

**ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİNDE DOĞAL
ZEOLİTLERİN KULLANILMASI: KLİNOPTİLOLİTİN ÇİNKO,
KURŞUN VE KADMIYUM İÇİN İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ**

Ash USTA DİKMEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2008

ANKARA

**ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİNDE DOĞAL
ZEOLİTLERİN KULLANILMASI: KLİNOPTİLOLİTİN ÇİNKO,
KURŞUN VE KADMIYUM İÇİN İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ**

Ash USTA DİKMEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2008
ANKARA**

Aslı USTA DİKMEN tarafından hazırlanan ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİNDE DOĞAL ZEOLİTLERİN KULLANILMASI: KLİNOPTİLOLİTİN ÇİNKO, KURŞUN VE KADMİYUM İÇİN İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Suna BALCI

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Doç.Dr. NAİL YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Tarih :22/ 05/ 2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Aslı USTA DİKMEN

**ATIK SULARDAN AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİNDE DOĞAL
ZEOLİTLERİN KULLANILMASI: KLİNOPTİLOLİTİN ÇİNKO,
KURŞUN VE KADMIYUM İÇİN İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Ash USTA DİKMEN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Haziran 2008**

ÖZET

Günümüzün önemli çevre sorunlarından biri atık sulardaki ağır metallerin yarattığı kirliliktir. Bu çalışmada; atık sularda yer alan kurşun, çinko ve kadmiyum ağır metallerinin doğal zeolitlerden olan klinoptilolit kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile uzaklaştırılması olanakları araştırılmıştır.

Çalışmanın ilk basamağında orijinal numunenin kimyasal analizi yapılmış ve X-ışını kırınım desenleri çıkarılmıştır. Daha sonra, klinoptilolit tek iyon formuna dönüştürülmesi işlemi sodyum iyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda sodyum formundaki klinoptilolit ham klinoptilolite göre % 80 oranında sodyuma doyduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci basamağında sodyum formuna dönüştürülmüş klinoptilolit numuneleri 0,1 N derişimindeki $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltileri ile gram klinoptilolit/mililitre çözelti oranı 1/100 olacak şekilde muamele edilmiştir. Deneyler sonucunda yapılan sodyum, kalsiyum, magnezyum, potasyum, kurşun, kadmiyum, çinko kimyasal analizleri ve bu analiz neticesinde elde edilen ölçüm sonuçları kullanılarak çözeltide bulunan kurşun, çinko, kadmiyum katyonlarından klinoptilolit bünyesinde yer alan sodyum iyonlarının değişim miktarları belirlenmiştir. Çalışmamızda sodyum

formundaki klinoptilolitlerde gerçek iyon değişim kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Sodyum formundaki klinoptilolit kimyasal analizine göre teorik iyon değişim kapasitesi sodyum iyonu için 1,6 milieşdeğergram sodyum / gram klinoptilolit olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmamızın sonucu gerçek kapasite ise; çinko için; 0,785-1,224 meşg/ g klinoptilolit, Kurşun için; 0,97-1,288 meşg/ g klinoptilolit, Kadmiyum için; 0,83-1,2332 meşg/ g klinoptilolit aralığında belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 903.1.126
Anahtar Kelimeler : Ağır Metal, İyon Değişimi, Klinoptilolit, Kurşun, Kadmiyum, inko
Sayfa Adedi : 92
Tez Yneticisi : Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

**USAGE OF NATURAL ZEOLITE IN REMOVAL OF HEAVY METALS
FROM WASTEWATER: ION EXCHANGE CAPACITY FOR ZINC, LEAD
AND CADMIUM WITH CLINOPTILOLITE**

(M.Sc. Thesis)

AŞLI USTA DİKMEN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

June 2008

ABSTRACT

One of the important environmental problems is the pollution caused by the heavy metals in wastewater. In the present work, it is investigated the possibilities of removing the heavy metals that lead, zinc and cadmium in wastewater by an ion exchange method using clinoptilolite which is a natural zeolite.

In the first part of the study the chemical analysis of the original clinoptilolite has been carried out and X-ray diffraction patterns. Following this step, clinoptilolite has been converted into homo ionic form by using sodium ion. As a result of this procedure, it has been observed that the clinoptilolite in sodium form is saturated with sodium by 80 % to raw clinoptilolite.

In the second part of the study the clinoptilolite samples converted into sodium form is treated with 0,1 N concentration of $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ solution, where the g-zeolite to solution ratio was 1/100. Using the results of chemical analysis of sodium, calcium, magnesium, potassium, lead, cadmium zinc and measurements in the scope of the experiments has been determined the exchange ratio of sodium ions within clinoptilolite with lead, zinc, cadmium cations. Our study tried to

identify the real ion exchange capacity in sodium formed clinoptilolites.

As a result of chemical analysis that the clinoptilolite in sodium form has been determined 1,6 meq g-sodium / g—clinoptilolite for theoretical ion exchange capacity. As a result of our tests it has been identified that real capacity for lead, 0,97-1,288 meq g-sodium / g—clinoptilolite, real capacity for cadmium, 0,83-1,2332 meq g-sodium / g—clinoptilolite, real capacity for zinc 0,785-1,224 meq g-sodium / g—clinoptilolite.

Science Code : 903. 1.126
Key Words : Heavy metal, Ion Exchange, Clinoptilolite, Lead, Cadmium, Zinc
Page Number : 92
Adviser : Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve desteklerini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ'a, laboratuvar ve tez çalışmam sırasında yardım ve tecrübelerini esirgemeyen Kimya Yüksek Mühendisi Poyraz UZUN'a , laboratuvar çalışması imkanı sağlayan Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği yetkililerine, Jeoloji Yüksek Mühendisi Dr. Mustafa ALBAYRAK'a, Maden Yüksek Mühendisi Deniz ÖZBİLGİN'e, ayrıca tez çalışmam süresince her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen eşim Maden Yüksek Mühendisi A.Çağatay DİKMEN'e, Orman Yüksek Mühendisi Tuğba USTA'ya ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ZEOLİTLER	3
2.1. Zeolitler ve Genel Özellikleri	3
2.2. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri	3
2.3. Zeolitlerin Kimyasal Özellikleri	4
2.4. Doğal Zeolitlerin Kullanım Özellikleri	7
2.4.1. İyon değiştirme özellikleri	7
2.4.2. Adsorpsiyon özellikleri	8
2.4.3. Katalizör özellikleri	9
2.5. Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları	9
2.6. Klinoptilolit	10
2.7. Türkiye' de Zeolit Oluşumları ve Rezervler	12
3. AĞIR METALLERİN ÖZELLİKLERİ VE ETKİLERİ	14
3.1. Ağır Metallerin Etkileri	17
3.1.1. Kadmiyum (Cd)	17
3.1.2. Kurşun (Pb)	21
3.1.3. Çinko (Zn)	23

Sayfa

3.2.Yasal Düzenlemeler ve Deşarj Standartları.....	26
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	29
5. İYON DEĞİŞİMİ.....	37
6. DENEYSEL YÖNTEM.....	39
6.1. Zeolit Örneğinin Tanımlanması.....	39
6.2. Klinoptilolit Tek İyon Formuna Çevrilmesi.....	41
6.3. İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi Deneyleri.....	42
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
8. ÖNERİLER.....	52
KAYNAKLAR.....	53
EKLER.....	57
EK-1.Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Na Miktarları.....	58
EK-2.Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Eşdeğer Gram Miktarları.....	59
EK-3.Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Gram Başına Eşdeğer Gram Miktarları.....	61
EK-4.MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları.....	62
EK-5.MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarına Göre Na Miktarları.....	64
EK-6.MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarına Göre Gram Başına Milieşdeğer Gram Miktarları.....	66
EK-7.1.Numune İçin Çözelti ile Klinoptilolit Arasında Yer Değiştiren Katyon Miktarları.....	67
EK-8.2.Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Na Miktarları.....	68
EK-9.2.Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Eşdeğer Gram Miktarları.....	69
EK-10.2.Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Gram Başına Mili Eşdeğer Gram Miktarları.....	71
EK-11.2. Numune İçin MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları.....	72
EK-12.2.Numune İçin MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarına Göre Na Miktarları.....	74
EK-13. 2. Numune İçin MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarına Göre Gram Başına Milieşdeğer Gram Miktarları.....	76

	Sayfa
EK-14.2. Numune İçin Çözelti ile Klinoptilolit Arasında Yer Değiştiren Kation Miktarları.....	77
EK-15.3. Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Na Miktarları.....	78
EK-16.3. Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Eşdeğer Gram Miktarları	79
EK-17.3. Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Gram Başına Eşdeğer Gram Miktarları	81
EK-18. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	82
EK-19. Alev Fotometresi	83
EK-20. İndüktif Eslesmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)	84
EK-21. X-ray fluorescence (XRF) Yöntemi	86
EK-22. Ham Klinoptilolit İçin Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	88
EK-23. Sodyum Formundaki Klinoptilolit İçin Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	92

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge		Sayfa
Çizelge 2.3.1.	Doğal zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri.....	5
Çizelge 2.4.1.1.	Bazı zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri	8
Çizelge 2.6.1.	Klinoptilolitin yapısı.....	11
Çizelge 2.7.	Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri.....	13
Çizelge 3.1.	Temel endüstrilerden atılan metal türleri.....	15
Çizelge 3.1.1.1.	Çok tehlikeli maddeler listesi (kadmiyum).....	19
Çizelge 3.1.1.2.	Kadmiyuma ilişkin sektörel bazda deşarj limitleri ve kalite kriterleri.....	20
Çizelge 3.1.3.1.	Ağır metal gideriminde arıtılmış su çıkışındaki metal düzeyleri (mg/l).....	24
Çizelge 3.1.3.2.	Daha az tehlikeli maddeler	25
Çizelge 3.2.1.	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği tablolarına göre sektörlerin deşarj standartları.....	27
Çizelge 6.1.1.	Ham Gördes klinoptilolitin kimyasal analiz sonuçları.....	39
Çizelge 6.2.1.	Klinoptilolit numunesi tane boyutu	41
Çizelge 6.2.2.	Sodyum formundaki klinoptilolitin kimyasal analiz sonuçları.....	42
Çizelge 7.1.	1 gram klinoptilolitin yapısından 0,1 N derişimde hazırlanan $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltilerine geçen sodyum iyonlarının miktarı ile belirlenen iyon değişim kapasiteleri.....	46
Çizelge 7.2.	İyon değişim kapasiteleri.....	48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.3.1. SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi.....	5
Şekil 2.6.1. Klinoptilolit kafes yapısı.....	11
Şekil 2.6.2. Klinoptilolitin birim hücre yapısı.....	12
Şekil 3.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları.....	16
Şekil 3.1.1.1. Kadmiyum yayınımları (katı ve sulu ortam toplam) $\text{kg}/\text{km}^2/\text{yıl}$ (2001)..	18
Şekil 3.1.2.1. Kurşun yayınımları (katı ve sulu ortam toplam) $\text{kg}/\text{km}^2/\text{yıl}$ (2001).....	22
Şekil.6.1.1. Klinoptilolitin X-ışını kırınım desenleri.....	40
Şekil.7.1. Ham Klinoptilolit ve Na-formuna çevrilen klinoptilolitin X-ışını kırınım deseni.....	45
Şekil.7.2. 1.numune için klinoptilolitin yapısından çözeltiliye geçen sodyum iyonlarının miktarı.....	49
Şekil.7.3. 2.numune için klinoptilolitin yapısından çözeltiliye geçen sodyum iyonlarının miktarı.....	49
Şekil.7.4. 3.numune için klinoptilolitin yapısından çözeltiliye geçen sodyum iyonlarının miktarı.....	50

1.GİRİŞ

Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan ağır metaller esas olarak metal kaplama madencilik ve mineral ile yağ inceltme işlemleri ile alıcı ortamlara verilmektedir [1]. Bu atıklar toprak, hava ve su ortamlarında gösterdikleri zehirleyici etki ve canlı organizmasındaki birikme eğilimi ile önemli bir kirletici grubunu oluşturmaktadır. Suda ağır metallerin bulunması asitliğini fark edilecek oranda etkiler. Bunun sonucunda da sudaki pH düşer ve bu da balıklar, bitkiler ve diğer canlılar için elverişsiz şartların oluşumuna neden olur. Örneğin suda bulunan ağır metaller bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilip, canlıların besin zincirlerine geçerek zehirleyici etkiler gösterebilirler [2,3]. Ayrıca aerobik ve anaerobik biyolojik arıtım proseslerinde mikroorganizmalara zarar vererek verim azalmasına neden olabilmektedirler [1].

Şehir ve endüstri tesislerin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (kurşun, kadmiyum, demir, bakır, vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yüzey sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse de kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedirler. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına zehirleyici etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir [4].

Doğada bol miktarda bulunan zeolit minerallerinin adsorpsiyon ve iyon değiştirici özellikleri kullanılarak, alıcı sularda önemli derecede kirliliğe sebep olan ağır metallerin giderilebileceği, son yıllarda yapılan çok sayıda araştırmada ortaya konmuştur.

Doğal zeolitler oksijen eldesi, kâğıtçılık, tarım ve besicilik alanlarında adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kullanımında mineral tipi, kimyası, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, tane boyutu ve bunlara bağlı olarak iyon değişimi ve adsorpsiyon kapasiteleri gibi nitelikler önemlidir.

Klinoptilolit en çok bilinen değil ama en yaygın olan doğal zeolittir. Klinoptilolit, kimyasal elek, gaz adsorplayıcı, yem katkı maddesi, koku kontrol malzemesi ve su filtresi olarak içme ve akvaryum sularında kullanılmaktadır. Klinoptilolit, büyük gözenek hacmi, kimyasal olarak nötral ana yapısı nedeni ile yukarıdaki uygulama alanlarına uymaktadır

Günümüzün önemli çevre sorunlarından biri atık sulardaki ağır metallerin yarattığı kirliliktir. Ağır metallerin giderimi iyon değişimi, ters ozmos, çöktürme ve oksidasyon gibi metotlar kullanılarak sağlanabilir. Bu çalışmada; atık sularda yer alan kurşun, çinko ve kadmiyum ağır metallerinin doğal zeolitlerden olan klinoptilolit kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile uzaklaştırılması olanakları araştırılmıştır.

Çalışmada, kurşun, çinko ve kadmiyum iyonları ile yer değiştirecek katyon olarak sodyum iyonu, iyon değiştirici olarak ise Batı Anadolu (Gördes) klinoptiloliti seçilmiştir. Sabit sıcaklık ve derişimde, sodyum formundaki Klinoptilolitin kurşun, çinko ve kadmiyum iyonları için gerçek iyon değişim kapasitelerini belirlemeye çalışılmıştır.

2. ZEOLİTLER

2.1. Zeolitler ve Genel Özellikleri

Zeolit grubu mineralleri doğal olarak oluşmuş 40'dan fazla türe sahip olup, silikat mineralleri içerisinde en geniş grubu oluştururlar [5]. Zeolitlerin oluşum ortamları üzerine yapılan ilk çalışmalar bunların tuzlu alkali göller, alkali topraklar, derin deniz tortulları, düşük sıcaklıkta açık hidrolojik ve jeotermal sistemlere bağlı olduğunu göstermiştir [9]. Daha sonraları 1930'lu yıllarda kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD), kızıl-ötesi (İR) absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans (NMR), elektron spin rezonans (ESR) gibi ölçüm yöntemlerinin gelişmesi sayesinde deniz ve göl ortamında oluşumları da saptanmış ve daha fazla araştırma konusu haline gelmiştir [7]. Bu araştırmalar sonucunda zeolitlerin yüksek iyon değiştirme kapasitesi, yüzeye soğurma, moleküler elek olma özellikleri, kristal yapısının bozulmadan su alıp-vermeye uygunluğu, düşük yoğunluğu gibi endüstriyel sahaya yararlı özellikleri belirlenmiştir [8].

Belirli bir kristalinitede, saf ve düzgün yapılı sentetik zeolitler ilk defa 1930 yılında sentezlenmiştir. Üretimleri ise 1948 yılında gerçekleştirilmiştir. Bunların doğal zeolitlerle eş değerleri yoktur. Sentetik zeolitlerin 150'den fazla türü vardır [1].

Zeolit türlerinin oluşmasında; kaynak malzemesi, kimyasal bileşim, ortamın pH'sı, sıcaklık, oluşum yaşı, sistemin açık ya da kapalı olması gibi etkenlerin etkili olduğu belirlenmiştir [5].

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

2.2. Zeolitlerin Fiziksel Özellikleri

Zeolitik tüfler düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı, sağlam yapıdırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleriyle yapı taşı olarak

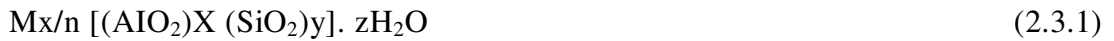
kullanılırlar. Zeolitlerin boşluk boyutları ve kanal bağlantıları gibi kristal yapı geometrileri, önemli fiziksel özelliklerini oluşturur. Genelde renksiz kristal tuzları halindedirler. Ortalama gözenek çapları 2-8 Å⁰ arasındadır. İyonik iletkenliğe sahiptirler.

Zeolitlerin yoğunlukları, yapılarında bulunan katyona göre farklılık göstermektedir ve genellikle 1,9 - 2,3 g/cm³ arasında değişmektedir. Adsorbent olarak kullanılan zeolitlerin yüzey seçiciliği Si/Al oranına dayanmaktadır. Alüminyum ağırlıklı zeolitler tercihen kuvvetli polar molekülleri adsorplamaktadır. Yapıda silisyum içeriğinin artması ise hidrofobik karakterin öne çıkmasına neden olmaktadır. Hidrofilik davranıştan hidrofobik davranışa geçiş de Si/Al oranına dayanmakta olup, bu oran bu geçiş için 20 civarındadır.

2.3. Zeolitlerin Kimyasal Özellikleri

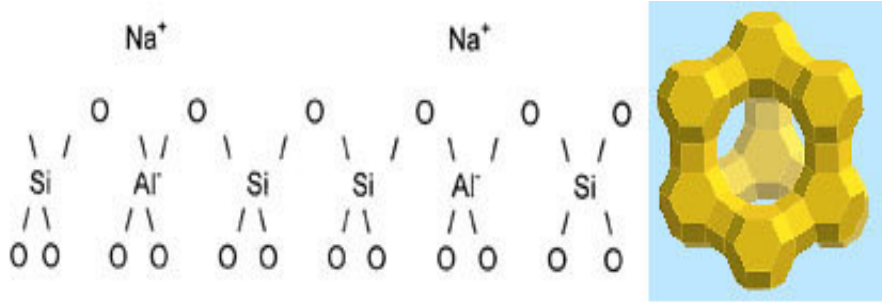
Sulu alüminosilikat mineralleri olan zeolitler, kuvars ve feldispat gibi tektosilikat ailesinin bir üyesidir

Zeolitlerin genel formülleri,



şeklinindedir. M katyon (genellikle Na, K, Li veya Ca, Mg, Ba, Sr), n katyonun değeriği, z zeolit içindeki su molekülü sayısı, x/y ise Al-Si oranıdır ve zeolit türüne göre değişmektedir.

Zeolitler kimyasal yapı olarak piramit şeklinde alüminyum ve silisyum bağ ile ya da tekdüze delikli bir sünger malzemesine benzeyen açık kanalların oluşturduğu bir ağ içerisinde bağlanmış dörtyüzlü moleküllerden oluşur. Bu moleküllerin üç boyutlu kafes sistemi bütün köşelerde güçlü olarak bağlanmış [SiO₄] ve [AlO₄] dörtyüzlülerini içerir (Şekil 2.3.1). Bu dörtyüzlülerin açık boşluk ve kanal sistemleri değişebilir katyonlarla dengelenen negatif yüklere sahiptirler.



Şekil 2.3.1. SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi [17].

Zeolitlerde değişebilir özellikte en yaygın kation; sodyumdur. Bu ve diğer değişebilir kationlar kanallar içerisinde zayıf bağlarla bulduklarından, daha yüksek değerlikli ya da zeolit tarafından seçiciliği daha yüksek iyonlarla yer değiştirebilirler [10]. Bu esnada tutulan kationların özellikleri zeolit yapısındaki kanal açıklığını önemli ölçüde etkiler. Zeolitlerin birçoğunun kanal genişlikleri birkaç Angström boyutundaki moleküllerin geçmesine uygundur. Zeolitlerin kristal yapısında yabancı iyon ya da moleküllerin yer alabileceği boşluk miktarı toplam hacmin % 20-50 kadarı arasında değişmektedir. Bu nedenle zeolitlerin birçoğu ticari adsorbent ve iyon değiştirici olarak kullanılırlar. Bazı doğal zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri Çizelge 2.3.1' de verilmiştir [11].

Çizelge 2.3.1. Doğal zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri [11]

Zeolit türü	Kristal	Kimyasal Bileşimi	Özgül Ağırlık
Analsim	Kübik	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})16\text{H}_2\text{O}$	2,24-2,29
Filipsit	Ortorombik	$(\text{NaK})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64})20\text{H}_2\text{O}$	2,15-2,20
Klinoptiloit	Monoklinal	$(\text{Na}_3.\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$	2,16
Stilbit	Monoklinal	$\text{Ca}_5(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72})28\text{H}_2\text{O}$	2,10-2,20
Erionit	Hekzagonal	$(\text{Na,Ca,K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})27\text{H}_2\text{O}$	2,02-2,08

Çizelge 2.3.1. (Devam) Doğal zeolitlerin kristal yapıları ve özellikleri [11]

Fojasit	Kübik	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384})24\text{H}_2\text{O}$	-
Mordenit	Ortorombik	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})24\text{H}_2\text{O}$	2,12-2,15
Natrolit	Ortorombik	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80})16\text{H}_2\text{O}$	2,20-2,26

Zeolitlerin dörtyüzlü kafes sistemleri kararlı bir yapı gösterirler. Bu kararlılık zeolitlere sulu koşullar altındaki minerallerden farklı özellik kazandırır. Sulu alüminyum silikatlar olan zeolitler sıvı faz ile temasta iken, doğal olarak değişebilir sodyum gibi katyonlar sulu çözelti oluştururlar. Bu, hidrasyon olayı olup, yapının dörtyüzlü yapısında herhangi bir fiziksel değişim olmaksızın gerçekleşir [10].

Sıvı faz ile temas eden zeolitte gözeneklere su molekülleri ve diğer iyonların girişini sağlayan geçitler moleküler büyüklükte olup kristal yapıya bağlı olarak tekdüzedir. Bundan dolayı, bu geçitlerden geçebilecek kadar küçük moleküller adsorplanır ya da yapıdaki bağlı iyonlarla yer değiştirebilir. Daha büyük moleküller dışarıda kalırlar. Zeolitler, molekülleri eleyebilme özelliklerinden dolayı moleküler elek olarak da bilinirler [12]. Zeolitlerde adsorplama olayı; bir yüzeye tutunma olarak değil, bir boşluğu doldurma şeklinde düşünülebilir. Çünkü zeolit kristalinin dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapı içerisindeki gözenekleri dolduran molekül miktarının yaklaşık % 1'i kadardır. Zeolitlerde adsorpsiyon ve iyon değişiminde önemli yapısal özelliklerden birisi olan gözenek boyutu zeolit türlerine göre farklı değerlerde olmaktadır. Diğer taraftan, zeolitlerin gözenek çapları dışarıdan yapıya bazı katyonların kazandırılması ile değişebilir. Bu değiştirilebilir olanakları, zeolitlerin önemli özelliklerinden biridir [13]. Örneğin seyreltik derişimlerde asitler ile zeolitlerin yıkanması malzemedeki kalsit gibi bazı kirliliklerin uzaklaştırılmasını sağlar. Böylece zeolitin yapısındaki değişebilir iyonlar ile sıvı fazdan giderilecek iyonların teması artırılmış olur. Ayrıca zeolitlere Na^+ ve NH_4 iyonları ile homojenik olarak ve sıvı fazdaki iyonlarla daha kolay değişebilir iyonlar kazandırarak değişim kapasitelerinin artırılması söz konusu olabilmektedir [14].

2.4. Doğal Zeolitlerin Kullanım Özellikleri

2.4.1. İyon Değişirme Özellikleri

Zeolit grubu mineraller bilinen en iyi doğal iyon değiştiricilerden biridir [15]. Zeolitlerde dörtyüzlülere oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan sodyum, kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi katyonlar; değişebilir katyonlar olarak adlandırılırlar. Bu değişebilir katyonlar herhangi bir iyonun derişik bir çözeltisiyle temas ettirildiklerinde yapıdan uzaklaştırılabilir ya da değiştirilebilirler Bu nedenle, zeolitler etkili doğal iyon değiştirici olarak bilinirler [16].

Zeolitlerin, yapısında Van Der Waals kuvvetleriyle zayıf bağlı bulunan hareketli katyonlar temas halinde oldukları çözeltideki iyonlarla kolayca yer değiştirebilirler [18]. Bu değişimin verimliliği, yani değişim kapasitesi; katyonunun türü, sıcaklık ve katyon derişimi gibi faktörlere bağlıdır [16].

Bir zeolit mineralinin katyon değişirme kapasitesinin, zeolit türlerine bağlı olarak farklı değerlerde bulunan zeolitın Si/Al oranının azalmasıyla ve boşluk çapının artmasıyla artacağı belirtilebilir [19].

Zeolitlerde iyon değişimi dengesinde zeolit fazındaki değişimin tamamen gerçekleştiği ve değişebilir katyonların kafes yapısındaki tüm negatif yükü dengelediği kabul edilir [5].

İyon değişimini ifade etmek için kullanılan önemli bir gösterge iyon değişim kapasitesidir. İyon değişim kapasitesi; gerçekte zeolitteki bütün katyonların teorik olarak eşit miktarda değişimi anlamına gelir. Ancak zeolitler polikatyonik formlarında ve katyonik bölgelerinin homojenizasyonunda farklılık gösterirler. Örneğin bir zeolitın pratikte monokatyonik formunu tam olarak elde etmek mümkün değildir. Bu yüzden iyon değişim kapasitesi yalnızca belirli koşullarda gerçekleşen bir değişimin derecesini ifade eder. Zeolitlerde iyon değişim kapasitesi milieşdeğergram/gram birimi ile verilir. Bu değer zeolitlerde 3-4 milieşdeğergram/gram'a kadar varabilmektedir [5]. Bazı zeolitlerin iyon değişim

kapasiteleri Çizelge 2.4.1.1'de verilmiştir [22]. Buradan da görüleceği gibi natrolit en yüksek, mordenit en düşük iyon değişim kapasitesi değerlerine sahiptir Diğer taraftan zeolit minerallerinin bilinen seçiciliğine bağlı olarak değiştiricinin orijinal ve rejenere formuna göre farklı kapasiteler sözkonusu olabilir. Herhangi bir zeolit minerali için iyon değişim kapasitesini değişen formuna göre ifade etmek gerekir [5]. Zeolitler katyon değiştirme özelliklerine ilave olarak su alıp-verme özelliklerine de sahiptirler [23].

Çizelge 2.4.1.1. Bazı zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri [22]

Zeolit	İyon Değişim Kapasitesi
Analsim	450
Şabazit	400
Höylandit	330
Stilbit	320
Foyasit	390
Mordenit	230
Natrolit	530

2.4.2. Adsorpsiyon özellikleri

Zeolitler küçük boşluklu eleklere benzer. Bu özellikleri ile sıvı ve gazların adsorplanmasında kullanılabilirler. Ancak zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından temas ettirilen karışım içinde sadece bu pencere boşluklarından geçebilecek büyüklükteki moleküllerin adsorplanması söz konusu olabilir [13,5]. Özellikle polar moleküllerin adsorplanması daha verimli olmaktadır. Bunun nedeni; zeolit kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapıda elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu bir elektriksel alanın mevcut olmasıdır. Bunun sonucu polar moleküller polar olmayanlara oranla daha iyi adsorplanırlar. Zeolitlerde adsorpsiyon işlemi denetleyen mikro gözeneklerin alanı birkaç yüz mg mertebesinde olup bu zeolitler kuru ağırlıklarının %30'una kadar gaz ve sıvı moleküllerini adsorplayabilirler. Diğer

tarafından klinoptilolit ve mordenit gibi aside dayanıklı zeolitler bazı asidik gazların adsorpsiyon ile kurutulması ve anılmasında kullanılabilirler. Klinoptilolit ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına göre sıcaklık artışına paralel olarak adsorpsiyon kapasitelerinin de arttığı belirlenmiştir [5].

2.4.3. Katalizör özellikleri

Zeolitler 1960'lı yıllardan beri dünyanın birçok ülkesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin Rusya, Amerika ve Kanada'da zeolit katalizleri yağ rafinerilerinde ayırma ve izomerizasyonda kullanılmaktadır. Zeolitlerin kataliz olarak kullanılabilmesi onların moleküler elek olma ve yüksek asidik özellikleri ile ilişkilidir. Diğer bir deyişle zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler. Zeolit mineralleri alkanların parçalanması ve izomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların alkinlenmesi gibi karbonyum iyonunun olduğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Katalitik etkinlik gösteren merkezler çoğunlukla yapıdaki katyonların bulunduğu yerler olarak gösterilebilir [5].

2.5. Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanda kullanılabilir olduğu 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen, o yıllarda doğada çok az miktarlarda bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve göl sel tüflerinin de zeolit içerdiklerinin saptanmasından sonra doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin, iyon değiştirme, adsorpsiyon, moleküler elek olma özelliği ve birim hacim ağırlığının düşük olması gibi nedenlerden dolayı kullanım alanları çok yaygınlaşmıştır [7].

Zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır.

- Atık su arıtımı
- İçme suyu arıtımı
- Radyoaktif atıkların arıtımı

- Sucul ortamlardaki yağ ve petrol sızıntılarının arıtımı
- Baca gazlarının arıtımı
- Oksijen üretimi
- Gazların ve sıvıların kurutulması
- Tarım ve hayvancılık
- İnşaat sektörü
- Medikal uygulamalar
- Kağıt ve kauçuk endüstrisi
- Deterjan sektörü

2.6. Klinoptilolit

Klinoptilolit, hüländit sınıfı minerallerin silika yönünden zengin bir üyesi olup dünyada en bol bulunan doğal zeolitler arasındadır. Doğal klinoptilolit ve hüländit aynı kristal yapıya sahip fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir. Hem Si/Al oranları, hem de katyon içerikleri birçok zeolitin özelliklerini belirlemektedir. Klinoptilolit silika bakımından hüländite göre daha zengindir ve sıcaklığa daha fazla dayanıklıdır. Bu tip zeolitlerin Si/Al oranları hüländit için yaklaşık 2.7'nin altında, klinoptilolit için 5.3 ün üzerindedir. Kalsiyum, potasyum ve sodyum katyonları ana katyonlardır. Hüländit'de düşük Si/Al oranı, klinoptilolitde ise yüksek Si/Al oranı söz konusudur.

Zeolitlerde Si/Al ve çeşitli katyon miktarlarına göre, özellikle Hüländit-Klinoptilolit ayırımı için belirli aralıklara sahip değerler vermişlerdir. Si/Al oranı Klinoptilolitlerde (6.25-5.25) arasında, Hüländit'de ise bu aralık (2.75-3.75) olup, ikisi arasındaki aralık Hüländit-2 mineralini tanımlar. Bazı çalışmacılar ise bu ayırımı $Si/(Al+Fe^{+3})$ olarak kullanmışlar ve bunun için Klinoptilolitte (4.0-5.1), Hüländitde (2.9-4.0) değişim aralığını vermişlerdir [6].

Klinoptilolit'in birim hücre yapısı monoklinikdir ve genellikle 72 oksijen atomu temel alınarak karakterize edilir (Bkz.Şekil 2.6.1).

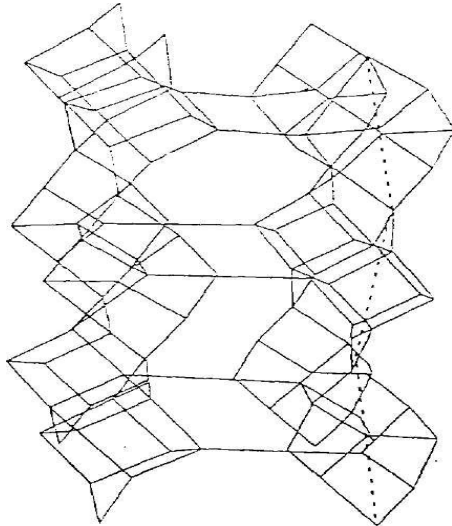
Yapısal formülü ise,

$(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ biçimindedir.

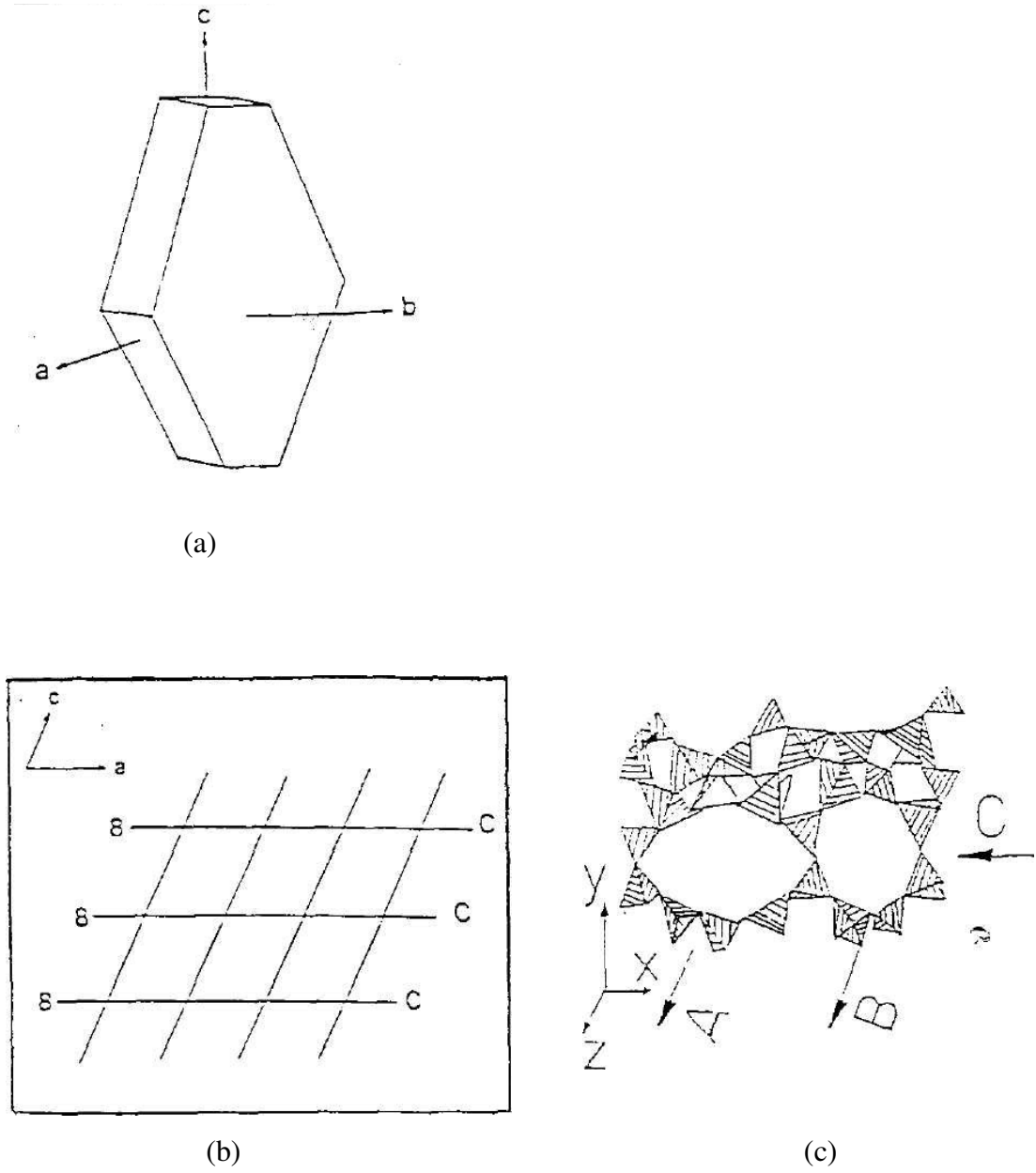
Yapı içinde A,B,C olmak üzere toplam üç kanal vardır. Bu kanallardan ilk ikisi z eksenine paraleldir (Şekil 2.6.2) ve çapları 0.40 x 0.55 nm olan 8 tetrahedral ile çevrilmiş bir halka halindedir. Dünyada en çok kullanılan doğal zeolit türü klinoptilolittir [45].

Çizelge 2.6.1.Klinoptilolitin yapısı [2]

Kimyasal Formül	$(\text{Na,K})_6 (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Simetri	Monoklinik
Birim Hücre Sabitleri	a=7,41 Å ⁰ b=17,89 Å ⁰ c=15,85 Å ⁰ β=91°29'
Birim Hücre Hacmi	2100 Å ³
Çatı Yoğunluğu	1,71 g/cm ³
Yoğunluk	2.16 g/cm ³



Şekil 2.6.1. Klinoptilolit kafes yapısı



Şekil 2.6.2. Klinoptilolitin birim hücre yapısı

- a. Tek kristal için koordinat sistemi
- b. Kanal eksenleri
- c. Kafes yapısı

2.7. Türkiye' de Zeolit Oluşumları ve Rezervler

Türkiye zeolit oluşumları, Üst Kretase, Eosen ve Miyosen yaşlı volkanik ve volkano sedimanter kayalarda bulunmaktadır [24]. Türkiye'nin birçok yerinde

gözlenen bu tür zeolit oluşumları klinoptilolit ve/veya analsim ile temsil edilmektedir. Türkiye' de en önemli zeolit oluşumları ise Batı Anadolu' da borat içeren Neojen gölssel basenlerinde ve çevresinde gelişmiştir [25].

Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit oluşumları bulunmuştur. Balıkesir Bigadiç bölgesinde ise Türkiye'nin en önemli zeolit oluşumları tespit edilmiş olup, kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezervin olduğu tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde ayrıntılı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervinde 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir. Türkiye' de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri Çizelge 2.7'de verilmiştir [24,25].

Çizelge 2.7. Türkiye' de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri [24,25]

Zeolit Yatakları	Zeolit Minerali
-Bahçelik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
-Polatlı, Mülk, Oğlakçı. Ayaş	Analsim
-Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı	Analsim
-Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	Analsim
-Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit, analsim
-Emet, Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit, analsim
-Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit. Analsim
-Gediz-Hisarcık	Klinoptilolit. Analsim
-Manisa-Gördes	Klinoptilolit
-Izmir-Urla	Klinoptilolit
-Kapadokya Bölgesi (Tuzköy-Kayseri)	Klinoptilolit, şabazit, eriyonit
-Eskişehir-Kırka	Klinoptilolit, analsim, filipsit
-Sivas-Yavu	Klinoptilolit.mordenit, analsim
-Amasya-Doğantepe	Klinoptilolit, mordenit

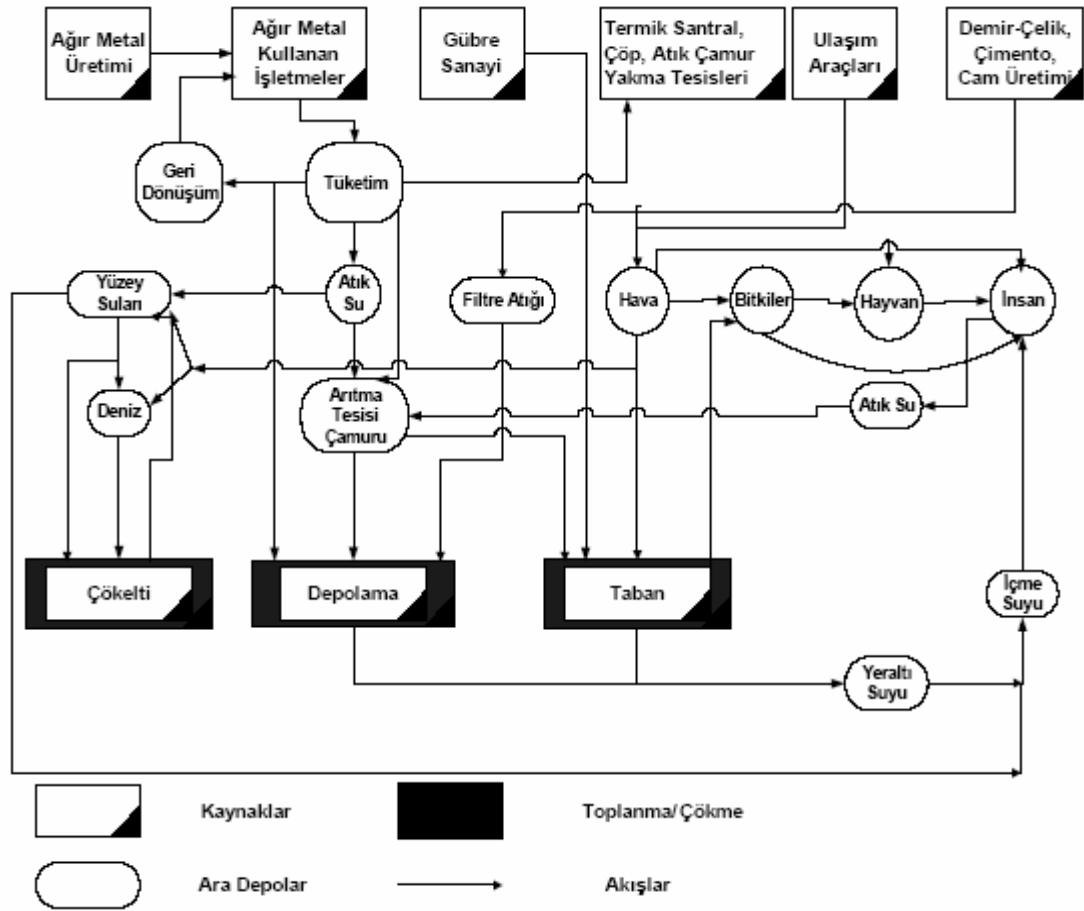
3. AĞIR METALLERİN ÖZELLİKLERİ VE ETKİLERİ

Ekosistemin bir bölümünü oluşturan su ortamı, kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olarak kullanıldığında, ekosistem içinde hava ve toprağa oranla en yoğun kirlenmeye uğrayan kısımdır. Doğal dengeyi bozan kirlenici unsurlar şu şekilde gruplandırılabilir: Organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisidler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisidler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır [26].

Ağır metaller, elementler tablosunda, bakırla cıva arasında yer alan, özgül ağırlıkları da 4.0 g/cm^3 'den büyük olan elementlere deniyor. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60'dan fazla metal dahildir. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapis olarak bulunurlar. Her ne kadar metallerin yoğunluk değeri üzerinden hareketle ekolojik sistem üzerindeki etkileri tanımlanmaya/gruplandırılmaya çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu $3,65 \text{ g/cm}^3$ olan baryumun veya $4,51 \text{ g/cm}^3$ olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum ($8,65 \text{ g/cm}^3$), kurşun ($11,34 \text{ g/cm}^3$) veya lantanit grubu metallere ($5,25-9,84 \text{ g/cm}^3$) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki (grup ve gruptaki sıra) yerinin, kimyasal özellikleri de elementin ait olduğu grubun fonksiyonudur. Metallerin ekolojik sistem üzerine etkilerinden bahsederken aslında metalin ait olduğu grubun ele alınması ve bu özelliğin vurgulanması biyolojik etki açısından çok daha anlamlıdır [27].

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve dolayısı ile bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak

Ağır metallerin doğaya yayınımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerden farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir. Şekil 3.1.' de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımları şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1. Şematik olarak ağır metallerin doğaya yayınımları [27]

Atık suda bulunan ağır metallerin önemli bir miktarı arıtma çamurlarında bulunurlar. Çözünmüş kısımlar ise yüzeysel suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan ağır metaller tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller kimyasal veya biyolojik olarak bünyeden atılamazlar ve akümle olurlar. Buna rağmen canlı organizmalarda her ne kadar taban, hava veya sularda rastlanılan konsantrasyonlardan çok daha yüksek oranda ağır metal konsantrasyon değerlerine ulaşılsa dahi, çok nadir olarak hayvan ve insanlarda sağlık riski doğuracak ağır metal akümülyasyon sınırına ulaşılır [28].

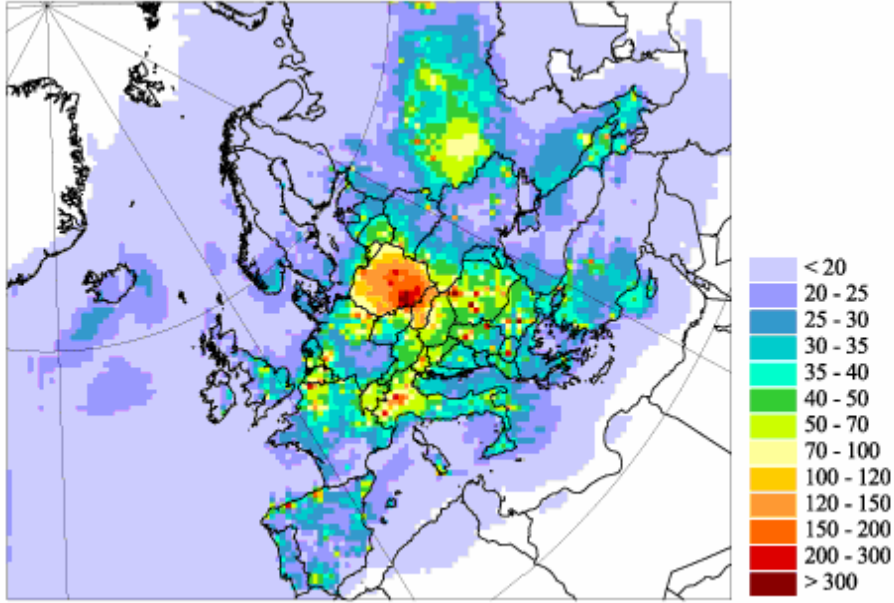
3.1. Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metaller biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur.

3.1.1. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, çinko üretimine eşlik eden metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere ve suya doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle denizel koşullara dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum empürüte olarak fosfatlı gübrelere, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar [27].

Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25000–30000 tondur ve bunun 4000–13000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Şekil 3.1.1.1’de Avrupa üzerinde kadmiyum yayılımını görülmektedir. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübrelere ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır [29].



Şekil 3.1.1.1. Kadmiyum yayınımları (katı ve sulu ortam toplam) kg/km²/yıl (2001) [27]

Kadmiyum ve çinko yerkürede bir arada ve benzer yapılarda bulunurlar. Bu iki metal insan vücudunda da benzer strüktürel ve fonksiyonel özellikler göstermektedirler. Kadmiyum, önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmektedir ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Çinko ve kadmiyumun vücut içindeki oranları kadmiyum zehirlenmesi çinko yetersizliğiyle arttığından çok önemlidir. Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte ve dolayısıyla çinko eksikliği ve kadmiyum zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir.

Kadmiyum diğer ağır metallerle içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd²⁺ halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümüle olma özelliğine sahiptir.

Kadmiyum özellikle deniz ve alkali ortam korozyonuna karşı mukavemeti

nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamasında kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplamaları elektrik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayisinde çok yaygındır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı nikel - kadmiyum, gümüş – kadmiyum ve civa – kadmiyum pilleridir. Normal nikel - kadmiyum pilleri günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlarda, büyük kapasiteli olanları ise uçak ve gemilerde geniş bir tüketim alanı bulmuştur. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı diğer bir alanda boya endüstrisidir. Kadmiyum bunlardan başka stabilizör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayinde, televizyon tüpleri ve florasan lamba imalinde, nükleer reaktör kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanım alanı bulmuştur [29].

Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından hazırlanan, “Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği” ile su ve çevresinde tehlikeli maddelerden kaynaklanan kirliliğin tespiti, önlenmesi ve kademeli olarak azaltılması amaçlanmaktadır [30].

Bu yönetmelik; yüzeysel sularda, haliç sularında, bölgesel sularda kirliliğe neden olan tehlikeli maddelerin belirlenmesi, kirlilik azaltma programlarının oluşturulması, kirliliğin önlenmesi ve izlenmesi, suya deşarj edilen tehlikeli maddelerin envanterinin yapılması, deşarj standartları ve kalite kriterlerinin belirlenmesi ile ilgili teknik ve idari esasları kapsamaktadır [30].

Kadmiyum, “Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği” Ek-1 Listesi (a) bendinde çok tehlikeli maddeler kapsamında yer almaktadır.

Çizelge 3.1.1.1 Çok tehlikeli maddeler listesi (Kadmiyum) [30]

2)	Kadmiyum (Cd),	(CAS 7440-43-9)
----	----------------	-----------------

CAS: Kimyasal Kayıt Numarası

“Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği” Ek-1 Listesi (b) bendinde her bir tehlikeli madde için özel hükümler

yer almaktadır.

Kadmiyum için özel hükümler;

Çizelge 3.1.1.2. Kadmiyuma ilişkin sektörel bazda deşarj limitleri ve kalite kriterleri [30]

Tehlikeli Madde Adı	Sektörler	Deşarj Limitleri		Kalite Kriterleri -İç yüzeysel sular -Haliç suları -Haliç suları dışındaki iç kıyı suları -Bölgesel sular
		(Aylık Limit)	(Ortalama Değerler)	
KADMIYUM	1-Çinko madenciliği, çinkonun rafine edilmesi, kadmiyum metali ve demirsiz metal endüstrisi	0.2 mg/L		-İç yüzey suları 5µg/L -Haliç suları: 5µg/l -Bölgesel sular 2,5µg/L
	2-Kadmiyum bileşiklerinin imalatı	0.2 mg/L	5 g/kg	-Haliç suları dışındaki iç kıyı suları 2,5µg/L
	3-Boya Maddesi Üretimi	0.2 mg/L	5 g/kg	
	4- Stabilizatör İmali	0.2 mg/L	5 g/kg	
	5-Birincil ve İkincil akümülatör İmali	0.2 mg/L	5 g/kg	
	6-Elektrolitik Kaplama	0.2 mg/L	5 g/kg	
	7-Fosforik Asit ve/veya Fosfatlı Kayadan Gübre İmali	--		

“Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği” nde kadmiyum deşarj limitleri ile ilgili olarak;

a) Yukarıda çizelgenin 2 inci sütununda kadmiyum deşarjı olabilecek sektörler verilmiş olup, 3. sütunda bu sektörlerle ilişkin deşarj limitleri ortaya konmuştur. Deşarj limitleri, bu sektörlerin atıksularında deşarjına izin verilebilecek maksimum

kadmiyum konsantrasyonlarını ve ürün bazında bir değerlendirmeyi içermektedir. Bu sektörlerin atıksuyunda ve/veya ürün bazında yapılan değerlendirmelerin burada yer alan sınır değerleri aşmaması gerekmektedir. Atık sulardaki kadmiyum konsantrasyonu suyun miktarına dayalı olduğu ve bu miktar değişik işlemler ve tesislerde farklılık gösterebileceğinden; yukarıdaki tabloda uğraşılan kadmiyum miktarları ile bağlantılı kadmiyum deşarj miktarı olarak ifade edilen limit değerlere bütün hallerde uyulur.

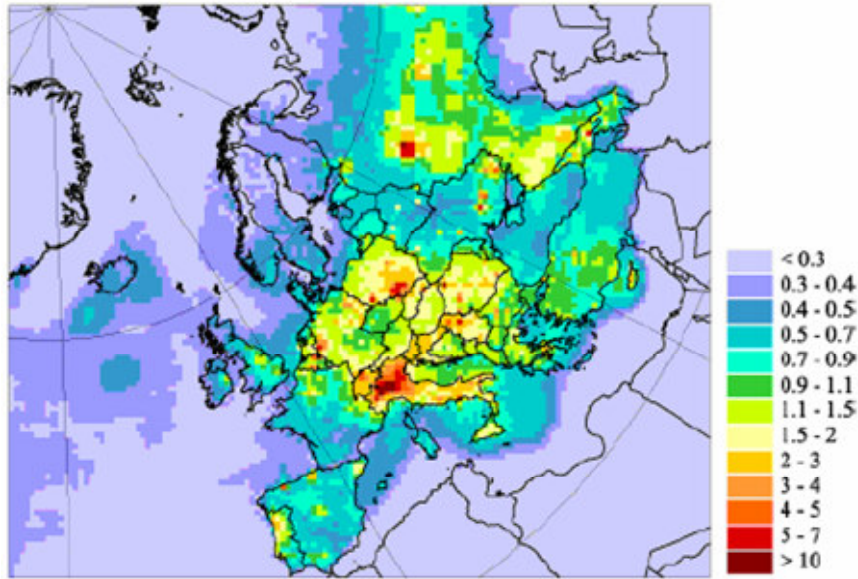
- b) Günlük ortalama limit değerleri çizelgede verilen aylık ortalama limit değerlerinin 2 katına karşılık gelmektedir.
- c) Deşarjların çizelgede verilen limit değerlere uygun olarak yapılıp yapılmadığını kontrol etmek için bir izleme prosedürü oluşturulacaktır.
- d) Bu prosedür, örneklerin alınması ve analizi ve deşarj edilen atıksu debisinin ve işlenen kadmiyumun miktarının ölçümünü içermelidir.
- e) İşlenen kadmiyum miktarı belirlenemezse, izleme prosedürü izne esas teşkil eden üretim kapasitesinde kullanılacak kadmiyum miktarına dayandırılmalıdır.
- f) Deşarjın kontrolü için; 24 saatlik bir deşarjı temsil edecek şekilde kompozit numune alınmalıdır. Bir ay içinde deşarj edilen kadmiyum miktarı günlük olarak deşarj edilen kadmiyum miktarına dayalı olarak hesaplanmalıdır.
- g) Yılda 10 kg'dan daha az kadmiyum deşarj eden endüstriyel tesisler için daha basit bir izleme prosedürü oluşturulacaktır. Endüstriyel elektrolitik kaplama tesisleri için eğer elektro kaplama tanklarının toplam büyüklüğü 1,3 m³ ten daha küçükse, basitleştirilmiş bir izleme prosedürü oluşturulmalıdır [30].

3.1.2. Kurşun (Pb)

Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak önemli oranda yayılan kurşun, günümüzden 4000-5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir [29].

Kurşun, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararlı veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak

yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikleri (Kurşuntetraetil $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine ilave edilmeye başlanmıştır ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme yayınımlında önemli rol oynar (227 250 ton/yıl ABD). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayınımlı azalmakla beraber kurşunsuz benzin bileşiminde bulunan kurşun bir çok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin yayınımlı devam etmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı Kuzey Amerika'dadır ve yıllık tüketim 1 300 000 ton seviyelerine ulaşır ve bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600 000 ton seviyelerine ulaşır. Şekil 3'te Avrupa üzerinde kurşun emisyonu dağılımı verilmiştir. Kurşun dağılımı incelendiğinde sanayileşme ve araba kullanımı ile kurşun yayınımlı arasındaki ilişki açıkça görülmektedir.



Şekil 3.1.2.1. Kurşun yayınımlı (katı ve sulu ortam toplam) $\text{kg/km}^2/\text{yıl}$ (2001) [28]

Kurşun 20. yy.'da yüksek oranlarda paslanmaya karşı oksit boya hammaddesi olarak kullanılmıştır. Kurşun oksidin hafif tatlımsı bir tadının olması çocukların bu boya maddelerinin döküntülerini yemelerine ve dolayısıyla özellikle kurşuna karşı hassasiyetleri daha fazla olan küçük çocuklarda ciddi problemlere sebep olmuştur. Almanya ve diğer gelişmiş ülkelerde 1971' de boya maddelerindeki

kurşun kullanımını ve 1979'da ise yemek saklama kutularındaki kurşun kullanımını sınırlayıcı yasalar çıkarılmıştır [29].

Kurşun'un en önemli tüketim alanı akü imalatıdır. Yeraltı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu diğer önemli tüketim alanı olarak göze çarpar. Korozyonu önleyen kurşun oksit boyalar çelik konstrüksiyonlarda kullanılır. Kurşun tetraetil ve tetrametil benzin içinde oktan ayarlayıcı olarak kullanılan kurşun bileşikleridir. Kurşun radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle bu ışıklardan korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde de önemli miktarlarda kullanılmaktadır [29]. Kurşunun diğer önemli kullanım alanları ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşım kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları vb. alanlardır.

Kurşun akü üretimi atıksularında bulunur. Atıksulardan genellikle çöktürme ile uzaklaştırılır. Kurşun, karbonat ($PbCO_3$) veya hidroksit ($Pb(OH)_2$) formunda çöktürülür. Kurşun pH=9-9,5'da soda ile karbonatı şeklinde çöktürülür. Bu yöntemle arıtılmış sudaki bakiye kurşun 0,01-0,03 mg/l aralığındadır. pH=11,5'da kireçle çöktürme sonucu bakiye kurşun miktarı 0,019-0,2 mg/l'dir. Bunların dışında sodyum sülfür ile pH=7,5-8,5 da kurşun sülfür formunda çöktürülebilir [27].

3.1.3. Çinko (Zn)

Çinko demir konstrüksiyon malzemelerinkine kıyasla daha elektronegatif olduğundan çinko kaplamalar çelik yapılar için çok iyi korozyondan korunma sağlarlar ve bu özellik en önemli kullanım alanını oluşturur. Diğer taraftan düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan kompleks bileşenlerin basınçlı kalıp dökümünde ve pirinçte alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [31]. Çinko beyazı veya Çin beyazı olarak bilinen çinko oksit (ZnO), boya pigmenti olarak kullanılır.

Çinko metali ve birçok bileşiği diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Çinko tuzlarının toksikliği çinkodan daha fazla,

yapısında bulunduğu bileşiğin anyonik kısmının toksikliğine bağlıdır. Örneğin; çinko kromatın ($ZnCrO_4$) yüksek zehirleyici ve kanserojen özelliği Zn^{2+} yüzünden değil anyonik CrO_4^{2-} bileşeni sebebiyledir [27].

Çinko en çok galvanizlemede kullanılmaktadır. İnşaat sektöründeki galvanizli saclar ve konstrüksiyon malzemeleri ile elektrik ve diğer havai hat direkleri galvanizlemenin en çok kullanıldığı alanlardır. Pirinç alaşımı ile bilhassa otomotiv sanayinde döküm kalıpları yapımında kullanılan çinko alaşımları çinko'nun kullanıldığı diğer önemli alanlardır. Çinko oksit yağlı boya ve lastik üretiminde kullanılmaktadır. Çinko, çelik işleri, rayon ipliği ve elyaf üretimi, öğütülmüş odun hamuru üretimi, katodik işlem yapan sistemlerde soğutma suyunun sirkülasyonu sularında bulunur. Kaplama ve metal işleme endüstrileri atıksularında da çinko bulunur. Çinko, kireç veya kostik kullanılarak hidroksiti şeklinde çöktürülür. Kireçle çöktürmenin bir mahzuru atıksuda sülfat bulunması durumunda kalsiyum sülfatın da birlikte çökmesidir. pH=11 de arıtılmış su çıkışında 0,1 mg/l nin altında çinko seviyelerine ulaşılabilir [32].

Çizelge 3.1.3.1. Ağır Metal Gideriminde Arıtılmış Su Çıkışındaki Metal Düzeyleri (mg/l) [33]

Metal	Ulaşılacak çıkış suyu konsantrasyonu	Teknoloji
Arsenik	0.05 0.06 0.005	Sülfür çöktürme ve filtreleme Karbon adsorpsiyonu Fe(OH) ₃ ile birlikte çöktürme
Baryum	0.5	Sülfat çöktürme
Kadmiyum	0.05 0.05 0.008	pH=10-11'de hidroksit çöktürme Fe(OH) ₃ ile birlikte çöktürme Sülfür çöktürme
Bakır	0.02-0.07 0.01-0.02	Hidroksit çöktürme Sülfür çöktürme
Cıva	0.01-0.02 0.001-0.01 0.0005-0.005 0.001-0.005	Sülfür çöktürme Alumla birlikte çöktürme Fe(OH) ₃ ile birlikte çöktürme İyon değişimi
Nikel	0.12	pH=10'da hidroksit çöktürme
Selenyum	0.05	Sülfür çöktürme
Çinko	0.1	pH=11'de hidroksit çöktürme

Kurşun ve çinko “ Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği” Ek-2 Listesinde daha az tehlikeli maddeler kapsamında yer almaktadır.

Çizelge 3.1.3.2. Daha az tehlikeli maddeler [30]

Grup İsimleri	Tehlikeli Madde İsimleri	Maksimum İzin Verilebilen Deşarj Limitleri			Kalite Kriterleri	
		Kanalizasyona Deşarj Değerleri (1)	İç yüzey Sulara (2)	Kıyı ve Haliç Sularına (3)	Deniz, Kıyı ve Haliç Sularına (4)	İç Yüzey Sulara (5)
Metalik Bileşikler	-Kurşun ve Bileşikleri -Çinko				0.1 mg/L 0.003 mg/L	

“Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği” hükümlerine göre;

(1) Yönetmeliğin EK-2 de yer alan parametrelerden 31/12/2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi Gazete de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablo-25 (Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerinde Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları) inde yer alanlar için Tablo 25 de verilen standart değerler geçerli olup; tabloda yer almayan parametrelerin değerleri envanter çalışması ile belirlenecektir.

(2) Yönetmeliğin EK-2 de yer alan parametrelerden SKKY de yer alan Tablo 5-21 de yer alanlar için; Tablo 5-21 de verilen deşarj standartları geçerli olup; diğerleri envanter çalışması ile belirlenecektir.

(3) Karşılığı olmayan değerler bilinmemekte olup; envanter çalışmaları sonrasında belirlenecektir.

(4) Karşılığı olmayan değerler envanter çalışmaları sonrasında belirlenecektir.

(5) Yönetmeliğin EK-2 de yer alan parametrelerden 31/12/2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablo-1 Kıta içi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterlerinde yer alanlar için Tablo-

1 de verilen standart değerler ile Su Ürünleri Yönetmeliğindeki değerlerden en kısıtlayıcı olan geçerli olup; tabloda yer almayan parametrelerin değerleri envanter çalışması ile belirlenecektir [30].

3.2.Yasal Düzenlemeler ve Değarj Standartları

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama tesislerinden kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri alanlardan yağışların yüzey veya yüzeyaltı akışa dönüşmesi sonucunda gelen sular atık su, arıtılmış olsun olmasın, atıksuların doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama (sulamadan dönen drenaj sularının kıyıdan veya uygun mühendislik yapıları kullanılarak toprağa sızdırılması hariç) veya sistemli bir şekilde yeraltına boşaltılması değarj olarak tanımlanmaktadır [34].

“Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği” ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynakları potansiyelinin korunması ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemektedir.

Bu yönetmelik su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atıksuların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atıksu altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsamaktadır [34].

Çizelge 3.2.1. Su kirliliği kontrolü yönetmeliği tablolarına göre sektörlerin deşarj standartları [34].

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablolarına göre Sektörlerin Deşarj Standartları	Numune Özelliği	Kurşun (Pb)	Kadmiyum (Cd)	Çinko (Zn)
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Tablo 7.1: Sektör: Maden Sanayii (Kadmiyum Metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciliği, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür ve Benzeri Cevherlerin Hazırlanması)	Kompozit numune 2 saatlik	0.5"	-	3"
	Kompozit numune 24 saatlik	-	0,2	-
Tablo 7.4: Sektör: Maden Sanayii (Seramik ve Toprakta Çanak-Çömlek Yapımı ve Benzerleri)	Kompozit numune 2 saatlik	1	0.1	3
	Kompozit numune 24 saatlik	-	-	-
Tablo 8: Cam Sanayii Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	Anlık numune	-		
	Kompozit numune 2 saatlik	1.0		
Tablo 11. 03: Sektör: Petrol Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	Kompozit numune 2 saatlik	1	0.15	1
	Kompozit numune 24 saatlik	0.5	0.10	0.5
Tablo 14.5: Sektör: Kimya Sanayi (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi ve Benzerleri)	Kompozit numune 2 saatlik	2	-	4
	Kompozit numune 24 saatlik	1	0.2	3
Tablo 14. 12: Sektör: Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	Kompozit numune 2 saatlik	1	0.15	1
	Kompozit numune 24 saatlik	0.5	0.10	0.5
Tablo 15.2: Sektör: Metal Sanayii (Metal Hazırlama ve İşleme)	Kompozit numune 2 saatlik	2	0.5	5
	Kompozit numune 24 saatlik	1	0.1	3
Tablo 15.3: Sektör: Metal Sanayii (Galvanizleme)	Kompozit numune 2 saatlik	1	0.5	5
	Kompozit numune 24 saatlik	-	-	-
Tablo 15.5: Sektör: Metal Sanayii (Elektrolitik Kaplama, Elektroliz Usulüyle Kaplama)	Kompozit numune 2 saatlik		-	3
	Kompozit numune 24 saatlik		0.2	-
Tablo 15.9: Sektör: Metal Sanayii (İletken Plaka İmalatı)	Kompozit numune 2 saatlik	1		
	Kompozit numune 24 saatlik	-		
Tablo 15.10: Sektör: Metal Sanayii (Akü İmalatı , Stabilizatör İmali, Birincil ve İkincil Akümülatör, Batarya ve Pil İmalatı ve Benzeri.)	Kompozit numune 2 saatlik	2	-	5
	Kompozit numune 24 saatlik	-	0.2	-
Tablo 15.11: Sektör: Metal Sanayii (Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri)	Kompozit numune 2 saatlik	1	0.2	2
	Kompozit numune 24 saatlik	-	-	-
Tablo 15.12: Sektör: Metal Sanayii (Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri)	Kompozit numune 2 saatlik	1	0.1	3
	Kompozit numune 24 saatlik	-	-	-
Tablo 15.13: Sektör: Metal Sanayii (Metal Cilama ve Vernikleme Tesisleri)	Kompozit numune 2 saatlik			3
	Kompozit numune 24 saatlik			-
Tablo 15.14: Sektör: Metal Sanayii (Laklama/Boyama)	Kompozit numune 2 saatlik	1	0.5	3
	Kompozit numune 24 saatlik	-	-	-

Çizelge 3.2.1. (Devam) Su kirliliği kontrolü yönetmeliği tablolarına göre sektörlerin deşarj standartları [34].

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablolarına göre Sektörlerin Deşarj Standartları	Numune Özelliği	Kurşun (Pb)	Kadmiyum (Cd)	Çinko (Zn)
Tablo 15.15: Sektör: Metal Sanayii (Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi)	Kompozit numune 2 saatlik	2	0.5	5
	Kompozit numune 24 saatlik	-	-	-
Tablo 15.17: Sektör: Metal Sanayii (Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme)	Kompozit numune 2 saatlik	2	1	5
	Kompozit numune 24 saatlik	-	-	-
TABLO 17: Seri Makina İmalatı, Elektrik Makinaları Ve Techizatı, Yedek Parça Sanayii Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	Kompozit numune 2 saatlik	2	-	-
	Kompozit numune 24 saatlik	1	-	-
Tablo 18.2: Sektör: Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon, Traktör, Bisiklet, Motosiklet vb. Taşıt Üreten Fabrikalar)	Kompozit numune 2 saatlik	0.3	0.05	2
	Kompozit numune 24 saatlik	-	-	-
TABLO 19: Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortama Deşarj Standartları Küçük Ve Büyük Organize Sanayi Bölgeleri Ve Sektör Belirlemesi Yapılamayan Diğer Sanayiler)	Kompozit numune 2 saatlik	2	0.1	5
	Kompozit numune 24 saatlik	1	-	-
Tablo 20.6: Sektör: Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	Kompozit numune 2 saatlik	2	0.1	5
	Kompozit numune 24 saatlik	1	-	-
TABLO 25: Atıksuların Atıksu Altyapı Tesislerine Deşarjında Öngörülen Atıksu Standartları	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	3	2	10
	Kanalizasyon sistemleri derin demiz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	3	2	10

Biyolojik arıtımı engelleyen ağır metal, pestisit gibi maddeler bakımından zengin atıksular için kaynakta arıtım gerekmektedir. Biyolojik olarak parçalanmayan özel maddeleri içeren daha düşük hacimli atıksuları arıtmak seyrelmiş ancak büyük hacimli atıksuları arıtmaktan hem daha kolay, hem de daha ekonomiktir. Kaynakta arıtım için kullanılan prosesler çöktürme, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon, hava veya buharlı sıyırma, iyon değiştirme, ters osmoz, elektrodiyaliz ve ıslak hava oksidasyonudur.

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ağır metallerin atıksulardan uzaklaştırılması filtrasyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, elektrodializ ve membran sistemleri ile gerçekleştirilir. Yöntemin seçiminde; metalin türü, suda bulunma şekli ve derişimi gibi faktörler önem taşımaktadır [35]. Bu yöntemlerden kimyasal çöktürme; yüksek derişimlerde, iyon değişimi ise; düşük derişimlerde metal iyonu içeren atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. İyon değişim yöntemi ile ağır metallerin atıksulardan giderilmesi kimyasal bir reaksiyon olup, bu yöntem ile atıksulardan ekonomik değeri olan metallerin geri kazanılması da sağlanabildiği gibi, kirletici unsurlar içeren ağır metallerde uzaklaştırılabilmektedir. Atıksulardan ağır metal, kation ve anyonların giderilmesinde kullanılan iyon değıştiriciler sentetik ve doğal olmak üzere iki grupta toplanabilirler. İyon değışim proseslerinde çoğunlukla sentetik olarak üretilmiş kationik ve anyonik reçineler kullanılır. Kationik reçineler, uçlarında bağlı çözünebilir ve değışebilir iyonik fonksiyonel grupları olan hidrokarbon köklerinden oluşmuş bir iskelet yapısına sahiptirler. Aynı şekilde amonyum ve amin grupları gibi değışebilir anyonlar ile yüklenebilen iyon değıştiriciler de mevcuttur [36]. Son yıllarda ucuz olması nedeniyle doğal adsorptentlerin iyon değıştirici olarak kullanılması önem kazanmıştır. Doğal birçok iyon değıştirici vardır. Bunlar canlı hayvan ve bitki dokuları, mineral ve bozunmuş hayvan ve bitki bileşenleri, toprak, humus, selüloz, yün, protein, kömür, aktif karbon, alg ve bakterilerdir. Bu materyaller kapsamında yer alan ve doğada bol bulunan zeolitlerin düşük maliyetli iyon değıştirici olarak kullanılması son yıllarda yaygınlaşmaktadır [20]. Bu nedenle, doğal zeolitler bu amaçla kullanılan ilk doğal malzeme özelliği taşımaktadır.

Doğal zeolitler sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum gibi alkali ve toprak alkali metalleri içeren alüminosilikatlardır. Kuvars ve feldspatlar gibi tektosilikat ailesinin üyesi olup, kristal yapıları $[SiO_4]$ ve $[AlO_4]$ dörtyüzlülerinin birbiri ile bağlantılı kanallar ve gözenekler oluşturacak biçimde birleşmelerinden oluşur [5]. Bu mineraller kristal yapıları içerisinde pozitif iyonlar içerirler ve boşluk kılcal damarları içerisinde tutulan değışebilir iyonlar tarafından dengelenen

negatif yüke sahiptirler. Yapıdaki bu negatif yükler, zeolitın temas edeceği bir sıvı fazdaki pozitif metal iyonları ile dengelenebilirler. Bu yapısal özellikleri nedeniyle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilirler [18].

Zeolitlerin, iyon değiştirici olarak kullanılabilirliğinin araştırılması ile ilgili olarak, kentsel ve endüstriyel atıksulardan ağır metallerin ve amonyumun giderilmesi üzerine yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır [1, 10, 14, 19, 20, 21, 37, 38].

Yapılan çalışmalarda ağır metallerin ve amonyağın atıksulardan zeolit mineralleri kullanarak giderilmesi konusu ile ilgili olarak, özellikle klinoptilolit türünün bu amaçlar için denendiği birçok çalışma mevcuttur [13,40,41]. Bu çalışmaların genel olarak ortak sonuçlarına göre, bu malzemelerin özellikle düşük derişimde metal ve amonyak kirleticilerinin atıksulardan giderilmesinde oldukça verimli ve ekonomik olarak kullanılabilirliği anlaşılmaktadır.

Klinoptilolit ve diğer iyon değiştirici olarak kullanılabilir özellikteki zeolit minerallerinin şartlandırılması, mineral yapısında yer alan değişebilir katyonların nitelik olarak homojen hale getirilmesi işlemleridir. Diğer bir ifadeyle zeolit, mineral yapısı içerisinde sodyum, magnezyum, potasyum, kalsiyum elementlerinden çözeltiliye daha fazla geçen ve iyon değişiminden sorumlu olan elementin kimyasal tuzu ile mineralin muamele edilmesi ve böylece daha az değişebilir; yani zeolitten ayrılması güç olan diğer iyonların yapıdan belirli oranlarda çıkarılarak yerine kolay değişebilir elementlerin kazandırılması söz konusu olabilmektedir. Bu konuda yapılmış birçok çalışmaya göre, zeolit minerallerinden olan klinoptilolitlerin örneğin 2 M NaCl ile şartlandırılması ile metal iyonlarının sulu çözeltilerden giderim kapasitelerinin arttığı kanıtlanmıştır [1,18]. Bu çalışmalara göre değişebilir iyonların NaCl ve NH₄Cl gibi tuzları kullanılarak iyon değişim kapasitelerinde yaklaşık olarak % 25 kayaçlarının boşluklarında sulu çözeltilerle temas ettirildiği durumlarda iyonların geçişini engelleyebilecek amorf maddelerin bulunabilmesi söz konusudur. Bu amorf maddelerin 0,10-0,25 M derişimlerde seyreltik asitlerle bu boşluklardan uzaklaştırılabilirliği belirtilmektedir. Ayrıca aynı işlem esnasında, yapıdan bir

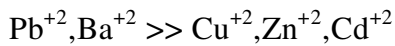
miktar da olsa değişebilir katyonların da uzaklaştırılması ve ardından şartlandırma işlemi ile kolay değişebilir katyonların egemen olacağı bir mineral yapının oluşturulması da söz konusu olabilmekte ve böylece iyon değişim kapasitesinde artışlar sağlanabilmektedir [12, 14].

Klinoptilolitlerde kolaylıkla değişebilir iyonun, sodyum iyonları olduğu bilinmektedir [5, 14]. Aynı sonuç bu çalışma ile de belirlenmiş olup, şartlandırma işlemleri bu yüzden NaCl tuzu ile yapılmıştır. Şartlandırma işlemlerinde, esas olarak üç seçenek üzerinde durulmaktadır [5]. Bunlardan birincisi; NH_4Cl ve NaCl ile doğal çözelti pH'sında şartlandırma, ikincisi; aynı işlemi, pH 10'da gerçekleştirme ve üçüncüsü; klinoptilolit mineralini önce %10'luk HNO_3 ya da HCl ile yıkama ve ardından yine pH 10'da NaCl yada NH_4 ile şartlandırma şeklindedir. Araştırmacıya göre her iki metal tuzlarıyla benzer değerlerde kapasite artışları sağlanabilmektedir. Ancak NH_4 canlı yaşamı için zehirleyici özellikte bir bileşik olduğundan, rejenerant olarak genellikle tercih edilmemektedir [21].

Yapılan çalışmalar daha çok bir tür doğal zeolit olan klinoptilolit üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak, özellikle klinoptilolitin yapısındaki yer değiştirebilir katyonların miktarlarının buldukları bölgeye göre değişmesi sonucu çalışmalarda farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Semmens ve Seyfarth tarafından yapılan çalışmada öncelikle 180 g klinoptilolit 0,5 M'lık NH_4Cl ve 1 M'lık NaCl ile muamele ederek şartlandırılmışlardır [43]. Daha sonra bu şartlandırılmış klinoptilolit numuneleri iki farklı yöntemle sodyum formuna çevrilmiştir. Birinci yöntemde, 50 g şartlandırılmış klinoptilolit numunesi önce 0,5 M NH_4Cl , daha sonra 1 M NaCl ve en son olarak pH'ı 10'a ayarlanmış 1 M'lık NaCl ile muamele edilmiştir. İkinci yöntemde, kalan 130 g şartlandırılmış klinoptilolit %10'luk HNO_3 ile yıkanmış daha sonra bir kolonda NaCl ile muamele edilmiştir. En son işlem olarak bütün yöntemlerle elde edilen klinoptilolitler deiyonize su ile çalkalanıp 130 °C'de kurutulmuştur. Şartlandırılmış zeolitin iyon değişim kapasitesi 1,69 – 2,23 meşg/g arasında değiştiiği görülmüştür. Sodyum formuna çevrilen zeolitlerden birinci yöntem kullanılarak elde edilenlerin iyon değişim kapasitesi 1,82 – 2,25 meşg/g, ikinci

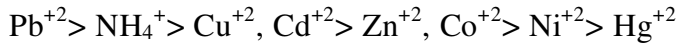
yöntem kullanılarak elde edilenlerin ise 1,85 meşg/g olarak tespit edilmiştir. Hazırlanan zeolitler ile üç farklı iyon değişim denge çalışması yapılmıştır. Birinci denge çalışmasında, miktarları 0,1 – 1,0 g arasında değişen ilk yöntemle sodyum formuna çevrilen klinoptilolit numuneleri üzerine 125 ml, 0,001 M'lık baryum, kurşun, bakır, çinko, kadmiyum çözeltileri ilave edilip çalkalamalı banyoda iki gün bekletilmiştir. Çözeltilerin pH'ları 5,5 – 6,5 arasında değişmektedir. Denge çalışmasında belirlenen sıcaklık kadmiyum, baryum ve kurşun çözeltileri için 28°C; bakır ve çinko çözeltileri için ise 35 °C'dir. İkinci denge çalışmasında, miktarı 0,2 g olarak belirlenen ikinci yöntemle hazırlanmış zeolitlerin üzerine pH'ları 4,5 olarak ayarlanmış konsantrasyonları $1,6 \times 10^{-9}$ - 1×10^{-2} M arasında değişen 100 ml baryum, kurşun, bakır, çinko, kadmiyum çözeltileri konulmuştur. İki gün çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Bu denge çalışmasında belirlenen sıcaklık 32,5 °C'dir. Üçüncü denge çalışması ise ikinci denge çalışmasının ters yöndeki tekrarıdır. İkinci denge çalışmasından elde edilen ve miktarları 0,2 g olarak belirlenmiş zeolitlerin üzerine pH'ı 4,51 olarak ölçülmüş 100 ml, 0,01 M NaNO₃ çözeltisi ilave edilmiştir. İki gün çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Çalışmalar iki farklı şekilde hazırlanmış zeolitlerin arasında önemli farklılıklar olduğunu göstermiştir. Birinci yöntemle hazırlanan zeolitin, ikinci yöntemle hazırlanana göre daha seçici olduğu gözlenmiştir. Gözlemlenen seçicilik sırası,



şeklindedir. Pb⁺² iyonu için yapılan birinci çalışmada sıcaklık 28 °C ve çözelti derişimi 0,25 - 0,29 meşg/L olarak belirlenmiştir. Çalışmada, en yüksek iyon değişim seviyesi ise 1 meşg/L olarak bulunmuştur. İkinci çalışmada ise çalışma şartları olarak sıcaklık 32,5 °C ve derişim 0,94 - 1,01 meşg/L belirlenmiştir. Belirlenen iyon değişim izotermi ise birinci çalışmaya göre daha az seçici olup en yüksek iyon değişim seviyesi 0,8 meşg/L olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolitin atık sulardan kurşun iyonun giderilebilmesi için seçici olduğu fikrine varılmıştır.

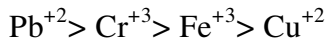
Blanchard ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tanecik boyutu 0,315 - 0,4

mm arasında değişen sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolit numuneleri 15 milieşdeğergram/litre toplam derişimindeki kurşun, amonyum, bakır, kadmiyum, çinko, kobalt, nikel, civa çözeltileri ile muamele edilmiştir [20]. Tüpler çalkalamalı su banyosunda 8 gün bekletilmiştir. Zeolitin seçiciliği,



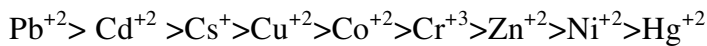
olarak tespit edilmiştir.

Inglezakis ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Yunan klinoptiloliti üzerinde kurşun, bakır, demir ve krom iyonlarının iyon değişim özelliklerini araştırılmıştır [50]. Toplam derişim 0,01 N 'de ve 27 °C'de gerçekleştirilen çalışmada doğal klinoptilolitin seçiciliği,



olarak bulunmuştur. Toplam başlangıç derişimi 0,01 N olan kurşun iyonu için en yüksek iyon değişim seviyesi 0,98 olarak belirlenmiştir.

Zamzow ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada klinoptilolit, mordenit, şabazit, eriyonit ve filibzit doğal zeolitlerinin kurşun, kadmiyum, sezyum, bakır, kobalt, krom, çinko, nikel, civa katyonlarına karşı seçiciliklerini incelenmiştir [21]. Zeolitler, çoğunlukla sodyum veya kalsiyum formundadır. Klinoptilolitin metallere karşı seçiciliği;



olarak belirlenmiştir. Klinoptilolitin iyon değişim kapasitesi kurşun iyonu için 1,6 meşg/g, civa için 0 olarak tespit edilmiştir. Sodyum iyonunun metallere yer değiştirmede en etkili iyon olduğu belirlenmiştir [21].

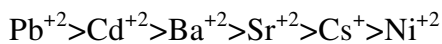
Kesraoui ve Kavannagh, atıksuların arıtılmasında “Doğal zeolitin performansı” adlı çalışmalarında; kurşun, kadmiyum, bakır, çinko, krom, nikel ve kobalt gibi karışık ağır metal içeren atıksuların arıtılmasında, iki doğal zeolit türü olan klinoptilolit ve şabazitin uzaklaştırma performansı hesaplanmışlardır [42].

Çalışmada, metal konsantrasyonu, pH ve iyon özellikleri gibi parametreler ile oda sıcaklığında zeolitleri iyon değişim kapasiteleri ölçülmüştür. 1 mg/ l den 10 mg/ l'ye kadar ağır metal içeren konsantrasyonlar üzerinde yapılan deneylerde en verimli uzaklaştırma için gerekli zeolit miktarı hesaplanmıştır. Çalışmanın sonucunda en verimli uzaklaştırmanın 10 mg /l olan konsantrasyonda olduğu görülmüştür. Klinoptilolit ve şabazitin kurşun hariç olmak üzere tüm ağır metallerde farklı farklı tepki verdiği gözlenmiştir. Klinoptilolit'in Pb> Cd> Zn> Co> Cu> Ni> Cr sıralamasıyla şabazitin ise Pb> Cu> Cd> Zn> Cr > Co> Ni sıralamasıyla göre daha seçici olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda ayrıca iyon değişiminde esas engelleyen kalsiyum katyonları olduğu görülmüştür.

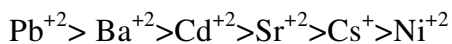
Faghihian ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada İran'ın değişik kesimlerinden (Semnan, Meyanen, Firouzkooh) elde edilen üç farklı klinoptilolit numuneleri ve onun sodyum formu kullanılarak atık sulardan sezyum, nikel, stronsiyum, kadmiyum, baryum ve kurşun iyonlarının giderilmesi incelenmiştir [39]. Denge çalışmasında doğal ve sodyum formundaki zeolitler 25°C'de toplam derişimin 0,1 N olduğu stronsiyum, kurşun, nikel, kadmiyum ve baryum çözeltileri ile dengeye getirilmiştir. Sezyum için toplam derişim 0,05 N'dir. Ayrıca bu iyonların tersinir değişim deneyleri de yapılmıştır.

Yapılan tüm iyon değişim işlemlerinin -tersinir ve direkt-sonuçlan oluşturulan denge izotermi ile iyi uyuşmaktadır. Çalışılan deneysel şartlar altında gerçek katyon değişim kapasitesi değeri tüm katyonlar için kullanılabilir. Deney boyunca Az değeri 0,03 ile 1,0 arasında değişmektedir.

Doğal zeolit için yapılan seçicilik sıralaması,



Sodyum formundaki zeolit için yapılan seçicilik sıralaması,



olarak belirlenmiştir. Kullanılan üç tip zeolitten genellikle Meyaneh'ten getirilen

klinoptilolitler en yüksek tutulumu gerçekleştirmektedir. Bunun nedeni, Si/Al oranının düşük olması ve yapıdaki katyon içeriğinin diğerlerine göre farklı olmasıdır.

Doğal klinoptilolitte (özellikle Meyaneh) yapılan tersinir deneylerde kurşun, kadmiyum, nikel, stronsiyum, sezyum ve baryum izotermi diyagonalin hep üstünde çıkmıştır. Diğer zeolitlerde ise bu değişmektedir. Bu da Meyaneh klinoptilolitinin bu bileşim aralığında bu katyonlar için seçici olduğunu göstermektedir. Klinoptilolitte tersinir iyon değişiminde, katyonlar diğer mineraller tarafından tutulmasına rağmen direkt değişimle hemen hemen aynı şekli vermektedir.

Türkman ve arkadaşları klinoptilolit kullanarak yaptıkları atıksulardan kurşun giderimine yönelik çalışmalarında, endüstriyel atıksulardan kurşun uzaklaştırma kapasitesi belirlenmeye çalışılmışlardır. Yaptıkları deneylerde atıksu 1.0-2.0 mm boyutundaki zeolit ile aktive edilerek ve aktive edilmeden kullanılmış ve kurşun giderme verimleri saptanmıştır. İyon değiştirme çalışması; kesikli deney düzeneğinde, farklı karıştırma zamanları, karıştırma hızları ve kurşun konsantrasyonları için sentetik su ve kurşun çinko madeni işleme tesisi ham atıksu numunelerinde sürekli akışlı kolonda yapılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda aktive edilmiş zeolitle daha yüksek arıtma verimi elde edilmiştir. Aktive edilmiş zeolit için 5 ve 10 dakika karıştırma sürelerinde kurşun giderme verimi aktive edilmemişze göre %11-%15 daha fazla olmuştur. Aktive edilen doğal zeolitin 30 dak. karıştırma süresi sonunda maksimum giderme verimi %98 olarak belirlenmiştir [2].

Trgo ve Peric çalışmalarında doğal zeolitlerin iyon değişimi özelliği kullanılarak atık sulardan çinko katyonlarının uzaklaştırılması imkânını araştırmışlardır [44]. İyon değişim dengesi ve zeolitik tütün sıvı ortamlarda yüzey etkileşiminin belirlenmesine çalışılmışlardır. Bu mekanizmada önemli olan iyon değişiminin kimyasal özelliği, pH değeri, doğal Zeolit tütünün kimyasal bileşimidir. Zeolit, iyon değişiminin hızlı kimyasal reaksiyonu gibi farklı reaksiyon mekanizmalarının kurulması ve farklı iyonik türlerin daha yavaş adsorpsiyonu ile

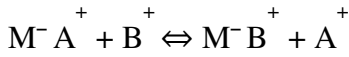
Çinko iyonlarının okelmesini veya okelmeye yardımcı olmayı sağlamaktadır. alışmalarında minör olarak alimosilikat içeren Hırvatistan Zeolit tuf rezervlerinin arıtmada nispeten yüksek verimle kullanılabileceğini görmüşlerdir.

Maliou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada sodyum formuna çevrilmiş Yunan klinoptilolitleri kullanılarak farklı tanecik boyutlarında ve farklı sıcaklıklarda kurşun ve kadmiyum iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılması incelenmiştir [27]. Boyutları <0,6 mm ve 0,6 - 1,0 mm arasında değişen iki farklı sodyum formundaki klinoptilolitler toplam derişimin 0,01 N olduğu $Pb(NO_3)_2$ ve $Cd(NO_3)_2$ çözeltileri ile 25°C ve 50 °C'de dengeye getirilmiştir. Kurşun ve sodyum iyonları arasındaki iyon değişiminde, 25°C'de yapılan deneylerde tanecik boyutunun metalin tutulmasını fazla etkilemediği ancak 50°C'de bu farkın belirgin olduğu görülmüştür. Ayrıca, aynı tanecik boyutunda yapılan çalışmada ise küçük boyutlu taneciklerin sıcaklık değişiminden fazla etkilendiği bulunmuştur.

Atık suları muamelede iyon değişimini etkileyen esas parametrenin katı-sıvı fazlarının temas süresi olduğu görülmüştür. Temas süresi kısa tutulduğunda küçük çaplı zeolitlerin metali tutuğu yaklaşık iki katına çıkmıştır. Ayrıca, yine küçük çaplı partiküllerde sıcaklık yükselince daha fazla iyon değişimi meydana gelmiştir. Büyük çaplı zeolitlerde ise sıcaklık yükselmesinin iyon değişim kapasitesini etkilemediği gözlenmiştir. Sıcaklık 25°C olduğunda zeolitlerin büyüklüğünün iyon değişim kapasitesini etkilemediği görülmüştür. İyon değişiminde tanecik boyutunun sıcaklığa göre daha çok etki ettiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, klinoptilolit kurşuna karşı aşırı seçici olduğu görülüp, kadmiyumun da belli ölçüde tutulabildiği belirlenmiştir.

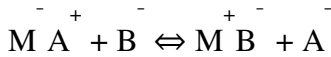
5. İYON DEĞİŞİMİ

İyon değiştirme reaksiyonu bir çözeltildeki çözünmeyen katı fazı (iyon değiştirici) ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alışverişidir. Eğer $M-A^+$ yapısındaki bir iyon değiştiriciyi ele alırsak buradaki M^- kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu ve A^+ ise değişebilir katyonu temsil etmektedir. Eğer $M^- A^+$ iyon değiştirici, içerisinde B^+ katyonları bulunan bir su çözeltisine konursa aşağıda verilen iyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir.



Katı Çözelti Katı Çözelti

Yukarıda verilen bu reaksiyon bir katyon değiştirme reaksiyonudur. M^+A^- yapısında bir iyon değiştiriciyi, içerisinde B^- anyonları bulunan su çözeltisine ilave ettiğimizde, aşağıda verilen anyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir [46].



Katı Çözelti Katı Çözelti

İyon değiştirme işlemi stokiometrik bir denklem olup, katı fazdan çözeltilere ve çözeltilerden de katı faza geçen iyonların toplam değerlikleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel bakımdan nötrdür. Mesela katı fazındaki üç adet Ca^{++} iyonu çözeltilere geçtiğinde çözelti, eğer Na^+ iyonu içeriyorsa altı adet Na^+ iyonu katı faza geçer. Yani iki değerlikli üç Ca^{++} iyonu tek değerlikli altı Na^+ iyonu ile yer değiştirerek her bir fazdan diğerine geçen toplam değerlik sayısının eşit olması sağlanır.

Yarım yüzyıla yakındır iyon değişim prosesi artan bir şekilde hem laboratuvarlarda

hem de endüstride kullanılmaktadır. Zeolitler iyon değişimi için ideal inorganik maddelerdir çünkü yapıları incelendiğinde kristal örgüsü içerisinde gözeneklerinin yüksek miktarda bulunduğu keşfedilmiştir. Bu porlarda da metal katyonlar ve su molekülleri bulunmaktadır. Porların boyutlarının ve içerisindeki metal katyonlarının değişkenlik göstermesi iyon değişimini de doğrudan etkileyen bir unsurdur.

İdeal bir iyon değiştiricide aranan özellikler aşağıdaki gibidir;

- Kimyasal kararlılık (aside dayanıklılık)
- Hidrolik dizaynın gerektirdiği sabit bir tane boyutuna sahip olması
- Fiziksel kararlılık
- Hızlı iyon değiştirme mekanizması
- Kontrollü ve efektif bir iyon değiştirme kapasitesi
- Isıl kararlılık
- Homojen ve hidrofilik yapı ve rejenere edilebilmesi

Doğada iyon değişimi yapma kabiliyetine sahip birçok maddeler bulunmakta ve uygulamada kullanılmaktadır. Bunları; esas itibariyle alümina silikatlar olarak ifade edilen silikat (kil) mineralleri ve zeolitler teşkil etmektedir. Zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri silikat minerallerine göre 3-10 kat daha fazladır. Kil minerallerinin ve zeolitlerin sahip oldukları iyon değiştirme özellikleri, üç temel unsurdan kaynaklanır. Birinci unsur, kristal yapıyı oluşturan SiO₄ tetrahedralindeki Si atomu yerine Al atomunun geçmesidir. Al atomu nedeniyle yapıda meydana gelen pozitif yük ihtiyacını karşılamak üzere kristal yapı içerisine farklı pozitif değerliğe sahip değişebilir özellikteki katyonlar yerleşir. İkinci unsur, boyut küçültme (kırama, öğütme) işlemleri sırasında meydana gelen bağ kırılmaları ve kristal yapı kusurlarıdır. Bağ kırılması sonucu oluşan negatif veya pozitif yükleri dengelemek için tane yüzeyine değişebilir özellikte katyonlar (H⁺ vb.) veya anyonlar (OH⁻ vb.) adsorbe olabilir. Üçüncü unsur ise kristal yapıda bulunan hidroksil iyonlarına bağlı H⁺ iyonlarıdır. Yapıdaki bu H⁺ iyonları da değişebilir özellikte olup, diğer katyonlarla yer değiştirebilir [47].

6. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada, kurşun, çinko ve kadmiyum iyonları için sodyum formundaki Batı Anadolu (Gördes) Klinoptilolitinin iyon değişim kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır.

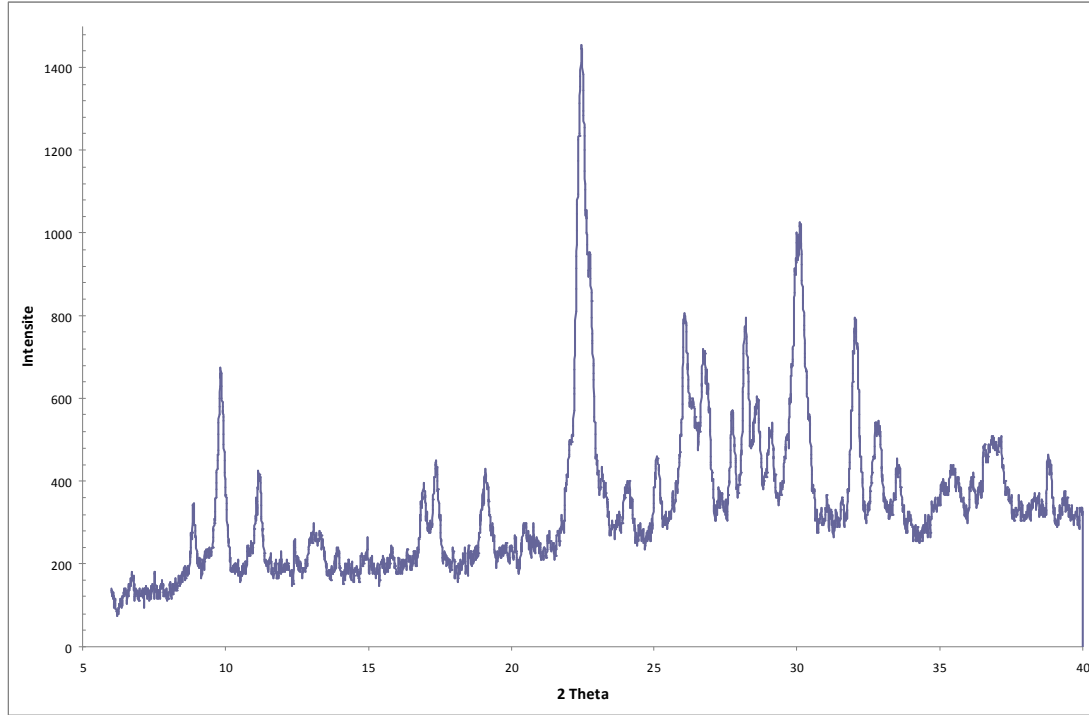
6.1. Zeolit Örneğinin Tanımlanması

Çalışmada, Batı Anadolu Manisa - Gördes yöresine ait klinoptilolit örnekleri kullanılmıştır. Deneyler öncesinde, Çizelge 6.1.1.'de yer alan klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşenleri ve % ağırlık miktarları, X-ray fluorescence (XRF) yöntemi ile (Philips PANanalytical – AXIOS) (EK-21) belirlenmiştir. Yer değiştirebilir katyonların eşdeğergram sayısı (kuru temelde) ve yer değiştirebilir katyonların dağılımı (%) hesaplanmıştır. Hesaplamala sonuçları Çizelge 6.1.1.' de yer almaktadır.

Çizelge 6.1.1. Ham Gördes klinoptilolitinin kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	% Ağırlık	Mol. Ağırlığı	% Ağırlık	Mol	Atom	Yer Değiştirebilir Katyonların Eşdeğergram Sayısı (Kuru Temelde)	Yer Değiştirebilir Katyonların Dağılımı (%)
SiO ₂	72,1	60,09	77,946	1,297	1,297		
Al ₂ O ₃	11,7	101,96	12,649	0,124	0,248		
Fe ₂ O ₃	1,2	159,69	1,297	0,008			
CaO	1,8	56,08	1,946	0,035	0,035	0,069	29,14
MgO	1	40,31	1,081	0,027	0,027	0,054	22,52
Na ₂ O	0,8	61,98	0,865	0,014	0,028	0,028	11,72
K ₂ O	3,8	94,2	4,108	0,044	0,087	0,087	36,62
MnO	0	70,94	0,000				
TiO ₂	0,1	79,9	0,108				
H ₂ O	7,5						
Toplam	100					0,238	
Si/Al	5,23						
Katyon/Al	0,96						

Klinoptilolit numunelerinin X-ışını kırınım deseni (Philips PW 1840, 0.1 derece / saniye tarama hızı) belirlenmiştir (Şekil 6.1.1.).



Şekil.6.1.1.Klinoptilolitın X-ışını kırınım deseni

Bragg yasası formülünde, klinoptilolitın X-ışını kırınım deseninde yer alan 2θ değeri kullanılarak malzemenin “d” değeri bulunur. ASTM standartlarında yer alan abaklar kullanılarak, hesaplanan “d” değerleri ile mineralin tanımlanması yapılır.

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin (\theta)$$

Bragg yasası

n : Kırınım mertebesi (n = 1,2,3,...)

λ : Dalga boyu (Cu için: 1,54)

d : Atom düzlemleri arasındaki mesafe

2θ : Gelen elektron demeti ile saçılan elektron demeti arasındaki açı

6.2. Klinoptilolit'in Tek İyon Formuna Çevrilmesi

Doğal klinoptilolit'in yapısında yer değiştirebilir katyon olarak sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum gibi bileşenler bulunmaktadır. Bu katyonların her birisinin çözeltideki iyonlara karşı seçiciliği farklıdır. Literatürdeki çalışmaların çoğu sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolitler ile yapılmıştır.

Bu amaçla, tanecik boyut dağılımı Çizelge 6.2.1'de verilen klinoptilolit örnekleri NaCl çözeltisi ile muamele edilmiştir. Tanecik boyutu titreşimli elek kullanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 6.2.1. Klinoptilolit numunesi tane boyutu

Tanecik boyutu (μm)	Elek üstü miktar (gr)
6	0
8	10,539
15	0,586
35	2,22
70	0,01
>70	0
Toplam	13,355

Her bir erlene 3'er g klinoptilolit tartılmıştır. Üzerine toplam derişimi 0,5 M olan NaCl (Riedel-de Haen, ekstra saf,) çözeltisinden 250 ml eklenmiştir. Sıcaklığı $25^{\circ}\text{C}\pm 2$ olarak ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda (GFL 1092), 135 devir sayısı ile erlenlerdeki çözeltiler her gün yeni hazırlanan çözelti ile değiştirilerek 10 gün bekletilmiştir. Bu zaman sonunda numuneler süzülerek klinoptilolit'in yüzeyinde kalmış olabilecek Sodyum iyonlarının uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan klinoptilolitler 90°C 'deki etüvde (Nüve FN 300) 1 gün bekletilerek kurutulmuştur. Böylelikle, yaklaşık 18 g klinoptilolit sodyum formuna dönüştürülmüştür. Sodyum formuna çevrilen bu klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşenleri ve % ağırlık miktarları, X-ray fluorescence (XRF) yöntemi ile (Philips PANanalytical – AXIOS) (EK-21) belirlenmiştir. (Çizelge 6.2.2).

Çizelge 6.2.2. Sodyum formundaki klinoptilolit kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	% Ağırlık	Mol. Ağırlığı	% Ağırlık	Mol	Atom	Yer Değiştirilebilir Kationların Eşdeğergram Sayısı (Kuru Temelde)	Yer Değiştirilebilir Kationların Dağılımı (%)
SiO ₂	73,3	60,09	78,480	1,306	1,306		
Al ₂ O ₃	11,9	101,96	12,741	0,125	0,250		
Fe ₂ O ₃	0,8	159,69	0,857	0,005			
CaO	0,4	56,08	0,428	0,008	0,008	0,015	6,13
MgO	0,6	40,31	0,642	0,016	0,016	0,032	13,06
Na ₂ O	4,6	61,98	4,925	0,079	0,159	0,159	64,89
K ₂ O	1,7	94,2	1,820	0,019	0,039	0,039	15,92
MnO	0	70,94	0,000				
TiO ₂	0,1	79,9	0,107				
H ₂ O	6,6						
Toplam	100					0,245	
Si/Al	5,23						
Kation/Al	0,98						

6.3. İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi Deneyleri

Sodyum formundaki klinoptilolit kimyasal analizine göre (Çizelge 6.2.2) teorik iyon değişim kapasitesi 2,45 milieşdeğergram /gram klinoptilolit olarak belirlenmiştir.

Sodyum formuna dönüştürülmüş klinoptilolit numuneleri 0,1 N derişimindeki Pb (NO₃)₂, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O çözeltileri ile gram klinoptilolit/mililitre çözelti oranı 1/100 olacak şekilde muamele edilmiştir. Numuneler sıcaklığı 25°C±2 olarak ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda (GFL 1092), 135 devir sayısı ile erlenlerdeki çözeltiler her gün yeni hazırlanan çözelti ile değiştirilmiş, 5. gün sonunda iyon değişiminin gözlemlenmediği belirlendiği için deney sona erdirilmiştir (Ek-7-14). Süzülen çözeltiler ayrı kaplarda biriktirilmiştir.

Her gün sonunda filtre edilerek alınan çözeltiler ile başlangıçta konulan taze çözeltilerin sodyum analizi hem atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) (Shimadzu AA- 670 Atomic Adsorption Spectrophometer) (Ek-18) hem de alev fotometrisi ile (Jenway-PFP7 8515) (Ek-19) , potasyum, magnezyum analizleri AAS ile kalsiyum, kurşun, kadmiyum, çinko analizleri ise; İndüktif Eslesmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES); (Ek-20) ile (Leeman Labs,Inc. Direct Reading Echelle) yaptırılmıştır. Ölçüm sonuçları ekte verilmiştir.(EK-4-11) Bu değerler kullanılarak çözeltide bulunan kurşun, çinko, kadmiyum katyonlarından klinoptilolit bünyesinde yer alan sodyum iyonlarının değişim miktarları belirlenmiştir.

Deneysel çalışmamızda; sodyum formundaki klinoptilolit ile muamele neticesinde kurşun, kadmiyum, çinko katyonlarının gerçek kapasitesi belirlenmiştir (EK-3-6-10-13-17). Klinoptilolit ile muamele edilen kurşun, kadmiyum, çinko çözeltilerinin gram klinoptilolit başına milieşdeğergram miktarları hesaplanmıştır. Yaptığımız çalışmanın tekrarlanabilirliğinin kontrolü için deneysel çalışmalar tekrarlanmıştır.

Deneysel çalışmamızda giren-çıkan kurşun, kadmiyum, çinko miktarları teyit edilmiştir (EK-7-14). Yapıdan ihmal edilebilecek kadar düşük miktarlarda magnezyum, kalsiyum, potasyum çıkmıştır. Bu nedenle çalışmada bu iyonlar dikkate alınmamıştır.

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Son yıllarda endüstrinin gelişmesi ile su kirliliği önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Özellikle atık sulardaki ağır metal kirliliği, çevre için büyük bir sorundur. Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir.

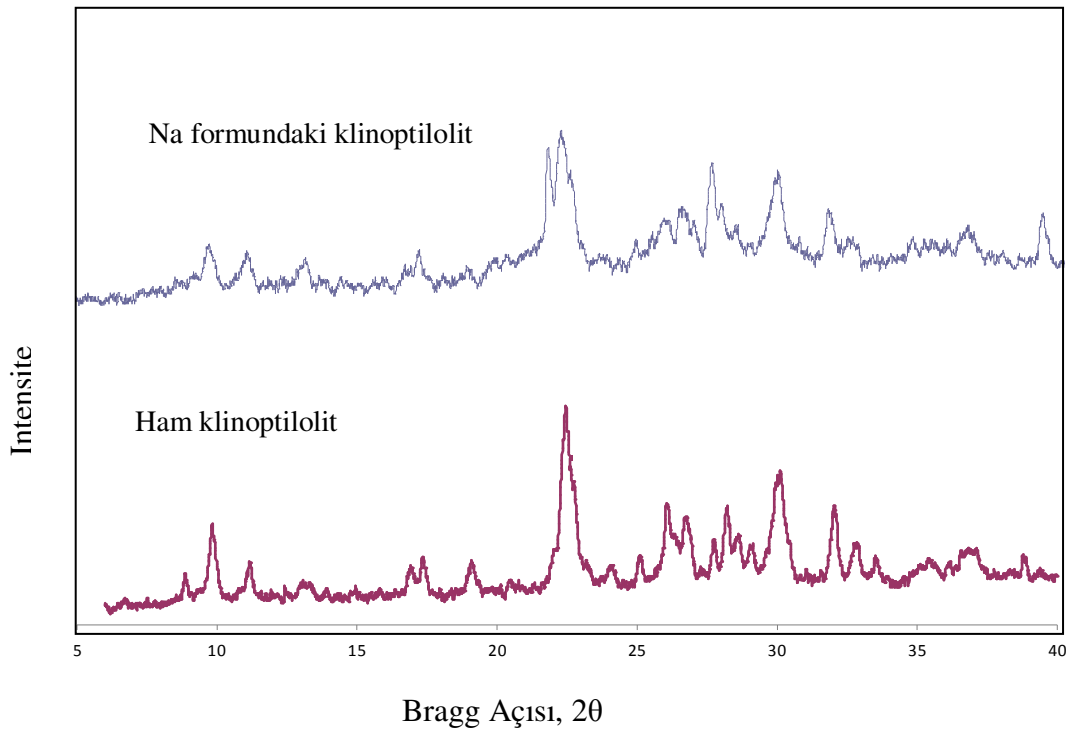
Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması filtrasyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, elektrodializ ve membran sistemleri ile gerçekleştirilir. Bu yöntemlerden kimyasal çöktürme; yüksek derişimlerde, iyon değişimi ise; düşük derişimlerde metal iyonu içeren atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Zeolitler kullanılarak sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında iyon değişimi yöntemi kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmada, kurşun, çinko ve kadmiyum iyonları için sodyum formundaki Batı Anadolu (Gördes) Klinoptilolitin iyon değişim kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Öncelikle ham zeolit numuneleri NaCl ile muamele edilerek sodyum formuna çevrilmiş, sodyum formundaki klinoptilolitlerde gerçek iyon değişim kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır.

Ham klinoptilolit ile sodyum formuna çevirdiğimiz klinoptilolitin yapısına baktığımız zaman; sodyum formuna çevrilen klinoptilolitin yapısındaki potasyum miktarında %50 oranında, magnezyum miktarında %40 oranında, kalsiyum miktarında % 77 oranında azalma olduğu, sodyum iyonu miktarının ise % 82 oranına ulaştığı gözlemlenmiştir.

Çalışmamızda ikili sistemde çalışabilmek, klinoptilolitin kullanılabilir iyon değişim kapasitesini artırabilmek, diğer minerallerde yaşanabilecek sertlik vb.olumsuzluklara neden olmaması ve yaptığımız bu çalışma sonuçlarını literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırmak amacıyla sodyum formundaki klinoptilolitlerde gerçek iyon değişim kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır.

Ham klinoptilolit ve sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolit X-ışını kırınım desenleri çıkarılmıştır (Şekil 7.1.). X-ışını kırınım deseninde 2θ değerine karşılık gelen d değerleri her bir mineral için farklılık göstermekte olup, d değerleri mineraller için karakteristik değerlerdir. X-ışını kırınım deseni Na-formundaki klinoptilolit için bragg açısı (2θ) 5-50 aralığında çekilmiş, ham klinoptilolit için ise bragg açısı (2θ) 4-40 aralığında çekilmiştir. Şekil 7.1.'de görüleceği üzere sodyum formundaki klinoptilolit ile ham klinoptilolit karakteristik pik değerlerinin birbirleri ile örtüştüğü görülmektedir. Klinoptilolit sodyum formuna çevrildiğinde yapıda herhangi bir değişiklik meydana gelmemektedir. Yalnızca, yapıdaki yer değiştirebilir katyonlarla sodyum iyonu yer değiştirmiştir.



Şekil.7.1. Ham klinoptilolit ve sodyum formuna çevrilen klinoptilolit X-ışını kırınım deseni

Çinko, kurşun, kadmiyum için yapılan deneysel çalışma sonucunda çözüldüğü, klinoptilolit yapısına geçen katyon miktarları belirlenmiştir. Deneysel çalışmada, 12 gün süresince 3 set halinde deney 6 kez tekrarlanmış, sodyum iyonları değerleri izlenerek çinko, kadmiyum ve kurşun katyonları için iyon değişim kapasiteleri (İDK) belirlenmiştir.

Çizelge.7.1: 1 gram klinoptilolitin yapısından 0,1 N derişimde hazırlanan Pb (NO₃)₂, Cd(NO₃)₂·4H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O çözeltilerine geçen sodyum iyonlarının miktarı ile belirlenen iyon değişim kapasiteleri

İyon türü	1.NUMUNE (250 ml)		2.NUMUNE (250 ml)		3.NUMUNE (100 ml)		1.NUMUNE (250 ml)		2.NUMUNE (250 ml)		3.NUMUNE (100 ml)		1.NUMUNE (250 ml)		2.NUMUNE (250 ml)		3.NUMUNE (100 ml)	
	Zn (eşg)	Na (eşg)	Zn (eşg)	Na (eşg)	Zn (eşg)	Na (eşg)	Pb (eşg)	Na (eşg)	Pb (eşg)	Na (eşg)	Pb (eşg)	Na (eşg)	Cd (eşg)	Na (eşg)	Cd (eşg)	Na (eşg)	Cd (eşg)	Na (eşg)
1.Gün	0,0252	0,0021	0,0245	0,0018	-	0,00047	0,0204	0,0029	0,0209	0,0028	-	0,0008	0,0238	0,0022	0,0235	0,0022	-	0,00063
2.Gün	0,0273	0,00048	0,0268	0,00046	-	0,00016	0,0272	0,00023	0,0279	0,0002	-	0,00017	0,0262	0,00046	0,026	0,00004	-	0,00008
3.Gün	0,0274	0,00024	0,0269	0,00022	-	0,00006	0,0281	0,00004	0,0275	0,00003	-	0	0,0369	0,00018	0,0182	0,00016	-	0,00013
4.Gün	0,026	0,00013	0,0264	0,00013	-	0	0,0267	0,00003	0,0276	0,00002	-	0	0,027	0,00008	0,0262	0,00009	-	0
5.Gün	0,0281	0,00009	0,0273	0,00009	-	0,00008	0,0209	0,00002	0,027	0,00008	-	0	0,0166	0,00008	0,024	0,00005	-	0
12.Gün	0,006	0,00002	0,0062	0,00002	-	0	0,0065	0	0,0063	0	-	0	0,006	0,00002	0,0064	0,00002	-	0
Toplam Na (eşg)/g zeolit		0,00306		0,00272		0,00077		0,00322		0,00313		0,00097		0,00302		0,00256		0,00084
İDK (meşg/g klinoptilolit)		1,224		1,088		0,77		1,288		1,252		0,97		1,208		1,024		0,84

Sodyum formuna dönüştürülmüş klinoptilolit numunelerinin 0,1 N derişimdeki $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ çözeltileri ile gram klinoptilolit/mililitre çözelti oranı 1/100 olacak şekilde muamele edilmesi neticesinde sodyum iyonları değerleri izlenerek çinko, kadmiyum ve kurşun katyonları için iyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir. İlk gün klinoptilolit yapısından çözeltiliye sodyum iyon geçişinin en yüksek seviyede olduğu, 5. gün sonrasında iyon geçişinin gözlemlenmediği belirlenmiştir. Çözelti içerisinde bulunan sodyum iyonlarının varlığı, iyon değişiminin gerçekleştiğini göstermektedir.

Klinoptilolit yapısından çözeltiliye sodyum iyonu geçişi gözlemlenmiştir. Aynı zamanda çözeltiliye geçen sodyum iyonu kadar çözeltiden kurşun, kadmiyum, çinko katyonu klinoptilolit yapısında tutulmuştur. Çizelge 7.1’de görülen kurşun, kadmiyum, çinko miktarları iyon değişimi gerçekleştikten sonraki çözelti yapısında kalan miktarları göstermektedir.

Başlangıçta 0,025 eşdeğergram kurşun, kadmiyum, çinko olarak çözelti hazırlanmıştır. Deneylere başlarken 1. günden 12. güne kadar azalma olması beklenmekteydi. Yapılan deneylerin sonucunda azalma görülmemiş olup, bunun nedeninin deneysel hatalar, analiz yapılırken seyreltmeden kaynaklı hata yapılması düşünülmektedir. Özellikle 12. günün sonunda kurşun, kadmiyum, çinko için eşdeğergram sayısının 0,025 olması beklenmesine karşın analiz sonucu çok düşük çıkmıştır.

Çizelge 7.2 İyon Değişim Kapasiteleri.

	1.NUMUNE		2.NUMUNE		3.NUMUNE
	Alev Fotometresi (meşg) /g klinoptilolit	AAS (meşg) /g klinoptilolit	Alev Fotometresi (meşg) /g klinoptilolit	AAS (meşg) /g klinoptilolit	Alev Fotometresi (meşg) /g klinoptilolit
Zn	1,20	1,22	1,07	1,09	0,79
Pb	1,19	1,29	1,18	1,25	0,97
Cd	1,23	1,21	1,06	1,02	0,83

Deneysel çalışmamızın sonucu olarak kurşun, kadmiyum, çinko katyonları için gerçek kapasite;

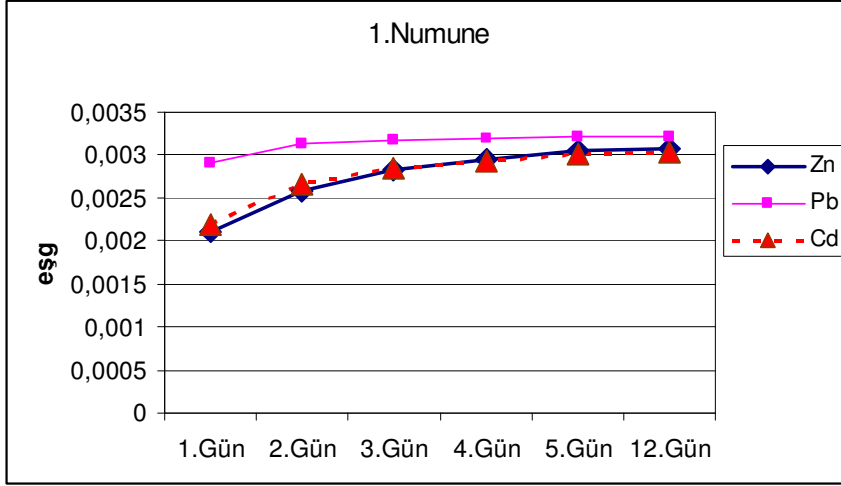
Çinko için; 0,79-1,22 meşg/ g klinoptilplit

Kurşun için; 0,97-1,29 meşg/ g klinoptilplit

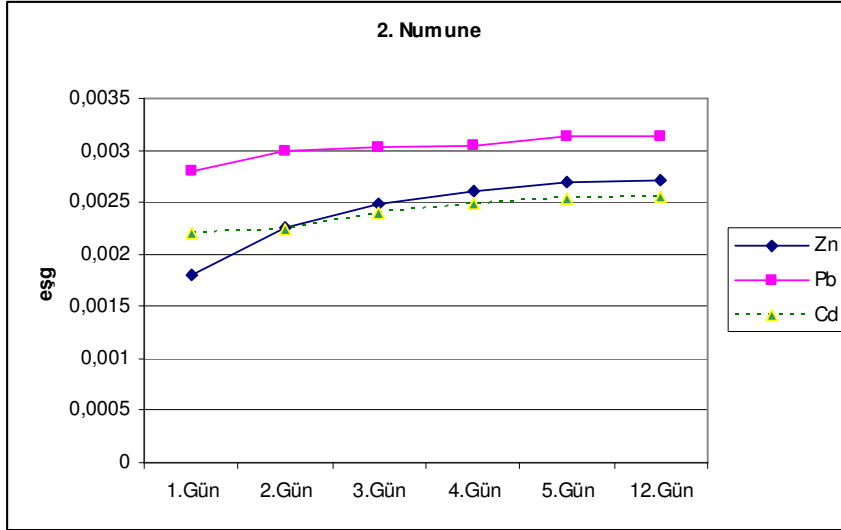
Kadmiyum için; 0,83-1,23 meşg/ g klinoptilplit

aralığında belirlenmiştir.

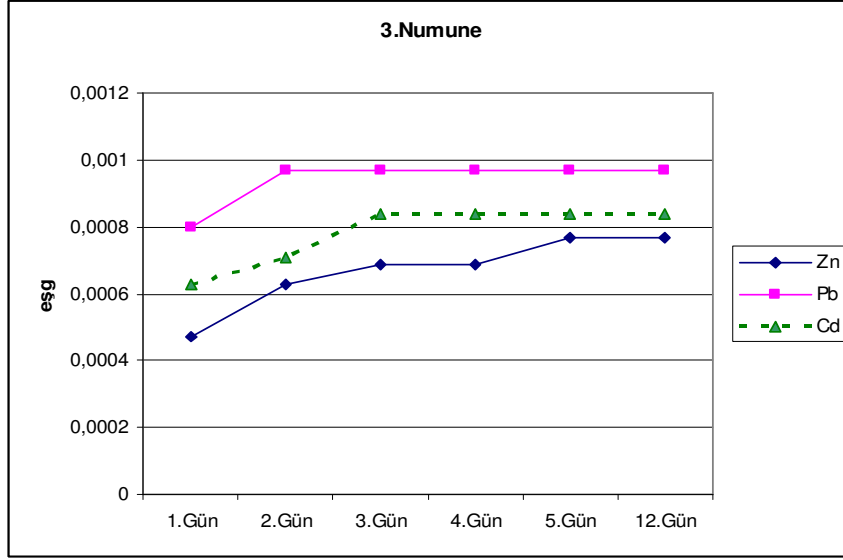
Farklı günlerde yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında, ilk 5 gün boyunca, çözeltiliye sodyum iyon geçişinin kümülatif olarak arttığı, sonrasında iyon geçişinin gözlemlenmediği belirlenmiştir (Şekil 7.2.-7.3.-7.4.).



Şekil 7.2. 1.Numune için klinoptilolitin yapısından çözeltiliye geçen sodyum iyonlarının miktarı



Şekil.7.3. 2.Numune için klinoptilolitin yapısından çözeltiliye geçen sodyum iyonlarının miktarı



Şekil.7.4. 3.Numune için klinoptilolitin yapısından çözeltiliye geçen sodyum iyonlarının miktarı

Sonuç olarak kurşun, kadmiyum, çinko katyonları için yaptığımız deneysel çalışmada teorik kapasitenin tamamının kullanılmadığı görülmüştür. Bunun nedenin sodyum iyonlarının bulunduğu yer, doğal klinoptilolitte bulunabilecek kafes hataları gibi etmenler düşünülmektedir.

Zeolit, mineral yapısı içerisinde sodyum, magnezyum, potasyum, kalsiyum elementlerinden çözeltiliye daha fazla geçen ve iyon değişiminden sorumlu olan elementin kimyasal tuzu ile mineralin yıkanması ve böylece daha az değişebilir; yani zeolitten ayrılması güç olan diğer iyonların yapıdan belirli oranlarda çıkarılarak yerine kolay değişebilir elementlerin kazandırılması söz konusu olabilmektedir.

Yapılan çalışmalar daha çok bir tür doğal zeolit olan klinoptilolit üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak, özellikle klinoptilolitin yapısındaki yer değiştirebilir katyonların miktarlarının buldukları bölgeye göre değişmesi sonucu çalışmalarda farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Kimyasal analize göre teorik olarak hesaplanan toplam iyon değişim kapasitesi klinoptilolitin olduğu yere göre farklılık göstermektedir. Kurtoğlu ve Atun'un

Gördes klinoptiloliti ile yaptığı çalışmada toplam değişim kapasitesi 2,78 meşg/g olarak bulunmuştur [49]. Inglezakis ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise değişim kapasitesi Yunan klinoptiloliti için 2,62 meşg/g olarak bulunmuştur [50].

İyon değişim deneylerinden katyonların değişim kapasiteleri belirlenmektedir. Petrus ve Warchol tarafından yapılan iyon değişim deneylerinde Ukrayna'dan alınan örnek için iyon değişim kapasitesi 1,17 meşg/g , Slovakya Klinoptiloliti için iyon değişim kapasitesi 1,63 meşg/g olarak ölçülmüştür [51].

Semmens ve Seyfarth tarafından yapılan çalışmada öncelikle 180 gram klinoptilolit 0,5 M'lık NH_4Cl ve 1 M'lık NaCl ile muamele ederek şartlandırılmışlardır [43]. Daha sonra bu şartlandırılmış klinoptilolit numuneleri iki farklı yöntemle sodyum formuna çevrilmiştir. Şartlandırılmış zeolitin iyon değişim kapasitesi 1,69–2,23 meşg/g arasında değiştiği görülmüştür. Sodyum formuna çevrilen zeolitlerden birinci yöntem kullanılarak elde edilenlerin iyon değişim kapasitesi 1,82–2,25 meşg/g, ikinci yöntem kullanılarak elde edilenlerin ise 1,85 meşg/g olarak tespit edilmiştir.

8. ÖNERİLER

Bu çalışmada, sabit sıcaklık ve derişimde, sodyum formundaki klinoptilolit, kurşun, kadmiyum, çinko iyonları için gerçek iyon değişim kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Bundan sonraki süreçte, aynı çalışmanın ham klinoptilolit ile de yapıp farklılığın olup olmayacağı belirlenebilir.

Çalışmada, kurşun, çinko ve kadmiyum iyonları kullanılmış olup, diğer ağır metal katyonlarının klinoptilolit ile ortamdan uzaklaştırılıp uzaklaştırılamayacağı veya hangi miktarlarda uzaklaştırılabileceği araştırılabilir.

Kurşun, çinko ve kadmiyum iyonları ile yer değiştirecek katyon olarak bu çalışmada kullanılan sodyum iyonu yerine amonyum veya kalsiyum iyonu kullanılarak iyon değişim kapasiteleri belirlenebilir.

Bu çalışmada, iyon değiştirici olarak Batı Anadolu (Gördes) klinoptiloliti kullanılmış olup, bundan sonraki çalışmalarda değişik maden yataklarından alınan örnekler ile, klinoptilolit örnekleri içerisinde en verimli olarak kullanılan belirlenebilir.

KAYNAKLAR

1. Kesraoui-Ouki, S. and Kavannah, M., "Performance of Natural Zeolites for the Treatment of Mixed Metal Contaminated Effluents", *Water Management Research*, 15: 383-394 (1997).
2. Türkman, A., Aslan, Ş., Ege, İ., "Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi" *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 3 (2): 13-19 (2001)
3. Aksu ,Z., "Atık sulardaki ağır metal iyonlarının yeşil alglerden chlorella vulgaris'e biyosorbsiyonunun kesikli düzende karıştırılmalı ve akışkan yatak tepkime kaplarında incelenmesi", Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* , 190 (1988).
4. Uğurlu,A., Pınar, A., "Doğal Zeolitlerin Atıksu Arıtımında Kullanımı", *Jeoloji Mühendisliği Dergisi* 28 (2) 2004
5. Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., "Natural Zeolites", *Simon and Schuster International Group*, 101-204 (1992).
- 6.Çelenli, A. Bigadiç Bölgesi (Balıkesir) Zeolitlerinin Jeokimyası ve İyon Değiştirme Özelliklerinin İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), *İTÜ*,18-19 (1993)
7. Çetinel, G., "Dünyada ve Türkiye'de Zeolit", *MTA Hizmetiçi Eğitim Çalışması*, 179-199 (1993)
8. Çağın,V., İmamoğlu, İ., "Atıksulardan Ağır Metal Gideriminde Klinoptilolit Kullanımı", *VI. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, İstanbul, (2006)
9. Wirsching ve Holler, "Experimental studies on zeolite formation conditions". *European Journal of Mineralogy*, 1, 489-506, (1989)
10. "US General Accounting Office, Report to the Chairman, Subcommittee on Mining and Natural Resources, Committee on Interior and Insular Affairs, House of Representatives, Mineral Resources: Increased Attention Being Given to Cyanide Operations," *GAO/RCED*, 91-145, (1991).
11. Gottardi, G., " Minerology and Crystal Chemistry of Zeolites, Natural Zeolites", *Ed. L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon Press Ltd.*, 537, (1978).
12. Yücel, H., Çulfaz, A., "Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları", *ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi*, 3:1-28 (1984).
13. Öter, Ö., "Zeolit Asit-Baz Modifikasyonu ve Modifiye Zeolit Çevre Koruma Uygulamaları", (Yüksek Lisans Tezi), *DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, 32 (2003)

14. Semmens, M.J. and Seyfarth, M. “The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals”, içinde: Sand, L.S. and Mumpton, F.A., Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses, *Pergamon*, Oxford, 517-526 (1978).
15. Ackley, M.W. et al., “Adsorption Characteristics of High-Exchange Clinoptilolites”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (12) : 2523-2530 (1991).
16. Çalış, N., “Manisa-Gördes Bölgesi Zeolitlerinin Zenginleştirilmesinde Yapısal Özelliklerin Etkisi”, (Yüksek Lisans Tezi), *DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, 44-51 (2003)
17. Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T., Ayok, T., “Doğal Zeolitler ve Kullanım Alanları”, TUBİTAK Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü Yayını, 5 (2001)
18. Ergun ve Kuleyin, “Zeolitize Volkanik Tüf Kullanılarak Sudan Kurşun Giderimi”, *IX. Mühendislik Sempozyumu*, Isparta, (1996)
19. Ames, Jr., L.L., “Characterization of a Strontium-Selective Zeolite”, *Am. Mineral.*, 47: 1317-1326, (1962).
20. Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., “Zeolite”, *Water Res.* 18 :1501 (1984).
21. 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 (13-15), 1555-1569 (1991).
22. Barrer, R.M., Townsend, R.P., Chem, J., *Soc. Faraday Trans. I*:72, 2650 (1976).
23. Zamzow, M. J. And Murphy, E. J., “Removal of Metal Cations from Water Using Zeolites”, *Separations Science and Technology*, 27 :14, 1969-1984 (1992).
24. Yalçın, H., “Eosen yaşlı denizaltı volkanizması ile ilişkili İç Kuzey Anadolu zeolit oluşumları”. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri A-Yerbilimleri*, 14, 43-56.(1997)
25. Gündoğdu, M.N., Yalçın, H., Temel, A., Clauer, N., “Geological, mineralogical and geochemical characteristics of zeolite deposits associated with borates in the Bigadiç, Emet and Kırka Neogene lacustrine basins, Western Turkey” *Mineralium Deposita*, 31, 492-513. (1996)
26. Kaya, S., Piriñçi, I. ve Bilgili, A., “Çevre Bilimi ve Çevre Toksikolojisi”, *Medisan Yayın Serisi*, 36(1998).
27. İnternet: www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf , (2007)
28. İnternet: www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651 , (2007)
29. İnternet: <http://www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/alan.html#kursun> , (2007)

30. Çevre ve Orman Bakanlığı, Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği (76/464/ AB) (26/11/2005 R.G.No: 26005)
31. İnternet: Uses of Zinc” <http://mysite.du.edu/~jcalvert/phys/zinc.htm> , (2007)
32. Habashi, F., “Handbook of Extractive Metallurgy”, Volume 1,2,3 and 4., **Wiley-Vch**,14-79 (1997).
33. Wesley, W., Eckenfelder, Jr., “Industrial Water Pollution Control”, Second Edition, **McGraw-Hill International Editions**, 44-75 (1989).
34. Çevre ve Orman Bakanlığı, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, RG 31.12.2004 / 25687
35. Ayres, D., vd.,”Removing Heavy Metals from Wastewater”,University of Maryland, http://www.mtech.umd.edu/MTES/docs/PMG_metal_precip_man-1.pdf
36. Reynolds, , T.D., “Unit operations and processes in environmetal engineering” (1982)
37. Kurama, H.. "Doğal zeolit (Klinoptilolit) İle Atık Sulardan Ağır Metal iyonlarının Uzaklaştırılması", (Doktora Tezi),**Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, (1994)
38. Zamzow and Murphy, “Removal of metal cations from water using zeolites”. **Separ. Sci. Technol.**, 1969–1984., (1992)
39. Faghihian, H., Ghannadi Marageh, M., Kazemian, H.,“The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater”, **Radiation and Isotopes**, 655-660 (1999)
40. Erdem E., Karapınar N., Donat R.. The removal of heavy metal cations by natural zeolites” **Journal of Colloid and Interface Science**, 280, 309 – 314. (2004)
41. Kurama ve Kaya, “Atıksu Arıtımında Ca/NH4 Dengesi ve Endüstriyel Kullanım Parametrelerinin Belirlenmesi”, **Kayseri I. Atıksu Sempozyumu**, (1998)
- 42.Kesraoui-Ouki, S. and Kavannagh, M., “Performance of Natural Zeolites for the Treatment of Mixed Metal Contaminated Effluents”, **Water Management Research**, 15: 383-394 (1997).
43. Semmens, M.J. and Seyfarth, M. “The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals”, içinde: Sand, L.S. and Mumpton, F.A., Natural Zeolites,Occurence, Properties, Uses, **Pergamon**, Oxford, 517-526 (1978).
44. Trgo, M., ve Peric, J., Colloid, J., **Interface Sci.**, 260: 166 (2003).

45. Uzun, P., “ Batı Anadolu klinoptilolite sodyum- kurşun iyon değişimi ve termodinamik analizi”, (Yüksek Lisans Tezi), *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1-63 , (2003).
46. Beyhan, M., “Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması”, (Doktora Tezi), *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2003).
47. Liberti, L., Helfferich, F.G., “Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange” *Martinus Nijhoff Publishers*, 65 (1983)
48. Harland, C. E., “*Ion Exchange: Theory and Practice*”, Second Edition. Royal Society of Chemistry.55-69 (1994)
49. Kurtoğlu A.E, Atun,G., “ Determination of kinetics and equilibrium of Pb/Na Exchange on clinoptilolite”, *Separation and Purification Technology* 50(1):62-70 (2006)
50. Inglezakis V.J., Grigoropoulou H.P., “Ion exchange of Pb²⁺ ”, *Microporous Mesoporous Materials*. 61 (2003)
51. Petrus R., Warchol J., “Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of Na⁺/Cu²⁺, Na⁺/Cd²⁺ and Na⁺/Pb²⁺ “,*Microporous Mesoporous Materials*. 61 137-146 (2003)
52. Tchobanoglous ve Burton, “Wastewater Engineering:Treatment, Disposal and Reuse (3rd edn.) ”*Metcalf and Eddy Inc.*, 939-941 (1991)

EKLER

EK-1 Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Na Miktarları

Çizelge 1.1.Deneysel çalışma sonucu Zn için hesaplanan Na miktarı (ppm)

Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.Numune)	Ölçülen Na miktarı (ppm)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)
1.Gün	8	160
2.Gün	4,8	96
3.Gün	0,3	6
4.Gün	0,4	8
5.Gün	0,3	6
12.Gün	0	0

Çizelge 7.2.Deneysel çalışma sonucu Pb için hesaplanan Na miktarı (ppm)

Pb (NO ₃) ₂ (1.Numune)	Ölçülen Na miktarı (ppm)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)
1.Gün	11	220
2.Gün	2,45	49
3.Gün	0	0
4.Gün	0	0
5.Gün	4	80
12.Gün	0	0

Çizelge 1.3.Deneysel çalışma sonucu Cd için hesaplanan Na miktarı (ppm)

Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (1.Numune)	Ölçülen Na miktarı (ppm)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)
1.Gün	9,5	190
2.Gün	4,3	86
3.Gün	0	0
4.Gün	0	0
5.Gün	0,38	7,6
12.Gün	0	0

EK-2 Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Eşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 2.1. Zn için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Zn çözeltisi eşdeğergram miktarı	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Zn çözeltisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	160	0,00174	1,74
2.Gün	96	0,001043	1,043
3.Gün	6	0,000065	0,065
4.Gün	8	0,000087	0,087
5.Gün	6	0,000065	0,065
12.Gün	0	0	0
	Toplam	0,003	3,00

Çizelge 2.2.Pb için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Pb (NO ₃) ₂ (1.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözeltisi eşdeğergram miktarı	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözeltisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	220	0,002391	2,391
2.Gün	49	0,000533	0,533
3.Gün	0	0	0
4.Gün	0	0	0
5.Gün	4	0,000043	0,043
12.Gün	0	0	0
	Toplam	0,002967	2,967

Çizelge 2.3. Cd için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (1.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Cd çözeltisi eşdeğergram miktarı	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Cd çözeltisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	190	0,002065	2,065
2.Gün	86	0,000935	0,935
3.Gün	0	0	0
4.Gün	0	0	0
5.Gün	7,6	0,000083	0,083
12.Gün	0	0	0
	Toplam	0,003083	3,083

EK-3 Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Gram Başına Eşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 3.1. Klinoptilolit gram başına eşdeğer gram sayısı

	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen çözeltinin eşdeğer gram miktarı	Klinoptilolit gram başına eşdeğer gram miktarı
Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.Numune)	0,003	1,2
Pb (NO ₃) ₂ (1.Numune)	0,002967	1,1868
Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (1.Numune)	0,003083	1,2332

EK-4. MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 4.1. Kimyasal analiz sonuçları

No	Adı	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)
1	Zn 1.süzme 2.gün 1.num	196	<1.0	<1.0	2.30		3279	
2	Zn 2.süzme 3.gün 1.num	44.2	<1.0	<1.0	1.16		3542	
3	Zn 3.süzme 4.gün, 1.num	22.7	<1.0	<1.0	<1.0		3562	
4	Zn 4.süzme 5.gün 1.num	12.7	<1.0	<1.0	<1,0		3459	
5	Zn 5.süzme 6.gün 1.num	8,79	<1.0	<1.0	<1,0		3739	
6	Zn 6.süzme 12. gün 1.num	1,80	<1.0	<1.0	<1,0		815	
7	Pb, 1.süzme 2.gün 1.num	273	5.44	3.05	1.26	8224		
8	Pb 2.süzme 3.gün 1.num	20.7	3.32	1.20	<1.0	11040		
9	Pb 3.süzme 4.gün 1.num	3.22	2.12	1.13	<1.0	11368		
10	Pb 4.süzme 5.gün 1.num	2,55	1.94	<1.0	<1,0	10822		

Çizelge 4.1. (Devam) Kimyasal analiz sonuçları

No	Adı	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)
11	Pb 5.süzme 6.gün 1.num	2,05	1.78	1.24	<1,0	8452		
12	Pb 6.süzme 12.gün 1.num	<1.0	<1.0	3.13	<1,0	2634		
13	Cd 1.süzme 2.gün 1.num	206	1.0	1.43	1.29			5356
14	Cd 2.süzme 3.gün 1.num	42. 8	<1.0	1.15	<1.0			5905
15	Cd 3.süzme 4.gün 1.num	16.7	<1.0	1.17	<1.0			8305
16	Cd 4.süzme 5.gün 1.num	7.93	<1.0	<1.0	<1.0			6081
17	Cd 5.süzme 6.gün 1.num	7,82	<1.0	2.73	<1,0			3752
18	Cd 6.süzme 12.gün 1.num	1,48	<1.0	<1.0	<1,0			1355

EK-5 MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarına Göre Na Miktarları

Çizelge 5.1. Zn için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Zn çözültisi eşdeğergram miktarı	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Zn çözültisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	196	0,0021	2,10
2.Gün	44,2	0,00048	0,48
3.Gün	22,7	0,00024	0,24
4.Gün	12,7	0,00013	0,13
5.Gün	8,79	0,00009	0,09
12.Gün	1,8	0,00002	0,02
	Toplam	0,00306	3,06

Çizelge 5.2.Pb için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Pb (NO ₃) ₂ (1.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözültisi eşdeğergram miktarı	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözültisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	273	0,0029	2,9
2.Gün	20,7	0,00023	0,23
3.Gün	3,22	0,00004	0,04
4.Gün	2,55	0,00003	0,03
5.Gün	2,05	0,00002	0,02
12.Gün	0	0	0
	Toplam	0,00322	3,22

EK-5 (Devam) MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarına Göre
Na Miktarları

Çizelge 5.3. Cd için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (1.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Cd çözeltisi eşdeğergram miktarı	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Cd çözeltisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	206	0,0022	2,2
2.Gün	42,8	0,00046	0,46
3.Gün	16,7	0,00018	0,18
4.Gün	7,93	0,00008	0,08
5.Gün	7,82	0,00008	0,08
12.Gün	1,48	0,00002	0,02
	Toplam	0,00302	3,02

EK-6 MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarına Göre Gram Başına Milieşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 6.1. Klinoptilolit gram başına milieşdeğer gram sayısı

	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen çözeltinin milieşdeğer gram miktarı	Klinoptilolit gram başına milieşdeğer gram miktarı
Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.Numune)	3,06	1,224
Pb (NO ₃) ₂ (1.Numune)	3,22	1,288
Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (1.Numune)	3,02	1,208

EK-7.1. Numune İçin Çözelti ile Klinoptilolit Arasında Yer Değiştiren Katyon Miktarları

Çizelge 7.1. Çinko İçin yapılan deneysel çalışma sonucunda çözültiden çıkan klinoptilolit yapısına geçen katyon miktarları (eşg/L)

	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	12.Gün
Zn	0,100	0,108	0,109	0,106	0,114	0,025
Na	0,009	0,002	0,001	0,001	0,0004	0,0001
K	-	-	-	-	-	-
Mg	0,0002	0,0001	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-
Toplam	0,109	0,110	0,110	0,107	0,114	0,025

Çizelge 7.2. Kurşun İçin yapılan deneysel çalışma sonucunda çözültiden çıkan klinoptilolit yapısına geçen katyon miktarları (eşg/L)

	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	12.Gün
Pb	0,081	0,109	0,112	0,107	0,084	0,026
Na	0,001	0,001	0,0001	0,0001	0,0001	-
K	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	-
Mg	0,0001	-	-	-	-	-
Ca	0,0002	0,0001	0,0001	-	0,0001	0,0002
Toplam	0,082	0,110	0,112	0,107	0,084	0,026

Çizelge 7.3. Kadmiyum İçin yapılan deneysel çalışma sonucunda çözültiden çıkan klinoptilolit yapısına geçen katyon miktarları (eşg/L)

	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	12.Gün
Cd	0,095	0,105	0,142	0,108	0,067	0,024
Na	0,009	0,002	0,001	0,0004	0,0004	0,0001
K	0,0001	-	-	-	-	-
Mg	0,0001	-	-	-	-	-
Ca	0,0001	0,0001	0,0001	-	0,00014	-
Toplam	0,104	0,107	0,143	0,108	0,067	0,024

EK-8 2.Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Na Miktarları

Çizelge 8.1.Deneysel çalışma sonucu Zn için hesaplanan Na miktarı (ppm)

Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1.Numune)	Ölçülen Na miktarı (ppm)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)
1.Gün	8	160
2.Gün	4,8	96
3.Gün	0,3	6
4.Gün	0,4	8
5.Gün	0,3	6
12.Gün	0	0

Çizelge 8.2.Deneysel çalışma sonucu Pb için hesaplanan Na miktarı (ppm)

Pb (NO ₃) ₂ (1.Numune)	Ölçülen Na miktarı (ppm)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)
1.Gün	11	220
2.Gün	2,45	49
3.Gün	0	0
4.Gün	0	0
5.Gün	4	80
12.Gün	0	0

Çizelge 8.3.Deneysel çalışma sonucu Cd için hesaplanan Na miktarı (ppm)

Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (1.Numune)	Ölçülen Na miktarı (ppm)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)
1.Gün	9,5	190
2.Gün	4,3	86
3.Gün	0	0
4.Gün	0	0
5.Gün	0,38	7,6
12.Gün	0	0

EK-9 2. Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Eşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 9.1. Zn için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (2.Numune)	PPM	EŞG	MEŞG
1.Gün	140	0,001522	1,522
2.Gün	88	0,000957	0,957
3.Gün	7	0,000076	0,076
4.Gün	6,4	0,00007	0,07
5.Gün	6,8	0,000074	0,074
6.Gün	0	0	0
	Toplam Eşg	0,002699	2,699

Çizelge 9.2.Pb için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Pb (NO ₃) ₂ (2.Numune)	PPM	EŞG	MEŞG
1.Gün	228	0,002478	2,478
2.Gün	43,6	0,000476	0,476
3.Gün	0	0	0
4.Gün	0	0	0
5.Gün	0	0	0
6.Gün	0	0	0
	Toplam Eşg	0,002954	2,954

EK-9 2. (Devam) Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Eşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 9.3. Cd için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (2.Numune)	PPM	EŞG	MEŞG
1.Gün	170	0,001848	1,848
2.Gün	72	0,000783	0,783
3.Gün	0	0	0
4.Gün	0	0	0
5.Gün	3,6	0,000039	0,039
6.Gün	0	0	0
	Toplam Eşg	0,00267	2,67

EK-10 2.Numune İçin Deneysel alışma Sonucu Hesaplanan Gram Başına Mili Eşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 10.1. Klinoptilolit in gram başına eşdeğergram sayısı

	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen çözeltinin milieşdeğergram miktarı	Klinoptilolit in gram başına milieşdeğergram miktarı
Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (2.Numune)	2,69	1,07
Pb (NO ₃) ₂ (2.Numune)	2,95	1,18
Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (2.Numune)	2,67	1,06

EK-11. 2. Numune İçin MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları

Çizelge 11.1. Kimyasal analiz sonuçları

No	Adı	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)
1	Zn 1.süzme 2.gün 2.num	166	<1.0	<1.0	2.23		3213	
2	Zn 2.süzme 3.gün 2.num	42.8	<1.0	<1.0	1.27		3514	
3	Zn 3.süzme 4.gün 2.num	20.9	<1.0	<1.0	<1.0		3529	
4	Zn 4.süzme 5.gün 2.num	11.4	<1.0	<1.0	<1.0		3458	
5	Zn 5.süzme 6.gün 2.num	8,94	<1.0	<1.0	<1,0		3578	
6	Zn 6.süzme 2.num	2,03	<1.0	<1.0	<1,0		814	
7	Pb 1.süzme 2.gün 2.num	253	6.46	3.32	1.28	8490		
8	Pb 2.süzme 3.gün 2.num	18.6	2.30	1.00	<1.0	11300		
9	Pb 3.süzme 4.gün 2.num	3,33	2.48	1.25	<1.0	11154		
10	Pb 4.süzme 5.gün 2.num	1.71	2.11	<1.0	<1.0	11164		

EK-11. (Devam) 2. Numune İçin MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçları

No	Adı	Na (ppm)	K (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)
11	Pb 5.süzme 6.gün 2.num	7,94	9.10	3.86	<1,0	10946		
12	Pb 6.süzme 2.num	<1,0	<1.0	3.98	<1,0	2588		
13	Cd 1.süzme 2.gün 2.num	206	<1.0	1.92	1.32			5284
14	Cd 2.süzme 3.gün 2.num	4.10	<1.0	1.51	<1.0			5858
15	Cd 3.süzme 4.gün 2.num	15.4	<1.0	1.27	<1.0			4106
16	Cd 4.süzme 5.gün 2.num	8.29	<1.0	1.19	<1,0			5911
17	Cd 5.süzme 6.gün 2.num	4,62	<1.0	1.49	<1,0			5406
18	Cd 6.süzme 2.num	1,09	<1.0	<1.0	<1,0			1445

EK-12 2.Numune İçin MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarına Göre Na Miktarları

Çizelge 12.1. Zn için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (2.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözeltisi eşdeğergram miktarı	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözeltisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	166	0,0018	1,80
2.Gün	42,8	0,00046	0,46
3.Gün	20,9	0,00022	0,22
4.Gün	11,4	0,00013	0,13
5.Gün	8,94	0,00009	0,09
12.Gün	2,03	0,00002	0,02
	Toplam Eşg	0,00272	2,72

Çizelge 12.2.Pb için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Pb (NO ₃) ₂ (2.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözeltisi eşdeğergram miktarı	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözeltisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	253	0,0028	2,80
2.Gün	18,6	0,0002	0,20
3.Gün	3,33	0,00003	0,03
4.Gün	1,71	0,00002	0,02
5.Gün	7,94	0,00008	0,08
12.Gün	0	0	0
	Toplam Eşg	0,00313	3,13

EK-12 (Devam) 2.Numune İçin MTA Laboratuvarlarında Yapılan Kimyasal Analiz
Sonuçlarına Göre Na Miktarları

Çizelge 12.3. Cd için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Cd (NO ₃) ₂ 4H ₂ O (2.Numune)	Seyreltme sonucu lülen Na miktarı (ppm)	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Cd zeltisi edeğergram miktarı	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen Cd zeltisi miliedeğergram miktarı
1.Gün	206	0,0022	2,20
2.Gün	4,10	0,00004	0,04
3.Gün	15,4	0,00016	0,16
4.Gün	8,29	0,00009	0,09
5.Gün	4,62	0,00005	0,05
12.Gün	1,09	0,00002	0,02
	Toplam	0,00256	2,56

EK-13 2. Numune İçin MTA Laboratuvarlarında Yaptrılan Kimyasal Analiz Sonuçlarına Göre Gram Başına Milieşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 13.1. Klinoptilolit in gram başına milieşdeğer gram sayısı

	2,50 gr Klinoptilolit ile muamele edilen çözeltinin milieşdeğer gram miktarı	Klinoptilolit in gram başına milieşdeğer gram miktarı
Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (2.Numune)	2,72	1,088
Pb (NO ₃) ₂ (2.Numune)	3,13	1,252
Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (2.Numune)	2,56	1,024

EK-14 2. Numune İçin Çözelti ile Klinoptilolit Arasında Yer Değiştiren Katyon Miktarları

Çizelge 14.1. Çinko İçin yapılan deneysel çalışma sonucunda çözültiden çıkan klinoptilolit yapısına geçen katyon miktarları (eşg/L)

	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	12.Gün
Zn	0,098	0,107	0,107	0,105	0,109	0,025
Na	0,007	0,002	0,001	0,001	0,0004	0,0001
K	-	-	-	-	-	-
Mg	0,0002	0,0001	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-
Toplam	0,105	0,109	0,108	0,106	0,109	0,025

Çizelge 14.2. Kurşun İçin yapılan deneysel çalışma sonucunda çözültiden çıkan klinoptilolit yapısına geçen katyon miktarları (eşg/L)

	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	12.Gün
Pb	0,084	0,111	0,110	0,110	0,108	0,025
Na	0,011	0,001	0,0002	0,0001	0,0004	-
K	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	-
Mg	0,0001	-	-	-	-	-
Ca	0,0002	0,0001	0,0001	-	0,0002	0,0002
Toplam	0,095	0,112	0,110	0,110	0,108	0,025

Çizelge 14.3. Kadmiyum İçin yapılan deneysel çalışma sonucunda çözültiden çıkan klinoptilolit yapısına geçen katyon miktarları (eşg/L)

	1.Gün	2.Gün	3.Gün	4.Gün	5.Gün	12.Gün
Cd	0,094	0,104	0,073	0,105	0,096	0,026
Na	0,009	0,0002	0,001	0,0004	0,0002	0,0001
K	-	-	-	-	-	-
Mg	0,0001	-	-	-	-	-
Ca	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	-
Toplam	0,103	0,104	0,074	0,105	0,096	0,026

EK-15 3.Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Na Miktarları

Çizelge 15.1.Deneysel çalışma sonucu Zn için hesaplanan Na miktarı (ppm)

Zn (NO ₃) ₂ 6H ₂ O (1.Numune)	Ölçülen Na miktarı (ppm)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)
1.Gün	5,5	110
2.Gün	1,8	36
3.Gün	0,8	16
4.Gün	0	0
5.Gün	0,1	2
12.Gün	0	0

Çizelge 15.2.Deneysel çalışma sonucu Pb için hesaplanan Na miktarı (ppm)

Pb (NO ₃) ₂ (1.Numune)	Ölçülen Na miktarı (ppm)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)
1.Gün	9,2	184
2.Gün	2	40
3.Gün	0	0
4.Gün	0	0
5.Gün	0	0
12.Gün	0	0

Çizelge 15.3.Deneysel çalışma sonucu Cd için hesaplanan Na miktarı (ppm)

Cd (NO ₃) ₂ 4H ₂ O (1.Numune)	Ölçülen Na miktarı (ppm)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)
1.Gün	7,2	144
2.Gün	1	20
3.Gün	1,3	26
4.Gün	0	0
5.Gün	0	0
12.Gün	0	0

EK-16 3.Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Eşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 16.1. Zn için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Zn (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (3.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	Gr Klinoptilolit ile muamele edilen Zn çözeltisi eşdeğergram miktarı	Gr Klinoptilolit ile muamele edilen Zn çözeltisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	110	0,00047	0,47
2.Gün	36	0,00016	0,16
3.Gün	16	0,000069	0,069
4.Gün	0	0	0
5.Gün	2	0,0000086	0,086
	Toplam eşg	0,000785	0,785

Çizelge 16.2.Pb için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Pb (NO ₃) ₂ (3.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	Gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözeltisi eşdeğergram miktarı	Gr Klinoptilolit ile muamele edilen Pb çözeltisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	184	0,0008	0,8
2.Gün	40	0,00017	0,17
3.Gün	0	0	0
4.Gün	0	0	0
5.Gün	0	0	0
	Toplam eşg	0,00097	0,97

EK-16 (Devam) 3.Numune İçin Deneysel Çalışma Sonucu Hesaplanan Eşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 16.3. Cd için hesaplanan eşdeğer gram miktarı

Cd (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (3.Numune)	Seyreltme sonucu ölçülen Na miktarı (ppm)	Gr Klinoptilolit ile muamele edilen Cd çözeltilisi eşdeğergram miktarı	Gr Klinoptilolit ile muamele edilen Cd çözeltilisi milieşdeğergram miktarı
1.Gün	144	0,00063	0,63
2.Gün	20	0,000087	0,087
3.Gün	26	0,000113	0,113
4.Gün	0	0	0
5.Gün	0	0	0
	Toplam Eşg	0,00083	0,83

EK-17 3. Numune İçin Deneysel alışma Sonucu Hesaplanan Gram Başına Eşdeğer Gram Miktarları

Çizelge 17.1. Klinoptilolit in gram başına eşdeğergram sayısı

	Gr Klinoptilolit ile muamele edilen çözeltinin eşdeğergram miktarı	Klinoptilolit in gram başına mili eşdeğergram miktarı
Zn (NO ₃) ₂ 6H ₂ O (3.Numune)	0,000785	0,785
Pb (NO ₃) ₂ (3.Numune)	0,00097	0,97
Cd (NO ₃) ₂ 4H ₂ O (3.Numune)	0,00083	0,83

EK-18 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomların absorplanması üzerine kurulmuş olan analitik metotlara atomik absorpsiyon spektroskopisi denir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan cihazlar tek veya çift ışın yollu olabilir. İster tek, isterse çift ışın yollu olsun bu cihazdan beklenen özellik, yeterince dar ışın bandı vermesidir. Böyle dar ışın bantları hem birbirlerinden kolayca ayrılırlar hem de birbirlerini etkilemezler. Böylece ölçmelerin hassaslığı ve kesinliği artmış olur.

Alev içindeki atomlar kendilerinin absorplayabildiği gibi çok şiddetli bir demetle ışınlanacak olursa, floresans ışınları yayar. Bu şekilde yayılan floresans ışınlar, atomlar üzerine gönderilen ışın demetine dik yönde incelenebilir.

Sıcak bir gaz ortamında bulunan sodyum atomları üzerine kendisinin elektronik geçişlerine uygun ışınlar gönderilirse, onları absorplar. Bundan başka, sodyum buharı üzerine çeşitli dalga boyunda ışınlardan meydana gelen bir ışın demeti gönderilirse, demette bulunan ışınlardan örneğin 5890,5896,3302 Å dalga boyu ışınları absorplar. Bunun nedeni sodyum atomunda 3s de bulunan tek elektronun sözü edilen dalga boylarındaki ışınları absorplayarak daha üst enerji seviyelerine geçmesidir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile ölçüm; Temel prensibi alev fotometresinin tersidir. Alev fotometresinde uyarılmış atomun saldıdığı ışın ölçüldüğü halde AAS'nde atomun tuttuğu ışın ölçülür. Bu cihazlarla biyolojik sıvılarda bulunan Fe, Cu, Zn, Co, Pb, Li gibi eser elementler ölçülür.

EK-19 Alev Fotometresi

Atomik alev emisyon spektroskopisi çok uygulanan spektroskopi dallarından birisidir. Daha çok da biyolojik sıvılarda ve dokularda potasyum, sodyum, kalsiyum ve lityum tayin etmek için kullanılır. Bunun nedeni, böyle cihazların çok basit, kullanışlı ve dayanıklı olmalarıdır. Metot adı geçen elementlerin dışında, periyodik sistemde geçen elementlerin yaklaşık yarısının tayininde de kullanılabilir. Bu spektroskopi dalına alev emisyon spektroskopisi veya sadece alev fotometrisi denilmektedir. Söylenişinin kısa ve kolay olmasından dolayı metot daha çok alev fotometrisi olarak bilinir.

Alev fotometreleri, alev absorpsiyon spektrofotometrelerine benzer. Yalnız alev fotometrelerinde oyuk katot lamba lamba ve ışın yolu kesici bulunmaz. Oyuk katot lambasının (ışın kaynağını) yerini alev alır. Böyle cihazlar bazen absorpsiyon ölçme amacıyla da kullanılabilirler.

Sıcaklığı düşük alevde çalışacak olursa, alev fotometreleriyle alkali ve toprak alkali metalleri yeterli doğruluk derecesinde tayin edilebilir. Düşük alev sıcaklığında öteki metallerin büyük çoğunluğu buharlaşmaz ve dolayısıyla alkali ve toprak alkali metallerin tayinini karıştırmazlar. Bundan dolayı alkali ve toprak alkali metalleri tayin edilirken sadece tayin edilen metalin yaydığı ışını geçiren bir filtre kullanılması yeterli olur.

Alev fotometresi (flame fotometre) ile ölçüm; alev üzerine çözelti çok küçük damlacıklar halinde (sis şeklinde) püskürtülür. Alevin ısı etkisiyle, çözültideki madde atomlarının elektronları uyarılır ve bu şekilde daha üst bir enerji seviyesine çıkmış olan anstabil elektronlar daha sonra eski enerji düzeylerine dönerken aradaki enerji farkını ışık olarak dışarı salarlar. Bu ışık, çözültideki madde konsantrasyonuyla orantılıdır ve alev fotometresinde ölçülür.

EK- 20 İndüktif Eslesmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

ICP-OES, birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir. Düşük derişim seviyelerinin tayininde başarılı bir analitik yöntemdir. ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır. Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar.

ICP-OES' in bazı avantajları;

Geniş doğrusal çalışma aralığı

Düşük gözlenebilme sınırı

- _ Kimyasal girişimin olmaması
- _ Elementler arası en düşük etki
- _ Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk

ICP-OES Cihazı

ICP-OES cihazı; ICP kaynağından oluşan serbest atom ya da iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir.

Kaynak

Uyarılmayı sağlayacak ideal bir kaynağın özellikleri;

Çalışılan elementlerin hepsinin hatlarını uyarabilmeli

- _ Numuneden numuneye geçildiğinde tekrar edilebilir uyarılma koşulları sağlayabilmeli
- _ İstenilen tayin sınırlarına ulaşabilmek için yeterli hat hassasiyetini sağlayabilmeli

- _ Spektral zemin değeri düşük olmalı
- _ Numuneyi tekrar buharlaştırmalı ve yeterli atomlaşmayı sağlayabilmelidir.

AES için bazı uyarma kaynakları;

- _ Alev
- _ Elektriksel kıvılcım bosalımını, örnek: DC ark, yüksek voltlu kıvılcım
- _ Mikrodalga-indüktif plazma
- _ ICP
- _ DC plazmalar

ICP: İndüktif Esleşmiş Plazma

Plazma, içinde iyonlaşan atomların oluşturduğu iletken bir gazdır. Plazma genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile uyarılmasıyla elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir.

EK-21 X-Ray Fluorescence (XRF) Yöntemi

XRF uyarılan bir numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının enerjilerine ya da dalga boylarına göre incelenerek, her türlü materyalin, kimyasal bileşenlerini belirlemek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Kullanılan materyalin katı, sıvı, gaz veya başka bir halde bulunmasının bir öneminin olamaması XRF'nin en önemli avantajlarından biridir. XRF tekniği, hızlı olması, uygulanmasının kolay olması, hasarsız olması ve numune miktarının az olması gibi son derece önemli özelliklere sahiptir. XRF'de kullanılan spektrometre sistemleri iki gruba ayrılır. Enerji Dağılımlı Sistem (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, EDXRF) ve Dalgaboyu Dağılımlı sistem (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF).

XRF SPEKTROMETRİ

Bütün XRF spektrometreleri temel olarak 3 ana bölümden oluşur.

- Uyarıcı Kaynak
- Numune
- Detektör

Kaynak, numuneyi uyararak ve karakteristik X- ışınlara yayılması için kullanılır. Numunedan yayımlanan X- ışınları ise detektör yardımıyla ölçülür. Yukarıda da bahsedildiği gibi, temel özellikleri aynı olmakla beraber, XRF spektrometreleri iki gruba ayrılmaktadır.

EDXRF :

EDXRF spektrometreleri numunedan gelen farklı enerjili karakteristik X-ışınlarını ölçebilen bir detektöre sahiptir. Detektör, numune içerisindeki elementlerden yayımlanan karakteristik ışınları ayırma özelliğine sahiptir. Bu olaya enerji dispersiyonu (ayırımı) denir.

WDXRF :

Numuneden yayımlanan karakteristik ısınlarnı dalga boyuna göre ölçen bir sistemdir. WDXF nin temel kısımları EDXRF ile aynıdır. Yani uyarıcı kaynak, numune ve detektörden oluşur. Fakat lm sisteminde belirgin farklılıklar vardır. WDXRF, gelen karakteristik ısınları dalga boylarına göre ayırabilmek için bir kolimatör seti ve bir kırılma kristali kullanır. Numuneden yayımlanan karakteristik ısınlr kristal üzerine düşürülerek dalga boylarına göre ayrılmaları sağlanır. Kırılan ısınlr farklı doğrultularda yayılacaklarından belirli açılarda yerleştirilen detektörler, belirli doğrultularda yayımlanan karakteristik ısınlarn ölçümleri yapılır.

EK- 22 Ham Klinoptilolit İçin Yapılan Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bileşen	% Ağırlık	Mol. Ağırlığı	% Ağırlık	Mol	Atom	Yer Değiştirilebilir Katyonların Eşdeğergram Sayısı (Kuru Temelde)	Yer Değiştirilebilir Katyonların Dağılımı (%)
SiO ₂	72,1	60,09	77,946	1,297	1,297		
Al ₂ O ₃	11,7	101,96	12,649	0,124	0,248		
Fe ₂ O ₃	1,2	159,69	1,297	0,008			
CaO	1,8	56,08	1,946	0,035	0,035	0,069	29,14
MgO	1	40,31	1,081	0,027	0,027	0,054	22,52
Na ₂ O	0,8	61,98	0,865	0,014	0,028	0,028	11,72
K ₂ O	3,8	94,2	4,108	0,044	0,087	0,087	36,62
MnO	0	70,94	0,000				
TiO ₂	0,1	79,9	0,108				
H ₂ O	7,5						
Toplam	100					0,238	
Si/Al	5,23						
Kasyon/Al	0,96						

$$\% \text{ Ağırlık (Wt)} = \text{Wt} / \text{Wtoplam} * 100$$

$$\text{Mol} = \text{Ağırlık} / \text{Mol Ağırlığı}$$

$$\text{Atom} = \text{Mol} * \text{Tesir Değerliği}$$

$$\text{Eşg} = \text{Atom} * \text{Tesir Değerliği}$$

$$\% \text{ Dağılım} = \text{Eşg} / \text{Eşg(toplam)} * 100$$

SiO₂ için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 72,1 / 92,5 * 100 = 77,946$$

$$\text{Mol} = 77,946 / 60,09 = 1,297$$

$$\text{Atom} = 1,297 * 1 = 1,297$$

Al₂O₃ için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 11,7 / 92,5 * 100 = 12,649$$

$$\text{Mol} = 12,649 / 101,96 = 0,124$$

$$\text{Atom} = 0,124 * 2 = 0,248$$

Fe₂O₃ için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 1,2 / 92,5 * 100 = 1,297$$

$$\text{Mol} = 1,297 / 159,69 = 0,008$$

$$\text{Atom} = 0,008 * 2 = 0,016$$

CaO için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 1,8 / 92,5 * 100 = 1,946$$

$$\text{Mol} = 1,946 / 56,08 = 0,035$$

$$\text{Atom} = 0,0345 * 1 = 0,0345$$

$$\text{Eşg} = 0,0345 * 2 = 0,069$$

$$\% \text{ Dağılım} = 0,069 / 0,238 * 100 = 29,14$$

MgO için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 1 / 92,5 * 100 = 1,081$$

$$\text{Mol} = 1,081 / 40,31 = 0,027$$

$$\text{Atom} = 0,027 * 1 = 0,027$$

$$\text{Eşg} = 0,027 * 2 = 0,054$$

$$\% \text{ Dağılım} = 0,054 / 0,238 * 100 = 22,52$$

Na₂O için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 0,8 / 92,5 * 100 = 0,865$$

$$\text{Mol} = 0,865 / 61,98 = 0,014$$

$$\text{Atom} = 0,014 * 2 = 0,028$$

$$\text{Eşg} = 0,028 * 1 = 0,028$$

$$\% \text{ Dağılım} = 0,028 / 0,238 * 100 = 11,72$$

K₂O için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 3,8 / 92,5 * 100 = 4,108$$

$$\text{Mol} = 4,108 / 94,2 = 0,044$$

$$\text{Atom} = 0,044 * 2 = 0,087$$

$$\text{Eşg} = 0,087 * 1 = 0,087$$

$$\% \text{ Dağılım} = 0,087 / 0,238 * 100 = 36,62$$

TiO₂ için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 0,1 / 92,5 * 100 = 0,108$$

EK- 23 Sodyum Formundaki Klinoptilolit İçin Yapılan Kimyasal Analiz
Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bileşen	% Ağırlık	Mol. Ağırlığı	% Ağırlık	Mol	Atom	Yer Değiştirilebilir Kationların Eşdeğergram Sayısı (Kuru Temelde)	Yer Değiştirilebilir Kationların Dağılımı (%)
SiO ₂	73,3	60,09	78,480	1,306	1,306		
Al ₂ O ₃	11,9	101,96	12,741	0,125	0,250		
Fe ₂ O ₃	0,8	159,69	0,857	0,005			
CaO	0,4	56,08	0,428	0,008	0,008	0,015	6,13
MgO	0,6	40,31	0,642	0,016	0,016	0,032	13,06
Na ₂ O	4,6	61,98	4,925	0,079	0,159	0,159	64,89
K ₂ O	1,7	94,2	1,820	0,019	0,039	0,039	15,92
MnO	0	70,94	0,000				
TiO ₂	0,1	79,9	0,107				
H ₂ O	6,6						
Toplam	100					0,245	
Si/Al	5,23						
Kation/Al	0,98						

% Ağırlık (Wt) = $Wt / W_{toplam} * 100$

Mol = $Ağırlık / Mol\ Ağırlığı$

Atom = $Mol * Tesir\ Değerliği$

Eşg = $Atom * Tesir\ Değerliği$

% Dağılım = $Eşg / Eşg(toplam) * 100$

SiO₂ için:

% Ağırlık = $73,3 / 93,4 * 100 = 78,48$

Mol = $78,48 / 60,09 = 1,306$

Atom = $1,306 * 1 = 1,306$

Al₂O₃ için:

% Ağırlık = $11,9 / 93,4 * 100 = 12,741$

Mol = $12,741 / 101,96 = 0,125$

Atom = $0,125 * 2 = 0,250$

Fe₂O₃ için:

% Ağırlık = $0,8 / 93,4 * 100 = 0,857$

Mol = $0,857 / 159,69 = 0,005$

Atom = $0,005 * 2 = 0,010$

CaO için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 0,4 / 93,4 * 100 = 0,428$$

$$\text{Mol} = 0,428 / 56,08 = 0,0076$$

$$\text{Atom} = 0,0076 * 1 = 0,0076$$

$$\text{Eşg} = 0,0076 * 2 = 0,015$$

$$\% \text{ Dağılım} = 0,015 / 0,245 * 100 = 6,13$$

MgO için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 0,6 / 93,4 * 100 = 0,642$$

$$\text{Mol} = 0,642 / 40,31 = 0,016$$

$$\text{Atom} = 0,016 * 1 = 0,016$$

$$\text{Eşg} = 0,016 * 2 = 0,032$$

$$\% \text{ Dağılım} = 0,032 / 0,245 * 100 = 13,06$$

Na₂O için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 4,6 / 93,4 * 100 = 4,925$$

$$\text{Mol} = 4,925 / 61,98 = 0,0794$$

$$\text{Atom} = 0,0794 * 2 = 0,159$$

$$\text{Eşg} = 0,159 * 1 = 0,159$$

$$\% \text{ Dağılım} = 0,159 / 0,245 * 100 = 64,89$$

K₂O için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 1,7 / 93,4 * 100 = 1,820$$

$$\text{Mol} = 1,820 / 94,2 = 0,0193$$

$$\text{Atom} = 0,0193 * 2 = 0,039$$

$$\text{Eşg} = 0,039 * 1 = 0,039$$

$$\% \text{ Dağılım} = 0,039 / 0,245 * 100 = 15,92$$

TiO₂ için:

$$\% \text{ Ağırlık} = 0,1 / 93,4 * 100 = 0,107$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DİKMEN USTA Aslı
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 19.03.1980 Kastamonu
 Medeni Hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 255 00 10
 Faks : 0 (312) 207 61 51
 e-mail : asliusta@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Atatürk Üniversitesi / Çevre Mühendisliği Bölümü	2001-Ocak
Lise	Kırıkkale Fen Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2001-halen	Çevre ve Orman Bakanlığı ÇED ve Planlama Genel Müdürlüğü	Çevre Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce