleme debisi için eşitlik 3.6 ve 3.7 kullanılarak oluşturulan Thomas ve BDST model denklemleri, aynı çıktığından kırılma eğrilerinin üstüste çakıştığı Şekil 6.5’de görülmektedir. Grafiklerden de görüldüğü üzere, deneysel sonuçlar model sonuçlarıyla uyum içindedir ancak en uygun sonuç 2.2 mL/dakika besleme debisi ile elde edilmiştir.



Şekil 6.5 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 2.2 mL/dakika besleme debisi için deneysel, Thomas ve BDST modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, $C_o=50$ mg/L, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).



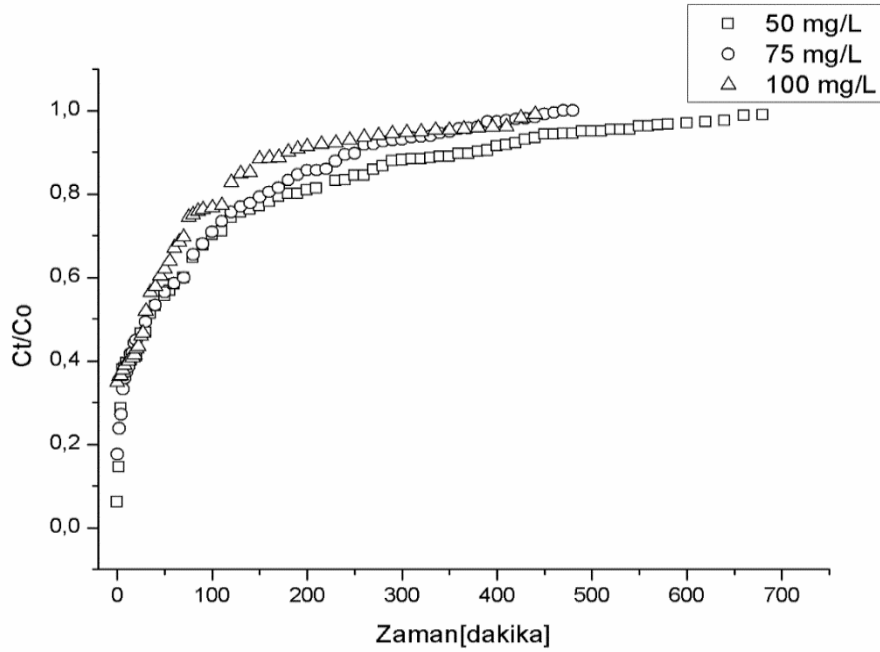
Şekil 6.6 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 4 mL/dakika besleme debisi için deneysel, Thomas ve BDST modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_0=50\text{ mg/L}$, $m=3\text{ g}$, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).



Şekil 6.7 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 8 mL/dakika besleme debisi için deneysel, Thomas ve BDST modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_0=50\text{ mg/L}$, $m=3\text{ g}$, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).

6.3.2 Cr(VI) giderimine başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisi

Oleilaminle modifiye edilmiş klinoptilolit ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisini incelemek için besleme debisi ve yatak yüksekliği sabit tutulmuştur. 4 cm yüksekliğinde adsorpsiyon kolonu kullanılmış ve 3 g adsorban ile doldurulmuştur. 4 mL/dk'lık besleme debisi kullanılarak 50, 75 ve 100 mg/L'lik başlangıç çözelti konsantrasyonlarının Cr(VI) giderimine olan etkileri incelenmiştir.



Şekil 6.8 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında Cr(VI)'nın kırılma eğrileri (T=25 °C, pH=3, m=3 g, yatak yüksekliği=4 cm, akış debisi= 4 mL/dakika, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).

Şekil 6.8'den görüldüğü üzere besleme Cr(VI) çözelti konsantrasyonu arttıkça daha keskin bir kırılma eğrisi (breakthrough curve) elde edilmekte, adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşmekte ve buna bağlı olarak doygunluğa erişme süreleri kısalmaktadır. Medvidovic ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada; çıkış konsantrasyonu, giriş konsantrasyonunun yaklaşık olarak % 95 'ine ulaştığı nokta doygunluğa ulaşma süresidir [34]. Bu çalışmada doygunluğa erişme zamanı; çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun % 90 'ına ulaştığı nokta seçilmiştir. Çizelge 6.5'den görüldüğü gibi, doygunluğa erişme zamanları sırasıyla 50 mg/L Cr(VI) çözeltisi için 380. dakika, 75 mg/L için 250. dakika ve 100 mg/L için 160. dakikadır. Başlangıç çözelti konsantrasyonunun artması kütle transferi için gerekli olan itici gücün artmasına neden

olmaktadır. Böylece Cr(VI) derişimi adsorbatı daha hızlı doyuruyor ve doygunluğa erişme zamanının kısalmasına neden olmaktadır [42].

Çizelge 6.5 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında elde edilen deneysel parametreler.

C_0 [mg/L]	(t_{doy}) [dakika]	BV	q_{top} [mg]	$q_{eq(den)}$ [mg/g]	W [mg]	Y (%)
50	380	866	21.68	7.23	136	15.9
75	250	611	24.93	8.31	144	17.3
100	160	560	26.70	8.90	176	18.2

Çizelge 6.5’den görüldüğü üzere, besleme çözeltisindeki metal konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı görülmektedir. Eşitlik 3.1 ve 3.4 kullanılarak yatak kapasitesi $q_{eq(den)}$ hesaplanmıştır. 50 mg/L Cr(VI) içeren besleme çözeltisi için dengede uzaklaştırılan adsorban miktarı 7.23 mg/g, 75 mg/L için yatak kapasitesi 8.31 mg/g ve 100 mg/L için 8.90 mg/g’dır. Ayrıca başlangıç çözelti konsantrasyonu arttıkça, kullanılan yatak hacmi azalmaktadır. Yatak hacmi (BV) Eşitlik 3.5’e göre hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 6.5’de görülmektedir. 50 mg/L Cr(VI) iyonu 866 BV kullanılarak kolondan atılmış, 75 mg/L Cr(VI) iyonu 611 BV ve 100 mg/L Cr(VI) iyonu 560 BV’de kolondan atılmıştır. Yatak hacmi (BV) değerlerinin azalmasıyla O-H-klinoptilolitin kullanım hızının arttığı sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 6.6 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonu için Thomas modeli parametreleri

Parametre	Thomas Modeli Parametreleri				
C_0 [mg/L]	k_{TH} [mL/mg.dakika]	$q_{o,deney}$ [mg/g]	$q_{o,model}$ [mg/g]	R^2	Y(%)
50	0.128	7.23	6.65	0.94	15.9
75	0.149	8.31	7.38	0.89	17.3
100	0.162	8.9	7.65	0.92	18.2

