

## Aktifleştirilmiş Klinoptilolit ile Deri Sanayii Atık Sularından Kromun Giderilmesi

**Remzi TOPRAK**

*Ankara Metrosu İşletme ve Bakım Merkezi, 16. Cadde,  
Aselsan Karşısı, 06370, Macunköy, Ankara-TÜRKİYE*

**İsmail GİRĞİN**

*Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,  
Maden Mühendisliği Bölümü,  
06532, Beytepe, Ankara-TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 07.10.1999

### Özet

Bu çalışmada, Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitlerinin asit aktivasyonunu takiben deri sanayii atık sularındaki kromun uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Klinoptilolit aktivasyonu amacıyla  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{HCl}$  kullanılarak aktivasyona pH, asit derişimi, tane büyüklüğü, katı/sıvı oranı, süre ve sıcaklığın etkileri krom adsorpsiyonu testleri ile belirlenmiştir. Deney sonuçları  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  formundaki kromun pH=1,35’de adsorbe olduğu ve aktivasyon için kullanılan asitlerin uygunluk sırasının da  $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$  olduğunu göstermektedir. 2M  $\text{HNO}_3$  ve 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılarak aktive edilen klinoptilolit örnekleri ile deneyler yapılarak adsorpsiyon için optimum krom derişimi, klinoptilolit/Cr çözeltisi oranı ve süre belirlenmiştir.  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile aktive edilmiş klinoptilolit çözeltiden krom adsorpsiyonu değerleri (Cr derişimi = 100 ppm, klinoptilolit/Cr çözeltisi oranı = 1/2 mg/ml) 60 ve 120 dakikalık süreler sonunda sırasıyla 0,061 mg/g ve 0,064 mg/g olmaktadır. Diğer koşullar aynı kalırken, klinoptilolit/Cr çözeltisi oranının 1/6 olarak değiştirilmesi durumunda ise krom adsorpsiyonu değerleri 0,091 mg/g ve 0,082 mg/g değerlerine yükselmektedir. Son olarak, Uğur-Gül Dericilik’ten temin edilen ve 3120 ppm krom içeren atık su ile önceden belirlenmiş optimum koşullarda adsorpsiyon deneyleri yapılmış,  $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile aktive edilmiş klinoptilolit çözeltiden krom adsorpsiyonu değerleri 0,624 mg/g ve 0,201 mg/g olarak belirlenmiştir. Atık suyun krom içeriğinin 100 ppm’e seyreltilmesi durumunda ise söz konusu değerler 0,045 mg/g ve 0,019 mg/g değerlerine düşmektedir.

**Anahtar Sözcükler:** Adsorpsiyon, Asit aktivasyonu, Klinoptilolit, Krom, Zeolit.

## Removal of Chromium from Leather Industry Waste Water by Activated Clinoptilolite

### Abstract

Possible use of acid activated Balıkesir-Bigadiç clinoptilolite for the removal of chromium from leather industry wastewaters was investigated.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HCl}$  were used for the activation of clinoptilolite and the effects of pH, acid concentration, particle size, solid/liquid ratio, time and temperature on activation were determined by chromium adsorption tests. Experimental results show that chromium can be adsorbed in the form of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ions at pH=1.35 and the adsorption capacity of the clinoptilolite depending on

the acid used for activation decreases in the order  $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ . A series of tests considering Cr concentration, clinoptilolite/Cr solution ratio and time were carried out using samples activated with 2M  $\text{HNO}_3$  and 3M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . It was observed that the chromium adsorption capacities of the clinoptilolites activated with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Cr concentration=100 ppm, clinoptilolite/Cr solution ratio=1/2 mg/ml) for durations of 60 and 120 minutes were 0.061 mg/g and 0.064 mg/g respectively. Finally, adsorption tests were done with wastewater obtained from Uğur-Gül Leather Company containing 3120 ppm Cr under pre-determined optimum conditions and adsorption capacities for  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  activated clinoptilolite samples were determined as 0.624 mg/g and 0.201 mg/g respectively. Upon dilution of the chromium content of the wastewater to 100 ppm, these values decreased to 0.045 mg/g and 0.019 mg/g.

**Key Words:** Adsorption, Acid activation, Chromium, Clinoptilolite, Zeolite.

## 1. Giriş

Doğal zeolitlerin, özellikle klinoptilolitin, iyon değiştirme ve adsorban özellikleri bulunmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle çeşitli endüstriyel kullanım alanları bulunan doğal zeolitlerin (Mumpton, 1981; Yücel, 1987; Çetinel, 1993; DPT, 1996), adsorpsiyon ve iyon değişimi özellikleri ısı ve asit aktivasyonu yöntemleri ile daha da artırılabilir (Barrer ve Makki, 1964; Yücel ve Çulfaz, 1985; Yücel, 1987; İnel, 1993).

Doğal zeolitlerin çeşitli ağır metallere karşı yüksek seçicilik gösterdiği ve endüstriyel atık sulardan kadmiyum, bakır, kurşun ve çinko gibi metallerin uzaklaştırılmasında kullanımı konusunda çalışmalar bulunmaktadır (Chelishchev vd., 1974; Kesraoui-Ouki vd., 1994). Doğal zeolitler üzerine yapılan çalışmalarda klinoptilolit, ağır metallerin bir çoğuna karşı gösterdiği yüksek seçicilikle dikkat çekmekte ve klinoptilolitin katyon seçiciliği  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{NH}_4 > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Li}$  şeklinde ifade edilmektedir (Ames, 1960). Zamzow vd. (1990) tarafından yapılan çalışmada, iki tür klinoptilolit kullanılarak, atık sulardaki ağır metallerin iyon değişimi yoluyla uzaklaştırılmaları incelenmiş ve klinoptilolitin katyon seçiciliği  $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cs} > \text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Zn} > \text{Ni(II)} > \text{Hg(II)}$  olarak belirlenmiştir.

Atık sulardan kromun uzaklaştırılmasında çöktürme, iyon değişimi, solvent ekstraksiyonu ve adsorpsiyon yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Atık sulardan kromun çöktürme yoluyla uzaklaştırılması konusunda çeşitli çalışmalar olmakla birlikte (İyilikçi, 1990) adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırma konusunda çok fazla bir çalışma bulunmamaktadır. Adsorpsiyon yöntemi giderek önem kazanmakta ve gaz ayırma, nem giderme, koku giderme, renk giderme vb. işlemler yanında endüstriyel atık sulardan bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Panday

vd. (1984) tarafından yapılan çalışmada adsorplayıcı olarak 1/1 vollastonit-uçucu kül karışımı kullanılarak  $0,35 \times 10^{-4}$  M ve  $1,6 \times 10^{-4}$  M krom derişimindeki çözeltilerden  $30^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve ortam pH'nın 2 olduğu koşullarda adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 0,183 mg/g ve 0,271 mg/g olduğu belirlenmiştir. Uçucu kül kullanılarak yapılan bir çalışmada (Viraraghavan ve Rao, 1991) 1 ppm krom içeren çözeltiden  $5^\circ\text{C}$  sıcaklık ve pH 2-3 aralığında adsorpsiyon yoluyla krom giderimi kapasitesi 0,022 mg/g olarak bulunmuştur. Singh et al. (1992) tarafından adsorplayıcı olarak feldispat kullanılan çalışmada  $40^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 1 ppm'lik krom çözeltilerinden (pH=2,5) 0,023 mg/g'lık kapasiteyle kromun uzaklaştırılabileceği, aynı koşullarda hematit kullanılarak yapılan benzer bir çalışmada ise (Singh et al., 1993) adsorpsiyon kapasitesinin 0,024 mg/g olduğu belirtilmektedir. Shiskowski ve Viraraghavan (1993) tarafından  $23^\circ\text{C}$  sıcaklık ve pH 4-5 aralığında adsorplayıcı olarak 290 g ve 500 g turba kullanılarak 0,5 ppm krom içeren çözeltiler ile kolon deneyleri yapılmış ve adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0,0017 mg/g ve 0,0010 mg/g olarak belirlenmiştir. İngiltere ve İrlanda'da ticari olarak kullanılmakta olan turba (Sphagnum moss peat) ile yapılan bir başka çalışmada ise (Sharma ve Forster, 1993),  $25^\circ\text{C}$  sıcaklık ve pH 2'de, 250 ml 200 ppm krom içeren çözeltilerde 1g ve 10 g turba kullanılarak sırasıyla 28 mg/g ve 4,15 mg/g'lık adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılabilmektedir. Zeolitler adsorpsiyon amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmakla birlikte krom adsorpsiyonu konusunda yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Ülkemizde Balıkesir - Bigadiç yöresinde yaklaşık 500 milyon ton rezerve sahip önemli bir doğal zeolit (klinoptilolit) potansiyeli bulunmaktadır (Ataman, 1977; DPT, 1996; Ataman ve Gündoğdu, 1982; Gündoğdu, 1982). Bu çalışmanın amacı; daha önce, doğal halde ve aktive edilmesini takiben çeşitli amaçlarla kullanılabilirliği araştırılmış

olan bu malzemenin (Ata ve Girgin, 1994; Girgin vd., 1996), deri atık sularındaki kromu adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırma kapasitesinin araştırılmasıdır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Deneysel Malzemesinin Tanımı

Adsorplayıcı malzeme olarak, Balıkesir-Bigadiç dolaylarında bulunan yataktan elde edilen doğal klinoptilolit örneği kullanılmıştır. Deneysel malzemenin klinoptilolit XRF yöntemiyle (Philips PW 1480 X-ışını spektrometresi) belirlenen kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmektedir.

Balıkesir-Bigadiç dolaylarından sağlanan klinop-

tilolit örneği önce balyozla kırılmış ve daha sonra da sırasıyla çeneli (-4,00 mm) ve merdaneli kırıcılardan (-1,40 mm) geçirilerek boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Deneysel malzemenin kullanılacak boyut aralıklarındaki malzemeler kuru eleme yöntemi ile elde edilmişler, deiyonize su ile iyice yıkandıktan sonra dekante edilerek 105 °C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuşlardır. Bu numuneler, Toprak ve Girgin (1999) tarafından metilen mavisi adsorpsiyonuna dayalı olarak yapılan çalışmada elde edilen optimum koşullara göre asit aktivasyonuna tabi tutulmalarını takiben (Tablo 2) deneysel malzemenin kullanılmışlardır.

**Tablo 1.** Deneysel Numunesinin Kimyasal Bileşimi (Toprak, 1997)

Bileşen	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
%	77,97	13,17	3,80	2,20	1,53	1,06	0,16	0,08	0,03	0,01

**Tablo 2.** Klinoptilolit Örneklerinin Metilen Mavisi Adsorpsiyonu İçin Optimum Asit Aktivasyonu Koşulları

Asit	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl
Tane Boyu Aralığı, mm	-355 + 250	-355 + 250	-1000 + 710
Sıcaklık, °C	20	20	60
Asit Derişimi, M	2	2	0,01
Asit / Klinoptilolit Oranı, ml/g	2/1	2/1	2/1
Aktivasyon Süresi, saat	1	1	5

Deneysel çalışmalarda, Merck kalitede potasyum kromat, nitrik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit ile Prolabo sodyum hidroksit, Hoechst metilen mavisi ve deiyonize su kullanılmıştır.

