

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

Yüksel ABALI<sup>1</sup>, Banu ÖZTEKİN<sup>1</sup>, Murat ÇANLI<sup>2\*</sup>, Kamil ŞİRİN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 45140 Manisa, TÜRKİYE

<sup>2</sup>Celal Bayar Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, 45900 Demirci, Manisa, TÜRKİYE

**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 gibi doğal adsorbanlar kullanılarak Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonu ve deri atık suyundaki diğer kirletici parametrelerin giderimi araştırılmıştır. Bu çalışmada, adsorpsiyona etki eden temel faktörler incelendikten sonra 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. Daha sonra, kullanılan 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.*

## REMOVAL OF CHROMIUM (VI) ION FROM LEATHER WASTEWATERS BY ADSORPTION

**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. The study consists of two experimental parts. In the first part, principal factors affecting the adsorption were investigated. Suitable mix rate, pH, particular size of adsorbent, concentration, amount of adsorbent, temperature were invented 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 the adsorbents. 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, BOİ and chromium(VI) respectively about %50, %55, %33, %80 was obtained.

**Keywords:** *Clinoptilolite, chromium(VI), Leather industry wastewater, adsorption.*

## 1. GİRİŞ

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 [1-2].

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 bileşikler 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 [4-6]. Ağır metaller, boşaltım ortamlarındaki canlı yaşam üzerinde, derişim ile doğru orantılı olarak toksik etki yaparlar [7-9].

Tekstil boyları en az 500 mg/kg serbest krom içermektedir. Krom pigmentlerinin (çinko kromat, kursun kromat, molibdatlar, krom sarısı, ve krom portakal rengi) yıllık üretimi yaklaşık 120.000 tondur. Kromit (FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)'in krom filizi olarak ticari önemi vardır ve Metalürji, Refrakter ve Kimyasal madde

üretimi gibi uç temel alanda kullanılır. Kimyasal madde olarak en çok pigment ve deri tabaklamasında kullanılır. Krom bileşikler seramik sırlarında ve cam yapımında renk verici madde olarak, tungusid olarak, yiyecek korumasında ve soğutma kulelerinde devreden su sistemlerine pas önleyici olarak kullanılır [10-13].

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 tras kalıntıları da krom bulundurur. Diğer deri atıklarında yaklaşık %2 krom bulunur ve katı atık olarak çevreye atılır.

Dericilikte kullanılan krom sıvıları genellikle krom sapı, sodyum veya potasyum dikromat veya oksitleyici madde olarak kromik asidin kullanıldığı oksidasyon işlemi ürünlerinden hazırlanır. Eğer, sıvı krom sapından 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. Tabaklama işlemleri sırasında çoğunlukla Cr(III) tuzları kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan en iyi tabaklayıcı krom sülfattır. Cr<sup>3+</sup> iyonlarının klinoptilolit üzerine sorpsiyonunun yapısal incelemesi ile ilgili bir çalışma 2006 yılında yapılmıştır [14].

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<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ve Cr<sup>6+</sup> dır [15].

Gak ve Viraeaghavan, Saskat Chewan' daki regina atık su arıtma tesisindeki arıtım prosesinin değişik aşamalarındaki kadmiyum, 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 görülmüştür. Arıtma tesisinin %85 'lik  $Cr^{3+}$  uzaklaştırma verimlerine ulaştığını belirlemişlerdir [16].

Rengaraj ve çalışma arkadaşları, Cr(III) ve Ni(II)'in sulu çözeltilerden IRN-77 katyon değiştirici reçinesi üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Belirtilen çalışmada, adsorban miktarı, çözelti pH'ı ve temas süresi gibi çeşitli 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. Ayrıca, çoklu metallerin IRN-77 üzerine yarışçı adsorpsiyonu da çalışılmıştır [17].

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 [18-20].

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 quadropol momentinin zeolit içerisindeki katyonlarla etkileşmesi sonucu zeolit azota karşı fazla ilgi duyması ve böylece azotu secici olarak adsorplamasına dayanır. Bazı arıtma işlemlerinde de zeolit molekül eleği özelliği de kullanılır [21].

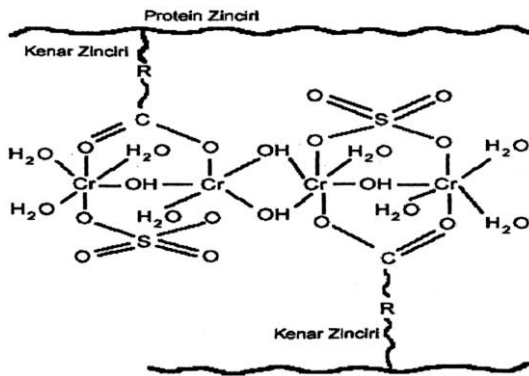
Erdoğan ve Ülkü yaptıkları çalışmada bir zeolit türü olan klinoptilolit üzerine bakteri yüklemesi yaparak  $Cr^{+6}$  iyonu giderilmesi işlemini denemişler ve işlem görmemiş klinoptilolite göre daha yüksek kapasitede bir adsorpsiyonun sağlandığını görmüşlerdir [22]. Benzer çalışmalarda doğal ve aktive edilmiş klinoptilolitler kullanılarak  $Cr^{+6}$  iyonu giderilmesi yapılmış olup bu denemelerde suni olarak hazırlanan atıksu ortamları kullanılmıştır [23-25].

**Çizelge 1.** Bazı Ağır Metallerin Yoğun Olarak Kullanıldıkları Endüstri Dalları

Endüstri Dalı	Cd	Cr	Hg	Pb	Ni	Sn
Kağıt ve Selüloz sanayi		+	+	+	+	+
Organik Kimyasal, Petrokimya	+	+	+	+		+
Alkali,Klor,İnorganik Kimyasal	+	+	+	+		+
Kimyasal Gübreler	+	+	+	+	+	+
Petrol Rafinerileri	+	+	+	+	+	+
Demir-çelik Dökümhanesi	+	+	+	+	+	+
Metal Sanayi	+	+	+	+		+
Motorlu taşıt,Uçak Kaplaması	+	+	+		+	
Cam, Cimento ve Asbest Üretimi		+				
Tekstil Sanayi ve Deri Tabaklama		+				

Çizelge 2. Gördes Zeolitinin Kimyasal İçeriği (%)

SiO <sub>2</sub>	71,4	K <sub>2</sub> O	4,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,3	TiO <sub>2</sub>	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02
CaO	1,7	MnO	0,02
MgO	0,5	LOI*	6,13
Na <sub>2</sub> O	0,8	*LOI; Ateşte Kayıp	



Şekil 1. Krom Kompleksin Deriye Bağlanması

Çizelge 3. Deri endüstrisi Atık Suyu İçeriği

Parametreler	Değer
pH	6.95
KOI(mg/L)	15016
AKM(mg/L)	10080
Krom (VI) (mg/L)	7.50
T.Krom (mg/L)	7.78

Deri endüstrisinde ham deriler bir dizi işleme mamul deri haline getirilmektedir. Bu işlemler sırasında birçok kimyasal madde, yardımcı madde ve su kullanılmaktadır. Kullanılan su ve kimyasal madde miktarı, deri çeşidine, teknolojiye ve tabakhanenin alet, ekipman durumuna göre değişmektedir [26,27]. 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 [28]. 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 birçok soruna neden olmaktadır. Atık sulardan KOİ ve AKM' nin giderilmesi için fiziksel, kimyasal [29, 30] veya biyolojik [31] işlemler uygulanmaktadır. 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 [32]. İnsanların günlük besinlerle alması kabul edilebilir krom düzeyi 0,05-0,2 mg/gün civarındadır [33]. Ayrıca kromun toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi de söz konusudur [34].

Deri endüstrisi atıksuyundan krom giderilmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmış olup bu çalışmalarda zeolitin etkinliğinin de belirlenmesi amaçlanmıştır [35, 36].

Bu çalışmada ise, canlılarda toksik etkiye neden olan Cr<sup>+6</sup> ve diğer kirletici parametrelerin, deri endüstrisi atık sularından giderilmesinde düşük maliyetli bir adsorban olan Gördes yöresi klinoptilolit ve onun modifiye formu denenmiş, uzaklaştırma için uygun koşulların belirlenmesine çalışılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. 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. Zeolit örnekleri, içerdikleri yabancı partiküllerin .

Çizelge 4. Cr tayini için çeşitli analitik tekniklerin karakteri

Analitik metod	Ölçme limiti (µg/L)	Çoklu element yeteneği	Mikro 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	+	-	++

yıkandıktan sonra dekante edilerek etüvde 100 °C’ de 2 saat süreyle kurutulmuşlardır. meşe palamudu atıkları da nemin uzaklaştırılması için 2 saat boyunca 50°C’ de kurutulmuştur.

Deneylerde zeoliti aktive etmek için adsorpsiyon verimini arttırmak amacıyla 3M CH<sub>3</sub>COOH 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 [37].

## 2.2. Adsorpsiyon işlemlerinin Yapısı

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 [38, 39].

Deneylerde K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> katısından 1000 mg Cr<sup>6+</sup>/L’ lik stok çözelti hazırlanmış ve istenen konsantrasyondaki çözeltiler stok çözeltilerden seyreltme yoluyla sırasıyla 500, 250, 100, 50, 20, 10, 5 mg Cr<sup>6+</sup>/ L miktarlarında hazırlanmıştır. Adsorban madde miktarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisini belirleme amaçlı yapılan deneylerin dışında yapılan tüm deneyler adsorban maddelerin 1 g’ı ile

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> katısından hazırlanmış 20 mg Cr<sup>6+</sup>/L’lik çözeltisinin numune hacmi 100 mL alınarak yapılmıştır. Deneyler sonunda numunelerden sıvı faz alınarak santrifüjlenip belirli oranda seyreltikten sonra çözeltilerdeki 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 Cr<sup>6+</sup>/ 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.

## 2.3. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler Çizelge 5’de verilmiştir. Bu parametreler optimum adsorpsiyon Süresini belirleme amaçlı yapılan deneyler dışında 10 dk.’lık reaksiyon Süresince tüm adsorban maddeler için kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemleri sonunda santrifüjlenen çözeltilerden belli hacimde örnek alınıp Cr<sup>6+</sup>

**Çizelge 5.** Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Parametreler ve seçilen Değerler

Parametreler	Seçilen Değerler
Tanecik boyutu (µm)	100, 75, 63, 45, 35
Ortam Sıcaklığı (°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
Cr <sup>6+</sup> konsantrasyonu (mg/L)	5, 10, 20, 50, 100, 250, 500

tayinleri alevli AAS cihazında yapılmıştır. Çözeltilerde kalan Cr<sup>6+</sup> miktarları dikkate alınarak adsorban maddeler için adsorpsiyon verimleri hesaplanmış ve gerekli grafikler çizilmiştir.

## 2.1. Adsorpsiyon Deneyleri

### 2.1.1 Karıştırma Süresi

Adsorban maddelerin madde miktarları 1g ve krom konsantrasyonları 100 mL 20 mg Cr<sup>6+</sup>/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.

### 2.1.2. pH Değişimi

Derişik HCl ve 1 M'lık NaOH kullanılarak 20 mg Cr<sup>6+</sup>/ 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.

### 2.1.3. Sıcaklık

Doğal adsorbanların madde miktarları 1g ve krom konsantrasyonları (100 mL çözeltide 20 mg Cr<sup>6+</sup>/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.

### 2.1.4. Konsantrasyon Değişimi

Adsorban maddelerin madde miktarları 1g ve 100 mL çözeltisindeki krom konsantrasyonları 5,10, 20, 50, 100, 250, 500 mg Cr<sup>6+</sup>/L değerlerinde alınarak 550 devir/dk. hızla, 10 dk karıştırılmıştır. Elde edilen sıvı fazlar santrifüjlenmiş ve çözeltilerdeki kalan krom konsantrasyonları belirlenmiştir.

### 2.1.5. Adsorban Madde Miktarının Değişimi

Adsorban madde miktarları 0,25, 0,50, 1, 2, 5, 10 g ve krom konsantrasyonları 100 mL 20 mg Cr<sup>6+</sup>/ L alınmış, 550 devir/dk. karıştırma hızında 10 dk karıştırma Süresi sonunda elde edilen çözeltilerin sıvı fazları alınarak santrifüjlenmiş ve kalan krom miktarı ölçülmüştür.

### 2.1.6. Karıştırma Hızı

Adsorbanların madde miktarları 1g ve krom konsantrasyonları 100 mL çözeltide 20 mg Cr<sup>6+</sup>/L alınmış 300, 400, 550, 700, 900 devir/dk hızlarında 10dk. karıştırılmış, sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerde kalan krom konsantrasyonları ölçülmüştür.

### 2.1.7. Adsorban Madde Boyutu

Klinoptilolit için 100Em, 75Em, 63Em, 45E, 35Em aralığındaki tanecik boyutlarına sahip örneklerden 1g'er alınmış ve krom konsantrasyonları (100 mL 20 mg Cr<sup>6+</sup>/L) sabit tutularak 550 devir/dk. hızla 10dk. süresince karıştırıldıktan sonra sıvı fazlar alınarak santrifüjlenmiş ve çözeltilerde kalan krom konsantrasyonları belirlenmiştir.

## 3.BULGULAR

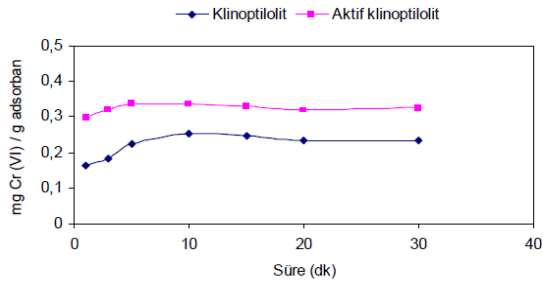
### 3.1.1. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Çizelge 6'da belirtilen 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.

**Çizelge 6.** Klinoptilolit ve Aktif Klinoptilolit için Süre-Adsorpsiyon Değerleri

Süre (dk)	Klinoptilolit			Aktif Klinoptilolit		
	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban
1	18.358	1.642	0.164	17.026	2.974	0.297
3	18.163	1.837	0.184	16.808	3.192	0.319
5	17.469	2.254	0.225	16.619	3.381	0.338
10	17.469	2.531	0.253	16.624	3.576	0.358
15	17.543	2.457	0.246	16.696	3.554	0.355
20	17.661	2.339	0.234	16.782	3.518	0.352
30	17.754	2.246	0.225	16.738	3.462	0.346

[Adsorban miktarı : 1g, Cr<sup>6+</sup> çözeltisi başlangıç konsantrasyonu : 20 ppm, Çözelti Hacmi : 100 mL, Karıştırma Hızı : 550 rpm]



**Şekil 2.** Karıştırma Süresi – Adsorpsiyon grafiği

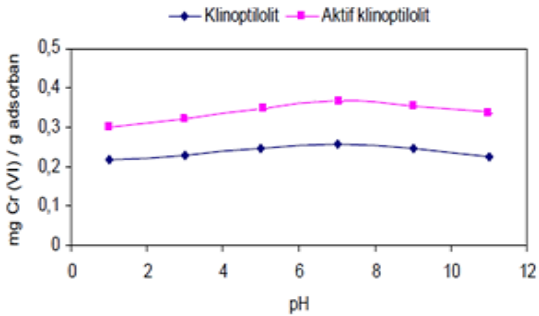
### 3.1.2. pH Değişiminin Adsorpsiyon Verimi üzerine Etkisi

Aşağıdaki parametreler sabit tutularak yapılan deneylerde kullanılan her bir adsorban için alınan sonuçlar Çizelge 7’de gösterilmektedir. Denemeler oda sıcaklığında yapılmıştır.

**Çizelge 7.** Klinoptilolit ve Aktif Klinoptilolit için pH-Adsorpsiyon Değerleri

pH	Klinoptilolit			Aktif Klinoptilolit		
	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban
1	17.726	2.274	0.227	16.921	3.079	0.308
3	17.715	2.285	0.229	16.786	3.214	0.321
5	17.537	2.463	0.246	16.544	3.456	0.346
7	17.422	2.578	0.258	16.318	3.682	0.368
9	17.520	2.480	0.248	16.477	3.523	0.352
11	17.757	2.243	0.224	16.608	3.392	0.339

[Adsorban miktarı: 1g, Cr<sup>6+</sup> çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu: 20 ppm, Çözelti Hacmi: 100 mL, Karıştırma Süresi: 10 dk, Karıştırma Hızı: 550 rpm]



**Şekil 3.** pH – Adsorpsiyon grafiği

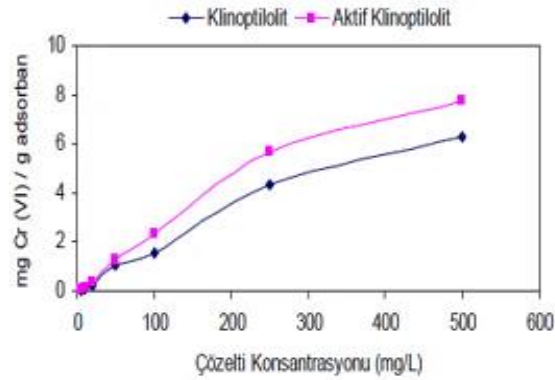
### 3.1.3. Konsantrasyon Değişiminin Adsorpsiyon Verimi üzerine Etkisi

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

**Çizelge 8.** Klinoptilolit ve Aktif Klinoptilolit için Konsantrasyon-Adsorpsiyon Değerleri

Kons. (mg/L)	Klinoptilolit			Aktif Klinoptilolit		
	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban
5	4.965	0.035	0.004	4.327	0.673	0.067
10	8.966	1.034	0.103	8.622	1.378	0.138
20	17.764	2.236	0.224	16.646	3.354	0.335
50	39.565	10.435	1.044	37.154	12.846	1.285
100	84.679	15.321	1.532	77.242	22.758	2.276
250	206.535	43.465	4.347	193.565	56.435	5.644
500	436.753	63.247	6.325	422.636	77.364	7.736

[Adsorban miktarı: 1g, çözelti Hacmi: 100 mL, karıştırma Süresi: 10 dk, karıştırma Hızı: 550 rpm]



**Şekil 4.** Konsantrasyon - Adsorpsiyon grafiği

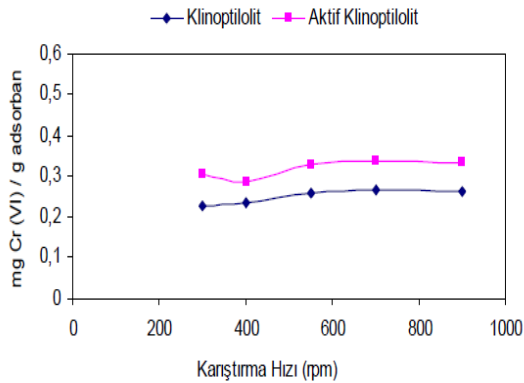
### 3.1.4. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Verimi üzerine Etkisi

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

**Çizelge 9.** Klinoptilolit ve Aktif Klinoptilolit için Karıştırma Hızı-Adsorpsiyon Değerleri

Karıştırma Hızı(dev/dk)	Klinoptilolit			Aktif Klinoptilolit		
	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban
300	17.736	2.264	0.226	16.958	3.042	0.304
400	17.639	2.361	0.236	17.136	2.864	0.286
550	17.421	2.579	0.258	16.709	3.291	0.329
700	17.352	2.648	0.265	16.614	3.386	0.339
900	17.368	2.632	0.263	16.658	3.342	0.334

[Adsorban miktarı: 1g, Cr<sup>6+</sup> çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu: 20 ppm, çözelti Hacmi: 100 mL, Karıştırma Süresi: 10 dk]



**Şekil 5.** Karıştırma Hızı - Adsorpsiyon grafiği

### 3.1.5. Tanecik Boyutunun Adsorpsiyon Verimine Etkisi

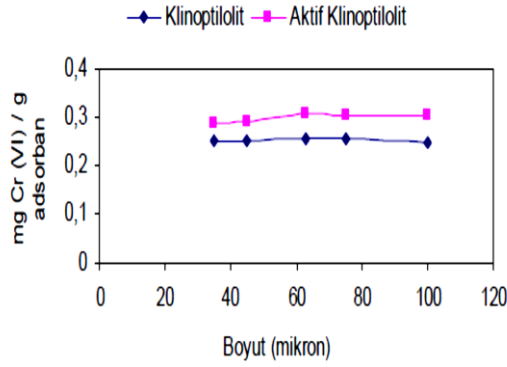
Adsorban madde boyutunun adsorpsiyon üzerine etkisini belirleyebilmek için bazı sabit parametrelerde yapılan deneylerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Ortam sıcaklığı 20°C dir.



**Çizelge 10.** Klinoptilolit ve Aktif Klinoptilolit için Tanecik Boyutu-Adsorpsiyon Değerleri

Tanecik Boyutu (µm)	Klinoptilolit			Aktif Klinoptilolit		
	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban
35	17.476	2.524	0.252	17.124	2.876	0.288
45	17.468	2.532	0.253	17.066	2.934	0.293
63	17.437	2.563	0.256	16.939	3.061	0.306
75	17.453	2.547	0.255	16.947	3.053	0.305
100	17.537	2.463	0.246	16.977	3.023	0.302

[Adsorban miktarı: 1g, Cr<sup>6+</sup> çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu: 20 ppm, çözelti Hacmi: 100 mL, karıştırma Süresi: 10 dk, karıştırma Hızı: 550 rpm]



**Şekil 6.** Tanecik Boyutu - Adsorpsiyon grafiği

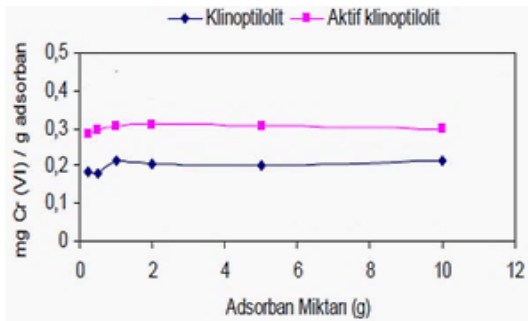
### 3.1.6. Adsorban Madde Miktarının Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Aşağıdaki sabit parametrelerde deneyler gerçekleştirilmiş olup sırasıyla klinoptilolit ve aktif klinoptilolit için sonuçlar çizelgelerde gösterilmiştir. Denemeler oda sıcaklığında yapılmıştır.

**Çizelge 11.** Klinoptilolit ve Aktif klinoptilolit için Madde Miktarı-Adsorpsiyon Değerleri

Adsorban Madde miktarı (g)	Klinoptilolit			Aktif Klinoptilolit		
	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban
0.25	18.165	1.835	0.184	17.127	2.873	0.287
0.5	18.179	1.821	0.182	17.054	2.946	0.295
1	17.847	2.153	0.215	16.936	3.064	0.306
2	17.955	2.045	0.205	16.904	3.096	0.310
5	17.966	2.034	0.203	16.915	3.085	0.309
10	17.925	2.075	0.213	16.824	3.176	0.318

[Cr<sup>6+</sup> çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu: 20 ppm, çözelti Hacmi: 100 mL, karıştırma Süresi: 10 dk]



**Şekil 7.** Madde Miktarı - Adsorpsiyon grafiği

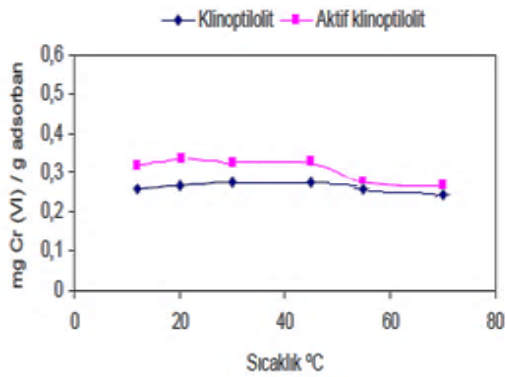
### 3.1.7. Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimine Etkisi

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

**Çizelge 12.** Klinoptilolit ve Aktif klinoptilolit için Sıcaklık - Adsorpsiyon Değerleri

Sıcaklık (°C)	Klinoptilolit			Aktif Klinoptilolit		
	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban	Ölçülen Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	Tutunan Cr <sup>6+</sup> Kons. (mg/L)	mg Cr <sup>6+</sup> /g Adsorban
12	17.417	2.583	0.258	16.826	3.174	0.317
20	17.307	2.693	0.269	16.620	3.380	0.338
30	17.246	2.754	0.275	16.715	3.285	0.329
45	17.251	2.749	0.275	16.746	3.254	0.325
55	17.357	2.643	0.264	17.217	2.783	0.278
70	17.628	2.372	0.237	17.237	2.663	0.266

[Adsorban miktarı: 1 g, Cr<sup>6+</sup> çözeltisi Başlangıç Konsantrasyonu: 20 ppm (mg/L), çözelti Hacmi: 100 mL, karıştırma Süresi: 10 dk]

**Şekil 8.** Sıcaklık – Adsorpsiyon grafiği

### 3.2. 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 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.

#### 3.2.1. 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 Em 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 Em dir.

#### 3.2.2. 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 Em 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 Em dir.

#### 3.2.3. BOİ ve Krom (VI) Giderimi için Kullanılan Parametreler

Adsorban olarak kullanılan 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 Em dir. Aktif klinoptilolit ile yapılan deneyde de 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 Em 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

### 3.3. Atık Sudaki Kirlenici Parametrelerin Tayini

#### 3.3.1. KOİ Tayini

Bu deneyde, atık su 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  $Ag_2SO_4$ 'un 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 ( $HgSO_4$ )' dır. Deneyde önce kor 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 ağzı rodajlı (şilifli) bir balona alınır.

#### 3.3.2. BOİ 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 çözünmüş 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. çözünmüş 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 Çizelgesinden tahmin ettiğimiz BOİ miktarına karşılık gelen miktarda alınır. KOİ'si bulunan numunenin teorik olarak BOİ'si KOİ/2,5 olarak tahmin edilir. Çizelgeden beklenen değere karşılık gelen miktarda numune alınıp deneye başlanır. Bulunan KOİ değerine karşılık gelen BOİ değeri 0-4000 arasındadır. Çizelge 13'de BOİ değerleri gösterilmiştir.

Tahmin edilen BOİ değerine karşılık gelen alınacak numune miktarı Çizelgeden 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/l olarak elde edilir.

#### 3.2.3. Atık Suda Krom (VI) Tayini

Adsorban maddeler 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. Adsorpsiyon deneyleri sonrasında atık sudaki KOİ, AKM, BOİ Krom (VI) parametrelerindeki değişimler Çizelge 13’ de gösterilmiştir.

Yapılan tayinlerde alınan veriler, klinoptilolit ve aktif klinoptilolit için adsorpsiyon öncesi (giriş) ve adsorpsiyon sonrası (çıkış) olmak üzere aşağıdaki gibidir.

**Çizelge 13.** Deri Atık Su Kirlilik Değerlerindeki değişimler

Parametre (mgL <sup>-1</sup> )	Klinoptilolit	Aktif Klin.
<b>KOİ</b>	Giriş :5000 Çıkış:2520	Giriş :5000 Çıkış:2480
<b>AKM</b>	Giriş :1871 Çıkış:1060	Giriş :1871 Çıkış:870
<b>BOİ</b>	Giriş :900 Çıkış:600	Giriş :900 Çıkış:600
<b>Krom (VI)</b>	Giriş :7.433 Çıkış:2.317	Giriş :7.433 Çıkış:1.534

Deri atık suyunun başlangıç pH ı 6,78 olarak ölçülmüştür. Deneyler, zeolitler için pH 7’ de ve 20 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Klinoptilolit örnekleri için karıştırma süresi arttıkça Cr<sup>+6</sup> iyonu adsorpsiyonunun arttığı bulunmuş ve 10. dakikadan itibaren adsorpsiyonun sabitlendiği görülmüştür. Uygulanan karıştırma Süreleri sonunda optimum karıştırma Süresi 10 dk. olarak belirlenmiştir. Klinoptilolit örnekleri için sulu çözülden Cr<sup>+6</sup> iyonunun adsorpsiyon kapasitesinin artan pH ile arttığı gözlenmiştir. Klinoptilolit ve aktif klinoptilolit için pH 7’ de 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. Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlılığını araştırmak, adsorpsiyon olayının entalpi değişimi hakkında önemli bilgiler verir. Elde edilen sonuçlarda Cr<sup>+6</sup> iyonu adsorpsiyonu için klinoptilolit ve aktif klinoptilolit adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıktaki artış ile arttığı belirli sıcaklıktan sonra sabitlendiği

bulunmuştur. Klinoptilolit ve aktif klinoptilolit için sıcaklıktaki artışın, reaksiyonun dengeye erişme hızında bir artışa sebep olduğu söylenebilir. Optimum adsorpsiyon süresi için kullanılan adsorban madde miktarı, klinoptilolit ve asit ile aktive edilmiş klinoptilolit için fazla bir değişme gözlenmemiştir ve adsorpsiyon kapasiteleri birbirine yakındır. Adsorpsiyon kapasiteleri klinoptilolitlere göre fazladır. Sonuç olarak, adsorban miktarındaki artış, Cr<sup>+6</sup> iyonunun adsorpsiyon verimini değiştirmedeği bulunmuştur. Tanecik boyutunun değişmesiyle klinoptilolitler için adsorpsiyon veriminde pek fazla bir değişim gözlenmemiştir. Karıştırma hızı arttıkça, klinoptilolit ve aktif klinoptilolit için adsorpsiyon veriminde çok az artma gözlenirken gözlenmiştir. Sonuç olarak ortalama 550 devir/dk karıştırma hızında maksimum Cr<sup>+6</sup> adsorpsiyonunun gerçekleştiği bulunmuştur. Adsorban madde miktarları 1g’ da sabit tutulup, çözüldedeki Cr<sup>+6</sup> konsantrasyonları artırılıp numune hacmi 100 ml alındığında tüm adsorban maddelerin adsorpsiyon veriminde artma gözlenmiştir. Bunun nedeni düşük konsantrasyonlarda, adsorbanların yüzeyindeki aktif noktaların hepsinin adsorban molekülleri tarafından işgal edilmemiş olması ve artan adsorban konsantrasyonu ile adsorban yüzeyindeki boş aktif noktalarda adsorpsiyonun devam etmesidir. Atık su kirlilik parametrelerinden biri olan KOİ değerinde, klinoptilolit kullanılmasıyla % 50, aktive edilmiş klinoptilolit kullanılmasıyla % 51 adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Atık suyun AKM parametresinde, adsorpsiyon yüzdeleri klinoptilolit için % 45, aktif klinoptilolit için % 55 olarak bulunmuştur. Adsorban olarak klinoptilolit ve aktif klinoptilolit kullanılmasıyla elde edilen adsorpsiyon yüzdeleri birbirine eşit ve % 33 olarak bulunmuştur. Klinoptilolit için krom (VI) tutulmasındaki adsorpsiyon verimi yaklaşık % 70 iken aktif klinoptilolit için % 80’ e varan adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak, atomik adsorbsiyon spektrofotometre ölçümlerine göre deri atık suyunda klinoptilolit ve aktif klinoptilolit için özellikle krom(VI) adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon verimleri yüksek bulunmuştur. Klinoptilolit ve aktif klinoptilolit deri atık sularından KOİ, AKM, ve BOİ parametrelerinin gideriminde de kullanılabilecek doğal adsorban olduğu görülmüştür.

### Kaynaklar

- [1]. Edesen, G., Han, A.; “Aritmada Genel Kavramlar ve Pamuklu Tekstil Atık Sularının Aritılması”, Sümerbank Holding AS., Yayın No : 127, Bursa, (1992).
- [2]. Toprak, R ve Girgin, İ. Aktifleştirilmiş Klinoptilolit ile Deri Sanayi Atık Sularından Kromun Giderilmesi. Turk J Engin Environ Sci 24 , 343- 351, (2000).
- [3]. Gündüz, T., Çevre Sorunları, 2. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, (1998).
- [4]. Sandel, P., Karlsson, S., Lohm, U.; “ Environmental Impacts of Old Mine Tailings Deposit Metal Concentrations 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.U, Yüksek Lisans Tezi, Manisa, (2000).
- [8]. Sarıkaya, Y. , Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 633-641 (1997).
- [9]. Hıdıroğlu, B.N., Atık sulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi F.B.E. (2003).
- [10]. Gak, V., Viraraghavan T., “ Removal of Heavy Metals at a Canadian Waste Water Treatment Plant, Journal of Environmental Science and Health, A 27, 13-23,
- [11]. 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).
- [12]. Pınarlı, V., Bilgic, S., Killerin Atık Su Aritımında Kullanılması, VII, Ulusal Kil Sempozyumu, (27-30 Eylül 1995), Ankara.
- [13]. 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).
- [14]. Logar, N.Z., Siljeg, M., Arcon, I., Meden, A., Tusar, N.N., Stefanovic, S.C., Kovac, J., Kaucic, V., Sorption of Cr+3 on clinoptilolite tuff: A structural investigation, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 93, p. 275-284 (2006).
- [15]. 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).
- [16]. 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).
- [17]. 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).
- [18]. Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H. Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, International Journal of Mineral Processing 101 (2011) 42–49.
- [19]. 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.
- [20]. 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).
- [21]. Bilgin, A., “ Sulardaki Siyanürün Klinoptilolit Adsorpsiyonuyla Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi F.B.E. (2003).
- [22]. Erdoğan, B.C., Ülkü, S., Cr(VI) sorption by using clinoptilolite and bacteria loaded linoptilolite rich mineral, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 152, p. 253-261 (2012).

- [23]. Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., Diaz-Flores, P.E., Guerrero-Coronado, R.M., Mendoza-Barron, J., Berber-Mendoza, M.S., Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, *Colloids and surfaces A, Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 330, p.35-41, (2008).
- [24]. Bolortamir, T., Egashira, R., Removal of Hexavalent Chromium from Model Tannery Wastewater by Adsorption Using Mongolian Natural Zeolite, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 41(10), p.1003-1009, (2008).
- [25]. Orhan, Y., Kocaoba, S., Adsorption of toxic metals by natural and modified clinoptilolite, *Annali Di Chimica*, Vol. 97(8), p.781-790, (2007).
- [26]. Şengül, F., Endüstriyel Atık suların Özellikleri ve Arıtılması, *Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları*, 2. Baskı No: 172, İzmir. (1991).
- [27]. Türkiye Çevre Vakfı, “Türk Çevre Mevzuatı”, Cilt I, II, Ankara, Türkiye (1992).
- [28]. Pehlivanoglu E., Ertas T. T., Tanık A., Kütahya A., “Chemical Treatability Of Dyeing Bath Wastewaters in Textile Industry”, *First International Workshop on Enviromental Quality and Enviromental Engineering in The Middle East Region*, p. 671-677, Konya,Turkey (1998).
- [29]. Vlyssides A.G., İsrailides C.J., Detoxification of Tannery Waste Liquors With an Electrolysis System, *Environmental Pollution*, Vol. 97, p. 147-152 (1997).
- [30]. 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).
- [31]. Topbaş M. T., Brohi A. R., Karaman M. R., “Çevre Kirliliği”, T.C. Çevre Bakanlığı Yayınları, Ankara, Türkiye (1998).
- [32]. 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).
- [33]. Diane M., “Is Chromium a Trace Essential Metal”, *Biofactors*, Vol.11, Issue 3, p 142 (2000).
- [34]. Tunay O., Ovez S., Alp K., Sakar S., Sunter İ., “Endüstriyel Atıksuların On Arıtılması”, *Teknoloji İletimi Semineri No: 1, İSO-SKATMK, İstanbul, Türkiye* (1991).
- [35]. Özdemir, C., Dursun, Ş., Argun, M.E., Karataş, M., Doğan, S., Özcan, R., Çiçek, S., “Deri Endüstrisi Atık sularındaki Krom (VI) Arıtımında Alternatif Yöntemler”, 1. Ulusal Deri Sempozyumu, Ege Ün.v., p. 353 - 358, İzmir, (2004).
- [36]. Zeng, Y., Woo, H., Lee, G., Park, J., Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite, *Desalination*, Vol. 257 (1-3), p. 102-109, (2010).
- [37]. Rao M., Parwate A.V., Bhole A.G., “Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from Aqueous Solution Using Bagasse and Fly Ash”, *Waste Management*, Vol. 28, p. 821-830, (2002).
- [38]. Dönmez R. “Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Atık Sulardan Krom(II) İyonunun Adsorpsiyonu” , Celal Bayar Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi (2006), 117s.
- [39]. Çanlı, M., Abalı, Y., Bayça, S.U. Removal of methylene blue by natural and Ca and K-exchanged zeolite treated with hydrogen peroxide. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 49(2), 481–496 (2013).

**Geliş Tarihi:26.11.2013**

**Kabul Tarihi:05.03.2014**