Başlangıç çözelti konsantrasyonu verileri kullanılarak elde edilen Thomas model parametreleri (k_{TH} ve $q_{o,model}$) Çizelge 6.6’de ve BDST model parametreleri (K ve N_o) Çizelge 6.7’de görülmektedir. Çizelge 6.6’dan ve 6.7’den görüldüğü üzere, Thomas hız sabiti (k_{TH}) ve BDST modeli hız sabiti (K) başlangıç çözelti konsantrasyonunun artışıyla artmaktadır. Diğer taraftan da kolonun adsorban kapasitesi (N_o), kolonun tutma kapasitesi ($q_{o,model}$) ve kolonun tutma yüzdesi (Y)’nin başlangıç çözelti

konsantrasyonu arttıkça arttığı görülmektedir. Thomas ve BDST model parametrelerinin sonuçlarından da anlaşıldığı üzere, başlangıç çözelti konsantrasyonunun artmasıyla adsorban daha hızlı doygunluğa ulaşmaktadır ve kolonun toplam adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

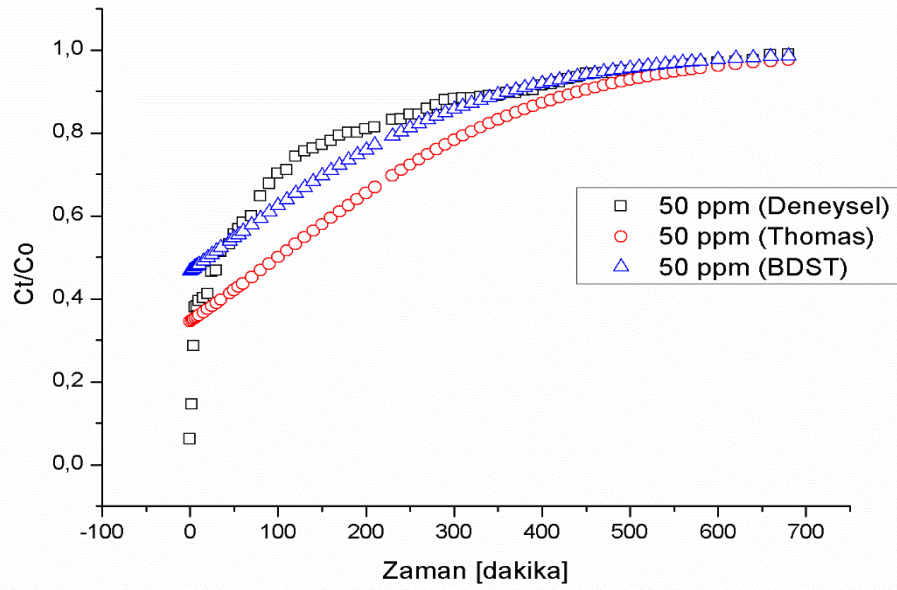
Çizelge 6.6 ve 6.7’den görüldüğü gibi, Thomas (k_{TH}) ve BDST modeli hız sabiti (K) değerleri farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında çalışıldığında aynı sonucu vermektedir. Bu sonuca farklı debilerde çalışıldığında da ulaşılmıştır.

Çizelge 6.7 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonu için BDST modeli parametreleri

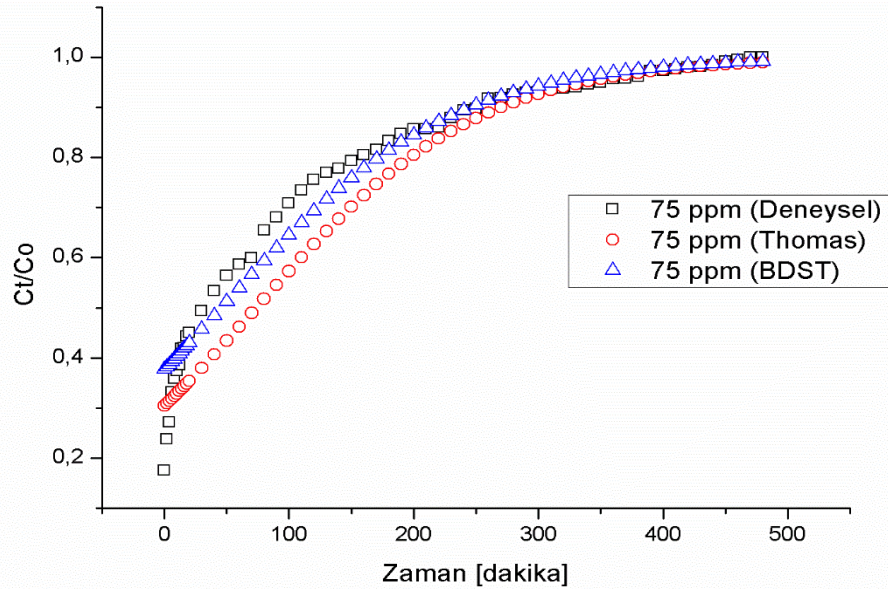
Parametre	BDST Modeli Parametreleri					
C_0 [mg/L]	u [cm/dakika]	K [mL/mg.dakika]	N_0 [mg/L]	R^2	$(t_{Exh})_{deney}$ [dakika]	$(t_{Exh})_{model}$ [dakika]
50	5.1	0.128	1320	0.94	680	740
75	5.1	0.143	4472	0.97	480	535
100	5.1	0.162	6469	0.92	440	480

Çizelge 6.6 ve 6.7’de, Thomas ve BDST model parametrelerini elde etmek için çizilen doğruların korelasyon katsayıları görülmektedir. 50 ve 100 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonlarında çalışıldığında Thomas ve BDST modellerinin korelasyon katsayılarının aynı olduğu, 0.94 ve 0.92 değerleri arasında olması model denklemlerinin deneysel sonuçlara uygunluğunu göstermektedir. Ancak 75 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonunda Thomas model denkleminin regresyon katsayısı 0.89 iken BDST model denkleminin regresyon katsayısı 0.97’dir. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere 50 ve 100 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonunda Thomas ve BDST modelleri deneysel sonuçlara uygunken 75 mg/L çözelti konsantrasyonu BDST modeli ile daha fazla uyum göstermektedir. Thomas modeli 75 mg/L çözelti konsantrasyonu deneysel verilerini açıklamakta yetersiz kalmaktadır.

