

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜZEY AKTİF MADDELER İLE MODİFİYE EDİLEN KLİNOPTİLOLİTİN
ATIK SULARDAN HEKZAVALENT KROM GİDERİMİNDE KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pelin UZUN

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı**

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜZEY AKTİF MADDELER İLE MODİFİYE EDİLEN KLİNOPTİLOLİTİN
ATIK SULARDAN HEKZAVALENT KROM GİDERİMİNDE KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Pelin UZUN
(506101023)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101023 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Pelin UZUN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**YÜZEY AKTİF MADDELER İLE MODİFİYE EDİLEN KLİNOPTİLOLİTİN ATIK SULARDAN HEKZVALENT KROM GİDERİMİNDE KULLANIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Özgül ÖZCAN TAŞPINAR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir ALP
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **24 Ocak 2013**

ÖNSÖZ

Modifiye klinoptilolitler üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, Bigadiç yöresinden elde edilen klinoptilolitler öncelikle yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek yüzey özellikleri geliştirilmiştir. Devamında, maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu sağlayabilmek için gereken uygun ortam şartları belirlenmiştir.

Yüksek Lisans eğitimim ve yaptığım tez çalışmaları süresince her zaman yanımda olan, hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen, anlayışlı kişiliğini ve güleryüzlülüğünü örnek aldığım sevgili hocam Prof. Dr. Nuran DEVECİ AKSOY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında beni sürekli destekleyen, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan hiç çekinmeyen, çalışmalarım süresince gösterdiği özveriyi asla inkar edemeyeceğim sevgili hocam Ar. Gör. Yük. Müh. Y. Anelip AYDIN'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince beni her zaman destekleyen, güler yüzüyle hep yanımda olan arkadaşım Kim. Müh. Burcu SÖZER'e teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Gerek iş yaşamımda gerekse sosyal yaşamımda birlikte vakit geçirmekten mutluluk duyduğum sevgili meslektaşlarım; Ar. Gör. Kim. Yük. Müh. Özge Çepelioğullar'a, Ar. Gör. Ahmet Halil AVCI'ya, Ar. Gör. Kim. Yük. Müh. Barış DEMİR'e ve Ar. Gör. Barış Demirel'e sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans Eğitimim boyunca burs aldığım TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tüm hayatım boyunca yanımda olan ve maddi, manevi desteklerini benden esirgemeyen sevgili aileme ve yakınlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2013

Pelin UZUN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xxi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xxv
1. GİRİŞ	1
2. KROM İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER	5
2.1 Krom ile İlgili Yönetmelikler	5
2.2 Krom Giderimi Yöntemleri.....	6
2.2.1 Kimyasal çöktürme.....	7
2.2.2 Koagülasyon.....	7
2.2.3 Flotasyon.....	8
2.2.4 İyon değişimi.....	8
2.2.5 Membran prosesleri	9
3. ADSORPSİYON	11
3.1 Adsorpsiyon İzotermi	12
3.1.1 Langmuir izotermi	13
3.1.2 Freundlich izotermi	16
3.1.3 B.E.T. izotermi.....	16
3.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	18
3.3 Adsorpsiyon Kinetiği.....	18
3.3.1 I. dereceden tersinir reaksiyon modeli.....	19
3.3.2 Yalancı (psödo) I. dereceden adsorpsiyon reaksiyon modeli	19
3.3.3 Yalancı (psödo) II. dereceden adsorpsiyon reaksiyon modeli	20
3.4 Adsorpsiyon Termodinamiği	21
3.5 Adsorbanlar	21
3.5.1 Aktif karbon	22
3.5.2 Kitosan.....	22
3.5.3 Killer	23
3.5.4 Turba.....	23
3.5.5 Uçucu küller	24
3.5.6 Zeolitler.....	24
3.6 Adsorpsiyon Prosesinin Çevresel Uygulamaları.....	24
4. ZEOLİTLER.....	27
4.1 Zeolitlerin Kristal Yapısı	28
4.1.1 Kristal yapıdaki kanallar	29
4.2 Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	30
4.3 Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	31

4.3.1 Klinoptilolit	31
4.4 Çevresel Uygulamalarda ve Krom Gideriminde Doğal Zeolit Kullanımı	32
4.4.1 Hekzavalent krom gideriminde klinoptilolit kullanımı	33
4.5 Zeolitlerin Yüzey Aktif Maddeler ile Modifikasyonu	35
4.5.1 Primeramin içeren yüzey aktif maddeler ve adsorpsiyonu.....	37
4.5.1.1 Amin-zeolit etkileşimi	37
4.5.1.2 Çözücü ortamının etkisi	37
4.5.2 Primeramin ile modifikasyon sonucu oluşan organozeolit yapısı	38
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	41
5.1 Malzemeler	41
5.1.1 Kimyasallar	41
5.1.2 Çözeltiler	41
5.2 Cihazlar	42
5.2.1 UV spektrofotometresinde Cr(VI) analizi	42
5.2.2 Adsorbanların termal gravimetrik analizi.....	43
5.2.3 Adsorbanların FTIR analizi	44
5.2.4 Adsorbanların XRD analizi	45
5.3 Yöntem	45
5.3.1 Klinoptilolit modifikasyonu	45
5.3.1.1 Ön işlemden geçirilen örneklerin amin ile modifikasyonu.....	46
5.3.2 Cr(VI) giderim deneyleri	47
5.3.2.1 Uygun adsorbanın belirlenmesi	47
5.3.2.2 Uygun pH'ın belirlenmesi	47
5.3.2.3 Temas süresinin belirlenmesi.....	48
5.3.2.4 Uygun katı/sıvı oranının belirlenmesi	48
5.3.2.5 İzotermelerin çıkarılması ve sabitlerin belirlenmesi	48
5.3.2.6 Kinetik analiz	48
5.3.2.7 Termodinamik analiz	48
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	51
6.1 Giderim Deneylerine Ait Sonuçlar	51
6.1.1 Yüzey aktif maddenin saptanması	51
6.1.2 O-H-Klinoptilolit karakterizasyonu	52
6.1.2.1 Adsorbanların termal gravimetrik analizi	52
6.1.2.2 Adsorbanların FTIR analizi	54
6.1.2.3 XRD analizi	57
6.1.3 Giderimde uygun koşulların belirlenmesi	58
6.1.3.1 Uygun pH'ın belirlenmesi	58
6.1.3.2 Denge süresinin belirlenmesi	59
6.1.3.3 Uygun adsorban dozunun belirlenmesi	60
6.2 İzotermelerin Çıkarılması.....	61
6.3 Kinetik Analiz	62
6.4 Termodinamik Analiz	66
7. VARGILAR VE ÖNERİLER	68
KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	75

KISALTMALAR

DKDK	: Dış Katyon Değişirme Kapasitesi
PBU	: Primary Building Unit
DLS	: Dinamik Işık Saçılımı (Dinamic Light Scattering)
FTIR	: Foruier Transform Infrared Spectroscopy
TGA	: Thermal Gravimetrik Analysis
XRD	: X-ray Diffraction

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Çizelge 2.2 : Su kirliliği kontrolü yönetmeliği çeşitli sanayi dallarına göre alıcı ortama Cr(VI) deşarj limit değerleri	6
Çizelge 3.1 : Adsorbanların çevresel uygulamalarındaki avantaj ve dezavantajlar ...	25
Çizelge 6.1 : Oleilamin, hekzadesilamin, dodesilamin modifikasyonları.	50
Çizelge 6.2 : Oleilamin modifikasyonu.	51
Çizelge 6.3 : Cr(VI) Gideriminde adsorban dozunun tutunma kapasitesi ve giderim yüzdesi üzerindeki etkisi.	60
Çizelge 6.4 : Langmuir sabitleri.	62
Çizelge 6.5 : Hız Sabitinin Farklı Konsantrasyonlar için Aldığı Değerler.	64
Çizelge 6.6 : Farklı Konsantrasyonlarda Gözenek Difüzyonu Hız Sabitleri.	66
Çizelge 6.7 : 298 K ve 313 K'deki Adsorpsiyonlar için Termodinamik Sabitler.	66
Çizelge 7.1 : Krom gideriminde belirlenen uygun ortam şartları.	68

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Tek tabakalı adsorpsiyon, çoklu tabakalı adsorpsiyon.	11
Şekil 3.2 : Yaygın halde kullanılan adsorpsiyon izotermi.	13
Şekil 3.3 : Tek, çift ve çok tabakalı katmanların adsorban üzerinde rastgele dağılımı.	17
Şekil 4.1 : Zeolitlerin kristal yapısını oluşturan birimler.	28
Şekil 4.2 : Al ve Si atomlarından oluşan tetrahedral yapının moleküler gösterimi.	29
Şekil 4.3 : Modifiye üzerine arsenik adsorpsiyonu.	35
Şekil 5.1 : (a) H-Klinoptilolit DTG eğrisi, (b) O-H-Klinoptilolit DTG eğrisi	44
Şekil 5.2 : Ham klinoptilolit FTIR eğrisi	45
Şekil 6.1 : H-Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit DTG eğrileri.	53
Şekil 6.2 : Ham Bigadiç Klinoptilolitinin FTIR spektrumu	54
Şekil 6.3 : O-H-Klinoptilolitinin FTIR spektrumu.	55
Şekil 6.4 : H-H-Klinoptilolitinin FTIR spektrumu.	56
Şekil 6.5 : D-H-Klinoptilolitinin FTIR spektrumu.	56
Şekil 6.6 : Ham Klinoptilolit XRD Analizi.	57
Şekil 6.7 : O-H-Klinoptilolit XRD Analizi.	57
Şekil 6.8 : Ham Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit XRD Analizi.	58
Şekil 6.9 : Cr(VI) iyonlarının O-H-Klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda uygun pH'ın belirlenmesi; (♦) $C_{a0}=250$ ppm, (■) $C_{a0}=50$ ppm, $m=0.1$ g, $t=24$ saat, $T=298$ K.	58
Şekil 6.10: Cr(VI) iyonlarının O-H-Klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda uygun temas süresinin belirlenmesi; (♦) $C_{a0}=200$ ppm, (■) $C_{a0}=100$ ppm, $m=0.1$ g, $t=24$ saat, $T=298$ K.	59
Şekil 6.11: Cr(VI) iyonlarının O-H-Klinoptilolit üzerinde adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi (♦) $T=298$ K, (■) $T=313$ K, $C_{a0}=50, 100, 200, 400$ ppm	61
Şekil 6.12: Cr(VI) iyonlarının O-H-Klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki Langmuir sabitlerinin bulunması; (♦) $T=298$ K, (■) $T=313$ K.	61
Şekil 6.13: Adsorpsiyon hız sabitinin ve adsorpsiyon derecesinin bulunması (100 ppm).	62
Şekil 6.14: Adsorpsiyon hız sabitinin ve adsorpsiyon derecesinin bulunması (200 ppm).	63
Şekil 6.15: Adsorpsiyon hız sabitinin ve adsorpsiyon derecesinin bulunması (600 ppm).	63
Şekil 6.16: Adsorpsiyonda gözenek difüzyonunun karakterizasyonu (100 ppm).	64
Şekil 6.17: Adsorpsiyonda gözenek difüzyonunun karakterizasyonu (200 ppm).	64
Şekil 6.18: Adsorpsiyonda gözenek difüzyonunun karakterizasyonu (600 ppm).	65

YÜZEY AKTİF MADDELER İLE MODİFİYE EDİLEN KLİNOPTİLOLİTİN ATIK SULARDAN HEKZAVALENT KROM GİDERİMİNDE KULLANIMI

ÖZET

Tekstil, elektrokaplama gibi endüstrilerin atık sularının içerdiği oksianyon yapısındaki Cr^{+6} insan sağlığı ve çevre için tehlike oluşturmaktadır. Doğal bir zeolit olan klinoptilolit kristal yapısından faydalanılarak sulardaki toksik kromun giderilmesi sağlanacaktır. Söz konusu çalışmanın amacı; katyonik yüzey aktif madde özelliği taşıyan 3 farklı primer amin bileşiğiyle (Oleilamin, 1-hekzadesilamin ve dodesilamin) modifiye edilen klinoptilolit atık sulardan krom gideriminde kullanımının geçerliliğini araştırılmasıdır. Literatürde, kuartener amin bileşiklerinin oluşturduğu yüzey aktif maddelerle yapılan birçok çalışma olmasına rağmen, yine katyonik yüzey aktif madde özelliği gösteren diğer amin bileşiklerinin (primer, sekonder) kullanımına ilişkin çalışmalara pek yer verilmemiştir. Yapılan ön çalışma ile ham klinoptilolit katyon değişim kapasitesi ölçülmüş ve kapasiteye bağlı modifikasyon stratejileri oluşturulmuştur. Klinoptilolit iç ve dış kısımlarındaki katyon değişim kapasitesi ölçümü; Na^+ formuna getirilmiş klinoptilolit, NH_4OAc ve bir kuartener amin bileşiği ile yer değişimi temeline dayanan metod ile belirlenmiştir. Krom gideriminde sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH'ı, temas süresi ve adsorban dozunun etkileri incelenerek ve uygun koşullar belirlenmiştir.

Bu çalışmada öncelikle klinoptilolit kristal yapısının iç ve dışındaki katyon değişim kapasitesi Ming ve Dixon yöntemi olarak bilinen bir yöntem ile belirlenmiştir. Söz konusu kapasitelerin belirlenebilmesi için klinoptilolit öncelikle Na^+ formuna getirilmiş ve daha sonra NH_4OAc ve bir kuartener amin bileşiği ile Na^+ yer değişimi sağlanmış; ve Na^+ konsantrasyonu AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) ve ICP(Inductively Coupled Plasma) ile tayin edilerek iyon değişim kapasitesi hesaplanmıştır.

Klinoptilolit; krom giderim kapasitesinin artırılması amacıyla 3 farklı yüzey aktif madde ile modifiye edilmiştir. Modifiye edilen klinoptilolit FTIR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi), TGA (Thermal Gravimetrik Analysis) ve XRD (X-ray Diffraction) analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Modifikasyon işlemleri tamamlandıktan sonra yapılan çalışmalarda ise farklı sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, çözelti pH'ı, temas süresi ve adsorban dozlarında kromun modifiye edilmiş klinoptilolit tarafından adsorplanma kapasitesi incelenmiştir.

İleride yapılacak olan çalışmalarda öncelikle Cr(VI) desorpsiyon işlemi tamamlanmalı ve devamında yüzeyde hidrofobik kısım ile Cr(VI) etkileşimini tanımlamak amacıyla DLS analizleri yapılmalıdır. Yarışan iyonların varlığında adsorpsiyon mekanizmasını incelemek de endüstriyel uygulamalara geçilmesi açısından önemlidir.

.

THE USAGE OF SURFACTANT MODIFIED CLINOPTILOLITE FOR THE REMOVAL OF HEXAVALENT CHROMIUM FROM WASTEWATER

SUMMARY

Chromium compounds in oxyanion form are widely used in electroplating, textile and several other industrial applications which poses danger for the environment and human health. Chromium ions are toxic, carcinogenic and mutagenic therefore removal of chromium is an important issue. Conventional methods for the removal of Cr(VI) are chemical precipitation, redox reaction, mechanical filtration, membrane separation, ion exchange and adsorption. In this study adsorption will be used as the removal mechanism.

Clinoptilolite is recognized as an efficient adsorbent/ion exchanger for removal of Cr(VI) from wastewater due to its crystal structure. The aim of this study was the investigation of operativeness of surfactant modified clinoptilolite for the removal of Cr(VI) from wastewater.

Modification of clinoptilolite was carried out with 3 different surfactants that contain primary amines as hydrophilic tail. There are several studies on modification of clinoptilolite by quarterner ammonium salts as cationic surfactants; in contrast, the studies on use of other amine derivative of cationic surfactants are not sufficient.

Three dimensional framework of the clinoptilolite holds the high molecular organic matters like surfactants mainly on their outer surface to improve its exchange capacity and later to be useful to remove the chromium or other toxic oxyanions from wastewater. Sorption of cationic surfactants, at or below its critical concentration, onto the H^+ form clinoptilolite results in formation of a monolayer on the clinoptilolite surface with the help of strong columbic bonds. The amine head group is strongly bond with hydronium ions on the external surface of the H^+ -clinoptilolite by protonation that yielding positive $(-NH_2)^{+3}$.

The aim of this study is to investigate the chromate adsorption performance of surfactant modified Bigadiç clinoptilolite. For comparison of carbon content's effect on adsorption; oleylamine, hexadecylamine and dodecylamine are used as amine based cationic surfactant. Optimum conditions are also investigated for batch experiments, namely; pH, adsorbent dosage and contact time. Adsorption is also characterized by using Langmuir and Freundlich isotherm. Thermodynamic properties are also investigated.

At this study; the ECEC and CEC of clinoptilolite were found by using a method studied by Ming and Dixon. The clinoptilolite samples were returned their Na^+ form. The method relies on the exchange of NH_4OAc and a quarterner ammonium salt with Na in Na -Clinoptilolite. The concentration of Na^+ was analysed in the aqueous solution by AAS (Atomic Absorption Spectroscopy). CEC and ECEC were calculated as 0.43 meq/g and 0.18 meq/g respectively.

By utilization of 3 different surfactants (oleylamine, hexadecylamine, dodecylamine) it was aimed to improve Cr(VI) removal capacity of clinoptilolite. Modified clinoptilolite was characterized by FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), TGA (Thermal Gravimetric Analysis) and XRD (X-Ray Diffraction).

In accordance with the DTG curve, there is a peak between 200 – 700°C as an evidence of organic substance oxidation. The difference in slope of TG curve between H-Clinoptilolite and O-H-Clinoptilolite is also in accordance with the information gathered from the literature. The water found in the zeolitic channels has a peak at a temperature close to 200°C.

The peak at 175°C for O-H-Clinoptilolite was probably due to this zeolitic water. As a result of modification, a significant decrease in dehydration peak intensity and appearance of new peak at 360°C are consistent with the previous studies on modified clinoptilolite.

From the FTIR results it can be easily seen that the peaks at 2854-2922 cm^{-1} are the results of carbon content from the oleyl group of surfactants. In addition the other peaks are the characteristic peaks of Bigadiç clinoptilolite at 770, 1039, 1632 cm^{-1} wave length. According to the literature data, the peak at 1632 cm^{-1} is probably due to water adsorption from clinoptilolite content or asymmetric NH_3^+ deformation or both. After the modification procedure a NH_3^+ group appear onto the clinoptilolite surface, therefore the peak at 1632 is probably due to this group.

XRD analysis was also made for the proof of modification. The crystalline species present in the material were identified and it was obviously seen that the largest intensity peaks belongs clinoptilolite as the dominating species. Quartz was also seen as an impurity. As in the literature, the intensity of characteristic peaks of clinoptilolite were reduced as a result of modification with surfactants on the external surface. On the other hand, the intensity of quartz peaks were not reduced after the modification.

After the modified clinoptilolite samples characterization, each modified clinoptilolite sample was tested for chromium uptake and oleylamine modified clinoptilolite was identified as the most efficient surfactant with 8.2 mg Cr(VI)/ g adsorbent capacity.

Experiments were continued with the investigation of the effect of temperature, initial concentration, pH, contact time and adsorbent dosage. The effect of pH on adsorption of chromium was studied at acidic, neutral and basic conditions. The pH of initial condition of chromium solution was adjusted to the 7 different values from pH 2 to pH 12 by using 0,1N HCl and 0,1N NaOH.

The surfactant modified clinoptilolite samples were then treated with the different pH solutions for 24 h to determine the optimum pH value. After 24 h shaking, samples were filtered and analyzed with UV-spectrometer. Under acidic conditions, chromium adsorption by oleylamine modified clinoptilolite was significantly higher than the basic conditions.

The effect of adsorbent dosage on the performance of uptaking the chromium is decided by considering the capacity and removal percentage together.

It is clear that as time progressed from 30 min to 10 hours, the percentage removal of Cr(VI) increased. A further increase in contact time showed no significant increase on the adsorption of Cr(VI) after 10 hours. The conditions for maximum Cr(VI) removal with oleylamine modified clinoptilolite were determined as below:

- pH= 3
- Contact time: 10 hours
- Adsorbent dosage: 16 g/L

After deciding the optimal conditions, adsorption isotherms, adsorption kinetics and adsorption thermodynamics properties were investigated.

The experiments were continued with different initial Cr(VI) concentrations and obtaining their equilibrium concentrations. By plotting the equilibrium concentrations versus the amount of adsorbed Cr(VI) on 1 g of adsorbent, the isotherm curves were obtained. Isotherm experiments were carried out at 298 and 313 K. The adsorption isotherms were consistent with the Langmuir type isotherms.

According to the adsorption kinetics data it can be said that the rate of adsorption was limited by together with intraparticle diffusion and boundary layer diffusion.

Finally, thermodynamic calculations showed that the adsorption mechanism was an exothermic process.

Consequently, clinoptilolite has a large reserve in Turkey, and it is the most important reason for usage of clinoptilolite as an adsorbent. Unless a pretreatment and modification were not applied on a clinoptilolite sample, the Cr(VI) adsorption capacity will be significantly reduced. By using modification technique, it was aimed to improve its surface properties and to reach high adsorption capacities. In accordance with the results, it is clear that the removal percentage of Cr(VI) is increased from %67 to %87 by modification.

Further investigations must be done on desorption properties and the existence of competing ions. Dominant removal mechanism is electrostatic interaction but to explain the interaction between hydrophobic tail and Cr(VI), DLS analysis must be done in further studies.

1. GİRİŞ

Krom, elektro kaplama endüstrisi, deri tabaklama işlemlerinde ve metalurji sanayisinde korozyon kontrol ajanı olarak çok sıklıkla kullanılmaktadır. Bu işletmelerin atıklarında da genellikle toksik yapıda olan Cr(VI), atık çözeltisinin pH'sına bağlı olarak $(Cr_2O_7)^{-2}$, $(HCr_2O_7)^{-}$, $(HCrO_4)^{-}$ ve $(CrO_4)^{-2}$ yapılarında kanalizasyon sularına karışmakta ve çevre ve insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır [1]. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre kanalizasyon sularına verilebilecek maksimum Cr(VI) Çizelge 2.2'de verilmektedir [2]. Bu sebepten söz konusu işletmelerin, atık sularını şehir şebekesine göndermeden önce arındırmaları gerekmektedir.

Elektrokimyasal çöktürme, flokülasyon, iyon değişimi, ultrafiltrasyon/nanofiltrasyon ve ters osmoz atık suların arıtılmasında sıklıkla kullanılan yöntemlerdendir. Atık sulardan krom giderimi sağlayabilmek için birçok çalışma yapılmış ve söz konusu yöntemlerin bir kısmı denenmiştir. Bu yöntemlerin içerisinde, elektrokimyasal çöktürme, aşırı çökelti oluşumu nedeniyle pek tercih edilmemektedir. İyon değişimi ise Cr(VI) giderimi için en fazla tercih edilen yöntemlerden biridir. İyon değiştirici reçineler; yüksek iyon seçici özellikleri, kolay kullanılabilirliği ve zaman kaybını önlemek açısından krom giderimi çalışmalarında kullanılmasının yanı sıra yüksek giderim sağlaması nedeniyle de tercih edilmektedir. Buna rağmen inorganik kirleticilerin giderilmesinde kullanımını sınırlayan, uygun ön işlemlerin yapılması gerekliliğidir. Buna ek olarak iyon değişimi diğer anyonlarla karşılaştırıldığında krom iyonları için yeterince seçici bir mekanizma oluşturmamakla birlikte yüksek maliyetler de söz konusudur [3].

Tüm bu sebeplerden dolayı, krom gideriminde kullanılacak metod; düşük maliyetli ve kolay bulunabilir kimyasalların ve malzemelerin kullanıldığı bir metod olmalıdır. Giderim sonrasında çamur oluşumu görülmemeli, çevreye zararlı herhangi bir yan ürün oluşmamalı, seçilecek yöntem; ekonomik olarak tutarlı, teknik olarak uygun ve kolay uygulanabilir olmalıdır. Tüm bunların yanında kullanılacak yöntem sonucunda; yüksek verimle krom giderimi sağlanırken direnaj limit değerlerine

ulaşılmalıdır. Adsorpsiyon; organik veya inorganik kirleticilerin gideriminde etkili ve uygun yöntemlerden biridir ve yukarıda sözü edilen tüm gereksinimleri sağladığından dolayı özellikle son yıllarda krom gideriminde tercih edilir hale gelmiştir. Temel olarak adsorpsiyon, maddenin sıvı fazdan katı yüzeyine fiziksel veya kimyasal işlemlerle bağlandığı bir kütle transferi olayıdır. Ticari aktif karbonlar, tarımsal faaliyetler sonucunda ortaya çıkan katı atıklar, çitosan, turba, fındık kabuğu v.s. gibi çok çeşitli adsorbanlar atık su arıtımında kullanılabilmektedir. Aktif karbon ve reçineler atık suların arıtılmasında en etkili adsorbanlardan olmalarına rağmen, yüksek maliyetleri ve geri kazanımlarında yaşanan zorluklardan dolayı kullanımlarında sıkıntılar yaşanabilmektedir. Bu sıkıntıları ortadan kaldırabilmek için son yıllarda düşük maliyetli ve kolay kullanılabilir adsorbanların atık su arıtımındaki etkin kullanımlarının incelenmesi önem kazanmıştır [4].

