

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DERİ SANAYİ ATIK SULARINDAN KROM (VI) İYONUNUN
ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T. BANU ÖZTEKİN

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Fizikokimya

MANİSA 2009

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DERİ SANAYİ ATIK SULARINDAN KROM (VI) İYONUNUN
ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T. BANU ÖZTEKİN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Temmuz 2009

Tezin Savunulduğu Tarih :

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yüksel ABALI

Diğer Jüri Üyeleri :

MANİSA 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİL LİSTESİ	III
ÇİZELGE LİSTESİ	IV
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	VI
TEŞEKKÜR	VII
ÖZET	VIII
ABSTRACT	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği	2
1.2. Ağır Metal Kirliliği İçeren Endüstriyel Atık Sular	4
2. Adsorpsiyon	5
2.1. Adsorpsiyon Olgusuna İlişkin Bazı Kavramlar	5
2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri:	6
2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği	8
2.4. Adsorplanan Madde	9
2.5. Adsorplayıcı Katılar	10
2.6. Adsorpsiyon Türleri:	10
2.7. Adsorpsiyon Dereceleri	12
2.8. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler	12
2.9. Adsorpsiyon İzotermi	14
2.10. Adsorpsiyonun Belli Başlı Kullanım Alanları	18
3. Zeolitler	19
3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	19
3.2. Zeolitlerin Kullanım Alanları	23
4. Dolomit	25
4.1. Endüstride Kullanımı	26
4.2. Sanayide Kullanım Alanları	27
4.3. Adsorpsiyonda Kullanımı	27
5. Tanenler	28
5.1. Tanen Çeşitleri	29
5.2. Endüstride Kullanımı	29
5.3. Sanayide Kullanım Alanları	30
5.4. Meşe Palamutu Atığının Adsorpsiyonda Kullanımı	30
6. Krom	31
6.1. Bulunuşu	31
6.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	32
6.3. Krom Bileşiklerinin Kullanım Alanları	33

6.4. Krom Atık Ürünleri	34
7. Deri Sanayinde Krom Kullanımı	35
7.1. Deri işlemede Kullanılan Krom Sıvısı (Şerbet)	35
7.2. Tabaklama	37
7.3. Deri Üretiminde Atıklar	39
8. Atık Su Kirliliği Ölçümünde Temel Kavramlar	40
9. Endüstriyel Atık Suların Karakteristiği	42
10. Krom Tayini Yöntemleri	44
10.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	45
10.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Krom Tayini	46
10.3. Literatürde Varolan Adsorpsiyonla İlgili Çalışmalar	47
11. Materyal ve Yöntem	53
11.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması	53
11.2. Adsorpsiyon İşlemlerinin Yapılışı	53
11.3. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	54
11.4. Cr ⁺⁶ Tayini	54
12. Deneysel Çalışma I	55
12.1. Adsorpsiyon Deneyleri	55
12.2. Deneysel Çalışma I Sonuçları	56
13. Deneysel Çalışma II	72
13.1. Deri Atık Suyu Numunesinde Adsorpsiyon İşlemlerinin Yapılışı	72
13.2. Atık Sudaki Kirlenici Parametrelerin Tayini	73
13.3. Deneysel Çalışma II Sonuçları II	76
14. Tartışma ve Sonuçlar	77
14.1. Deneysel Çalışma I Sonuçlarının Değerlendirilmesi	77
14.2. Deneysel Çalışma II Sonuçlarının Değerlendirilmesi	78
KAYNAKLAR	80

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Langmuir İzotermi	15
Şekil 2.2. Freundlich İzotermi	16
Şekil 2.3. BET İzotermi	17
Şekil 3.1. SiO ₄ veya AlO ₄ Dörtüzlülerinin Kimyasal Formülleri ve Zeolit Yapısında Temel Yapı Birimi	19
Şekil 5.1. Tanenin Moleküler Yapısı	29
Şekil 7.1. Dericilikte Uygulanan İşlemler	37
Şekil 7.2. Tabaklamadaki Krom Sıvısı Kompleksi	38
Şekil 7.3. Krom Kompleksin Deriye Bağlanması	39
Şekil 12.1. Karıştırma Süresi-Adsorpsiyon Grafiği	53
Şekil 12.2. pH-Adsorpsiyon Grafiği	55
Şekil 12.3. Klinoptilolit ve Aktif Klinoptilolit için Konsantrasyon-Adsorpsiyon grafiği	58
Şekil 12.4. Dolomit ve Palamut Meşesi Atığı için Konsantrasyon-Adsorpsiyon grafiği	58
Şekil 12.5. Karıştırma Hızı – Adsorpsiyon grafiği	60
Şekil 12.6. Klinoptilolit ve Aktif Klinoptilolit için Tanecik Boyutu - Adsorpsiyon grafiği	62
Şekil 12.7. Dolomit ve Palamut Meşesi Atığı için Tanecik Boyutu-Adsorpsiyon grafiği	62
Şekil 12.8. Madde Miktarı – Adsorpsiyon grafiği	64
Şekil 12.8. Sıcaklık – Adsorpsiyon Grafiği	66

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1. İnsan Vücuduna Alınan Bazı Metaller	3
Tablo 1.2. Bazı Ağır Metallerin Yoğun Olarak Kullanıldıkları Endüstri Dalları	4
Tablo 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar	7
Tablo 3.1. Zeolitinin Kimyasal Kompozisyonu	19
Tablo 3.2. Zeolitlerin Adsorplama Alanında Başlıca Uygulamaları	22
Tablo 3.3. Doğal Zeolitlerin Bazı Özellikleri	23
Tablo 4.1. Dolomitin Kimyasal Bileşimi	26
Tablo 4.2. Karbonat Grubu Mineraller	27
Tablo 6.1. Kromun Çevredeki Dağılımı	32
Tablo 6.2. Kromun Bazı Termodinamik Özellikleri	33
Tablo 6.3. Kromun Bazı Fiziksel Özellikleri	34
Tablo 7.1. Deri Endüstrisi Atık Suyu Karakterizasyonu	41
Tablo 10.1. Krom Tayini İçin Çeşitli Analitik Tekniklerin Karakteri	45
Tablo 11.1. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler ve Seçilen Değerler	49
Tablo 12.2.1. Klinoptilolit için Süre-Adsorpsiyon Değerleri	52
Tablo 12.2.2. Aktif Klinoptilolit için Süre-Adsorpsiyon Değerleri	52
Tablo 12.2.3. Dolomit için Süre-Adsorpsiyon Değerleri	52
Tablo 12.2.4. Palamut Meşesi Atığı için Süre-Adsorpsiyon Değerleri	53
Tablo 12.2.5. Klinoptilolit için pH-Adsorpsiyon Değerleri	54
Tablo 12.2.6. Aktif Klinoptilolit için pH-Adsorpsiyon Değerleri	54
Tablo 12.2.7. Dolomit için pH-Adsorpsiyon Değerleri	55
Tablo 12.2.8. Palamut Meşesi Atığı için pH-Adsorpsiyon Değerleri	55
Tablo 12.2.9. Klinoptilolit için Konsantrasyon-Adsorpsiyon Değerleri	56
Tablo 12.2.10. Aktif Klinoptilolit için Konsantrasyon-Adsorpsiyon Değerleri	56
Tablo 12.2.11. Dolomit için Konsantrasyon-Adsorpsiyon Değerleri	57
Tablo 12.2.12. Palamut Meşesi Atığı için Konsantrasyon-Adsorpsiyon Değerleri	57
Tablo 12.2.13. Klinoptilolit için Karıştırma Hızı-Adsorpsiyon Değerleri	59
Tablo 12.2.14. Aktif Klinoptilolit için Karıştırma Hızı-Adsorpsiyon Değerleri	59
Tablo 12.2.15. Dolomit için Karıştırma Hızı-Adsorpsiyon Değerleri	60
Tablo 12.2.16. Palamut Meşesi Atığı için Karıştırma Hızı-Adsorpsiyon Değerleri	60
Tablo 12.2.17. Klinoptilolit için Tanecik Boyutu-Adsorpsiyon Değerleri	61
Tablo 12.2.18. Aktif Klinoptilolit için Tanecik Boyutu-Adsorpsiyon Değerleri	61
Tablo 12.2.19. Palamut Meşesi Atığı için Tanecik Boyutu-Adsorpsiyon Değerleri	62
Tablo 12.2.20. Klinoptilolit için Madde Miktarı-Adsorpsiyon Değerleri	63
Tablo 12.2.21. Aktif Klinoptilolit için Madde Miktarı-Adsorpsiyon Değerleri	63
Tablo 12.2.22. Dolomit için Madde Miktarı-Adsorpsiyon Değerleri	64

Tablo 12.2.23. Palamut Meşesi Atığı için Madde Miktarı-Adsorpsiyon Değerleri	64
Tablo.12.2.24. Klinoptilolit için Sıcaklık - Adsorpsiyon Değerleri	65
Tablo 12.2.25. Aktif Klinoptilolit için Sıcaklık-Adsorpsiyon Değerleri	65
Tablo 12.2.27. Dolomit için Sıcaklık-Adsorpsiyon Değerleri	66
Tablo 12.2.28. Palamut Meşesi Atığı için Sıcaklık-Adsorpsiyon Değerleri	66
Tablo 13.1. Atık suda Ölçülmesi Beklenen BOİ Değerleri	70
Tablo 13.2. Deri Atık Su Kirlilik Parametrelerindeki Değişimler	71

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

SEMBOLLER

ml	mililitre
mg	miligram
nm	nanometre
μ g	mikrogram
μ m	mikrometre
$^{\circ}$ C	santigrat derece
K	kelvin
ppm	milyonda bir birim
rpm	dakikadaki devir sayısı
kJ	kilojoule
A°	angstrom
M	molar
dk	dakika
A	absorbans

KISALTMALAR

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
AKM	Askıda Katı Madde
NaOH	Sodyum Hidroksit
HCl	Hidroklorik Asit

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayan ve hiçbir yardımı esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Yüksel ABALI' ya, tez çalışmam boyunca benden maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme teőekkürü bir borç bilirim.

Taliha Banu ÖZTEKİN

Temmuz-2009

DERİ SANAYİ ATIK SULARINDAN KROM (VI) İYONUNUN ADSORPSİYONU

Yüksek Lisans Tezi

T. Banu ÖZTEKİN

Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Danışman : Prof. Dr. Yüksel ABALI

ÖZET

Son yıllarda atık suların arıtılmasında alternatif arıtım yöntemleri geliştirilmektedir. Atık sulardaki ağır metalleri gidermek için kullanılan yöntemlerden birisi de ağır metallerin adsorpsiyonudur. Bir ağır metal olan Cr(VI), su kirliliğine ve canlı bünyesinde toksik etkiye neden olur.

Bu çalışmada klinoptilolit, asit ile aktive edilmiş klinoptilolit, dolomit minerali ve deri sepileme endüstrileri tarafından üretilen palamut meşesi (*Quercus ithaburensis*) atığı gibi doğal adsorbanlar kullanılarak Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonu ve deri atık suyundaki diğer kirlenici parametrelerin giderimi araştırılmıştır.

Çalışma iki deneysel kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda adsorpsiyona etki eden temel faktörler incelenmiştir. Çalışma parametreleri olarak uygun karıştırma hızı, pH, adsorbanın uygun tanecik boyutu, uygun konsantrasyon, adsorban miktarı ve sıcaklık bulunmuştur. Krom (VI) çözeltileri için optimum şartlar belirlenmiştir.

İkinci kısımda, bütün adsorban maddeler için önceden belirlenmiş optimum koşullarda atık su ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda bir deri endüstrisi atık sularından kompozit olarak alınan numunede, KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), AKM (Askıda Katı Madde), BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve Krom (VI) parametrelerinin giderimi üzerine çalışılmıştır. Klinoptilolit ve aktif klinoptilolit kullanımıyla sırasıyla KOİ, AKM, BOİ ve krom(VI) değerleri için; %50, %55, %33 ve % 80 civarında adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Klinoptilolit, krom(VI), deri atık suyu, adsorpsiyon, dolomit.

ADSORPTION OF CHROMIUM (VI) ION FROM LEATHER INDUSTRY WASTE WATERS

Master Thesis

T.Banu ÖZTEKİN

Celal Bayar University
Institute Of Science And Technology

Advisor : Prof. Dr. Yüksel ABALI

ABSTRACT

Alternative wastewater treatment methods are developed in recent years. One elimination method of heavy metals from the waste water is the adsorption of heavy metals. Cr (VI) is a heavy metal which is cause of water pollution and toxic effect on the living structures.

In this study, the adsorption of Cr(VI) and removal of other polluted parameters was researched using natural adsorbents as clinoptilolite, activated clinoptilolite with acid, dolomite mineral and waste acorn of *Quercus ithaburensis* which was produced by valeks industries.

The study consist of two experimental parts. In the first part, principal factors affecting the adsorption were investigated. Suitable mix rate, pH, particular size of adsorbant, concentration, amount of adsorbant, temperature were investigated and the optimum conditions were determined for chromium (VI) solutions.

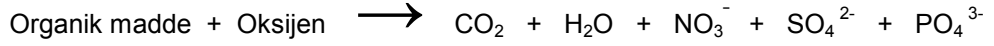
In the second part, adsorption tests were done with waste water under pre-determined optimum conditions for all the adsorbant substances. Experimental studies were taken place on removal of COD (Chemical Oxygen Demand), SS (Suspend Solid), BOD (Biological Oxygen Demand) and chromium (VI) from composite sample of the tannery waste water. The outputs of adsorption using clinoptilolite and activated clinoptilolite for COD, SS, BOD and chromium(VI) respectively about %50, %55, %33, %80 was obtained.

Key Words : Clinoptilolite, chromium(VI), tannery waste water, adsorption, dolomite.

1.GİRİŞ

İnsan yaşamı için vazgeçilmez ve yerine konulamaz bir unsur olan suların kullanıma uygun kısımları giderek azalmaktadır. Tüm olumsuz gelişmelerin önlenmesi için su kirliliğinin ciddi bir şekilde kontrol edilmesi ve giderilmesi zorunlu hale gelmiştir.

Atık suların içerdikleri organik unsurlar, alıcı ortamlarda bakteriler aracılığı ile ayrıştırılır. Bu ayrışma başlangıçta aerobik koşullarda oluşur ve çözülmüş oksijen, bakterilerin metabolik faaliyetleri için tüketilir. Tüketilen oksijen, atmosferle su arasında ara kesitte gerçekleşen gaz transferi ile yeniden kazanılır. Doğal arıtım olarak adlandırılan bu döngü, karalı bir şekilde devam eder. Doğal aerobik parçalanmada;



şeklinde gerçekleşir. Görüldüğü gibi organik maddenin çevrede bulunmasından çok parçalanma sonucu açığa çıkan türler kirliliğe neden olmaktadır (1).

Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta ve suyun diğer amaçlarda kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir (2).

Sular; fiziksel, kimyasal veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık vs.) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve inorganik artıklar suda kimyasal kirlilik yapar. Organik atıkların etkisiyle üreyen alg, küfler ve bakteriler de biyolojik olarak kirlenir.

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu atık sularda bazen eser miktarda bazen de yüksek derişimde metaller bulunur. Kimi metal bileşikleri çevreye yayılarak kirlilik oluşturur. Metaller sularda çözülmüş olarak veya su dibinde toplanmış olarak bulunur. Bu kirlenme, şehir atıkları, endüstriyel ve zirai atıklardan ileri geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik madenlerden de kaynaklanır. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanmazlar .En fazla bir metal bileşiği bir başka bileşiğe dönüşebilir. Ancak metal iyonu kaybolmaz (3).

Ağır metaller, su ve toprakta kirlilik oluşturur.Kirli sulardaki ağır metal konsantrasyonları hidrolojik, kimyasal ve biyolojik işlemlere bağlı olarak değişir (4). Ağır metaller, boşaltım ortamlarındaki canlı yaşam üzerinde, derişim ile doğru orantılı olarak toksik etki yaparlar (1). Eser miktarda alındıklarında bir dereceye kadar zararlı bir etkisi gözlenmeyen ağır metaller, canlı bünyesinde birikmeye neden olan meyilleri nedeniyle etkili dozlara ulaşp ciddi rahatsızlıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedirler.

Kirlilik etkeni olan metaller; cıva, kurşun, berilyum, bakır, baryum, çinko, krom, kadminyum, kalay ve vanadyumdur (3). Özellikle kadminyum, cıva, kurşun ve krom gibi ağır metaller, besin zinciriyle girdikleri canlı bünyelerinden atılamadıkları için canlılarda fizyolojik olarak birikime neden olurlar ve bu tür su ürünleriyle beslenen canlıların yaşamları tehlikeye girebilir (1).

Eser miktarda kromun, canlı metabolizmasında rol oynayacağı bilinmektedir, ancak yüksek derişimlerde zehirlidir. İnsanın kroma gereksinimi vardır ancak miktarı henüz tam olarak belli değildir. Kromun en yüksek olduğu besinler bira ve mayadır. İnsanda krom bileşikleri glikoz metabolizması için gereklidir. Herhangi bir nedenle vücuda krom(VI) alınırsa tersinir olmayan şekilde krom(III)'e indirgenir. Günlük alınması gereken krom miktarı 0,014 mg'ı geçmemelidir (5).

Dünyada olduğu gibi Türkiye'de de su kaynaklarına ihtiyaç sürekli artarken, sınırlı olan kaynaklar üzerindeki olumsuz çevre koşulları ne yazık ki giderek artmaktadır. Teknolojik gelişmeler beraberinde maalesef çevre sorunlarını da getirmektedir (6).

Bu çalışmada; başta insanlar olmak üzere canlılarda toksik etkiye neden olan Cr^{+6} ve diğer kirletici parametrelerin, deri atık sularından giderilmesinde düşük maliyeli adsorbentler denenmiş, uygun koşulların belirlenmesine çalışılmıştır.

1.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği

Canlı bünyesine girerek ona zarar veren metallere toksik metaller denir. Bu metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girer. Metalik kirlenmelerin çoğu sularda oluşur. Bu sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu şekilde bir kirlenme, şehir endüstriyel ve zirai atıklarından meydana geldiği gibi, herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de kaynaklanabilir. Atmosfere verilen metalik maddeler sonunda yeryüzüne dönerler ve akarsular vasıtasıyla su kaynaklarına sürüklenirler. Metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgar ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yer taşınır.

Yeryüzüne inen toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü sularına (deniz, göl, gölet, baraj gibi) ulaştırıldığı gibi topraktan sızma suretiyle eser oranda da olsa yer altı sularına karışabilir. Bu nedenle bazen yer altı suları da çeşitli toksik metaller içerebilir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden, içlerinde çeşitli toksik metaller bulunabilir. ABD'deki sularda bulunan toksik kromun şehir sularında izin verilen sınırları: asgari; 1µg/L, azami; 112µg/L, ortalama; 9,7µg/L, izin verilen sınır değeri; 50 µg/L şeklindedir (7).

En önemli konulardan birisi de, toksik metallerin gıda yapısında birikmesidir. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonları sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Böyle büyük oranda toksik metal ihtiva eden bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir. Ayrıca insan vücudunun bazı toksik metalleri biriktirme özelliği de vardır. Tablo 1.1. de bazı toksik metallerin insan vücuduna giriş şekilleri ve vücuttaki yarılanma ömürleri verilmiştir. Örneğin, hava, su ve besinlerle vücuda alınan kromun vücuttaki yarılanma ömrü 616 gündür (8).

Ağır metaller ve kaynakları kısaca şöyledir; Kurşun kaynakları; benzini kurşunlu su boruları, böcek ilaçları, kurşunlu boyalar, kurşunlu seramik sırlardır. Cıva kaynakları; endüstriyel atıklar, (klor-alkali fabrikalarında), ziraat ilaçları, kömür ve petroldür. Kadmiyum kaynakları; boya pigmentleri ve tarım ilaçlarıdır. Arsenik kaynakları; doğal olarak toprakta bulunur, kömür, böcek ilaçları ve fosforlu gübrelerdir. Antimon, baskı metali, seramik ve tekstil atıklarından gelir.

Su kirliliğini kontrolünün etkin bir şekilde yapılabilmesi için, tüm sular kullanım amaçlarına göre sınıflandırılmalı ve kirlilik sınırlarının belirlenmesi gereklidir. Günümüzde, şehirleşme ve endüstriyel gelişmenin sonucu olarak ortaya çıkan çevre kirliliği önemli bir sorundur. Bu açıdan doğal su sistemlerindeki metallerin kimyasal konumlarının ve miktarlarının belirlenmesi daha da önem kazanmıştır (7).

Tablo 1.1. İnsan Vücuduna Alınan Bazı Metaller

Metaller	Günlük Alınan Miktar(mg)		Zehirleyici miktar (mg)	Vücuttaki Toplam Miktar (mg)	Vücuttaki yarılanma ömrü (gün)
	Besin ve su	Hava			
Antimon	0,1	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1,325	0,0015	250-500	72	80
Baryum	0,735	0,03	200	22	65
Cıva	0,025		—	—	70
Çinko	14,5	0,0168		2300	933
Demir	15	0,084	—	4200	800
Kadmiyum	0,16	0,074	3	50	200
Kalay	7,3	0,006	2000	17	35
Kobalt	0,39	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,3	0,046	—	12	1460
Krom	0,245	0,0011	200	1,8	616
Mangan	4,4	0,0236	—	12	17
Mobilden	0,335	0,0014	—	9,3	5
Nikel	0,6	—	—	10	667

2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyon Olgusuna İlişkin Bazı Kavramlar

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyde tutulmasına adsorpsiyon, tutulan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyine tutulan maddeye ise adsoplanan adı verilir. Başka bir deyişle; adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin, adsorplayıcı maddelerin kapiler yüzeylerinde toplanmasıdır.

Adsorpsiyon sırasında birbirine değen adsorplayıcı ve adsoplanan molekülleri bir ara yüz oluştururlar. Bu ara yüzde katının elektrostatik kuvvetleri, kovalent bağ kuvvetleri ve Van der Waals kuvvetleri ile adsoplanan moleküller arasında etkileşmeler olur. Kaynağı ne olursa olsun bu doymamış kuvvetler sıvılarda olduğu gibi katılarda da yüzey gerilimine yol açarlar. Adsoplanan atom, iyon veya moleküller adsorplayıcı katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi yüzey serbest entalpisinin düşmesi olduğundan ve serbest entalpi azalmasının olduğu olaylarda termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğilimi bulunduğundan, adsorpsiyon da kendiliğinden olur (12).

Sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon serbest entalpi değişimi ΔG , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler, katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de eksi işaretlidir. Bu iki ifadenin eksi işaretli olması;

$$\Delta H = \Delta G + \Delta S$$

2.1.1

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin de (ΔH) daima eksi işaretli olmasını gerektirir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsoplanan tanecikler arasındaki etkileşimden doğmaktadır (9).

Adsorpsiyon işlemleri kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma (eser miktardaki safsızlıkların uzaklaştırılması) ve yığın ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Hava veya diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu, şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden renk giderilmesi, gazalından çözünmüş nemin uzaklaştırılması adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan sadece birkaçıdır (10).

2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Moleküller arası Van der Waals Kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayı fiziksel adsorpsiyondur. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz molekülleri kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur.

Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, poröz bir katının kapilerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol). Ekonomik sistemlerde, adsorbant gazın veya adsorban katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbanlar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorbant ile adsorban arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat fazladır (20-400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Dolayısıyla diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir.

Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna “aktif kemisorpsiyon” da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorban üzerine gaz fazından gelen adsorbant bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Bu tip adsorpsiyonda gaz molekülleri adsorbente kimyasal bağlarla bağlıdır ve olay tersinmezdir.

Adsorplayıcı ile temas eden gaz veya buhar molekülleri ya da başka adsorplanan tanecikler öncelikle katının en aktif merkezlerinde tutunurlar. Bu aktif merkezler doyurulduktan sonra katı yüzeyi önce adsorplanan tanecikleri ile bir tabaka halinde kaplanır. Eğer adsorpsiyon kimyasal ise bu tabaka tamamlandığında adsorpsiyonda tamamlanır. Eğer adsorpsiyon fiziksel ise ve birinci tabakanın üzerinde yeni tabakalar oluşturacak kadar adsorplayıcı-adsorplanan

etkileşimi varsa çok tabakalı adsorpsiyon olur. Fiziksel adsorpsiyonun kaç tabakalı olacağı adsorplayıcı katının gözenek yapısı ile yakından ilgilidir.

Tablo 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Genelde geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma ısıları mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Yüzey- reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

2.2.3. İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar, yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardı ardına görülür. Biyosorpsiyon olarak tanımlanan biyolojik adsorpsiyon da böyle bir adsorpsiyon olayıdır.

Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir. Birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise; metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonları biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, kompleks oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir. Bazı mikroorganizmaların sulu çözüldüden metal iyonlarını adsorplama yeteneğine sahip olduğu bulunmuştur. Suda yaşayan alg, bakteri ve maya türü gibi pek çok mikroorganizmanın ağır metalleri seçimli olarak biriktirdiği gözlemiştir (12).

2.2.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları gibi kirleticilerin uzaklaştırılması için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, inert maddenin üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama esnasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı sağlamaktadır. Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorbent, çözülmüş maddeler çözülmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken, sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir (8,13)

2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi;



şeklinde yazılabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın kimyasal potansiyeli μ_a , gazın kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırasıyla;

$$\mu_a = \mu^0 + RT \ln(p/p^0) \quad 2.3.1$$

$$\ln(p/p^0) = (\mu_a - \mu^0)/RT = \Delta G^0/RT \quad 2.3.2$$

$$\Delta G^0 = RT \ln(p/p^0) = -RT \ln K \quad 2.3.3$$

eşitlikleri yazılabilir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entalpisi arasındaki

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2.3.4$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur (9).

2.4. Adsorplanan Madde

Adsorpsiyonun bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol ya da adsorplayıcının gaz ya da buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde için genellikle x/m oranı kullanılmaktadır. Bu madde miktarının birinden diğerine, m ve M , kütle ve molar kütle, v ve V ise aynı şartlardaki hacim ve molar hacim olmak üzere $n=m/M$ eşitliği yardımıyla kolaylıkla geçilmektedir. Adsorplayıcının kütleindeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında derişimdeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve basınçta gazın hacmindeki azalmadan da adsorplanan madde miktarı bulunur.

Büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı gaz ve buhar adsorsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhengi ikisine bağımlıdır. Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorplanan madde miktarı çözelti derişimine bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarını basınç ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Basınç sabit tutularak adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir. Hacim sabit tutularak adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izokoru denir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyin bir molakül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a_M , Avogadro sabiti L olmak üzere,

$$A = (v_M/22400) L a_M = n_M L a_M$$

2.4.1

eşitliğinden A özgül yüzey alanı bulunur (9).

2.5. Adsorplayıcı Katılar

Metaller ve kristaller de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az yada çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm' den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm' den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir.

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyinde ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldüğünde duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül yüzey hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğasıyla beraber özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyu dağılımına bağlı olarak değişmektedir (9).

2.6. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonu fazlar arası ara yüzeylerdeki derişim değişikliği olarak da tanımlayabiliriz. Gaz ve buharların bir katı yüzeyinde adsorpsiyonu yanı sıra farklı adsorpsiyon türleri de vardır.

2.6.1. Gaz veya Buharın Bir Sıvı Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Sıvı İçinde Adsorpsiyonu

Bir gaz veya buhar bir sıvı ile temas ettirilirse çok az da olsa o sıvının yüzeyinde tutunur. Buna gaz ve buharların sıvı yüzeyinde adsorpsiyonu denir. Diğer taraftan Henry yasasına göre bir miktar gaz, sıvı içinde kısmi basıncıyla orantılı olarak çözünür. Buna da bir gaz veya buharın sıvı içinde adsorpsiyonu denir. Öyleyse böyle bir sistemde adsorpsiyon ve absorpsiyon olgusu yan yanadır. Her iki olguda da dinamik denge kurulmuştur.

2.6.2. Gaz veya Buharın Bir Katı Yüzeyinde Çok Tabakalı Adsorpsiyonu

Bu adsorpsiyon türünde adsorplanmış moleküllerle adsorplanmamış moleküller arasında her an dinamik denge vardır.

2.6.3. İkili Sıvı-Sıvı Karışımından Adsorpsiyon

Sıvı sıvı karışımının ideal ve gerçek oluşuna göre inceleme yapılır. Her iki bileşen de katı yüzeyinde adsorplanır. Sıvı fazın bileşimi değiştikçe tek tabakalı olarak adsorplanan fazın bileşimi de değişir. Sıvı faz ile adsorplanmış faz arasında sürekli olarak bir dinamik denge kurulur. Adsorplanmış fazdaki moleküller birbirleri ile yer değiştirerek iki boyutlu dinamik bir dengeye girerler. Katı üzerindeki mikro gözenekler de bir tabakalı olarak her iki sıvının molekülleri kaplanırlar. Bu tür adsorpsiyondan katının özgül yüzey alanına geçilebilir ve adsorpsiyonda bileşenlerin biri çok az ya da hiç adsorplanmadığı halde, bileşenlerden ikisinin de birbiri ile yarışarak adsorplandığı karışımlarda vardır.

2.6.4. Bir Katının Bir Sıvıdaki Çözeltisinden Adsorpsiyonu

Örneğin şeker veya üre gibi suda çözülmüş bir katının molekülleri bir başka katı yüzeyinde adsorplanırlar. Aynı şekilde çözeltilerinden bazı iyonlar da bu şekilde bir adsorpsiyonla uzaklaştırılırlar. Çözelti ile adsorplanmış faz daima dinamik denge halindedir. Katı yüzeyinde çözücü molekülleri de adsorbe olabilir. Polimerlerin çözeltilerinden adsorpsiyonu bu sınıfa girer. Bazen çözücü, örneğin benzen ve karbontetraklorür gibi çözücüler polimer moleküllerinden daha çok yüzeyde adsorplanarak negatif adsorpsiyona yol açarlar. Negatif adsorpsiyonda çözünen maddenin ara yüzündeki derişimi çözeltideki derişimine göre düşmüştür.

2.6.5. Bir Çözelti Yüzeyindeki Negatif Adsorpsiyon

Çözelti içindeki derişim, ara yüzdeki derişimden daha büyükse çözelti yüzeyinde negatif adsorpsiyon vardır. Negatif adsorpsiyonda da ara yüzdeki faz ile çözelti arasında sürekli bir dinamik denge vardır. Eğer ara yüzdeki derişim çözelti derişimine göre daha büyük olsaydı pozitif adsorpsiyon olurdu. Çözeltilerin yüzey gerilimi ve yüzey geriliminin sabit sıcaklıkta derişimle değişme hızı ölçülerek Gibbs kuramına göre bu tip adsorpsiyonlar incelenir.

2.7. Adsorpsiyon Dereceleri

Adsorpsiyon, hem adsorbe edenin, hem edilenin hem de ortamın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı bir olaydır.

1. Az çözünen bir çökelek, kendisiyle temasta bulunan iyonlardan, şartlar aynı olduğu zaman kendi kristal yapısında olanları, diğerlerine tercihen adsorbe eder.

2. Şartlar aynı olmasına rağmen, bazı çökelekler bazı iyonları tercihen adsorbe ederler.

3. Bir iyonun bir çökelek tarafından kuvvetle adsorbe edilmesi için, çökeleğin daha önceden, adsorbe edilecek iyonla çözünmeyen tuz veren bir iyonu adsorbe etmiş olması gerekir.

4. Diğer şartlar aynı kalmak üzere, yükü büyük olan iyon, yükü küçük olana göre daha kolaylıkla adsorbe edilir. Şartlar değiştirilecek olursa prensip de değişebilir.

5. Bir iyonun adsorplanması, çözeltideki konsantrasyonuyla belirli bir orana kadar artar. Ondan sonra bir doymuşluğa varır.

6. Adsorbe edenin bağlı yüzeyinin artması da, adsorpsiyonu artırır. Bağlı yüzeyden kasıt, maddenin miktarı sabit kalmak üzere yüzeyinin artmasıdır. Maddenin yüzeyinin çok büyük olması halinde bile adsorbe olanın adsorbe edene oranı hiçbir zaman yüzde birkaçı geçmez. Çünkü aynı yüklü iyonlar birbirini itmeye başlarlar.

7. Aynı bir grup içinde iyon yarıçapı küçük olan daha kolaylıkla adsorbe edilir.

8. Deforme olan iyonlar, deforme olmayanlara göre çok daha kolay adsorbe edilir.

9. Çözücü cinsinin değişmesiyle adsorpsiyon büyük ölçüde değişir. Fakat bu değişimle çözücünün cinsi arasında bir bağıntı kurulamaz. Çözücünün adsorpsiyon üzerine etkisi çok karışık bir özelliktir.

10. Adsorpsiyon genel olarak ısı veren bir olay olduğundan, yüksek sıcaklıkta azalır. Bundan dolayı adsorpsiyona mani olmak için çöktürme yüksek sıcaklıkta yapılır (11).

2.8. Adsorpsiyona Etki Eden Temel Faktörler

1. Adsorbanın özellikleri

- Parçacık büyüklüğü (yüzey alanı)
- Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı
- Adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri

2. Adsorbantın özellikleri

- Sıvı içerisindeki çözünürlüğü
- Moleküler büyüklüğü
- Moleküler yapısı
- Sıvı içerisindeki derişimi

3. Ortamın özellikleri

- a. Sıcaklık
- b. pH
- c. Zaman
- d. Ortamdaki diğer çözülmüş maddeler

2.8.1. Yüzey Alanı

Adsorplama bir yüzey olayı olup, adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorplamada kullanılan alanın toplam yüzey alanına oranı olarak ifade edilebilir. Adsorbentın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenmekte ve adsorbentın parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyon hızı çapa bağlı olarak değişir, yarıçap küçüldükçe adsorplanan miktar artacaktır.

2.8.2. Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri

Çözülmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise yüze tutunma eğilimi o kadar az olmaktadır. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanmaktadır. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha polar ortamı tercih etmektedir. Dolayısıyla polar bir çözünen, daha iyi adsorplanmaktadır. Bunun dışında, adsorpsiyon hızı ayrıca çözelti fazındaki adsorplanan madde konsantrasyonu ile orantılı olmaktadır.

2.8.3. pH

Ortam pH'ı bir çok sebepten dolayı adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemekte ve adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplama kapasiteleri farklı olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak özel pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha ziyade düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir.

2.8.4. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup adsorpsiyonun da tipini karakterize etmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik karakterde olduğu için adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon için, entalpideki değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları derecesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorpsiyon işleminde anlamlı bir değişim oluşturmayacağı söylenebilmektedir (8,13).

2.9. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltilen adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Gaz fazından ve çözeltilen adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları deneysel yoldan belirlenerek sırayla;

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(p) \text{ ya da } n/\text{mol g}^{-1} = f(p/p^0)$$

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(c) \text{ ya da } n/\text{mol g}^{-1} = f(c/c^0)$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki, p denge basıncını, p^0 adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını, p/p^0 değeri, 0 ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, c çözeltilen adsorpsiyon sırasında denge derişimini, c^0 ise aynı çözeltilenin doyumluk derişimi göstermektedir. Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da bir kaç daha uygun olmaktadır.

2.9.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Bu izoterm, Irving Langmuir (1918) tarafından bir takım varsayımlar yapılarak geliştirilmiştir.

- Adsorpsiyon yüzeyinde tek bir tabaka (monomoleküler) üzerinde gerçekleşir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, sıvının konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyiyle orantılıdır.
- Adsorbantın bütün yüzeyi adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip kabul edilir. Aslında yüzeyde bazı alanlar aktif olup ortalama aktivite kullanılır.
- Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildirlir, bu durumda teori genelleştirilebilir.

Adsorbantın toplam yüzeyi S , herhangi bir anda moleküller tarafından örtülen yüzey kesri Θ ile gösterilirse serbest yüzey $(1-\Theta) S$ olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan

moleküllerin hızı çözelti konsantrasyonu ile orantılıdır. Böylelikle moleküllerin yüzeyde adsorpsiyon hızı, çözelti konsantrasyonu ve serbest yüzey ile orantılı olur.

Adsorpsiyon dengesi de adsorpsiyon hızına eşit olmalıdır. Eğer çözeltinin konsantrasyonu C , adsorpsiyon ve desorpsiyon orantı sayıları k_1 ve k_2 şeklinde ifade edilecek olursa dt zamanında

$$k_1 C(1-\Theta) S dt = k_2 \Theta S dt$$

$$\Theta = k_1 C / k_2 + k_1 C = K_L C / 1 + K_L C \quad \text{olur.}$$

Burada $K_L = k_1/k_2$ 'dir.

Adsorbantın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı (Q_e) örtülen yüzey kesri ile orantılıdır.

$$Q_e = kQ = kK_L C / 1 + K_L C$$

$$Q_e = Q_{ML} C / 1 + K_L C$$

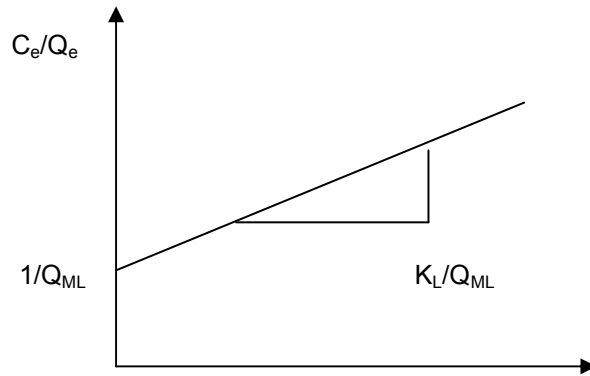
Burada; $Q_{ML} = kK_L$ 'dir

Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğindedir. K_L ve Q_{ML} incelenen sisteme ait sabitler olup deneysel olarak tayin edilirler.

Eşitlik (2.9.4) aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$C_e / Q_e = C_e (X/M) = 1/Q_{ML} + (K_L/Q_{ML}) C_e \quad (2.9.1.)$$

Q_{ML} VE K_L sabitleri, C_e ' ye karşı C_e/Q_e grafiğindeki doğrunun ordinatı kestiği nokta ve eğimden bulunur. Langmuir adsorpsiyon izotermi çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon verilerine daha çok uyum sağlamaktadır. Şekil 1.1' de Langmuir adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir (14)



Şekil 2.1. Langmuir İzotermi

2.9.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Bir maddenin katı adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artarken daha yavaş artış göstermektedir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich Adsorpsiyon izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir;

$$X/m = K_F C_e^{1/n}$$

Burada,

X/m = Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbant miktarı (mg/g)

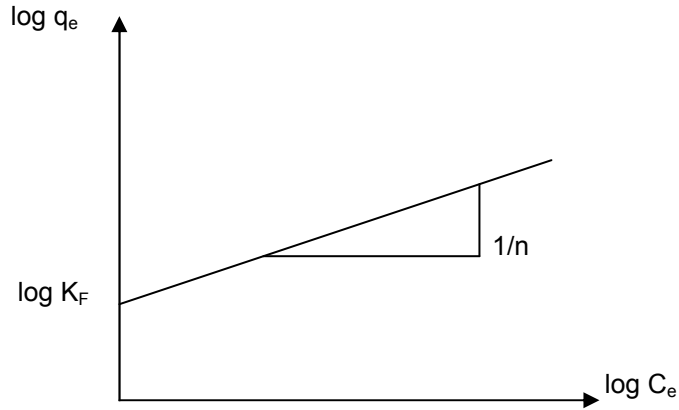
C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltideki adsorbant miktarının denge derişimi (mg/L)

K_F, n = ampirik sabitler

Freundlich izotermindeki eşitlik linerelize edilirse;

$$\log (x/m) = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (2.9.2.)$$

eşitliği elde edilmiş olur. $\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izoterminde göre daha iyidir. Şekil 1.2' de Freundlich adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir (15).



Şekil 2.2. Freundlich İzotermi

2.9.3. Brunauer, Emmett ve Teller İzotermi (B.E.T.)

Bu adsorpsiyon izotermi Brunauer, Emmett ve Teller tarafından tek tabakalı Langmuir işlemlerinin genelleştirilmesiyle, multimoleküler adsorpsiyon için adsorpsiyon eşitlikleri elde etmişlerdir. Bu izoterm aşağıdaki varsayımları kabul eder.

Adsorbantın yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküller tabakalar oluşur. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali oluşur. Birinci tabaka dışında bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynısıdır. Bu varsayımlardan hareketle aşağıdaki bağıntı yazılabilir;

$$V = V_m c p / (p_0 - p) [1 + (c-1) (p/p_0)]$$

Burada, V, p basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın hacmi; P₀, T sıcaklığında adsorbantın buhar basıncı; V_m, yüzey monomoleküler bir tabaka ile kaplandığında adsorplanmış gaz hacmi; c, sıcaklığa bağlı bir sabit olup şöyle yazılır;

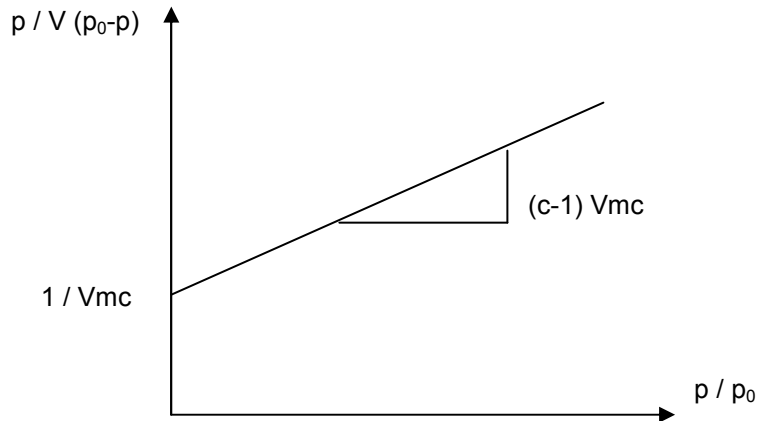
$$c = e (E_1 - E_L) / RT$$

Burada E₁, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_L'de gazın sıvılaşma ısısıdır.

BET izoterm bağıntısındaki terimler düzenlenerek yeniden yazılırsa;

$$p / V (p_0 - p) = 1 / V_m c + c-1 / V_m c / p/p_0 \quad (2.9.3.)$$

Burada; p / V (p₀ - p) ye karşılık p / p₀ grafiği çizilirse kesme noktası 1/ V_mc ve eğimi (c-1) / V_mc noktaları verir. Şekil 1.4'de BET adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir (15).



Şekil 2.3. BET İzotermi

BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbataın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (60).

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Yukarıda anlatılmış izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir (61).

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbataın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı sistemler için.

2.10. Adsorpsiyonun Başlıca Kullanım Alanları:

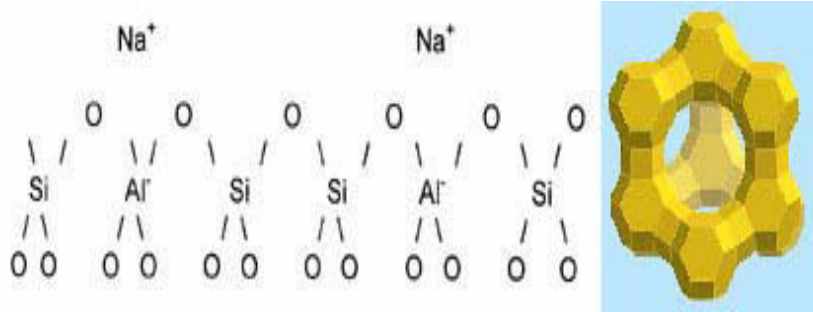
- Gazların kurutulması.
- Toksik gazların, koku ve aerosollerin bertarafı için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi.
- Bir buharlaştırıcıyı terk eden gazlardan çözücünün geri kazanımı.
- Gazların fraksiyasyonu.
- Yakıt yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması.
- Fermantasyon ürünleri ve bitki özütlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanımı.
- İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması.
- Ham şeker ve şuruplarının renginin giderimi
- Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması.
- Koku, lezzet ve renk iyileştirme için su sağlama önışlemi.
- İzomerik aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması (16).

3. ZEOLİTLER

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip alüminyum silikatlarıdır. Genel yapısal formülleri;



şeklinde. Burada M^+ genellikle Na, K, Li, M^{++} ise genellikle Ca, Mg, Fe, Ba, Sr'dir. Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlülerin değişik şekilde uzayda birleşmelerinden zeolitin gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı meydana gelir (67).



Şekil 3.1. SiO_4 veya AlO_4 Dörtyüzlülerinin Kimyasal Formülleri ve Zeolit Yapısında Temel Yapı Birimi

Zeolitler, milyonlarca yıl önce oluşan doğal minerallerdir. Volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda oluşurlar. Zeolit mineralleri, birbirine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral AlO_4 ve SiO_4 'in sınırsız uzayabilen üç boyutlu ağından oluşan aluminosilikat yapıdadır. Yapıları bal peteği, kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden mikro gözenekli malzemelerdir. Bu özellik zeolitlerin seçimli adsorbsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar.

Tablo 3.1. Gördes Zeolitinin Kimyasal Kompozisyonu (%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	LOI*
71,4	11,3	1,1	1,7	0,5	0,8	4,2	0,08	0,02	0,02	6,13

*LOI; Ateşte Kayıp

3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolit minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden başlıcaları; iyon değiştirme, adsorpsiyon, ve dehidratasyon özellikleri ile silis içeriği olarak sıralanabilir. Her zeolit minerali için farklılıklar gösteren bu özellikler, iskelet yapısı ile kanal ve boşluk sistemlerinin katyonik bileşiminin bir fonksiyonudur. Doğal zeolitlerin tüm ticari uygulamalarında, fiziksel ve kimyasal özelliklerin bir veya birkaçından yararlanılmaktadır.

3.1.1. İyon Değiştirme Özelliği

Zeolitlerde tetrahedrelerden oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlar, zeolit içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler.

Bu nedenle zeolitler etkin iyon değiştirici olarak bilinirler. Zeolitlerin iyon değiştirme kapasiteleri 3-4 miliekivalent/gr 'a çıkabilir. İyon değiştirme kapasitesi; iskelet yapısındaki Si yerine gelen Al miktarının bir fonksiyonudur. Diğer bir deyişle, Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak, sonuçta da yapıdaki alkali elementlerin miktarı yükselecektir. Bu iyon değiştirme kapasitesi katyon türlerinin cins, boyut, değerlik ve yapıdaki görevlerine; sıcaklığa, çözeltideki katyon türlerinin konsantrasyonuna ve zeolit minerallerinin cinsine bağlıdır (15).

3.1.2. Adsorplama Özellikleri

Zeolitlerin önemli özelliklerinden biri, bal peteğine benzer tekdüze, mikrogözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu mikrogözenekler yine pencerelerle birleşip bir, iki ya da üç boyutlu boşluk sistemler oluştururlar. Diğer bazı zeolitlerde ise boşluk sistemleri kanallar biçimindedir. Zeolitlerde pencere çapları zeolit ve içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3 -13 Å arasında değişir. Bu boyutlar birçok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir.

Zeolitlerin mikrogözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Isıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Zeolitler tek düze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliğinden dolayı "molekül elekleri" adı verilmiştir.

Zeolitler düzgün (tekdüze) moleküler gözenekler, moleküler boyuttaki adsorpsiyonu belirler. Diğer bir deyişle, gözenek boyutundan daha küçük moleküller, kristal yapıya girip adsorplanabilmesine karşın gözenek boyutundan daha büyük moleküller yapıya giremezler ve adsorplama gerçekleşmez (14).

Zeolitler polar moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğin temelinde kristal yapının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Bunun sonucu olarak H₂O, CO₂ ve H₂S gibi polar moleküller, polar olmayan moleküllere tercih edilir. Bu özellikleri nedeni ile tabii gazları, CO₂ ve benzeri safsızlıklardan temizlenmesinde doğal zeolitlerden yararlanılır.

Bir gaz veya sıvı ile temas eden dehidrat zeolitin gözenekleri, bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur. Bu olay diğer adsorbanlardan farklı olarak, adsorbe edilen gazların çok düşük kısmi basınçlarında bile mümkündür. Bu açıdan zeolitler çok az miktarda (0,1 ppm'den az) su buharı içeren gaz sistemlerinin temizlenmesinde oldukça etkin olan adsorplayıcılardır. Diğer taraftan zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüze tutunmadan çok mikrogözeneklerin doldurulması biçiminde düşünülmelidir. Çünkü, zeolit kristalinin dış yüzeyinde tutulan molekül miktarı, kristal yapıdaki boşluklara giren molekül miktarının ancak %1'i kadardır. Ayrıca adsorpsiyon olayını denetleyen mikrogözeneklerin alanı, birkaç yüz m²/g mertebesindedir ve bu zeolitler kuru ağırlıklarının %30'una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilirler.

Zeolitlerin adsorban olarak önemli bir özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbanlara oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır. Zeolitler, adsorpsiyon izotermelerinin basınç ile lineer olarak değişmemesinden dolayı, soğutulduklarında düşük kısmi basınçlarda dahi önemli miktarda su adsorplayabilmekte, ısıtıldıklarında ise yüksek basınçlarda bile adsorpladıkları suyu büyük oranda desorplayabilmektedirler. Su aynı zamanda yüksek gizli ısıya sahip ve kolay bulunabilen bir adsorbanttır (15). Zeolitlerin adsorplayıcı olarak kullanıldıkları alanları 2 grupta toplamak mümkündür.

Arıtma; gaz ya da sıvı bir akımın içinde bulunması istenilmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Genel olarak safsızlıkların arıtılacak akım içindeki oranı %3 ya da daha azdır. Örnek olarak su, kükürtlü hidrojen, karbondioksit gibi gazların petrol ve petrokimya hammadde ya da ürünlerinden zeolitler kullanılarak arıtılması verilebilir. Ayırma işlemlerinde ise adsorplanan madde, karışımın önemli bir bölümünü oluşturur ve genel olarak %3 - 50 oranında bulunur. Zeolitlerin adsorban olarak kullanım alanları Tablo 3.2'de özet olarak verilmiştir.

Tablo 3.2. Zeolitlerin Adsorplama Alanında Başlıca Uygulamaları

A- Arıtma (Safılaştırma) İşlemleri	B- Ayırma İşlemleri
1. Kurutma <ul style="list-style-type: none"> ▪ Doğalgaz ▪ Parçalanma ürünü gazlar ▪ Çift camlı pencereler ▪ Soğutma sistemleri 2. CO ₂ tutulması <ul style="list-style-type: none"> ▪ Doğalgaz ▪ Havanın sıvılaştırmayla ayrılması 3. Kükürt bileşiklerinin ayrılması <ul style="list-style-type: none"> ▪ Doğalgaz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının tatlılaştırılması 4. Çevre kirliliğinin önlenmesi 5. Sulardan amonyak ve ağır metallerin uzaklaştırılması.	1. Normal <ul style="list-style-type: none"> ▪ Parafin-izoparafin ayrılması 2. Ksilenin ayrılması 3. Olefinlerin ayrılması 4. Havadan oksijen ve azot eldesi 5. Şekerlerin ayrılması

Genel olarak arıtma uygulamalarının zeolitlerin polar ya da polarize olabilen moleküllere olan yüksek kapasite ve seçiciliği özelliklerine ve ayırma işlemlerinin ise zeolitlerin molekül eleme özelliğine dayandığı söylenebilir. Ancak hava içerisindeki oksijen ile azotun birbirinden ayrılması, bu moleküllerin boyutları arasındaki farklılığa değil, azotun quadrupol momentinin zeolit içerisindeki katyonlarla etkileşmesi sonucu zeolitin azota karşı fazla ilgi duyması ve böylece azotu seçici olarak adsorplamasına dayanır. Bazı arıtma işlemlerinde de zeolitin molekül eleği özelliği de kullanılır.