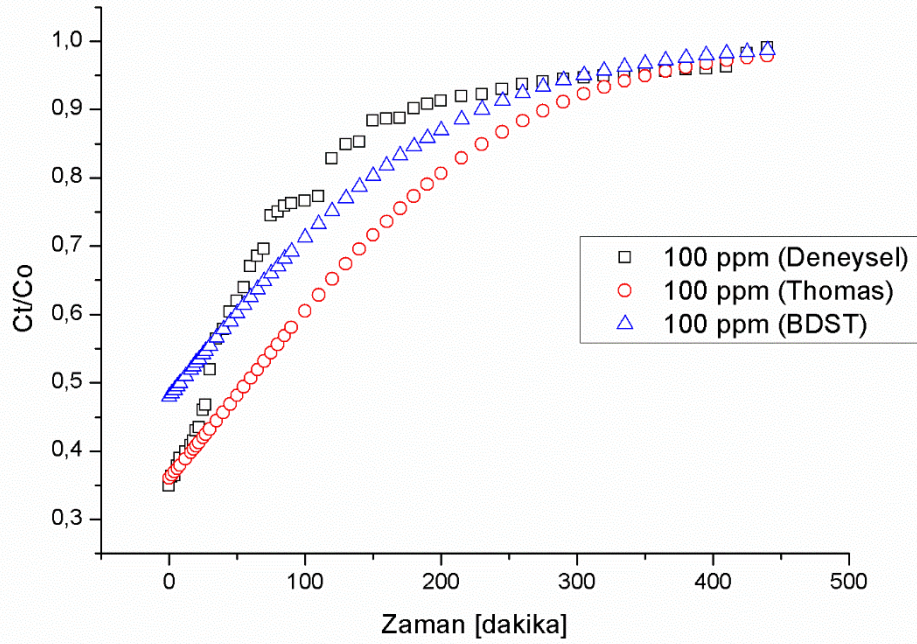
O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonları için deneysel, Thomas ve BDST modeli ile elde edilen C_t/C_0 değerlerinin zamana karşılık grafiğe geçirilmesiyle oluşturulan kırılma eğrileri Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de görülmektedir. Grafiklerden de görüldüğü üzere, 50 mg/L, 75 mg/L ve 100 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonları için BDST modeli Thomas modeline göre deneysel sonuçları daha iyi yansıtmaktadır ve en iyi uyumu 75 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu göstermektedir.



Şekil 6.9 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 50 mg/L başlangıç konsantrasyonu için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, akış debisi= 4 mL/dakika, $m=3\text{ g}$, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).



Şekil 6.10 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 75 mg/L başlangıç konsantrasyonu için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, akış debisi= 4 mL/dakika, $m=3\text{ g}$, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).

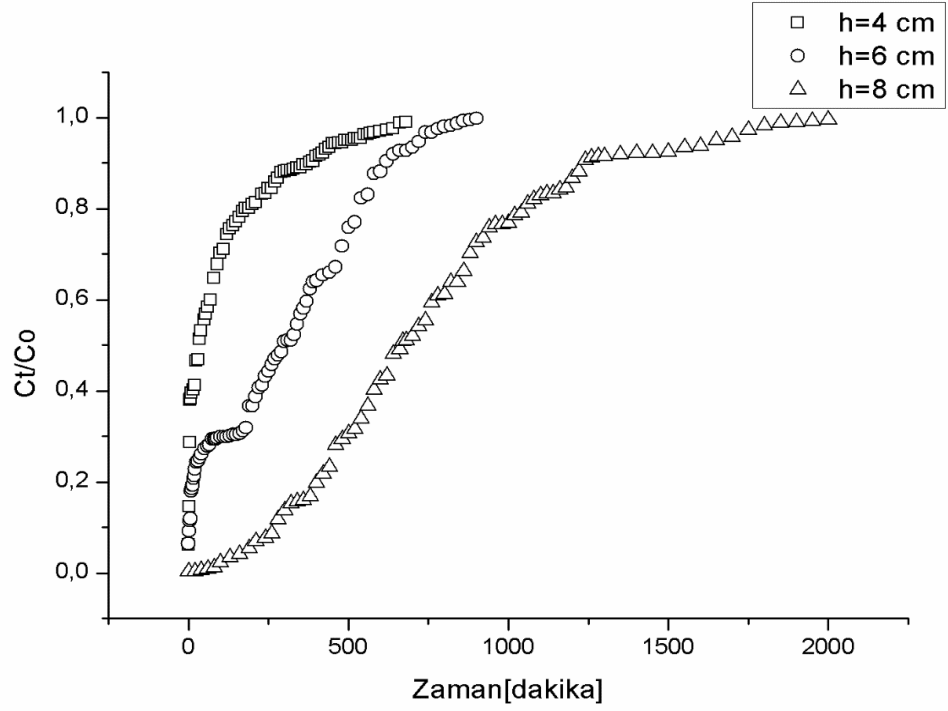


Şekil 6.11 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, akış debisi= 4 mL/dakika, $m=3\text{ g}$, yatak yüksekliği=4 cm, partikül boyutu: 0.4-0.6 mm).

6.3.3 Cr(VI) giderimine yatak yüksekliğinin etkisi

O-H- klinoptilolit ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında yatak yüksekliğinin Cr(VI) giderimine olan etkilerini incelemek için 50 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu ve 4 mL/dk'lık besleme debisi sabit tutularak 4,6 ve 8 cm'lik yatak yükseklikleri ile denemeler yapılmıştır. 4 cm, 6 cm ve 8 cm kolon yüksekliğine karşılık sırasıyla 3 g, 4 g ve 6 g adsorbent ile kolon doldurulmuştur.

Şekil 6.12'den görüldüğü üzere, yatak yüksekliği arttıkça eğrilerin eğimleri azalmaktadır. Bunun sonucu olarak doygunluğa erişme zamanı artmaktadır. Çizelge 6.8'den görüldüğü üzere, doygunluğa erişme zamanları sırasıyla 4 cm yatak yüksekliği için 380. dakika, 6 cm için 620. dakika ve 8 cm yatak yüksekliği için 1240. dakikadır. Yatak yüksekliği arttıkça, adsorbantdaki Cr(VI) bağlayıcı sitelerin artmasından dolayı doygunluğa erişme zamanı artmakta ve diğer yandan adsorban ile kromun temas süresi arttığı için daha yüksek miktarda giderim verimine neden olmaktadır [42].



Şekil 6.12 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı yatak yüksekliklerinde Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_o=50\text{ mg/L}$, akış debisi= 4 mL/dk , partikül boyutu: $0.4\text{-}0.6\text{ mm}$).

Çizelge 6.8 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı yatak yükseklikleri için elde edilen deneysel parametreler.

h [cm]	(t_{doy}) [dakika]	BV	q_{top} [mg]	$q_{\text{eq(den)}}$ [mg/g]	W [mg]	Y (%)
4	380	866	21.68	7.23	136	15.90
6	620	970	60.97	15.24	180	33.87
8	1240	1274	148	24.67	400	37.00

Yatak yüksekliğinin artması ile Cr(VI) çözeltisi daha uzun süre kolonda kaldığı için adsorpsiyonun yatak kapasitesi de artmaktadır. Çizelge 6.8'den görüldüğü üzere, 50 mg/L Cr(VI) iyonu 4 cm yatak yüksekliğinde 7.23 mg/g yatak kapasitesinde giderilirken 6 cm 'de 15.24 mg/g ve 8 cm kolon yüksekliğinde ise 24.67 mg/g değerinde giderilmektedir. Ayrıca yatak yüksekliği arttıkça, kullanılan yatak hacmi artmaktadır. Yatak hacmi (BV) Eşitlik 3.5'e göre hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 6.8 'de görülmektedir. 50 mg/L Cr(VI) iyonu; 4 cm yatak yüksekliğinde 866 BV kullanılarak kolondan atılmış, 6 cm yatak yüksekliğinde 970 BV ve 8 cm yatak yüksekliğinde 1274 BV 'de kolondan atılmıştır.