Zeolitler, üç boyutlu ağ örgüsüne sahip sulu aluminasilikat mineralleridir. Kristal yapılarının içi değişebilen alkali ve toprak alkali katyonlar ile su moleküllerini barındıran gözeneklerden oluşmaktadır. Zeolitler, kraking katalizörü ve seçici katalizör olarak organik kimyasalların üretiminde kullanılabilmektedir. Bunun yanında moleküler boyutta seçici adsorban olarak gaz karışımlarının ayrılmasında, genellikle baca çıkış gazlarının saflaştırılmasında da yaygın olarak kullanım alanı bulmuşlardır. Söz konusu kullanım alanlarının çoğunda sentetik zeolitler seçilmektedir. Doğal ve sentetik olarak sınıflandırılabilen zeolitlerden doğal olan zeolitler ise genellikle, iyon değiştirici olarak ve evsel veya endüstriyel atık su arıtımında adsorban olarak kullanılmaktadır.

Atık su arıtımı işlemlerinde; öncelikle düşük maliyetlerinden dolayı tercih edilen doğal zeolitler, atık suların içerisinde barındırdığı inorganik veya organik kirleticileri adsorplama kapasitelerinin yüksek olması sebebiyle de büyük önem taşımaktadır. Sullivan ve ç.a., kuarterer amonyum tuzları ile modifiye edilen zeolitler ile krom giderimi üzerine çalışmalar yapmışlardır ve amonyum tuzları ile ön işlemden geçirilmeyen örneklerden çok daha yüksek verimlere ulaşarak giderimi gerçekleştirmişlerdir [5]. Kesikli metotlarla uygun sıcaklık, pH ve çözücü ortamlarında modifikasyonları sağlanan zeolitlerin organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde kullanılması ile ilgili de çeşitli denemeler yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır [6].

Zeolitlerin modifikasyonunda kullanılabilecek yöntemler arasında zeolit in H^+ formuna getirilmesi de bulunmaktadır. Bu işlem, zeolitlerin yapısındaki değişebilen katyonların yerine H^+ geçişini sağlayarak; diğer organik maddelerle yapılacak ileri modifikasyonlara ortam hazırlamaktadır. Gerçekleştirilen bu işlem; yüzey asiditesini ve zeolit in kimyasal bileşimini değiştirirken; yapısı ve kafes örgüsünü de etkilemektedir. Yüzeyde güçlü asit bölgelerinin bulunması, amin yapısındaki yüzey aktif maddelerin tutunması için etkili bir ortam hazırlamaktadır [7]. H^+ formuna getirilmiş ve primer amin yapısındaki yüzey aktif maddeler ile modifiye edilen zeolitler, güçlü anyon adsorbanı olarak kullanılabilecek yapıyı kazanmış olacaktırlar.

Bu çalışmanın amacı, Bigadiç yöresinden elde edilen bir doğal zeolit olan klinoptilolit in çeşitli modifikasyonlar sonucunda krom giderimi üzerindeki etkinliğini belirlemektir. Öncelikle yöreden alınan klinoptilolit in katyon değiştirme kapasitesi belirlenecektir. Kapasite belirleme yöntemi olarak Ming ve Dixon yöntemi kullanılacaktır. Kapasite belirleme işlemi sonrasında klinoptilolit in dış katyon değiştirme kapasitesine bağlı olarak; kapasitenin %50, %100, %150 ve %200'üne eşit miktarlarda aktif amin grubu içeren 3 farklı yüzey aktif madde ile H^+ formuna getirilmiş klinoptilolit örnekleri modifikasyona uğrattılacaktır [8]. Öncelikle yapılacak olan çalışmalar H-klinoptilolit üzerine amin modifikasyonu temel alınarak gerçekleştirilecektir. Amin adsorpsiyonu için gerekli en uygun ortam şartları (Sıcaklık, çözücü çeşidi, katı/sıvı oranı) belirlenecektir. Örneklerin tanımlanmasında kullanılacak kimyasal analizler, TGA, XRD ve IR analizleri ile yapılacaktır.

H-klinoptilolit örneklerinin 3 farklı karbon içeriğine sahip amin yapıları yüzey aktifler ile modifikasyonundan sonra elde edilen organo-zeolit yapılarının krom giderim etkinliği incelenecektir. Krom gideriminde; pH, temas süresi, başlangıç derişimi, sıcaklık ve katı/sıvı oranının etkisi incelenecek ve en uygun koşullar belirlenecektir. Krom analizleri denge çözeltisindeki krom miktarının UV belirlenmesi ile yapılacaktır.

2. KROM İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Louis Nicholar Vauquelin tarafından bulunan krom, bir ağır metaldir. Saf bir metal olarak bulunmaz ve kromat cevherlerinden ekstrakte edilir. +1'den +6'ya kadar farklı değerlikler alabilir fakat en çok bulunanları +3 ve +6 değerlikli kromdur.

Sert yapısı ve korozyona dayanıklı olması sebebiyle yaygın kullanım alanına sahiptir. Aynı zamanda sahip olduğu manyetik özellik de krom kullanımının yüksek olmasının diğer bir sebebidir. Asidik karakterdeki kromat ya da dikromat çözeltileri yüzey kaplamasında kullanım alanına sahiptir. Krom tuzları ise toksik özellikleri nedeniyle; mantar, böcek ve haşerelerin ahşap malzemeler üzerindeki etkilerini ortadan kaldırmak amacıyla kullanılmaktadır [8]. Cr(VI) bileşiklerinin suda çözünürlüğü yüksektir ve kuvvetli oksitleyicidirler. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de görüldüğü gibidir [9].

Çizelge 2.1: Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri [9].

Atom Numarası	24
Atom Ağırlığı (g/mol)	51.99
Erime Noktası (°C)	1550
Kaynama Noktası (°C)	2482
Yoğunluk (g/cm³)	6.9

2.1 Krom İle İlgili Yönetmelikler

Özellikle deri endüstrisi, tekstil ve metal kaplama endüstrilerinin işlemleri sonucunda ortaya çıkan ve deşarj edilen sulu ortamın içerisinde toksik özelliğe sahip Cr(VI) iyonları yer almaktadır. Deşarj edilen minimum Cr(VI) miktarı sanayi dallarına göre farklılık göstermektedir. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre belirlenen limit değerler Çizelge 2.2'de özetlenmiştir [2].

Çizelge 2.2: Su kirliliği kontrolü yönetmeliği çeşitli sanayi dallarına göre alıcı ortama Cr(VI) deşarj limit değerleri [2].

<i>Su Kirliliği Yaratacak Sektör</i>	<i>Krom Deşarjına Neden Olan Faaliyet</i>	<i>Alıcı Ortama Deşarj Maksimum Derişim</i>
Maden Sanayi	Çeşitli Metal Cevherlerinin Hazırlanması	2 ppm (Toplam Krom)
Tekstil Sanayi	Açık elyaf, iplik üretimi, terbiye, dokunmuş kumaş terbiyesi, pamuklu tekstil üretimi, yün yıkama	2 ppm (Toplam Krom)
Petrol Sanayi	Petrol rafinerileri	0.2 ppm (Cr(VI))
Deri Sanayi	Deri mamulleri üretimi	0.5 ppm (Cr(VI))
Kimya Sanayi	Boya, boya hammaddesi ve yardımcı madde üretimi, hidrokarbon üretim tesisleri,	0.5 ppm (Cr(VI))
Metal Sanayi	Elektrolitik kaplama, metal renklendirme, çinko kaplama	0.5 ppm (Cr(VI))

Yukarıda alıcı ortamların farklılığı incelenmeksizin, çalışılan sanayi dallarına göre oluşan toksik kromun alıcı ortama deşarj limitleri verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi limit değerler oldukça düşüktür. Söz konusu proseslerin çıktıları olarak ise bu limit değerlerden oldukça yüksek değerlere sahip atık sular ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle deşarj sularının alıcı ortamlara verilmeden önce mutlaka arıtılması gerekmektedir. Bu nedenle en etkili ve maliyet yönünden en uygun atık su arıtma yöntemlerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

2.2 Krom Giderim Yöntemleri

Bu bölümde ağır metal giderim yöntemlerinden olan, kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, yüzdürme, iyon değişimi ve membran proseslerinden bahsedilecektir. Söz konusu yöntemlerin avantaj ve sınırlamaları değerlendirilecektir. Bütün bu yöntemlerin giderim proseslerinde uygulanışı sırasında; ortam koşulları büyük önem taşımaktadır. pH, başlangıç derişimi, kullanılacak maddelerin dozlarının ayırma işlemlerinde etkisi çok büyüktür ve uygun koşulların bulunması her bir ayırma yöntemi için farklıdır. Yukarıdaki yöntemlerin yanı sıra adsorpsiyon da atık sulardan ağır metal ve özellikle krom gideriminde tercih edilmektedir. Adsorpsiyon ile ilgili gerekli bilgiler 3. Bölümde verilecektir.

2.2.1 Kimyasal çöktürme

İnorganik maddeleri içeren çözeltilerden ağır metalleri gidermek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sulu çözeltilerinde katyonik karakterde olan metal iyonları, ortam pH'sı 11 değerine ayarlandıktan sonra, çöktürücü bir ajan varlığında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda suda çözünmeyen katı maddelere dönüşebilmektedirler. Genellikle suda çözünmeyen metal hidroksitlerin oluşumu gözlemlenmektedir [10,11].

Kimyasal çöktürmenin kullanılmasının avantajları; ucuz ekipman ihtiyacı, prosesin kolay uygulanış şekli ve güvenilir operasyon koşullarıdır.

Sağladığı tüm avantajların yanında, bu yöntemin uygulanmasında karşılaşılan en büyük sorun bu limit değerlerin altına düşürülemeyen durumlardır. Bu sorunun yanında, çalışmalar sonucunda ortaya çıkan büyük miktarlarda çamur oluşumu ve devamında bu çamurun bertaraf edilmesi için gerekli proseslerin maliyetli olması da söz konusu yöntemin kullanımını sınırlandırmaktadır [12,13].

2.2.2 Koagülasyon

Ağır metal içeren ortamlara koagülant eklenmesi ve kararsız ağır metal iyonlarının, kolloidal parçacıklar oluşturmak üzere, koagülant ile etkileşerek çöktürülmesine dayanmaktadır. Kolloidal parçacıkların boyutlarını arttırabilmek için, koagülasyon aşamasından sonra kararsız taneciklerin flokülasyon işlemine geçilir. Bu teknikte, pH ayarı ve demir veya alüminyum tuzlarının koagülant olarak kullanılması ile giderilmek istenen taneciklerin birbirleri arasındaki itici kuvvetlerin ortadan kaldırılması sağlanmaktadır [14,15].

Yüksek maliyetler ve koagülasyon-flokülasyon işlemleri sonucunda ortaya çıkan yüksek miktarlarda toksik çamurun kararlı ürünlere dönüştürülmesi gerekliliği nedeniyle bu yöntem adsorpsiyon gibi düşük maliyetli ve etkili bir yöntem yanında tercih edilmemektedir. Söz konusu yöntemin geçerliliğini sağlayabilmek için kimyasal reaksiyon ajanlarıyla gerçekleştirilen koagülasyon yerine elektrokoagülasyonun kullanılması gerekmektedir. Elektrokoagülasyon, en küçük boyuttaki kolloidal parçacıkları dahi ortadan kaldırması ve küçük miktarlarda çamur oluşturması nedeniyle etkili bir alternatif yöntemdir [16,17].

2.2.3 Flotasyon

Flotasyon, bir sıvı içerisinde dağılmış halde bulunan diğer bir sıvıyı ve katıyı, sıvı içerisinde ayırmak için uygulanan yöntemdir. Flotasyon işlemi; dağılmış hava flotasyonu, çözünmüş hava flotasyonu, vakum-hava flotasyonu, elektroflotasyon ve biyoflotasyon olmak üzere sınıflandırılabilir. Ağır metal ile kirletilmiş suların arıtılmasında çözünmüş hava flotasyonu en çok tercih edilen yöntemdir. Adsorplayıcı habbecikler köpük oluşumuna yol açarak metallerin sulu ortamdan ayrılmasını sağlamaktadırlar [18,19].

Cr(VI) giderimi için yapılan bir çalışmada, bio yüzey aktif maddeler kullanılarak flotasyon metodunun krom giderimi için geçerliliği gözlemlenmiştir. 50 ppm başlangıç konsatrasyonu ile gerçekleştirilen bu çalışmada, ortam pH'sı 4 iken söz konusu kromun neredeyse tamamının giderimi sağlanmıştır [20].

Son yıllarda, flotasyonun tek başına kullanıldığı sistemler yerine flotasyon ve diğer fizikokimyasal işlemlerin (filtrasyon, aktif karbon) birlikte kullanıldığı sistemler üzerinde ağır metal giderim çalışmaları yapılmıştır ve özellikle bakır ile çinko için %97 civarında giderim sağlandığı gözlemlenmiştir [21-23].

Flotasyonu ağır metal gideriminde kullanılmasını sağlayan diğer nedenler ise, küçük boyuttaki parçacıkların gideriminde etkili olması ve çok uzun temas sürelerine ihtiyaç duyulmamasıdır [24, 25].

2.2.4 İyon Değişimi

Katı ve sıvı fazdaki iyonlar arasında tersinir olarak olarak gerçekleşen değişimdir. Suda çözünmeyen iyon değiştirici reçinelerin kullanıldığı bu yöntemde; reçine yapısındaki iyon elektrolit sıvıya geçerken buna eşdeğer miktardaki ağır metal elektrolit sıvısından uzaklaşarak reçine yapısına katılmaktadır. Bu değişimler gerçekleşirken reçinenin yapısında herhangi bir temel değişim gözlemlenmemektedir. Bu işlemlerin devamında reçine yapısına geçen değerli ağır metallerin geri kazanımı da sağlanabilmektedir [26-28]. İyon değiştirici reçineler yerine, klinoptilolit veya sentetik zeolitler de kullanılabilir. Yapılan çalışmalar, sentetik zeolitlerin doğal zeolitlere göre daha yüksek kapasitelerde iyon değişimi sağladığını göstermektedir [29].

2.2.5 Membran Prosesleri

Membran ayırma prosesleri, organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde geçerli olan bir yöntemdir. Giderimi gerçekleştirilecek parçacık boyutuna bağlı olarak; ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz olarak 3 tip membran ayırma prosesi mevcuttur.

Ultrafiltrasyon; ağır metallerin, makromoleküllerin ve süspansiyondaki katıların inorganik çözeltilerden ayrılması için geçerli bir yöntemdir. Tanecik boyutlarına bağlı olarak su veya düşük molekül ağırlığına sahip çözücüler gözeneklerden geçerek kirletici olarak düşünülen ve gözeneklerden geçemeyen makromolekül veya ağır metallerden ayrılmış olmaktadır [30].

Nanofiltrasyon ise ultrafiltrasyon ile ters osmoz arasında yer alan bir yöntemdir. Sterik (sieving) etkiler ile birlikte elektriksel etkilerin de hakim olduğu bir yöntemdir. Nanofiltrasyon membranlarındaki anyonlar ile çözelti içerisindeki zıt yüklü iyonlar arasında oluşan elektriksel çekim kuvvetleri ile giderim sağlanmaktadır [31].

Ters osmoz itici güç olarak basınç farkından faydalanan bir yöntemdir. Su membran gözeneklerinden geçebilirken, ağır metal ortamda kalır. Besleme çözeltisi, osmotik basınçtan daha yüksek bir hidrostatik basınca sahip ise katyonik kirleticiler sulardan veya organik çözücülerden kolaylıkla ayrılabilir [32].

.

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı fazdaki moleküllerin, katı yüzeyine bağlanması işlemidir. Yüzeye bağlanan moleküller adsorbat olarak adlandırılırken adsorbatı yüzeyinde tutan maddeler adsorban olarak adlandırılır. Moleküllerin yüzeye bağlanma olayı adsorpsiyondur; adsorpsiyonu zayıf ve tersinir olarak gerçekleşen bileşiklerin, adsorbat yüzeyinden gaz veya sıvı faza geri dönmesi ise desorpsiyondur.



Şekil 3.1: Tek tabakalı adsorpsiyon, çoklu tabakalı adsorpsiyon.

Adsorbat tanecikleri genellikle Şekil 3.1’de görüldüğü gibi gaz veya katı haldeki taneciklerden oluşan ilk tabaka, adsorban ile direkt temas etmektedir. Adsorpsiyon devam ettirildiği koşullarda; ilk tabakadaki tanecikler ile etkileşen diğer taneciklerin de yüzeye tutunması ile farklı sayıda adsorpsiyon tabakaları elde edilebilir. Tek tabaka oluşumunda, tanecikler katı ile direkt temas halindedir ve genellikle fiziksel veya kimyasal bağlarla yüzeye tutunurlar. Bir sonraki tabaka, yüzeye zayıf bağlarla bağlı iken ilk tabaka ile güçlü bir etkileşim içerisinde. Adsorbat, adsorban üzerinde birkaç tabakadan oluşan yapılar oluşturuyorsa çoklu tabaka adsorpsiyonu, tüm adsorbat adsorban ile direkt temas halindeyse tek tabaka adsorpsiyonu gerçekleşmiş demektir [33].

Hidrofilik ucu ile zeolitlerin (adsorban) değişebilen katyonları arasındaki elektrostatik etkileşimler sonucunda yüzeye tutunan tek tabaka halindeki kuartener amonyum tuzlarının hidrofobik uçları temas ettirilen ortam ile etkileşim halindedir. Ortamda kalan adsorplanmamış kuartener amonyum tuzlarının hidrofobik uçlarının ilk tabakaya tutunması ile de çift tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir [9].

Sorpsiyon; bir maddenin, katı ve sıvıların dış yüzeyleri tarafından veya mezopor ve porlu maddelerin iç yüzeyleri tarafından tutunması olayıdır. Tutunan madde ile tutucu yüzey arasındaki bağ türüne göre 3 çeşit sorpsiyon mevcuttur.

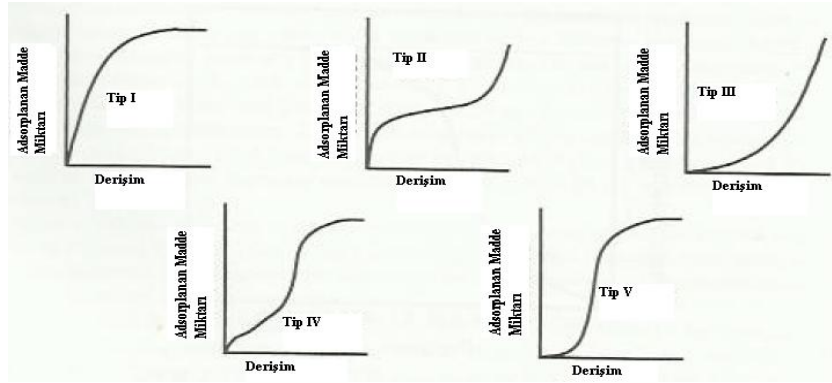
- *Fiziksel Sorpsiyon.* Fiziksel sorpsiyonda elektron değişimi gözlenmez; bunun yerine moleküller arası bir etkileşim söz konusudur. Adsorbat, yüzeye zayıf Van der Waals kuvvetleri ile tutunur ve her tabaka için hemen hemen aynı sorpsiyon enerjileri ile çoklu tabaka sorpsiyonu gerçekleşmektedir. Fiziksel sorpsiyon enerjisi çok düşüktür (2-10 kcal/mol) ve bu nedenle ancak 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda kararlı bir sorpsiyon oluşmaktadır.
- *Kimyasal Sorpsiyon.* Kimyasal sorpsiyon yüzeydeki aktif merkezlerle, çözünen moleküller arasında, elektron değişimi ya da paylaşımı yoluyla kimyasal bağ oluşması prensibine dayanmaktadır. Kimyasal sorpsiyon, fiziksel sorpsiyona göre, yüksek sıcaklıklarda bile, daha güçlü ve daha karardır. Genellikle tek tabaka adsorpsiyonu şeklinde oluşur.
- *Elektrostatik Sorpsiyon (İyon Değişimi).* İyonlar ile adsorbat üzerindeki yüklü fonksiyonel gruplar arasında oluşan elektriksel çekim sonucunda iyon değişimi gerçekleşmektedir. İyon değişimi de elektrostatik sorpsiyon sınıfına dahil edilir [34, 35].

3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon olayı sonucunda yüzeyde meydana gelen reaksiyon mekanizmalarının açıklanabilmesi için, her bir adsorbatın ne kadarının hangi hızla adsorplandığının bilinmesi gerekmektedir.

Adsorpsiyon izotermi; adsorpsiyon sonucunda çözeltideki denge koşullarının yardımıyla adsorban karakterizasyonu yapabilmeye ve endüstriyel adsorpsiyon prosesleri tasarlayabilmeye yardımcı olduğu için büyük önem taşımaktadır.

Deneyssel yollarla belirlenen adsorpsiyon izotermi, IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre 6 gruba ayrılmaktadır. Şekil 3.2'de belirtilen söz konusu 6 izotermden farklı izoterm bulunsada en yaygın kullanılanlar burada verilmiştir.



Şekil 3.2: Yaygın halde kullanılan adsorpsiyon izotermi [36].

Tip 1, Langmuir eşitliği tarafından tanımlanmaktadır. Bu izoterm, mikroporlardan oluşan adsorbanlar üzerine tek tabaka adsorpsiyonunu göstermektedir. Tip 2 izotermi, mezoporlardan oluşan adsorbanların kullanıldığı; düşük derişimlerde tek tabakalı, yüksek derişimlerde ise çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği durumları açıklamak için kullanılmaktadır. Genellikle B.E.T. eşitliği ile tanımlanmaktadır. Tip 3 izotermi ise adsorbat-adsorban etkileşiminin, adsorbat-adsorbat etkileşimine göre zayıf kaldığı durumları tanımlamak için kullanılmaktadır. Tip 4 izotermi, belirli mezopor adsorbanlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde, adsorpsiyon ve desorpsiyon arasında zamanlamaya bağlı etkileşimler görüldüğü durumlarda ve porlarda yoğunlaşma gerçekleştiği durumlarda uygulanmaktadır. 5. Tip izoterm, 4. Tip izotermi bir türevidir, faz değişiminin gerçekleştiği koşullar için geçerlidir [36]. Bu izotermi en çok faydalanılan 3 tanesi aşağıda açıklanmıştır.

3.1.1 Langmuir izotermi

Langmuir eşitliğine göre; adsorpsiyon ve desorpsiyon elementer proseslerdir. r_{ad} (adsorpsiyon hızı) ve r_d (desorpsiyon hızı) aşağıdaki gibidir:

$$r_{ad} = k_{ad}[A][S]$$

$$r_d = k_d[A \cdot S]$$

Yukarıdaki hız ifadelerinde; A adsorplanan maddenin derişimini, S adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin miktarını göstermektedir. k_{ad} ve k_d ise adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleridir.

Denge durumunda adsorpsiyon hızı, desorpsiyon hızına eşitlenmektedir.

$$k_{ad}[A][S] = k_d[A \cdot S] \quad (3.1)$$

Yukarıda elde edilen ifade düzenlenirse;

$$\frac{k_{ad}}{k_d} = K_{denge} = \frac{[A \cdot S]}{[A][S]} \quad (3.2)$$

Ortamda tek adsorbat bulunduğu durumda; denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı bulunmak istenirse öncelikle toplam aktif merkezler ile adsorbatın bağlandığı aktif merkezler arasındaki ilişkiyi verecek bir ifadeye ihtiyaç vardır. Bu ifadeyi elde edebilmek için de aşağıdaki kabuller yapılmaktadır:

1. Adsorplanan madde hareketsiz durumdadır.
2. Bütün aktif merkezler eşdeğerdir.
3. Her aktif merkez en fazla bir adsorbat molekülü tutabilir.
4. Bir adsorbat molekülünün tutunduğu aktif merkeze komşu bir aktif merkez ile etkileşimi yoktur.