Adsorplama alanında zeolitlerin kullanımı yapay zeolitlerin hakimiyeti altındadır. Ancak mordenit ve klinoptilolit gibi aside dayanıklı zeolit minerallerinin bazı asit gazlarını kurutulması ve arıtılmasında kullanım alanı bulabileceği anlaşılmaktadır (15)

Tablo 3.3. Doğal Zeolitlerin Bazı Özellikleri

Zeolit	Difüzyon kontrolü		Halka Boyutu	Adsorpsiyon Verileri	Sorpsiyon Kararlılığı Özellikleri*		pH Limiti**			
	Si/Al Halka Tipi (A ⁺)	Tipi			H ₂ O	N ₂	NC ₄ H ₁₀	C ₆ H ₆	pH Limiti**	
Analsim	2	6	2,8	Kanal	8	0	0	0	-5	
Şabazit	1,4-2,8	8	4,1x3,7	Kovuk	28	20	10	-4	-4	
Klinoptilolit	2,7-5,3	10	7,9x3,5	Kanal	14	11	4	9	<2	
		8	4,4x3,0							
Eriyonit	3-4	8	4,2x3,6	Kovuk	20	25	9	0	-3	
Ferriyerit	3,2-6,2	10	5,4x4,2	Kanal	12	11,5		7,5	<2	
Mordenit	4,4-55	12	7,0x6,7	Kanal	15	15,4	6,5	8,8	<2	
Filipsit	1,3-2,9	8	4,2x4,4	Kanal	22	-	0	0	-4	
		8	2,8x4,4							

* % Ağırlık olarak ifade edilen maksimum değerler

** Yapısal değişimin belirlediği pH

Sulu çözeltilerde zeolitlerin kararlılığı pH'ın fonksiyonu olup yapının Si/Al oranıyla kontrol edilir. Mordenit, ferriyenit ve klinoptilolit asit-kararlı zeolitler olup, Si/Al oranı 5-6 olmaktadır. Zeolitlerin gözenek çapları dışarıdan yapıya sokulabilecek katyonlar vasıtasıyla değiştirilebilir. Bu tür zeolitlere modifiye zeolitler adı verilir. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri gözenek çaplarının değiştirilebilmesidir (14).

3.1.3. Hidratasyon – Dehidratasyon Özellikleri

Zeolitlerin yapısında boş hacim oluşturmak ya da adsorpsiyona hazırlanmak için kanallarında bulunan suyun yapıdan uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla gerçekleştirilen dehidratasyon, zeoliti adsorpsiyon öncesi 350 °C sıcaklıkta inert ortamda veya vakumda ısıtmakla yapılır.

Zeolitlerin hidratasyon/dehidratasyon karakteristikleri silika jel, aktif alümina gibi kristal yapı özelliği olmayan adsorbanlardan çok farklıdır. Zeolitler yüksek sıcaklıklarda, silika jel ve aktif alümina ile karşılaştırıldıklarında adsorplanmış suyu yapısında bulundurabilir. Yapıdan suyu tamamen uzaklaştırmak için sentetik zeolitlerde 350°C' lik bir sıcaklık yeterli olurken doğal zeolitler, için bu sıcaklık 400°C civarında olmalıdır (14).

3.2. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolilerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme, adsorpsiyon ve buna bağlı olarak moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımlarını sağlamıştır (15).

1. Çevre Kirliliğinin Kontrolünde :

- Nükleer atıklardaki Cs^+ , Sr^{2+} ve Rb^+ gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması (İyon Değişirme)
- Sanayi atık sularından Cr^{6+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Hg^{2+} gibi ağır metallerin uzaklaştırılması (İyon Değişirme)
- Şehir atık sularından ve içme sularından, toksik etkiye sahip amonyumun (NH_4^+) uzaklaştırılması (İyon Değişirme)
- Hava kirliliğine yol açan SO_2 , CO , CO_2 , H_2S , NH_3 ve NO_x vb. gazların tutulması
- Çevreye boşaltılan petrol ve yağ ürünlerinin temizlenmesi (Adsorpsiyon)
- Kapalı mekanlarda kötü kokuların giderilmesi (Adsorpsiyon)
- Su sertliğinin düşürülmesi ve içme suyu kalitesinin yükseltilmesi (İyon Değişirme)

2. Enerji Sektöründe :

- Doğal gazların saflaştırılmasında ve kurutulması (Adsorpsiyon)
- Isı depolayıcısı olarak (Adsorpsiyon)
- Oksijen üretimi (Adsorpsiyon)
- Kömür gazlaştırma işlemi (Adsorpsiyon)
- CH_4/N_2 ve N_2/H_2 gibi endüstriyel gaz karışımlarının ayrımı (Adsorpsiyon)

3. Tarım ve Hayvancılıkta :

- Gübre katkı maddesi olarak
- Hayvan yemi katkı maddesi olarak
- Balık üretim çiftliklerinde havuzların temizlenerek yeterli oksijen sağlanması
- Hayvan ağıllarındaki kötü kokuların giderilmesi
- Tarım topraklarındaki fazla suların alınarak toprağın ıslah edilmesi
- Tarım topraklarının pH dengesinin sağlanmasında
- Tarım ilaçları için taşıyıcı madde olarak
- Kedi toprağı olarak

Diğer Kullanım Alanları :

- Kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak
- Hidrometalurji tesislerinde atık sularındaki ağır metallerin tekrar kazanılmasında
- Madencilikte uranyum yataklarının araştırılmasında
- İnşaat sektöründe hafif yapı elemanı olarak
- Tıp alanında diyaliz sıvılarının rejenerasyonunda ve florid içerikli diş pastasında parlaticı olarak (15).

Zeolit Kullanılan Endüstri Atık Sularına Örnekler:

- Organize Sanayi Bölgeleri Arıtma Tesisleri (örn: Ağır Metal, Amonyak Giderimi,Çamur Susuzlaştırma, KOİ ve BOİ değerlerinin düşürülmesi)
- Elektrokaplama Atık suları (örn: Krom Giderimi ve Cu,Fe)
- Deri Sanayi Atık suları (örn: Krom Giderimi ve Ağır Metallerin Giderimi)
- Maden İşleme Atık suları (örn: Cu,Fe ve Ağır Metallerin Giderimi)
- Tekstil Endüstrisi Atık suları (örn: Boyar Maddelerin Giderimi)
- Katı Atık Sızıntı Suyu Arıtımı (örn:Amonyak Giderimi)
- Akü Endüstrisi Atık suları (örn: Pb Giderimi ve Ağır Metallerin Giderimi)
- Boya Endüstrisi Atık suları
- Cam Endüstrisi Atık suları

4. DOLOMİT

Bileşimi $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olan ve bir çift karbon içeren, sertlik derecesi 3,5-4 Mohr , özgül ağırlığı $2,85\text{-}2,95 \text{ gr/cm}^3$, dilinim şekliyle kalsitin aynı, kolay kırılır, kırılma yüzeyi midye kabuğu şekilli saydam ve yarı saydam, formülünde birer molekül kalsiyum karbonat ve magnezyum karbonattan oluşan, üfleçte erimeyen, sıcak asitte çözünebilir bir mineraldir. Isıtıldığında köpürerek çözüldüğü için kalsitten ayrılır.

Dolomit, kireçtaşlarından CaO 'in yerini kısmen veya tamamen MgO ' in alması ile oluşmaktadır. Bu yüzden bileşimi açısından kireçtaşları ile ilişkisi olup, yanarda ve düzeyde daima kireçtaşları ile geçişlidir. Isıtıldığında köpürerek çözüldüğü için kalsitten ayrılır. İçerik, kalsit ve dolomit oranlarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir.

- % 10'dan az kalsit, % 90'dan fazla dolomit; Dolomit
- % 10-50 kalsit, % 50-90 dolomit; Kalkerli dolomit
- % 50-90 kalsit, % 10-50 dolomit; Dolomitik kireçtaşı
- % 90-95 kalsit, % 5-10 dolomit; Mg'lu kireçtaşı
- % 95' den fazla kalsit, % 5'den az dolomit; Kireçtaşı

Ticari saflıktaki dolomitin ergime noktası $1924\text{-}2495 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında değişmektedir. İhtiva ettiği organik malzeme miktarı arttıkça koyulaşmakla beraber genellikle pembe, kirli beyaz, beyaz-gri, siyah ve kahve renklidir. Dolomit kristali hegzagonal yapıdadır. Empurite olarak silikat, feldspat ve opak mineraller içerebilir. Tablo 4.1. deneysel çalışmada kullanılan dolomit mineralinin kimyasal bileşimi gösterilmiştir (66).

Tablo 4.1. Dolomitin Kimyasal Bileşimi

Mineral	%
CaO	30,99
MgO	17,57
SiO_2	5,55
Al_2O_3	1,35
Fe_2O_3	0,50
Na_2O	0,02
K_2O	0,11
MnO	0,02
TiO_2	0,20
Kızdırma kaybı	43,67

Dolomit minerallerinin oluşturduğu kayalara Dolotaşı adı verilmektedir. Bu kayaların oluşumu dolomitlerin doğrudan kimyasal bir çökeltme ile değil, kireçtaşlarının magnezyum bakımından zengin suların etkisi altında olduğu bilinmektedir. Aşırı buharlaşmanın olduğu denizden bir yükselti ile ayrılmış yarı kapalı ortamlarda suyun magnezyum bakımından giderek zenginleşmesi, tabana çökmüş kalsitten ibaret çamurun bu yoğun çözeltilerle etkileşmeye girerek dolomitleşmesi mümkün olabilmektedir. Tablo 4.1. de dolomitinde içinde bulunduğu mineral grubu gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Karbonat Grubu Mineraller

Kalsit	Manyezit	Rodokrozit
Smitsonit	Siderit	Dolomit
Ankerit (Kutnahorit)	Aragonit	Seruzit
Malahit	Azurit	Trona

Dolomit Türkiye'de coğrafik olarak oldukça yaygındır. Hemen hemen her yörede az veya çok miktarda dolomit zuhurlarına rastlamak mümkündür. Dolomit, kireçtaşlarında kalsiyumun yerini kısmen magnezyumun alması ile oluşmaktadır. Bu yüzden bu iki kayaç grubu daima beraber buldukları gibi birinden diğerine de kolaylıkla geçiş göstermektedirler. İyi bir dolomitte MgO miktarı % 20 civarında olmaktadır. Türkiye'de bulunan dolomitler sanayide kullanılabilir nitelikte olup genellikle demir içerikleri de düşüktür. Ülkemizde dolomit coğrafik olarak oldukça geniş bir yayılım göstermektedir (66).

4.1. Endüstride Kullanımı

Kalsit ve Dolomit tüketimi bir ülkenin sanayisinin gelişmişliği hakkında kriter olarak alınabilir. Sanayisi gelişmiş ülkeler kalsit ve dolomiti kendi ülkelerinden veya ithalat yoluyla elde edip ne kadar çok tüketirlerse o kadar gelişmiş demektir. Ülkemizde bulunan kalsit ve dolomit kalitesi ve rezervleri bakımından çok zengindir. Dünyada adı ile bilinen kalsit ve dolomit kalitemiz, yabancı yatırımcıların dikkatini çekmektedir bu sebeple yabancı kuruluşlar fizibilitelerini yapıp yatırımlara başlamıştır. 1980' lerde 2 veya 3 olan üretici sayısı günümüzde biri yabancı olmak üzere 20'ye yaklaşmıştır. Türkiye kalsit tüketimi ise 1980'li yıllarda 20.000–30.000 ton/yıl'dan 2000'lere gelindiğinde 300.000 ton/yıl'a yaklaşmıştır ve hızla artmaktadır.

Dolomite çeşitli ısı değerlerinde işlemler uygulanabilir. Kalsinasyon işlemi uygulanmamış dolomite "ham dolomit", 1100 °C'de ısıtılma tutulmuş dolomite "kalsine dolomit", 1850-1950 °C arasında ısıtılma tabii tutulmuş dolomite ise "sinter dolomit", 1650° C sıcaklıkta demir oksitle birlikte kavrulan ürüne ise " dead burned " yani yakılmış ölü dolomit denir (66).

4.2. Sanayide Kullanım Alanları

Dolomit, fiziksel ve kimyasal yapısına bağılı olarak endüstride bir çok alanda kullanılır. Bunların en önemlileri aşağıda belirtilmiştir.

- Yol inşaatlarında ve beton yapımında dolgu maddesi
- Ziraatte, gübre yapımında dolgu maddesi olarak ve toprak ıslahında
- Cam ve soda sanayinde üretimde.
- Boya sanayinde dolgu maddesi
- Seramik sanayinde
- Kimya sanayinde beyazlatıcı
- Suyun filtrasyonunda.
- Kimya sanayinde Ferrosilikon imalinde
- Refrakter tuğla ve harçların üretiminde
- Demir-Çelik sanayinde demir cevherinin sinterlenmesinde, çelik üretiminde curuf yapıcı ve refrakter tuğlaları koruyucu

4.3. Adsorpsiyonda Kullanımı

Dolomit, bileşiminde magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat içeren düşük maliyetli bir adsorbandır. Özellikleri kireçtaşına benzerdir ve endüstride magnezyumlu kireçtaşı olarak bilinir. Dolomit grubu, farklı bir trigonal simetride bir mineral bileşiktir. Bu grubun genel formülü $AB(CO_3)_2$ olup, A yerine kalsiyum, baryum veya stronsiyum; B yerine de demir, magnezyum, çinko ve manganez gelebilmektedir .

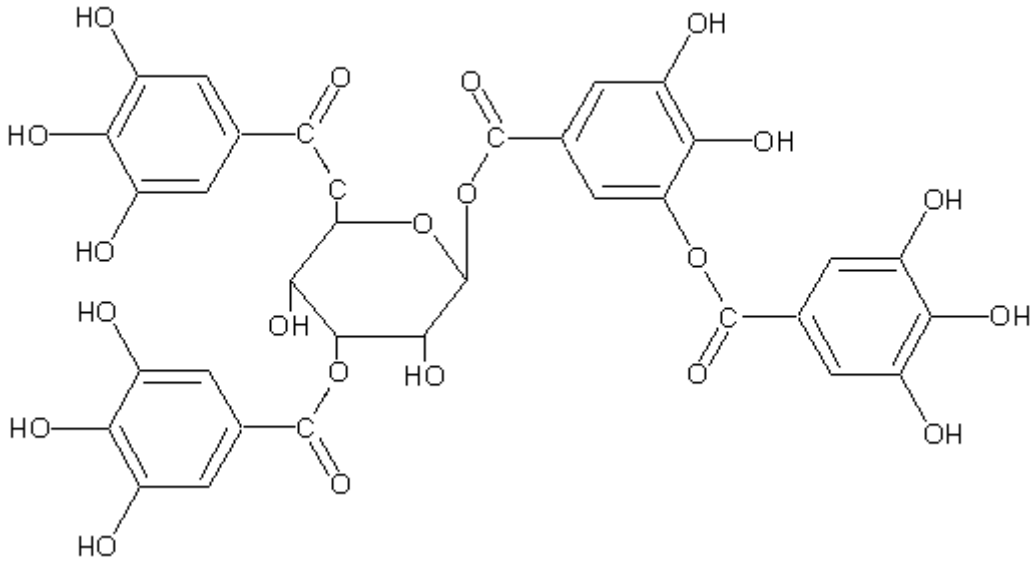
Dolomit grubunu yapısı kalsit grubundan çıkarılabilir. Kalsit grubunu yapısı alternatif olarak karbonat ve metal iyonu tabakaları ile örtülebilir. Kalsiyum ve magnezyum miktarı birçok numunede eşit olmakla beraber zaman zaman biri diğerinden bir miktar fazla olabilmektedir. Dolomit bazen demir ve manganezden de az miktarda içerebilmektedir (62). Asit karakterli gaz kirleticiler için araştırılan dolomitin alkali özellikleri bulunur (63).

Son yıllarda metal bağlama kapasiteli, düşük maliyetli adsorbanların aranması yoğunlaşmıştır. Doğal mineraller , kaya mineralleri, zirai atık ve endüstriyel ürünler gibi yerel olarak elde edilebilir bol miktardaki materyaller düşük maliyetli adsorban olarak kullanılabilir. Bu durum çoğu çalışmacının, kömür, uçucu kül, silika jel, zeolit, kitosan, zirai atıklar, ahşap atıkları, dolomit ve kil gibi daha ucuz materyalleri araştırmasına zemin hazırlamıştır (64,65).

5. TANENLER

Tanen, tannik asit olarak da bilinir. Tanenler polifenolik bileşikler olup, kolza, bakla, çay gibi bitkilerden de elde edilen, açık sarı-kahverengi toz, pul ya da süngersi bir kütle halindeki biçimsiz (amorf) maddelere verilen addır (44).

Tanenler doğal olarak bitkilerin kabuk, odun, meyve ve yapraklarında değişik oranlarda bulunurlar (45). Başlıca yapı taşı polifenollerdir. Yani çok sayıda OH gruplarını taşıyan benzen türevlerini ihtiva ederler. Yüksek oranlarda serbest fenolik gruplarda değişen derecelerde kondenzasyon ve polimerizasyon gösteren maddelerden oluşurlar (46).



Şekil 5.1. Tanenin Moleküler Yapısı

Tanenler kimyasal olarak suda çözünmeyen kompleksler ve tanen içinde çok miktarda bulunan fenolik hidroksil grupları, proteinlere bağlanarak suda çözünebilir fenoller oluştururlar. Farklı heterojenik gruplara sahip tanenin diğer moleküllerle bileşik oluşturması, tanenin yapısına (polimerizasyon derecesine, moleküler ağırlığına) bağlıdır (58). Tanenin proteinlerle bileşik oluşturma eğilimi de ayrıca proteinin yapısına, büyüklüğüne ve yüküne bağlıdır (59).

5.1. Tanen Çeşitleri

Kimyasal açıdan, hidroliz olabilenler tanenler ve kondanse tanenler olmak üzere iki ana grupta incelenir. Birinci grupta yer alan tanenler bir asit ya da enzim eşliğinde hidroliz olarak gallik asit, pirokateşik asit ve şeker gibi, suda çözünebilen bileşikler verir. Suda az, alkol ile asetonda iyi çözünür. Hidroliz olabilen tanenlerin en iyi bilinen örneklerinden biri gallotanenlerdir. Çok daha geniş bir grup olan kondanse tanenler ise hidroliz olamazlar. Bunlar ısı karşısında kuvvetli asitlerle ya da bazı yükseltgeyici maddelerle flobafen denen koyu kırmızı renkli çözünmez bileşikler oluşturur (44).

Bir Doğu Akdeniz bitkisi olan (*Quercus ithaburensis*) Palamut meşesi' in dünyadaki yayılma alanları incelendiğinde, en geniş yayılış alanını Türkiye teşkil etmektedir. Batıya doğru; Yunanistan, Arnavutluk, İtalya, Balkanlar, Güney Avrupa, doğuya doğru ise; Suriye, İsrail ve Ürdün doğal yayılış alanını oluşturmaktadır. Türkiye'de Trakya, Batı, Orta, Güney Anadolu ve Güneydoğu Anadolu'da yayılış göstermektedir. *Q. ithaburensis*, çok eski çağlardan beri boya bitkisi olarak kullanılmaktadır. Palamut meşesi kadehlerinin oldukça gelişmiş olmasıyla karakteristik bir özellik göstermekte, diğer meşelere oranla daha çok ilgi çekmektedir. Palamut meşesi, en fazla 20 metreye kadar boylanana, çapı 1 metreden fazla olabilen yuvarlak tepeli bir ağaçtır (47).

5.2. Endüstride Kullanımı

Ticari ölçüde elde edildiği en mühim kaynak mazi meşesidir. Meşe palamudunda da bol miktarda bulunan tanenler aynı zamanda; antiseptik bileşiklerdir. Tannik asit, bitkinin sıcak suyla ekstrakte edilmesiyle suya çekilir. Bundan sonra çözelti buharlaştırmaya tabii tutulur ve katı halde tanen elde edilir (44).

Bitkisel tanenler deri sanayinde derilerin tabaklanmasında sepi maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Ham deriler sepi maddeleri ile tabaklandıktan sonra güneş, yağmur gibi hava şartlarının olumsuz etkilerine ve böcek,mantar gibi canlıların zararlı etkilerine karşı mukavemet kazanmaktadır. Sepileme ile kararsız, bozunabilir, kokuşabilir ve parçalanabilir durumda olan deri kollagenleri dış etkilere karşı sürekli olarak dayanıklı hale gelir (49).

Meşenin, Eski Yunanlılar tarafından sepi maddesi ve Sümerler tarafından da boya bitkisi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde de adı geçen alttür, boya bitkisi olarak ve deri sepilemede kullanılmakta ve önemli miktarda ihracatı yapılmaktadır. Kadehleri tanence zengin olup, yaklaşık %30-40 oranında tanen içerdiği bilinmektedir. Özellikle kadehleri öğütülerek, sepicilik ve boyacılıkta kullanılmaktadır. Bununla ilgili olarak, halen Manisa-Salihli'de palamut işleyen bir fabrika çalışmasını sürdürmektedir (48).

5.3. Sanayide Kullanım Alanları

- Deri tabaklanmasında sepi maddesi olarak,
- Boyalarda renk veren madde olarak,
- Şarap ve biranın berraklaştırılmasında,
- Petrol kuyularındaki sondaj çamurunun akışkanlığının artırılmasında,
- Buhar kazanlarının çeperlerinde birikinti oluşumunun engellenmesinde,
- Tıpta damarları ve mukozayı büzücü etkilerinden ötürü bademcik, farenjit, basur ve bazı deri hastalıkları ilaçlarının bileşiminde (44),

5.4. Meşe Palamutu Atığının Adsorpsiyonda Kullanımı

Biyolojik adsorbanlar ile adsorpsiyon (biyosorpsiyon), ucuz adsorpsiyon materyallerinin kullanıldığı alternatif teknolojilerden biri olup sulu çözeltilerden Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Mn, Fe,Co, Se gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Çoğu biyolojik materyaller ağır metalleri bağlamasına rağmen, bunlardan sadece yeteri kadar yüksek metal bağlama kapasitesi ve ağır metaller için seçiciliği olanlar geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Adsorpsiyon alanında esas olan pahalı olmayan ve bol miktarda bulunan biyomateryallerin seçilmesidir. Bu konuda birçok araştırma yapılmıştır. Kayın ağacı talaşı, uçucu kül, kurutulmuş aktif çamur, küspe, badem kabuğundan elde edilen aktif karbon, doğal zeolitler ve hayvan kemikleri gibi maddelerin ağır metal gideriminde başarı ile kullanıldığı kaydedilmiştir (50,51,52,53,54,55,56).

Çalışmada, "Salihli Palamut ve Valeks Sanayii T.A.Ş." işletmesinden, meşe palamutunun kabuk ve kadehlerinden tanenli madde ve valeks elde edildikten sonra oluşan atık ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Fabrika atıklarının adsorpsiyon yöntemi ile ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılması ile hem fabrika atıkları değerlendirilerek alıcı ortamda kirlilik unsuru olmaları engellenmekte hem de bu atıkların yaygın olarak kullanılan pahalı bir adsorban olan aktif karbona alternatif adsorban olarak kullanılması mümkün olmaktadır (57).

6. KROM

6.1. Bulunuşu

Krom, birçok mineralleri halinde yer kabuğunda geniş dağılımda bulunan bir elementtir (17). Yer kabuğunda yaygın bulunan elementler içinde 21. sırada yer alır (18). Krom ve onun önemli cevheri kromit (FeCrO_4), MgO , Al_2O_3 ve SiO_2 'nin üzerinde bulunur. Bunların dışında eskolait (CrO_3), grimalit ($\text{CrO}(\text{OH})$), ureyit ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$), brezinait (Cr_3S_4) gibi mineralleri de vardır (19).

Yer kabuğunda 100 ppm, deniz suyunda $2 \cdot 10^{-4}$ ppm konsantrasyonlarda krom bulunur. Ortalama dünya konsantrasyonu yaklaşık 3700 mg kg^{-1} olarak tahmin edilmektedir. Havada kromun endüstride kullanılmasından kaynaklanan $10 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ krom bulunmaktadır. Yakut (Al_2O_3) ve zümrüt ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)'in renklerinden krom sorumludur. Meteoritlerde de %1 kadar krom bulunur. Tablo 7.1 de kromun çevredeki dağılımı gösterilmiştir (7).

Tablo 6.1. Kromun Çevredeki Dağılımı

Bulunduğu Yer	Aralık	Ortalama
Yerkabuğu	80-200 $\mu\text{g/g}$	125 $\mu\text{g/g}$
Kil	30-590 $\mu\text{g/g}$	120 $\mu\text{g/g}$
Topraklar	10-150 $\mu\text{g/g}$	40 $\mu\text{g/g}$
Kömürler	10-1000 $\mu\text{g/g}$	20-60 $\mu\text{g/g}$
Petrol	-	0,3 $\mu\text{g/g}$
Deniz suyu	1 $\mu\text{g/L}$	
Nehirler	1-10 $\mu\text{g/L}$	
Şehir suyu	0-35 $\mu\text{g/L}$	
Deniz kenarındaki havada	0,01-0,03 $\mu\text{g/m}^3$	
Kırsal istasyonlardaki havada	0,01 $\mu\text{g/m}^3$	

Krom üretimi için özellikle kromit (FeCr_2O_4) kullanılır. Krom cevheri, Güney Afrika, Rusya, Arnavutluk, Brezilya, Zimbabve, Türkiye ve Filipinlerde üretilir. Yıllık üretimi yaklaşık 9 milyon tondur. Türkiye'deki krom filiz yatakları Kütahya, Bursa, Muğla, Eskişehir, Hatay, Konya, Elazığ ve İçel'de bulunmaktadır. Krom rezervleri coğrafi olarak çok düzensizdir. Bilinen ve ekonomik değeri olanların %95,1 i Güney Afrika'nın güney bölümünde yer almaktadır (17).

6.2. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Krom, çelik-gri, parlak, sıkı, kırılğan, dövülebilin, metal yoğunluğu $7,2 \text{ g/cm}^3$ olan yaklaşık 1860°C de eriyen ve 2670°C de kaynayan bir elementtir. Yüksek sıcaklıkta bir çok elementle reaksiyona girer. Krom geniş olarak korozyon inhibitörü olarak kullanılabilir. Ancak saf krom yüzeyi ve alaşımları (krom çeliği), nitrik asit gibi geniş korozyona yol açan kuvvetli oksidatif madde varlığında etkisiz olabilir. Krom, seyreltik HCl ya da H_2SO_4 içinde hızla çözünür, fakat nitrik asit ve fosforik asitte çözünmez.

Tipik bir geçiş metali olan krom (III) ve (VI) arasındaki oksidasyon basamakları arasında bulunabilir, fakat 0, III ve VI oksidasyon basamaklarında diğerlerinden daha çok bulunur (17,20). Doğadaki krom, Cr^{3+} ve Cr^{6+} basamaklarındadır. Üç değerli krom çok kararlıdır. Önemli üç değerli krom bileşikleri, sadece düşük pH da çözünür. pH değeri 5 in üzerine çıktığı zaman krom(III) hidroksit çökelir. Bununla birlikte, kararlı üç değerli krom kompleksleri oluşabilir; örneğin, Hekzamin kompleksleri $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^+$ oldukça kararlıdır. Bu kompleks, konsantre amonyak çözeltisinde krom(III) hidroksit bulunmasıyla oluşur. Amino asit ve proteinlerle de kompleks oluşturabilmesi, neden deri tabaklamada krom (III) tuzları kullanıldığını açıklamaktadır. Cr^{3+} nispeten zehirsiz, Cr^{6+} ise zehirlidir (17).