Çizelge 6.8'den görüldüğü üzere, sürekli sistemde Cr(VI) iyonu giderimine yatak yüksekliğinin etkisi çalışmasında yatak yüksekliği arttıkça Cr(VI) iyonu giderim

veriminde artış olduğunu göstermektedir. En yüksek Cr(VI) iyonu giderim verimine 8 cm yatak yüksekliği ile çalışıldığında ulaşılmıştır ve tüm deneysel parametreler (besleme debisi, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve yatak yüksekliği) arasında en fazla giderim 8 cm yatak yüksekliğinde gerçekleşmiştir.

Uzun'un yaptığı bir çalışmada, kesikli sistemde Cr(VI) iyonu giderimi araştırılmıştır ve adsorban olarak oleilamin ile modifiye edilmiş klinoptilolit kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda ulaşılan maksimum tutunma kapasitesi 12 mg/g ve maksimum giderim yüzdesi %87 elde edilmiştir [9]. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında, sürekli sistemde Cr(VI) iyonu gideriminde maksimum yatak kapasitesi 24.67 mg/g iken kolonun tutma yüzdesi en fazla %37 elde edilmiştir. Kesikli sisteme göre sürekli sistemde adsorbanın tutma kapasitesi artarken Cr(VI) iyonu giderim yüzdesinde azalma görülmektedir.

Sürekli sistemde elde edilen yatak kapasiteleri kesikli sistemde belirlenen adsorbanın adsorplama kapasitelerine göre daha yüksektir. Bunun nedeni sürekli sistemde kolon yatağının sürekli olarak yüksek konsantrasyonda Cr(VI) içeren çözelti ile temasta kalması nedeniyle adsorbanın sürekli olarak Cr(VI) iyonunu adsorpturmasından kaynaklanmaktadır. Kesikli sistemde ise Cr(VI) içeren çözelti ile temas eden adsorban Cr(VI) iyonunu adsorpladıkça çözelti içerisinde Cr(VI) iyonu azalmakta, böylelikle adsorban yüksek Cr(VI) konsantrasyonu içeren çözelti ile daha az süre temas etmektedir.

Sürekli sistemde elde edilen Cr(VI) iyonu giderim verimlerine bakıldığında kesikli sisteme göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni sürekli sistemde, kolona devamlı Cr(VI) iyonu içeren sentetik atık su beslendiğinden, kolon yatağının doygunluğa çabuk ulaşması ve adsorbanla Cr(VI) iyonunun temas süresinin kesikli sistemdeki kadar uzun olmamasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 6.9 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı yatak yüksekliği için Thomas modeli parametreleri

Parametre h [cm]	Thomas Modeli Parametreleri				R ²	Y (%)
	k _{TH} [mL/mg.dakika]	q _{0,deney} [mg/g]	q _{0,model} [mg/g]			
4	0.128	7.23	6.65	0.94	15.90	
6	0.136	15.24	13.07	0.93	33.87	
8	0.088	24.67	25.75	0.95	37	

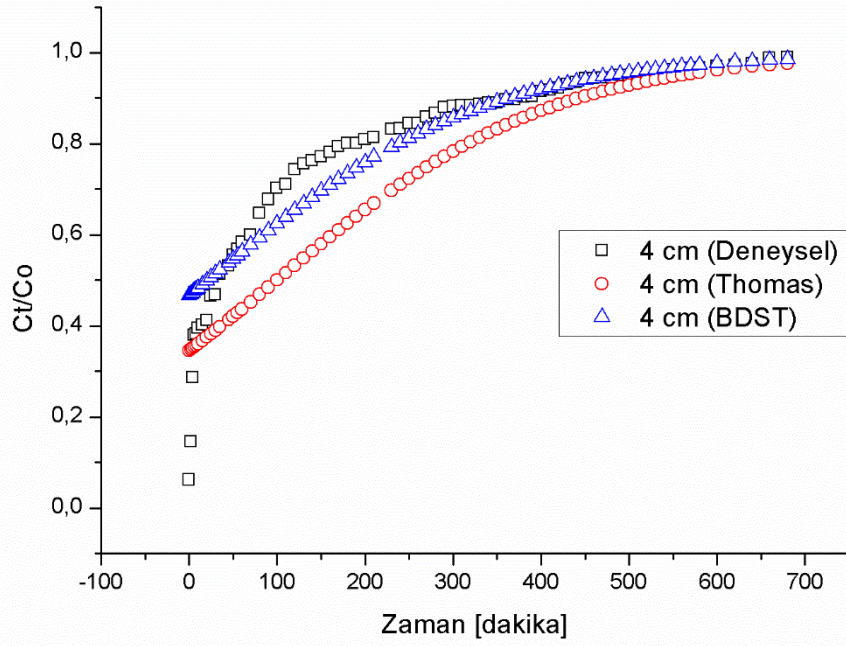
Yatak yüksekliği deneysel verileri kullanılarak elde edilen Thomas model parametreleri (k_{TH} ve $q_{o,model}$) Çizelge 6.9’da ve BDST model parametreleri (K ve N_o) Çizelge 6.10’da görülmektedir. Çizelge 6.9’dan ve 6.10’dan görüldüğü üzere, kolonun adsorban kapasitesi (N_o), kolonun tutma kapasitesi ($q_{o,model}$) ve kolonun tutma yüzdesinin (Y) yatak yüksekliğinin artmasıyla arttığı görülmektedir. Thomas hız sabiti (k_{TH}) ve BDST modeli hız sabiti (K), 8 cm yatak yüksekliğinde en düşük değere sahiptir. Thomas ve BDST model parametrelerinin sonuçlarından da anlaşıldığı üzere, yatak yüksekliğinin artmasıyla adsorpsiyon daha yavaş gerçekleşmektedir ve kolonun toplam adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Çizelge 6.10 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-klinoptilolit ile Cr(VI) iyonunun gideriminde farklı yatak yüksekliği için BDST modeli parametreleri