Aktif merkezler için bir denge ifadesi yazılacak olursa;

$$[S] = [S_0] - [A \cdot S] \quad (3.3)$$

S_0 , adsorbanın birim alanı başına sahip olduğu aktif merkez sayısıdır. S denge anında adsorbat ile etkileşime geçmemiş aktif merkez sayısıdır (birim alanda).

3.2 numaralı eşitlikten S ifadesi çekilerek 3.3 numaralı eşitlikte yerine konursa;

$$\frac{[A \cdot S]}{[A]K_{denge}} + [A \cdot S] = [S_0] \quad (3.4)$$

Molekülün adsorplandığı merkezlerin, toplam aktif merkezlere oranı θ (fraksiyon) ile ifade edilecek olursa;

$$\theta = \frac{[A \cdot S]}{[S_0]} \quad (3.5)$$

3.4 numaralı eşitlikten S_0 çekilerek; 3.5 numaralı eşitlikte yerine konulacak olursa; 3.6 numaralı ifade elde edilir:

$$\theta = \frac{K_{denge}[A]}{1 + K_{denge}[A]} \quad (3.6)$$

Yukarıda elde edilen yüzeyin kaplanan miktarının fraksiyonu, birim adsorban kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı ile doğru orantılı olacağından 3.7 numaralı denklem elde edilebilir:

$$q = k * \theta = \frac{k * K_{denge} [A]}{1 + K_{denge} [A]} \quad (3.7)$$

q 1 g adsorban başına adsorplanan madde miktarını (mg) vermektedir. $K_L = k * K_{denge}$, $K_{denge} = a_L$, $[A] = C_e$ ile ifade edilecek olursa Langmuir İzotermi'ni ifade eden eşitlik elde edilir:

$$q = \frac{K_L * C_e}{1 + a_L * C_e} \quad (3.8)$$

K_L ; adsorbatın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabiti (L/g)

a_L ; adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/mg)

3.8 numaralı denklemdeki sabitlerin bulunabilmesi için eşitliğin doğrusallaştırılması gerekmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} * C_e \quad (3.9)$$

C_e/q_e değerlerinin, C_e değerlerine bağlı olarak gösterdiği değişiminin grafiğe

aktarılması ile elde edilecek olan doğrunun eğimi a_L/K_L değerini verirken; kayımı ise $1/K_L$ değerini vermektedir. K_L denge sabitini, a_L/K_L ise teorik olarak doygunluk kapasitesini ifade etmektedir. Adsorpsiyonun tek tabakalı heterojen adsorpsiyon sistemlerinde de geçerliliğini belirleyemebilmek için R_L ile ifade edilen dağılma sabitine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sabit 0 ile 1 arasında ise belirlenen adsorpsiyon mekanizmasının söz konusu durum için elverişli olduğu sonucuna varılmaktadır [33, 35].

$$R_L = \frac{1}{1 + a_L * C_0} \quad (3.10)$$

a_L ; Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 ; maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

R_L sabitinin değerlerine göre izoterm hakkında bazı yorumlar yapılabilmektedir:

$R_L > 1$ ise istenmeyen adsorpsiyon

$R_L = 1$ ise lineer adsorpsiyon

$0 < R_L < 1$ ise istenilen adsorpsiyon

$R_L = 0$ ise tersinmez adsorpsiyon

3.1.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, birden fazla adsorpsiyon verisini içerisinde barındıran bir ampirik eşitliktir. Bu izoterm, başlangıçta adsorplanan madde miktarının gittikçe artacağını; bir süre sonra ise yüzeydeki aktif merkezlerin adsorbatlar tarafından bloke edilmesi sonucunda; adsorplanma hızının azalacağı temeline dayanmaktadır [4, 35]. Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$q_s = K_f C_s^{1/n} \quad (3.11)$$

K_f ; adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti,

n ; adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden Freundlich sabiti,

C_s ; adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde miktarı (mg/L),

Freundlich sabitleri; adsorban, adsorbat ve işlem sıcaklığının birer fonksiyonudur. Freundlich izotermi sabitlerini belirleyebilmek için 3.11 numaralı eşitliğin doğal logaritması alınarak $\log C_s$ terimine karşılık $\log q_s$ terimleri grafiğe aktarılmalıdır.

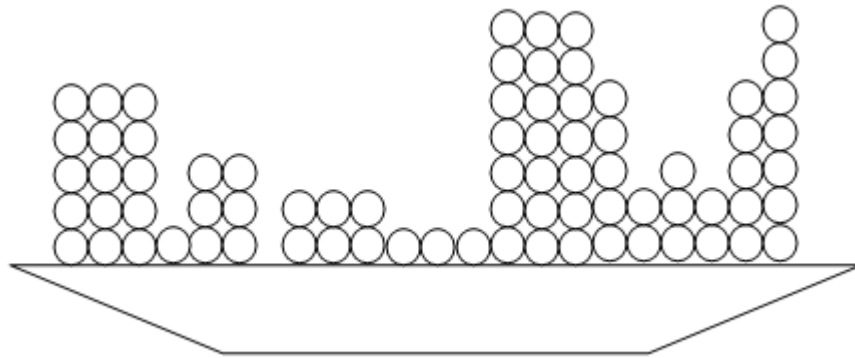
$$\log q_s = \log K_f + \frac{1}{n} C_s \quad (3.12)$$

Çizilen doğrunun; eğimi $\frac{1}{n}$ değerini verirken; kayımı ise $\log K_f$ değerini vermektedir. C_s ve $\frac{1}{n}$ sabit olduğu durumda; yüksek K_f değeri adsorplanan madde miktarının fazlalığını göstermektedir. Sabit K_f ve C_s değerinde ise $\frac{1}{n}$ değerinin düşük olması adsorpsiyon bağlarının güçlü olduğunun bir göstergesidir [4].

3.1.3 B.E.T. izotermi

Çok tabakalı adsorpsiyonun, tek tabakalı adsorpsiyondan temel olarak ayrıldığı nokta; tek tabakalı adsorpsiyonda adsorbat/yüzey etkileşimi adsorpsiyonu

yönlendirirken çok tabakalı adsorpsiyondan adsorbat/adsorbat etkileşimleri önem kazanmaktadır. Çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlayan eşitlik ilk kez Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Bir açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış hali olan bu izotermin uygulanması; yüzeyi farklı bölgelere ayırma ile başlamaktadır. Adsorban yüzeyinin; boş merkezler, tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleşen merkezler, çift tabakalı adsorpsiyon gerçekleşen merkezler, çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşen merkezler olmak üzere farklı bölgelere ayrıldığı kabul edilir. Şekil 3.3'te sembolik olarak gösterildiği üzere farklı katmanlara sahip bu bölgeler rast gele dağılım göstermektedirler [33].



Şekil 3.3: Tek, çift ve çok tabakalı katmanların adsorban üzerinde rastgele dağılımı.

Söz konusu izotermin kullanımı için yapılacak olan temel kabul, adsorpsiyon ısısının adsorplanan maddenin kondenzasyon ısısına eşit olduğudur [35].

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{b * C_e}{(C_s - C_e) * [1 + (b - 1) * C_e / C_s]} \quad (3.13)$$

q_m ; birim kütle adsorban başına adsorplanan maksimum madde miktarı,
 b ; sabit,

C_e ; adsorpsiyon sonucunda adsorbatın çözeltideki konsantrasyonu (mg/L),

C_s ; adsorbatın çözeltideki doygunluk konsantrasyonu (mg/L),

3.13 numaralı eşitlik doğrusallaştırılsa;

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) * q_e} = \frac{1}{b * q_m} + \frac{b - 1}{b * q_m} * \frac{C_e}{C_s} \quad (3.14)$$

Yukarıdaki eşitlikte; $\frac{C_e}{(C_s - C_e) * q_e}$ değerlerine karşılık, $\frac{C_e}{C_s}$ değerleri grafiğe dökülürse; eğim ve kayımdan gerekli sabitler elde edilir.

Yukarıda bahsi geçen sıklıkla kullanılan izotermeler dışında; sorpsiyon ısısındaki düşüşün doğrusal davranım gösterdiği sistemlerde; Temkin, sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yapısına bağlı olduğu sistemlerde; Dubinin-Radushlevich, adsorban yüzeyinin heterojen olduğu sistemlerde; Toth, adsorbat molekülünün birden fazla adsorpsiyon merkezini kapladığı durumda; Sips izotermi kullanılmaktadır [35].

3.2 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorbatın Özellikleri Adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden biridir. Adsorbatın hidrofilik ya da hidrofobik karakterde olması çözücü ortamına göre adsorpsiyon üzerinde farklı etkiler oluşturmaktadır. Adsorbatın iyonizasyonu, polaritesi ve molekül büyüklüğü de adsorpsiyon üzerinde büyük etkiye sahiptir. *Adsorbanın Özellikleri* Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Gözenek boyutu, adsorbatın geçişine uygun olan adsorpsiyon işlemlerinde yüksek gözeneklilik miktarı tercih edilir. Bu durumda adsorpsiyon hızının gözenek difüzyonu ile sınırlandırılıp sınırlandırılmadığı göz önünde bulundurulmalıdır.

pH Ortam pH'ı iyonik adsorbatın çözeltide hangi formda bulunacağına etki ettiğinden dolayı önem taşımaktadır. Adsorban çeşidi değiştikçe bir iyonun maksimum adsorpsiyonunun gerçekleştiği pH değeri de değişmektedir.

Sıcaklık Adsorpsiyonun endotermik ve ekzotermik oluşuna göre sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi değişmektedir.

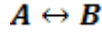
Yarışan İyonların Varlığı Çok bileşenli ortamlarda, iyonların saf halde bulunduğu ortamlara göre gerçekleşen adsorpsiyon miktarında azalma gözlemlenmektedir [33, 35].

3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Bir molekülün yüzeye tutunmasının mekanizmasını incelemek o molekülün yüzeye çarptığı andan itibaren incelenmesini gerektirmektedir. Adsorpsiyon kinetiğini açıklayan modeller, adsorbatın tutunma hızını çeşitli korelasyonlar ile açıklama yoluna gitmektedir. Adsorbatın adsorplanma hızının belirlenmesi adsorpsiyon etkinliği hakkında bilgi veren en önemli adımlardan biridir [37].

3.3.1 I. dereceden tersinir reaksiyon modeli

Kromun modifiye klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu; birinci dereceden, tersinir bir reaksiyon olarak düşünülecek olursa;



Eğer yukarıdaki model kromun modifiye zeolit üzerine adsorpsiyonunu doğrulayacak nitelikte ise reaksiyon hızı ifadesi aşağıdaki gibi olacaktır:

$$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (3.15)$$

C_A ; metalin çözeltideki derişimi (mg/L)

C_B ; metalin adsorban üzerindeki derişimi (mg/L)

Denge durumunda adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olacaktır. Denge sabitinin ifadesi yazılacak olursa;

$$K_s = \frac{C_{BE}}{C_{AE}} = \frac{C_{B0} - C_{A0} - X_s}{C_{A0} - C_{A0}X_s} = \frac{K_1}{K_2} \quad (3.16)$$

C_{AE} ; metalin denge çözeltisindeki derişimi (mg/L)

C_{BE} ; metalin denge anında adsorban üzerindeki derişimi (mg/L)

Denge koşullarını 3.17 numaralı denkleme uyarlarsak;

$$\ln(1 - U_t) = -(k_1 + k_2)t \quad (3.17)$$

$$U_t = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} - C_{As}} \quad (3.18)$$

U_t ; denge durumunun fraksiyonunun değışimi

Farklı sıcaklıklarda çizilen doğruların regresyon katsayılarına bakılarak söz konusu modelin adsorpsiyon için gerçeli olup olmadığı belirlenir [37, 38].

3.3.2 Yalancı (Psödo) I. derece adsorpsiyon modeli

Sorpsiyon kinetiğı bu model ile ifade edildiğinde aşağıdaki eşitlikten faydalanılabilir;

$$\frac{dq}{dt} = k'_1(q_s - q) \quad (3.19)$$

q_s ; birim küttele adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),
 q ; herhangi bir anda birim küttele adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),
 k'_1 ; adsorpsiyon sabiti,

3.19 numaralı eşitlik, $t=0$ ve $t>0$ sınır koşulları için integre edildiğinde zamana lineer olarak bağlı olan bir kapasite denklemi elde edilir:

$$\log(q_s - q) = \log q_s - \frac{k'_1 t}{2.303} \quad (3.20)$$

t değerlerine karşılık $\log(q_s - q)$ değerleri grafiğe geçirilirse eğimden adsorpsiyon sabitine ulaşılır. Regresyon katsayısına bakılarak da modelin geçerliliği tespit edilir [37].

3.3.3 Yalancı (Psödo) II. derece adsorpsiyon modeli

Bu model için geçerli olan diferansiyel denklem,

$$\frac{dq}{dt} = k'_2(q_s - q)^2 \quad (3.21)$$

şeklindedir.

3.21 numaralı eşitlik, $t=0$ ve $t>0$ sınır koşulları için integre edildiğinde zamana lineer olarak bağlı olan model eşitliği belirlenir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k'_2 q_s^2} + \frac{1}{q_s} \quad (3.22)$$

$$h = k'_2 q_s^2 \quad (3.23)$$

h ; başlangıç adsorpsiyon hızı ($mg/g.min$)

Regresyon katsayısına bakılarak da modelin geçerliliği tespit edilir [37].

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyondaki artış veya azalış Gibbs serbest enerjisindeki değişime bağlı olarak meydana gelir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

Farklı sıcaklıklardaki K_c denge sabitleri, 1. Derece reaksiyon kinetiğindeki gibi hesaplanır. ΔG^0 ifadesinin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu gösterir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R * T}$$

Bu eşitlikte R gaz sabitidir ve 8.314 J/mol.K 'e eşittir. 1/T değerlerine karşılık $\ln K_c$ değerlerinin grafiğe dökülmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kayımından ise ΔS^0 değerlerine ulaşılır.

ΔH^0 'ın pozitif değerde olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir ki böyle bir durumda adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşemez. Adsorpsiyonun uygulanabilirliği, ΔG^0 ve ΔH^0 değerlerinin negatif olmasına bağlıdır [35, 37].

3.5 Adsorbanlar

Aktif karbon, zeolitler, silika jel ve aktif alumina ticari anlamda en çok tercih edilen adsorbanlardır. Aktif karbon, hidrofobik karakterdedir ve çok geniş kullanım alanına sahiptir. Silika jel ve aktif alumina genel olarak desikant olarak kullanılırken modifiye edilmiş formları özel arıtma proseslerinde kullanılabilir. Zeolitler, farklı yüzey kimyaları ve kristal yapıları sayesinde adsorpsiyon proseslerinde sıklıkla kullanılırlar. Belirli boyutlardaki ticari zeolitlerin, adsorpsiyon proseslerinin yanı sıra iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanımı da söz konusudur.

Yukarıdaki adsorbanların yanında; asit ile ön işlemden geçirilmiş killeri, yenilebilir yağların veya madeni yağların arıtılmasında adsorban olarak kullanılabilir. Son yıllarda, atık sulardan organik atıkların giderimi için aktif karbonlardan daha etkili bir adsorban olan polimerik reçineler de önem kazanmıştır.

Bir ayırma prosesi için uygun adsorban seçimi zaman zaman zorlayıcı olabilmektedir. Adsorban tipini belirlemede göz önünde bulundurulacak en etkili bilimsel faktör denge derişimidir. Difüzyon hızı genellikle ikinci plandadır [39].

Adsorban seçiminde, adsorpsiyon izotermi temel alınarak aşağıdaki faktörler belirlenmelidir:

- * Adsorban kapasitesi
- * Kolay uygulanabilir rejenerasyon yöntemleri
- * Ürün saflığı
- * Düşük maliyet
- * Yüksek miktarlarda bulunabilirlik

Aşağıda en sık kullanılan adsorbanlar ve bu adsorbanların fonksiyonel özellikleri ile bazı uygulamaları açıklanmıştır.

3.5.1 Aktif karbon

Aktif karbon, şekil ve boyutuna bağlı olarak; toz, granül ve fiber gibi formlarda bulunabilmektedir. Farklı ham maddelerin kullanımıyla üretilen aktif karbon örnekleri, kimyasal aktiflik ve fizikokimyasal özellikler bakımından birtakım farklılıklar göstermektedir. Düşük maliyetli birçok adsorban kullanımı çok yaygın olmasına rağmen; aktif karbon, özellikle atık sulardan ağır metal giderimi konularında çoğunlukla tercih edilen bir adsorbandır. Cıva, kurşun, krom, kadmiyum, nikel, çinko, bakır, kobalt ve lityum gideriminde aktif karbonun kullanıldığı örnekler mevcuttur. Cıva üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada ise; cıvanın neredeyse tamamına yakınının adsorplandığı tespit edilmiştir [1, 40, 41].

Son yıllarda aktif karbonun Cr(VI) gideriminde kullanımı için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Fiziksel aktivasyon ile gerçekleştirilen ön işlemden geçirilmiş aktif karbon örneklerinin diğer adsorbanlarla karşılaştırıldığında; asidik ortamlarda, yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağladığını gözlemlemiştir [42, 43].

Aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında; uygun adsorban miktarı, uygun modifikasyonlar ve uygun ortam koşullarının (pH, sıcaklık, başlangıç derişimi v.b.) bulunması ile yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılabilir.

3.5.2 Kitosan

Kitosan; moleküler yapı olarak selüloza benzer özellik gösteren kitinden elde edilen adsorbanlardır. Kitosan üretiminde kullanılan kitin, selülozdan sonra en yaygın olarak bulunan doğal biyopolimerdir. Köpek balığı iskeletinde ve kabuklu deniz

hayvanlarında yüksek miktarda bulunması, kitinin; kullanım alanının yaygınlaşmasını özellikle de ağır metal gideriminde tercih edilen kitosan üretiminde kullanımına olanak sağlamaktadır [44].

Son yıllarda çevresel uygulamalarda kitosan kullanımı giderek hız kazanmaktadır. Bakır giderimi üzerine, pH 5-6 aralığında gerçekleştirilen giderimi üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada; tanecik boyutlarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Tanecik boyutunun düşürülmesiyle aktif adsorpsiyonun gerçekleştiği alanda artış sağlanmış ve daha yüksek giderim kapasitesine ulaşıldığı görülmüştür [1, 45, 46]. Bakır giderimi yanında Cr(VI) gideriminde kitosan kullanılabilmekte ve yapısındaki çapraz bağların oranına göre farklı giderim kapasitelerine elde edilmektedir [47, 48].

Kitosan ile yapılan tüm diğer çalışmalar göstermiştir ki kitosan ağır metal gideriminde etkili ve güvenilir bir adsorbandır. Kitosan; yapısında yer alan yüksek miktarlardaki hidroksil grupları ile sahip olduğu hidrofob yapısı, bünyesinde çok miktarda barındırdığı yüksek aktifliğe sahip primer amino grupları ve içerdiği esnek polimer zincirleri ile metal iyonları için uygun bir adsorban halini almaktadır [1].

3.5.3 Killer

Killer temel olarak 3 ana türde incelenmektedirler: smektitler (montmorillonit gibi), kaolinit ve mikalar. Killer arasında en yüksek kation değiştirme kapasitesine sahip montmorillonit, maliyet yönünden aktif karbon ile karşılaştırılacak olursa 20 kat daha ucuz olduğu görülmektedir [49].

Khan ve ç.a. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, adsorban olarak bentonit kullanılmış ve 20-40°C arasındaki farklı sıcaklıklarda Cr(VI) giderim kapasitesi belirlenmiştir.

3.5.4 Turba

Turba, ana bileşen olarak lignin ve selüloz içeren kompleks yapıdaki katı maddelerdir. Geniş yüzey alanına (200 m²/g) ve yüksek poroziteye sahip, kolay bulunabilir doğal maddelerdir. Sharma ve Forster tarafından turba ile yapılan bir atık sulardan Cr(VI) giderim çalışmasında (pH 1.5-3.0), 132 mg Cr(VI)/ g turba gibi yüksek bir giderim kapasitesine ulaşılmıştır [50].

3.5.5 Uçucu küller

Uçucu küller termik santrallerin çalışmaları sonucunda oluşan ve metal adsorpsiyonundan sonra kolaylıkla katılaşma özelliği gösteren maddelerdir. Özellikle atık sulardan ağır metal gideriminde yüksek kapasitelere ulaşılabilirdiğinden dolayı tercih edilmektedirler. Uçucu küllerin killerle homojen karışımının kullanıldığı bir Cr(VI) giderimi çalışmasında, düşük pH değerlerinde 2.92 mg Cr(VI)/ g adsorban kapasitesine ulaşılmıştır [51].

3.5.6 Zeolitler

Özellikle çevresel uygulamalarda kullanılan zeolitler de yukarıdaki adsorban türlerine ek olarak en sık kullanılan adsorbanlardandır. Moleküler elek özelliği gösteren zeolitler; sodyum, potasyum, kalsiyum veya magnezyum içeren sulu aluminasilikat mineralleridir [7]. Zeolitlerle ilgili ayrıntılı bilgi 4. Bölüm'de verilecektir.

3.6 Adsorpsiyon Prosesinin Çevresel Uygulamaları

Adsorpsiyon, iyon değişimi ve katalizleme işlemleri birbirinden farklı işlemler olsa da hepsinde geçerli olan temel kurallar mevcuttur.

Sıvıdan katıya doğru gerçekleşen kütle aktarımı iyon değişimi; temelde difüzyon prosesi olduğu için adsorpsiyon ile birbirine çok yakın özellikler göstermektedir. İyon değişimi adsorpsiyonda olduğu gibi bir tutunma (sorption) işlemidir. Fakat aralarındaki en önemli fark; adsorpsiyonda nötr maddelerin tutunması gözlemlenebilirken iyon değişiminde sadece iyonların tutunması söz konusudur [52]. Adsorpsiyon prosesleri atık suların arıtımı, baca gazlarının temizlenmesi gibi birçok uygulamada karşımıza çıkmaktadır. Aktif karbon, silika jel ve alumina birim ağırlıkta geniş yüzey alanlarına sahip olmaları dolayısıyla endüstriyel uygulamalarda en çok tercih edilen adsorbanlardandır. Aktif karbon; fındık kabuğu odun v.b. elde edilirken silika jel hidratlanmış silisyum dioksitten üretilmektedir. Alumina madenlerden işlenebilir veya alüminyumoksit ve hidroksitin çöktürülmesi ile elde edilebilir.

Atık su arıtımında, özellikle ağır metal gideriminde tercih edilen adsorbanların düşük maliyetli olması adsorpsiyon işleminin önemini arttırmaktadır. Bu hususta en çok

tercih edilen düşük maliyetli adsorbanlar; kitosan, turba oluşumu sağlayan yosunlar, uçucu kül ve zeolitlerdir.

Çizelge 3.1’de atık su arıtımında kullanılan adsorbanların avantaj, dezavantajları ve uygulama alanları verilmektedir.

Çizelge 3.1: Adsorbanların çevresel uygulamalarındaki avantaj ve dezavantajlar [52].

<i>Adsorban</i>	<i>Avantajları</i>	<i>Dezavantajları</i>	<i>Uygulamalar</i>
Aktif Karbon	En ucuz hidrofobik adsorban	Regenerasyonu kolaylıkla uygulanamıyor	Sulu çözeltilerden veya gaz ortamlardan organik madde giderimi
Silika Jel	Diğer adsorbanlardan daha yüksek kapasite	Su türevi maddelerin gazlardan gideriminde etkili değil	Gaz çıkışlarının kurutulması, hidrokarbon giderimi
Zeolitler	Ayrırma üzerinde hem polarlığın hem de geometrinin etkisi var	Birçok diğer adsorbandan daha düşük kapasite	Dehidrasyon, hava temizlenmesi
Silikalit	Aktif karbondan daha kolay yakılabilir	Aktif karbondan daha pahalı	Gazlardan organik madde giderimi
Polimer Adsorbanlar	Aktif karbon ile karşılaştırıldığında tortu (kirlenme) oluşumu gözlemlenmez	Aktif karbondan daha pahalı	Gazlardan organik madde giderimi
Biyosorbentler	Rejenerasyon gerekmez	Diğer adsorbanlardan daha düşük bir etkin kapasite	Gazlardan organik madde giderimi

4. ZEOLİTLER

Zeolit mineralleri; alkali ve toprak alkali katyonların, kristal yapıya sahip sulu aluminasilikat mineralleridir. Bu mineraller, yapıya zayıf bağlarla bağlı katyonlara sahiptir ve yapıda büyük bir değişikliğe sebep olmadan bu katyonların sulu çözeltideki diğer iyonik yapılarla yer değişimi gerçekleşebilmektedir [53]. İyon değiştirme, adsorpsiyon ve moleküler elek gibi özelliklerinin yanında zeolitlerin, geniş bir coğrafyaya yayılmış olan rezervi de son yıllarda bu minerallere olan ilgiyi artırmaktadır.

Zeolitler; $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$ tetrahedral yapısının oksijen atomlarını bitişik tetrahedral yapı ile paylaşması sonucunda ortaya çıkan 3 boyutlu iskelet yapılardır. Al^{+3} katyonlarının Si^{+4} ile yer değiştirmesi sonucunda pozitif yük azalmakta ve iskelet yapı anyonik bir hal almaktadır. Bu anyonik yapıyı dengeleyecek zayıf bağlı katyonlar zeolitik kafeslerde ve yüzeyde yer almaktadır.

Zeolitlerin yapısındaki değişebilen katyonlar, anyonik yapıya zayıf bağlarla bağlıdır ve diğer bir katyonun derişik çözeltisi ile zeolitin temas ettirilmesi sonucunda bu katyonların yer değiştirmesi söz konusudur. İyon değişimi mekanizması; kanalların yerleşimine ve boyutuna, iyonun büyüklük ve şekline, anyonik yapının yük yoğunluğuna, iyonik yüke ve temas ettirilen çözeltinin derişim ve iyonik kuvvetine bağlıdır [54].

Zeolitlerde difüzyon mekanizması, kanal sayısına ve bu kanalların dağılımına bağlıdır. Diğer bütün faktörlerin değişmediği var sayıldığında; 3 boyutlu kanal sistemine sahip zeolitlerde katyonların difüzyonu iki veya tek boyutlu kanal sistemine sahip zeolitlere göre daha hızlıdır.

Birçok zeolit, kristal yapıda farklılık gösteren farklı yüzey gruplarına sahiptir. Bu tip yüzeylerde farklı seçicilik ve iyon değişimi özelliği gösteren değişebilir katyonlar mevcuttur. İskelet yapının anyon yükü katyonun yapısına bağlı olarak kısmen veya tamamen nötrale olabilir. Ek olarak yapılan iyon değiştirme işlemlerinde yapıya giren her iyon ayrılan her iyonun yerini alamayabilmektedir. Tüm bu sebeplerden

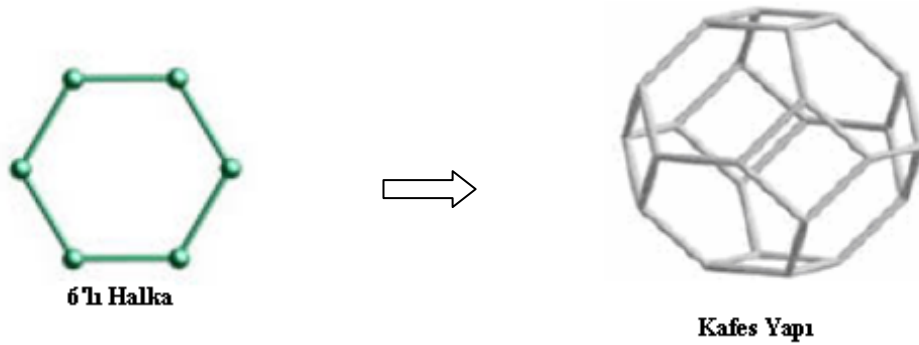
dolayı zeolitler, kısmen nötrleşemeyen bölgelerin varlığı sebebiyle, hesaplanan katyon değiştirme mekanizmasından daha düşük değerlerde katyon değiştirme kapasitesine sahiptir.

Zeolitin yapısındaki yüklerin dengesiz dağılımı, seçicilik ve aktivite katsayılarında farklılıklara neden olmaktadır. Bu durum da çok bileşenli iyon değişimi mekanizmasını tahmin etmekte zorluklar yaşanmasına yol açmaktadır [55].

4.1. Zeolitlerin Kristal Yapısı

Zeolitleri oluşturan kristal yapının birincil yapı birimi (PBU: Primary Building Unit) TO_4 (T: Silisyum veya Alüminyum, O: Oksijen) tetrahedraldir. Tetrahedral yapının merkezinde, köşelerdeki 4 oksijen atomu ile bağ yapmış silika veya alumina atomu yer almaktadır. Her bir oksijen iki farklı tetrahedral yapı tarafından kullanılmakta ve böylece sürekli bir yapı elde edilmektedir [56, 57].

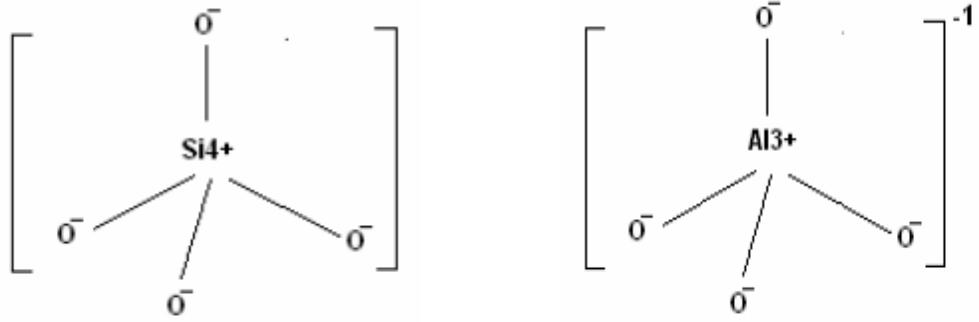
Söz konusu birincil yapı birimleri bir araya gelerek farklı sayılarda TO_4 içeren ikincil yapı birimlerini ve polihedral yapıları oluşturmaktadır. Oluşan ikincil yapı birimlerinden en basiti halka yapısında olanlardır. İçerdikleri tetrahedral sayısına bağlı olarak isimlendirilen bu halka yapılarının tetrahedral sayıları, 6, 8, 10, 12 olabilmektedir. Şekil b’de 6 tetrahedralden oluşan bir halka yapısı görülmektedir. [58].



Şekil 4.1: Zeolitlerin kristal yapısını oluşturan birimler.

İkincil yapı birimlerinin de kompleks oluşturarak bir araya gelmesi ile polihedral yapıların oluşumu gözlenmekte ve sonrasında hali hazırdaki ikincil yapı birimleri ve oluşan polihedrallerin bir araya gelmeye devam etmesi sonucu farklı çap ve boyutlara sahip kafesler meydana gelmektedir [57]. Şekil 4.1’de kafes 6 ve 4 halkalı yapılardan oluşan kafes yapının bir gösterimi mevcuttur.

Polihedrallerin ve ikincil yapı birimlerinin bir araya gelmesiyle oluşan zeolitik kafes ve kanalların içerisinde ve zeolitin yüzeyinde, yük dengeleyici alkali ve toprak alkali elementler yer almaktadır [59]. Temel elektron dağılımı ve yük dengesizliğinin sebebi açıklanacak olursa; +4 değerlikli silika atomlarının oksijen atomu ile yaptığı bağlar sonucunda elde edilen tetrahedral yapı yüksüzdür. Merkezinde Al^{+3} bulunan tetrahedral yapılar ile merkezinde silika bulunan tetrahedral yapıların aynı oksijen atomunu paylaşarak bir araya gelmeleri durumunda ise bir negatif yük fazlalığı oluşmaktadır [58]. Oluşan bu yapının yük dengesi, iskelet yapının içerisindeki kanallarda bulunan alkali ve toprak alkali metaller ile bunlara bağlı su molekülleri tarafından sağlanmaktadır. Şekil 4.2’de merkezlerinde Al ve Si bulunduran tetrahedral yapıların molekül oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 4.2: Al ve Si atomlarından oluşan tetrahedral yapının moleküler gösterimi.

4.1.1 Kristal yapıdaki kanallar

Tetrahedrallerin bir araya gelmesinden oluşan zeolitin kristal yapısındaki bu boşlukların (kanalların) boyutları halkadaki tetrahedral miktarına bağlıdır. 4,5 ve 6 adet tetrahedral içeren halkaların boyutları küçüktür ve kanallar içerisine yalnızca küçük moleküllerin geçişine izin verirler. Tetrahedral sayısı arttıkça kanal boyutları da artacak ve daha büyük çaptaki moleküllerin zeolitik kanallar içerisine geçişine izin verilmeye başlanacaktır. Zeolitler moleküler elek özelliklerini bu yapıları sayesinde kazanmaktadırlar [59]. Örneğin, Na-klinoptilolit ile çeşitli alkil-amonyum kasyonları temas ettirildiğinde çözeltideki amonyum kasyonları ile Na arasında bir değişim gerçekleşmektedir. Söz konusu alkil amonyum çeşitlerinden; NH_4^+ , $CH_3NH_3^+$, $C_2H_5NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$ ve $n - C_3H_7NH_3^+$ Na ile tamamen yer değiştirmektedir. Bu kasyonlar 10 tetrahedralli halka yapılardan oluşan kanallardan geçebilirken 8 tetrahedrale sahip halkaların bulunduğu kanallardan

geçememektedirler. $(CH_3)_3NH^+$ ve $n - C_4H_9NH_3^+$ zeolitın yük dengesini sağlayan Na ile 10 tetrahedrallı yapılarda kısmen yer değiştirebilmektedir. $(CH_3)_4NH_3^+$ ve tert- $C_4H_9NH_3^+$ ile zeolitik kanallardaki Na arasında ise hiçbir değişim gözlenmemesi 10 tetrahedrallı halkaları bünyesinde barındıran klinoptilolitın moleküler elek özelliği taşıdığına bir örnek teşkil etmektedir [60].

4.2 Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin büyük bir kısmı alumina içeriklerinden ileri gelmektedir. Bu bilgi genellikle Si/Al oranı şeklinde verilmektedir. Si/Al oranı 4'ten düşük olan zeolitler düşük silika içerikli zeolitler olarak adlandırılırken; bu oran 20-200 arasında ise yüksek silika içerikli zeolitler olarak adlandırılmaktadırlar [57].

Sentetik zeolitler genellikle renksiz ve toz haldedir. Zeolitlerin değişebilen katyonları geçiş metalleri ile yer değiştirdiklerinde veya safsızlıklar olarak geçiş metalleri içerdiklerinde renk değişimi gözlemlenmektedir. Zeolitler ısıtıldıklarında kanallarda yer alan su moleküllerini kaybederler. 400-500°C'lerde yapılan kalsinasyonlarda sularını tamamen kaybettikleri gözlemlenmektedir [7, 57].

Zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri (KDK) Si/Al oranına yüksek derecede bağlıdır. Si/Al oranı değişebilen katyonların miktarını etkilemektedir. Yani katyonların miktarı anyonik yapının yoğunluğunun bir fonksiyonudur ve zeolit yapısındaki Al^{+3} içeren tetrahedrallerin sayısı arttıkça elektriksel nötraliyenin devamlı sağlanabilmesi için daha çok katyona ihtiyaç vardır. Bu durumda gözlenen zeolitik kanallardaki değişebilen katyon sayısındaki artış, KDK denilen ve zeolitlerin adsorpsiyon veya iyon değişimi olaylarındaki etkinliğini gösteren değerin artışı demektir. Zamzow ve ç.a. tarafından yapılan bir çalışmada, doğal zeolitler üzerine ağır metal adsorpsiyon kapasitesinin Si/Al oranıyla dolayısıyla da KDK ile lineer olarak arttığı görülmüştür [61].

Zeolitler kuvvetli asitler ile temas ettirildiklerinde, kristal yapıda oluşacak deformasyonlardan dolayı Al^{+3} 'lerin iskelet yapıdan ayrılması gibi bir durum söz konusudur. Bu durumda Si/Al oranında artış gerçekleşmekte ve asidik ortamlarda daha kararlı bir yapıya sahip yüksek silika içerikli zeolitler elde edilmektedir [57].

4.3 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler, doğal ve sentetik zeolitler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Doğal zeolit oluşumlarının gözlemlendiği bölgelerdeki toprağın; pH değeri, iyon miktarı ve sıcaklığı gibi faktörler, kimyasal ve fiziksel açıdan farklı özelliklere sahip doğal zeolitlerin ortaya çıkmasına neden olurlar. Doğal zeolitlerin bir çeşidi olan ve bu çalışmada da kullanılacak olan klinoptilolit, alkali iyon miktarlarının ve pH değerinin yüksek olduğu ortamlarda kristalize olduğu düşünülmektedir [57].

4.3.1 Klinoptilolit

Höylandit minerali ile fiziksel, kimyasal ve termal özellikler bakımından çok benzerlik gösteren klinoptilolit ülkemizde İç Batı Anadolu yöresindeki tortul kayalarda bulunmaktadır. Bu çalışmada Bigadiç yöresinden çıkarılan klinoptilolit minerali kullanılacaktır. Höylandit ve klinoptilolit yapılarındaki Si/Al oranında farklılık göstermektedirler. Boles tarafından yapılan bir çalışmaya göre Si/Al oranı 4'ten büyük mineraller klinoptilolit iken 4'ten küçük olanlar höylandittir. Bunun yanında klinoptilolit 800°C'ye kadar kararlı yapısını korumakta iken höylandit 350°C'ye kadar dayanabilmektedir [59].

Klinoptilolit temsili birim parçacık formülü, $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Klinoptilolit Meier tarafından ortaya konulan yapısı; SiO_4 ile AlO_4 tetrahedrallerinin birleşmesi ile oluşan ve (4-4-1) şeklinde ifade edilen ikincil yapı biriminden oluşmaktadır. İki dört üyeli ve dört adet 5 üyeli halkaya sahip yapının iki adet ikincil yapı birimine bağlanması ile temsili birim parçacık meydana gelmektedir. İkincil yapı birimlerinin birbirine bağlanması farklı biçimlerde gerçekleşir. 8 adet TO_4 ve 10 adet TO_4 içeren bu yapıların farklı oranlarda bir araya gelmesi ile iki boyutlu kanallar oluşur ve kristal yapı tamamlanır [7, 59].

Klinoptilolit yüzeyinde ve gözeneklerinde değişebilen katyonlarla birlikte su molekülleri de yer almaktadır. Klinoptilolit yapısında yer alan su moleküllerini bulundukları bölgelere ve bağlanma yapılarına göre 3 tip olarak incelemek mümkündür [7]. Bu su molekülleri; yüzey suyu, gözenekler içerisindeki zayıf bağlanmış su ve gözenekler içerisinde güçlü bağlarla tutulan su molekülleridir. Yüzey suları 75°C'de yüzeyden ayrılırken; zayıf bağlı zeolitik su molekülleri 175°C'de, güçlü bağlarla bağlı su molekülleri ise 300°C'de bulundukları ortamdan uzaklaşmaktadır [59].

Klinoptilolit'in içerdığı su moleküllerinin yapıdan ayrılması ile %1 ile %9 arasında değişebilen hacim azalması gözlemlenmektedir. Hacim azalmasının en düşük seviyede gerçekleştiği klinoptilolit ise değişebilen katyonları K olan klinoptilolitlerdir [59].

4.4 Çevresel Uygulamalarda ve Krom Gideriminde Doğal Zeolit Kullanımı

Nüfus yoğunluğundaki artıştan, tarımsal faaliyetlerde pestisid kullanımı sonucunda biriken büyük miktarlardaki kirleticilere kadar yaşamsal birçok faaliyet çevresel açıdan büyük sorun teşkil etmektedir. Söz konusu faaliyetler sonucunda ortaya çıkan çevreye zararlı maddelerin derişimleri limit değerleri aştığı durumda ortaya çıkan tehlike göz ardı edilemeyecek kadar büyüktür. Kirleticilerin çevre ve insan sağlığı üzerinde yarattığı bu tehlike maddelerin bulundukları katı veya sıvı ortamdan uzaklaştırılmaları sonucunda azaltılabilir. Bu durumda, ham doğal zeolitlerin veya modifiye edilmiş formdaki doğal zeolitlerin kullanımı kaçınılmaz olmaktadır [62].

Zeolitlerin inorganik veya organik kirleticilerin gideriminde kullanımı temel olarak iyon değişim kapasitelerine bağlıdır. Zeolitlerdeki iyon değişimi, katyonlar arasında gerçekleşmektedir. Zeolitler, bu özellikleri sayesinde yüzey özelliklerini geliştirerek iyi bir anyon adsorbanı haline gelebilmektedirler. Bir sulu çözelti içerisindeki metal katyonlarının, zeolit yapısındaki metal katyonları ile yer değiştirmesi; sıcaklık, ortam pH'ı, yarışan iyonların varlığı ve kompleks oluşturucu ajanların bulunması gibi faktörlere bağlıdır [62].

Geçiş metallerinin doğal zeolit kullanılarak gideriminin sağlandığı çalışmalarda; giderim verimi, metallerin bulundukları sulu çözeltinin kimyasına ve çözülebilir veya çözünemez ürünlerin oluşumuna yol açan hidroliz olaylarına yüksek hassasiyette bağlıdır [62]. Nükleer reaktörlerin direnajlarında bulunan Cs- veya Sr- gideriminde doğal zeolitlerin kullanımı da son yıllarda önem kazanmaktadır. Yapılan çalışmalarda görülmektedir ki; nükleer atıkların derişimleri doğal zeolitlerin kullanımı ile yeterince düşük seviyelere indirilebilmektedir [63].

Zeolitlerin kullanımı ile atık sulardan ağır metallerin giderimi ise çevresel anlamda önem taşıyan alanlardan biridir. Ağır metallerin adsorpsiyonunun incelendiği çalışmaların devamında, doğal zeolit adsorbanlarının yeniden ve sürekli kullanımını sağlamak amacıyla desorpsiyon çalışmaları da yapılmıştır.

Sodyum formuna getirilmiş klinoptilolit örnekleri, ağır metal içeren çözeltilerle temas ettirildiğinde ağır metalin çeşidine göre seçicilik göstermektedir. Zamzow tarafından yapılan bir çalışmaya göre ağır metallerin sodyum formundaki klinoptilolitler ile temasından sonra denge çözeltisinde yapılan tayinlere göre seçicilikler sırası ile: $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cs^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Cr^{+3} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Hg^{+2}$ 'dir [61]. Mier ve ç.a. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise; kurşun, kadmiyum ve hegzavalent krom içeren çözeltilerin ikili karışımları ile temas ettirilen ön işleminden geçirilmiş klinoptilolitin bu ağır metalleri giderim etkinliği incelenmiştir. Cr(VI)'nın varlığında ortamda anyonik kompleks yapılar oluştuğu için, Pb ve Cd'nin giderim yüzdesinde azalma görülmüştür. Söz konusu giderim çalışmalarında yarışan iyonun yanında ortam pH'nın da etkisi büyüktür. Yapılan bu çalışmada yüksek pH'larda çalışıldığı durumlarda Pb gideriminde azalma meydana gelmiştir. Düşük pH'larda ise Pb ve Cd için giderim yüzdesi yüksektir. Temas süresinin metallerin giderim miktarına etkisi ise sürekli akış olan klinoptilolit ile doldurulmuş kolonlarda yapılan denemelerle ortaya konmuştur. Kolonda kalma süresi (retention time), özellikle Pb gideriminde, difüzyon kinetiklerinin giderim yüzdesini etkilemesi sebebiyle büyük önem taşımaktadır [64].

Pansini ve ç.a. tarafından yapılan bir çalışmada, filipsit ve çabazit kolonlara doldurularak sürekli bir sistem ile Cr^{+3} giderimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, düşük hacimsel debilerle çalışıldığı durumlarda, zeolitin yapısındaki Na iyonları ile Cr^{+3} arasındaki değişimin yüksek debilere göre daha iyi olduğu görülmüştür. Sonuçlar kesikli sistemlerle karşılaştırıldığında ise kolon denemelerinde metalik iyonlar ile adsorban ya da iyon değiştirici arasında daha fazla oranda fizikokimyasal etkileşim gerçekleştiğinden daha yüksek giderim kapasitelerine ulaşılmıştır [1].

4.4.1 Hekzavalent krom gideriminde klinoptilolit kullanımı

Krom, aktif bir metaldir ve oksidasyonu kolay bir şekilde gerçekleşebilmektedir. Cr(VI) en kararlı halde bulunan hali olmakla birlikte, Cr(III) formu da mevcuttur. Cr(VI) özellikle yer altı sularında yüksek miktarlarda ve çözünür halde (Cr_2O_4)⁻ bulunmaktadır. Zeolitler, söz konusu toksik Cr(VI)'nın sulardan uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmaktadır.

Zeng ve ç.a. tarafından yapılan bir çalışmada; klinoptilolit, hekzadesiltrimetil amonyum bromür yüzey aktifi ile modifikasyona uğratılmış ve sulu çözeltide oksianyon yapısı oluşturan Cr(VI) için yüksek kapasiteli bir adsorban haline getirilmiştir. Yapılan bu çalışmada, modifiye klinoptilolit ve sentetik Cr(VI) çözeltisinin temas süresi, sentetik çözeltinin; başlangıç derişimi, pH'ı, iyonik kuvveti ve yarışan iyon içeriğı gibi faktörlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi gözlemlenmiştir. En uygun koşullar belirlenmiş ve sonucunda yapılan dejenerasyon işlemlerinde yüksek verimler elde edilmiştir [65].

Zeng ve ç.a. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise hekzadesiltrimetilamonyum bromür yerine hekzadesilpiridinyum bromür ile klinoptilolit modifikasyonu yapılmıştır. pH etkisinin incelendiğı çalışmada asidik pH aralığında yüksek miktarlarda krom adsorpsiyonu sağlandığı görülmüştür. Artan pH ile adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlemlenmiştir. Yarışan iyonların etkisinin incelendiğı denemelerde ise; bikarbonat ve fosfat iyonlarının varlığı adsorpsiyon kapasitesini düşürmüştür [66].

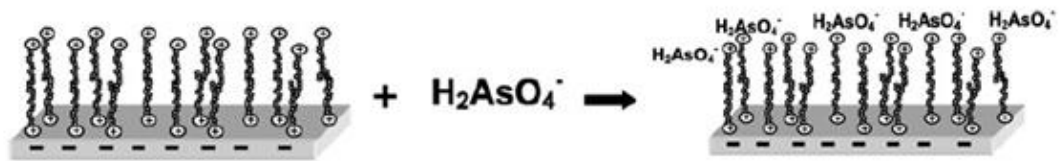
Krishna tarafından yapılan bir çalışmada, klinoptilolit modifikasyonu için hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA) kullanılmıştır. Modifiye edilmeyen klinoptilolit ile modifiye edilen klinoptilolit arasındaki krom tutma kapasitesi farkı incelenerek modifikasyonun gerekli olup olmadığı tartışılmıştır. Asidik pH'larda ve özellikle pH 1 civarında iken HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolitler ile en iyi adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır [67].

Vujakovic ve ç.a. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise kuarterner amonyum tuzu yapısındaki yüzey aktif maddeler yerine, modifikasyon için primer amin yapısında aktif gruba sahip yüzey aktifler kullanılmıştır. Modifikasyon iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda, klinoptilolit yapısındaki tüm değışebilen kasyonların yerini H^{+} nun alması sağlanmıştır. Elde edilen H-Klinoptilolit amin moleküllerine karşı afinitesi arttırılmış olup; primer amin grubu içeren yüzey aktifleri adsorplaması sağlanmıştır. Aynı çalışmada, bu yüzey aktif maddelerin kullanılmasıyla 4 farklı tipte organo-kil yapıları hazırlanarak bunların organo-zeolit ile karşılaştırılması yapılmıştır. Sülfat, bikromat ve dihidrojenfosfat iyonlarının adsorpsiyonun incelendiğı bu çalışmada, söz konusu zararlı iyonlar için en iyi adsorbanın H-Klinoptilolit ile hazırlanan organo-zeolitler olduğu görülmüştür [68].

4.5 Zeolitlerin Yüzey Aktif Maddeler ile Modifikasyonu

Zeolitlerin katyon değiştirme kapasitelerine bağlı olarak gerçekleştirilen modifikasyonlar, adsorban olarak kullanıldıkları durumlarda kapasitelerinin artmasını sağlamaktadırlar. Bu nedenle özellikle son yıllarda katyonik yüzey aktif maddelerle yapılan kapasite arttırma çalışmaları ön plana çıkmaktadır.

Jovita ve ç.a. tarafından arsenik giderimi üzerine klinoptilolit kullanılan bir çalışmada, arsenik adsorpsiyonuna geçilmeden önce ön işlemden geçirilen zeolitlerin yüzey aktifler ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Yüzey aktif maddelerle temas ettirilen zeolitlerin zeolitik kanallarında bir değişim gözlemlenmezken; yüzeyde bulunan değişebilen katyonlar ile katyonik yüzey aktif maddelerin hidrofilik uçları arasında bir değişim gerçekleşmektedir. Bu durumda, öncelikle bir iyon değişimi mekanizması söz konusudur. Zeolitin katyon değiştirme kapasitesine eşit miktarda yüzey aktif kullanıldığı durumda, yüzeyde gerçekleşen iyon değişimi sonucunda, yüzey aktifin hidrofobik uçları tarafından kaplanan bir tabaka oluşmaktadır. Kapasitenin iki katına eşit miktarda yapılan modifikasyonlarda ise, yüzeye bağlı hidrofobik kısımlar ile çözeltideki hidrofobik kısımlar arasında bir bağlanma gerçekleşmektedir. Bu durumda Şekil 4.3'te görüldüğü gibi yüzey tamamen katyonik uçlar tarafından kaplanmaktadır. Arsenik pH'a bağlı olarak belli formlar kazansa da sulu çözeltileri anyonik karakter taşımaktadır. Yapılan bu çalışmada, yüzey aktif ile modifikasyon sonucunda yüzeyi katyonik moleküllerle kaplı olan zeolitlerin arsenik tutma kapasitesinde, modifiye edilmemiş zeolitlere göre 12.5 kat artış görülmüştür [69].



Şekil 4.3: Modifiye üzerine arsenik adsorpsiyonu [69].

Uzun zincirli organik katyonlar ile yüzeydeki katyonların değişimini temel alan modifikasyon işlemleri, zeolitin yüzey kimyasında büyük değişimlere yol açmaktadır. Zeolit yüzeyinin yüzey aktifin katyonik ucu ile etkileşimi, güçlü iyonik bağlar ile gerçekleşmektedir. Yüzey aktifin kritik misel derişimine bağlı olarak yüzeyde tek tabaka oluşumu veya hemimisel oluşumu gözlemlenmektedir. Zeolitin

temas ettirildiği yüzey aktif çözeltilisinin derişimi, kritik misel derişiminin üzerinde ise zeolit üzerinde hidrofobik uçların etkileşimi ile daha zayıf bağların gözlemlendiği çift tabaka oluşumu gerçekleşir. Modifikasyon sonucunda toksik ağır metallerin giderim kapasitesinde ciddi bir artış gözlemlenir [70].

Modifikasyon işlemi için kullanılan yüzey aktif maddeler, etilhekzadesildimetil amonyum (EHDMA⁺), hekzadesiltrimetil amonyum (HDTMA⁺), oktadesildimetil amonyum (ODMBA⁺), dodesiltrimetil amonyum (DDTMA⁺), dioktadesiltrimetil amonyum (DODDA⁺), stearilbenzildimetil amonyum (SBDMA⁺), alkilbenzildimetil amonyum (ABDMA⁺)'dır. Söz konusu bu yüzey aktiflerin zeolit üzerine adsorplanma miktarları, yapılarındaki karşıt iyonun cinsine göre değişiklik göstermektedir. Yapılarında bulunan karşıt iyonlarla yer değiştirecek olan CrO₄⁻² ın ne kadarının değişim olayında yer alacağı da yine karşıt iyon cinsine göre belirlenmektedir [70].

Doğal zeolitın modifiye edilmeden önce sahip olduğu yapı oksianyonlar için herhangi bir afiniteye sahip değilken; HDTMA ile modifikasyona uğratılmış zeolitlerin kullanımı ile yüksek verimlerle krom giderimi sağlanmaktadır.

Vujakovic ve ç.a. tarafından yapılan bir çalışmada ise yüzey modifikasyonu kuaterner amonyum tuzu yapısındaki yüzey aktifler yerine primer amin hidrofilik grubuna sahip yüzey aktiflerin kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. Ham haldeki zeolit ve H⁺ formuna getirilmiş zeolit ile yapılan modifikasyon çalışmalarında, H⁺ formundaki zeolitlerin oleylamin ile modifikasyonu sonucunda güçlü anyon adsorbanı elde edilmiştir. Sülfat, hidrojen fosfat ve hidrojen kromat gideriminin incelendiği çalışmada özellikle kromat için giderim yüzdesi oldukça yüksektir [71].

Bu çalışmada; 18 karbonlu alkil zincirine bağlı primer amin içeren yüzey aktif (oleilamin) ile 16 ve 12 karbonlu alkil zincirine bağlı primer amin içeren yüzey aktifler ile modifikasyona uğratılmış klinoptilolitin, krom giderimi üzerindeki etkisi incelenecektir. Karbon sayılarının krom adsorpsiyonu üzerine etkisi belirlenecek olup; maksimum krom giderimi için uygun ortam şartlarının (pH, temas süresi, adsorban dozu ve sıcaklık) belirlenmesi ile kuaterner amonyum tuzlarının kullanıldığı modifikasyonlara alternatif bir modifikasyon çeşidi önerilecektir.

4.5.1 Primeramin içeren yüzey aktif maddeler ve adsorpsiyonu

4.5.1.1. Amin – zeolit etkileşimi

Bu çalışmada, Lewis bazı tipine sahip amin grubu içeren yüzey aktif maddelerin alifatik zincirinin krom adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmektedir. Bu sebeple amin-zeolit, amin-krom arası etkileşimlerin mekanizması ve buna etki eden faktörlerin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Klinoptilolit krom adsorplama kapasitesini arttırmak amacıyla yapılan modifikasyon işlemlerinde hem hidrofilik (NH_2) hem de hidrofobik (alkil zinciri) yapıları birlikte içeren yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalara göre bu yapıların krom adsorplamasında etkin olan mekanizma, oksianyon yapısındaki krom ile pozitif yüklü amin arasındaki elektrostatik çekim ve devamında gerçekleşen koloidal çökelti oluşumudur. Kompleks oluşumu sonrasında koloidal çökelti oluşumunun gerçekleştiği, Lee ve arkadaşları tarafından yapılan Dinamik Işık Saçılımı (Dinamic Light Scattering-DLS) analizleri ile desteklenmektedir. Hidrofobik ucu oluşturan alkil grubunda karbon sayısı arttıkça (hidrofobiklik arttıkça), tutulan krom miktarının artması da koloidal çökelti oluşumunun bir göstergesidir. En hidrofobik yüzey aktifin kullanıldığı modifikasyonlarda çökelti oluşumunun daha kolay gerçekleştiği ve daha büyük kolloidler oluşturduğu görülmüştür [72].

4.5.1.2 Çözücü ortamının etkisi

Etanol, Isopropilalkol ve Hekzan Varlığında Modifikasyon Nötral katı aminlerin killere ve zeolitlerle etkileşiminde çözücü polaritesinin büyük etkisi bulunmaktadır. H-magaitit, H-kenyanit ve H-montmorillonit killerin kullanıldığı bir çalışmada farklı organik çözücüler kullanılarak modifikasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Organik çözücülerin polaritelerindeki farklılıklar, aminlerin katı ile organik çözücü ara yüzeyine difüzyonunda farklılıklara neden olmaktadır. Killerin hacim genişlemesinde çözücü etkisi ve organik maddenin yapısı incelenecek olursa; organik çözücü ortamında primeraminler ile hazırlanmış organokiller, su ortamında kuaterner amonyum tuzları ile hazırlanmış organokillere göre daha fazla hacim genişlemesi göstererek daha anyonik yapıdaki kirleticilerin tutunmasında daha iyi sonuçlar vermektedir [73].

Kwon ve Park; biri polar diğeri apolar olan etanol ve hekzan ortamlarında, farklı dodesilamin derişimlerine sahip karışımların 15°C, 25°C ve 35°C’de H^+ formundaki

killer ile temas ettirilmesini sağlayarak maksimum amin tutunması için gereken uygun koşulları araştırmışlardır. Yapılan XRD analizlerine göre keskin pik, hekzan ortamında düşük derişimlerde görülebilirken etanol ortamında daha yüksek derişimlerde görülmektedir. Piklerin yoğunluğu ve keskinliği, hekzan kullanılan durumda etanol kullanılan duruma göre daha belirgin bir artış göstermiştir. Kil taneciklerinin modifikasyonu için gerekli en uygun yüzey aktif miktarı da hekzan bulundan ortamda etanole göre daha düşük değerlerle sağlanabilmektedir. Bütün bu sonuçlar, hekzanın etanole göre daha etkin bir çözücü ortamı oluşturduğunu kanıtlamaktadır. Amin molekülleri, çözücü molekülleri ve H^+ formundaki killer arasındaki rekabete bağlı olarak katı yada sıvı faza eğilim göstermektedir. Polar yapıdaki alkilaminler, polar etanol ile apolar yapıdaki hekzana göre daha fazla etkileşim göstermektedir ve bu durum da H^+ formundaki killer ile aminlerin bağlanmasına engel teşkil etmektedir [73]. Vujakovic ve ç.a. (2000) tarafından yapılan çalışma ile de organo-kil oluşumunun, organ-zeolit oluşumundan çok önemli farklar taşımadığı ve yöntemlerin benzerlik gösterdiği vurgulanmıştır [68].

4.5.2 Primeramin ile modifikasyon sonucu oluşan organozeolit yapısı

Yüksek verimde bir anyon adsorpsiyonu sağlayabilmek için zeolitlerin modifikasyonu gereklidir. Primeraminlerin zeolitlere bağlanması ile zeolit yapısındaki değişebilen katyonun yapısına bağlı olarak güçlü veya zayıf anyon adsorbanı elde edilmektedir. Güçlü anyon adsorbanları H-Klinoptilolit kullanıldığında $-NH_2$ grubunun protonlanması ile elde edilirken; Ca ve Na formundaki klinoptilolitlere primeramin adsorpsiyonu hidrojen bağları ile gerçekleştiğinden dolayı yüzeyde pozitif bir yapı oluşmamakta ve istenen düzeyde anyon adsorpsiyonu gerçekleşmemektedir. Oksianyon yapısındaki $Cr(VI)$ 'nın bu şartlarda dahi adsorpsiyonunun gerçekleşmesi ise pozitif yapının etkisinin yanında hidrofobik uçlar ile de etkileşimde olduğunun bir göstergesidir. Buradaki temel mekanizma; zeolitik su moleküllerinin protonu ile aminler arasındaki etkileşim sonucunda oluşan düşük seviyedeki polarizasyonun zayıf komplekslerin oluşturmaya dayanmaktadır. Temelde söz konusu anyonik yapılar, klinoptilolite zayıf bağlı aminlerin hidrofobik uçları ile etkileşerek kompleks oluşturmaktadır [68, 71, 74].

Güçlü bir asit ile ön işleminden geçirilmiş H^+ formundaki zeolitlerin aminler ile modifikasyonu sonucunda ise yüksek kapasiteli anyon adsorbanı elde edilmekte ve yüzeyde çökelti oluşumu ile anyonların yüksek oranda bu yapıya tutunmaları desteklenmektedir [68].

H-Klinoptilolit'in iyon değiştirme kapasitesinin %50'sinin amin ile modifiye edilmesinden sonra gerçekleştirilen anyon adsorpsiyonunda; oleilaminin mevcut tüm katyonik baş gruplarının doyurulmasından sonra adsorpsiyonda sürekli bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum da kapasitenin kendisine eşit miktarlarda modifikasyona kadar devam etmiştir. DKDK'nın aşırısı ile yapılan oleilamin modifikasyonu sonucunda gerçekleştirilen anyon adsorpsiyonu denemelerinde ise amonyum-amin etkileşimlerinin oluşmasına rağmen bu durumun anyon adsorpsiyonu üzerinde bir etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir [71].

Elde edilen sonuçlar; uygun bir şekilde modifiye edilen zeolitlerin etkili bir anyon adsorbanı olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Zeolitlerin kolay elde edilebilirliği, düşük maliyetleri ve kolay hazırlanabilirliği bu maddelerin büyük miktarlarda özellikle kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş zeolitlerin, katı veya su ortamı kirleticilerinin gideriminde tercih edilmeleri kaçınılmazdır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Malzemeler

5.1.1 Kimyasallar

- Potasyumkromat, Merck, Germany.
- 1-Dodesilamin, saflık derecesi $\geq$ %98, Alfa Aesar.
- 1-Hekzadesilamin, saflık derecesi $\geq$ %90, Alfa Aesar.
- Oleilamin, saflık derecesi %40, ABCR.
- Hidroklorik asit, saflık derecesi %37, Merck, Germany.
- Sodyum hidroksit, Merck, Germany.
- Sülfirik asit, saflık derecesi %95-97, Merck, Germany.
- Etilalkol, saflık derecesi %96, Merck, Germany.
- Difenilkarbazit, Merck, Darmstadt.
- Aseton, Sigma Aldrich, Germany.
- Hekzan, Fluka GMBH, Buchs.

5.1.2 Çözeltiler

Krom(VI) Stok Çözeltisi 1000 ppm derişiminde hazırlanan stok Cr(VI) çözeltisinden seyreltmeler yapılarak istenen derişimlerde çözeltiler elde edilmiştir. 3.73 g K_2CrO_4 tartılarak bir miktar distile suda çözülmüş ve daha sonra balon jojeye alınarak 2 L'ye tamamlanmıştır.

Dodesilamin Stok Çözeltisi. 69.51 gr dodesilamin tartılarak, 250 mL saf hekzanda çözülmüştür. Hazırlanan 1.5M'lık çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak modifikasyonlar için istenen derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır.

Hekzadesilamin Stok Çözeltisi. 70.93 gr hekzadesilamin tartılarak, 250 mL saf hekzanda çözülmüştür. Hazırlanan 1.5 M 'lık çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak modifikasyonlarda kullanılacak derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır.

Hidroklorik Asit Çözeltisi. Çözeltilerin pH ayarlarını yapabilmek amacıyla 1N HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla %37'lik stok HCl çözeltisinden 83 mL alındıktan

sonra hacmi 1L'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin faktör tayini yapılarak normalitesi tekrar belirlenmiştir.

Sodyum Hidroksit Çözeltisi. Çözeltilerin pH ayarlarını yapabilmek amacıyla 1N NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Bu amaçla 40 g katı peletler halindeki NaOH, öncelikle bir miktar distile suda çözüldükten sonra hacmi 1L'ye tamamlanmıştır. 1N'lik hazır standart HCl kullanılarak normalite yeniden belirlenmiştir.

Difenil Karbazid Hazırlanması. UV ölçümlerinde renk verici madde olarak kullanılacak difenilkarbazid 0.250 g alınarak 50 mL asetonla çözülmüştür. Hazırlanan difenilkarbazid çözeltisi kahverengi şişede saklanmış olup, renk değişimi gözlemlendiğinde yenisi hazırlanmıştır.

5.2 Cihazlar

Cr(VI) adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde çalışılmış olup; deneyler 100 ve 250 mL'lik şilifli cam erlenlerle gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde Edmund Bühler SM1 mekanik karıştırıcı ile karıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesi için farklı sıcaklıkların denendiği deney setlerinde ise YAMATO (BW 400) Shaking Bath ve Clifton Shaking Bath üniteleri kullanılmıştır. Tüm deneyler için pH ayarı WTW inoLab pH metre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tartımlar SHIMADZU LIBROR AEG 220 marka hassas terazi ile yapılmıştır. Ham ve modifiye haldeki tüm adsorbanların kurutulmasında Memmert marka etüv kullanılmıştır.

Adsorbanların analizinde Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve X-Ray Diffraction (XRD) kullanılmış, denge çözeltisinde Cr(VI) tayini ise UV Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 UV spektrofotometresinde Cr(VI) analizi

Bu yöntem ile Cr(VI) analizi, Cr(VI)'nın asidik ortamda difenilkarbazid ile reaksiyona girmesi temeline dayanan kolorimetrik bir yöntemdir. Cr(VI)'nın asidik çözeltisine difenilkarbazid eklenmesiyle kırmızı-mor renkte bir reaksiyon ortamı oluşmaktadır. Söz konusu reaksiyon çok hassastır ve 540 nm'de absorpsiyon değeri 40000 L/g değerine ulaşabilmektedir [75].

İşleme tabi tutulmuş Cr(VI) çözeltilerinin 0.45 µm boyutunda filtrelerin kullanıldığı filtrasyonundan sonra alınan 1 mL örnek; 0.1N HCl yardımıyla pH 1.0 ± 0.3 değerine ayarlanır. pH ayarı yapıldıktan sonra 100 mL'e tamamlanıp karıştırılır. Son olarak 2 mL difenilkarbazid çözeltisi eklenip ve 5-10 dakika renk değişimi gözlemlenmeye kadar bekletilir.

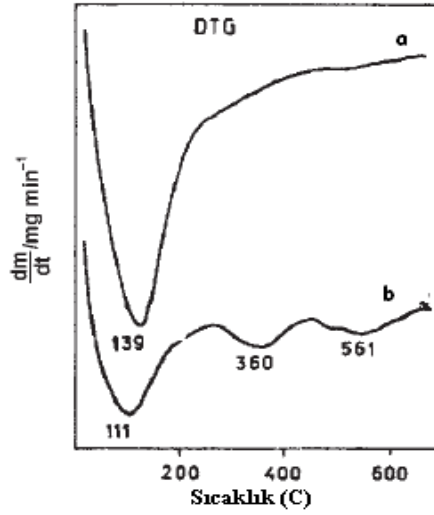
Belirli bir miktarı UV spektrofotometresinin 1-cm'lik hücreğine konup 540 nm'de absorbans değeri okunur. Referans olarak suyun absorbans değeri alınmalıdır. Önceden hazırlanan kalibrasyon eğrileri yardımı ile örneğin derişimi belirlenir [75].

Bu çalışmada zeolit ile temas ettirilmiş numunelerin içerdiği Cr(VI) söz konusu standart metot ile belirlenir.

5.2.2 Adsorbanların termal gravimetrik analizi

Organo-zeolit yapısındaki maddelerin termal analizleri, maddelerin özellikleri ve kararlılıkları hakkında bilgi edinilmesini sağlarken; yapılarında yer alan su moleküllerinin bağlanma şekilleri ve miktarına ulaşılmasını da sağlamaktadır. Amin-killer arasındaki bağlanma mekanizması hakkında yapılan birçok termal analiz bulunmaktadır. Bu analizler amin-zeolit etkileşimini yorumlamada da yardımcı olmaktadır. Göz önünde bulundurulması gereken en önemli nokta ise killerin tabaka halindeki yapıları ile zeolitlerin kafes yapılarının farklılıklarının getireceği durumlardır [76].

Vujakovic ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan bir çalışmada amin-zeolit ilişkisi termal gravimetrik analiz ile incelenmiştir [74]. DKDK'nin farklı oranlarında aminlerle H-klinoptilolit muamele edilmesinin ardından modifiye klinoptilolit termal gravimetrik analize tabi tutulmuştur. Şekil 5.1'de O-H-Klinoptilolit (DKDK'ye eşit miktarda amin ile modifiye edilen klinoptilolit) ile H-Klinoptilolit'in termal gravimetrik analizi sonucunda elde edilen DTG (Diferansiyel Termal Gravimetri) eğrisi yer almaktadır.



Şekil 5.1: (a) H-Klinoptilolitin DTG eğrisi, (b) O-H-Klinoptilolitin DTG eğrisi [74].

H-Klinoptilolit ile O-H-Klinoptilolitin dehidrasyon piklerinin derinlikleri karşılaştırıldığında; O-H-Klinoptilolite geçildiğinde belirgin bir azalma görülmüştür. Bu azalma yüzey aktif madde ile modifiye edilen klinoptilolitin H-Klinoptilolite göre daha az zeolitik su içerdiğinin göstergesidir. Bu iki eğri arasındaki diğer bir fark ise O-H-Klinoptilolitte yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan piklerdir. 200-600°C aralığında gözlemlenen bu pikler analize tabi tutulan maddenin içerisindeki organik maddelerin oksidasyonu sonucunda meydana gelen ağırlık kaybını göstermektedir.

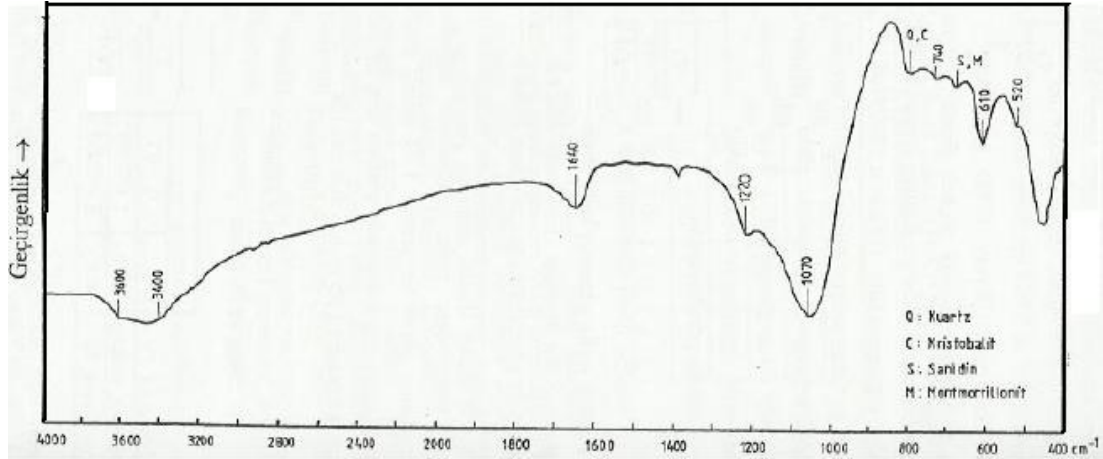
Bu çalışmada yüzey aktif maddelerle modifikasyonu gerçekleştiren klinoptilolitin TG analizi yapılmış ve elde edilen eğri literatür ile karşılaştırılmıştır.

5.2.3 Adsorbanların FTIR analizi

Her malzemenin yapısına bağlı olarak 400-4000 cm^{-1} dalga boyları arasında özgün bir kızılötesi spektrumu bulunmaktadır. Malzeme tarafından absorplanan kızılötesi ışınlar moleküllerde titreşime sebep olmaktadır ve bu titreşimler moleküllerin atomik bağlarına göre farklılık göstermektedir. Farklı dalga boylarında belirgin hale gelerek pik yapan bu titreşimlerden yola çıkılarak inorganik veya organik malzemenin tanımlanması mümkündür [7].

Zeolitlerin yapılarından kaynaklı titreşimler orta-IR olarak adlandırılan 400-1200 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülmektedir. Şekil 5.2’de, ham Bigadiç klinoptilolitin literatürde yer alan FTIR spektrumu bulunmaktadır. 420 cm^{-1} dalga boyunda; O-Si(Al)-O bağlarının eğilme titreşimleri, 520 cm^{-1} dalga boyunda; gözenek girişlerinde bulunan oksijen atomlarının titreşimleri, 1220 cm^{-1} dalga boyunda; 5’li halkadaki T-O’nun titreşimleri görülmektedir. Simetrik ve asimetrik Si(Al)-O

titreşimleri, 740 cm^{-1} ve $990\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda ortaya çıkmaktadır. Klinoptilolitin gözeneklerinde bulunan su moleküllerinin titreşimleri ise 610 cm^{-1} 'de ortaya çıkan H_2O molekülleri ile 1640 cm^{-1} 'de H-O-H eğilme ve $3450\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ aralığında simetrik ve asimetrik O-H gerilme titreşimleri olarak görülmektedir [7]. 800 cm^{-1} dalga boyu civarında gözlemlenen titreşimler tüfün yapısında, kuartz ve kristobalit gibi diğer minerallerin bulunduğu bir göstergesidir.



Şekil 5.2: Ham klinoptilolitin FTIR spektrumu

6. Bölüm'de ham zeolit ile modifikasyona uğratılmış zeolitın FTIR spektrumları karşılaştırılmalı olarak verilecek ve yapısal bağlarda oluşan değişimler yorumlanacaktır.

5.2.4. XRD Analizi

Ham klinoptilolitin ve O-H-Klinoptilolit örneklerinin XRD analizleri yapıldıktan sonra, ham klinoptilolit için elde edilen şiddet piklerinin referans alınan analiz ile aynı açılarda ortaya çıkmıştır. O-H-Klinoptilolit için elde edilen pikler üstüste konduğunda ham klinoptilolit için olan şiddetlerin baskılandığı görülmüştür bu durum da modifikasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

5.3 Yöntem

5.3.1 Klinoptilolitin modifikasyonu

Öğütüldükten sonra elenerek istenen boyutlara getirilen klinoptilolit, 2 saat süresince Soxhlet cihazında distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra 105°C 'de 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Suda çözünen kirleticilerin uzaklaştırılması işleminden sonra ise klinoptilolit yapısındaki katyonların homojen hale getirilme işlemleri

gerçekleştirilmiştir. H-klinoptilolit, ham klinoptilolitin 1M HCl ile temas ettirilmesi ile elde edilirken Na-klinoptilolit 0.5 M NaCl içeren çözeltilerin kullanılmasıyla elde edilmiştir.

H-Klinoptilolit Eldesi Yüksek kapasiteli H^+ - değişimi sağlayabilmek için klinoptilolit güçlü asit ile temas ettirilmektedir. %5 katı/sıvı oranıyla, 1M HCl ile ham klinoptilolit 2 saat 60°C’de temas ettirilmiş ve devamında taze çözücü ile 24 saat oda sıcaklığında çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir [71].

Na-Klinoptilolit Eldesi 2 saat, 0.5M NaCl ile (%5 w/w) temas ettirilme işlemi çözücü fazının 3 kez değiştirilmesi ile yinelenmiştir. Devamında 24 saat oda sıcaklığında çalkalama gerçekleştirilmiştir [71].

Elde edilen Na-klinoptilolit ve H-klinoptilolit distile su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 105°C’de kurutmaya bırakılmıştır.

5.3.1.1 Ön işlemde geçirilen örneklerin amin ile modifikasyonu

Dodesilamin ve hegzadesilamin ile gerçekleştirilen modifikasyonlar ile oleilamin ile gerçekleştirilen modifikasyonlar çözücü ortamı açısından farklılık göstermektedir. Oleilamin %40’lık alkol çözeltisi şeklinde temin edilirken; dodesilamin ve hegzadesilamin katı halde temin edilmiştir. Söz konusu katı iki yüzey aktifin hekzan ve etanol ile farklı çözeltileri hazırlanmış ve modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir. Hekzan ile gerçekleştirilen modifikasyonlarda daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bunun nedeni de polar yapıdaki yüzey aktif maddelerin, polar yapıdaki etanol ile apolar hekzana göre daha fazla etkileşim içinde olmasıdır. Bu yüzden etanol ortamında, dodesilamin ve hegzadesilaminler H-klinoptilolite bağlanmak yerine çözeltide kalma eğiliminde olmuşlardır. Tüm bu sebeplerden dolayı çözücü ortamı olarak her iki yüzey aktif için hekzan seçilmiş ve işlemler 1.5M’lık stok çözeltilerin istenen derişimlere seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Dodesilamin için modifikasyon sıcaklığı 35°C iken hegzadesilamin için 40°C’dir [73].

Oleilamin ile modifiye edilmiş zeolitlerin eldesi için ise; 60°C’de ve DKDK’ne eşit miktarlarda oleilamin kullanılarak kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Vujakovic ve arkadaşlarının yaptığı (2000) bir çalışmada, 1M HCl ile ön işlemde geçirilerek elde edilen H-klinoptilolitin dış katyon değiştirme kapasitesinin farklı oranlarında oleilaminlerle temas ettirilmesi sonrasında, anyon adsorbanı olarak kullanılacak en

etkili modifiye klinoptilolit in kapasiteye eşit miktarlardaki modifikasyon ile elde edildiği görüşmüştür [71].

Modifikasyonlar 1/100 katı sıvı oranı ile 150 rpm karıştırma hızı ile gerçekleştirilmiş olup; temas süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Modifikasyona uğramış zeolitler filtre edildikten sonra distile su ile yüzeydeki aşırı aminlerden arındırılarak 60°C’de sabit ağırlık elde edilinceye kadar kurutulmuştur.

Elde edilen organo-zeolit yapıları ile anyon adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bununla ilgili detaylar sonuçlar bölümünde verilmiştir.

5.3.2 Cr(VI) giderim deneyleri

Cr(VI) gideriminde ham ve modifiye edilmiş zeolitler ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Krom tutma kapasitesinin arttırılmasına yönelik modifikasyonların olumlu sonuç vermeleri sonucunda modifiye zeolitlerin kullanımı açısından uygun ortam şartlarının belirlenmesi işlemine gidilmiştir.

5.3.2.1 Uygun adsorbanın belirlenmesi

3 farklı karbon içeriğinde hidrofobik uca sahip yüzey aktif madde ile H-klinoptilolit modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Dodesilamin ve hegzadesilamin ile yapılacak modifikasyonlarda stok çözeltilerden DKDK’ne eşit miktarlarda amin içerecek şekilde seyreltilerek hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Modifikasyonlar, dodesilamin için 35°C, hegzadesilamin için 40°C’dir. Çözelti halinde temin edilen oleilamin ile yapılan modifikasyonlarda ise 60°C’de çalışılmıştır. 3 farklı boyutta 3 farklı yüzey aktif ile denenen Cr(VI) giderim işleminde en yüksek giderim değeri oleilamin ile hazırlanan modifiye klinoptilolit ile elde edilmiştir. Uygun ortam koşullarının belirlenmesi de bu yüzey aktif ile modifiye edilen organo-zeolit yapılarıyla gerçekleştirilmiştir.

5.3.2.2 Uygun pH’ın belirlenmesi

Ortam pH’ı adsorbatın (Cr(VI)) oksidasyon derecesini belirlediğinden dolayı yüzey ile ilişkisini önemli derecede etkilemektedir. Bu sebeple öncelikle yapılan işlem, çalışma ortam pH’ının Cr(VI) giderim yüzdesine etkisini belirlemektir. 200 ve 400 ppm olarak belirlenen başlangıç derişimlerinde, pH’ları 2, 4, 6, 8, 10, 12’ye ayarlanan çözeltiler ile denemeler gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin hepsine eşit

miktarda modifiye adsorban konulmuş ve çözelti ile modifiye adsorban 24 saat boyunca oda sıcaklığında temas ettirilmiştir. Süre sonunda her bir erlendeki numune süzölmüş ve standart yöntem yardımıyla Cr(VI) tayini yapılmıştır [75].

5.3.2.3 Temas süresinin belirlenmesi

Adsorpsiyon işleminde, Cr(VI)'nın başlangıç derişimi zamanla azalma gösterir ve çözelti dengeye ulaşana kadar bu azalma devam eder. Sistem dengeye ulaştığında ise adsorpsiyon hızı, desorpsiyon hızına eşit olur. Derişim bu noktadan sonra sabit diğer bir değişle dengede kalacaktır. Denge derişimine ulaşma süresi, 100, 200 ve 600 ppm'lik başlangıç derişimine sahip çözeltiler ile modifiye adsorbanın 150 rpm hızında adsorpsiyonunun belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde sabit derişime erişildiğinin görülmesi ile belirlenmiştir.

5.3.2.4 Uygun katı/sıvı oranının belirlenmesi

Adsorbanın etkin ve ekonomik kullanımı, adsorpsiyon koşulları için uygun katı/sıvı oranının belirlenmesine bağlıdır. Bu amaçla yapılan deneylerde, önceki çalışmalarda belirlenen pH ve uygun temas süresinde 2, 4, 6, 8, 10, 20 g adsorban/L çözelti olacak şekilde çalışılmıştır. Uygun temas süresinden sonra numuneler alınmış çözelti süzölerek süzöntüde Cr(VI) analizi yapılmıştır.

5.3.2.5 İzotermilerin çıkarılması ve sabitlerin belirlenmesi

Stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanan farklı başlangıç derişimlerine sahip çözeltiler; uygun pH değerine ayarlanarak bir önceki adımda belirlenen katı/sıvı oranında denge süresine ulaşınca kadar adsorbanlar ile temas ettirilmiştir. Çalışmalar oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Denge süresi sonunda alınan numunelerde Cr(VI) analizi yapılmıştır.

5.3.2.6 Kinetik analiz

Adsorpsiyon kinetiği belirleme işlemleri denge süresinin belirlenmesi işlemleri ile aynıdır. Kinetik analiz, zamana bağlı tutunma verileri ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.2.7 Termodinamik analiz

Termodinamik analizde, farklı sıcaklıklara ait adsorpsiyon izotermlerinin kıyaslanması söz konusudur. 25°C ve 40°C olmak üzere 2 farklı sıcaklık için

izotermeler çıkarılmış ve bu 2 izotermin karşılaştırılmasıyla termodinamik analiz gerçekleştirilmiştir.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

6.1 Giderim Deneylerine Ait Sonuçlar

6.1.1. Yüzey aktif maddenin saptanması

Uygun yüzey aktif seçiminin yapılabilmesi için; başlangıç derişimi 100 ppm, pH'ı 4 ve katı-sıvı oranı 1/100 olan ortam koşullarında çalışılmıştır. 24 saatlik temas süresi sonunda alınan numunelerin süzöntülerinde Cr(VI) tayini yapılmıştır. Çizelge 6.1'de, farklı boyutlardaki H-Klinoptilolit örneklerine, DKDK'ye eşit miktarlarda dodesilamin, hekzadesilamin ve oleilamin ile yapılan modifikasyonlar sonucunda elde edilen O-H-Klinoptilolit yapısının Cr(VI) giderim kapasiteleri verilmektedir.

Çizelge 6.1: Hekzadesilamin ve dodesilamin modifikasyonları.

<i>Parçacık Boyutu (mm)</i>	<i>Yüzey Aktif Cinsi</i>	<i>Krom Tutma Kapasitesi (mg/g)</i>
0.1-0.3	Dodesilamin	1.626
0.3-0.4	Dodesilamin	1.499
0.4-0.6	Dodesilamin	0.725
0.1-0.3	Hekzadesilamin	5.832
0.3-0.4	Hekzadesilamin	7.522
0.4-0.6	Hekzadesilamin	4.432
0.1-0.3	Oleilamin	7.448
0.3-0.4	Oleilamin	8.118
0.4-0.6	Oleilamin	8.921

Çizelge 6.1'den elde edilen bilgilere göre, dodesilamin için en yüksek giderim yüzdesi 0.1-0.3 mm parçacık boyutuyla elde edilirken; hekzadesilamin için 0.3-0.4 mm parçacık boyutunda bu değere ulaşılmaktadır. En yüksek kapasite ise oleilaminin 0.4-0.6 gözenek boyutlarındaki klinoptilolit örneklerinin modifikasyonunda kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Gözlemlenen diğer bir değişim ise yüzey aktifin hidrofobluğunun artmasıyla (alkil zincirindeki karbon sayısı) tutunan Cr(VI) miktarının artmasıdır. Bu değişim, anyonik haldeki Cr(VI)'nın modifiye zeolit

üzerindeki pozitif bölgelerle etkileşim halindeyken; aynı zamanda alkil zinciri ile de kompleks oluşturma eğiliminde olduğunun da göstergesidir.

Oleilamin ile yapılan modifikasyonlarda en yüksek kapasitenin elde edilmesi sonucunda DKDK'ye bağlı olarak farklı oranlarda yüzey aktif madde içeren çözeltilerle modifikasyonlar yapılmıştır. Bu çalışmalara ile amaçlanan kapasitenin altında ve üzerindeki miktarlarla yapılan modifikasyonların Cr(VI) giderimi üzerindeki etkisini gözlemlemektir. Çizelge 6.2'de görüldüğü gibi en yüksek giderim oranı DKDK'ye eşit miktarlarda yüzey aktif ile yapılan modifikasyonlarda elde edilmiştir. Aşırı yüzey aktif ile yapılan modifikasyonların Cr(VI) giderimini artırıcı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 6.2: Oleilamin modifikasyonu.

<i>Derişim (mmol/L)</i>	<i>Parçacık Boyutu (mm)</i>	<i>Giderim Yüzdesi (%)</i>
3	0,4-0,6	72,5
4	0,4-0,6	95,34
8	0,4-0,6	94,84

Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de görülen veriler göstermiştir ki, yüzey aktif maddenin alkil zinciri büyüdükçe (karbon içeriği arttıkça) daha verimli bir modifikasyon sağlayabilmek için daha büyük parçacık boyutlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı zamanda artan karbon içeriği ile Cr(VI) adsorpsiyonunda da artış gözlemlenmektedir.

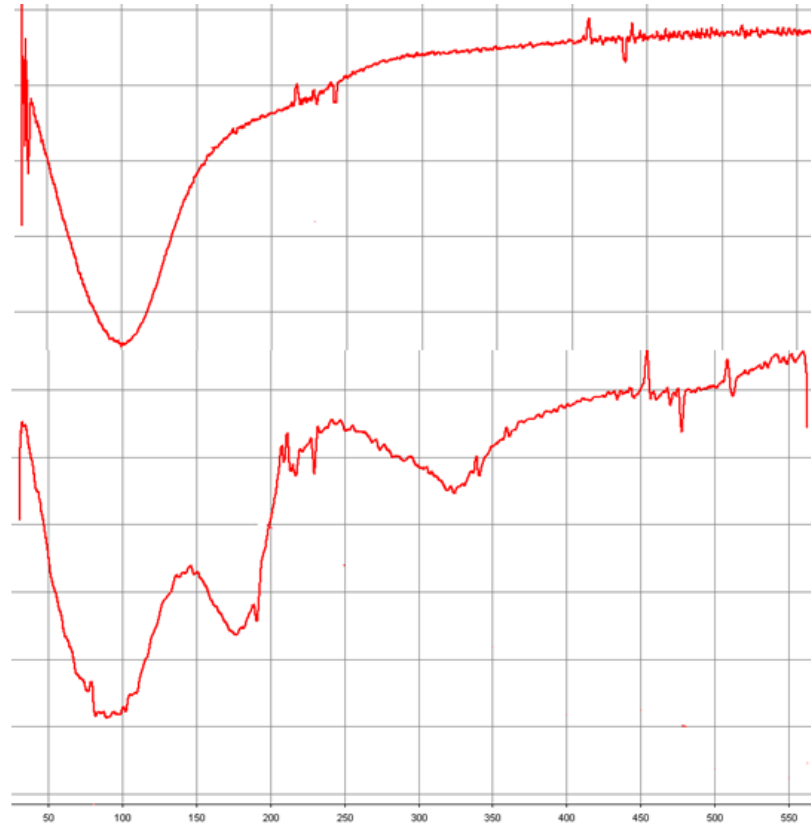
Çalışmanın bundan sonraki adımlarında maksimum Cr(VI) giderim verimi sağlayan oleilamin ile çalışılmıştır. Ham klinoptilolit ve oleilamin ile modifiye edilen klinoptilolit karakterizasyonları TG, FTIR ve XRD analizleri ile yapılmıştır. Modifikasyon öncesi ve modifikasyon sonrasında alınan örneklerle analizler yapılarak, yapısal değişiklikler gözlemlenmiş ve O-H-Klinoptilolit, H-H-Klinoptilolit ve D-H-Klinoptilolit yapılarının organik ve inorganik içeriği incelenmiştir.

6.1.2. O-H-Klinoptilolit Karakterizasyonu

6.1.2.1. Adsorbanların termal gravimetrik analizi

H-klinoptilolitlerin ve oleilamin ile modifikasyona uğratılmış zeolitlerin karakterizasyonu termal analiz ile gerçekleştirilmiştir. Vujakovic ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (2000), termal gravimetrik analiz ile modifiye örneklerin karakterizasyonu yapılmıştır [74]. Kuru havadan oluşan inert ortamda, 20-550°C

sıcaklık aralığında ve 5°C/dk ısıtma hızı ile işlemler gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler göstermiştir ki 20-200°C arasında zeolitik su yapıdan ayrılırken, 200-700°C arasında ise organik maddelerin oksidasyonu sonucunda bir ağırlık kaybı söz konusudur [74]. 4. Bölümde detaylı açıklaması yapılan TGA (Termal Gravimetrik Analiz) sonuçları ile numunelerden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ön işleminden geçirilmiş H-klinoptilolit ve yüzey aktif ile modifiye edilmiş O-H-klinoptilolit karakterizasyonunun TGA analizi sonuçları Şekil 6.1’de görüldüğü gibidir. 100°C civarında her iki numune için de birer pik oluşmuştur ve bu pikler zeolitik suyun yapıdan ayrılmasını göstermektedir. 200°C sonrasında ikinci eğride ortaya çıkan pik ise yapıda yer alan oleilaminin oksidasyona uğraması sonucunda elde edilmiştir.



Şekil 6.1: H-Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit DTG eğrileri.

Termal gravimetrik analiz elde edilen modifiye yapının bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Buna karşın, O-H-Klinoptilolit bağ yapısını açıklayabilmek için amin ile H-Klinoptilolit arasındaki etkileşim mekanizması hakkında bilgiye de ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla FTIR ve XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve TG analiz ile elde edilen sonuçlar desteklenmiştir.

6.1.2.2. Adsorbanların FTIR analizi

Şekil 6.2’de ham klinoptilolitinin FTIR spektrumu verilmektedir. Bu karakteristik eğri ile numune için elde edilen FTIR spektrumu karşılaştırıldığında; 796, 776, 1632 ve 3620 cm^{-1} civarında elde edilen piklerin tipik bir klinoptiloliti temsil ettiği görülmektedir.

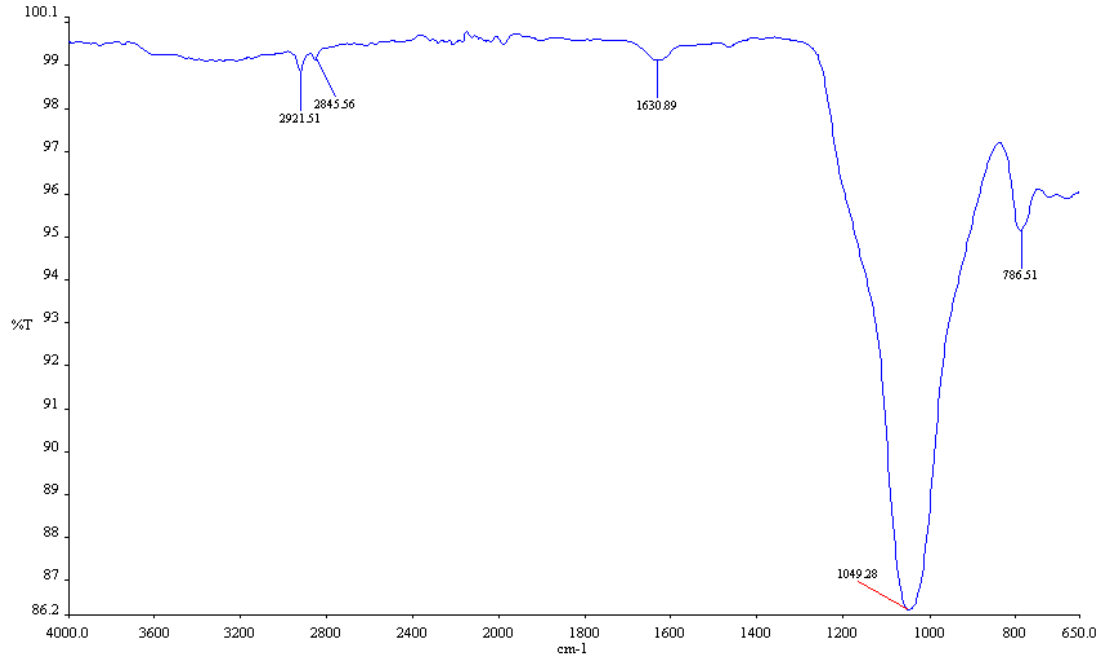
796 ve 776 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikler, klinoptilolitinin yapısındaki quartz, kristobalitin varlığından kaynaklanabilecekken; 740 cm^{-1} civarındaki az belirgin olan pikler simetrik Si(Al)-O bağlarının gerilmesini temsil etmektedir. Bunun yanında 1038 cm^{-1} dalga boyundaki belirgin pik ise asimetrik Si(Al)-O gerilmesini göstermektedir. Bu belirgin pik, kristal yapıdaki alüminyum içeriğini belirlemede faydalı olmaktadır. Bu pikin tam değeri nSi/nAl oranına bağlı olarak değişimler gösterebilmektedir. Bigadiç klinoptilolitleri için bu değer 1056 cm^{-1} dalga boyunda iken; artan Al içeriği ile bu pikin gözlemlendiği dalga boyu daha düşük değerler almaktadır [77].



Şekil 6.2: Ham Bigadiç Klinoptilolitinin FTIR spektrumu

1632 ve 3620 cm^{-1} dalga boyunda ise zeolitin yapısındaki suyun sırasıyla H-O-H eğilme ve O-H gerilme titreşimleri (Suyun OH^{-1} grubu ile gözenekler içerisindeki kationların etkileşimi sonucunda) görülmektedir [7, 77].

Şekil 6.2’de O-H-Klinoptilolitinin FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 786, 1049 ve 1630 cm^{-1} ’de gözlemlenen titreşimlerin klinoptilolit yapısından kaynaklı titreşimler olduğu ve hangi bağları temsil ettiği Şekil 6.1 için yapılan yorumlarda belirtilmiştir. Modifikasyon sonucunda gerçekleşen değişimler sonucunda ortaya çıkan yeni titreşimler 2845 ve 2921 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenmiştir. Ortaya çıkan bu titreşimler, oleilaminin yapısındaki simetrik ve asimetrik CH_2 gerilmesini temsil etmektedir. Modifiye yapıdaki simetrik $-(\text{NH}_3)^+$ eğilmesi 1490-1520 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir [76]. Burada 1480 cm^{-1} de görülen titreşimin, çok belirgin olmasa da yapıdaki amonyum varlığını temsil ettiği söylenebilir. 1630 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen geniş pik ise yine amonyum iyonlarının varlığını temsil etmektedir.



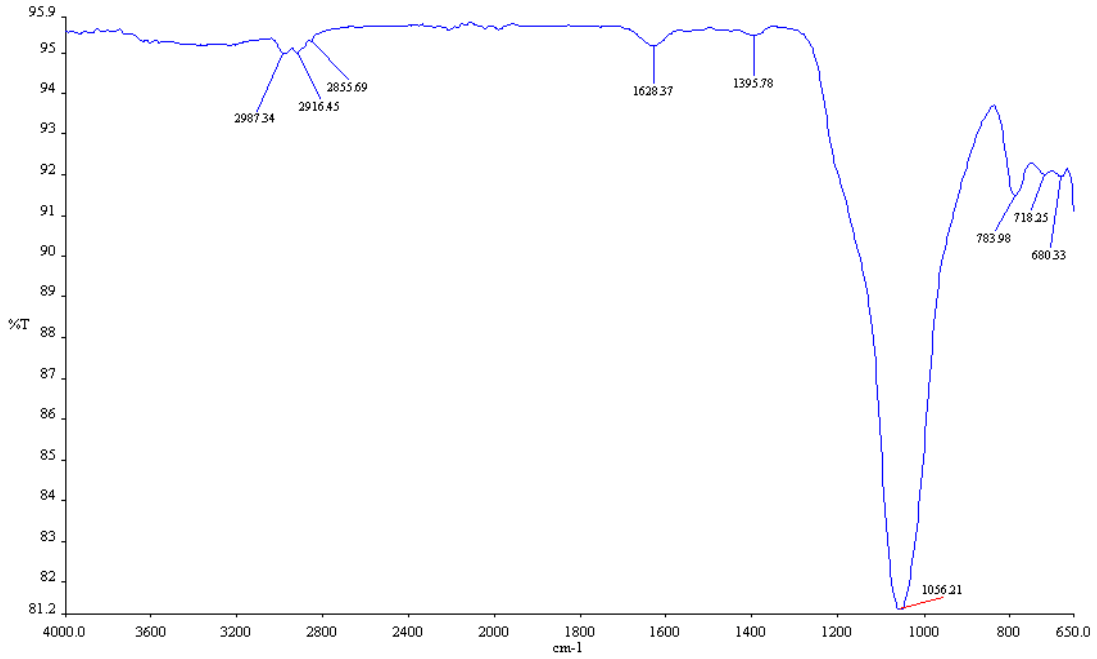
Şekil 6.3: O-H-Klinoptilolitinin FTIR spektrumu

Şekil 6.4’te 2977, 2911, 2850, 1625 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan titreşimler O-H-Klinoptilolit için elde edilen FTIR spektrumu ile benzerdir ve aynı bağlar için geçerlidir. 1395 cm^{-1} dalga boyu civarında gözlemlenen yapının C-N gerilmesini temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 6.4: H-H-Klinoptilolitin FTIR spektrumu

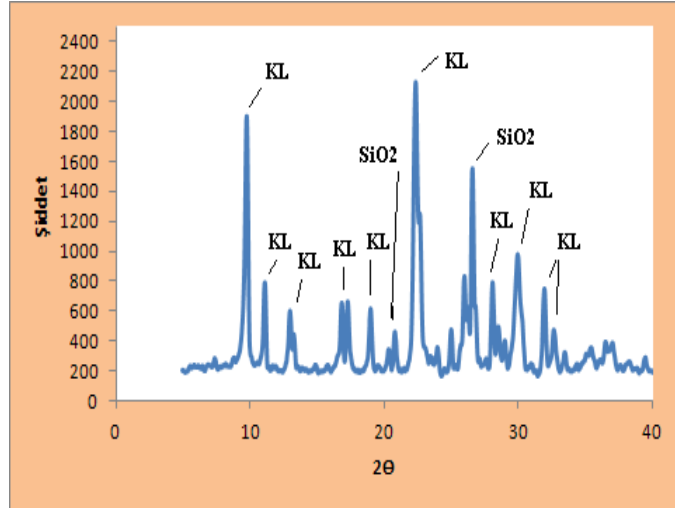
Şekil 6.5'te 2987, 2916, 2855 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan titreşimler O-H-Klinoptilolit için elde edilen FTIR spektrumu ile benzerdir ve aynı bağlar için geçerlidir. 1395 ve 1628 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenen titreşimin C-N gerilmesi ve $-(\text{NH}_3)^+$ yapısını temsil ettiği düşünülmektedir.



Şekil 6.5: D-H-Klinoptilolitin FTIR spektrumu

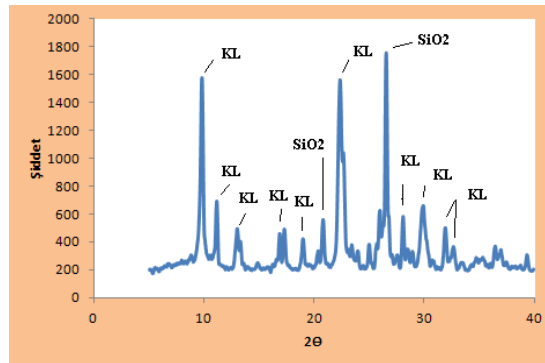
6.1.2.3. XRD Analizi

Şekil 6.6’da ham klinoptilolit örneği için elde edilen XRD analiz sonuçları bulunmaktadır. Burada, KL ile gösterilen açılarda elde edilen pikler Bigadiç Klinoptiloliti’ne özgü XRD ile uyum sağlamaktadır. 22° ve 26.6°’da görülen pikler ise klinoptilolitin yapısındaki safsızlık olan kuartzdan ileri gelmektedir.

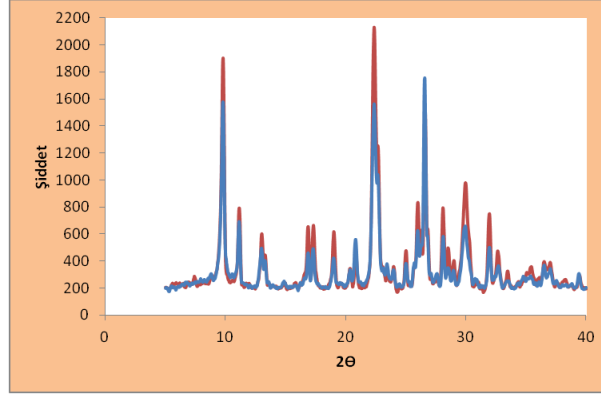


Şekil 6.6: Ham klinoptilolitin XRD dağılımı

Şekil 6.7’de ise O-H-Klinoptilolitin XRD analiz sonuçları yer almaktadır. Burada yine klinoptilolite özgü pikler yer almakla beraber piklerin şiddetlerindeki azalmalar modifikasyonun oluştuğunun göstergesidir. 22° ve 26.6°’lerde görülen piklerde ise bir değişim gözlemlenmemiştir. Buradan da modifikasyonun sadece klinoptilolite ait aktif merkezlerde gerçekleştiğinin kuartz ile aminler arasında bir etkileşim olmadığını göstergesidir. Şekil 6.8’de ise her iki analiz sonuçları üstüste konularak bu açıklamaların görsel olarak açıklanması sağlanmıştır.



Şekil 6.7: O-H-Klinoptilolit XRD dağılımı

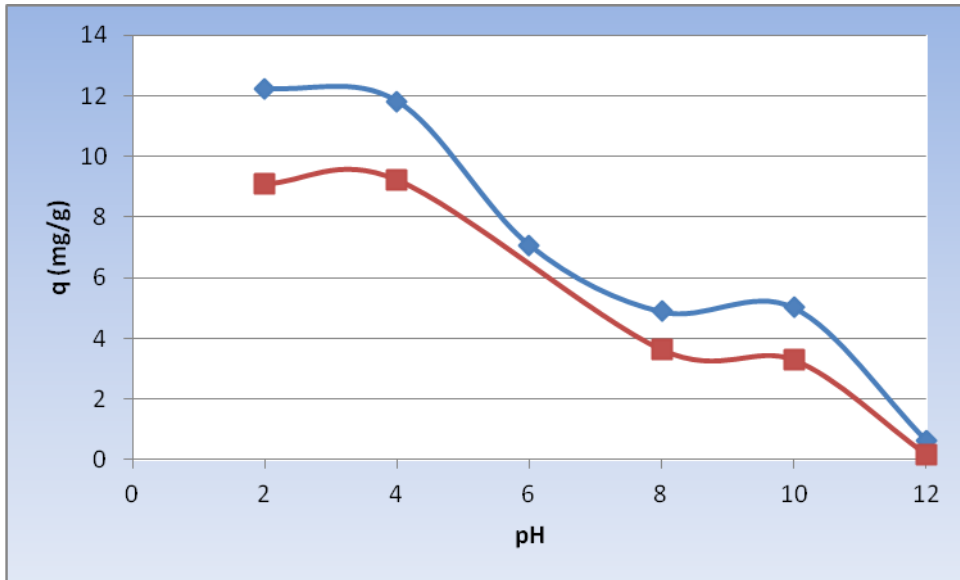


Şekil 6.8: H-Klinoptilolit ve O-H-Klinoptilolit XRD dağılımı

6.1.3 Giderimde uygun koşulların belirlenmesi

6.1.3.1 Uygun pH'ın belirlenmesi

O-H-Klinoptilolit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunda, hangi pH ortamında en yüksek adsorpsiyon kapasiteye ulaşıldığının bulunabilmesi için farklı pH ortamlarında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Tüm deneylerde adsorpsiyon süresi 24 saat olup, 1/100 katı-sıvı oranı ile çalışılmıştır. Başlangıç derişimi 50 ve 250 ppm olarak çalışılmıştır.



Şekil 6.9: Cr(VI) iyonlarının O-H-Klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda uygun pH'ın belirlenmesi; (◆) C_{a0}=250 ppm, (■)C_{a0}=50 ppm, m=0.1 g, t=24 saat, T=298 K.

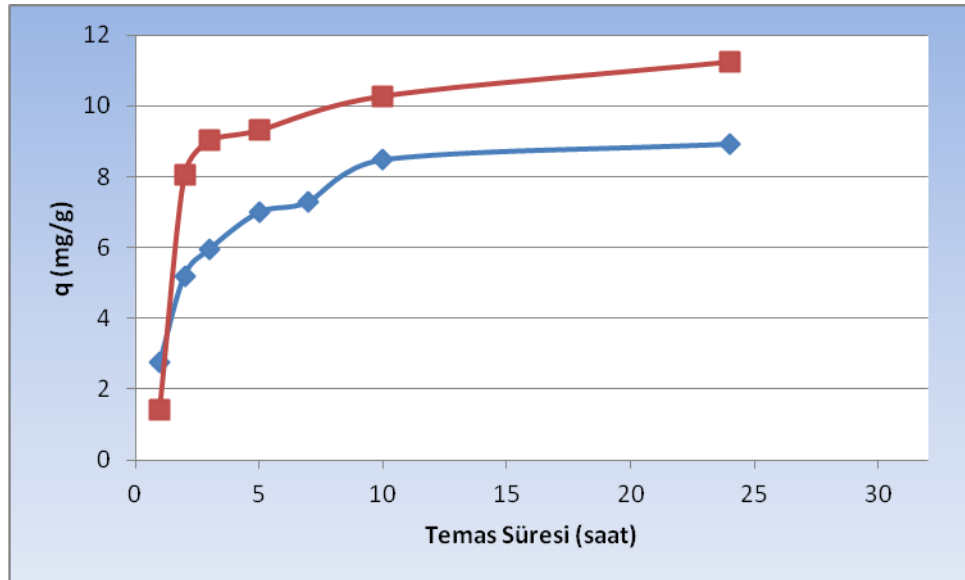
Şekil 6.6'de görüldüğü gibi her iki başlangıç derişiminde ph 2-4 aralığında Cr(VI) tutunma kapasitesi en yüksek değerlere ulaşmıştır. Artan pH değerleri ile tutunan

Cr(VI) miktarında azalma gözlemlenmiştir. Aminlerin asidik bölge ile etkileşime girerek H-Klinoptilolit yüzeyine bağlanması ile güçlü anyon adsorbanı elde edilmiştir. Düşük pH'larda yüksek tutunma kapasitelerinin elde edilmesi, bu yapının korunuyor olduğunun bir göstergesidir. pH değeri arttıkça tutunma kapasitesinde azalış gözlemlenmesi ise yüzeyin pozitif niteliğinin azalması ile Cr(VI) anyonik yapılarının tutunmasına engel oluşturmaktadır.

6.1.3.2 Denge süresinin belirlenmesi

Cr(VI) iyonlarının O-H-Klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunda uygun temas süresinin belirlenebilmesi için farklı başlangıç derişimindeki adsorbat içeren stok çözeltiler hazırlanmıştır. 0.1 g adsorban içerecek şekilde ayarlanan miktarlarda ve pH 3 olan ortamda 1-24 saat arasında belirli zaman aralıklarıyla numuneler alınarak süzölmüş ve süzöntüde Cr(VI) analizi yapılmıştır.

Şekil 6.7'te Cr(VI) adsorpsiyonunun iki farklı başlangıç derişimi için farklı temas sürelerinde adsorplanan miktarları verilmiştir. Her iki başlangıç derişiminde de gözlenen durum, ilk 10 saat içerisinde adsorpsiyonun en yüksek seviyeye ulaştığıdır. Bu süreden sonra alınan numunelerdeki kapasite artışı ihmal edilebilir miktardadır. Bu sebeple 10 saatlik temas süresinin yeterli olduğu söylenebilir.



Şekil 6.10 : Cr(VI) iyonlarının O-H-Klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda uygun temas süresinin belirlenmesi; (◆) $C_{a0}=200$ ppm, (■) $C_{a0}=600$ ppm, $m=0.1$ g, $t=24$ saat, $T=298$ K.

6.1.3.3 Uygun adsorban dozunun belirlenmesi

Uygun adsorban dozunun belirlenmesi gerek maliyet gerekse adsorpsiyonun etkinliği açısından önem taşımaktadır. Denemelerde adsorban dozu değiştirilerek dozun adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tüm deneylerde 500 ppm sabit derişimde 50 mL numuneler ile çalışılmıştır. pH, giderim deneylerinin ilk aşamasında belirlenen en uygun değere ayarlanmıştır. Temas süresi bir önceki adımda belirlenen değerde tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.3'te adsorban dozuna bağlı olarak Cr(VI) gideriminde meydana gelen değişim özetlenmiştir.

Çizelge 6.3: Cr(VI) gideriminde adsorban dozunun tutunma kapasitesi ve giderim yüzdesi üzerindeki etkisi.

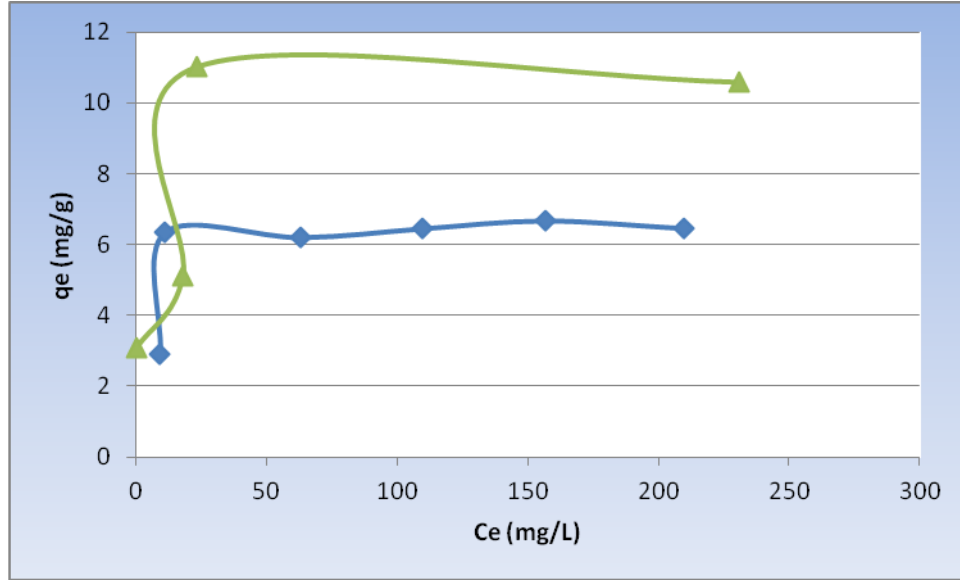
<i>Adsorban Dozu (g/50 mL)</i>	<i>Tutunma Miktarı (mg/g)</i>	<i>Giderim Yüzdesi (%)</i>
0,1	10,3521	4,14
0,2	7,0374	5,63
0,4	8,5070	13,61
0,8	8,7765	28,08
1	9,4632	37,85

Adsorban dozunun 0,1 g / 50 mL değerinden 0,2 g / 50 mL değerine artmasıyla adsorban üzerinde tutunan krom miktarında önemli bir azalma görülürken; 0,2 g / 50 mL üzerindeki adsorban artışlarında daha ihmal edilebilir düzeyde değişimlerle karşılaşmıştır. Etkin bir adsorpsiyon sağlanabilmesi için yüksek giderim oranının sağlanması gereklidir. Bu sebeple uygun adsorban dozuna karar verilirken sadece tutunma miktarları üzerinden yorum yapmak yerine giderim yüzdelerinin de incelenmesi faydalı olacaktır. Adsorban dozu 0,1 g / 50 mL'den 0,8 g / 50 mL'ye kadar değiştiğinde giderim yüzdeleri arasındaki fark her adımda artmaktadır. Buna karşılık adsorban dozu, 0,8 g/ 50 mL ile 1 g / 50 mL olduğu durumda bu farkta azalma gözlemlenmektedir. Tüm bu verilere dayanarak adsorban dozunun 0,8 g / 50 mL ile 1 g / 50 mL arasında olmasına karar verilmiştir.

6.2 İzotermilerin Çıkarılması

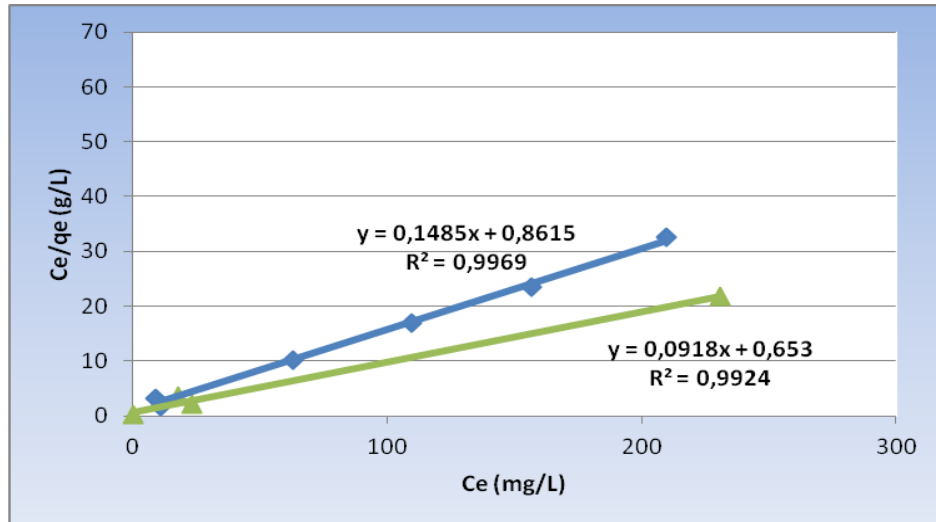
Gerekli tüm şartlar belirlendikten sonra O-H-Klinoptilolit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun izotermier yardımıyla karakterize edilmesi gerekmektedir. Farklı başlangıç derişimleri ile yapılan denemelerde ulaşılan denge derişimleri ile birim

adsorbat başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişkinin ortaya konması ile izotermelere geçiş yapılabilir. Denge derişimi ve birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (298 ve 313 K için) Şekil 6.4'te görüldüğü gibidir.



Şekil 6.11 : Cr(VI) iyonlarının O-H-Klinoptilolit üzerinde adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi (♦)T=298 K, (▲) T=313 K, $Ca_0=50,100, 200, 400$ ppm

Elde edilen bu verilerin Langmuir izotermine uygunluğunun belirlenmesi için, denge derişimi ile C_e / q_e arasındaki ilişkinin ortaya konması gerekmektedir. Şekil 6.5'te bu ilişki ortaya konmuştur ve elde edilen doğrunun eğim ve kayım değerlerinden hareketle Langmuir sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.12 : Cr(VI) iyonlarının O-H-Klinoptilolit üzerinde adsorpsiyonunda çeşitli sıcaklıklardaki Langmuir sabitlerinin bulunması; (♦)T=298 K, (▲) T=313 K.

Elde edilen korelasyon katsayılarının 0.96'dan büyük olmasına bakılacak olursa Langmuir izoterminin bu adsorpsiyonu tanımlamaya uygun olduğu söylenebilmektedir. a_L , adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyon enerjisinin bir ölçütüdür ve sıcaklığa bağımlılığının incelenmesi ile adsorpsiyonun ekzotermik ya da endotermik oluşu hakkında bir yorum yapılabilir. Çizelge 6.4'te sunulan bilgilere göre artan sıcaklıkla a_L değeri azalma gösterdiğinden dolayı adsorpsiyonun ekzotermik olduğu söylenebilir.

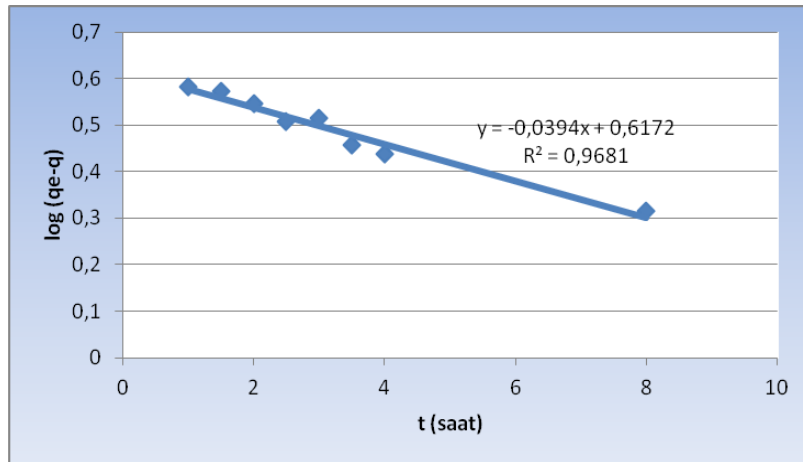
Adsorpsiyonun elverişliliği hakkında bilgi R_L ile elde edilmektedir. Bu değer 0 ve 1 arasında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu kanıtlamaktadır. Çizelge 6.4'te bu sabitin değerinin adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterdiği açıktır.

Çizelge 6.4: Langmuir sabitleri.

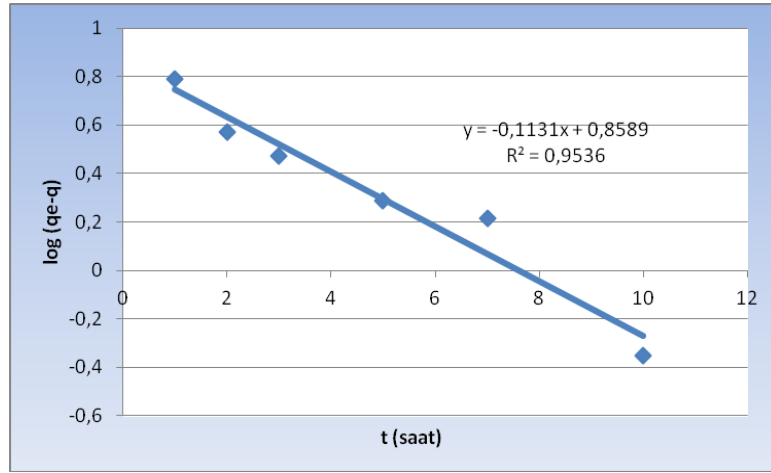
<i>Sıcaklık (K)</i>	<i>Sabitler</i>			R^2	<i>Dağılma Sabiti (R_L)</i>
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	q_m (mg/g)		
298	1.6667	0.2475	6.74	0.9969	0.043
313	2.1155	0.1957	10.93	0.9924	0.059

6.3 Kinetik Analiz

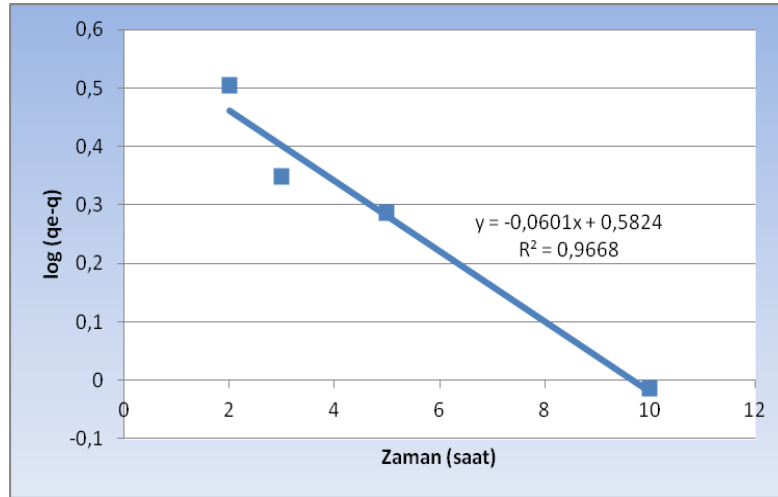
Denge süresinin tespitinde yararlanılan verilerle adsorpsiyonun kinetik analizi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon derecesinin ve hız sabitinin bulunmasını sağlayacak Lagergren çizimi (100 ppm için) Şekil 6.7'deki gibidir. $\log(q_e - q)$ 'nin zamana bağlı değişiminin lineer karakter göstermesi adsorpsiyonun birinci dereceden hız ifadesine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de ise 200 ve 600 ppm için Lagergren çizimi gösterilmektedir.



Şekil 6.13 : Adsorpsiyon hız sabitinin ve adsorpsiyon derecesinin bulunması (100 ppm).



Şekil 6.14 : Adsorpsiyon hız sabitinin ve adsorpsiyon derecesinin bulunması (200 ppm).



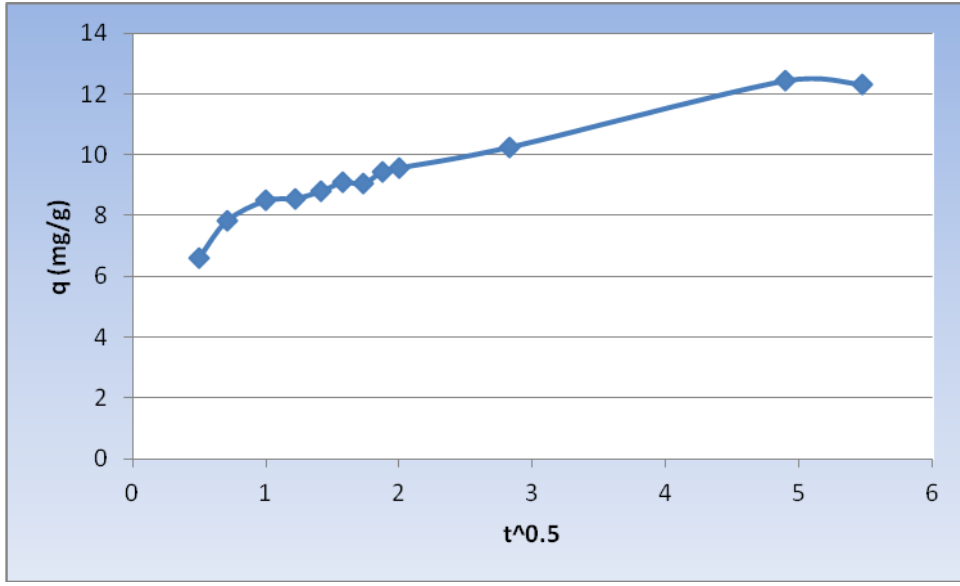
Şekil 6.15 : Adsorpsiyon hız sabitinin ve adsorpsiyon derecesinin bulunması (600 ppm).

Çizelge 6.5'te ise söz konusu çizimlerden faydalanılarak hesaplanan adsorpsiyon hız sabitleri yer almaktadır. Adsorpsiyon hızının makrotaşınım kademesi tarafından belirlenmesi durumunda hız sabitinin başlangıç derişimi ile değişiminin doğrusal bir karakter göstermesi gerekir. Çizelge 6.5'te görüldüğü üzere böyle bir durum söz konusu değildir.

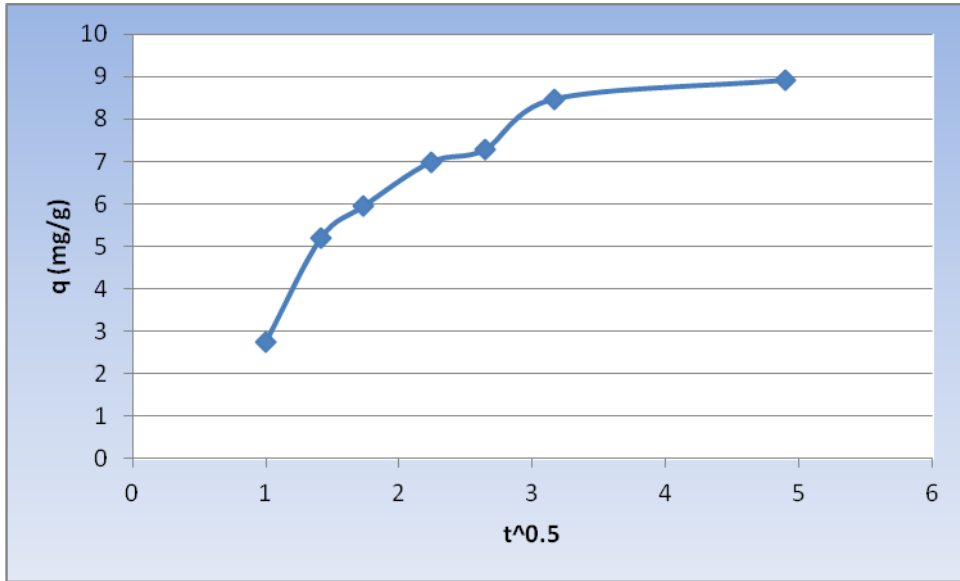
Çizelge 6.5: Hız Sabitinin Çeşitli Başlangıç Konsantrasyonları için Aldığı Değerler.

<i>Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)</i>	<i>Hız Sabiti k_{ad} (saat⁻¹)</i>	<i>R²</i>
100	0.0907	0.9681
200	0.2605	0.9608
600	0.1384	0.9668

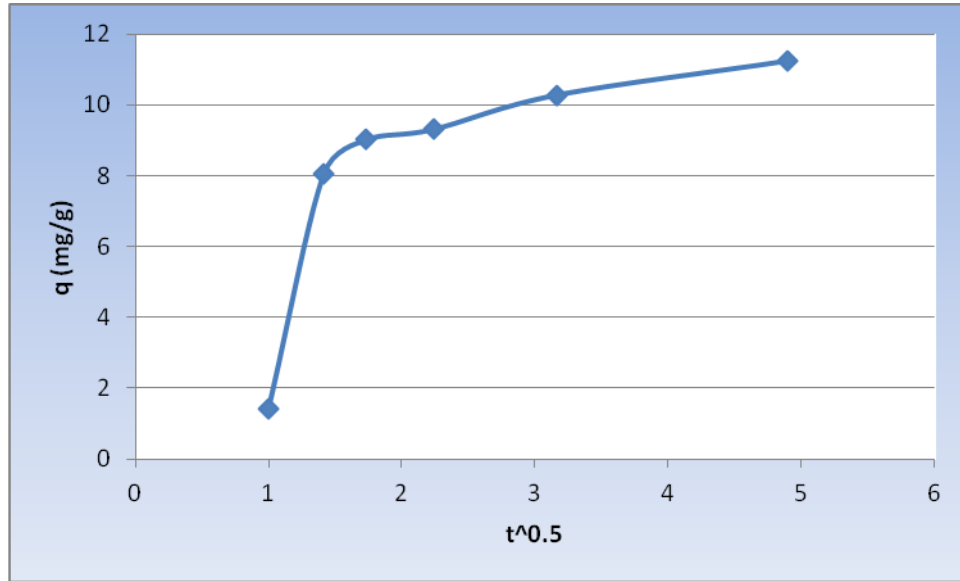
Gözenek difüzyonu ve sınır tabaka difüzyonlarından hangisinin hız belirleyici olduğunu anlayabilmek için zamanın karekök ifadesine karşılık tutunma miktarları grafiğe dökülmüştür. Şekil 6.9, Şekil 6.10 ve Şekil 6.11’de elde edilen grafiklere göre tamamen doğrusal bir eğilim gözlemlenmemiş olması gözenek difüzyonunun tek başına hız belirleyici olmadığını göstermektedir. Bu nedenle gözenek difüzyonunun sınır tabaka difüzyonu ile birlikte adsorpsiyon hızını belirlediği kararına varılmıştır. Söz konusu şekillerde elde edilen ilişkilerin doğrusal kısımları kullanılarak gözenek difüzyonu hız sabitleri belirlenmiştir.



Şekil 6.16 : Adsorpsiyonda gözenek difüzyonunun karakterizasyonu (100 ppm).



Şekil 6.17 : Adsorpsiyonda gözenek difüzyonunun karakterizasyonu (200 ppm).



Şekil 6.18 : Adsorpsiyonda gözenek difüzyonunun karakterizasyonu (600 ppm).

Çizelge 6.6’da farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen gözenek difüzyon sabitleri verilmiştir. Elde edilen tabloda başlangıç derişiminin gözenek difüzyon sabitine çok bağımlı olmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.6: Farklı Başlangıç Konsantrasyonlarında Gözenek Difüzyonu Hız Sabitleri.

<i>Başlangıç Derişimi (mg/L)</i>	<i>Gözenek Difüzyonu Hız Sabiti (mg/g*h^{0.5})</i>
100	1.1621
200	1.7887
600	1.1602

6.4 Termodinamik Analiz

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi için farklı iki sıcaklıktaki tutunma verilerinden faydalanılmıştır. Sıcaklığın K sabiti üzerine etkisi incelenerek adsorpsiyon ısısı hesaplanabilmektedir.

Çizelge 6.7: 298 K ve 313 K’de Gerçekleştirilen Adsorpsiyonlar için Termodinamik Sabitler

<i>Sıcaklık (T)</i>	<i>K_c (m³/mol)</i>	<i>ΔG (kJ/mol)</i>	<i>ΔH (kJ/mol)</i>	<i>ΔS (kJ/mol.K)</i>
298	9.1319	-5.4798	-2.5389	-0.0558
313	7.4465	-5.2247		

Çizelge 6.7’de belirtilen ΔH değerinin negatif olması; adsorpsiyonun ekzotermik olduğunun bir göstergesidir. Entropi değişiminin de negatif karakterde olması

adsorplanmış maddenin serbestlik derecesinde düşüş olduğunun göstergesidir. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunun bir göstergesidir.

7. VARGILAR VE ÖNERİLER

Atık sulardan Cr(VI)'nın giderimine yönelik olarak gerçekleştirilmiş bu çalışmada, aşağıdaki vargılara ulaşılmıştır.

- ❖ Klinoptilolitin ülkemizde büyük oranlarda elde ediliyor olması, diğer adsorbanlara göre tercih edilmesinin en büyük sebebidir. Ön işlem den geçirilmemiş ve modifikasyona uğratılmamış hali düşük kapasitelerde Cr(VI) giderimi gösterse de; yüzey aktif maddelerle yüzey özelliklerinin geliştirilmesi ile ekonomik bir malzemenin etkin kullanımı sağlanarak hem maddi yönden hem de etkinlik açısından uygun bir adsorban elde edilmiştir.
 - Ham klinoptilolit için giderim yüzdesi %62
 - 100 ppm, 24 saat temas süresi ve 1/100 katı/sıvı oranı ile
- ❖ Yapılan çalışmalar sonucunda Cr(VI) içerikli atık suların O-H-Klinoptilolit kullanılarak arıtılmasında en uygun işlem koşulları belirlenmiştir. Çizelge 7.1'de özetlenen işlem koşullarında çalışmak yüksek kapasite ile Cr(VI) adsorpsiyonunu sağlamaktadır.

Çizelge 7.1: Krom gideriminde belirlenen uygun ortam şartları.

	<i>İyon</i>	<i>pH</i>	<i>Adsorban Dozu (g/L)</i>	<i>Temas Süresi (saat)</i>	<i>Kapasite (mg/g)</i>	<i>Giderim %'si</i>
O-H-Klinoptilolit	Cr(VI)	3	16	10	12	87

- ❖ Ham klinoptilolit ile yüzey aktiflerle modifikasyona uğratılmış klinoptilolitin Cr(VI) adsorplama kapasiteleri incelendiğinde; O-H-Klinoptilolitin kullanımı ile daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde edildiğinden yapılan işlemin uygunluğu saptanmıştır.
- ❖ Modifikasyonda kullanılan yüzey aktif maddelerin hidrofobluğu, (alkil grubu uzunluğu) arttıkça; krom giderim kapasitesinde artış gözlemlenmiştir. Bu

durumda; krom gideriminde, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisinin yanında kolloidal çökelti oluşumunun da etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu bilgileri literatür desteklemektedir.

- ❖ Kinetik hesaplamalar, Cr(VI) iyonunun O-H-Klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunun I. dereceden Lagergren eşitliği ile ifade edilebildiğini göstermiştir. Hesaplanan hız sabitlerinin arasında doğrusal bir ilişki olmaması; adsorpsiyon hızının, hem gözenek difüzyonu hem sınır tabaka difüzyonu tarafından belirlendiğini ortaya koymuştur.
- ❖ Termodinamik hesaplamalar, O-H-Klinoptilolit üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun ekzotermik karakterde olduğunu göstermektedir. Gibbs serbest enerjisindeki değişimin negatif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Her ne kadar iki sıcaklık değeriyle adsorpsiyon termodinamiği için kararlar verilmiş olsa da en az bir farklı sıcaklıkta daha çalışılarak sonuçlar desteklenmelidir.
- ❖ Bundan sonra yapılacak çalışmalarda,
 - Kesikli sistemde uygun koşulların belirlenmesini takiben daha yüksek kapasite değerlerine ulaşmak için sürekli sistemde; O-H-Klinoptilolit ile doldurulmuş kolonlarda denemeler yapılabilir.
 - DLS (Dinamik Light Scattering) analizleri ile artan hidrofobluk ile Cr(VI) tutma kapasitesindeki artış açıklanmalıdır.
 - Adsorpsiyon hızını belirleyen difüzyon adımının kesin olarak belirlenebilmesi amacıyla karıştırma hızı ve partikül boyutu değiştirilerek deneyler tekrarlanabilir. Karıştırma hızının arttırılması makrotaşınım kademesini, partikül boyutunun değiştirilmesi ise gözenek difüzyonun aydınlatılmasını sağlayabilir.
 - Adsorbanların tekrar kullanımını sağlayabilmek amacıyla desorpsiyon işlemlerinin uygulanabilirliği incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kurniawan, T.A. ve Sillanpaa, M. E. T.**, (2010). Removal of Toxic Chromium from Wastewater, Nova Science Publishers, Inc.,NY.
- [2] **Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği**, 1988. Resmi Gazete, Ankara.
- [3] **Atia, A. A.**, (2006). Synthesis of a quarternary amine anion exchange resin and study its adsorption behaviour for chromate oxyanions, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 1049-1055.
- [4] **Fakı, A.**, (2007). “Reaktif Tekstil Boyarmaddelerinin Zeolit Kolonda Adsorpsiyon Yolu ile Giderilmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Sullivan, E. J., Hunter, D. B., Bowman, R. S.**, (1998). Fourier transform Raman spectroscopy of sorbed HDTMA and the mechanism of chromate sorption to surfactant modified clinoptilolite, *Environ. Sci. Technol.*,**32**, 1948-1955.
- [6] **Bowman, R. S., Haggerty, G. M., Huddleston, R. G., Neel, D. ve Flynn, M.**, (1998). Sorption of nonpolar organic compounds, inorganic cations and inorganic oxyanions by surfactant modified zeolite, *Surfactant Enhanced Subsurface Remediation: emerging technologies*, Vol. 594, bölüm 5, sf. 54-64. Washington DC.
- [7] **Sirkecioğlu, A.**, (1993). “Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin $(\text{NH}_4)^{+4}$ Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu”, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Sundaram, S. ve Raghavan, P. S.** (2011). Chromium VI- Reagents: Synthetic Applications, Springer, Germany.
- [9] **Yurtseven, B.**, (2011). “Kuartetner Amin Bileşikleri ile Modifiye Edilen Klinoptilolit Cr(VI) Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Benefield, L. D. ve Morgan J. M.** (1999). Chemical precipitation, Water Quality and Treatment, McGraw Hill Inc., New York.
- [11] **Wang, L. K., Vaccari, D. A., Li, Y. ve Shammas, N.K.** (2004). Chemical precipitation, Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, New Jersey.
- [12] **Juttner, K., Galla, U. ve Schmieder, H.** (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochim. Acta*, **45**, 2575-2594.
- [13] **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.

- [14] **Shammas, N. K.** (2004). Coagulation and flocculation, Physicochemical Treatment Processes, vol. 3, 103-140. Humana Press, New Jersey.
- [15] **Licsko, I.** (2004). Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts, *Water Sci. Technol.*, **36**, 103-110.
- [16] **Ayoub, G. M., Semerjian, L., Acra, A., El Fadel, M. ve Koopman, B.** (2001). Heavy metal removal by coagulation with seawater liquid bittern, *Journal of Environ. Eng.*, **127**, 196-202.
- [17] **Elimelech, M., O'Melia, C.R.** (1990). Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1528-1536.
- [18] **Wang, L. K., Fahey, E. M. ve Wu, Z. C.** (2004). Dissolved air flotation, Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, New Jersey.
- [19] **Zebel, T.** (1984). Flotation in water treatment, The Basis of Flotation, Martinus Nijhoff Publishers, Hague.
- [20] **Zouboulis, A. I., Matis, K. A., Lazaridis, N. K. ve Golyshin, P. N.** (2003). The use of biosurfactants in flotation: application for the removal of metal ions, *Min. Eng.*, **16**, 1231-1236.
- [21] **Offringa, G.** (2003). Dissolved air flotation in Southern Africa, *Water Sci. Technol.*, **31**, 159-172.
- [22] **Lain'e, S., Poujol, T., Dufay, S., Baron, J. ve Robert, P.** (1998). Treatment of stormwater to bathing water quality by dissolved air flotation, filtration and ultraviolet disinfection, *Water Sci. Technol.*, **10**, 99-105.
- [23] **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.
- [24] **Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Lazaridis, I. C. ve Hancock, I. C.** (2003). Sorptive flotation for metal ion recovery, *Int. J. Miner. Process*, **70**, 99-108.
- [25] **Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Gallios, G. P., Erwe, T. ve Blocher, C.** (2004). Application of flotation for the metal loaded-zeolite, *Chemosphere*, **55**, 65-72.
- [26] **Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Chaudhary, D. S. ve Hung, Y. T.** (2004). Physicochemical treatment processes for water reuse, Physicochemical Treatment Processes, vol. 3, Humana Press, New Jersey.
- [27] **Rengaraj, S., Yeon, K. H. ve Moon, S. H.** (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.*, **B87**, 273-287.
- [28] **Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podko'scielny, P. ve Robens, E.** (2004). Selective removal of the heavy metals from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, **56**, 91-106.
- [29] **Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K. Mentzis, A., Harambous, K. J. ve Loizidou, M.** (2004). Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-

- exchange and precipitation methods, *Sep. Purif. Technol.*, **39**, 181-188.
- [30] **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.
- [31] **Bruggen, B. ve Vandecasteele, C.** (2003). Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environ. Pollut.*, **122**, 435-445.
- [32] **Ozaki, H., Sharma, K., ve Saktaywin, W.** (2002). Performance of an ultra-lowpressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for seperating heavy metal: effect of interference parameters, *Desalination*, **144**, 287-294.
- [33] **Masel, A. I.** (1996). Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, Wiley, New York.
- [34] **Inglezakis, V. J. ve Poulopoulos, S. G.,** (2006). Adsorption-ion exchange-catalysis, Design of operations and environmental applications, Elsevier.
- [35] **Erdogan, Y. A.** (2005). “Atıksulardan Çeşitli Adsorbanlarla Arsenik Giderimi”, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] **Keller, J. Ü. ve Reiner, S.** (2005). Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms, Springer, New York.
- [37] **Jing, X., Cao, Y., Zhang, X., Wang, D., Wu, X. ve Xu, H.** (2010). Biosorption Cr(VI) from simulated wastewater using cationic surfactant modified spent mushroom, *Desalination*, **269**, 120-127.
- [38] **Baral, S. S., Surendra, N. D. ve Pradip, R.** (2006). Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Biochemical Eng. Jour.*, **31**, 216-222.
- [39] **Yang, R. T.** (2003). Adsorbents: fundamentals and applications, Springer, A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [40] **Huang, C. P. ve Blankenship, D. W.** (1984). The removal of mercury(II) from dilute aqueous solution by activated carbon, *Water Res.*, **18**, 37-46.
- [41] **Netzer, A. ve Hughes, D. E.** (1984). Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon, *Water Res.*, **18**, 927-933.
- [42] **Candela, M. P., Martinez, J. M. ve Macia, R.T.** (1995). Chromium(VI) removal with activated carbon, *Water Res.*, **29**, 2174-2180.
- [43] **Sharma, D. C. ve Forster, C. F.** (1993). Removal of hexavalent chromium using sphagnum, *Water Res.*, **27**, 1201-1208.
- [44] **Babel, S. ve Kurniawan, T. A.** (2003). Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: A review, *Jour. Hazard. Mater.*, **B97**, 219-243.

- [45] **Wan Ngah, W.S. ve Isa, I. M.** (1998). Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1 and Zerolit 225. *Jour. Appl. Polym. Sci*, **67**, 1067-1070.
- [46] **Annachhatre, A. P., Win, N. N. ve Chandkrachang, S.** (1996). Adsorption of copper on chitosan, *Bangkok (Thailand): Asian Inst. of Tech.*, 169-173.
- [47] **Udaybashkar, P., Iyengar, L. ve Rao, A. V. S. P.** (1990). Hexavalent chromium interaction with chitosan, *Jour. of Appl. Polym. Sci.*, **39**, 739-747.
- [48] **Schmuhl, R., Krieg, H. M. ve Keizer, K.** (2001). Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: kinetics and equilibrium studies, *Water S. A.*, **27**, 1-7.
- [49] **Virta, R.** (2002). USGS Minerals Information, *The U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summary*.
- [50] **Sharm, D. C. ve Forster, C. F.** (1994). Continious adsorption and desorption of chromium ions by sphagnum moss peat, *Process Biochem.*, **30**, 293-298.
- [51] **Panday, K. K., Prasad, G. ve Singh, V. N.** (1984). Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption on fly ash-wollastonite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **34a**, 367-374.
- [52] **Noble, R. D. ve Terry, P. A.** (2004). Principles of Chemical Separations with Environmental Applications, Cambridge University Press, UK.
- [53] **Ming, D. W. ve Bish, D. L.** (2001). Natural Zeolites: occurence, properties, applications, Mineralogical Soceity of America, Washington.
- [54] **Barrer, R. M.** (1978). Cation-exchange equilibria in zeolites and feldspathoids, *Natural Zeolites: occurence, properties, use*, Pergamon Press, New York.
- [55] **Fletcher, P., Franklin, K. R. ve Townsend, R. P.** (1984). Themodynamics of binary and ternary ion exchange in zeolites: The exchange of sodium, ammonium and potassium ions in mordenite, London.
- [56] **Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov G. M. ve Filizova, L. D.** (1992). *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Ltd., New York.
- [57] **Ay, H.** (2008). "Single and Multicomponent Ion Exchange of Silver, Zinc and Copper on Zeolite 4A", *Yüksek Lisans Tezi*, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [58] **Auerbach, S. M., Carrado, K. A. ve Dutta, P. K.** (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology*, New York: M.Dekker.
- [59] **Yurtoğlu, A.** (2007). "Türk klinoptilolitlerinin mineralojik özelliklerinin iyon değişimi yöntemiyle amonyum giderim kapasitesi üzerindeki etkileri", *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] **Barrer, R. M., Papadopoulos, R. ve Rees, L. V. C.** (1967). Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations, *Jour. Inorganic and Nucl. Chem.*, **8**, 2047-2063.

- [61] **Zamzow, M. J., Eichbaum, B. R., Sandgren, K. R. ve Shanks, D. E. (1990).** Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 1555-1569.
- [62] **Misaelides, P. (2011).** Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, *Microporous and Macroporous Mat.*, **3**, 15-18.
- [63] **Vintro, V. V., Smith, K. J., Lucey, J. A. ve Mitchell, P. I. (2000).** The environmental impact of the Sellafield discharges, *Írlanda*.
- [64] **Mier, M. V., Callejas, R. L. ve Gehr, R. (2001).** Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component, *Wat. Res.*, **35**, 373-378.
- [65] **Zeng, Y., Woo, H., Lee, G. ve Junboun, P. (2010).** Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite, *Desalination*, **3**, 102-109.
- [66] **Zeng, Y., Woo, H., Lee, G. ve Junboun, P. (2010).** Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites, *Microporous and Mesoporous Mat.*, **130**, 83-91.
- [67] **Krishna, B. S., Murty, D. S. R., ve Prakash, B. S. J. (2001).** Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate, *Appl. Clay Sci.*, **20**, 65-71.
- [68] **Vujakovic, A., Dakovic, A., Lemic, J., Mihajlovic, A. ve Canovic, T. (2003).** Adsorption of inorganic anionic contaminants on surfactant modified minerals, *J. Serb. Chem. Soc.*, **68**, 833-841.
- [69] **Barron, J. M., Azuara, A. J., Ramos, L. R., Mendoza, S. B., ve Coronado, G. (2010).** Adsorption of arsenic (V) from a water solution onto a surfactant-modified zeolite.
- [70] **Collela, C. (2007).** Recent advances in natural zeolite applications based on external surface interaction with cations and molecules, *Studies in Surface Sci. and Catalysis*, **170**, 2063-2073.
- [71] **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 Sci.*, **17**, 265-277.
- [72] **Lee, M. Y., Hong, K. J., Shin, Y. ve Kajiuchi, T. (2005).** Adsorption of hexavalent chromium by chitosan-based polymeric surfactants, *Jour. Applied Polymer Sci.*, **96**, 44-50.
- [73] **Kwon, O. Y. ve Park, K. W. (2001).** Intercalation behaviour of dodecylamine into layered silicates in organic solvents, *Jour. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 44-49.
- [74] **Vujakovic, A., Djuricic, M. A. ve Canovic, T. (2004).** Thermal study of surfactant and anion adsorption on clinoptilolite, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **63**, 161-172.
- [75] **Greenberg, A. E., Clesceri, L. S. ve Eaton, A. D. (1992).** Standart methods for the examination of water and wastewater, APHA, AWWA, WEF, Washington.

- [76] **Yariv, S. ve Cross, H.** (2002). Organo-clay complexes and interactions, Marcel Dekker Inc., New York.
- [77] **Elaipoulos, K., Perraki, Th. ve Grigoropoulou, E.** (2007). Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece, *Microporous and Mesoporous Materials*, **112**, 441-449.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Pelin Uzun

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 24. 10. 1987

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü B-514

E-Posta: uzunpe@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR

- **Uzun P.,** Aydın Y. A., Aksoy, Deveci, N. Adsorption of chromium on modified clinoptilolite. *PRES 2012 / 15th Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction*, Ağustos 25-29, 2010, Prag, Çek Cumhuriyeti.
- **Uzun P.,** Aydın Y. A., Aksoy, Deveci, N. Amin Yapılı Yüzey Aktif Maddelerin Doğal Zeolitler Üzerine Adsorpsiyonu. *26. Uluslar arası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi*, Ekim 1-4, Fethiye, Türkiye.