Krom VI, B grubunda yer alır ve atom numarası 24'tür. Bilinen 13 izotopun atom numarası 45 ile 57 arasında değişir. Kromun, ^{50}Cr (%4,31), ^{52}Cr (%83,76), ^{53}Cr (%9,55) ve ^{54}Cr (%38) izotopları, en bol bulunan kararlı dört izotopudur. Kısa ömürlü radyoaktif beş izotopa sahiptir; (yarı ömürleri parantez içinde verilmiştir) ^{48}Cr (234s), ^{49}Cr (41,9 dk), ^{51}Cr (27,8 gün), ^{55}Cr (3,5 dk), ^{56}Cr (5,9 dk). Fakat sadece ^{51}Cr çoğunlukla eser çalışmalar için kullanılır (17,21).

Tablo 6.2. Kromun Bazı Termodinamik Özellikleri

Hal	ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔG_f^0 (kJ mol ⁻¹)	S^0 (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	C_p (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
Katı	0,0	0,0	23,47	23,35
Gaz	396,6	351,8	174,50	20,79

Kromun çeşitli termodinamik fonksiyonlarının değerleri Tablo 6.2 de listelenmiştir. Diğer bazı değerler; elektron ilgisi $64,5 \text{ kJmol}^{-1}$, termal kodiktivite $3,7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, elektriksel direnci $12,7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$, manyetik duyarlılık $+3,5 \times 10^6 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ dir (22).

Tablo 6.3. de kromun bazı temel fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 6.3. Kromun Bazı Fiziksel Özellikleri

Atom Numarası	24
Atom Kütleli	51,996
Elektronik Konfigürasyon	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Erime Noktası (°C)	1857
Kaynama Noktası (°C)	267,2
Yoğunluk (g/cm ³)	7,19

Krom çevrede, hava, toprak, su ve tüm biyolojik metaryelerde çeşitli konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Modern endüstride krom ve bileşiklerinin geniş kullanımı, bu elementin hava yoluyla emisyonuna, atık su veya toprak atığı olarak çevreye yüksek miktarda deşarjına neden olmaktadır. Atıklardan kromun geri kazanım, katı atıklardan ve sıvı atıklardan ikincil krom gereksiniminin sadece küçük bir kısmını oluşturmaktadır (18).

Kromun geniş kullanım alanları metalurji (%63), ısı yalıtımı ve kimyasal endüstriler (%20) şeklindedir. Kimyasal endüstri, filiz içeriğinin yaklaşık %45'i olan kısmını krom(III) oksit, sodyum kromat ve sodyum dikromat hazırlamak için kullanılır.

6.3. Krom Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Krom, ısı ve korozyona karşı dayanıklı, yüksek elektrik direncine sahip sert ve kırılğan bir metaldir. Elementel krom, boya ve deri endüstrisinde, direnç teli yapımında, alaşım ve bileşiklerin hazırlanmasında, metal sanayinde paslanmaz çelik üretiminde kullanılır (17,20).

Refraktör malzemelerin yapımında, kromit filizinden büyük ölçüde yararlanır. Demir, çelik vb. metallerin dayanıklılığını arttırmak için yüzeyleri krom ile kaplanır. Krom kaplama işlemi sülfürik asitli krom trioksit (kromik asit) elektrolit çözeltisi ve kurşun anot ile gerçekleştirilir. Kaplanacak metal ise katot olarak kullanılır. Krom metalinin, mangan, demir, nikel, mobilden ve vanadyum ile değişik oranda hazırlanan ikili alaşımları endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Krom bileşikleri, kimya endüstrisinin değişik alanlarında kullanılır. Krom(III) oksit, pigment, katalizör olarak ve saf krom metali üretimi için, krom(VI) oksit ise (manyetik) audio, video ve veri saklamada kullanılır. Tekstil boyaları en az 500 mg/kg serbest krom içermektedir. Krom pigmentlerinin (çinko kromat, kurşun kromat, mobildatlar, krom sarısı, ve krom portakal rengi) yıllık üretimi yaklaşık 120.000 tondur. Kromit (FeO, Cr₂O₃)'in krom filizi olarak ticari önemi vardır ve Metalurji, Refrakter ve Kimyasal madde üretimi gibi üç temel alanda kullanılır.

Kimyasal madde olarak en çok pigment ve deri tabaklamasında kullanılır. Krom bileşikleri seramik sırlarında ve cam yapımında renk verici madde olarak, tungusid olarak, yiyecek korumasında ve soğutma kulelerinde devreden su sistemlerine pas önleyici olarak kullanılır.

Özet olarak krom bileşikleri;

- İnşaat endüstrisinde (pigment olarak)
- Yazı endüstrisinde (fotomekanik yeniden üretim prosesleri ile)
- Yağ endüstrisinde (antikorozyon olarak)
- Tekstil endüstrisinde (boya maddesi olarak)
- Kibrit üretim endüstrisinde
- Kaset, bant yapım endüstrisinde (krom(VI) oksit kristalle formu)
- Bilgisayar sanayinde manyetik depolamada kullanılır (17).

6.4. Krom Atık Ürünleri

Çelik üretiminde krom toz halinde atmosfere taşınabilir. Krom kaplama prosesleri sırasında da atık suların krom içeriği geniş ölçüde artar. Altı değerlikli krom, üç değerli kroma indirgenebilir. Bu arada krom içerikli sıvıların veya aerosollerin çevreye dağılma tehlikesi vardır. Krom çeşitli alanlardaki kullanımı nedeniyle çevreye yayılabilir. Fakat pigmentlerin ve kumaş boyaların geniş miktarı dolaylı olarak, katı atıklardaki boya ürünleri yoluyla dağılmaktadır.

Deri tabaklamada kullanılan kromun önemli kısmı banyoda kalmakta ve suyla atılmaktadır. Suyla atılan krom dışında deri traş kalıntıları da krom bulundurur. Diğer deri atıklarında yaklaşık %2 krom bulunur ve katı atık olarak çevreye atılır.

Ahşap korumada kullanılan krom, yağmur suları ile yüzey ve yer altı sularına karışabilir. Krom ahşaba zayıf bağlı olduğundan 20-50 yıl gibi uzun kalanıma sahip değildir ve bu yolla çevreye yayılır. Krom suda çökmediğinde denize karışacaktır (yıllık kromun 100.000 tonu). Burada krom, kolloidal formda yaklaşık 11.000 yıl civarında çözünmüş olarak bulunacak ve sonunda sedimentlerde yer alacaktır.

Krom içerikli atıklar, düzensiz çöplüklerde katı atıklar gibi depolanır ve çoğu çevreye yayılır. Krom içerikli atıklar, çöpün yakılması sırasında uçan kül formunda veya buharlaşabilen krom bileşikleri şeklinde havaya karışabilir (kromil klorür gibi), krom(VI) oksit oluşabilir (17).

7. DERİ SANAYİNDE KROM KULLANIMI

Ham deriye; ıslatma, kıl giderme, kireç alma ve pikle aşamalarından sonra dış etkilere karşı dayanıklılık kazanması için tabaklama gibi temel işlemler yapılır. Tabaklama: insanların çeşitli ihtiyaçlarını karşılamak için kolayca bozulabilir durumda olan hayvan derilerinin bozulmaz, işlenmiş deriye çevrilmesini kapsayan bir terimdir. Tabaklama daha geniş anlamda deri proteinlerinin stabilize edildiği işlemler dizisidir (23).

7.1. Deri işlemede Kullanılan Krom Sıvısı (Şerbet)

Dericilikte kullanılan krom sıvıları genellikle krom şapı, sodyum veya potasyum dikromat veya oksitleyici madde olarak kromik asidin kullanıldığı oksidasyon işlemi ürünlerinden hazırlanır. Eğer, sıvı krom şapından hazırlanacaksa sodyum karbonat ile bazikleştirilir ve genellikle nötral tuz ilavesi yapılır. Bazen sepilme işlemi yavaşlatmak için sodyum kromat veya oksalat gibi maskeleyici maddeler ilave edilir.

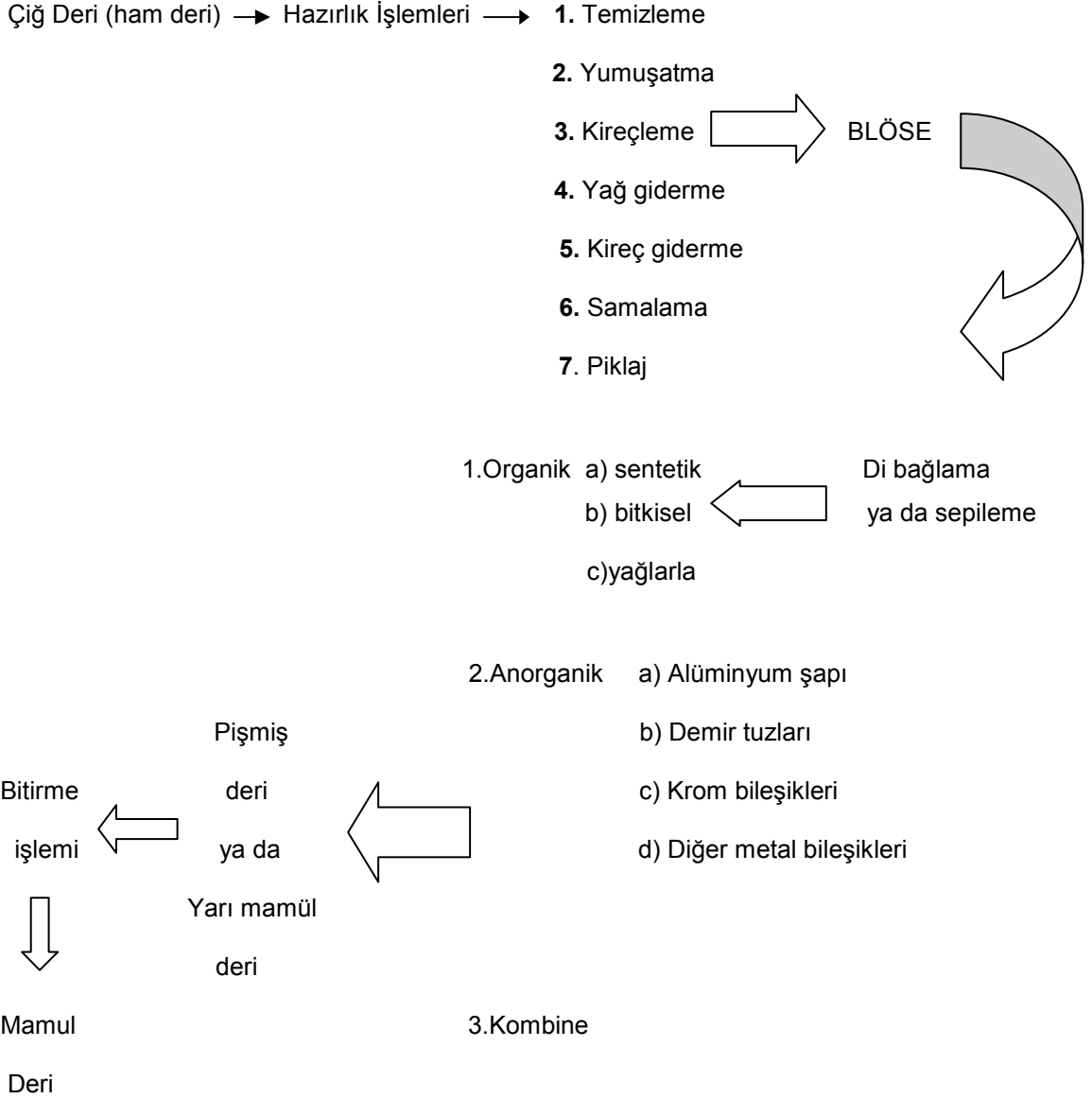
Bikromattan krom sıvısı hazırlanacaksa ki pratikte en çok bu kullanılır; bikromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) genellikle H_2SO_4 ile indirgenir, indirgen madde olarak ya kükürt dioksit, sodyumbisülfid, sodyum tiyosülfid gibi inorganik veya glikoz, toz şeker, melas, kullanılmış bitkisel sepi maddesi gibi organik maddelerden birisi kullanılır. Bu indirgen maddeler için pratikte en çok kullanılan glikoz ve melastır (25).

Tabaklama işlemleri sırasında çoğunlukla Cr(III) tuzları kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan en iyi tabaklayıcı krom sülfattır. Bazik krom sülfat deri endüstrisinde tan krom veya toz krom olarak adlandırılır. Tan krom %25,5 Cr_2O_3 içerir, %10'luk çözeltisinin pH'ı 3 tür. Toz kromun kullanılması ve konsantrasyonunun ayarlanması daha kolaydır.

Krom tabaklamada önceleri sodyum kromat ile hazırlanan krom şerbeti kullanılmıştır. Toz krom geliştirildikten sonra krom şerbeti terk edilmiştir. Alüminyum, zirkonyum ve demir tuzları gibi mineral maddeler tabaklamada kullanılabilir. Ayrıca tabaklama amacıyla bitkisel tanenler (kebrako, mimoza, kestane, sumak vb.) , sentetik tanenler (naftalin esanslı sinterler, fenolik sinterler), aldehyitler (formaldehit, glutardialdehyit) de kullanılabilir.

Krom tabaklama dolapta, mikserde veya Y bölmeli çelik dolapta yapılabilir. Dolapta tabaklama için %100 pikle sıvısı ile deriler dolaba alınır veya pikle banyosunda krom tabaklamaya geçilir. pH'ı 3-3,5 olan banyoya tola ağırlığı (kireçlik sonrası etleme yapılmış derinin ağırlığı) üzerinden % 2,5 Cr_2O_3 içeren krom tabaklama maddesi dolaba ilave edilir. Madde dolaba iki parti halinde verilebilir. Krom ilavesi bittikten sonra 4 saat mekanik etki uygulanır.

Bu sürenin sonunda tola ağırlığı üzerinden %1 NaHCO₃ dolaba ilave edilerek bazifikasyon yapılır. pH 3,8-4 e çıkartılır, pH daha fazla yükseltirse krom hidroksit çökelir (17,18).



Şekil 7.1. Dericilikte Uygulanan İşlemler

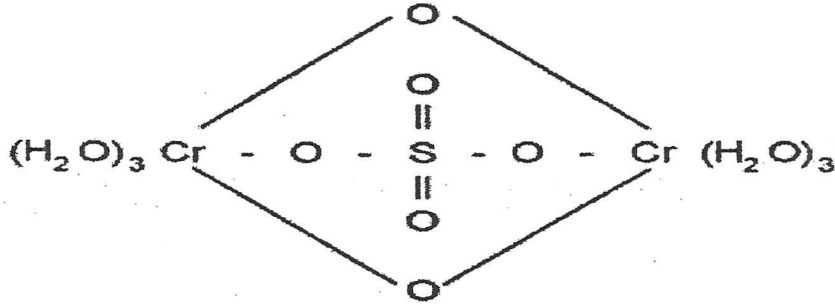
7.2. Tabaklama

Tabaklayıcı maddeler blöseyi yarı mamul deri haline getiren maddelerdir. Tabaklayıcı maddenin tanımlanmasında şimdiye kadar güçlük çekilmiştir. Bir zamanlar jetlin çözeltisi ile çökelti veren maddeler olarak tanımlanmıştır. Fakat tabaklayıcı olmayan maddeler jelatin ile çökelti verdikleri gibi bazı tabaklama maddeleri jelatin ile çökelti vermez.

Şimdilerde derinin cinsi protein maddelerinin kollojen olduğu ve bunun amino asitlerden oluştuğu öğrenilmiştir. Kollojende serbest amino grupları bulunmaktadır. Bunlarla tabaklama maddeleri kondenzasyon reaksiyonu verebilir. Fakat bunlar genellikle yan reaksiyonlardır. Asıl tabaklama reaksiyonları kollojenin peptit bağları ile gerçekleşir. Buna göre tabaklama maddeleri öyle bir yapıya sahip olmalıdır ki bünyesinde kolaylıkla elektron rezonansı oluşmalı ve kollojenin peptit bağındaki -NH- azotundaki ortaklanmamış elektron çifti yardımcı tabaklayıcı maddenin -OH grubundaki H ile hidrojen köprüleri meydana getirmelidir.

7.2.1. Kromla Tabaklamanın Mekanizması

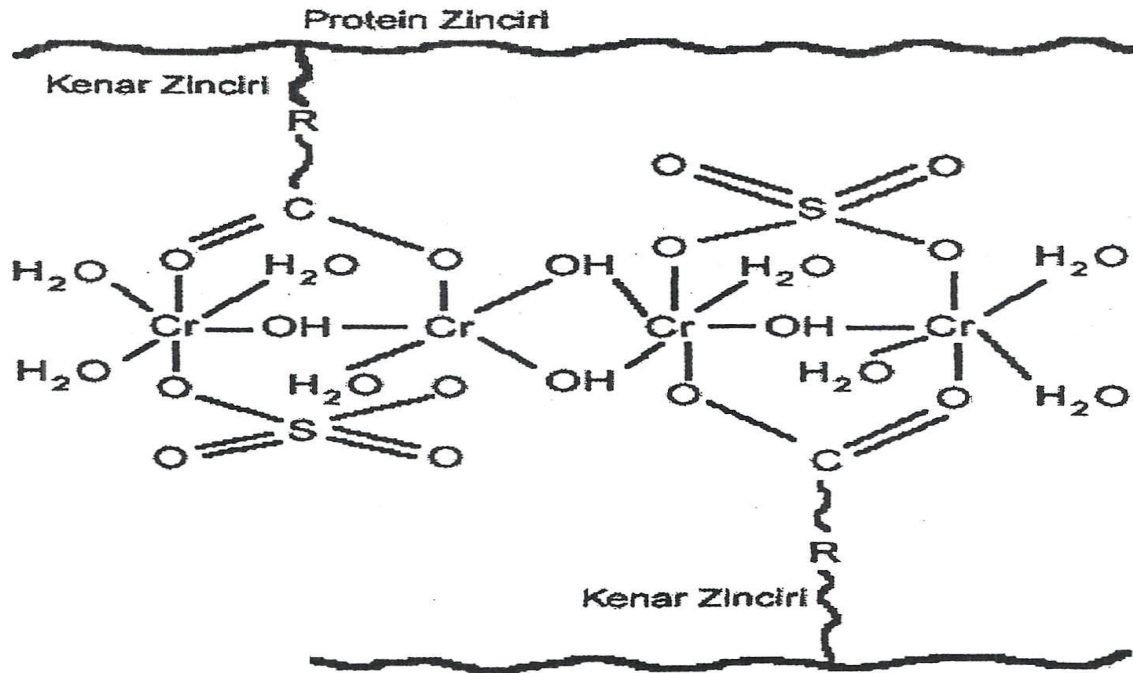
Knapp tarafından 1857 yılında keşfedilen kromla sepilme, son zamanlara kadar çözümlenmemiş bir mucize olarak kabul edildi ve çok sayıda teorilerin ileri sürülmesine ve bir çok araştırmaların yapılmasına yol açtı. Krom sıvılarının çok sayıda komplekslerden meydana geldiği ortaya konulmasına rağmen bunları tek tek ayırmanın güçlüğü yüzünden yapıları ve sepilme görevini hangi komplekslerin yerine getirdiği tam manası ile açıklanmamıştır. Fakat çapraz bağlantı ve fiksasyon meydana getiren ilk ünitenin aşağıdaki formülde gösterilen şekilde olduğu kabul edilir.



Şekil 7.2. Tabaklamadaki Krom Sıvısı Kompleksi

Deri proteini izoelektronik bölgede yüksüz olarak bulunur. Nitekim, asit bölgede proton negatif karboksil grubuna, alkali bölgede kenar hidroksil iyonu yüklü amino grubuna etki eder. Kromla sepilmenin yapıldığı 3-3,5 pH sınırında karboksil gruplarının %50-60 i iyonlar halinde bulunur.

2,50 ile 2,82 pH sınırlarında krom sülfat ve krom klorür solüsyonları ile yapılan sepilme denemelerinde amin gruplarının serbest kaldığı gösterilmiştir. Buna göre sülfat ve klorür gruplarının her ikisi ve karboksil grupları şeklindeki gibi olan hidroksil köprüsü ile birleşmiş iki krom atomuyla altı üyeli stabil halka teşkil ederler.



Şekil 7.3. Krom Kompleksin Deriye Bağlanması

Bütün araştırmalarda ortaya konan gerçek; kromla sepilmenin uygun şekilde iyonize olan protein karboksil grupları ile krom kompleks iyonları arasında oluşan reaksiyonlar sonucu bir takım köprülerin meydana geldiği ve bunların birbirine yakın protein zincirlerini tuttuğudur.

%2,5 Cr₂O₃ içerikli madde kullanılan krom tabaklama metotlarında % 80 flotede çalışıldığında tabaklama sonunda banyoda 7g Cr₂O₃/L krom kalmaktadır, bu atık flotede 100 kg tola için 560g Cr₂O₃ e karşılık gelir. Krom tabaklanmış deri ağırlığı, tola ağırlığının %90'ı kadardır ve % 65 oranında su içerir.

Kromlu derinin içerdiği su, flotedeki kadar krom içerir, bu kromun $\frac{1}{4}$ ünün bağlanmış olduğu düşünülürse bu 300g krom oksit eder. Bu krom oksit; sıkma, yıkama, retenaj ve yağlama sırasında atık suya geçer. O halde toplam 860g Cr_2O_3 veya kullanılan kromun %34 ü atık suya geçer. 1 kg ham derinin işlenmesinde 35 kg su kullanıldığı kabul edilirse, atık suda 245 $\text{mgCr}_2\text{O}_3/\text{L}$ veya 168 mg Cr/L krom bulunur (25).

7.2.2. Kromla Tabaklamaya Etki Eden Faktörler

- Derinin sepilemeden önceki durumu
- pH
- kompleks oluşumu
- anyonun tabiatı
- inorganik ve organik tuzlarının mevcudiyeti
- sepileme sıcaklığı
- sıvının konsantrasyonu dur.

7.3. Deri Üretiminde Atıklar

Deri üretimi sırasında kireçlikteki sepilenmemiş atıklar yanında diğer üretim ünitelerinde rutubetli ve kuru sepilenmiş atıklarda meydana gelmektedir. Atık su arıtma tesisinin bulunduğu hallerde, arıtmada ortaya çıkan çamurlarda bu atıklara ilave olmaktadır.

7.3.1 Ham Deri Atıkları

Islatma ve kireçlilik işlemlerini kolaylaştırmak için taze deride veya salamura yapılmış deride budama sonucunda ortaya çıkmaktadır, bunlar genellikle kafa, kuyruk ve diğer gereksiz kısımlardır. Islatma işlemi sırasında etleme yapılıyorsa ham deri atıkları burada ortaya çıkar. Atık türü deri tabakasıdır. Bu tabaka yağ oranı bakımından zengindir. %55-78 oranında yağ bulundurur.

7.3.2. Kireçlik Yapılmış Deri Atıkları

Bu atıklar kireçlik işleminden sonra yapılan etleme, yarma ve budama sırasında meydana gelir.

Etleme atıkları ortalama olarak ;

- % 35 yağ
- % 15 mineral maddeler
- % 50 protein (kuru madde üzerinden) ihtiva eder.

7.3.3. Sepilenmiş Atıklar

Yarma ve traş işleminden önce deriler sıkıldığı için sepilenmiş atıkların oranı daha düşüktür. Krom sepilenmiş bu atıkların su oranı %40-50 oranındadır, bitkisel sepilenmiş atıkların su oranı da bu civardadır. Sepilenmiş atıkların büyük kısmı traşlama işlemi sırasında meydana gelen talaşları oluşturur. Miktar olarak 2. sırada yarma derinin budamaları bulunur. Krom sepilenmiş atıklar kuru madde üzerinde %4-1 oranında kromoksit ihtiva eder ve bunun yanında değişik oranlarda nötral bulunur (25).

Bu işlemler sırasında içinde krom tuzlarını da içeren çok sayıda kirletici ajanın olduğu atıklar alıcı ortama verilmektedir. Kromun bir kısmı atık çamurla birlikte tutularak ortamdan uzaklaşır ancak bu durumda atık çamurun zirai amaçlı kullanımı güçleşir. Atık havuzundaki Cr(III) iyonunun uzaklaştırılması amacıyla kireç kullanılır. pH 8-10 aralığında yükseltılarak Cr(OH)₃'ün çökmesi sağlanır. Ancak +6 değerliğe yükseltgenmiş krom bu şekilde çöktürülemez, önce Cr(III)'e indirgenir. Bu amaçla Na₂SO₃, NaHSO₃, SO₂ veya FeSO₄ kullanılır. Cr(VI) çok küçük derişimlerde bile biyolojik sistemlerde toksik etki yapar (26). Tüm arıtma işlemlerinden sonra bile alıcı ortama verilen atıktaki Cr(III) derişim 20-30 mg/L düzeyinde bulunmaktadır. Buradaki kromun tutulması önemlidir (8).

Tablo 7.1. de deri endüstrisi atık sularında bulunan kirletici parametrelerden bazıları atık suda bulunan ortalama değerleri ile birlikte gösterilmiştir.

Tablo 7.1. Deri Endüstrisi Atık Suyu Karakterizasyonu

Parametreler	pH	KOİ (mg/L)	AKM (mg/L)	Krom (VI) (mg/L)	T. Krom (mg/L)
Değer	6,95	15016	10080	7,504	7,784

8. ATIK SU KİRLİLİĞİ ÖLÇÜMÜNDE TEMEL KAVRAMLAR

- Kirli su debisi
- pH
- Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)
- Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ)
- Askıda Katı Madde (AKM)
- Renk
- Zehirlilik, ağır metaller, zehirler
- Oksitlenebilir maddeler

8.1. Debi

Çeşitli şekillerde birim zamanda akan kirli suyun miktarının belirlenmesidir.

8.2. pH

Kirli suyun kaynağına bağlı olarak değişebilir. Sülfid yönteminde son derece asidik, kraft yönteminde ise çıkan atık su aksine son derece baziktir. Hangi fabrikanın atık suyu olursa olsun, alıcı ortama deşarj edilmeden önce pH 6-9 arasına ayarlanır (27).