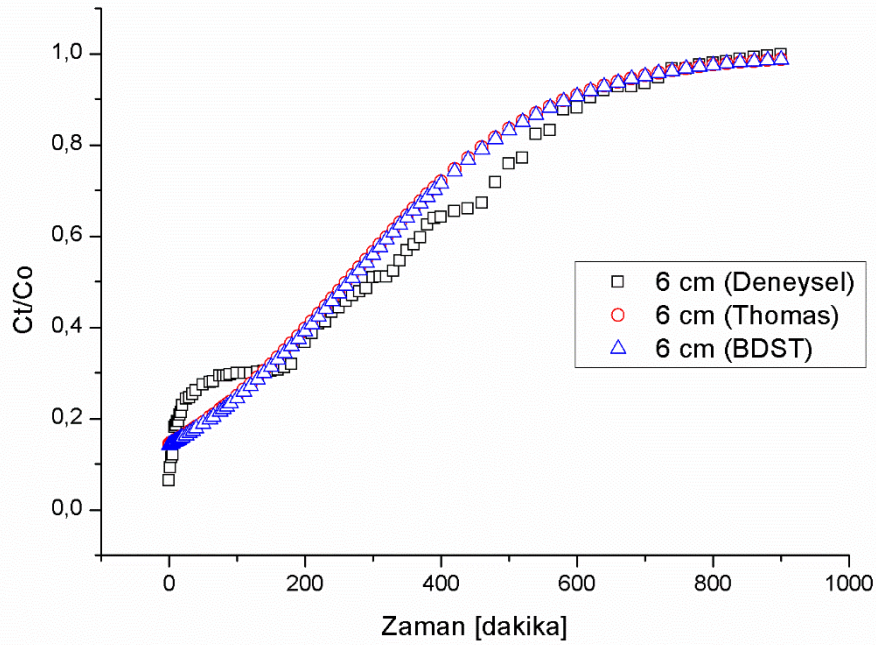
Parametre	BDST Modeli Parametreleri					
h [cm]	u [cm/dakika]	K [mL/mg.dakika]	N_o [mg/L]	R^2	$(t_{Exh})_{deney}$ [dakika]	$(t_{Exh})_{model}$ [dakika]
4	5.1	0.128	1320.8	0.94	680	740
6	5.1	0.136	11284	0.93	900	1047
8	5.1	0.090	24788	0.95	2000	1960

Çizelge 6.9 ve 6.10’da, Thomas ve BDST model parametrelerini elde etmek için çizilen doğruların korelasyon katsayıları görülmektedir. 4, 6 ve 8 cm yatak yüksekliğinde çalışıldığında Thomas ve BDST modellerinin korelasyon katsayılarının aynı olduğu, 0.93 ve 0.95 değerleri arasında olması model denklemlerinin deneysel sonuçlara uygunluğunu göstermektedir. Korelasyon katsayısının 1’e en yakın olduğu değer her iki model için de 8 cm yatak yüksekliği ile elde edilmiştir.

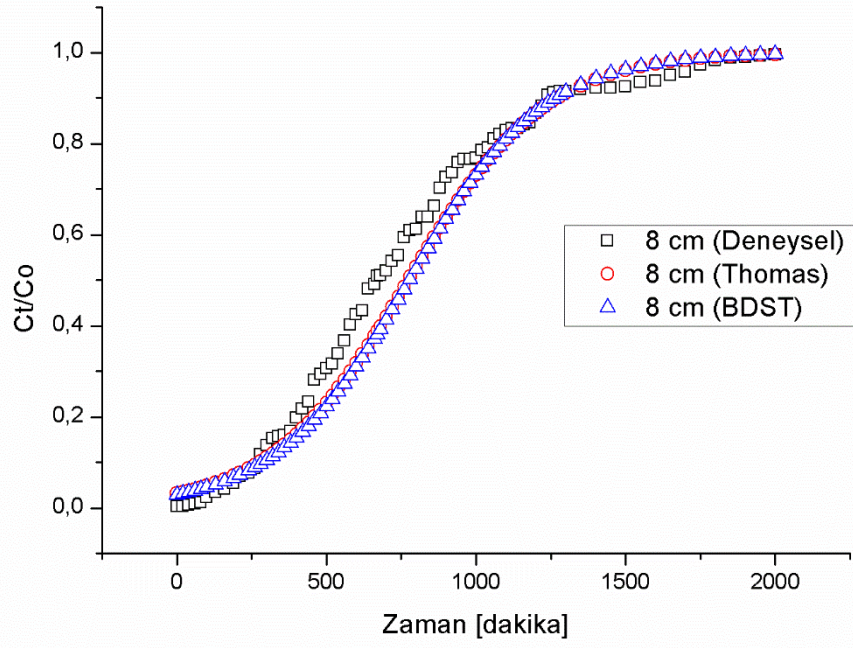
Deneysel sonuçların Thomas ve BDST modellerine uygunluğunu göstermek amacıyla 4, 6 ve 8 cm yatak yükseklikleri için çizilen kırılma eğrileri Şekil 6.13, Şekil 6.14 ve Şekil 6.15’de verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü üzere, deneysel sonuçlar model sonuçlarıyla uyum içindedir. Ancak en iyi uyumu 8 cm yatak yüksekliği için çizilen Thomas ve BDST model denklemleri göstermektedir. Ayrıca 6 cm ve 8 cm yatak yüksekliği için Eşitlik 3.6 ve 3.7 kullanılarak oluşturulan Thomas ve BDST model denklemleri aynı çıktığından kırılma eğrilerinin üstüste çakıştığı Şekil 6.14 ve Şekil 6.15’de görülmektedir.



Şekil 6.13 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 4 cm yatak yüksekliği için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_0=50\text{ mg/L}$, akış debisi= 4 mL/dk , partikül boyutu: $0.4\text{--}0.6\text{ mm}$).



Şekil 6.14 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 6 cm yatak yüksekliği için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_0=50\text{ mg/L}$, akış debisi= 4 mL/dk , partikül boyutu: $0.4\text{--}0.6\text{ mm}$).



Şekil 6.15 : Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda 8 cm yatak yüksekliği için deneysel ve Thomas modeli ile tahmin edilen Cr(VI)'nın kırılma eğrileri ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=3$, $C_0=50\text{ mg/L}$, akış debisi= 4 mL/dk , partikül boyutu: $0.4\text{-}0.6\text{ mm}$).



7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda oleilamin ile modifiye edilmiş klinoptilolit kullanılarak atık sulardan Cr(VI) iyonu giderimi incelenmiştir. Bu amaçla, ülkemizin önemli bir doğal rezervi olan Bigadiç klinoptiloliti ile çalışılmış ve Bigadiç klinoptilolitinin Cr(VI) iyonu giderim kapasitesi ve sistemin endüstride kullanılabilirliğini araştırmak için uygun modeller hakkında önemli veriler ve bilgiler elde edilmiştir. Bigadiç klinoptilolitinin kapasite ve model sınamaları ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- ❖ Negatif yüklü özelliğe sahip olan klinoptilolit anyonik yapıda olan Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılabilmesi için klinoptilolit katyonik bir yüzey aktif (oleilamin) ile modifikasyonu gerçekleştirilmelidir. Bu amaçla Ming ve Dixon yöntemi kullanılarak klinoptilolit dış katyon değiştirme kapasitesi belirlenmiştir. Ham zeolitin katyon değiştirme kapasitesi (KDK) 1.02 mek/g, dış katyon değiştirme kapasitesi (DKDK) ise 0.296 mek/g olarak bulunmuştur. Hesaplanan DKDK değeri kullanılarak oleilamin ile modifikasyon gerçekleştirilmiştir.
- ❖ Oleilamin ile modifikasyon sonucu oluşan O-H-klinoptilolit yüzey özelliklerinin Cr(VI) iyonu giderimi üzerine etkisini incelemek için 1/100 katı/sıvı oranı, 50 ppm çözelti konsantrasyonu, çözelti pH'ı 3 ve 24 saat temas süresi ile kesikli sistemde deney gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 4.72 mg/g ve %94 giderim verimine ulaşılmıştır. Bu sonuç, O-H-klinoptilolit Cr(VI) iyonu gideriminde etkili bir adsorban olduğunu göstermektedir.
- ❖ Oleilamin ile modifiye edilen adsorbanın karakterizasyonunda TGA (Termal Gravimetrik Analiz) analizi yapılmıştır. Ham ve O-H-klinoptilolit analizi sonucunda 20-200°C arasında klinoptilolit kristal yapısına bağlı olan zeolitik su her iki örnek için yapıdan ayrılırken, 200-700°C arasında ise O-H-klinoptilolitte daha fazla kütle kaybı meydana gelmektedir. Bunun nedeni O-

H-klinoptilolite bağı olan oleilaminin yapısındaki organik maddelerin oksidasyonu ile kütle kaybında bir artış görülmektedir.