### 2.2. Deneysel Düzenegi, Deneysel Yöntem ve Analizler

Krom adsorpsiyonu ile ilgili yapılan tüm deneyler termostatik sıcaklık kontrollü ( $\pm 0,5$  °C) manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş geri soğutuculu pyrex bir reaktörde yapılmıştır. Deneysel malzemenin 100 ve 200 ml hacminde beherler kullanılmış ve manyetik karıştırıcının hızı tüm katı taneler askıda kalacak şekilde ayarlanmıştır. Deneysel malzemenin çözelti, katı tanelerden Whatmann 42 filtre kağıdından süzülerek ayrılmıştır.

Tablo 2'de verilen optimum koşullarda asit aktivasyonuna tabi tutulan klinoptilolit örneklerinden 20 gr alınarak üzerine belli derişim ve hacimde potasyum kromat çözeltisi ilave edilmiş ve adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde, pH'ın yükseltilmesi için NaOH ve düşürülmesi için de klinoptilolit aktifleştirilmesinde kullanılan

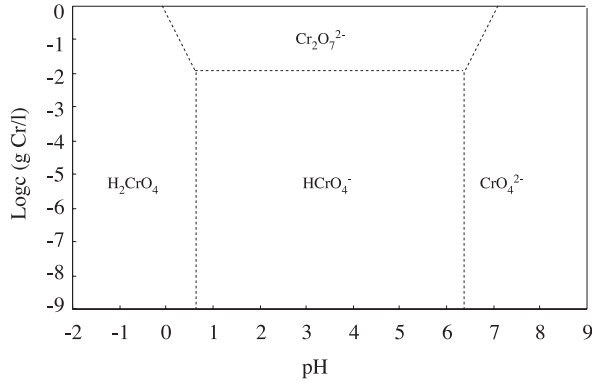
asit kullanılmıştır. Deneysel malzemenin sonucunda katı kısımdan fitrasyon yoluyla ayrılan çözeltilerdeki krom derişimleri Perkin Elmer 2280 model atomik absorpsiyon spektrofotometresinde 358 nm dalga boyunda belirlenmiştir.

## 3. Deneysel Bulgular

### 3.1. Klinoptilolit Anorganik Asitlerle Aktivasyon Koşullarının Krom Adsorpsiyonu Yoluyla Belirlenmesi

Metilen mavisi adsorpsiyonuna dayalı 2<sup>n</sup> faktöriyel deneysel tasarımından elde edilen optimum çalışma koşulları dikkate alınarak aktive edilmiş klinoptilolit örnekleri ile (Toprak ve Girgin, 1999), adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasını sağlamak amacıyla adım sayısı artırılarak krom adsorpsiyonuna dayalı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde; krom-su sistemleri için çizilmiş pH-potansiyel ve logaritmik derişim-pH (Şekil 1) diyagramlarından (Pourbaix, 1966) +6 değerlikli kromun sulu ortamda CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> şeklinde

bulunması koşulları dikkate alınarak klinoptilolitin hangi krom bileşimini adsorplama eğiliminde olduğu araştırılmıştır.



Şekil 1. 25°C'de +6 Değerlikli Krom İyonlarının Kararlılık Bölgeleri

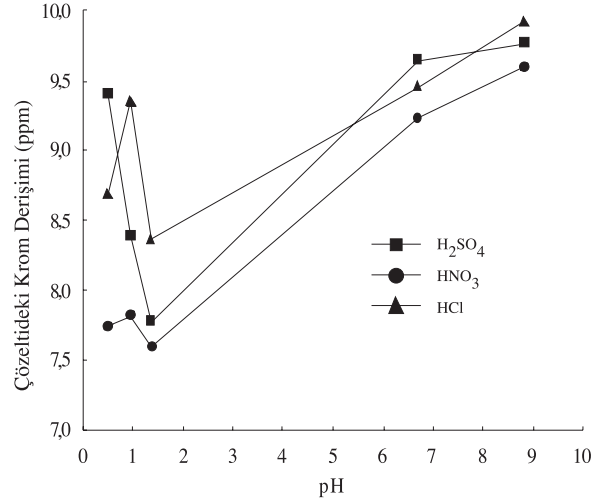
Bu amaçla; pH, asit derişimi, tane büyüklüğü, asit/klinoptilolit oranı, süre ve sıcaklık birer değişken olarak ele alınmış ve klinoptilolit için optimum asit aktivasyonu koşulları belirlenmiştir.

### 3.1.1. pH, Asit Derişimi, Tane Büyüklüğü, Sıvı/Katı Oranı, Süre ve Sıcaklığın Asit Aktivasyonu Üzerine Etkileri

Krom iyonlarının klinoptilolit tarafından adsorpsiyonuna pH'ın etkisini incelemek amacıyla, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve HCl ile Tablo 2'de belirtilen optimum koşullarda aktive edilmiş 20 gram klinoptilolit örnekleri üzerine 40'ar ml pH değerleri 0,50, 1,00, 1,35, 2,00, 2,40, 3,70, 6,70 ve 8,85'e ayarlanmış 10 ppm krom içeren potasyum kromat çözeltileri ilave edilerek adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve çözelti fazında yapılan krom analizleri ile olay takip edilmiştir. Krom, 11'den büyük pH değerlerinde krom hidroksit şeklinde çökelmeye başladığı için daha yüksek pH değerlerinde çalışılmamıştır. Deneysel bulgular Şekil 2'de verilmektedir.