8.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Bir atık suyu örneğinin, asidik ortamda organik madde kısmının kuvvetli bir kimyasal yükseltgen tarafından oksitlenmesi için harcanan oksijen eşdeğeridir. KOİ, organik maddelerin türü arasında ayırım yapmadığı için kolektif bir parametredir.

Ölçüm sonuçlarının teorik değerlere ne kadar yaklaşacağı, oksidasyonun hangi oranda tamamlandığına bağlıdır. Çok sayıda organik bileşik,%90-100 aralığında oksitlenebilmektedir. Bu gibi durumlarda KOİ, teorik oksijen ihtiyacının gerçekçi bir ifadesidir. Bu koşullar altında oksitlenmesi zor olan organik bileşikler içeren atık sularda ise KOİ, teorik oksijen ihtiyacının zayıf bir ölçütüdür. Bazı endüstriyel atık sularda bu durumla karşılaşılabilir. Bu yüzden KOİ değerinin anlamı, incelenen suyun bileşimine bağlıdır.

KOİ, su ve atık suların karakterizasyonunda önemli ve çabuk sonuç veren bir parametredir. Bir suya ait KOİ değeri BOİ den farklı olarak biyolojik yollarla ayrışmayan bazı maddeleri de içerebilmektedir. Bu sebeple KOİ değeri her zaman BOİ ye eşit veya büyüktür. KOİ/BOİ oranı 1 in üzerinde ise kirlenme önemli demektir. Eğer bu oran 1,6'nın altında ise su kolayca biyolojik arınmaya uğrayabilir. Eğer 1,6-5 arasında ise biyolojik arıtma zordur. Eğer 5 ten fazla ise söz konusu atık suyu biyolojik olarak arıtmak mümkün değildir (28).

8.4. Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ)

Aerobik koşullarda mikroorganizmaların sudaki organik maddeleri ayrıştırmaları için gerekli olan oksijen miktarı olarak tanımlanabilir. Alıcı ortamlara verildiklerinde, evsel ve endüstriyel atık suların tüketilecekleri çözülmüş oksijen miktarının belirlenmesiyle, kirlenme potansiyelinin ve alıcı ortamın özümleme kapasitesinin tayininde kullanılan bir parametredir.

Bir su örneğinin biyokimyasal oksijen ihtiyacı, sadece organik maddenin kısıtlı olduğu ve atmosferden oksijen alamayacağı koşullarda, karanlıkta ve 20 °C de sabit sıcaklıkta, 5 gün süreyle bekletilen bir miktar örnek içindeki karbonlu organik maddenin yükseltgenmesiyle oluşan, çözülmüş oksijen konsantrasyonundaki düşüşe eşdeğerdir (29).

8.5. Askıda Katı Madde (AKM)

Su numunelerinin standart cam elyafı filtreden süzülmesi ve filtrenin kurutulması sonucu elde edilen kalıntılar askıda katı maddeler (AKM) olarak adlandırılırlar. Bu gruptaki kirlenmeler arıtılmadan sulara bırakılırsa;

- Nehir tabanını kaplayarak deniz dibi canlılık faaliyetini engellerler
- Suyun oksijenini tüketerek canlıların oksijensiz kalmasına neden olurlar
- Anaerobik ayrışmaya uğrayarak koku çıkarırlar
- Anaerobik olarak çıkan gazlar zararlı olurlar.

Bir atık suyun katı maddeleri üç gruba ayrılır: Toplam katı madde, süspansiyondaki katı madde, çözülmüş katı maddedir. Suyun bulanıklık durumu genellikle süspansiyon ve kolloidal madde miktarı hakkında bir fikir verir. Süspansiyondaki madde miktarı süzme ya da santrifüjleme yoluyla tayin edilir. Süspansiyondaki maddeler arıtmanın başlangıcında çökeltme veya süzme yoluyla ayrılırlarsa sudaki oksijeni tüketmeleri önlenir ve arıtma maliyeti azalır (27).

8.6. Renk

Atık sulardaki renkliliğin giderilmesi için öncelikle kaynağının belirlenmesi gerekir. Kireç ile çöken renk oluşturucu maddelerin %90'ı uzaklaştırılabilmektedir. Fakat molekül ağırlığı 400'den az olanlar pek ayıramamaktadır. Renk; 'Gerçek renk' ve 'görünürdeki renk' olmak üzere ikiye ayrılır. Gerçek renk, bulanıklılık yaratmayan suda çözülmüş maddelerin oluşturduğu renktir. Görünürdeki renk ise hem çözülmüş hem de süspansiyondaki ve bulanıklılık oluşturan maddelerden ileri gelir (5).

9. ENDÜSTRİYEL ATIK SULARIN KARAKTERİSTİĞİ

Bir çok canlı ve organizma için toksik etkileri olan ağır metaller, yağlar, AKM, organik madde ve benzeri diğer kirleticiler deri endüstrisi, tekstil endüstrisi, boya ve baskı endüstrisi, gıda endüstrisi gibi bir çok endüstriden kaynaklanmaktadır. Yoğun kirlilik içeren atık suların ve içme sularının arıtımında kullanılan kimyasallar fazla debilerde önemli maliyetler oluşturmaktadır. İşletme açısından maliyet ve temin kolaylığı dikkate alındığında, arıtmada kullanılan kimyasal çeşitleri daralmaktadır. Bu kimyasalların ucuz, verimli ve kolay bulunabilmesi üzerinde durmak gerekmektedir.

Deri endüstrisinde ham deriler bir dizi işleme mamul deri haline getirilmektedir. Bu işlemler sırasında bir çok kimyasal madde, yardımcı madde ve su kullanılmaktadır. Kullanılan su ve kimyasal madde miktarı, deri çeşidine, teknolojiye ve tabakhanenin alet, ekipman durumuna göre değişmektedir (27). Oluşan sıvı atıklar da, endüstriyel atık suların en önemlileri arasında yer almaktadır. Deri atık sularından kaynaklanan kirletici parametreler krom (VI), toplam krom, KOİ, BOİ, AKM, sülfür, yağ ve grestir (30).

Bu kirletici parametrelerden biri olan askıda ve çökelebilen katı maddeler atık sularla yüzeysel sulara taşındıklarında zamanla çökerek dipte çamur oluşturmakta, bu da göl ve barajların dolmasına, oksijen dengesinin bozulmasına ve bulanıklığa kadar bir çok soruna neden olmaktadır. Atık sulardan KOİ ve AKM' nin giderilmesi için fiziksel, kimyasal (31,32) veya biyolojik (33) işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemlerin belirlenmesinde katı maddelerin yoğunlukları, organik madde içerikleri ve partikül boyutları gibi özellikleri belirleyici olur.

Diğer bir kirletici parametre olan krom, kirlenmiş sularda hem katyon, hem de anyon (kromat, bikromat veya kromik asit) olarak bulunabilir. Anyon formu katyon formundan daha etkindir. Balıklar için toksisite sınırı 28-80 mg /L, içme suyunda ise 0,05 mg/L'dir (34). İnsanların günlük besinlerle alması kabul edilebilir krom düzeyi 0,05-0,2 mg/gün civarındadır (35). Ayrıca kromun toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur (36).

Doğal sularda Cr(III) ve Cr(VI) olarak bulunur. En çok bulunabilecek türler $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ ve CrO_4^{2-} 'dir. Pasifik okyanusunda yapılan çalışmalarda 0.5 µg/L çözülmüş kromun %15 anorganik krom(III), %25 anorganik krom(VI), %60 organik bağlı krom olduğu ifade edilmektedir. Deniz sedimentlerinde anorganik krom(III) çözülmüş oksijen ile krom (VI)'ya yükseltgenmez. Bu arada krom (VI) belirli organizmalar ile biyolojik olarak indirgenir.

Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kağıt ürünlerin yanması neticesinde doğada (hexavalent) altı değerlikli krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri indirgenir. Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır.

Giderim yöntemleri genellikle Cr^{+6} 'nın Cr^{+3} 'e indirgendikten sonra hidroksit şeklinde çökmesine dayanır. İndirgeme için pH aralığı 2-3 aralığına getirilmelidir. Bu aşamadan sonra indirgeyici bir madde ile (SO_2 , $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3) Cr^{+6} , Cr^{+3} haline indirgenir. İkinci kademedeki nötralizasyon ve OH^- ile çökeltme sağlanır (37). Diğer giderim yöntemleri elektrokimyasal çökeltme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, solvent ekstraksiyonu, membran yöntemi ile ayırma, köpük ile ayırma, ters osmoz, mikroorganizmalar üzerinde adsorplama ve buharlaştırma sayılabilir (38).

10. KROM TAYİN YÖNTEMLERİ

Krom saptanması fizikokimyasal yöntemler, farklı tayin güçleri, çalışma aralığı ve uygulama alanına bağlı olarak yapılabilir (17). Değişik sahalarda uygulamalar Tablo 10.1 de gösterilmiştir (18).

Tablo 10.1. Krom Tayini İçin Çeşitli Analitik Tekniklerin Karakteri

Analitik Metod	*Ölçme Limiti ($\mu g/L$)	Çoklu Element Yeteneği	Micro Metod	Örnek Girişi			Girişim Derecesi		
				Çözelti	Süspansiyon	Tuzlar	Fiziksel	Kimyasal	Spektral Ölçme
NAA	5000	+	-	+	+	++	+	-	++
XRF	500	++	+	+	+	++	++	++	-
F-AAS	20-200	-	+	++	+	-	-	++	-
DPP	10-50	+	-	++	-	-	-	++	-
Spektr.	2-20	-	-	++	-	-	-	+	+
ICP-AES	1-5	++	-	++	+	LA,arc, ETV	+	+	++
TXRF	0,2-1,0	++	++	++	+	-	-	-	++
GC	0,1	+	++	++	-	-	-	++	+
ET-AAS	0,05-0,15	-	++	++	++	++	-	++	+
ICP-MS	0,02-0,05	++	-	++	+	LA,arc, ETV	+	-	++

*Matriks içindeki ölçümlerde, tüm ölçümlerin ortalama tayin limitleri

Analitik tekniklerin sırası ve karakteri: ++ yüksek, + orta, - düşük.

GC, Gaz Kromatografisi; NAA, Nötron Aktivasyon Analiz; XRF, X-ray Floresans Spektrometri; DPP, Diferansiyel Puls Polarografi; ICP-AES, İndüktif Coupled Plazma Atomik Emisyon Spektrometri; ET-AAS, Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometri; ICP-MS, İndüktif Coupled Plazma Kütle Spektrometri; LA, Lazer; ETV, Elektrotermal Buharlaştırma; TXRF, Toplam Yansıma XRF Spektrometri.

Özel analitik uygulama için metodun seçimi, sadece saptama gücü ve diğer tekniklerin performans karakteristiğine bağlı değil, örneğin bağ yapısına ve örnek hazırlanmasına da bağlıdır.

X-ışını floresans spektrometri (XRF), eser element tayini için çok duyarlı değildir. Avantajı direkt katı örnek analizleri ile multi element tayinleri için uygun olmasıdır.

Geniş kullanımına rağmen ETA-AAS ile kromun ultra eser tayininde bazı problemler olabilir. Paladyum veya magnezyum gibi matriks değiştiricilerin kullanılması çoğunlukla yüksek kirlilik oluşturur. Bu yöntem sulu çözeltilerde krom tayini için kullanılabilir.

Krom tayininde kullanılan AES, özellikle metalurjik sahada kullanılan yöntemdir. Ark ve ışın gibi kaynakların geleneksel kullanımı ile İndüktif Coupled Plazma (ICP) geliştirilmiştir. ICP-AES'de multi element teknik, krom için $1-5 \mu\text{gL}^{-1}$ aralığında tayin limitleri gösterir (17,42,43).

Asidik şartlarda krom(VI) ile 1,5 difenil karbazid reaksiyonu sonucu kırmızı-violet formda kompleks oluşur. Bu kompleks spektrofotometrik olarak 540 nm'de tayin edilebilir. Molar absorptans aralıkları $3,0 \cdot 10^4 - 8,0 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dir. Bu değerler kurallara göre yüksektir ve $5 \mu\text{gL}^{-1}$ civarında tayin limiti olan şartlar için optimize edilmiştir. Bu kompleks çok kararlı olup, 90 dakikada %2 sinyal kaybı verir. Mo(VI), Cu(II), Mn(II), Fe(III) ve Hg gibi metallerin yüksek konsantrasyonları girişim yapar. Girişen iyonlar, fosfat veya EDTA (Etilen daimin tetra asetik asit) ile maskelendirilebilir. Difenil karbazid metodu yüksek duyarlılığı ve çok seçiciliği ile çeşitli oksidantlar ve düşük pH girişimi oluşturmaktadır. Asidik şartlar altında organik maddelerle indirgenme, doğal ve atık su analizlerinde dikkate alınmalıdır. Genel olarak örnek çözeltilerde, spektrofotometrik tayinler orijinal renklidir.

10.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Işığın, gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Element tayini amacıyla yaygın olarak kullanılan bu yöntemle 70 kadar elementin $10^{-3}-10^2 \mu\text{g/g}$ duyarlıkla tayini yapılabilmektedir.

Bir atomun elektronları en düşük enerji düzeylerinde ise bu atom temel enerji düzeyindedir. Atomlar temel ve uyarılmış enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip ışınları soğurarak uyarılmış düzeye çıkabilirler. Bu soğurulma Lambert-Beer yasasına uyar. Atomlar üzerine düşen ışının şiddeti I_0 ve soğurulmadan çıkan ışının şiddeti I ise,

$$A = \log I_0 / I = k N l$$

10.1.

eşitliği çıkar. Bu bağlantıda; A absorpsiyon katsayısı, k atomik soğurma katsayısı, N ışın yolu üzerinde birim hacimdeki serbest atom sayısı ve l soğurucu ortamın uzunluğudur.

Deneysel koşullar sabit tutulduğunda N değeri ve dolayısıyla absorpsiyon atomun çözüldüğü iyonun derişimine bağımlı olacaktır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin başlıca kısımları;

- Analiz elementinin absorplayacağı ışımayı yayan ışık kaynağı
- Örnek çözeltilisinin atomik buhar haline getirildiğı atomlaştırıcı
- Çalışılan dalgaboyunun diğer dalgaboylarından ayrıldığı monokromatör
- Işık şiddetinin ölçüldüğü dedektör

Işık kaynakları, düşük basınçta neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuştur. Oyuk katot lambaları adı verilir. Katot, oyuk bir silindir biçimindedir ve analiz elementinden yapılır. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Oyuk katot lambaları, atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde en fazla kullanılan ışık kaynaklarıdır. İncelenen her element için, o elemente özgü rezonans çizgilerine sahip oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir.

Atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözeltilisi alevli havaya bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti alevli püskürtüldüğünde çözücü buharlaşır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik olanlar buharlaşır ve oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılır (68).

10.2. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Krom Tayini

Atomik absorpsiyon spektrometresi, büyük oranda eser elementlerin tayini ve partiküler kromun tayini için kullanılan bir tekniktir (39,40). Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi eser element tayini için büyük ölçüde kullanılmaz, fakat minör ve majör bileşiklerin tayini için kullanılır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde krom(III), krom(VI)' ya göre daha duyarlı sonuçlar verir.

Çevre sağlığı ve kalite kontrol amacıyla içme, kaynak, nehir, göl, deniz ve fabrika atıklarında eser element analizleri için en yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntem atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemidir.

Bu çalışmada krom (VI) miktarları, Varian marka (Varian SpectrAA 220FS Fast Sequential) Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

10.3. Literatürde Varolan Adsorpsiyonla İlgili Çalışmalar

Aksu ve Kutsal tarafından yapılan çalışmada, ağır metal iyonlarını iyi adsorplama yeteneği gösteren bir mikroorganizma olan yeşil alglerden *C. vulgaris*' e, kurşun(II), krom(VI) ve bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonu, sabit sıcaklıkta çalışan karıştırmalı ve akışkan yataklı reaktörlerde incelenerek karşılaştırılmıştır. 25 °C de karıştırmalı kap çalışmalarından bulunan optimum başlangıç pH değerlerinde, her metal iyonu için iki reaktör türünde Freundlich adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, akışkan yatak reaktörde elde edilen adsorpsiyon değerlerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir (70).

Ar vd. yaptıkları çalışmada, atık sularındaki kurşunun dolgu kolonlarda uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Kolonda dolgu maddesi olarak meşe palamudu kullanmışlardır. Atık su olarak ise kurşun nitrat bileşiğinden hazırlanan 7,5 ppm' lik Pb^{+2} çözeltisini kullanmışlardır. Meşe palamudunun adsorpladığı maksimum Pb^{+2} miktarının 0,24 mg/L olduğunu tespit etmişlerdir (71).

Atkinson ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmada bir metal kaplama firmasının metalle kontamine olmuş endüstriyel atık suyunu, laboratuvar ölçeğinde biyosorpsiyon prosesini verimli hale getirmek için atık aktif çamuruna maruz bırakmışlardır. Değerlendirilen metaller Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Cr^{6+} olup, bunların arasında en çok bulunan Zn^{2+} dir. 110 mg/l 'lik başlangıç konsantrasyonunda reaksiyonun ilk 15 dakikasında %96 kadar yüksek Zn^{2+} biyosorpsiyon oranlarını kaydetmişler, 50 mg/L ve üzerindeki metal konsantrasyonlarında biyokütle %80 ve üzerinde ortalama adsorptif kapasite göstermiştir. Deney sırasında ıslak kurutulmuş çamur kullanılarak, hem tam karıştırmalı hem de yukarı akımlı kolon biyoreaktörlere uygulanmıştır. Bu çalışmanın bulguları, endüstriyel atık sudan metal iyonu biyosorpsiyonu için tam karışımli proseste biyosorbent olarak kullanılanın daha iyi potansiyeli olduğu gösterilmiştir (72),

Chen ve Wang tarafından dolgu kolonlarda tek tür (Pb (II), Cu(II) ve Zn(II) ve birden fazla metal iyonlarının adsorpsiyon deneyleri çalışılmıştır. pH' nın artırılması ve akış hızının azalmasıyla ayrılmanın daha yavaş olduğu tespit edilmiştir. İyonik kuvvetteki artışın, giderilen bakır miktarının artmasına sebep olduğu ancak çinko iyonlarına etki etmediği görülmüştür. Deneyler, yarışmalı adsorpsiyonda, başka metal iyonları eklendiğinde metal iyonları gideriminin azaldığını göstermiştir. Aktif karbon çinko gideriminde daha az uygun olduğundan, çinko için bu etkinin daha önemli boyutta olduğu belirtilmiştir. Aktif karbon kolonlarıyla bu üç metal iyonunun gideriminin azalan sırayla $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Ortama EDTA eklendiğinde bakır ve çinko ayrılmasının önemli derecede arttığı gözlenmiştir. Aynı zamanda bakır gideriminin hemen hemen çinko giderimiyle aynı olduğu görülmüştür. İyonik kuvvetteki

artışın, EDTA ile karıştırılmış bakır ve çinko iyonlarının gideriminde bir azalışa sebep olduğu belirtilmiştir (73).

Douglas ve çalışma arkadaşları, son yıllarda organik reçineler, karbon moleküler eleği ve destekli kil gibi farklı seçici adsorbanlar ortaya çıkmasına karşın, zeolitlerin hala hakim durumda olduğunu belirtmiş ve yaptıkları çalışmada seçici adsorbanlar olarak zeolitlerin önemli uygulamalarından bazılarını incelemişlerdir. Bu çalışmada, önemli maddelerin adsorptivite özelliklerini değerlendirmek üzere geliştirilen prosesler ve teknolojiler araştırılmıştır. Safılaştırma ve ayırma proseslerinde zeolit adsorbanlarının ticari uygulamalarından bazıları incelenmiştir. Zeolit adsorbanlarının hidrokarbon separasyonları ve hava separasyonunda kullanımları araştırılmıştır. Ayrıca doğal gaz, hava , organik çözücüler vs. nin kurutulmasında , CO₂, H₂S, NO_x, SO_x, Kr⁸⁵ ve I¹²⁹ uzaklaştırılmasında, seyreltik alkollerin konsantre edilmesinde ve otomobillerin egzoz sistemlerinde nem ve esit gazların adsorpsiyonunda kullanıldıkları belirtilmiştir (74).

Gak ve Viraeaghavan, Saskat Chewan' daki regina atık su arıtma tesisindeki arıtım prosesinin değişik aşamalarındaki kadminyum, krom, bakır, nikel ve çinko konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Atık suyun 24 saatlik kompozit numuneleri atomik absorpsiyon spektroskopisi ile analiz edilmiş ve arıtma tesisinin her bir aşamasındaki metal uzaklaştırma verimi araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmada krom, bakır ve nikel için ilk çökelme tanklarının en yüksek uzaklaştırma verimine sahip olduğu, havalandırma havuzlarının da çinko ve kadminyumu uzaklaştırma da çok daha etkili olduğu görülmüştür. Arıtma tesisinin %97'lik Cd²⁺; %87 Cu²⁺, lik; %85 'lik Cr³⁺ ve % 73' lik Ni²⁺ uzaklaştırma verimlerine ulaştığını belirlemişlerdir (75).

Gharaibeh ve çalışma arkadaşları tarafından, prosese tabi tutulmuş zeytin işletmesi atıklarının, içme suyunda eser miktarda bulunan C(III),Ni(II), Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) gibi ağır metallerin giderilmesindeki etkinliği araştırılmıştır. Kesikli sistemde, elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını floresansı (XFR) kullanılarak bu maddenin adsorban olarak ağır metalleri atık sudan uzaklaştırma fizibilitesi incelenmiştir. Sonuçlar, zeytin işletmesi atıklarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonla Pb(II) ve Zn(II) gidermede kullanılabileceğini fakat bu çalışmada incelenen diğer ağır metalleri uzaklaştırmadığını göstermiştir (76).

Hasdemir, dolgulu kolonlarda C²⁺, Pb²⁺, Sb³⁺, SeO₃²⁻ in sepiyolit üzerine adsorpsiyonunu pH: 2-10 aralığında incelenmiştir. Çalışmasında, selenyumun diğer katyonlardan ayrılıp ayrılmayacağını araştırmıştır. Cu²⁺, Pb²⁺ ve SeO₃²⁻ in sırasıyla %99, %100, ve % 85 oranlarında adsorplandığı, Sb³⁺ un ise tamamen tutulup kolonu tıkadığı görülmüştür. Sepiyolitlerin SEM fotoğrafları çekilerek prosesten önce ve sonraki yapısal değişiklikleri gözlenmiştir (77).

LeyvaRamos ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, aktif karbon üzerine kadmiyumun adsorpsiyon izotermi kesikli bir adsorberde ölçülmüştür. 2 ile 9 arasındaki başlangıç pH değerleri ve 10, 25 ve 40 °C sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi tespit edilerek; adsorpsiyon izotermi üzerine, çözelti pH'ı ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Ortalama yüzde sapma Freundlich izoterminine göre daha az olduğundan, deneysel verilere Langmuir izoterminin daha çok uyduğu belirtilmiştir. Sıcaklığın 10 °C den 40 °C' ye çıkması durumunda, adsorplanan Cd^{2+} miktarının 3 kat azalmasının dikkate değer olduğu ifade edilmiştir. 2 ve daha düşük pH değerlerinde Cd^{2+} nın aktif karbona adsorplanmadığı ve 9'un üzerindeki pH değerlerinde Cd^{2+} nın $Cd(OH)_2$ olarak çöktüğü bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH=8 değerinde gözlenmiştir ve başlangıç pH değeri 8'den 3'e düşürüldüğünde adsorpsiyon kapasitesi 12 kat azalmıştır. pH 8'in altında hakim türün Cd^{2+} olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, kadmiyum aktif karbon yüzeyine Cd^{2+} olarak adsorplanmaktadır. Sonuç olarak adsorpsiyon kapasitesinin, pH ve sıcaklığın kuvvetli bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir (78).

Özer vd. tarafından yapılan çalışmada, demir (III) iyonlarının Schizomeris Libleinli'ye adsorpsiyonu kesikli çalışan karıştırılmalı bir kaptan incelenmiştir. Başlangıç pH'ı, sıcaklık, başlangıç metal iyon derişimi ve mikroorganizma derişiminin adsorpsiyon hızına etkileri araştırılarak, en uygun ortam koşulları sırasıyla pH=2,5, T=30 °C, $C_0=100$ mg/L, $X_0=0,50$ g/L olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızının, adsorpsiyon hızı üzerinde etkili bir parametre olmadığı gözlenmiştir. Farklı başlangıç pH ve sıcaklık değerlerinde, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir. En uygun adsorpsiyon koşullarında elde edilen verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermine daha iyi uyduğu saptanmıştır (79).

Pınarlı ve Bilgiç tarafından yapılan çalışmada, doğal aktif killerin, evsel atık suların koagülasyonunda geleneksel koagülantlara alternatif olarak kullanılması amaçlanmıştır. Doğal kil, asit ile aktifleştirildikten sonra koagülant olarak kullanılmış ve ümit verici verimler alınmıştır. Killerin arıtım kapasiteleri ile kimyasal bileşimleri, yüzey özellikleri ve aktif hale getirilebilme özelliği arasında bir ilişkinin olduğu ortaya çıkmıştır. Laboratuvar öşçeğinde koagülasyon jar testleri yapılmıştır. Ham atık suyun koagülasyonu, sırasıyla (0,3-1,5) g/L ve (30-80) mg/L doz aralıklarında aktifleştirilmiş kil ve demir (III) klorür ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Proseste aktif kil kullanılmasıyla elde edilen maksimum giderim verimleri; Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOI_5) %78, Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) %79, Fosfat %99, Askıda katı madde (AKM) için % 96' dır. Diğer taraftan demir(III) klorür kullanımı ile elde edilen maksimum giderim verimleri; (BOI_5) %69, KOI %66, Fosfat %99, AKM için %94 bulunmuştur. Arıtım prosesinde doğal kil, aktifleştirilmiş kil kadar verimli bulunmamıştır. Ancak doğal kilin tamponlama kapasitesinden dolayı, ham atık suyun pH ve alkanitesinin arıtmadan sonra hemen hemen aynı seviyede kaldığı görülmüştür. Çalışmalarda kullanılan bentonit kili, ham atık suya ilave edildiğinde, iyon

değiştirme, nötralizasyon, adsorpsiyon ve absorpsiyon mekanizmaları rol oynamıştır. Doğal ve aktifleştirilmiş killerin, atık suların arıtılması amacıyla kullanıldığı bu çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının etkin olduğu görülmüştür. Kilin kimyasal bileşiminde bulunan Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} gibi katyonlar koagülasyon sonucunda $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ ve $Ca(OH)_3$ çökelekleri oluşturmuştur. Bu hidroksitler floklaşarak çökelirke, askıdaki koloidal taneciklerisürükleyici flok koagülasyonu ile uzaklaştırılmışlardır. Alüminyum ve demir katyonlarının, atık suda bulunan kolloidlerin yüzey yükünü nötralize ettikleri ve nötralize ettikleri yerde kolloidin yüzeyine adsorbe oldukları belirtilmiştir (80).

Randal ve çalışma arkadaşları, ağaç kabuklarını özellikle de kızıl ağaç kabuklarını adsorban olarak kullanarak ağır metalleri tutmaya çalışmışlardır. Araştırmacılar, ağır metallerin tanenli bileşiklerdeki fenolik gruplardan gelen H^+ iyonları ile yer değiştirerek kabuk substratları ile bağlandıklarını ileri sürmüşlerdir. Randal ve arkadaşları, kızıl ağaç kabuğunun, atık sudaki metal iyonlarının ağırlıkça % 10 ile %20 'sini bağlayabildiğini ve 0,1 N kuvvetli asitle metal iyonlarının sıyrılarak adsorbanların tekrar kullanılmak üzere rejenere edilebildiğini ortaya koymuşlardır (81).

Rengaraj ve çalışma arkadaşları, Cr(III) ve Ni(II)'in sulu çözeltilerden IRN-77 katyon değiştirici reçinesi üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Bu çalışmada, adsorban miktarı, çözelti pH'ı ve temas süresi gibiçeşitli deneysel parametrelerde, krom, kobalt ve nikelin yüzde giderilmesi incelenmiştir. Optimum şartlarda % 95' ten fazla giderimin sağlandığı görülmüştür. Krom, kobalt ve nikel için adsorpsiyon kapasitesi Freundlich adsorpsiyon izoterminden hesaplanmıştır.Krom, kobalt ve nikelin bu katyon değiştirici reçine üzerine adsorpsiyonunun Lagergren kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, çoklu metallerin IRN-77 üzerine yarışçı adsorpsiyonu da çalışılmıştır. Bu çalışma sulardan ve nükleer enerji santrallerinin soğutma suyundan krom, kobalt ve nikelin uzaklaştırılmasında bu katyon değiştirici reçinenin verimli bir adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur (82).

Santos Yabe ve Oliveria tarafından yapılan çalışmada; kum, silika, kömür ve alümina gibi katı adsorbentler kullanılarak ön muamele gerekmeksizin sulu sistemlerden ağır metal giderimini değerlendirmek için ele alınmıştır. Kurşun, akümülatör fabrikasının atık suyunda büyük oranda bulunan bir metaldir. Adsorpsiyon prosesinden sonra, Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} ve Cu^{2+} konsantrasyonları gibi Pb^{2+} konsantrasyonunun da mevcut konsantrasyonların altına düştüğü görülmüştür. Alümina kullanılarak giderim oranları yaklaşık olarak Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Mn^{2+} için %20-30 Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} için % 80 'in üzerinde bulunmuştur (83).

Vasylechko ve çalışma arkadaşları tarafından, statik ve dinamik koşullarda, kadmiyum(II) çözeltisinde Ukrayna Transkarpatyan klinoptiloliti 'nin adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. Cd(II) iyonlarının, sülfat çözeltilerinden daha iyi adsorplandığı tespit edilmiştir. Çözeltideki Cd(II) konsantrasyonu arttıkça, klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Optimum koşullarda (adsorbentin 130-170 °C 'de 2,5 saat süreyle ısıtılarak modifiye edilmesi; zeolit tanelerinin çaplarının da 0,20-0,31 mm' ye eşit olması; 500 ng/mL konsantrasyonda kadmiyum(II) çözeltisinin adsorbente akış hızının 3 ml/dk olması durumunda) ve pH=5,6'da, Cd (II) çözeltisi için klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesi 1,25 mg/g olarak bulunmuştur. Bu değer, pH=10,5 'ta 3,0 mg/g'a ulaşmaktadır. Kadmiyum desorpsiyonu için optimum karışım, 1 hacim HNO₃'e karşılık 14 hacim HCl (1:2) olarak belirlenmiştir, Bu koşullar altında kadmiyum ekstraksiyonu % 95 olarak bulunmuştur (84).

Viraraghavan ve Ganesh, kadmiyum ve krom iyonlarının turbaya adsorpsiyonuna temas süresi, pH ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Kesikli olarak yapılan çalışmalar sonucunda, turbanın 2 saat denge süresinde, pH 4-5 arasında 5 °C sıcaklıkta maksimum %95 kadmiyum adsorbe ettiği, 21 °C 'de maksimum %53 krom tutabildiği tespit edilmiştir. Kromun turbaya adsorpsiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğu, kadmiyumun turbaya adsorpsiyonunun ise ekzotermik olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin 5 °C, 10 °C, 15 °C ve 21 °C 'de elde edilen izoterm analizleri, kadmiyum ve kromun turbaya olan adsorpsiyon modelinin, sırasıyla Langmuir ve Freundlich izotermine birçok sıcaklık değeri için uygunluk arzettiğini göstermiştir. Asitle muamele edilmiş turbanın adsorpsiyon kapasiteleri (kadmiyum için 0,033 ve krom için 0,00165) zirai turbaninkinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Kadmiyum ve kromun asitli turbaya adsorpsiyonunda dengeye ulaşma süresi 3 saat iken, doğal turba için denge süresi 2 saat olarak tespit edilmiştir. Asitle muamele edilmiş turbanın kadmiyum ve krom için daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oluşunun, atık sulardan kadmiyum ve krom giderilmesinde doğal turbaya nazaran daha iyi bir adsorbent olduğunu göstermiştir (85).

Zorpas ve çalışma arkadaşları, yaptıkları çalışmalar sonunda zeolitlerin metalece zengin çamurlarda metal gidericisi olarak kullanışlı olabileceğini ve doğal zeolit olan klinoptilolitin ağır metalleri (Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺) uzaklaştırma yeteneğine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Deneysel çalışmada, ham çamurda ve 150 günlük olgunlaşma döneminden sonra nihaiüründe ardı ardına ekstraksiyon işlemleri yapılmış ve ağır metaller şu beş kısımda toplanmıştır. Değişebilen, karbonat, indirgenen, organik ve artık inert form olarak düşünülen artık kısımda, zeolitin çok düşük oranda ağır metal uzaklaştırdığı görülmüştür (86).

11. MATERYAL VE YÖNTEM

11.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmada, adsorban olarak kullanılan Manisa Gördes yöresine ait zeolit numunesi (klinoptilolit), deneylerde kullanılacak boyut aralıklarına getirilecek şekilde ASTM standart elekleri ile elek analizi yapılmıştır. Kırılıp öğütülmüş toz halindeki dolomit, Arma Ltd. Şti. den (Manisa) temin edilmiştir. Yine deneylerde kullanılan tanen içeren meşe palamutu atığı örnekleri de Artu Kimya ya ait Salihli Palamut ve Valeks fabrikasından alınmıştır.

Zeolit ve dolomit örnekleri, içerdikleri yabancı partiküllerin verimi düşürmemesi için deiyonize su ile 2 kez yıkandıktan sonra dekante edilerek etüvde 100 °C'de 2 saat süreyle kurutulmuşlardır. Meşe palamutu atıkları da nemin uzaklaştırılması için 2 saat boyunca 50 °C'de kurutulmuştur.

Deneylerde zeoliti aktive etmek için adsorpsiyon verimini arttırmak amacıyla 3M CH₃COOH çözeltisi hazırlanmış, bu çözelti 2 (mL) / 1 (g) zeolit oranında ilave edildikten sonra 30 dk. süresince manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 30 dk.'lık karıştırma süresi sonunda sıvı faz ayrılarak katı maddeler yaklaşık 12 saat süreyle etüvde kurutulmuştur (69).

11.2. Adsorpsiyon İşlemlerinin Yapılışı

Adsorpsiyon işlemleri 250 mL'lik beherlerde magnetik karıştırıcı kullanılarak kesikli olarak yapılmıştır. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerin haricindeki çalışmalar 20 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

Deneylerde K₂Cr₂O₇ katısından 1000 mg Cr⁶⁺ /L' lik stok çözelti hazırlanmış ve istenen konsantrasyondaki çözeltiler stok çözeltilerden seyreltme yoluyla sırasıyla 500, 250, 100, 50, 20, 10, 5 mg Cr⁶⁺/ L miktarlarında hazırlanmıştır. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleme amaçlı yapılan deneylerin dışında yapılan tüm deneyler adsorban maddelerin 1 g'ı ile K₂Cr₂O₇ katısından hazırlanmış 20 mg Cr⁶⁺/L'lik çözeltisinin numune hacmi 100 mL alınarak yapılmıştır. Deneyler sonunda numunelerden sıvı faz alınarak santrifüjlenip belirli oranda seyreltildikten sonra çözeltideki krom konsantrasyonları alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında ölçülmüştür.

Deneysel çalışmalardaki pH ayarlamalarında, pH'ın düşürülmesi için derişik HCl ve yükseltilmesi için 1 M (mol/L)'lik NaOH kullanılmıştır. Kullanılan adsorban madde miktarları 1(g) ve 20 mg Cr⁶⁺/ L'lik krom çözeltisinden 100 mL alınmış, optimum karıştırma süresi olan 10 dk. manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra sıvı faz alınmış ve santrifüjlenmiştir. Alınan sıvı fazın krom(VI) konsantrasyonu AAS cihazında ölçülmüştür.

11.4. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler Tablo 11.1'de verilmiştir. Bu parametreler optimum adsorpsiyon süresini belirleme amaçlı yapılan deneyler dışında 10 dk.'lık reaksiyon süresince tüm adsorban maddeler için kullanılmıştır.

Tablo 11.1. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler ve Seçilen Değerler

Parametreler	Seçilen Değerler
Tanecik boyutu (μm)	
Klinoptilolit	100, 75, 63, 45, 35
Dolomit	63
Palamut Meşesi Atığı	35, 50, 200, 355, 500
Ortam sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	12, 20, 30, 45, 55, 70
Karıştırma süresi (dk)	1, 3, 5, 10, 15, 20, 30
Karıştırma hızı (rpm)	300, 400, 550, 700, 900
pH	1, 3, 5, 7, 9, 11
Katı-sıvı oranı (g/100mL)	0.25, 0.50, 1, 2, 5, 10
Cr⁶⁺ konsantrasyonu (mg/L)	5, 10, 20, 50, 100, 250, 500

Adsorpsiyon işlemleri sonunda santrifüjlenen çözeltilerden belli hacimde örnek alınıp Cr⁶⁺ tayinleri alevli AAS cihazında yapılmıştır. Çözeltilerde kalan Cr⁶⁺ miktarları dikkate alınarak adsorban maddeler için adsorpsiyon verimleri hesaplanmış ve gerekli grafikler çizilmiştir.

11.5. Cr⁶⁺ Tayini

Çözeltilerdeki krom miktarları belirlendikten sonra adsorplanan Cr⁶⁺ miktarları için yüzde dönüşüm yapılmış, adsorban maddelerin 1 g'ı ve 20 mg/L'lik Cr⁶⁺ çözeltisinin 100 mL'si dikkate alınarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve grafikler çizilmiştir. Çizelgedeki değerler aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Tutunan Cr}^{6+} \text{ Konst. (mg/L)} = \text{Başlangıç Cr}^{6+} \text{ Konst. (mg/L)} - \text{Çıkış Cr}^{6+} \text{ Konst. (mg/L)}$$

$$\text{Tutunan Cr}^{6+} \text{ Konst (mg/L)} = 20 \text{ mg/L Cr}^{6+} \text{ Konst.} - \text{Çıkış Cr}^{6+} \text{ Konst. (mg/L)}$$

$$\text{mg Cr}^{6+} / \text{g adsorban} = \text{Tutunan Cr}^{6+} \text{ Konst. (mg/L)} / \text{g adsorban} * 100 \text{ (mL)} / 1000 \text{ (mL)}$$

12. DENEYSEL ÇALIŞMA I

12.1. Adsorpsiyon Deneyleri

12.1.1 Karıştırma Süresi

Adsorban maddelerin madde miktarları 1g ve krom konsantrasyonları 100 mL 20 mg Cr⁶⁺/L sabit tutularak; 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30 dakikalık karıştırma sürelerinde 550 devir/dk karıştırma hızında deneyler yapılarak optimum karıştırma süreleri tespit edilmiştir.

12.1.2. pH Değişimi

Derişik HCl ve 1 M'lık NaOH kullanılarak 20 mg Cr⁶⁺/ L'lik çözeltisinin 100 mL'sinin pH'ı 1, 3, 5, 7, 9, 11'e ayarlanmış ve adsorban maddelerden 1g alınarak belirlenen sürede (10dk) manyetik karıştırıcı ile 550 devir/dk karıştırma hızında karıştırılmış sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş uygun pH belirlenmiştir.

12.1.3. Sıcaklık

Doğal adsorbanların madde miktarları 1g ve krom konsantrasyonları (100 mL çözeltide 20 mg Cr⁶⁺/L) sabit tutularak 10 dk karıştırma süresince 550 devir/dk karıştırma hızında 12, 20, 30, 45, 55 ve 70°C'de adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiştir. Çözeltilerdeki kalan krom konsantrasyonları AAS cihazında ölçülmüştür.

12.1.4. Konsantrasyon Değişimi

Tüm adsorban maddelerin madde miktarları 1g ve 100 mL çözeltisindeki krom konsantrasyonları 5,10, 20, 50, 100, 250, 500 mg Cr⁶⁺/L değerlerinde alınarak 550 devir/dk. hızla, 10 dk karıştırılmıştır. Elde edilen sıvı fazlar santrifüjlenmiş ve çözeltilerdeki kalan krom konsantrasyonları belirlenmiştir.

12.1.5. Adsorban Madde Miktarının Değişimi

Adsorban madde miktarları 0,25, 0,50, 1, 2, 5, 10 g ve krom konsantrasyonları 100 mL 20 mg Cr⁶⁺/ L alınmış, 550 devir/dk. karıştırma hızında 10 dk karıştırma süresi sonunda elde edilen çözeltilerin sıvı fazları alınarak santrifüjlenmiş ve kalan krom miktarı ölçülmüştür.

12.1.6. Karıştırma Hızı

Adsorbanların madde miktarları 1g ve krom konsantrasyonları 100 mL çözeltilerde 20 mg Cr⁶⁺/L alınmış 300, 400, 550, 700, 900 devir/dk hızlarında 10dk. karıştırılmış, sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerde kalan krom konsantrasyonları ölçülmüştür.

12.1.7. Adsorban Madde Boyutu

Klinoptilolit için 100µm, 75µm, 63µm, 45µ, 35µm; Dolomit için 63µm ve Palamut Meşesi Atığı için 50 ile 500 µm aralığındaki tanecik boyutlarına sahip örneklerden 1g'er alınmış ve krom konsantrasyonları (100 mL 20 mg Cr⁶⁺/L) sabit tutularak 550 devir/dk. hızla 10dk. karıştırıldıktan sonra sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerde kalan krom konsantrasyonları belirlenmiştir.

12.2. DENEYSEL ÇALIŞMA I SONUÇLARI

12.2.1. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Adsorban maddelere aşağıdaki koşullar sabit tutularak yapılan deneylerde, adsorpsiyonun en iyi gözlemlendiği karıştırma süresi bulunmaya çalışılarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Denemeler oda sıcaklığı (20 °C) ve pH 7 de yapılmıştır.

Adsorban miktarı	: 1g
Cr ⁶⁺ çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu	: 20 ppm
Çözelti Hacmi	: 100 mL
Karıştırma Hızı	: 550 rpm

Başlangıç deneyleri için tanecik boyutu	
Klinoptilolit	: 63 µm
Aktif Klinoptilolit	: 63 µm
Dolomit için	: 63 µm
Palamut meşesi Atığı için	: 200 µm

Tablo 12.2.1. Klinoptilolit için Süre-Adsorpsiyon Değerleri

Süre (dk)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
1	18,358	1,642	0,1642
3	18,163	1,837	0,1837
5	17,469	2,254	0,2254
10	17,469	2,531	0,2531
15	17,543	2,457	0,2457
20	17,661	2,339	0,2339
30	17,754	2,246	0,2246

Tablo 12.2.2. Aktif Klinoptilolit için Süre-Adsorpsiyon Değerleri

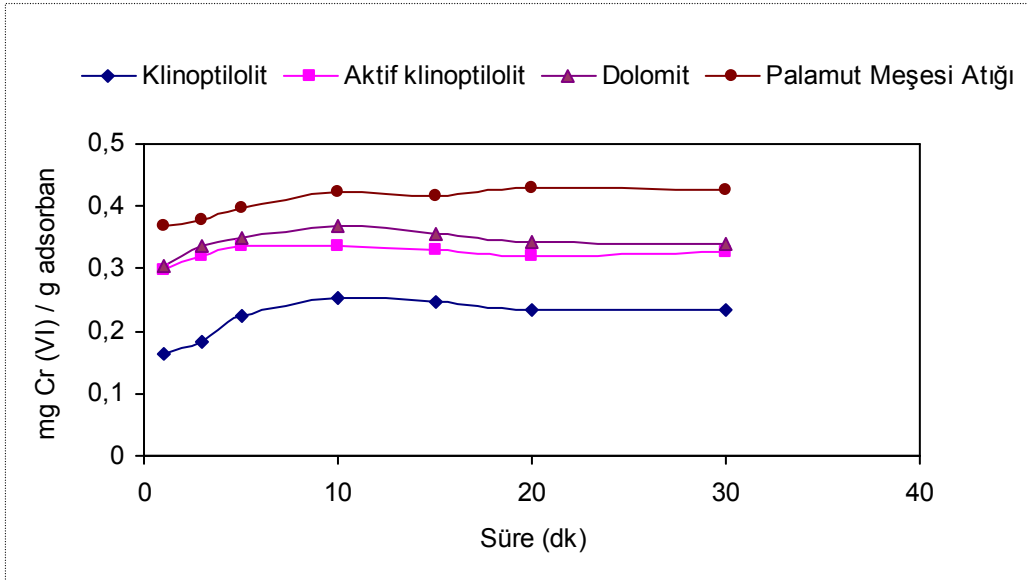
Süre (dk)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
1	17,026	2,974	0,2974
3	16,808	3,192	0,3192
5	16,619	3,381	0,3381
10	16,624	3,576	0,3576
15	16,696	3,554	0,3554
20	16,782	3,518	0,3518
30	16,738	3,462	0,3462

Tablo 12.2.3. Dolomit için Süre-Adsorpsiyon Değerleri

Süre (dk)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
1	16,944	3,056	0,3056
3	16,643	3,357	0,3357
5	16,515	3,485	0,3485
10	16,326	3,674	0,3674
15	16,453	3,547	0,3547
20	16,569	3,431	0,3431
30	16,597	3,403	0,3403

Tablo 12.2.4. Palamut Meşesi Atığı için Süre-Adsorpsiyon Değerleri

Süre (dk)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
1	16,329	3,671	0,3671
3	16,208	3,792	0,3792
5	16,037	3,963	0,3963
10	15,766	4,234	0,4234
15	15,826	4,174	0,4174
20	15,713	4,287	0,4287
30	15,744	4,256	0,4256

**Şekil 12.1.** Karıştırma Süresi – Adsorpsiyon grafiği

12.2.2. pH Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi

Aşağıdaki parametreler sabit tutularak yapılan deneylerde kullanılan her bir adsorban için alınan sonuçlar tablolarda gösterilmektedir. Denemeler oda sıcaklığında yapılmıştır.

Adsorban miktarı	: 1g
Cr ⁺⁶ çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu	: 20 ppm (mg/L)
Çözelti Hacmi	: 100 mL
Karıştırma Süresi	: 10 dk
Karıştırma Hızı	: 550 rpm

Tablo 12.2.5. Klinoptilolit için pH-Adsorpsiyon Değerleri

pH	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
1	17,726	2,274	0,2274
3	17,715	2,285	0,2285
5	17,537	2,463	0,2463
7	17,422	2,578	0,2578
9	17,520	2,480	0,2480
11	17,757	2,243	0,2243

Tablo 12.2.6. Aktif Klinoptilolit için pH-Adsorpsiyon Değerleri

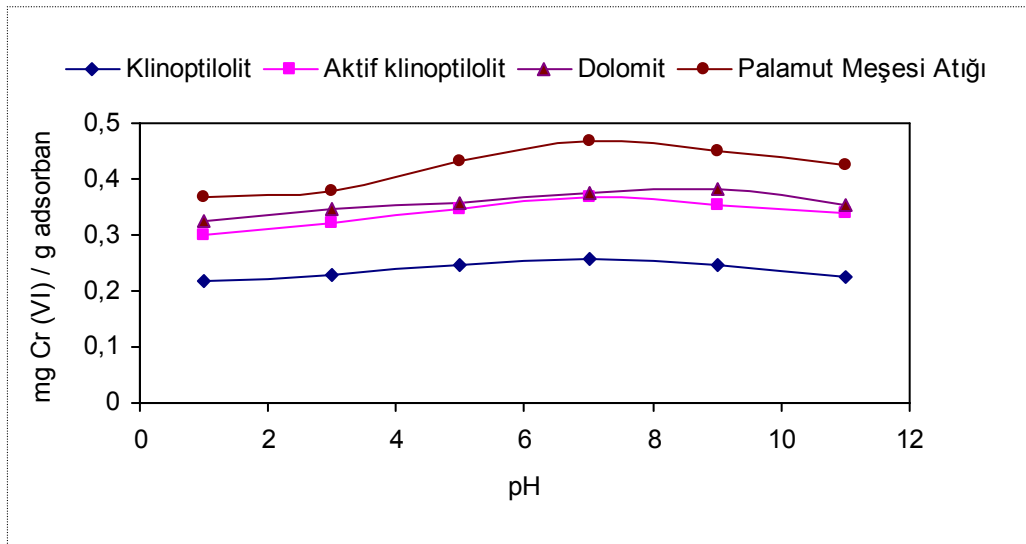
pH	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
1	16,921	3,079	0,3079
3	16,786	3,214	0,3214
5	16,544	3,456	0,3456
7	16,318	3,682	0,3682
9	16,477	3,523	0,3523
11	16,608	3,392	0,3392

Tablo 12.2.7. Dolomit için pH-Adsorpsiyon Değerleri

pH	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
1	16,759	3,241	0,3241
3	16,528	3,472	0,3472
5	16,426	3,574	0,3574
7	16,236	3,764	0,3764
9	16,177	3,823	0,3823
11	16,476	3,524	0,3524

Tablo 12.2.8. Palamut Meşesi Atığı için pH-Adsorpsiyon Değerleri

pH	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
1	16,312	3,688	0,3688
3	16,211	3,789	0,3789
5	15,678	4,322	0,4322
7	15,326	4,674	0,4674
9	15,516	4,484	0,4484
11	15,735	4,265	0,4265

**Şekil 12.2.** pH – Adsorpsiyon grafiği

12.2.3. Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi

Adsorban maddelerle sabit parametrelerde deneyler gerçekleştirilmiş olup sırasıyla klinoptilolit, aktif klinoptilolit, dolomit ve tanen atığı için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Ortam sıcaklığı oda sıcaklığıdır.

Adsorban miktarı	: 1g
Çözelti Hacmi	: 100 mL
Karıştırma Süresi	: 10 dk
Karıştırma Hızı	: 550 rpm

Tablo 12.2.9. Klinoptilolit için Konsantrasyon-Adsorpsiyon Değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
5	4,9653	0,0347	0,0347
10	8,966	1,034	0,1034
20	17,764	2,236	0,2236
50	39,565	10,435	1,0435
100	84,679	15,321	1,5321
250	206,535	43,465	4,3465
500	436,753	63,247	6,3247

Tablo 12.2.10. Aktif Klinoptilolit için Konsantrasyon-Adsorpsiyon Değerleri

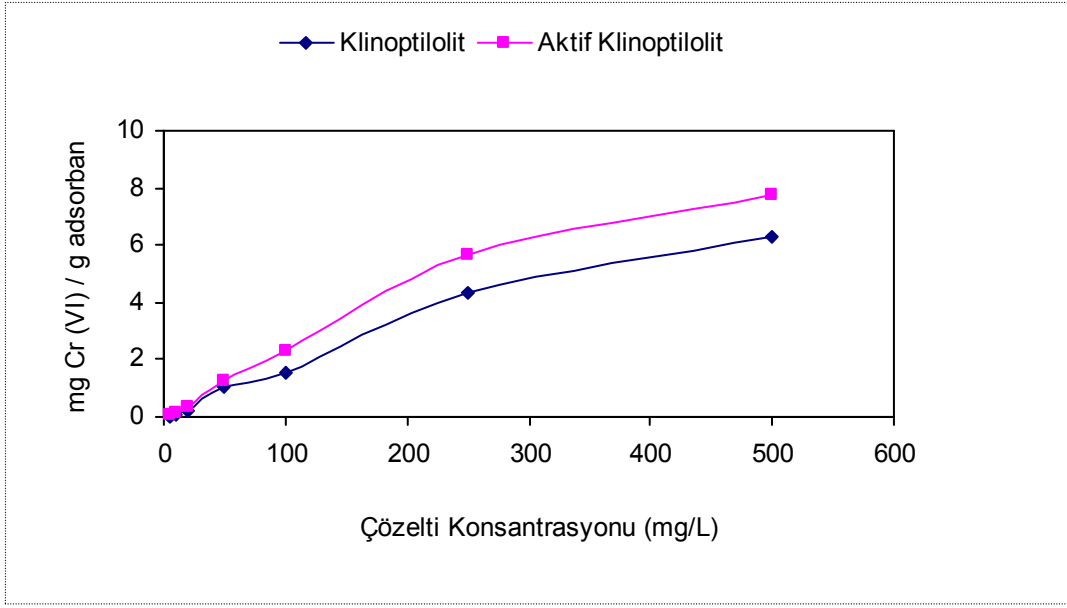
Konsantrasyon (mg/L)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
5	4,327	0,673	0,0673
10	8,622	1,378	0,1378
20	16,646	3,354	0,3354
50	37,154	12,846	1,2846
100	77,242	22,758	2,2758
250	193,565	56,435	5,6435
500	422,636	77,364	7,7364

Tablo 12.2.11. Dolomit için Konsantrasyon-Adsorpsiyon Değerleri

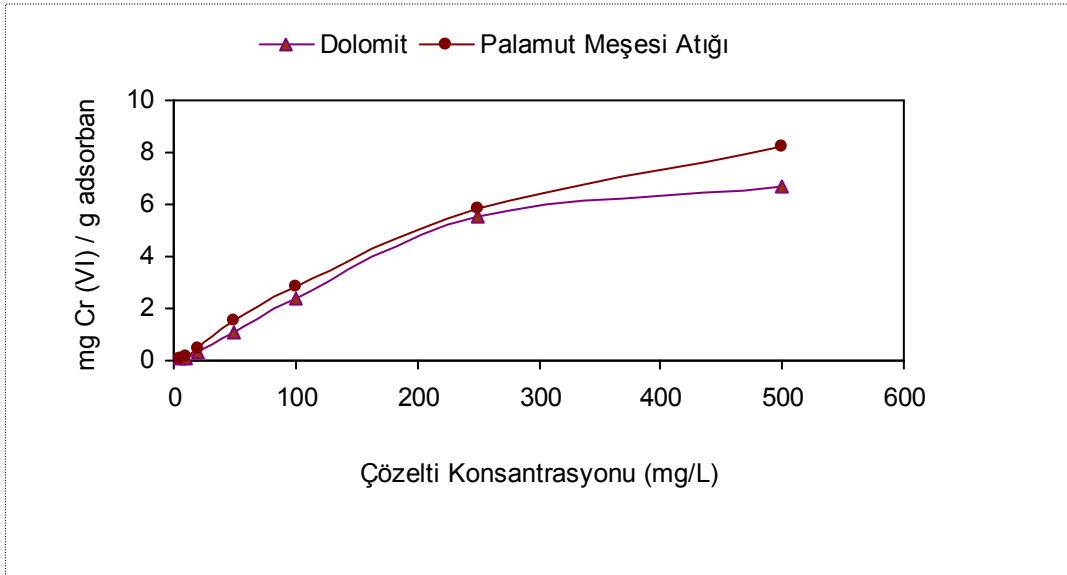
Konsantrasyon (mg/L)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
5	4,275	0,725	0,0725
10	8,864	1,136	0,1136
20	16,541	3,459	0,3459
50	39,323	10,677	1,0677
100	76,017	23,983	2,3983
250	194,303	55,697	5,5697
500	433,168	66,832	6,6832

Tablo 12.2.12. Palamut Meşesi Atığı için Konsantrasyon-Adsorpsiyon Değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
5	4,047	0,953	0,0953
10	8,247	1,753	0,1753
20	15,565	4,435	0,4435
50	21,457	15,668	1,5668
100	71,457	28,543	2,8543
250	191,368	58,632	5,8632
500	417,952	82,048	8,2048



Şekil 12.3. Konsantrasyon - Adsorpsiyon grafiği



Şekil 12.4. Konsantrasyon - Adsorpsiyon grafiği

12.2.4. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Verimi Üzerine Etkisi

Adsorban Maddelere aşağıda belirtilen koşullar oda sıcaklığında uygulanmış elde edilen sonuçlar her bir madde için aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir.

Adsorban miktarı : 1g
 Cr⁺⁶ çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu : 20 ppm
 Çözelti Hacmi : 100 mL
 Karıştırma Süresi : 10 dk

Tablo 12.2.13. Klinoptilolit için Karıştırma Hızı-Adsorpsiyon Değerleri

Karıştırma Hızı (devir/dk)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
300	17,736	2,264	0,2264
400	17,639	2,361	0,2361
550	17,421	2,579	0,2579
700	17,352	2,648	0,2648
900	17,368	2,632	0,2632

Tablo 12.2.14. Aktif Klinoptilolit için Karıştırma Hızı-Adsorpsiyon Değerleri

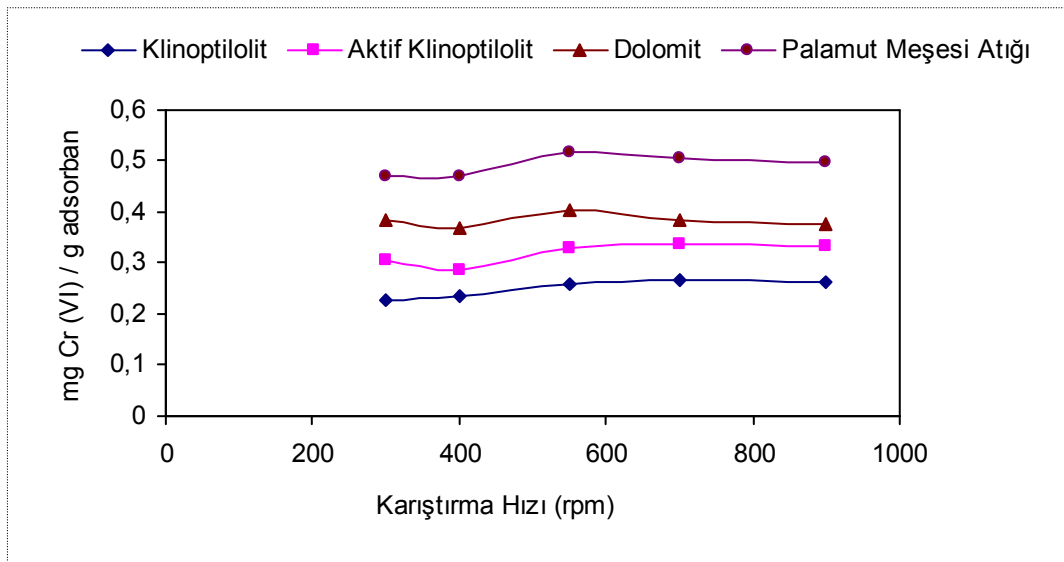
Karıştırma Hızı (devir/dk)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
300	16,958	3,042	0,3042
400	17,136	2,864	0,2864
550	16,709	3,291	0,3291
700	16,614	3,386	0,3386
900	16,658	3,342	0,3342

Tablo 12.2.15. Dolomit için Karıştırma Hızı-Adsorpsiyon Değerleri

Karıştırma Hızı (devir/dk)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
300	16,14	3,860	0,3860
400	16,306	3,694	0,3694
550	15,945	4,055	0,4055
700	16,176	3,824	0,3824
900	16,218	3,782	0,3782

Tablo 12.2.16. Palamut Meşesi Atığı için Karıştırma Hızı-Adsorpsiyon Değerleri

Karıştırma Hızı (devir/dk)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
300	15,288	4,712	0,4712
400	15,275	4,725	0,4725
550	14,824	5,176	0,5176
700	14,951	5,049	0,5049
900	15,028	4,972	0,4972

**Şekil 12.5.** Karıştırma Hızı – Adsorpsiyon grafiği

12.2.5. Tanecik Boyutunun Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Adsorban madde boyutunun adsorpsiyon üzerine etkisini belirleyebilmek için bazı sabit parametrelerde yapılan deneylerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Ortam sıcaklığı 20 °C dir.

Adsorban miktarı	: 1g
Cr ⁺⁶ çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu	: 20 ppm (mg/L)
Çözelti Hacmi	: 100 mL
Karıştırma Süresi	: 10 dk
Karıştırma Hızı	: 550 rpm

Tablo 12.2.17. Klinoptilolit için Tanecik Boyutu-Adsorpsiyon Değerleri

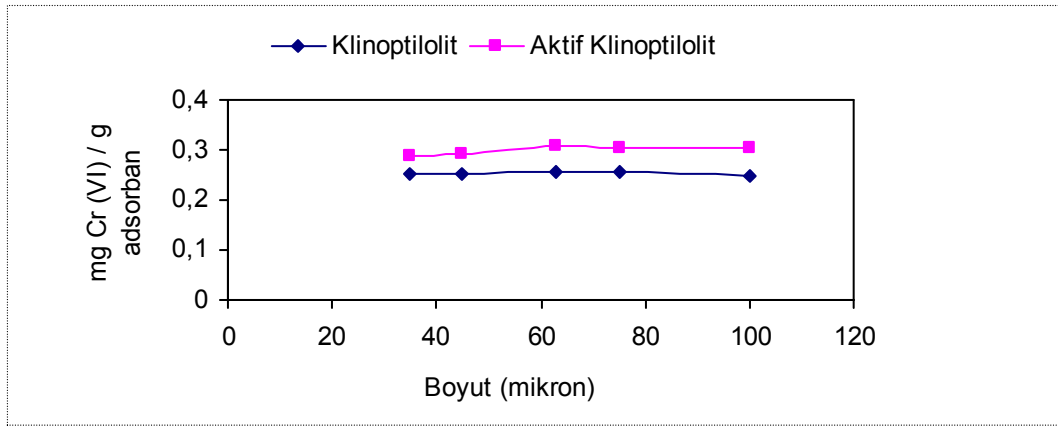
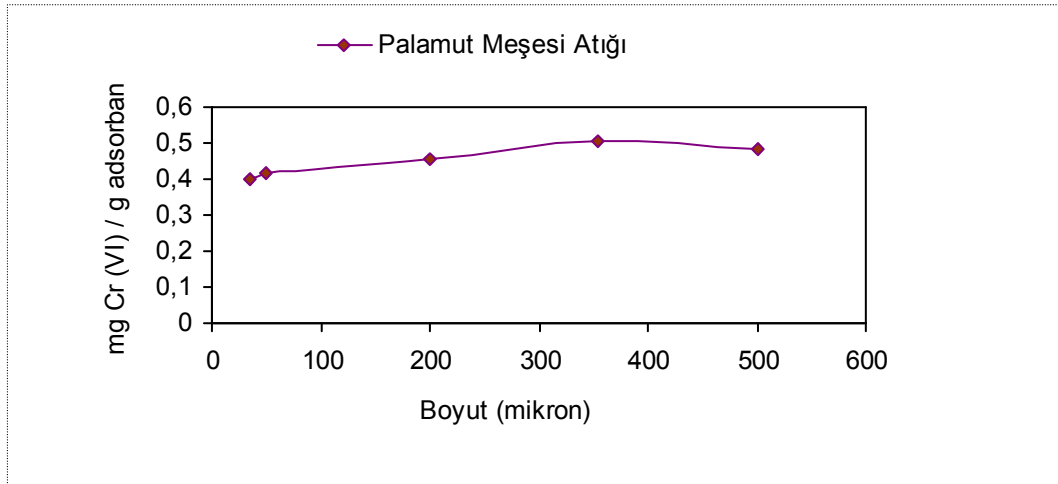
Tanecik Boyutu (µm)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
35	17,476	2,524	0,2524
45	17,468	2,532	0,2532
63	17,437	2,563	0,2563
75	17,453	2,547	0,2547
100	17,537	2,463	0,2463

Tablo 12.2.18. Aktif Klinoptilolit için Tanecik Boyutu-Adsorpsiyon Değerleri

Tanecik Boyutu (µm)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
35	17,124	2,876	0,2876
45	17,066	2,934	0,2934
63	16,939	3,061	0,3061
75	16,947	3,053	0,3053
100	16,977	3,023	0,3023

Tablo 12.2.19. Palamut Meşesi Atığı için Tanecik Boyutu-Adsorpsiyon Değerleri

Tanecik Boyutu (μm)	ölçülen Cr^{+6} Kons. (mg/L)	Tutunan Cr^{+6} Kons. (mg/L)	mg Cr^{+6} /g Adsorban
50 elek altı	15,979	4,021	0,4021
50 elek üstü	15,806	4,194	0,4194
200 elek üstü	15,437	4,563	0,4563
355 elek üstü	14,962	5,038	0,5038
500 elek üstü	15,176	4,824	0,4824

**Şekil 12.6.** Tanecik Boyutu - Adsorpsiyon grafiği**Şekil 12.7.** Tanecik Boyutu - Adsorpsiyon grafiği

12.2.6. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Aşağıdaki sabit parametrelerde deneyler gerçekleştirilmiş olup sırasıyla klinoptilolit, aktif klinoptilolit, dolomit ve tanen atığı için sonuçlar tablolarda gösterilmiştir. Denemeler oda sıcaklığında yapılmıştır.

Cr⁺⁶ çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu : 20 ppm (mg/L)

Çözelti Hacmi : 100 mL

Karıştırma Süresi : 10 dk

Tablo 12.2.20. Klinoptilolit için Madde Miktarı-Adsorpsiyon Değerleri

Adsorban Madde Miktarı (g)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
0,25	18,165	1,835	0,1835
0,50	18,179	1,821	0,1821
1	17,847	2,153	0,2153
2	17,955	2,045	0,2045
5	17,966	2,034	0,2034
10	17,925	2,075	0,2128

Tablo 12.2.21. Aktif Klinoptilolit için Madde Miktarı-Adsorpsiyon Değerleri

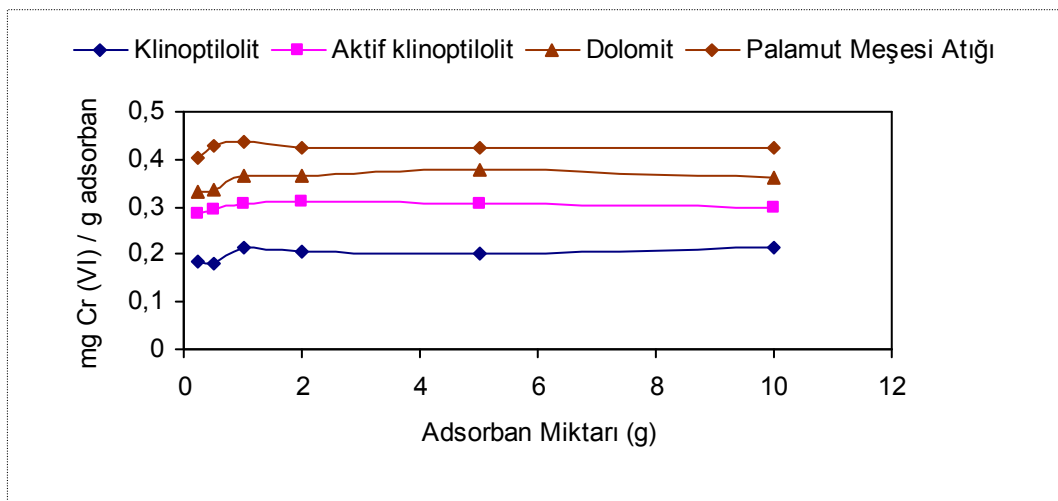
Adsorban Madde Miktarı (g)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
0,25	17,127	2,873	0,2873
0,50	17,054	2,946	0,2946
1	16,936	3,064	0,3064
2	16,904	3,096	0,3096
5	16,915	3,085	0,3085
10	16,824	3,176	0,3176

Tablo 12.2.22. Dolomit için Madde Miktarı-Adsorpsiyon Değerleri

Adsorban Madde Miktarı (g)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
0,25	16,674	3,326	0,3326
0,50	16,621	3,379	0,3379
1	16,347	3,653	0,3653
2	16,351	3,649	0,3649
5	16,238	3,762	0,3762
10	16,375	3,625	0,3625

Tablo 12.2.23. Palamut Meşesi Atığı için Madde Miktarı-Adsorpsiyon Değerleri

Adsorban Madde Miktarı (g)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
0,25	15,955	4,045	0,4045
0,50	15,725	4,275	0,4275
1	15,638	4,362	0,4362
2	15,777	4,223	0,4223
5	15,759	4,241	0,4241
10	15,754	4,246	0,4246

**Şekil 12.8.** Madde Miktarı – Adsorpsiyon grafiği

12.2.7. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini belirleyebilmek için sabit parametrelerde yapılan deneylerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Adsorban miktarı	: 1 g
Cr ⁺⁶ çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu	: 20 ppm (mg/L)
Çözelti Hacmi	: 100 mL
Karıştırma Süresi	: 10 dk

Tablo.12.2.24. Klinoptilolit için Sıcaklık - Adsorpsiyon Değerleri

Sıcaklık (°C)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
12	17,417	2,583	0,2583
20	17,307	2,693	0,2693
30	17,246	2,754	0,2754
45	17,251	2,749	0,2749
55	17,357	2,643	0,2643
70	17,628	2,372	0,2372

Tablo 12.2.25. Aktif Klinoptilolit için Sıcaklık-Adsorpsiyon Değerleri

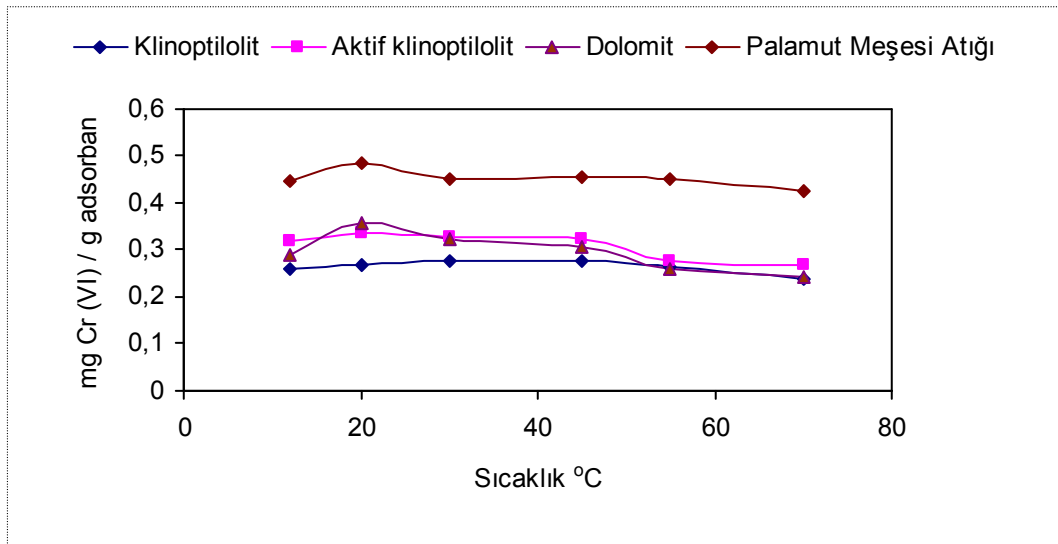
Sıcaklık (°C)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
12	16,826	3,174	0,3174
20	16,62	3,380	0,3380
30	16,715	3,285	0,3285
45	16,746	3,254	0,3254
55	17,217	2,783	0,2783
70	17,237	2,663	0,2663

Tablo 12.2.27. Dolomit için Sıcaklık-Adsorpsiyon Değerleri

Sıcaklık (°C)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
12	17,109	2,891	0,2891
20	16,436	3,564	0,3564
30	16,774	3,226	0,3226
45	16,922	3,078	0,3078
55	17,411	2,589	0,2589
70	17,588	2,412	0,2412

Tablo 12.2.28. Palamut Meşesi Atığı için Sıcaklık-Adsorpsiyon Değerleri

Sıcaklık (°C)	ölçülen Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	Tutunan Cr ⁺⁶ Kons. (mg/L)	mg Cr ⁺⁶ /g Adsorban
12	15,549	4,451	0,4451
20	15,158	4,842	0,4842
30	15,474	4,526	0,4526
45	15,428	4,572	0,4572
55	15,508	4,492	0,4492
70	15,752	4,248	0,4248

**Şekil 12.8.** Sıcaklık – Adsorpsiyon grafiği

13. DENEYSEL ÇALIŞMA II

13.1. Deri Atık Suyu Numunesinde Adsorpsiyon İşlemlerin Yapılışı

Deri sanayi atık su arıtma tesisi atık su giriş dengeleme havuzundan alınan atık su örneğinde sırasıyla klinoptilolit, aktif klinoptilolit, dolomit ve palamut meşesi atığı ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışma I de elde edilen sonuçlara göre en uygun adsorpsiyon şartları altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir adsorban için krom tutulmasının en fazla olduğu parametrelerde, deri atık suyu ile adsorpsiyon çalışması yapılmış ve içerisinde bulunan KOİ, AKM, BOİ, krom (VI) değerlerine bakılmıştır.

13.1.1. KOİ Gideriminde Kullanılan Parametreler

Klinoptilolit ile yapılan adsorpsiyon deneyinde karıştırma süresi 10 dk ve ortam pH ı 7 olup ortam sıcaklığı 20°C dir. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 63 µm dir. Asit ile aktive edilmiş klinoptilolit ile yapılan deneyde, karıştırma süresi 10 dk ve ortam pH ı 7 olup ortam sıcaklığı 20°C dir. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 63 µm dir.

Dolomit ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında karıştırma süresi 10 dk ve ortam pH ı 9 olup ortam sıcaklığı 20°C dir. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm ve adsorban madde boyutu 63 µm dir. Palamut meşesi atığı ile yapılan deneyde ise süre 10 dk, pH 9 ve sıcaklık 20°C de sabit tutulmuştur. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olup adsorban madde boyutu 200 µm dir.

13.1.2. AKM Gideriminde Kullanılan Parametreler

Klinoptilolit kullanılan adsorpsiyon deneyinde karıştırma süresi 10 dk ve ortam pH ı 7 olup ortam sıcaklığı 20°C dir. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 63 µm dir. Asit ile aktive edilmiş klinoptilolit ile yapılan deneyde, karıştırma süresi 10 dk ve ortam pH ı 7 olup ortam sıcaklığı 20°C dir. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 63 µm dir. Dolomit ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında karıştırma süresi 10 dk ve ortam pH ı 9 olup ortam sıcaklığı 20°C dir. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 63 µm dir. Palamut meşesi atığı ile yapılan deneyde ise süre 10 dk, pH 9 ve sıcaklık 20°C de sabit tutulmuştur. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 200 µm dir.

13.1.3. BOİ ve Krom (VI) Giderimi için Kullanılan Parametreler

Adsorban olarak kullanılan klinoptilolit ile yapılan deneyde karıştırma süresi 10 dk ve ortam pH 7 olup ortam sıcaklığı 20°C dir. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 63 µm dir. Aktif klinoptilolit ile yapılan deneyde de karıştırma süresi 10 dk ve ortam pH 7 olup ortam sıcaklığı 20°C dir. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 63 µm dir. Dolomit ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında karıştırma süresi 10 dk ve ortam pH 9 olup ortam sıcaklığı 20°C dir. İlave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 63 µm dir. Palamut meşesi atığı ile yapılan deneyde ise süre 10 dk, pH 9 ve sıcaklık 20°C de sabit tutulmuştur. Ayrıca ilave edilen adsorban miktarı 1 g, karıştırma hızı 550 rpm olmakla beraber adsorban madde boyutu 200 µm dir.

Adsorpsiyon işlemleri sonunda alınan atık suda KOİ, AKM, BOİ ve krom (VI) analizleri yapılmış, elde edilen verilerle deri atık suyundaki giderimi her bir adsorban için hesaplanmıştır.

13.2. Atık Sudaki Kirletici Parametrelerin Tayini

13.2.1. KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) Tayini

Bu deneyde, atıksu karakterizasyon çalışmalarında, suyun içindeki organik maddenin belirlenmesi için kullanılan parametrelerden biri olan kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) parametresinin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminin belirlenmesine çalışılmıştır.

Atık su numunesinde klorür, bromür, ve iyodür gibi halojenürlerin bulunması KOİ deneyinde girişimlere neden olabilmektedir. Bu nedenden dolayı numuneye analitik saflıkta, kristal veya toz halde gümüş sülfat (Ag_2SO_4) ve civa sülfat ($HgSO_4$) ilavesi yapılmaktadır.

Deneyde kullanılan reaktifler; 0,25 N Potasyum Dikromat Çözeltisi ($K_2Cr_2O_7$), Sülfürik Asit-Gümüş Sülfat Çözeltisi: (1 L derişik sülfürik asit içinde 6.6 g Ag_2SO_4 çözülerek hazırlanır. Bu ilave doğrudan asit şişesine yapılır ve 2 gün Ag_2SO_4 'ün çözünmesi için beklenir), Ferroin İndikatör Çözeltisi: (1.735 g 1.10-fenantrolin dihidrat ve 695 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ destile suda çözülür ve 100 ml'ye seyreltilir), 0,1 N Standart Demir Amonyum Sülfat Çözeltisi: (39.2 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, destile suda çözülür, 20 mL Derişik H_2SO_4 ilave edilir, soğutulur, 1000 ml'ye seyreltilir), Civa sülfat ($HgSO_4$)' dir.

Deneyde önce kör olarak hazırlanmak üzere 20 ml su numunesi ve adsorpsiyon deneyleri uygulanmış atık su numunesinden 2 ml alınıp destile su ile 20 ml'ye seyreltilmiş su numunesi, 2500 ml'lik ağız rodajlı(şilifli) bir balona alınır.

5 ml gümüş sülfatlı sülfürik asit ve 0.4 gr HgSO₄ ilave edilip karıştırılır. 10 ml 0.25 N potasyum dikromat çözeltisi ilave edilir. 25 ml gümüş sülfatlı sülfürik asit çözeltisi yavaşça ilave edilir ve balon iyice karıştırılarak derhal geri soğutucuya bağlanır ve 2 saat kaynatılır, kaynamanın düzgün olması için balonda birkaç tane kaynama taşı olmalıdır. İlk kaynama anına çok dikkat edilmelidir. İki saatlik kaynama periyodu sonunda balon soğutulur, soğutucu yıkanır ve balondaki çözelti yaklaşık 140 ml'ye (destile su ile) seyreltilir. Birkaç damla ferroin indikatörü ilave edilir ve 0.1 N Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O ile indikatörün rengi kırmızıya dönünceye kadar titre edilir. Rengin kırmızıya geçişi, mavi yeşil üzerinden olduğu için çok kesindir. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), konsantrasyonu aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$KOİ \text{ (mg/L)} = (V_0 - V_1) \times N \times 8000/V$$

V_0 = Kör numune için sarfedilen demir amonyum sülfat miktarı (mL)

V_1 = Numune için sarfedilen demir amonyum sülfat miktarı (mL)

V = Alınan numune miktarı (mL)

N = Demir amonyum sülfat normalitesi (0.1 N)

13.2.2. AKM (Askıda Katı Madde) Tayini

Bu deneyde, yapılan atıksu karakterizasyon çalışmalarında suyun içindeki askıda ve çözünmüş haldeki maddelerin belirlenmesi için kullanılan parametrelerden biri olan AKM parametresinin adsorpsiyonla değişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Filtreden geçmeyen katı maddeler olarak ifade edilen askıda katı maddeler, atık su numunesinin filtre kağıdından geçmeyen kısmının; 103 °C'de etüvde 1 saat kurutulması ve desikatörde soğutulup tartılması suretiyle tayin edilir. Bu tayinde atık su numunesi bir vakum pompası ile daha önce sabit tartıma getirilmiş olan 0.45 mikron, gözenekli filtre kağıdından süzülür. Filtre kağıdı üzerinde kalan maddelerle birlikte 103°C'de etüvde kurutulduktan sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu iki tartım arasındaki farktan numunedeki toplam askıda madde konsantrasyonu hesaplanır.

$$\text{Askıda Katı Madde (mg / L)} = (A-B) \times 1000/ \text{(numune hacmi, mL)}$$

Bu bağıntıda ; A = Filtre kağıdı + askıda katı madde (mg)

$$B = \text{Filtre kağıdı (mg)}$$

Askıda katı madde konsantrasyonu , toplam katı madde ve filtre edilebilen katı madde verileri yardımı ile aşağıdaki bağıntıya göre de hesaplanabilir.

$$\text{Askıda katı madde (mg/L)} = \text{Toplam katı madde (mg/L)} - \text{Filtre edilebilen katı madde (mg/L)}$$

13.2.3. BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) Tayini

Adsorpsiyon deneyleri yapılmış atık su numuneleri, ağzı sıkıca kapalı olarak BOİ şişelerine doldurulup belli koşullarda, belli sürelerde inkübe edilmiş, inkübasyon başlangıcında ve inkübasyondan sonra çözülmüş oksijen değeri ölçülmüştür.

İnkübasyon şişeleri; 250-500 ml kapasitede, ağzı yuvarlak kapaklı cam şişelerdir. Şişelerin kromik asit ile temizlenmesi gerekir. Seyreltme şişelerine inkübasyon sırasında hava girmesini engellemek üzere kapak, suyu taşıracak şekilde kapatılır. Kağıt veya plastik kapak ile şişenin ağzı kapatılır ve inkübasyon yapılır. Çözülmüş oksijenin fotosentetik olarak oluşumunu engellemek için ışığın girmesi önlenmelidir.

Numunenin tamamen stabilizasyonu için gereken süre, pratik uygulamalar açısından çok uzundur. Bu nedenle 5 gün standart inkübasyon periyodu olarak kabul edilerek 5 günde ölçülen BOİ değerine BOİ₅ denilmiştir.

Deneyde ilk önce adsorpsiyon işlemi uygulanmış deri atık suyu numunesinden, tayin için BOD-System Oxdirect AQalytic marka cihaza ait BOİ değerleri tablosundan tahmin ettiğimiz BOİ miktarına karşılık gelen miktarda alınır. KOİ'si bulunan numunenin teorik olarak BOİ'si KOİ/2,5 olarak tahmin edilir. Tablodan beklenen değere karşılık gelen miktarda numune alınıp deneye başlanır. Bulunan KOİ değerine karşılık gelen BOİ değeri 0-4000 arasındadır. Tablo 13.1. de BOİ değerleri gösterilmiştir.

Tablo 13.1. Atık suda Ölçülmesi Beklenen BOİ Değerleri

Atıksu numune miktarı (ml)	Beklenen BOİ değeri	Nitrifikasyon sıvısı miktarı	Faktör
432	0-40	1 damla	1
365	0-80	1 damla	2
250	0-200	2 damla	5
164	0-400	2 damla	10
97	0-800	3 damla	20
43,5	0-2000	4 damla	50
22,7	0-4000	4 damla	100

Tahmin edilen BOİ değerine karşılık gelen alınacak numune miktarı tablodan okunur. Daha sonra her bir inkübasyon şişesinin içine 22,7 ml atık su numunesi eklenir. Nitrifikasyon sıvısı olarak kullandığımız cihazın özel çözeltisinden 4 damla damlatılır. Üzerine 2-3 parça NaOH ilave edilir.

İnhibitör cihazı takılı şişeler yaklaşık 20 °C de ve karanlık ortamda 5 gün boyunca tutulur. 5.günün sonunda, cihazın üzerindeki dijital göstergeden BOİ değeri ppm olarak okunur. Bulunan değere karşılık gelen faktör ile çarpılır ve BOİ değeri mg/lt olarak elde edilir.

13.2.4. Atık Suda Krom (VI) Tayini

Her bir adsorban madde için belirlenen optimum adsorpsiyon şartlarında atık su örneği için yapılan deney sonunda atık suda Cr^{6+} konsantrasyonu AAS cihazında ölçülmüştür. Başlangıç krom konsantrasyonu ile karşılaştırma yapılarak elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

13.3. DENEYSEL ÇALIŞMA II SONUÇLARI

Adsorpsiyon deneyleri sonrasında atık sudaki KOİ, AKM, BOİ Krom (VI) parametrelerindeki değişimler Tablo 13.2. de gösterilmiştir. Yapılan tayinlerde alınan veriler, klinoptilolit, aktif klinoptilolit, dolomit ve palamut meşesi atığı için adsorpsiyon öncesi (giriş) ve adsorpsiyon sonrası (çıkış) olmak üzere aşağıdaki gibidir. Deri atık suyunun başlangıç pH ı 6,78 olarak ölçülmüştür. Deneyler, zeolitler için pH 7, dolomit ve palamut meşesi atığı için pH 9 da ve 20 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

Tablo 13.2. Deri Atık Su Kirlilik Parametrelerindeki Değişimler

Parametre (mg/L)	Klinoptilolit	Aktif Klinoptilolit	Dolomit	Palamut Meşesi Atığı
KOİ	giriş : 5000 çıkış: 2520	giriş : 5000 çıkış: 2480	giriş : 3720 çıkış: 3040	giriş : 3720 çıkış: 3680
AKM	giriş : 1871 çıkış: 1060	giriş: 1871 çıkış: 870	giriş: 2088 çıkış: 1220	giriş: 2088 çıkış: 1743
BOİ	giriş: 900 çıkış: 600	giriş: 900 çıkış: 600	giriş: 800 çıkış: 700	giriş: 800 çıkış: 800
Krom (VI)	giriş: 7,433 çıkış: 2,317	giriş: 7,433 çıkış: 1,534	giriş: 7,433 çıkış: 6,236	giriş: 7,433 çıkış: 6,542

14. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

14.1. DENEYSEL ÇALIŞMA I SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

14.1.1. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Kullanılan tüm adsorban maddeler için karıştırma süresi arttıkça Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonunun arttığı bulunmuş ve 10. dakikadan itibaren adsorpsiyonun sabitlendiği görülmüştür. Uygulanan karıştırma süreleri sonunda optimum karıştırma süresi 10 dk. olarak belirlenmiştir.

14.1.2. pH değişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Kullanılan tüm adsorban maddeler için sulu çözeltilerden Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığı gözlenmiştir. Klinoptilolit ve aktif klinoptilolit için pH 7, dolomit ve palamut meşesi atığı için pH 9' da maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği bulunmuştur. Bunun nedeni artan pH ile adsorban yüzeyinin daha negatif yüklü hale gelmesi ve krom ile adsorban maddelerin daha kolay etkileşime girebilmesidir.

14.1.3. Ortam Sıcaklığının Adsorpsiyon Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlılığını araştırmak, adsorpsiyon olayının entalpi değişimi hakkında önemli bilgiler verir. Elde edilen sonuçlarda Cr^{+6} iyonu adsorpsiyonu için klinoptilolit, aktif klinoptilolit ve dolomit mineralinin adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıktaki artış ile arttığı belirli sıcaklıktan sonra sabitlendiği; palamut meşesi atığı için ise fazla bir değişim gözlenmediği bulunmuştur. Klinoptilolit, aktif klinoptilolit ve dolomit için sıcaklıktaki artışın, reaksiyonun dengeye erişme hızında bir artışa sebep olduğu söylenebilir.

14.1.4. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyon Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Optimum adsorpsiyon süresi için kullanılan adsorban madde miktarı, klinoptilolit ve asit ile aktive edilmiş klinoptilolit için fazla bir değişim gözlenmemiştir ve adsorpsiyon kapasiteleri birbirine yakındır. Dolomit ve palamut meşesi atığı için az bir artıştan sonra adsorpsiyon sabit kalmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri klinoptilolitlere göre fazladır. Sonuç olarak adsorban miktarındaki artış, Cr^{+6} iyonunun adsorpsiyon verimini değiştirmedeği bulunmuştur.

14.1.5. Adsorban Madde Boyutunun Adsorpsiyon Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Tanecik Boyutunun değişmesiyle klinoptilolitler için adsorpsiyon veriminde pek fazla bir değişim gözlenmezken palamut meşesi atığı için boyut küçüldükçe adsorpsiyon verimi artmıştır.

14.1.6. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Karıştırma hızı arttıkça, klinoptilolit ve aktif klinoptilolit için adsorpsiyon veriminde çok az artma gözlenirken dolomit ve tanen atığı için karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon veriminde önce artma daha sonra bir miktar azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak ortalama 550 devir/dk karıştırma hızında maksimum Cr^{+6} adsorpsiyonunun gerçekleştiği bulunmuştur.

14.1.7. Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyon Verimine Etkisinin Belirlenmesi

Adsorban madde miktarları 1g' da sabit tutulup, çözeltideki Cr^{+6} konsantrasyonları artırılıp numune hacmi 100 ml alındığında tüm adsorban maddelerin adsorpsiyon veriminde artma gözlenmiştir. Bunun nedeni düşük konsantrasyonlarda, adsorbanların yüzeyindeki aktif noktaların hepsinin adsorbant molekülleri tarafından işgal edilmemiş olması ve artan adsorbant konsantrasyonu ile adsorban yüzeyindeki boş aktif noktalarda adsorpsiyonun devam etmesidir.

14.2. DENEYSEL ÇALIŞMA II SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Adsorban maddelerle deri atık suyu numunesinde yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda, KOİ, AKM, BOİ ve Krom (VI) parametrelerinin giderimlerinde aşağıdaki değerlendirilmelere ulaşılmıştır.

14.2.1. KOİ Değerindeki Değişim

Atık su kirlilik parametrelerinden biri olan KOİ değerinde, klinoptilolit kullanılmasıyla % 50, aktive edilmiş klinoptilolit kullanılmasıyla % 51, dolomit kullanımı ile % 20 ve palamut meşesi atığı ile % 1 oranında adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir.

14.2.2. AKM Değerindeki Değişim

Atık suyun AKM parametresinde, adsorpsiyon yüzdeleri klinoptilolit için % 45, aktif klinoptilolit için % 55, dolomit için % 42, palamut meşesi atığı için % 17 olarak bulunmuştur.

14.2.3. BOİ Değerindeki Değişim

Adsorban olarak klinoptilolit ve aktif klinoptilolit kullanılmasıyla elde edilen adsorpsiyon yüzdeleri birbirine eşit ve % 33 olarak bulunmuştur. Dolomit kullanılmasıyla elde edilen adsorpsiyon yüzdesi % 12,5 olarak bulunmuştur. Palamut meşesi atığı kullanılmasıyla BOİ değerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

14.2.4. Krom (VI) Değerindeki Değişim

Palamut meşesi atığı için adsorpsiyon verimi % 12 olarak bulunurken dolomit kullanılmasıyla elde edilen adsorpsiyon verimi % 16' dır. Klinoptilolit için krom (VI) tutulmasındaki adsorpsiyon verimi yaklaşık % 70 iken aktif klinoptilolit için % 80' e varan adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak, atomik absorpsiyon spektrofotometre ölçümlerine göre laboratuvar koşullarında oluşturulan suni krom kirliliğinde palamut meşesi atığı ve dolomitin adsorpsiyon verimleri, klinoptilolit ve aktif klinoptilolit adsorpsiyon verimlerine göre daha yüksek olmasına rağmen; deri atık suyunda klinoptilolit ve aktif klinoptilolit için özellikle krom(VI) adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon verimleri daha yüksek bulunmuştur. Palamut meşesi atığı ve dolomit, metal tutma kapasiteleri bakımından deri atık su arıtımında kullanılacak adsorbanlar olarak sayılabilirken, klinoptilolit ve aktif klinoptilolit deri atık sularından KOİ, AKM, ve BOİ parametrelerinin gideriminde de kullanılacak doğal adsorban olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Edesen, G., Han, A.; "Aritmada Genel Kavramlar ve Pamuklu Tekstil Atık Sularının Arıtılması", Sümerbank Holding AŞ., Yayın No : 127, Bursa, (1992).
2. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/emrecan/tez/atiksu.htm>
3. Gündüz, T., Çevre Sorunları, 2. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1998).
4. Sandel, P., Karlsson, S., Lohm, U.; " enviromental Impacts of Old Mine Tailings Deposit Metal Concerations and Water Pathways", Hydrology, 18, 301-302, (1987).
5. Schmit, R.C., " Lignin and It's Degradation Products Are The Main Contributors to The Color and Toxicity of Bleach, TAPPI, Vol:64, No:12, P:63, (1981).
6. Uysal, Muradiye, " Endüstriyel Atıksulardan Cr(VI)'nın Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi F.B.E, (2004).
7. Kayar, V.N., " Gediz Nehrindeki Bazı Kimyasal Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi" C.B.Ü, Yüksek Lisans Tezi, Manisa, (2000).
8. Şengül, F., Müezzinoğlu, A., " Çevre Kimyası 4. Baskı", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 228, İzmir, 232-235, (2001).
9. Sarıkaya, Y. , Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 633-641 (1997).
10. Murathan, A., " Aşağı Doğru Paralel Üç Fazlı Reaktörde izleyici Metodu Yardımıyla Radyal ve Eksenel Sıvı Dağılımı için Bir Model Geliştirme, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi F.B.E., Ankara (1994).
11. Gündüz, T., Kantitatif Analiz Ders Notları Kitabı, Ankara (1975).
12. Hıdıroğlu, B.N., Atıksulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi F.B.E. (2003).
13. Canbazoğlu, M., "Dünyada Altın ve Gümüş Madenciliğinde Kullanılan Sıvı Atık Arıtma Teknikleri", Türkiye'de Altın Madenciliği, Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı, Ankara, 75-108 (1996).
14. Yörükoğulları, E., "Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları", Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 1-58 (1997).
15. Bilgin, A., " Sulardaki Siyanürün Klinoptilolit Adsorpsiyonuyla Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi F.B.E. (2003).
16. Berkem, A. R., Baykurt, S., "Fizikokimya" , İsatanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 791-812 (1984).
17. Merian, E., " Metals and Their Compounds in The Enviroment" , Germany, (1991).
18. Townshend, A., Encylopedia of Analitical Science, Academic Press, London, (1995).
19. Şahin, A., Doğal Suların Jeokimyası, Reform Matbaası, İzmir, (1991).
20. Demir, M., Demirci, Ş., Usanmaz, A., Anorganik Kimya ve Uygulaması, Türk Hava Kurumu Basımevi, Ankara, (1989).

21. Budawari, S., " The Merck Index, Eleventh Edition Merck and Co.inc ,Rahway, (1989).
22. King, R.B., Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons Chischester, England, (1994)
23. Yakalı, T., Dikmelik, Y., Deri teknolojisi Yaş İşlemler, Özen Ofset Matbaacılık, İzmir, (1994).
24. Toptaş, A., Deri Teknolojisi, Sade Ofset Matbaacılık, İstanbul, (1993).
25. M.E.B., Deri Teknolojisi, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, (1994).
26. Samanta,G.,Boring B.C. and Dasgupta P.K.; " Continuous Automated Measurement of Hexavalent Chromium in Airborne Particulate Matter" Analytica Chimica Acta, 73, 2034-2040, (2001).
27. Şengül, F., Endüstriyel Atık suların Özellikleri ve Arıtılması, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, 2. Baskı No: 172, İzmir. (1991).
28. <http://www.ins.itu.edu.tr/cevre/labor/dokuman/Foyler/KOI.pdf>
29. <http://www.ins.itu.edu.tr/cevre/labor/dokuman/Foyler/BOI.pdf>
30. Türkiye Çevre Vakfı, "Türk Çevre Mevzuatı", Cilt I, II, Ankara, Türkiye (1992).
31. Pehlivanoğlu E., Ertas T. T., Tanık A., Kutahya A., "Chemical Treatability Of Dyeing Bath Wastewaters in Textile Industry", First International Workshop on Environmental Quality and Environmental Engineering in The Middle East Region, p. 671-677, Konya,Turkey (1998).
32. Vlyssides A. G., İsrailides C. J., "Detoxification of Tannery Waste Liquors With an Electrolysis System", Environmental Pollution, Vol. 97, p. 147-152 (1997).
33. Farabegoli G., Carucci A, Majone M., Rolle E., "Biological Treatment of Tannery Wastewater in the Presence of Chromium", Journal of Environmental Management, Vol. 71 p. 345–349 (2004).
34. Topbaş M. T., Brohi A. R., Karaman M. R., "Çevre Kirliliği", T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara, Türkiye (1998).
35. Food and Nutrition Board : Subcommittee on the Ninth Edition of The RDAS, National Research Council, Recommended Dietary Allowances, 10th. Ed. Natl. Acad. Acad. Pres, Washington, DC. (1989).
36. Diane M., "Is Chromium a Trace Essential Metal", Biofactors, Vol.11, Issue 3, p 142 (2000).
37. Tünay O., Övez S., Alp K., Şakar S., Sunter İ., "Endüstriyel Atıksuların Ön Arıtılması", Teknoloji İletimi Semineri No: 1, İSO-SKATMK, İstanbul, Türkiye (1991).
38. Özdemir, C., Argun, M.E., Dursun, Ş., Karataş, M., Doğan,S., Albayrak, M., "Investigation of Treatability of Tannery Wastewater Using Basyayla (Karaman) Region Grape Molasses Soil", Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt:6, Sayı:3, s:57-64, İzmir, (2004).
39. <http://www.grad.cmu.ac.th/abstrarct/2000/sci/absract/sci>

40. Batki, H, Kucuksezgin, F., Uslu, O., "Trace Metal Distribution in Different Chemical Fractions of Marine Sediments along the Eastern Aegean Shelf" , Toxicological and Environmental Chemistry by Chemweb, (2001).
42. Monteiro, M.I.C., Avila, A.K., Neumann, R., "Determination of Chromium by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry in Waters Using a Forked Platform and co-Injection of Mg as Chemical Modifier", Analytica Chimica Acta 428,265-268, (2001).
43. He, Y., Cervera, M.L. Pastor, A. and Guardia M.; "Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Mineral Water by Bidirectional Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", Analytica Chimica Acta, 447:1-2, 135-142, (2001).
44. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Tanen>
45. Huş, S., Orman Mahsulleri Kimyası, İÜ Orman Fakültesi, İÜ Yayın No:1451, Orman Fak.Yayın No:150, 195 s. İstanbul, (1969).
46. Hafızoğlu, H., Orman Yan Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Ders Notları, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, (1984), Trabzon.
47. Davis, P. H., Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Vol. 2, Edinburgh Univ. Press, (1965).
48. Zeybek, N., Zeybek, U., Farmasötik Botanik, Ege Üniv. Eczacılık Fak. Yayınları No:2, Ege Üniv. Basımevi, İzmir, (1994).
49. Toptaş, A., Deri Teknolojisi, İÜ Teknik Bilimler MYO, İstanbul, 846 s. (1993).
50. Yu L.J., Shukla S.S., Dorris K.L., Shukla A., Margrave J.L. "Adsorption of Chromium from Aqueous Solutions by Maple Sawdust", Journal of Hazardous Materials, Vol. 100, p. 53-63 (2003).
51. Acar F.N., Malkoc E., "The Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by *Fagus orientalis* L.", Bioresource Technology, Vol. 94, No.1, p. 13-15, (2004).
52. Aksu Z., Açikel Ü., Kabasakal, E., Sezer S., "Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium(VI) and Nickel(II) onto Dried Activated Sludge", Water Research, Vol. 36, p. 3063-3073, (2002).
53. Rao M., Parwate A.V., Bhole A.G., "Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from Aqueous Solution Using Bagasse and Fly Ash", Waste Management, Vol. 22, p. 821-830, (2002).
54. Gupta V.K., Jain C.K., Ali I., Sharma M., Saini V.K., "Removal of Cadmium and Nickel from Wastewater Using Bagasse Fly Ash—a Sugar Industry Waste", Water Research, Vol. 37, No. 16, p. 4038-4044, (2003).
55. Hasar H., "Adsorption of Nickel(II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from Almond Husk", Journal of Hazardous Materials, Vol. 97, p. 49-57, (2003).
56. Türkman A., Aslan Ş., Ege İ., "Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi (Lead Removal from Wastewaters by Natural Zeolites)", DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Vol. 3, No. 2, p. 13-19, (2001).

57. Malkoç E., Nuhoglu Y., Abalı Y., "Cr(VI) Adsorption by Waste Acorn of *Quercusithaburensis* in Fixed Beds: Prediction of Breakthrough Curves", Chemical Eng. Journal, Vol. 119, p. 61-68, (2006).
58. Barahona, R., Lascano, C.E., Cochran, R., Morrill, J., Tigemeyer, E. "Intake digestion and nitrogen utilization by sheep fed typical legumes with tannin concentration and astringency. Journal of Animal Science", 75(6): 1663-1640, (1997).
59. Hagerman, A.E., Butler, L.G., "The specificity proanthocyanidin-protein interactions. Journal of Biological Chemistry", 256: 4494-4497, (1981).
60. Sawyer, C. N. ve McCarty P. L., Chemistry for Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519, (1978).
61. Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, " Equilibrium isotherm studies for th sorption of divalent metal ions onto peat, copper, nickel and lead single component systems, water, air and soil pollution, 141: 1-33, (2002).
62. Boynton R.S., Chemistry and Technology of Lime and Limestone, Interscience Publishers, New York, 1967.
63. Kiely G., Air pollution – Environmental Engineering, McGraw-Hill, London, pp. 334–389, (1997).
64. Saxene S., D'Souza S.F., "Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral", Environ. Int. 32, 1999–2202, (2006).
65. Ayoub G.M., Mehawej M., "Adsorption of arsenate on untreated dolomite powder", J. Hazard. Mater. 148, 259–266, (2007).
66. <http://www.kalsit.net/etiket/dolomit>
67. Dyer, A., "An Introduction To Zeolite Molecular Sieves", (1988), John Willey
68. Gündüz T. İnstrümental Analiz, Gazi Kitabevi, (1998).
69. Dönmez R. "Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Atık Sulardan Kurşun(II) İyonunun Adsorpsiyonu" , Celal Bayar Üniversitesi, Yüksek Lisans
70. Aksu, Z., Kutsal, T., " Atık Sulardaki Kurşun(II), Krom(VI) ve Bakır(II) iyonlarınınYeşil Alglerden *Chlorella Vulgaris*'e Adsorpsiyonunun Karıştırmalı ve Akışkan Yatak Reaktörlerde İncelenmesi", Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 18, 403-410, (1994).
71. Atkinson, B, W., Bux, F., Kasan, H. C., " Dioremediation of Metal-Contaminated Industrial Enffluents Using Waste", Water Science and Technology, v 3-4, n 9, pt 5, s 9-15, (1996).
72. Chen, J. P., Wang, X. Y., " Removing Copper, Zinc and Lead Ion by Granular Activated Carbon in Pretreated Fixed-Bed Columns, Separation and Purification Technology, 34(12), 2369-2381, (1999).
73. Douglas, M. R. Zeolites as Selective Adsorbents, Chemical Engineering Progress, 42-50, (1988).

74. Gak, V., Viraraghavan T., " Removal of Heavy Metals at a Canadian Waste Water Treatment Plant, *Journal of Environmental Science and Health*, A 27, s 13-23,
75. Gharaibeh, S. H., Abu-El-Sha'r, W. Y., Al-Kofahi, M.M., " Removal of Selected Heavy Metals from Aqueous Solutions using Processed Solid Residue of Olive Mill Products, *Wat, Res.*, Vol. 32, No.2, 498-502, (1998).
76. Hasdemir, E., Eser Elementlerin Sepiyolit Tarafından Adsorpsiyon, I. Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi, s 193-195, Kırıkkale, (1997).
77. LeyvaRamos, R., RangelMendez, J. R., MendozaBarron, J., FuentesRubio, L., GuerreroCoronado, R. M., " Adsorption of Cadmium(II) from Aqueous Solutions on Activated Carbon, *Water Science and Technology*, 35(7), 205-211, (1997).
78. Özer A., Özer D., Ekiz H. İ., Aksu Z., Kutsal, T., Çağlar A., " Demir(II) İyonlarının Schizomeris Leibleneii'ye Adsorpsiyonu, *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*, 21, 183-188, (1997).
79. Pınarlı, V., Bilgiç, S., Killerin Atık Su Arıtımında Kullanılması, VII, Ulusal Kil Sempozyumu, (27-30 Eylül 1995), Ankara.
80. Randall, J.M., Bermann, R. L., Garet, V., Waiss, A. C. Jr., " Use of Bark to Remove Heavy Metal Ions from Waste Solutions, *Forest Production Journal*, Vol. 24, 8, 80-84, (1974)
81. Rengaraj, S., Yeon, K., Kang, S., Leen, J., Kim, K., Moon, S., " Studies on Adsorptive Removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 Cation-Exchange Resin, *Journal of Hazardous Materials*, B 92, s 185-198, (2002).
82. Santos Yabe, M. J., Oliveria, E., Heavy Metals Removal Industrial Effluents by Sequential Adsorbents Treatment, Departamento de Quimica, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, (2001), Brazil.
83. Vasylechko, V. O., Gryshchouk, G. V., Kuz'ma, Y. B., Lebedynets, L. O., Oliyarnyk, O. Y. , "Adsorption of Cadmium on Transcarpathian Clinoptilolit", *Adsorption Science & Technology*, 18 (7), 621-630, (2000).
84. Viraraghavan ,T., Ganesh, A. K. Rao, "Adsorption of Cadmium and Chromium from Wastewater by Peat, *Intern. J. Environmental Studies*, Vol. 44, 9-27, (1993).
85. Zorpas, A. A., Constantinides, T., Vlyssides, A. G., Haralambous, I., Loizidou, M., " Heavy Metal Uptake by Natural Zeolite and Metals Partitioning in Sewage Sludge Composti Bioresource Technology, 72, 113-119, (2000).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Taliha Banu ÖZTEKİN

Doğum yeri ve Tarihi: Bornova / 27. 07.1983

Eğitim Durumu: Gazi İlkokulu
Şehitler Ortaokulu
Manisa Süper Lisesi
Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Adres ve Telefon: Uncubozköy mah. 5509 sok. No: 32/4 MANİSA

Tel: 0236 236 0776 – 0536 845 6714