- ❖ Modifikasyon sonucu oluşan klinoptilolit bağı yapısı hakkında bilgi edinebilmek için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR spektrumunda 778, 797, 1073, 1634 ve 3635 cm^{-1} dalga boyunda görülen titreşimler ham klinoptilolit yapısından kaynaklanmaktadır. O-H-klinoptilolit FTIR spektrumunda 2855 ve 2926 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan titreşimler oleilaminin yapısındaki simetrik ve asimetrik CH_2 gerilmesini ifade etmektedir. Ayrıca 1490 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkan yeni pik simetrik $-(\text{NH}_3)^+$ eğilmesini temsil etmektedir.
- ❖ Modifiye klinoptilolit karakterizasyonundan sonra Cr(VI) giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, laboratuvar ölçeğinde sabit yataklı bir kolonda, O-H-klinoptilolit dolgu malzemesi olarak kolona yüklenmiş ve Cr(VI) giderimi sürekli sistemde incelenmiştir. Başlangıç çözelti konsantrasyonu, yatak yüksekliği ve besleme debisi gibi farklı çalışma koşullarının adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmaların yanı sıra, sürekli sistemde Thomas ve BDST modelleri uygulanarak deney sonuçlarının modellenmesine çalışılmıştır.
- ❖ Cr(VI) giderimine besleme debisinin etkisinin incelenmesinde üç farklı akış hızı (2.2, 4 ve 8 mL/dakika) ile çalışılmış ve % 27.56 ile en yüksek giderim yüzdesine 2.2 mL/dakika ile ulaşılmıştır. Giderim yüzdesi en iyi sonucu vermesine rağmen adsorbanın doygunluğa ulaşma süresi diğer debilerle karşılaştırıldığında daha uzun olduğu için çalışmalarda 2.2 mL/dakika akış hızı kullanılmamıştır. Servis süresi daha kısa olduğu için bundan sonraki çalışmalarda 4 mL/dakika besleme debisi tercih edilmiştir. Adsorpsiyon kolonlarının dinamik davranışını belirlemek ve sabit yataklı adsorpsiyon yataklarının performansını karakterize etmek için elde edilen deneysel veriler Thomas ve BDST modeline uygulanmış ve deneysel verilerin her iki modele de uygunluk gösterdiği görülmüştür. Besleme debisinin artmasıyla, adsorban ile çözeltinin temas süresi azalacağından, dolayısıyla kütle iletimi için gerekli süre sağlanamadığından krom giderim veriminin azaldığı belirlenmiştir.
- ❖ Cr(VI) giderimine başlangıç çözelti konsantrasyonunun etkisinin incelenmesinde üç farklı çözelti konsantrasyonu (50, 75 ve 100 mg/L) ile

çalışılmış ve 8.9 mg/g ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve % 18.2 ile en yüksek giderim yüzdesine 100 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu ile ulaşılmıştır. Başlangıç çözelti konsantrasyonu arttıkça adsorbanın Cr(VI) giderim kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen deneysel verilere Thomas ve BDST modeli uygulanmış ve deneysel verilerin 50 ve 100 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonunda her iki modele de uygunluk gösterdiği görülmüştür. Ancak 75 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu deneysel verilerini Thomas modeli açıklamakta yetersiz kalmış ve BDST modeli ile daha fazla uyum göstermiştir.

- ❖ Cr(VI) giderimine yatak yüksekliğinin etkisinin incelenmesinde üç farklı yatak yüksekliği (4,6 ve 8 cm) ile çalışılmış ve 24.67 mg/g ile en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve % 37 ile en yüksek giderim yüzdesine 8 cm yatak yüksekliği ile ulaşılmıştır. Kolondaki yatak yüksekliği arttıkça, yani adsorban miktarının artması sonucunda, Cr(VI) tutmada etkin olan adsorpsiyon sitelerinin arttığı ve daha yüksek tutunma sağlandığı belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Thomas ve BDST modeline uygulanmış ve deneysel verilerin her iki modele de uygunluk gösterdiği görülmüştür.
- ❖ Kesikli sistem ile sürekli sistem karşılaştırıldığında; sürekli sistemde adsorbanın tutma kapasitesi artarken Cr(VI) iyonu giderim yüzdesinde azalma görülmektedir.
 - Sürekli sistemde kapasitenin daha fazla olmasının nedeni, kolon yatağının sürekli olarak yüksek konsantrasyonda Cr(VI) içeren çözelti ile temasta kalması ve adsorbanın sürekli olarak Cr(VI) iyonunu adsorplamasından kaynaklanmaktadır. Kesikli sistemde ise , adsorban Cr(VI) iyonunu adsorpladıkça çözelti içerisinde Cr(VI) iyonu azalmakta, böylelikle adsorban yüksek Cr(VI) konsantrasyonu içeren çözelti ile daha az süre temas etmektedir.
 - Giderim verimleri kıyaslandığında, sürekli sistemde, kolona devamlı Cr(VI) iyonu içeren çözelti beslendiğinden, kolon yatağı doygunluğa çabuk ulaşmakta ve adsorbanla Cr(VI) iyonunun temas süresi kesikli sistemdeki kadar uzun olmamasından dolayı giderim veriminin daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

- ❖ Yapılan çalışmalar sonucunda Cr(VI) içerikli atık suların sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda O-H-Klinoptilolit kullanılarak arıtılmasında en uygun işlem koşulları belirlenmiştir. Çizelge 7.1’de özetlenen işlem koşullarında çalışmak yüksek kapasite ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunu sağlamaktadır.

Çizelge 7.1 : Cr(VI) iyonu gideriminde belirlenen uygun işlem koşulları.