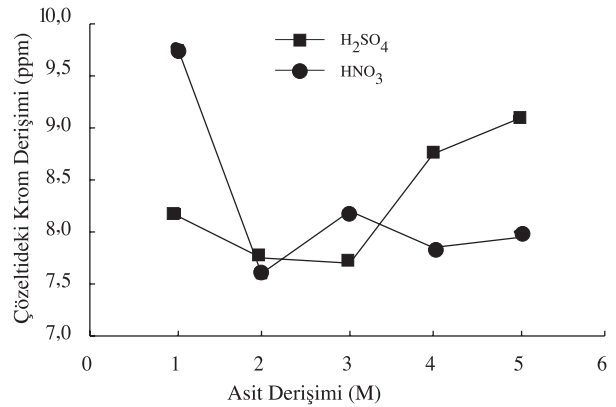
Şekil 2'den görüleceği üzere, besleme çözeltisindeki krom iyonların adsorpsiyonu üzerinde pH önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Her üç asitle aktive edilen klinoptilolit örnekleriyle yapılan deneylerde aynı eğilim gözlenmekte, pH azalmasıyla krom iyonlarının adsorplanma kapasitesi artmakta ve pH 1,35 değerinde en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Bu pH değerinde, özellikle artan krom derişimine bağlı olarak (Şekil 1), ortamdaki kromun önemli ölçüde Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> formunda olduğu görülmektedir. Her üç asitle yapılan aktivasyon için de uygunluk sırasının HNO<sub>3</sub> >H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> >HCl

şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Hidroklorik asit klinoptilolitin aktive edilmesinde diğer asitler kadar yararlı olmadığından bundan sonraki çalışmalarda sadece nitrik ve sülfürik asitle aktive edilmiş klinoptilolit kullanılması yoluna gidilmiş ve pH'sı 1,35 olan krom çözeltileri ile deneyler yapılmıştır.

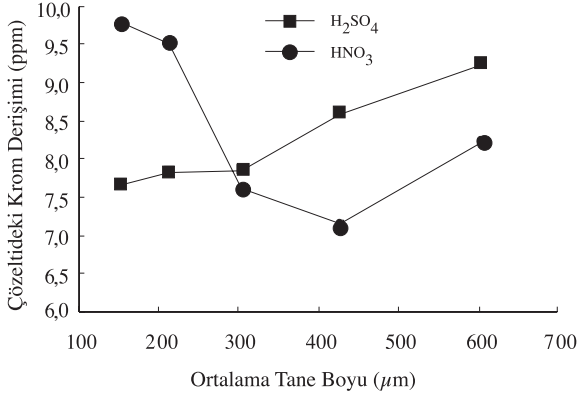


Şekil 2. Krom Adsorpsiyonu Üzerine pH Etkisi

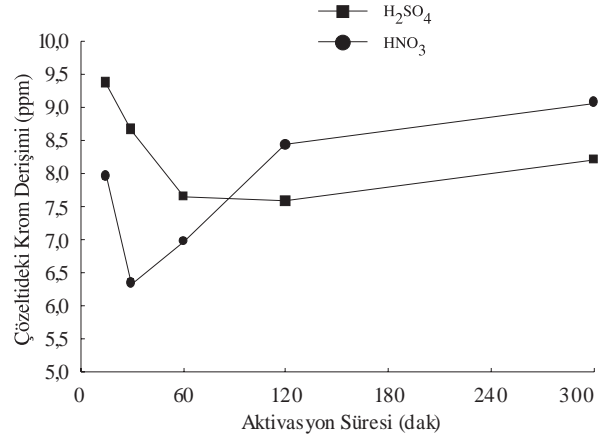
Asit derişimi 1-5 M arasında, klinoptilolit tane büyüklüğü -710 + 500, -500 + 355, -355 + 250, -250 + 180 ve -180 + 125µm aralıklarında, asit/klinoptilolit oranı 1/1-5/1 ml/g aralığında, süre 15-300 dakika aralığında ve sıcaklık ta 20-60 °C aralığında tutularak pH 1,35'te sülfürik ve nitrik asitle aktive edilmiş klinoptilolit örnekleri ile adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 3 / Şekil 7'de verilmiştir.



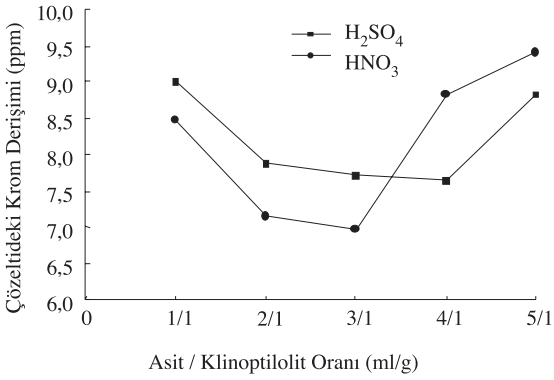
Şekil 3. Klinoptilolit Aktivasyonu Üzerine Asit Derişiminin Etkisi



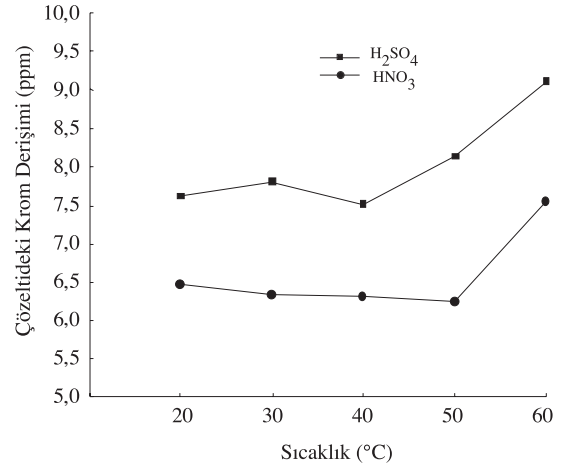
Şekil 4. Klinoptilolit Aktivasyonu Üzerine Tane Büyüklüğünün Etkisi



Şekil 6. Klinoptilolit Aktivasyonu Üzerine Sürenin Etkisi



Şekil 5. Klinoptilolit Aktivasyonu Üzerine Asit/Klinoptilolit Oranının Etkisi



Şekil 7. Klinoptilolit Aktivasyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Tablo 3. Klinoptilolit Krom Adsorpsiyonu İçin Optimum Asit Aktivasyonu Koşulları

Asit	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Tane Boyu Aralığı, µm	-500 +355	-180 +125
Sıcaklık, °C	50	40
Asit Derişimi, M	2	3
Asit / Klinoptilolit Oranı, ml/mg	3/1	4/1
Aktivasyon Süresi, dakika	30	120

Yapılan deneyler sonucunda krom adsorpsiyonuna bağlı olarak klinoptilolit asit aktivasyonu için elde edilen yeni optimum koşullar Tablo 3'de verilmektedir.

### 3.2. Aktifleştirilmiş Klinoptilolit Krom Adsorpsiyonu Koşullarının Belirlenmesi

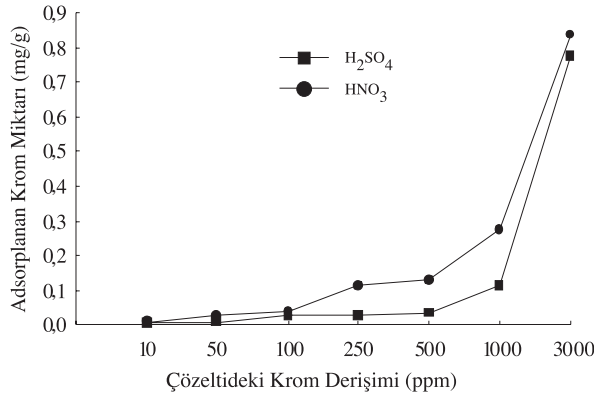
Tablo 3'te verilen koşullarda asit aktivasyonuna

tabi tutulmuş klinoptilolit örnekleri kullanılarak optimum krom adsorpsiyonu koşulları belirlenmiştir. Bu bölümdeki deneylerde çözeltideki krom derişimi, adsorpsiyon süresi ve klinoptilolit/krom çözeltisi oranının adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon miktarında önemli bir artış gözlenmediğinden (Şekil 7) sıcaklık bir para-

metre olarak ele alınmamış ve tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır.

### 3.2.1. Krom Derişiminin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Tablo 3'te verilen koşullarda sülfürik ve nitrik asitle aktive edilmiş klinoptilolit örnekleri kullanılarak krom derişimi 10-3000 ppm arasında değişen ve pH'sı 1,35'e ayarlanmış potasyum kromat çözeltileri ile oda sıcaklığında adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve adsorpsiyon izotermi Şekil 8'de verilmiştir.



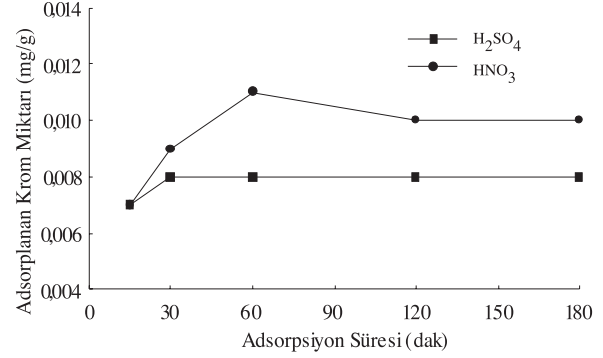
Şekil 8. Adsorpsiyon Üzerine Krom Derişiminin Etkisi

Şekil 8'den görüldüğü gibi çözeltideki krom derişimi artışı ile, Şekil 1'den beklendiği gibi, ortamdaki  $Cr_2O_7^{2-}$  miktarı da artmakta ve klinoptilolit adsorpladığı krom miktarında artış olmaktadır. Ancak, 3000 ppm Cr derişiminde bile doygunluk derişimine ulaşamamaktadır. Sülfürik asitle aktiflenmiş klinoptilolit adsorpladığı krom miktarı 10 ppm krom içeren çözeltide 0,005 mg/g iken, 3000 ppm krom içeren çözeltide 0,776 mg/g'a yükselmektedir. Buna karşılık, nitrik asitle aktiflenmiş klinoptilolit adsorpladığı krom miktarı 10 ppm ve 3000 ppm krom içeren çözeltilerde sırasıyla 0,007 mg/g ve 0,838 mg/g değerlerinde olmaktadır.

### 3.2.2. Sürenin Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

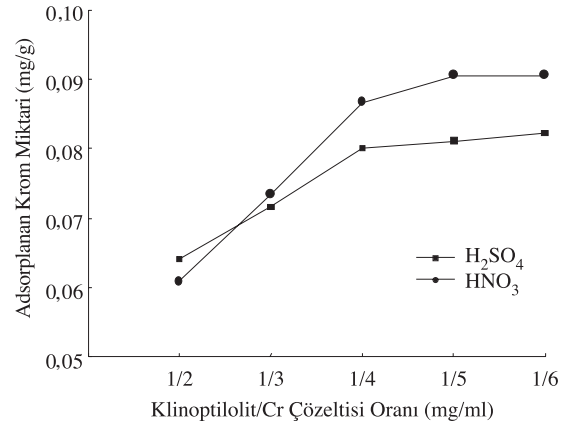
Krom iyonlarının klinoptilolit adsorpsiyonunda sürenin etkisini araştırmak ve adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek seviyede bulunduğu alıkonma süresini belirlemek amacıyla 15-180 dakika alıkonma süresi aralığında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde 10 ve 100 ppm'lik krom çözeltileri kullanılmıştır. Çözelti pH'larının ayarlanmasında farklı bir uygulama yapılmış, sülfürik asitle aktive

edilmiş klinoptilolit kullanılmasında HNO<sub>3</sub>, nitrik asitle aktive edilmiş klinoptilolit kullanılmasında da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Sonuçta her iki asitle aktive edilmiş klinoptilolit için pH ayarlamasının HNO<sub>3</sub> ile yapılmasının daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. 10 ppm ve 100 ppm krom çözeltileri ile yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonuçları sırasıyla Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmektedir.



Şekil 9. 10 ppm'lik Krom Çözeltisinde Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi

Şekil 9 ve Şekil 10'da verilen grafiklerde görüldüğü gibi her iki deney serisinde de artan alıkonma süresi ile krom iyonlarının adsorplanma kapasitesinde bir artış ve daha sonra da bir azalma gözlenmektedir. 10 ppm'lik krom çözeltisi ile yapılan deneylerde sülfürik asitle aktive edilmiş klinoptilolit için 15 dakikada 0,007 mg/g olan adsorpsiyon değeri 60 dakikada 0,008 mg/g'a yükselmektedir. Nitrik asitle aktive edilmiş klinoptilolit için ise söz konusu değerler 15 dakikada 0,070 mg/g ve 60 dakikada da 0,011 mg/g olmaktadır. Şekil 9 dikkate alındığında 10 ppm'lik çözeltide her iki asitle de aktive edilmiş klinoptilolit için optimum sürenin 60 dakika olduğu görülmektedir. 100 ppm'lik krom çözeltisi kullanıldığında sülfürik asitle aktive edilmiş klinoptilolit için 15 dakikada 0,041 mg/g olan adsorpsiyon değeri 120 dakikada 0,064 mg/g olmaktadır. Nitrik asitle aktive edilmiş klinoptilolit için ise söz konusu değerler 15 dakikada 0,039 mg/g ve 60 dakikada da 0,055 mg/g olmaktadır. Buna göre, 100 ppm'lik krom çözeltisi için optimum süreler nitrik asit ve sülfürik asitle aktive edilmiş klinoptilolitler için sırasıyla 60 ve 120 dakika olarak belirlenmiştir. Atıksulardaki krom miktarının daha yüksek seviyelerde olması dikkate alınarak (Gökçay ve Sağ, 1992) bir sonraki aşamada 100 ppm'lik krom çözeltisi ile çalışılması uygun görülmüştür.



Şekil 10. 100 ppmlik Krom Çözeltisinde Adsorpsiyon Üzerine Sürenin Etkisi

### 3.2.3. Klinoptilolit/Krom Çözeltisi Oranının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi

Krom derişimi 100 ppm, adsorpsiyon süresi sülfürik asit ve nitrik asitle aktiflenmiş klinoptilolitler için sırasıyla 120 ve 60 dakika ve klinoptilolit/krom çözeltisi oranı da 1/2-1/6 mg/ml arasında olacak şekilde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır (Şekil 11).

Şekil 11'de verilen sonuçların bir değerlendirmesi yapıldığında, sülfürik asitle aktive edilmiş numunede klinoptilolit/krom çözeltisi oranı 1/2 mg/ml olduğunda krom adsorpsiyonu değeri 0,064 mg/g iken, oran 1/6'ya düştüğünde bu değer 0,082 mg/g'a yükselmektedir. Nitrik asitle aktive edilmiş klinoptilolitte ise söz konusu değerler sırasıyla 0,061 mg/g ve 0,091 mg/g olmaktadır. Görüldüğü gibi her iki asitle yapılan aktivasyon işlemi sonucunda çözeltiden uzaklaştırılan krom miktarları birbirine oldukça yakın olmakta, klinoptilolit/krom çözeltisi oranı azaldıkça birim klinoptilolit tarafından adsorplanan krom miktarı artmaktadır.

### 3.3. Aktifleştirilmiş Klinoptilolit İle Deri Sanayi Atık Sularındaki Kromun Giderilmesi

Bu bölümdeki deneylerde Uğur-Gül Dericilik Napa-Süet-Deri Fabrikası'ndan kromlama işleminden sonra oluşan atık su kullanılmıştır. Kromlama tankından alınan bulanık mavi renkli atık suyun pH'ı 3,45 ve krom içeriği de 3120 ppm olarak belirlenmiştir.

Şekil 11. Adsorpsiyon Üzerine Klinoptilolit/Cr Çözeltisi Oranının Etkisi

Sülfürik ve nitrik asitlerle optimum koşullarda aktive edilmiş klinoptilolit örnekleriyle atık sudan krom iyonlarının giderimi amacıyla adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde atık suyun pH'ı nitrik asit kullanılarak 1,35'e ayarlanmıştır. Atık suyla pH ayarlamasını takiben doğrudan yapılan deneylerde nitrik asitle aktive edilmiş klinoptilolitin adsorpsiyon değeri 0,624 mg/g, sülfürik asitle aktive edilmiş klinoptilolitin adsorpsiyon değeri de 0,201 mg/g olarak belirlenmiştir. Atık suyun krom içeriğinin 100 ppm'e seyreltildiği deneylerde ise söz konusu değerler 0,045 mg/g ve 0,019 mg/g olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi atık suyun krom derişimi azaldıkça birim klinoptilolitin krom iyonlarını adsorplama kapasitesinde azalma meydana gelmektedir. Bu durum daha önce saf kromat çözeltisiyle yapılan deneylerle paralellik göstermektedir.

## 4. Sonuçlar ve Değerlendirme

Metilen mavisi adsorpsiyonu dikkate alınarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve HCl kullanılarak aktive edilmiş klinoptilolit örnekleri ile (Toprak ve Girgin, 1999) yapılan krom adsorpsiyonu deneylerinde en uygun pH 1,35 olarak belirlenmiş ve aktive edilmiş klinoptilolitin söz konusu ortamda en fazla miktarda bulunan Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> iyonlarını adsorplama eğiliminde olduğu anlaşılmıştır. Klinoptilolitin aktivasyonunda kullanılan anorganik asitlerin aktivasyondaki etkinlik eğilimleri HNO<sub>3</sub> >H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> >HCl olarak belirlenmiştir.

Krom adsorpsiyonu dikkate alınarak yapılan asit aktivasyonu işlemlerinde asit derişiminin artışı aktivasyonu olumsuz yönde etkilemektedir. Asit derişiminin artışı ile klinoptilolitin yapısını oluşturan alüminyumun çözünürlüğü artmakta ve yüksek asit

derişimlerinde yapı tamamen bozulmaktadır. Zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri, yani kuvvetli asidik merkezlerin konumu (derişimi) birim hücredeki Al atomlarının sayısı ve  $H^+$  iyonu ile katyon değişimi oranına bağlı olarak ifade edilmektedir. Buna göre, asit aktivasyonu sırasında alüminyumun çözünmesi asidik konumları azaltıcı bir etki yapmakta ve adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilemektedir. Öte yandan, sülfürik asitle aktivasyonda tane boyu küçüldükçe aktivasyon özelliği artmakta, nitrik asitle aktivasyonda ise genel olarak tersi bir eğilim gözlenmektedir. Aktivasyon amacıyla nitrik asit kullanılması durumunda karşılaşılan bu beklenmedik eğilimi de yapıdaki alüminyumun çözünmesine bağlı olarak açıklamak mümkündür. Nitrik asit kullanıldığında alüminyum daha etkili olarak çözünmekte, tane büyüklüğü azaldıkça çözünürlük daha da artmakta ve sonuçta klinoptilolitteki asidik Al konumları daha fazla azalmaktadır.

Nitrik asit ve sülfürik asit kullanılarak aktive edilmiş klinoptilolit örnekleri ile çözeltiden krom adsorpsiyonu amacıyla yapılan optimizasyon deneylerinde benzer eğilim gözlenmekte ve çözeltideki krom derişiminin artışı ve dolayısı ile de ortamdaki  $Cr_2O_7^{2-}$  miktarının artışı ile birim klinoptilolit tarafından adsorplanan krom miktarı artmaktadır. Çizilen adsorpsiyon izotermi (Şekil 8) adsorplama gücü düşük olan katıları karakterize et-

mekte (Sarıkaya, 1993), bu çalışma koşullarında doygunluk derişimine ulaşılmadığı için de elde edilen veriler adsorpsiyon izoterm eşitlikleri kullanılarak tek tabaka kapasitesi ve adsorpsiyon ısısı gibi özelliklerin belirlenmesi amacıyla yönelik olarak değerlendirilememiştir. Adsorpsiyon süresinin artışı ile birim klinoptilolit tarafından tutulan krom miktarı başlangıçta artmakta ancak daha sonra bir azalma eğilimi gözlenmektedir. Bu eğilim nitrik asit için 60 dakika, sülfürik asit için ise 120 dakika sonra başlamaktadır. Çözeltideki krom derişiminin artışı ile adsorplanan krom miktarı artmakla birlikte, işlem süresinin artışı ile desorpsiyon etkili olmaya başlamakta ve giderek ilerleyen sürelerde adsorpsiyon kapasitesinde bir düşüş gözlenmektedir. Klinoptilolit/krom çözeltisi oranı azalmasına bağlı olarak birim klinoptilolit tarafından adsorplanan krom miktarı, her iki asitle aktivasyon durumunda da düzenli bir artış göstermektedir.

Sonuç olarak, Bigadiç yöresinden temin edilen doğal klinoptilolit  $Cr_2O_7^{2-}$  iyonlarını adsorplama özelliği göstermekte, sülfürik ve nitrik asitlerle aktive edilmesini takiben bu özelliği daha da artırılabilir. Asit aktivasyonuna tabi tutulmuş klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesinin benzer amaçla kullanılan feldispat, uçucu kül ve hematitten daha yüksek, vollastonit-uçucu kül karışımı ve ticari bir malzeme olan Sphagnum turbasından daha düşük olduğu görülmektedir.

### Kaynaklar

Ames, L.L., "The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite", *American Mineralogist*, 45, 689 - 700, 1960.

Ata, S. and Girgin, İ., "Ion Exchange Property of Bigadiç Clinoptilolite for Lanthanum and Neodymium", *Progress in Mineral Processing Technology*, H. Demirel and S. Ersayın (eds.), Balkema, Rotterdam, 397-400, 1994.

Ataman, G., "Batı Anadolu Zeolit Oluşumları", *Yerbilimleri*, 3, 85-95, 1977.

Ataman, G. and Gündoğdu, M.N., "Analcimic Zones in the Tertiary of Anatolia and Their Geological Positions", *Sediment. Geol.*, 31, 89-99, 1982.

Barrer, R.M. and Makki, M.B., "Molecular Sieve Sorbents from Clinoptilolite", *Can. J. Chem.*, 42, 1481-1487, 1964.

Chelishchev, N.F., Martnova, N.S., Fakina, L.K. and Berenshtein, B.G., "Ion Exchange of Heavy Metals on Clinoptilolite", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 217, 1140-1141, 1974.

Çetinel, G., "Dünyada ve Türkiye'de Zeolit", MTA Genel Müdürlüğü Fizibilite Etüdüleri Dairesi, Ankara, 1993.

DPT, "Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu", 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu, Ankara, Cilt 1, 179-199, 1996.

Girgin, İ., Gündoğdu, M.N., Ata, S. and Yörükođlu, A., "Oil Decolorization Properties of the Emirler Clinoptilolite (Bigadiç, Turkey)", *Mineralium Deposita*, 31, 584-588, 1996.

Gündoğdu, M.N., "Neojen Yaşlı Bigadiç Sedimenter Baseninin Jeolojik, Minerolojik ve Jeokimyasal İncelenmesi", *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 386 s, 1982.

Gündoğdu, M.N., "Bigadiç Gölsel Neojen Baseninin Jeolojisi", *Yerbilimleri*, 11, 91-104, 1984.

Gündoğdu, M.N., Temel, A., Öner, F., Demir, T. ve Baysal, O., "Bigadiç Zeolitli Tüflerinin Bazı Ağır Metal Katyonlarının Atık Sulardan Arıtımında Kullanımı", *Çevre*, 5, 3-7, 1988.



- Gökçay, C.F. ve Sağ, Y., "Endüstriyel Uygulamalar", Endüstriyel Atıksu Arıtımı, A. Tanyolaç ve S.S. Çelebi (eds.), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Ankara Şubesi, Ankara, 244 -253, 1992.
- İnel, O., "Doğal ve Aktifleştirilmiş Zeolitte Amonyum ve Boyar Madde Adsorpsiyonu", 6. Ulusal Kil Sempozyumu, İstanbul, 525-532, 1993.
- İyilikçi, A., "Deri Atık Sularında Hidrojen Sülfür ve Krom Giderimi ile Deri Atık Sularının Arıtımına Genel Bir Bakış", Doğa-TR. T. of Engineering and Environmental Sciences, 14, 195-203, 1990.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C.R. and Perry, R., "Natural Zeolite Utilisation in Pollution Control: A Review of Applications to Metals Effluents", J. Chem. Tech. Biotechnol., 59, 121-126, 1994.
- Mercer, B.W. and Ames, L.L., "Zeolite Ion Exchange in Radioactive and Municipal Wastewater Treatment", Natural Zeolites Occurrence, Properties and Use, L.B. Sand and F.A. Mumpton (eds.), Pergamon Press, Oxford, 451-462, 1978.
- Mumpton, F.A., "Utilization of Natural Zeolites", Rev. Mineral., 4, 177-204, 1981.
- Özensoy, E., "Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri", Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Ankara, 118 s, 1982.
- Panday, K.K., Prasad, G. and Singh, V.N., "Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions by Adsorption on Fly Ash-Wollastonite", J. Chem. Tech. Biotechnol., 34A, 367-374, 1984.
- Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, London, 256-271, 1966.
- Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, 672 s, 1993.
- Sharma, D.C. and Forster, C.F., "Removal of Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Peat", Water Research, 27(7), 1201-1208, 1993.
- Shiskowski, D.M. and Viraraghavan, T., "Removal of Chromium from Wastewater by Peat Filters", J. Environ. Sci. Health, A28(5), 967-981, 1993.
- Singh, D.B., Gupta, G.S., Prasad, G. and Rupaiah, D.C., "The Use of Hematite for Chromium (VI) Removal", J. Environ. Sci. Health, A28(8), 1813-1826, 1993.
- Toprak, R., "Deri Sanayii Atık Sularından Kromun Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi", Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 108 s, 1997.
- Toprak, R. ve Girgin, İ., "Balıkesir-Bigadiç Klinoptilolitlerinin Adsorplama Özelliklerinin İyileştirilmesi İçin Anorganik Asitlerle Aktivasyonu", Yerbilimleri, 21, 201-209, 1999.
- Viraraghavan, T. and Rao, G.A.K., "Adsorption of Cadmium and Chromium from Wastewater by Fly Ash", J. Environ. Sci. Health, A26(5), 721-753, 1991.
- Yalçın, H. ve Gündoğdu, M.N., "Emet ve Kırka Gölsel Volkanosedimanter Basenlerinde Zeolitlerin Kristal Morfolojileri, Kimyasal Bileşimleri ve Isıl Kararlılıkları Arasındaki İlişkiler", Doğa - Türk Yerbilimleri Dergisi, 1(1), 63-75, 1991.
- Yücel, H., "Zeolitler ve Uygulama Alanları", 3. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 391-402, 1987.
- Yücel, H. ve Çulfaz, A., "Yerel ve Doğal Klinoptilolit Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", Doğa Bilim Dergisi B, 9(3), 288-296, 1985.
- Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R. and Shanks, D.E., "Removal of Heavy Metals and Other Cations from Wastewater Using Zeolites", Separation Science and Technology, 25, 1555-1569, 1990.