	Uygun Deney Parametreleri		
	Besleme debisi [mL/ dakika]	Başlangıç çözelti konsantrasyonu [mg/L]	Yatak yüksekliği [cm]
O-H-Klinoptilolit	2.2	100	8

- ❖ Bundan sonra yapılacak çalışmalarda,
 - Bu çalışmada sentetik Cr(VI) çözeltisi kullanıldı. Pek çok atık su içerisinde birden fazla bileşen ve kirletici bulunduğu için endüstriden alınan gerçek atık su kullanılarak çalışmalar yapılmalıdır. Böylece yarışan iyonların sürekli sistemde adsorpsiyona etkisi incelenmelidir.
 - Daha büyük kolonlarda çalışmalar yapılarak endüstriyel olarak kullanılabilmesi sağlanmalıdır.
 - Klinoptilolit tane boyutu değiştirilerek tane boyutunun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Türkman, A., Aslan, Ş., ve Ege, İ.** (2001). Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Vol. 3, No. 2, 13-19.
- [2] **Sarin, V. ve Pant, K. K.** (2006). Removal of Chromium from Industrial Waste by Using *Eucalyptus bark*, *Bioresource Technology*, 97, No. 1, 15-20.
- [3] **Kaewsarn, P.** (2002). Biosorption of Copper(II) from Aqueous Solutions By Pre-terated Biomass of Marine Algae *Padina sp.*, *Chemosphere*, 47, 1081-1085.
- [4] **İleri, R.** (2000). Çevre Biyoteknolojisi, Değişim Yayınları, Adapazarı.
- [5] **Aksu, Z., Açikel, Ü., Kabasakal, E., ve Sezer, S.** (2002). Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium(VI) and Nickel(II) onto Dried Activated Sludge, *Water Research*, 36, 3063-3073.
- [6] **Karpuzcu, M.** (1984). Çevre Mühendisliğine Giriş, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [7] **Babel, S. ve 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.
- [8] **Ming, D. W. ve Dixon, J. B.** (1987). Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method, *Clays and Clay Mineral*, 35, 463-468.
- [9] **Uzun, P.** (2013). 'Yüzey Aktif Maddeler İle Modifiye Edilen Klinoptilolit Atık Sulardan Hekzavalent Krom Gideriminde Kullanımı', *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Nordberg, G.** (2004). *Handbook on the toxicology of metals*, Elsevier, 3rd Edition, Elsevier, Burlington, USA, 487-511.
- [11] **Kowalski, Z.** (1994). Treatment of Chromic Tannery Wastes, *Journal of Hazardous Material*, 37, 137-144.
- [12] **Sundaram, S. ve Raghavan, P. S.** (2011). Chromium VI-Reagents: Syntetic Applications, Springer, Germany.
- [13] **Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği**, (1988). Resmi Gazete, Ankara.
- [14] **Temelli, T. Y.** (2005). 'Bazı Doğal Kil Minerallerinin Aktivasyonunun Ağır Metal İyonu Tutma Kapasitesine Etkisi', *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [15] **Url-1** <http://www.epa.gov/OWM/mtb/chemical_precipitation.pdf>, erişim tarihi 05.08.2015.
- [16] **Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G. ve Schulin, R.** (2005). Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4606-4613.
- [17] **Duran, M. ve Demirer, G. N.** (1997). Su Arıtımında Temel İşlemler, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Ankara.
- [18] **Erdogan, Y. A.** (2005). ‘Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi’, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I. D. ve Veglio, F.** (2007). Removal of Heavy Metals by Surfactant-Enhanced Ultrafiltration from Wastewaters, *Desalination*, 207, 125-133.
- [20] **Mavrov, V., Erwe, T., Blocher, C. ve Chmiel, H.** (2003). Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, *Desalination*, 157, 97-104.
- [21] **Sablani, S. S., Goosen, M. F. A., Al-Belushi, R. ve Wilf, M.** (2001). Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, *Desalination*, 141, 269-289.
- [22] **Fujimoto, M.** (2001). The removal of arsenic from drinking water by carbon adsorption, Michigan State University, *MSc. Thesis*, Michigan.
- [23] **Noll, K. E., Gounaris, V., ve Hou, W. S.** (1991). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, CRC Press.
- [24] **Sarıkaya, Y.** (2003). Fizikokimya, *Genişletilmiş 4.Baskı*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [25] **Masel, R. I.**, (1996). Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, Wiley, New York.
- [26] **Singh, V. P., ve Yadava, R. N.** (2003). Wastewater Treatment and Waste Management, Allied Publishers, New Delhi.
- [27] **Weber, W. J.** (1972). Physicochemical Processes: For Water Quality Control, Wiley Interscience, NewYork.
- [28] **Güneren, E.** (2010). ‘Sulu Çözeltideki Kurşun ve Bakır İyonlarının Bentonit ile Adsorpsiyonu’, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Smith, J. M.** (1981). Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill International Book, London.
- [30] **Beyhan, M.** (2003). ‘Atık Çamurlar Ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması’, *Doktora tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [31] **Araç, E.** (2014). ‘Sulu Çözeltideki Kurşun ve Bakır İyonlarının Sepiyolit ile Adsorpsiyonu’, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [32] **Malkoç, E. ve Nuhoğlu, Y.** (2006). Palamut meşesi (*Quercus ithaburensis*) atığı ile sabit yataklı kolonda Cr(VI) biyosorpsiyonu. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt: 8, sayı: 2, 31-45.
- [33] **Sarı, B.** (2010). ‘Klinoptilolit İle Evsel Atıksulardan Gübre Etkin Maddelerin Giderim Ve Geri Kazanım Olanağının İncelenmesi’, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34] **Medvidovic, N. V., Peric, J., Trgo M. ve Muzek M. N.**, (2007). Removal of lead ions by fixed bed of clinoptilolite - The effect of flow rate, Microporous and Mesoporous Materials, **105**, 298-304.
- [35] **Han, R. P., Zou, W. H., Li, H. K., Li, Y. H. ve Shi, J.** (2006). Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 934-942.
- [36] **İnan, H.**, (2001). ‘Atıksulardan İyon Değişimi İle Amonyak/Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç Klinoptilolitinin Kullanımı’, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] **Stylianou, M. A., Hadjiconstantinou, M. P., Inglezakis, V. J., Moustakas, K. G. ve Loizidou, M. D.**, (2007). Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 575-581.
- [38] **Aksu, Z. ve Gönen, F.** (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, **39**, 599-613.
- [39] **Lehmann, M., Zouboulis, A. I. ve Matis, K. A.** (2001). Modelling the sorption of metals from aqueous solutions on goethite fixed-beds, *Env. Pol.*, **113**, 121-128.
- [40] **Thomas, H. C.** (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system, *Journal of American Chemical Society*, **66**, 1664-1666.
- [41] **Kundu, S. ve Gupta, A. K.** (2007). As (III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies, *Chemical Engineering Journal*, **129**, 123-131.
- [42] **Han, R., Zou, L., Zhao, X., Xu, Y., Xu, F., Li, Y. ve Wang, Y.** (2009). Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column, *Chemical Engineering Journal*, **149**, 123-131.
- [43] **Resmi Gazete.** (1991). Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Teknik Usuller Tebliği, 20748 sayılı nüsha.
- [44] **Mishra, P. C., ve Patel, R. K.** (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 319-325.
- [45] **Swiatkowski, A.** (1999). Industrial carbon adsorbents, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **A120**, 69-94.
- [46] **Huang, G., Shi, J. X. ve Langrish, T. A. G.** (2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid, *Chemical Engineering Journal*, **152**, 434-439.

- [47] Wang, X., Zhang, Y., Li, J., Zhang, G. ve Li, X. (2015). Enhance Cr(VI) removal by quaternary amine-anchoring activated carbons, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, In press, 1-7.
- [48] Yao, W., Rao, P., Lo, I. M. C., Zhang, W. ve Zheng, W. (2014). Preparation of cross-linked magnetic chitosan with quaternary ammonium and its application for Cr(VI) and P(V) removal, *Journal of Environmental Sciences*, **26**, 2379-2386.
- [49] Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu.
- [50] Márquez-Reyes, J. M., López-Chuken, U. J., Valdez-González, A. ve Luna-Olvera, H. A. (2013). Removal of chromium and lead by a sulfate-reducing consortium using peat moss as carbon source, *Bioresource Technology*, **144**, 128-134.
- [51] Gottardi, G. ve Galli, E. (1985). Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin.
- [52] Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York, USA.
- [53] Bekkum, H. V., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A. ve Jansen, J. C. (1991). Introduction to zeolite science and practice, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **58**, Elsevier, Netherlands.
- [54] Bozoğlu, A. (2009). ‘Ag-Klinoptilolit Hazırlanması ve Çocuk Bezlerinde Antimikrobiyel Madde Olarak Kullanılması’, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [55] Öztürk, T. (2013). ‘Removal of NH_4^+ , Pb^{2+} and Cu^{2+} From Wastewater By Clinoptilolites’, Master Thesis, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [56] Auerbach, S. M., Carrado, K. A. ve Dutta, P. K. (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology, New York: M.Dekker.
- [57] Sirkecioğlu, A., (1993). ‘Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin $(\text{NH}_4)^{+4}$ Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu’, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [58] Barrer, R. M. (1978). Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press, London.
- [59] Ay, H. (2008). ‘Single and Multicomponent Ion Exchange of Silver, Zinc and Copper on Zeolite 4A’, *Yüksek Lisans Tezi*, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [60] Yurtoğlu, A. (2007). ‘Türk klinoptilolitlerinin mineralojik özelliklerinin iyon değişimi yöntemiyle amonyum giderim kapasitesi üzerindeki etkileri’, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [61] Ackley, M. W. ve Yang, R.T. (1991). Diffusion in ion-exchanged clinoptilolites, *AIChE Journal*, **37** (11), 1645-1656.
- [62] Carey, W. L. ve Bish, D. L. (1997). Calorimetric measurement of the enthalpy of hydration of clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, **45**, 826-833.

- [63] **Bish, L. D.** (1984). Effects of exchangeable cation composition on the thermal expansion/contraction of clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, **32**, 444-452.
- [64] **Greenberg, A. E., Clesceri, L. S. ve Eaton, A. D.** (1992). Standart methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA, WEF, Washington.
- [65] **Vujakovic, A., Canovic, T., Dakovic, A., ve Dondur, V. T.** (2000). The adsorption of sulphate, hydrogenchromate and dihydrogenphosphate anions on surfactant-modified clinoptilolite, *Applied Clay Science*, **17**, 265-277.
- [66] **Vujakovic, A. D., Djuricic, M. A. ve Canovic, M. R. T.** (2001). Thermal study of surfactant and anion adsorption on clinoptilolite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **63**, 161-172.
- [67] **Elaiopoulos, K., Perraki, Th. ve Grigoropoulou, E.** (2008). Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece, *Microporous and Mesoporous Materials*, **112**, 441-449.
- [68] **Korkuna, O., Leboda, R., Zieba, J. S., Vrublevs'ka, T., Gun'ko, V. M. ve Ryczkowski, J.** (2006). Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **87**, 243-254.
- [69] **Yariv, S. ve Cross, H.** (2002). Organo-clay complexes and interactions, Marcel Dekker Inc., New York.
- [70] **Baral, S. S., Das, N., Ramulu, T. S., Sahoo, S. K., Das, S. N. ve Chaudhury, G. R.** (2009). Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1427-1435.

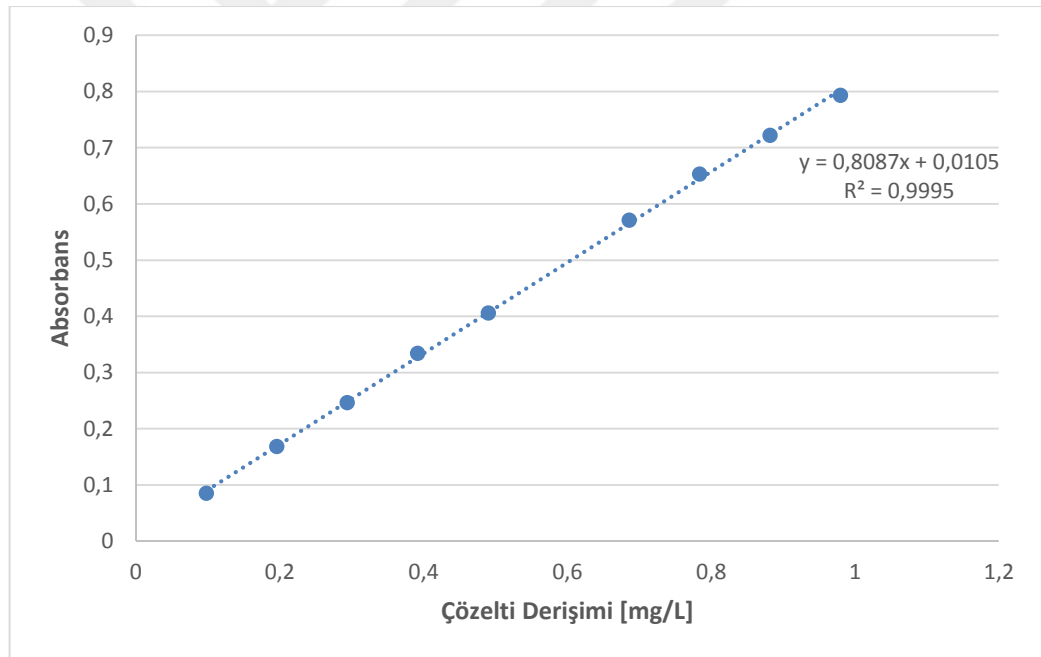


EK : A

A.1 Kalibrasyon Doğrusu

Absorbans değerlerinin konsantrasyona dönüştürülmesi amacıyla kalibrasyon doğrusuna ihtiyaç vardır. Derişimleri bilinen çözeltilere karşılık absorbans değerleri grafiğe aktararak kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. Şekil A.1’de kalibrasyon doğrusu görülmektedir.

Elde edilen kalibrasyon doğrusunun korelasyon katsayısı 0.9995 olarak hesaplanmış ve güvenilirliğinin yüksek olması nedeniyle deneylerde kullanılmıştır.



Şekil A.1: Kalibrasyon Doğrusu



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Nurcan SIVRİ
Doğum Tarihi ve Yeri : İstanbul, 07.09.1988
E-posta : sivrinu@itu.edu.tr



ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü