

**KADMİYUM İLE KİRLENMİŞ TOPRAKTAN Cd(II)
İYONLARININ YIKANMASI VE
ELEKTROKİMYASAL OLARAK GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

FERHAT SADI YİMSEK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN- 2007**

**KADMİYUM İLE KİRLENMİŞ TOPRAKTAN Cd(II) İYONLARININ
YIKANMASI VE ELEKTROKİMYASAL OLARAK GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

FERHAT SADI YİMSEK

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Nurcan Köleli**

**MERSİN
Haziran- 2007**

ÖZ

Son yıllarda, arazi ve laboratuvar ölçeğinde yapılan bir çok çalışma, ağır metallerle kirlenmiş toprakların arıtımında toprak yıkama ve elektrokimyasal arıtım tekniklerinin verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Bu araştırmanın birinci aşamasında, iki farklı dozda (10 ve 50 mg/kg) Cd ile yapay olarak kirlenmiş farklı iki tekstüre sahip iki topraktan maksimum metal giderim verimini sağlayacak optimum yıkama koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır. Maksimum Cd giderimi 1:20 katı-sıvı oranında ve 0.1 M Na₂EDTA ve 0.1 M ZnEDTA ile elde edilmiş olup katı-sıvı oranı arttıkça Cd(II) giderimi artmıştır. Ayrıca Cd giderimi, çözeltilerin pH'ları ile ters orantılı olarak değişirken EC ve TDS değerleriyle doğru orantılı olarak değişmiştir. İkinci aşamasında ise elde edilen yıkama çözeltilesindeki Cd önceden belirlenen indirgenme potansiyelinde sabit yataklı bir reaktörde elektroliz edilerek Cd giderimi araştırılmıştır. Granüle Cd elektrot (çalışma elektrodu) ile Pt elektrot (karşı elektrot) kullanılarak potansiyel farkı ve zaman gibi bazı parametreler incelenerek ve maksimum metal giderimi için optimum çalışma koşulları araştırılmıştır. Başlangıç denge Cd konsantrasyonu 15 mg/L'den 15. dakikada 3,9'a düşmüş ve Cd giderimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Toprak kirliliği, kadmiyum, toprak yıkama, elektrokimyasal arıtım.

ABSTRACT

Washing and electrochemical remediation have a great potential to remediate heavy metal contaminated soils. The use of Na₂EDTA, FeEDTA and ZnEDTA on removal Cd of contaminated soils was evaluated with washing and elektrochemical treatment methods. Initial total cadmium concentrations were maintained at 10 and 50 mg/kg. In the first part of the study, optimum cadmium removal conditions from the soils which are artificially contaminated were investigated. Maximum cadmium removal was achived in the 1:20 soil:liquid ratio and 0.1 M Na₂EDTA and 0.1 M ZnEDTA. Moreover, cadmium removal is changed reverse proportional to the pH of the solutions and directly proportional to EC and TDS values. In the second part of the study, cadmium removal was investigated. The washing solution was electrolized in a fixed bed glass reactor and the reduction potential of cadmium was determined. By using granuled Cd electrodes (working electrode) and Pt electrodes (opposite electrode) and with the investigation of some parameters such as potential difference, pollution load and time, maximum metal removal conditions were investigated. Initial equilibrium cadmium concentration is decreased to 3.9 mg/L from 15 mg/L in 15 minutes. In the 15 th minute cadmium removal efficiency was %74.

Key Words : Soil pollution, cadmium, electrokinetic treatment, soil washing.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini sürekli hissettiğim ve beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan değerli Tez Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Araştırmalarımın bir kısmını oluşturan elektroliz deneylerinde bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen Kimya Bölümü Araştırma Görevlilerinden Derya DÜNDAR'a, denge reaksiyonlarının belirlenmesinde yardımcı olan Bölümümüz öğretim elemanlarından Yrd. Doç. Dr. Çetin KANTAR'a, toprak-çözelti örneklerinin Atatürk Üniversitesi Toprak Bölümü'ndeki AAS'da okunmasını sağlayan Atatürk Üniversitesi öğretim elemanlarından Prof. Dr. Nesrin YILDIZ'a teşekkür ederim.

Mersin Meslek Yüksek Okulu müdürü Prof. Dr. Fahrettin Abdullayev ve yardımcıları Kader Metin, Akın Çömelekoğlu'na, Kimya bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Meral Turabik ve laborant Filiz Fener'e AAS cihazını kullanmamızdaki katkılarından dolayı çok teşekkür ederiz.

Deneysel çalışmalarında ve örneklerin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ekip arkadaşlarım Çevre Mühendisliği Bölüm'ü Araştırma Görevlisi Aydeniz Demir'e ve yüksek lisans öğrencilerinden Müzeyyen Eke'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini benden esirgemeyen ayrıca tez metninin kontrollerini yapan değerli arkadaşım Gökçen PEKER' e teşekkür ederim.

Sağladığı maddi destekten dolayı üniversitemizin Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBE ÇM(FSY) 2007-1 YL) teşekkür ederim.

Yaptığım her işte yanımda olan ve beni maddi ve manevi olarak destekleyen değerli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. KADMİYUMUN FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	5
2.1.1. Kadmiyumun Fiziksel Özellikleri	5
2.1.2. Kadmiyumun Kimyasal Fiziksel Özellikleri	6
2.1.3. Kadmiyumun İyonlaşma Enerjisi	6
2.2. KADMİYUM KİRLİLİĞİNİN ANTROPOJENİK KAYNAKLARI	7
2.3. KADMİYUM KİRLİLİĞİNİN İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ	8
2.4. METALLERLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ARITIMINDA KULLANILAN YÖNTEMLER	9
2.4.1. Katılaştırma-Kararlı Hale Getirme	10
2.4.2. Hidrodinamik Alıkoyma	11
2.4.3. Mekanik Ayırma Teknolojileri	11
2.4.4. Fitoremediasyon Tekniği	11
2.4.5. Toprağın Yıkanması	12
2.4.6. Elektrokinetik Arıtım	14
2.5. ELEKTRİKSEL ÇİFT TABAKA VE ZETA POTANSİYELİ	17
2.6. ELEKTROKİMYA	18
2.6.1. Elektroliz	19
2.6.2. Elektrolizin Uygulama Alanları	19

2.6.3. Elektroliz Yasaları	20
2.7. ELEKTROKİMYASAL GİDERİM TEKNOLOJİSİNİN ÇEVRESEL UYGULAMALARI	21
2.7.1. Elektrokinetik Arıtımın Özellikleri	22
2.8. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	23
2.8.1. Kirlenmiş Topraklardan Metallerin EDTA Ekstraksiyonu ile İlgili Araştırmalar	23
2.8.2. Kirlenmiş Topraklardan Metallerin Elektrokimyasal Yolla Giderimi İle İlgili Araştırmalar	26
3. MATERYAL ve METOT	32
3.1. MATERYAL	32
3.1.1. Toprağın Yapay Olarak Kirletilmesi İşlemi	32
3.1.2. Araştırmada Kullanılan Araç ve Cihazlar	32
3.1.2.1. Sabit yataklı cam reaktör	32
3.1.2.2. Güç kaynağı cihazı	32
3.1.2.3. Multimetre cihazı	33
3.1.2.4. Dönüştürümlü voltmetri cihazı	33
3.1.2.5. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	33
3.2. METOT	34
3.2.1. Araştırmada Kullanılan Toprakların Başlangıçtaki Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	34
3.2.1.1. Nem (%)	34
3.2.1.2. Suya doygunluk (%)	34
3.2.1.3. Tane boyu analizi (Hidrometre Yöntemi)	34
3.2.1.4. Tuz	35
3.2.1.5. Toprak tepkimesi (pH) analizi	35
3.2.1.6. Organik madde tayini	35
3.2.1.7. Toplam karbon	35
3.2.1.8. Titrimetrik kireç tayini	35
3.2.1.9. Katyon değişim kapasitesi (KDK)	35

3.2.1.10. Toplam kadmiyum tayini	36
3.2.1.11. Toprak yıkama deneyleri	36
3.2.1.12. Elektroliz deneyleri	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	38
4.1. TOPRAK ÖRNEKLERİNİN BAZI FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	38
4.2. FARKLI KATI:SIVI ORANI ve YIKAMA ÇÖZELTİLERİNİN Cd GİDERİMİNE ETKİSİ	40
4.3. ARDIŞIK YIKAMANIN Cd(II) GİDERİMİNE ETKİSİ	44
4.4. % KATI:SIVI ORANININ Cd(II) GİDERİMİNE ETKİSİ	46
4.5. YIKAMA ÇÖZELTİLERİNİN Cd İLE TÜRENDİRME ve DENGE REAKSİYONLARI	48
4.6. ELEKTROLİZ İLE Cd(II) GİDERİMİ	52
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	57
5.1. SONUÇLAR	57
5.2. ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Kadmiyumun İzotopları	6
Çizelge 4.1. Çalışmada Kullanılan Toprak Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	39
Çizelge 4.2. Farklı Katı –Sıvı Oranı ve EDTA Konsantrasyonunun, Çözelti, Toprak Cd Konsantrasyonu ve Pb Giderimi Üzerine Etkisi	41
Çizelge 4.3. Na ₂ EDTA, ZnEDTA ve FeEDTA Yıkama Çözeltilerinin Cd ile Türlendirme (spesiasyon) ve Denge Reaksiyonları (T= 25 °C, I= 0.00M)	49
Çizelge 4.4. 50 mg/L Cd İçeren 0.05 M ZnEDTA Çözeltilisinde Farklı Potansiyellerde 2 saat Süreyle Yapılan Elektroliz Sonrası Cd Giderimi (pH _{başlangıç} 7,2)	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

	SAYFA
Şekil 2.1. Eh – pH Diagramı	7
Şekil 2.2. Kirlenmiş Arazinin Kazılmasından Sonra Uygulanan Toprak Yıkama Yöntemi	13
Şekil 2.3. İnce Taneli Kirli Bir Toprağın Elektrokinetik Arıtımının Şematik Gösterimi	15
Şekil 2.4. Toprak Ortamındaki Ağır Metallerin Elektrokinetik Yöntemle Giderimi	16
Şekil 2.5. Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyeli	18
Şekil 2.6. Elektroliz İşleminin Şematik Gösterimi	19
Şekil 2.7. Laboratuvar Ölçekli Elektrokinetik Arıtım Hücresinin Şematik Gösterimi	27
Şekil 2.8. Elektrokinetik Arıtım Hücresinin Şematik Gösterimi	28
Şekil 2.9. Elektrokinetik Arıtım Hücresinin Şematik Gösterimi	28
Şekil 2.10. Elektrokinetik Arıtım Hücresinin Şematik Gösterimi	29
Şekil 3.1. Sabit Yataklı Bir Cam Reaktör	33
Şekil 4.1. 0.05 M Na ₂ EDTA ile Ardışık Üç Yıkamanın Cd(II) Giderimine Etkisi	45
Şekil 4.2. % Katı-Sıvı Oranının Cd(II) Giderimine Etkisi	47
Şekil 4.3. 10 mg/kg Cd İçeren Toprak Çözeltisinde Na ₂ EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA Varlığında pH'a Bağlı Olarak Değişen Cd Türlerinin Dağılımı (I:0.05 M ve Atmosferik P _{CO2} İle Denge)	50
Şekil 4.4. 50 mg/kg Cd İçeren Toprak Çözeltisinde Na ₂ EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA Varlığında pH'a Bağlı Olarak Değişen Cd Türlerinin Dağılımı (I:0.00 M ve Atmosferik P _{CO2} İle Denge)	51
Şekil 4.5. 1:10 Katı Sıvı Oranında A) 0.05 M Na ₂ EDTA ve B) 0.05 M ZnEDTA İle Yıkamış T ₂₅₀ Çözeltisinde Cd İndirgenmesinin Dönüşümlü Voltametri İncelenmesi (Tarama Hızı 0.05 V/s)	53
Şekil 4.6. Toprak Çözeltisi, ZnEDTA, ZnEDTA+Cd çözeltisinde Cd İndirgenmesinin Dönüşümlü Voltametri Karşılaştırılması (Tarama Hızı 0.05 V/s)	54

Şekil 4.7. Sabit Yataklı Bir Reaktörde Uygulanan -1.4 V Potansiyelde
Toprak 4 Yıkama 0.05 M ZnEDTA Çözeltisi Denge Cd
Konsantrasyonuna Zamanın Etkisi

55

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
μ	Mikro
g	Gram
Cd(II)	Kadmiyum İyonu
k	Oluşum Sabiti
mg	Miligram
kg	Kilogram
mL	Mililitre
L	Litre
m^3	Metre küp
m	Metre
s	Saniye
cm	Santimetre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat
E°	Standart İndirgenme Potansiyeli
M	Molarite
V	Volt
h	Saat
EC	Elektriksel İletkenlik
TDS	Toplam Çözünmüş Katı Madde
μS	Mikro Simens
Ce	Çözelti Denge Konsantrasyonu
q	Adsorplanan Miktar
Eh	Redoks Potansiyeli

Kısaltmalar	Açıklama
T1	Toprak 1
T1 ₁₀	10 mg/kg Cd içeren Toprak 1 Örneği
T1 ₅₀	50 mg/kg Cd içeren Toprak 1 Örneği
T2	Toprak 2
T2 ₁₀	10 mg/kg Cd içeren Toprak 2 Örneği
T2 ₅₀	50 mg/kg Cd içeren Toprak 2 Örneği
DTPA	Dietilen Triamin Penta Asetik asit
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
NTA	Sodyum Nitrilo Triasetat
HCL	Hidroklorik Asit
Me	Metal Katyonu
L	Ligand
MeL	Metal-Ligand Kompleksi
D.C.	Doğru Akım
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofometresi
EGME	Etilen Glikol Mono Etil Eter
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
EPA	Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
SiCL	Siltli Killi Tın
S	Kumlu

1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesi sorunu sanayi devrimden sonra en önemli sorunlardan biri haline gelmeye başlamıştır. İnsanoğlunun doğaya hükmetme isteği ve tüketim çılgınlığı bu sorunu iyiden iyiye körüklemiştir. Doğanın atık arıtım kapasitesinin ve dayanıklılık sınırının kendi doğal döngüsü içerisinde çok yüksek olduğu bilinmektedir. Ancak insan kaynaklı etkenler bu kapasitenin dayanabilme sınırını zorlamakta ve hatta aşmaktadır.

Sanayileşme sonucunda ortaya çıkan atıklar hem sucul ortamlarda hem de topraklarda tehlikeli boyutlarda kirlilik meydana getirmektedir. Madencilik, metal işleme, parlatma ve galvanizleme sanayileri gibi kirletici özellikteki etkinlikler, atıksu deşarjları, pestisit, herbisit ve aşırı gübre kullanımı gibi tarımsal etkinlikler toprak kirliliğine neden olan kaynaklar arasında önemli yer tutmaktadır. Bu yüzden birçok alan Cd, Cu, Pb, Cr, Zn gibi metallerle kirlenmiştir. Toksik maddeler ile kirlenmiş topraklar ise insan ve çevre sağlığını tehdit eden başka bir kirletici kaynağı meydana getirmektedir [1].

Toprak, ana materyal denilen kayaçların ve organik maddelerin uzun bir süre içinde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olay ve diğer etkenlerle parçalanıp ayrışması sonucu ortaya çıkan ve dinamikleri devam eden doğal bir varlıktır. Toprak kirliliğini incelerken toprakların sınırlı olan ve yenilenmesi mümkün olmayan kaynaklar olduğu hiçbir zaman akıldan uzak tutulmamalıdır [2]. Toprak kirliliğine sebep olan doğal olaylar nedeniyle ve insan aktivitelerine bağlı (antropojenik) olarak toprağa karışan maddeler, genel olarak, ağır metaller, pestisitler, hormonlar, organik bileşikler ve radyoaktif maddeler şeklinde gruplandırılabilir. Bu maddeler içerisinde ağır metaller oldukça önemli ve güncel bir sorundur. Ağır metaller, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın hazırladığı 129 öncelikli çevre kirleticisi arasında yer almaktadır. Atom yoğunlukları 5 g/cm^3 ve daha yüksek olan metaller, ağır metal (Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn gibi) olarak tanımlanmaktadır [3]. Ağır metallerin insan ve diğer canlı organizmalar tarafından yüksek miktarlarda alınması durumunda kronik ve akut sağlık sorunları görülebilmektedir. Ayrıca bu

maddeler, ekolojik döngüye girmeleri halinde, canlı bünyesinde metal birikimine yol açabilmektedir [1].

Ağır metaller, atmosferik taşınım, biyolojik arıtım çamurlarının boşaltımı, hayvan dışkıları ile evsel atıklarının uzaklaştırılması gibi prosesler sonucunda toprağa karışmaktadır. Toprakların ağır metallere kirlenmesi, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu olabildiği gibi, ağır metal içeren kayaçların çeşitli nedenlerle çözünerek su ve toprak ortamına taşınması sonucu da ortaya çıkabilmektedir. Ağır metaller toprakta doğal süreçler tarafından parçalanamamakta ve ekosistemde kalmaktadır. Ağır metallerin aşırı şekilde birikmesi toprak verimliliğini, ekosistemi ve burada yaşayan canlıları olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle topraklardan bu kirleticileri uzaklaştırmak için büyük çaba harcanmaktadır. Ağır metallere kirlenmiş toprakların temizlenmesi çevre mühendisliğinin en zor ve en önemli konularından birisidir. Toprağın temizlenmesi yani topraktaki kirleticilerin uzaklaştırılması özellikle bölgenin yeniden kullanılmasının önemli olduğu düşünüldüğünde ekonomik bir alternatiftir. Ağır metallere kirlenmiş toprakların arıtım teknikleri termal, mekanik ya da fizikokimyasal olabilir. Bu tekniklerin yararlarını ortaya koymak için metalleri çevresel toksik etkilere göre gruplandırmak faydalı olur. Buna göre en önemli grubu Pb, Zn, Cu ve Cd oluşturur. Ağır metaller toprakta binlerce yıl kalabilmektedir.

Uygun toprak temizleme metodunun seçimi, bölge karakteristikleri, giderilecek kirleticinin tipi, konsantrasyonu ve kirlenmiş arazinin sonraki kullanımı gibi pek çok faktöre bağlıdır. Toprağı temizleme tekniklerinin çoğu kirlenmiş topraklardan *in-situ* ya da *ex-situ* olarak ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla geliştirilmiştir. *In-situ* teknolojiler, toprağı kazmadan, doğrudan kirlendiği yerde temizlemesini sağlayan teknolojilerdir. *Ex-situ* teknolojiler ise genellikle kirlenmiş bölgedeki toprakların kazılması ve taşınması, izole edilen veya temizlenen toprağın tekrar yerine doldurulmasıyla gerçekleştirilmektedir [1].

Bu araştırmanın amacı, yapay olarak Cd ile kirlenmiş topraklardan maksimum metal giderim verimini sağlayacak optimum koşullar (toprak: çözültü

oranı, yıkama süresi, yıkama çözeltisi, çözelti konsantrasyonu, pH, yıkama kademesi) belirlemek ve elde edilen yıkama çözeltisini sabit yataklı bir reaktörde elektroliz ederek Cd(II) iyonlarının, Cd(0)' a indirgenmesini sağlamak.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Antik çağlarda metaller işlenmeye başlandığından beri kirleticiler insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfere, hidrosfere ve pedosfere yayılmaya başlamışlardır. Yüzyıllar boyunca insanlar, etkilerini bilmeden ağır metalleri, silah, su borusu v.b. çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürlerin yakılmaya başlanması ile endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği ciddi boyutlara ulaşmış ve ağır metal kirliliğinden kaynaklanan ilk tanımlanan zehirlenmeler Japonya’da ortaya çıkmıştır. Son zamanlarda ağır metallerin tanımlanması ve kimyasal maddelerin ekolojik sisteme verdikleri zararlar genelleştirilerek gazete haberlerinde yer almaya başlamıştır. Bunun nedeni, çevresel problemler söz konusu olduğunda “ağır metal” tanımı sanki çok belirli ve kesin bir grupmuş gibi bu kavramın genellikle “nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük konsantrasyonlarda bile toksik veya zehirleyici olan metal” olarak kullanılmasıdır. Bu yaygın kanıya varılmasının nedeni, ağır metallerin belirli bir zaman aralığında canlı organizmalarda diğer elementlere kıyasla daha fazla birikmesi ve bunun sonucu negatif etkinin giderek artmasıdır. Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından atom yoğunluğu 5 g/cm^3 ’ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60’tan 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 çalışılıyorsa da gerçekte metallerin yoğunluk değerleri onların biyolojik etkilerini tanımlamaktan çok uzaktır. Örneğin yoğunluğu $3,65 \text{ g/cm}^3$ olan baryumun veya $4,5 \text{ g/cm}^3$ olan titanyumun biyolojik sistemlere kadmiyum ($8,65 \text{ g/cm}^3$), kurşun ($11,34 \text{ g/cm}^3$) veya lantanit grubu metallerden ($5,25 - 9,84 \text{ g/cm}^3$) çok farklı etkide bulunduğu kesindir. Bir elementin yoğunluğu aslında periyodik sistemdeki 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 [4].

1817 yılında Almanya'da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedilen Cd, yeryüzünde oldukça nadir olarak bulunmaktadır. Kadmiyum Cd çinko benzeri bir geçiş elementi olup, yumuşak ve gümüş beyazı rengindedir. Peryodik tabloda çinkonun altında civanın ise üzerinde yer alan Cd, bu iki elementle birçok ortak özelliğe sahiptir. Doğada 0 ve +2 değerlikli olmak üzere iki oksidasyon seviyesinde bulunabilmesine karşın; 0 ve metalik hali oldukça nadir görülür. Kadmiyum doğada, kadmiyum klorür [CdCl₂], kadmiyum bromür [CdBr₂], kadmiyum iyodür [CdI₂], kadmiyum nitrat [Cd(NO₃)₂], kadmiyum sülfat [Cd(SO₄)], kadmiyum oksit CdO, kadmiyum sülfid [Cd(SO₃)₂], kadmiyum karbonat [CdCO₃], kadmiyum orthofosfat [Cd(PO₄)] ve kadmiyum florür [CdF₂], bileşikleri halinde bulunur. Ayrıca radyonüklid olarak da Cd¹⁰⁹, Cd¹¹³, Cd¹¹⁵, Cd¹⁵⁵ halinde bulunabilir (yarılanma ömrü; 10-30 yıl) (Çizelge 2.1.). Cd'nin bilinen bir biyolojik fonksiyonun olmamasına karşılık; şimdiye kadar, su, çevre ve faunadaki yaklaşık 1000 üzerindeki maddede bulunduğu tespit edilmiştir [4].

2.1. KADMİYUMUN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

2.1.1. Kadmiyumun Fiziksel Özellikleri

- Yoğunluğu: 8,650 g/mL
- Erime noktası: 321,07 °C (594.22 K)
- Kaynama noktası 767 °C (1040 K)
- Molar hacmi: 13,00 ml/mol
- Mineral Sertliği: 2,00
- Özgül ısı: 0,23 J/gK
- Isı iletkenliği: 0,97 W/cmK
- Elektrik iletkenliği: 0,138 10⁶ / cm Ohm
- Buharlaşma Entalpisi: 100 kJ / mol
- Atomlaşma Entalpisi: 112 kJ / mol

2.1.2.Kadmiyumun Kimyasal Özellikleri

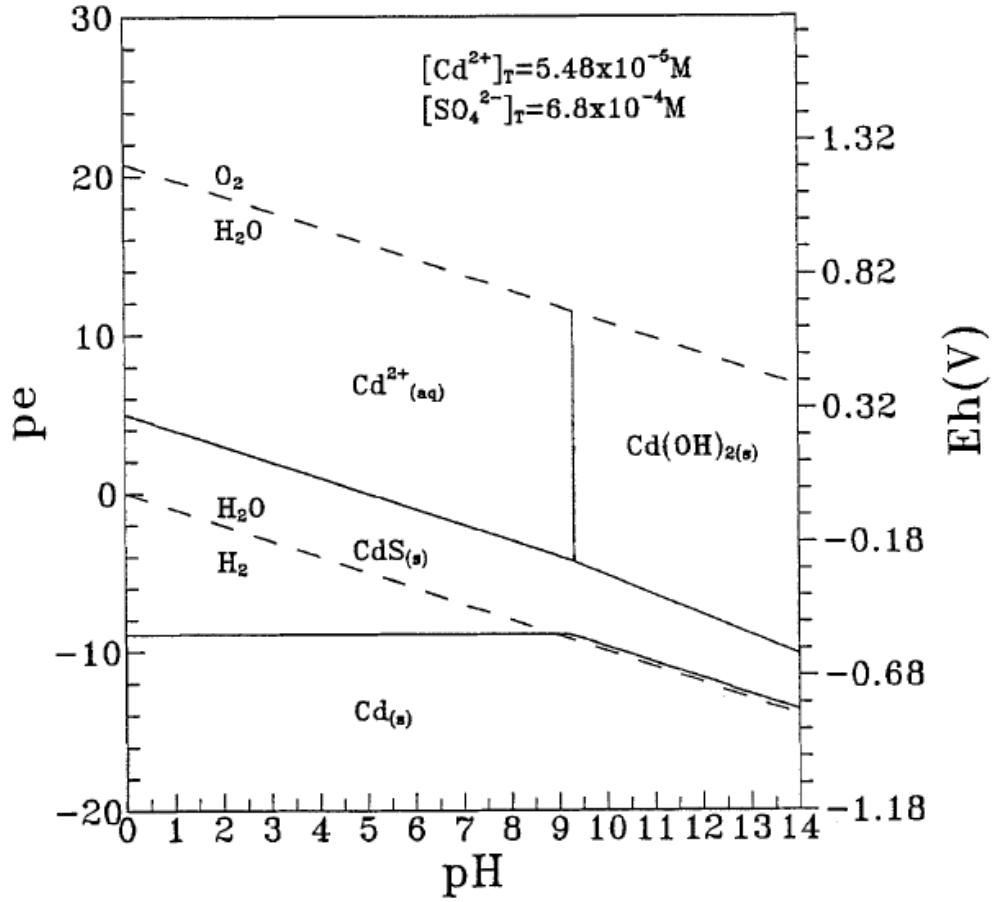
- Elektronik konfigürasyonu: [Kr].4d¹⁰.5s²
- Kabuk yapısı: 2.8.18.18.2
- Elektronegatiflik: 1.69 (Pauling birimine göre) , 1.98 (Sanderson elektronegatifliğine göre)
- Atomik yarıçap: 155 pm (hesaplanan 161pm)
- Oksidasyon sayısı: 2

2.1.3.Kadmiyumun İyonlaşma Enerjisi

- İyonlaşma Enerjisi : 867,8 kJ / mol
- II. İyonlaşma Enerjisi :1631,4 kJ /mol
- III. İyonlaşma Enerjisi : 3616 kJ / mol

Çizelge 2.1. Kadmiyumun İzotopları

İzotop	Yarılanma Süresi
¹⁸⁸ Cd	Kararlı
¹⁰⁹ Cd	462.6 saat
¹¹⁰ Cd	Kararlı
¹¹¹ Cd	Kararlı
¹¹² Cd	Kararlı
¹¹³ Cd	7.7 × 10 ¹⁵ yıl
¹¹⁴ Cd	Kararlı
¹¹⁶ Cd	Kararlı
¹¹⁷ Cd	2.49 saat



Şekil 2.1. Eh – pH Diyagramı

Kadmiyumun pH – EH diyagramı Şekil 2.1. ' de gösterilmiştir. $\text{pH} > 7$ durumunda CdCO_3 çözünürlüğü sınırlar iken anoksik koşullarda ise CdS çözünürlüğü sınırlar.

2.2. KADMİYUM KİRLİLİĞİNİN ANTROPOJENİK KAYNAKLARI

Kadmiyum, çinko üretimine eşlik eden bir metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere, suya ve diğer doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde kadmiyum da çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Kadmiyum çevremize üç temel yol ile girer;

- a) Cd'nin rafine edilmesi ve kullanımı esnasında,
- b) Çinko, bakır ve nikel çıkartılması ve eritilmesinde,
- c) Yakıtların yanmaları sonucunda.

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerin, korozyona karşı özellikle deniz koşullarına dayanımı nedeniyle gemi sanayinde, çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum safsızlık maddesi olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar. Bunun yanı sıra Cd orman yangınları, rüzgarların getirdiği toprak parçacıkları ve volkanik patlamalarla atmosfere doğal yollardan da karışır. Ancak doğal olmayan yollardan dünya atmosferine yani çevremize karışan Cd miktarı doğal olanın 3-10 katıdır. Birikebilen zehirli madde özelliği taşıyan Cd, insan sağlığına belirgin potansiyel tehlikesi olan 25 zararlı madde arasında da bulunmaktadır.

Kadmiyumun yıllık doğaya salınım miktarı 25.000 – 30.000 tondur ve bunun 4.000 – 13.000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler 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 spreylere boyalarda da kullanılmaktadır [4].

2.3. KADMİYUM KİRLİLİĞİNİN İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ

Kadmiyum havadan solunarak, kadmiyum bulaşmış yiyeceklerin yenmesiyle, sigara dumanından, kadmiyumla kirlenmiş suların içilmesiyle vücuda alınabilir. Yüksek düzeyde kadmiyumun solunması akciğer hasarına bağlı olarak ölüme neden olabilir. Çok yüksek düzeyde kadmiyumun yiyeceklerle alınması kusma ve ishale

neden olur. Hava, su ya da besinler yoluyla düşük düzeyde kadmiyuma uzun süre maruziyet sonucunda kadmiyum böbreklerde birikir ve böbrek hastalıklarına neden olabilir. Akciğerde hasar ve kemiklerin kırılabilirliğinin artması diğer etkileridir. Hayvan deneylerinde kadmiyumun tansiyon yükselmesine, kandaki demir düzeyinin düşmesine, karaciğer hastalıklarına, sinir sistemi ve beyinde hastalıklara neden olduğu gösterilmiştir. Cilt temasının neden olduğu bir hastalık bilinmemektedir. Kadmiyum bileşikleri kanserojen olması beklenen maddeler grubundadır. Hayvan deneylerinde kadmiyumun akciğer kanserine neden olduğu saptanmış, insanda bu konuda daha zayıf kanıtlar elde edilmiştir. Kadmiyumun sindirim sistemi yoluyla ya da cilt temasıyla kansere neden olup olmadığı bilinmemektedir. Kadmiyum kan, idrar, saç ve tırnakta saptanabilir. Kan düzeyleri yakın zamandaki maruziyeti, idrar düzeyleri ise hem yakın zamandaki, hem de daha önceki bir maruziyeti ortaya koyabilir. Çevre Koruma Ajansı (EPA) içme sularında 5 ppb'nin aşılmaması gerektiğini bildirmektedir. Yiyecek ve İlaç İdaresi (FDA) 'ne göre yiyecekler için bu düzey 15 ppb'dir [5].

2.4. METALLERLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ARITIMINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Kirlenmiş toprakların arıtımı için dört olası yönetim seçeneği söz konusudur:

- 1- Kirlenmiş toprağı olduğu şekliyle bırakmak, o bölgenin kullanımını yasaklamak,
- 2- Kirlenmiş toprağı bölge içinde immobilize etmek ve bölgeyi sürekli izleyerek diğer bölgelere geçişi kontrol altında tutmak,
- 3- Kirlenmiş toprağı uzaklaştırarak özel bir bertaraf sahasında depolamak,
- 4- Toprağı bölge içinde (in-situ) veya bölge dışında temizlemek (ex-situ).

Ağır metallere kirlenmiş toprakların temizlenmesinde kullanılan teknolojiler şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri,
2. Mekanik ayırma teknolojileri,

3. Pirometalurjik teknolojiler,
4. Elektrokinetik teknolojiler,
5. Biyokimyasal teknolojiler,
6. Fitoremediasyon teknolojileri,
7. Toprağı su/sıvı ile yerinde (*in-situ*) temizleme teknolojileri.

Toprağın temizlenmesi yani topraktaki kirleticilerin uzaklaştırılması özellikle b6lgenin yeniden kullanılmasının 6nemli olduğu d6şun6ld6đunde ekonomik bir alternatif olabilmektedir. Toprağın arıtılması i7in fiziksel, kimyasal, termal ve/veya biyolojik prosesleri i7eren pek 7ok metot mevcuttur. Uygun toprak arıtım metodunun se7imi, b6lge karakteristikleri, giderilecek kirleticinin tipi, konsantrasyonu ve kirlenmiş arazinin sonraki kullanımı gibi pek 7ok fakt6re bağlıdır. Toprağın temizlenmesi genellikle kirlenmiş b6lgenin kazılması, izole edilen veya temizlenen toprağın tekrar yerine doldurulmasıyla ger7ekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda toprağı kazmadan doğrudan b6lgede uygulanan (*in-situ*) teknolojiler 6zerinde yapılan araştırmalar hız kazanmıştır [6].

2.4.1. Katılaştırma-Kararlı Hale Getirme

Kirlenmiş toprakları kararlı hale getirmek i7in uygun miktarda su, 7imento veya zift, polietilen ve diğer poliolefinler, parafinler ve s6lf6r 7imentoları gibi termoplastik re7ineler karıştırılarak uygulanır. Y6ntemde inorganik bileşikler (As, Cr(VI), Hg gibi metaller hari7) 76z6nmeyen hidrositler, karbonatlar veya silikatlarla 76kelme, yer değiştirme ve tutulma (sorption) gibi mekanizmalarla indirgenebilmektedir. Ancak hidrasyon reaksiyonları sonucuyla doğan ısı nedeniyle 6zellikle u7ucu 6zellikteki organik bileşikler i7in kullanılamamaktadır. Bununla birlikte, son yıllarda yapılan 7alışmalar, y6ntemin 6zellikle u7ucu olmayan ya da yarı u7ucu organik kirleticilerin bulunduğu b6lgelere modifiye edilmiş killerin veya silikatların eklenmesi ile uygulanabileceğini g6stermiştir [1].

2.4.2. Hidrodinamik Alıkoyma

Yeraltı suyunda bulunan bir kirletici kütlesinin hareketi pompaj ve enjeksiyon kuyularının uygun şekilde yerleştirilmesiyle engellenebilmektedir. Burada yapılan işlem daha çok yeraltı suyu akımının kirletici kütlesine doğru yöneltilerek kütlenin hareketinin sınırlandırılması olarak ifade edilebilir. Bununla birlikte yüzeye kurulacak bir arıtma sistemiyle pompajla çekilen suyun doğrudan arıtılması veya doğal arıtım için gereken oksijen ve besin elementleri eklenerek tekrar akifere enjekte edilmesi ile kirletici kütlesinin bertarafı da mümkündür. Yöntem bir tek pompaj ve enjeksiyon kuyusuyla uygulanabileceği gibi iki pompaj ve iki enjeksiyon kuyusu ile de uygulanabilmektedir [1].

2.4.3. Mekanik Ayırma Teknolojileri

Kirlenmiş toprakların arıtılmasındaki diğer bir yaklaşım, daha büyük ve temiz partiküllerin daha küçük ve kirli olanlarından ayrıldığı seçici proseslerin kullanımınıdır. Prosesin uygunluğunun belirlenmesindeki en önemli parametreler partikül büyüklüğünün ve her bir fraksiyondaki kirlilik seviyesinin karakterizasyonudur. Ayırma santrifüj gücüne dayalı hidrosiklonlar, gravimetrik çöktürmeye dayalı akışkan yatak ayırıcılar, kirli partiküllerin farklı yüzey özelliklerine dayanan flotasyon ayırıcılar ve metallerin manyetik özelliklerine dayanan manyetik ayırıcılar ile gerçekleştirilmektedir. Fiziksel ayırma tekniklerinin, belirli bir formdaki metal kirliliğinin uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde kullanılabilmesi ve arıtılacak toprağın hacmini azaltmaları nedeniyle diğer yöntemlerle kombine kullanım potansiyelleri yönünden gelecekteki uygulamaların artarak devam edeceği düşünülmektedir [6].

2.4.4. Fitoremediasyon Tekniği

Fitoremediasyon, kimyasal arıtmaya alternatif olarak kullanılan bir metottur. Bitkiler topraktan yerinde (*in-situ*) organik ve metal kirleticilerin giderimi olarak tarif edilmektedir. Ekonomik ve ekolojik olması ile özel donanım gerektirmemesi ve

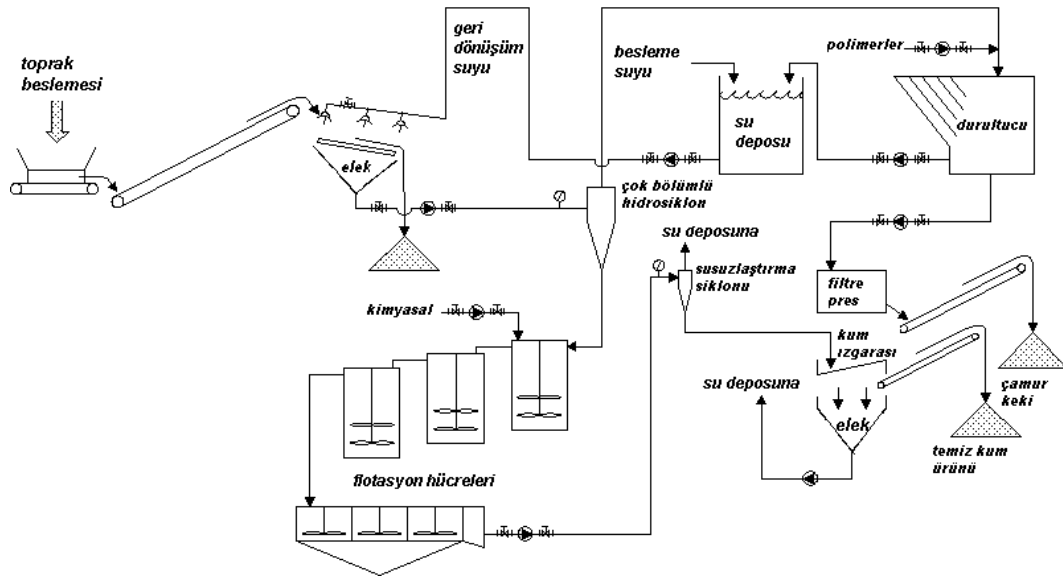
uygulanan bölgenin yeniden kullanılabilmesine imkan vermesi gibi avantajlara sahip olması nedeniyle günümüzde tercih edilen bir yöntem haline gelmektedir. Bitkiler tarafından topraklardan alınma potansiyeline sahip kirleticiler, metallere (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn), metalloidler (As, Se), radionükleidler (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{238}U , ^{234}U), ametaller ve diğer organik bileşikler (TPH, PAHs, pestisitler, PCBs) olmak üzere birçok maddeyi kapsamaktadır. Ancak bitkilerce bir kirleticinin topraktan alınabilmesi için, öncelikle toprak şartlarının bitkinin isteklerine uygun olması gerekmektedir. Toprak pH'sı bu konuda en önemli parametrelerden biri olarak öne çıkmaktadır. Diğer taraftan topraktan ağır metal alma performansı yüksek olan bitkilerin, genel olarak özel coğrafik alanlarda yetiştikleri ve buna bağlı olarak özel gelişme şartları gerektirdikleri belirlenmiştir. Ancak çok yaygın alanlarda gelişebilen ve fitoremediasyon amacıyla başarılı bir şekilde kullanılan bitkilere de rastlanılmaktadır. Bitkiler tarafından alınan bir kısım metallere, bitki bünyesindeki enzimler aracılığıyla bozunmakta ve kimyasal formları değişikliğe uğramaktadır. Çoğu metallere ise herhangi bir bozunmaya uğramadan bitkinin yaprak ve saplarında birikerek, bitkinin hasadıyla ortamdan uzaklaşmaktadırlar. Fitoremediasyon kapsamı altında kullanılan bir çok farklı teknoloji ve bitki türünün bulunması, bu teknolojinin kullanım imkanını arttırmaktadır. Ancak fitoremediasyon yönteminin, nihai bir uzaklaştırma veya giderme yöntemi olarak değerlendirilmemesi gerekmektedir. Nihai giderim, fitoremediasyon sonucunda ortaya çıkan bitkilerin yakılarak, uygun özelliklere sahip ise yem bitkisi olarak kullanılarak veya uygun bir depolama alanında depolanarak gerçekleştirilmektedir [7].

2.4.5. Toprağın Yıkınması

Bu yöntem topraktaki veya akiferdeki kirleticilerin su ve benzeri çözücülerle yıkınarak ortamdan alınması işlemidir. Yöntemde yıkama çözeltisi zemine enjekte edilmekte veya spreyleme gibi yöntemlerle yüzeye yayılmaktadır. Zemine enjekte edilmiş veya yayılmış çözelti zemin içerisinde hareket ederken kirleticiyle karşılaştığında kimyasal reaksiyona girerek kirleticiyi çözelti içerisinde almaktadır. Daha sonra bu çözelti pompayla yüzeye çıkarılmakta ve değişik yöntemlerle

arıtılmaktadır. Yıkama çözeltileri su, asidik sıvılar (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_2PO_4 veya H_2CO_3), bazik sıvılar (sodyum hidroksit gibi), şelatlaştırıcı veya kompleksleştirici maddeler, indirgeyici maddeler veya yüzey aktif maddelerden oluşabilir [1].

Şekil 2.2.'de tipik bir toprak yıkama sisteminin akım şeması verilmiştir. Toprak yıkama prosesi toprağın kazılması ve besleme toprağının hazırlanmasıyla başlamaktadır. Toprak hazırlama safhası kaya, jeolojik birikimler ve diğer büyük materyallerin besleme toprağından ayrılması için uygulanan mekanik elemeyi içermektedir. Kirleticileri içeren partikülleri ayırmak için ıslak ayırıcılar, mekanik tutucular ve eleme prosesleri kullanılmaktadır. Proseste ayrıca, yıkama için bir ünite ve ayrılan fraksiyonların tutulması için sistemler mevcuttur. Kazma ve hazırlık safhasından sonra besleme toprağı, topraktaki kirleticilerin ayrılması için suyla veya su bazlı bir çözeltiyle karıştırılır. Daha sonra, toprak, kullanılan çözeltilerden ayrılır ve nispeten yüksek hacimdeki kaba kum ve çakıl fraksiyonu ve tipik olarak kirleticiler yönünden zengin ince silt ve kil fraksiyonu olarak geri kazanılır. Kaba kum ve çakıl fraksiyonu genellikle yüzeysel kirliliğı uzaklaştırmak için bir bazik maddeyle, bir yüzey aktif maddeyle veya şelatlaştırıcı bir maddeyle muamele edilir. Son aşamada geriye kalan silt ve kil fraksiyonu ve kirlenmiş yıkama suyu çökeltilme ve bekletme prosesleriyle arıtılır ve metaller ile ince toprak çamur olarak sistemden uzaklaştırılır.



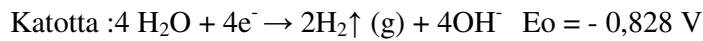
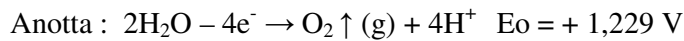
Şekil 2.2. Kirlenmiş Arazinin Kazılmasından Sonra Uygulanan Toprak Yıkama Yöntemi

Kimi zaman, kirletici giderim verimini artırmak üzere yıkama suyuna asitler, bazlar, şelatlaştırıcı maddeler, alkoller gibi kimyasal maddeler eklenmektedir. Bunlar arasında asidik sularla yıkama ve şelatlaştırıcı maddelerin kullanımına daha çok rastlanmaktadır. Ağır metallerle kuvvetli kompleks oluşturma ve yeraltı suyu sistemlerindeki biyolojik parçalanabilirliğinin nispeten düşük olması sebebiyle, yıkama suyu olarak EDTA (Etilendiamintetraasetik asit) çözeltilerinin kullanılması literatürde daha çok çalışılmasına neden olmuştur [8].

2.4.6. Elektrokinetik Arıtım

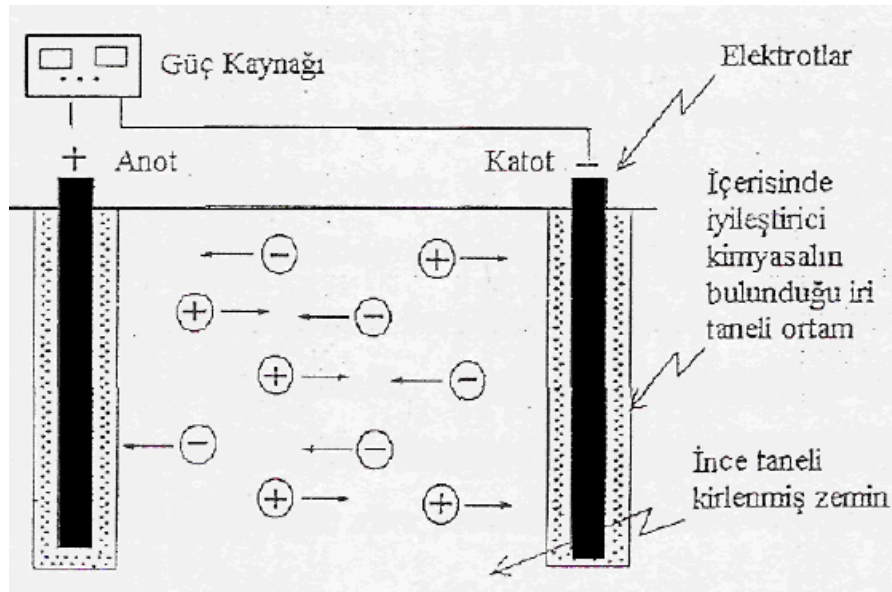
Son yıllarda elektrokinetik arıtımın *in situ* ve *ex situ* toprak arıtım metodları içerisinde en verimli arıtım metodlarından birisi olduğu ortaya konmuş ve birçok elektrokinetik arıtım çalışması tehlikeli ağır metallerin topraklardan uzaklaştırılması konusunda oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. Metallerle kirlenmiş toprakların elektrokinetik yolla arıtımı, kirleticileri yüklü türler olarak mobilize etmek için toprağa yerleştirilen elektrotlar arasına düşük yoğunluklu doğru akım uygulanmasıyla gerçekleştirilir. İyonlar ve küçük yüklü partiküller elektrotlar arasında suyla birlikte taşınırlar. Anyonlar pozitif yüklü elektrota doğru hareket ederken, katyonlar negatif yüklü elektrota doğru yol alırlar. Uygulanan akımın topraktaki yüklü türleri, partikülleri ve iyonları hareket ettirmesi elektromigrasyon (yüklü kimyasalın bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroozmoz (gözenek suyunun bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroforez (yüklü partiküllerin bir elektrik gradienti altında taşınımı) ve elektroliz (elektrik alanıyla ilgili kimyasal reaksiyonlar) prosesleri ile gerçekleşir.

Elektrokinetik işlem sırasında uygulanan akım anot ve katotta suyun elektrolizini sağlamaktadır ve aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilmektedir.



Sonuç olarak anotta H^+ iyonları oluşurken katotta OH^- iyonları oluşmaktadır. Topraklardaki düşük pH, metallerin desorpsiyonunu ve çözünmesini kolaylaştırırken yüksek pH metallerin sorpsiyonunu ve çökmesini sağlamaktadır.

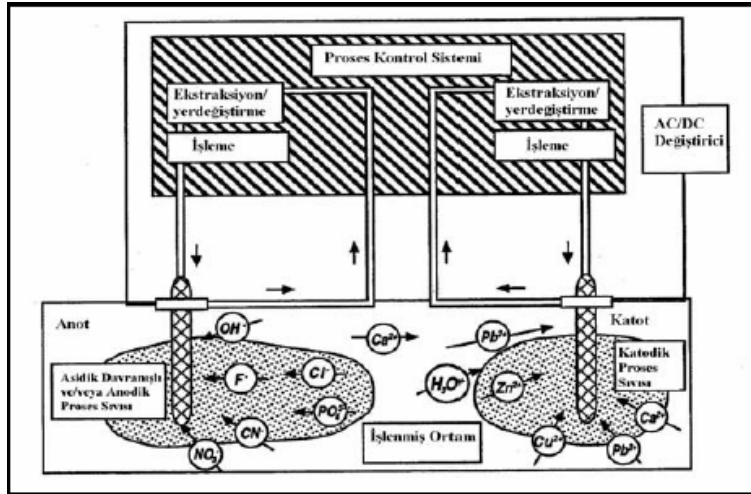
Islak bir zemine elektriksel alan uygulandığında mevcut iyon yüklerine bağlı olarak elektroozmoz nedeniyle zemin boşluk suyu da katoda doğru hareket etmektedir. Bu iki sürücü kuvvet sayesinde zemin içerisindeki pozitif yüklü kirleticiler katot tarafına negatif kirleticiler ise anot tarafına yığılır. Eğer anot ve katot bölgelerinde toplanan boşluk suyu bir pompaj sistemiyle alınacak olursa söz konusu ince taneli zemin kolaylıkla arıtılabilir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. İnce Taneli Kirli Bir Toprağın Elektrokinetik Arıtımının Şematik Gösterimi [1].

Kirlenmiş zeminlerin elektrokinetik arıtımı sırasında, elektroozmoz ve iyonik taşınımın yanısıra birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar iyon dağılımı, kirleticinin fiziksel ve kimyasal olarak tutulması, pH değişimi, toprağın ısınması nedeniyle kuruması sayesinde oluşan voltaj ve boşluk basıncı değişimleri, elektroliz nedeniyle elektrotlardaki gaz oluşumu, mineral bozunması, tuzların çökmesi, elektrotlarda metal birikimi ve toprak yapısındaki değişimler olarak özetlenebilir. Bu reaksiyonlardan bazıları kirleticinin taşınımını hızlandırması

elektrokinetik arıtımda, faydalıyken bazıları zararlı olabilir. Özellikle, pH'ta meydana gelecek değişimler; zeminin tutma (sorption) kapasitesini, yüzey yükü ve potansiyelini, elektroozmotik debinin yönünü ve oranını önemli ölçüde etkilemektedir. Şekil 2.4'te tipik bir elektokinetik ıslah uygulamasının şematik diyagramı görülmektedir.



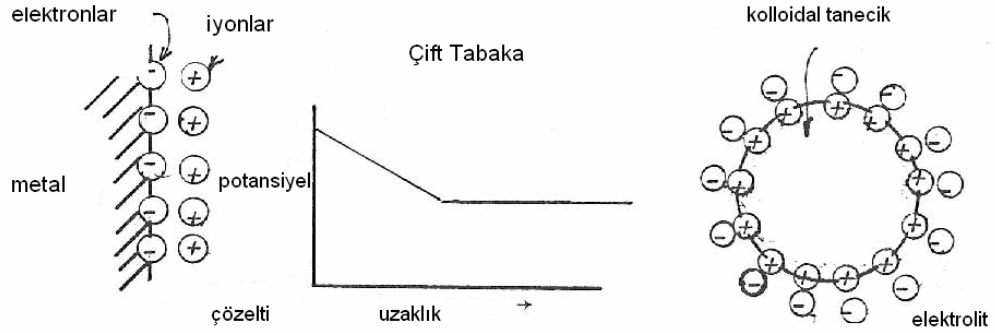
Şekil 2.4. Toprak Ortamındaki Ağır Metallerin Elektrokinetik Yöntemle Giderimi [6].

Elektrokinetik teknolojiler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Kirletici hareketinin yönü ve derecesi; kirleticinin tipi ve konsantrasyonu, toprağın tipi ve yapısı ve sistemin arayüzey kimyası gibi çok sayıda faktör tarafından belirlenmektedir. Teknolojinin verimini artırmak ve kirleticinin mobilitesini çoğaltmak için su veya bazı uygun tuz çözeltileri sisteme eklenebilmektedir. Elektrotlara ulaşan kirleticiler elektroda elektro-kaplama veya çöktürme prosesi uygulanmasıyla, elektrot yakınındaki suyun yüzeye pompalanmasıyla veya iyon değiştirici reçineler yardımıyla bölgeden uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin en büyük avantajı, hem toprağın yerinde arıtımında (*in-situ*) hem de toprağın kazılmasından sonra uygulanmasında (*ex-situ*) düşük maliyetli bir proses olma potansiyelidir. Ancak, toprak kütlesi içinde iletken bir gözenek sıvısının bulunması gerekliliği uygulamaya arazi özelliklerine bağlı sınırlamalar getirmektedir. Ayrıca, kirlenmiş yörede bulunan

büyük metal objeler, kayalar, oluşumlar, molozlar ve diğer engeller giderim verimini düşürmektedir [6].

2.5. ELEKTRİKSEL ÇİFT TABAKA VE ZETA POTANSİYELİ

Küçük tane boyutuna sahip katı maddeler su içerisinde buldukları zaman, su içindeki diğer iyonlar ve katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren H^+ ve OH^- iyonları nedeniyle katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü ile yüklenir. Böylece Cloumb Kanunu gereğince çözelti içindeki yüzeye ters yüklü iyonların konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artarken, yüzeye aynı yüklü iyonlarınki azalır. Ara yüzeylerde bazı iyonların konsantrasyonunun artmasına adsorpsiyon denir. Mineral yüzeyinde adsorbe olan konsantrasyonu, yüzeyden uzaklaştıkça azalır ve neticede çözeltinin denge konsantrasyonuna erişir. Zıt işaretli iyonların yüzeye toplanması ile, mineral yüzey potansiyeli yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Su veya başka bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyeli tayin eden iyonlar dolayısıyla meydana gelmektedir. Yüzeye zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Yüzey yakınında, yani katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara, dengeleyici iyonlar adı verilir. Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra inecektir. Bu durum, bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhaları model alınarak, elektriksel çift tabaka adını almıştır [1].



Şekil 2.5. Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyeli [1].

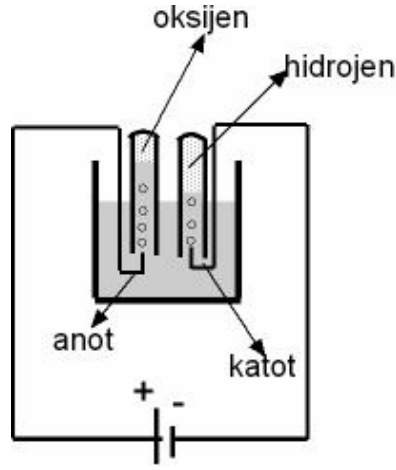
2.6. ELEKTROKİMYA

Elektrokimya, elektrik enerjisi üreten veya elektrik enerjisiyle yürüyen yükseltgenme indirgenme (redoks) reaksiyonlarının tümünü içine alan bilim dalıdır. Elektrokimya elektrik akımının kimyasal reaksiyonlarla olan ilişkisini açıklar. Bir elektrokimyasal olay mutlaka bir redoks reaksiyonudur. Elektrik üretir veya elektrik akımı yardımıyla bir reaksiyon oluşur. Her redoks reaksiyonu indirgenme yarı reaksiyonu ve yükseltgenme yarı reaksiyonu olmak üzere iki yarı reaksiyondan meydana gelir. Elektro-kimyasal değişmeler sırasında elde edilen ya da harcanan elektrik miktarı kesinlikle ölçülebildiğinden, kimyasal reaksiyonlara ilişkin bilgilerin önemli bir kısmı bu yoldan bulunmuştur. Ayrıca elektrokimyanın endüstrideki uygulama alanı da çok geniştir. Birçok maddenin elde edilmesi, saflaştırılması ve korunması elektrokimyasal işlemlerle sağlanmaktadır [9].

Elektrokimyasal kinetik temelde kimyasal kinetiğin genel yasalarına uyar. Ama bunların yanı sıra yalnızca elektrokimyasal olaylara özgü olan özel yasaları da göz önünde tutar. Kimyasal kinetiğin temel varsayımları olan "etkinleşme enerjisi" ve "sıcaklığın tepkime hızını artırması" gibi kavramlar birçok elektrokimyasal olaya da uygulanabilmektedir [10].

2.6.1. Elektroliz

Bir elektrik akımı tarafından aşılın bir elektrolitin uğradığı ayrışmaya *elektroliz* denir. Elektroliz, bu akımın elektrolit içinde iletilmesiyle birlikte gelişir. Elektrolit, çoğunlukla erimiş olarak ya da bir tuz eriyiğinin sulu çözeltisi halindedir. Volta pilinin bulunmasıyla ve suyun elektrolizine uygulanmasıyla ilgili ilk deneyler, XIX. yüzyılın başlarında gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sözcüğünün, olayı özel olarak inceleyen Michael Faraday tarafından ortaya atıldığı sanılmaktadır.



Şekil 2.6. Elektroliz İşleminin Şematik Gösterimi

2.6.2. Elektrolizin Uygulama Alanları

Elektroliz, öncelikle metalürjilerde, metallerin hazırlanmasında (çözünmez anot) ya da arıtılmasında (çözünür anot) kullanılır. Elektroliz, ayrıca, galvanoplastide, bir elektrolitik metal birikimiyle metal birikimiyle döküm kalıbına biçim vermede aşınmaya karşı korumada ve bir metal çökeltisiyle metallerin kaplanmasında (sözelimi, nikel kaplama, çinko kaplama, kadmiyum kaplama, krom kaplama, gümüş ya da altın kaplama) başvurulan bir yöntemdir. Arı hidrojen, özellikle, suyun elektroliziyle elde edilir. Diğer uygulamaları arasında, gaz üretimi (klor), metal üstünde koruyucu oksitli anot tabakalarının elde edilmesi (alüminyumun, alümin aracılığıyla anotlaştırılması işlemi) elektrolizle parlatma, metallerin katot ya da anot olarak yağlardan arındırılması sayılabilir. Elektroliz, akım

şiddetlerinin, özellikle de voltmetrelerdeki akım miktarlarının ölçülmesine de olanak verir. Sürekli akım yardımıyla, organik dokuların ayrıştırılmasına dayanan tedavi elektrolizi, cerrahide sinir uçlarının (nöronların), sertleşen urların, burun deliklerindeki poliplerin yok edilmesinde, sidik yolu (üretra) ya da yemek borusu daralmalarının tedavisinde vb. kullanılır.

2.6.3. Elektroliz Yasaları

Faraday çeşitli elektroliz tepkimelerini inceleyerek iki genelleştirme ortaya çıkarmıştı. Bunlar Faraday'ın Elektroliz Yasaları olarak bilinir.

Birinci genelleştirmeye göre, bir elektrik akımının oluşturduğu kimyasal değişme miktarı (yani, ara yüzlerde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarı) çözültiden geçen elektrik yükü miktarıyla doğru orantılıdır: $w \propto Q = It$. İkinci genelleştirmeye göre ise, aynı bir elektrik yükü miktarının etkisiyle ara yüzlerde indirgenen veya yükseltgenen madde miktarları, o maddelerin eşdeğer kütleleriyle (w_e) orantılı olur: $w \propto w_e$. Bu iki ifade birleştirilerek tek bir matematiksel bağıntı şeklinde yazılabilir; $w \propto Itw_e$. Orantıyı eşitlik biçiminde yazabilmek için bir orantı sabiti kullanmalıyız.

$$W = It w_e / F = Q w_e / F$$

Bu bağıntıdaki orantı sabitinin anlamını açıklamak için, ara yüzlerde elektroliz sırasında indirgenen veya yükseltgenen madde miktarının tam 1 eş-g kadar olduğu hali, yani $w = w_e$ olduğu hali düşünürüz. Böyle olunca,

$$w_e = It w_e / F \rightarrow F = It = Q$$

eşitliği elde edilir. Orantı sabit F, bir elektrik yükü miktarını, yani tam 1 eş-g madde toplayabilen özel bir elektrik yükü miktarını göstermektedir.

Faraday yasaları elektrolitik iletkenlere çok iyi uyar. Ancak, uygulamada bazı sapmalar da görülebilir. Yani, uygulama sırasında toplanan madde miktarı ile yukarıdaki bağıntıdan hesaplanan madde miktarı birbirine uymayabilir. Bu sapmaların nedenlerinden birisi, ara yüzde olduğu varsayılan elektrokimyasal tepkimenin yanında, göz önüne alınmayan (veya fark edilmeyen) başka bir tepkimenin (veya tepkimelerin) de birlikte oluşmasıdır. Örneğin, NaCl çözeltisinin elektroliziyle oluşan NaOH ve Cl₂ miktarları kuramsal olarak beklenenden azdır. Bunun nedeni, elektroliz sırasında ClO⁻ ve ClO₃⁻ gibi iyonların da oluşmasıdır. Devreden geçen elektrik yüklerinin bir kısmı bu iyonların oluşumuna harcadığı için OH⁻ ve Cl₂ miktarı beklenenden az olur. Elektroliz endüstrisinde, gerçekten elde edilen madde miktarının kuramsal olarak elde edilmesi beklenen madde miktarına oranı akım verimi olarak adlandırılır ve bu verimin olabildiğince 1'e yaklaştırılmasına çalışılır. Laboratuvarlarda küçük ölçekte oluşturulan basit elektrolizlerde akım verimi, deney belirsizlikleri içinde, daima 1 olmaktadır. Bu da, Faraday yasalarının doğruluğunun kanıtıdır. Öyle olduğu için, elektrotların birinde toplanan madde miktarını incelikle ölçerek, içinde basit bir tepkime olan bir elektroliz kabından geçen elektrik yükü miktarını belirleyebiliriz. Bu amaçla kullanılan elektroliz düzeneklerine kulometre denir. Kulometride (kulometre kullanarak yapılan deneylerde) gümüşlü, bakırlı, iyotlu veya gazlı kulometreler kullanılmaktadır [10].

2.7. ELEKTROKİMYASAL GİDERİM TEKNOLOJİSİNİN ÇEVRESEL UYGULAMALARI

Elektrokinetik, birçok mühendislik dalında uygulama alanı bulmaktadır. Kimya mühendisleri inorganik iyonları, aminoasitleri, peptidleri ve büyük protein moleküllerini ayırmada elektroforez olayını kullanmışlardır. Kapiler bölge elektroforezi olarak da bilinen bu teknik, moleküllerin farklı elektroforetik hareketliliklerinden faydalanılarak yapılan, düşük derişimlerde işleyebilen bir ayırma yöntemidir.

İyon değişim, çökelme ve nem içeriğinin azalması gibi birçok elektrokimyasal reaksiyonla zeminlerin mühendislik özelliklerinin iyileştirilmesi mümkündür. İnce taneli zeminlerin, yıkama çamurlarının ve ince taneli süspansiyonların sıkıştırılmasında ve düşük hidrolik iletkenliğe sahip zeminlere bentonit süspansiyonunun enjeksiyonunda kullanılmaktadır. Benzer şekilde bu yöntemle kirleticilerin hareketini engelleyici farklı kimyasal bileşikler de zemine enjekte edilebilmektedirler.

1930'lu yıllarda tarım alanlarındaki tuzluluğun giderilmesi için laboratuvar ve arazi ölçekli çalışmalar yapılmıştır. Bu olay elektrokimyasal arıtım tekniğinin ilk arazi uygulaması olarak gösterilebilir [1].

Yukarıda sayılan avantajlarının yanında elektrokimyasal arıtımın zaman ve enerji harcamaları bakımından oldukça büyük dezavantajları vardır. Toprakların elektrokimyasal yöntemle arıtılması birkaç günden birkaç yıla kadar zaman gerektirebilmekte ve bunun yanında 500 kW-hm^{-3} mertebesinde bir enerjiye ihtiyaç duyulması elektrokinetik arıtımın uygulanabilirliğini kısıtlamaktadır [1].

2.7.1. Elektrokinetik Arıtımın Özellikleri

Elektrokinetik Arıtımın Avantajları :

- İnce taneli zeminlerin arıtımında verimlidir.
- Enerji giderleri nispeten düşüktür.
- Arıtılan bölge yeniden kullanılabilir.
- Her tür kirleticiye uygulanabilir.

Elektrokinetik Arıtımın Dezavantajları :

- Kaba taneli zeminlerin arıtımında uygun değildir.
- Kirletici derinliği önemli bir faktördür.
- Kirlenmiş bölgenin büyüklüğü maliyeti önemli ölçüde etkiler

- Zeminde asidifikasyona neden olabilir.

Elektrokinetik Arıtımın Uygulandığı Kirletici Türleri :

- Her tür metalik kirleticiler
- BTEX (benzen-toluen-etilen-ksilen) bileşikleri, fenol vb organikler

Elektrokinetik Arıtımın Uygulandığı Zemin Türleri :

- İnce taneli, düşük tutma kapasitesi ve tamponlama kapasitesine sahip zeminler

Elektrokinetik Arıtıma Karar Verme Aşamasında Gerekli Olan Veri İhtiyacı :

- Zeminin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Toprak tekstürü, su tutma kapasitesi, tamponlama kapasitesi, tuzluluk vb)
- Kirleticinin tipi ve konsantrasyonu

Elektrokinetik Arıtımın Tahmini Maliyeti :

- 50 -150 \$ / ton toprak

2.8. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.8.1. Kirilenmiş Topraklardan Metallerin EDTA Ekstraksiyonu ile İlgili Araştırmalar

Andrade ve ark. , [11] ağır metallerle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde EDTA kullanımının optimize edilmesi için yaptıkları çalışmada üç deney düzeneği kurmuşlardır. Na₂EDTA ile kıyaslandığında (NH₄)₂EDTA kumlu topraklardan %60 oranla daha fazla Zn ve eşit miktarlarda Cd, Cu ve Pb ekstrakte etmişlerdir. (NH₄)₂EDTA ile yıkandıktan sonra dört defa deiyonize su ile peşpeşe yıkanan ve kurutulan kumlu toprak numunelerinde yapılan son yıkamanın toplam Cd, Co, Cr,

Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonuna büyük katkı yaptığını belirlemişlerdir. Yıkama solüsyonu ve deiyonize suyu 2:5 toprak:sıvı oranında karıştırmışlardır. Eşit miktarlarda EDTA kullanılan 1:5 toprak:sıvı oranları için hedeflenen Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonunun arttığını belirlemişlerdir.

Gidakos ve Evangelos [12], kirlenmiş topraklardan Cd giderimi için yıkama ve elektrokinetik işlemin kombinasyonunu değerlendirmek için bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada elektrokinetik işlem altındaki numunelere uygulanan farklı yıkama çözeltilerinin etkinliğini gözlemlemişlerdir. Bunun için iki farklı deney düzeneği kurmuşlardır. Musluk suyu, asetik asit, hidroklorik asit ve EDTA ile yıkadıkları birinci hücre toprağında pH'nın yükselmesiyle hücrenin ortasında kadmiyum iyon konsantrasyonunda ciddi bir artış olurken anot çevresinde ise bir azalma olmuş, sitrik asit, nitrik asit ve asetik asit kullandıkları ikinci hücrede ise % 85 oranında bir kadmiyum giderimine ulaşmışlardır. Sonuç olarak elektrokinetik işlem altındaki kirlenmiş topraktan Cd gideriminde pH ve yıkama çözeltilerinin en önemli faktörler olduklarını göstermişlerdir.

Kedziorek ve Bourg [13], asidik yıkama sonucu toprak matriksinin bir kısmının çözülerek ağırlık kaybına yol açabileceği düşüncesiyle, toprak yıkama çözeltisi olarak EDTA kullanımını tercih etmişler ve EDTA'nin kirlenmiş topraktaki Cd ve Pb mobilitesi ve ekstrakte edilebilirlikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, üzerinde çalışılan topraktaki ağır metallerin ekstrakte edilebilmesi için optimum EDTA konsantrasyonunun 0.01 ila 0.001 M olduğu belirlenmiş ve tam ölçekli çalışmalarda optimum ekstraksiyonun değerlendirilmesinde önceden yapılan laboratuvar çalışmalarının önemi vurgulanmıştır.

Reed ve ark. [14], yapay olarak kirlenmiş kumlu tınlı bir topraktan Pb'nu uzaklaştırmak amacıyla 0.1 N HCl, 0.01 M EDTA, ve 1.0 M CaCl₂ çözeltilerini kullanmışlardır. Başlangıç Pb konsantrasyonu 500-600 mg/kg olan topraktan Pb

uzaklaştırma etkinliği 0.1 N HCl ve 1.0 M CaCl₂ için sırayla % 85 ve % 78 iken 0.01 M EDTA için % 100 olarak belirlenmiştir.

Peters ve ark. [8] ağır metal ile kirlenmiş topraklardan ağır metallerin yıkanma potansiyelini belirlemek amacıyla şelat ekstraksiyonunun etkinliğini araştırmışlardır. Kesikli test çalışmalarında elde edilen sonuçlar sitrik asitle karşılaştırıldığında EDTA'nın Cd, Cu, Pb ve Zn'yu uzaklaştırmada daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, kirlenmiş toprakların ex-situ temizlenmesinde şelat ekstraksiyonunu önermişlerdir. Ağır metaller pH>7 ile kıyaslandığında pH 5-6'da daha etkin bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Kolon denemelerinde ise ağır metallerin çözünmesinde en az efektif olan yıkama çözeltisi deiyonize su (% 3,7) iken 0.05 M EDTA'nın Pb'u uzaklaştırma etkinliğini % 50.6 olarak bildirilmiştir.

Abumaizar ve Smith [15] tarafından yapılan diğer bir çalışmada, Cd, Pb, Cr ve Zn eklenerek yapay olarak kirletilmiş kumlu siltli toprak, laboratuvar ölçekli kesikli ve kolon deneyleri yapılarak değerlendirilmiş ve toprak yıkama yönteminin fizibilitesi yapılmıştır. Toprak örneklerine EDTA'nın disodyum tuzu ve sodyum meta bisülfite (Na₂S₂O₅) çözeltisi ve her ikisinin karışımından oluşan bir çözelti kullanılarak şelat ekstraksiyonu uygulanmıştır. Test edilen yıkama çözeltilerinden EDTA disodyum çözeltisinin toprak örneklerinden ağır metallerin uzaklaştırılması açısından sodyum meta bisülfite göre genellikle daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, EDTA disodyum çözeltisinin özellikle kurşunu tercihli olarak ekstrakte ettiği ve çözeltiye eklenen sodyum meta bisülfitin kadmiyum ve çinkonun ekstrakte edilebilirliğini artırdığı bulunmuştur.

Ellis ve ark. [16] Cd, Cr, Cu, Pb ve Ni ile kirlenmiş toprakların EDTA, hidroksilamin hidroklorid ve sitrat tamponu ile ardışık olarak arıtımını araştırmışlardır. Kesikli test ile metal uzaklaştırmada 0.1 M EDTA'nın 0.01 M EDTA'dan daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. EDTA tüm metalleri uzaklaştırmada en iyi ekstraksiyon maddesi olarak belirlenirken hidroksilamin-HCl'ün, Cr'un uzaklaştırılmasında daha etkin olduğu belirlenmiştir. İki aşamalı ardışık

ekstraksiyonda EDTA'nın metalleri uzaklaştırmada daha etkin olduğu bildirilirken 3 aşamalı ekstraksiyonda EDTA'nın Pb ve Cd'u uzaklaştırma etkinliği % 100, Cu için % 73, Cr için % 52 ve Ni için % 23 olarak belirlenmiştir.

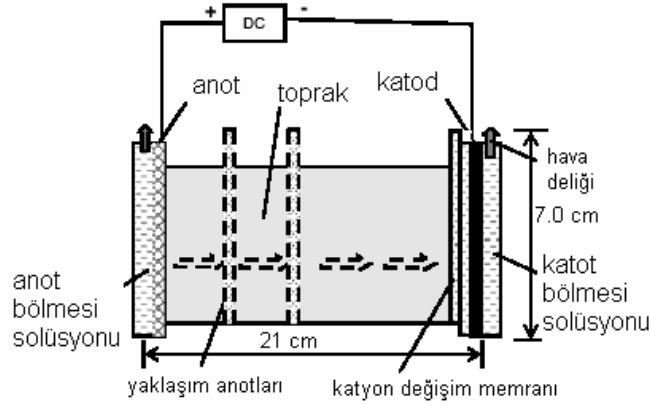
Elliot ve ark. [17] EDTA kullanarak Pb ile kirlenmiş toprakların temizlenmesini değerlendirmek amacıyla bir seri kesikli test yapmışlardır. % 21 Pb içeren pil ışlah bölgesi toprağından Pb'un çözünürlüğüne EDTA'nın konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve elektrolit ilavesinin etki ettiği bildirilmiştir. 21 1300 mg Pb/kg, 66 900 mg Fe/kg, 1 383 mg Cu/kg, 332 mg Cd/kg ve 655 mg Zn/kg metal içeren topraktan Pb'u 9 aşamalı ekstraksiyon metodu ile ekstrakte etmişlerdir. Elde edilen bulgular artan EDTA konsantrasyonunun ve azalan pH'nın Pb uzaklaştırmasını artırdığı ortaya koymuştur.

Sun ve ark. [18] ağır metallerle kirlenmiş toprakların EDTA ile yıkanması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada Zn, Cd, Cu ve Pb ile kirlenmiş dört toprak numunesine kesikli yıkama ve kolon yıkama testleri uygulamışlardır. Kesikli yıkama testlerinde ekstrakte edilen metaller yaklaşık olarak 1:1 metal-EDTA komplekslerinden oluşmuştur. Ekstrakte edilen Zn,Cd,Cu ve Pb oranları EDTA'nın bu dört metali birbirine yakın oranlarda ekstakte ettiğini göstermiştir. Buna karşın 0.01 M EDTA kullanılarak yapılan kolon yıkama testinde Zn, Cd,Cu ve Pb için farklı elyon modelleri belirlenmiştir. Dört metal içerisinde Cu'nun diğerlerine oranla daha mobil olduğunu gözlemlemişlerdir. Çinko ve Cd 'nin mobilitesi Cu ' dan biraz daha düşük iken Pb'yi mobilitesi en düşük metal olarak bulmuşlardır. EDTA ile yıkama sırasında önemli derecede Fe mobilitesi gözlemlemişlerdir. Yıkama sonrasında Fe ve Mn oksitlerinde azalma görmüşlerdir.

2.8.2. Kirlenmiş Topraklardan Metallerin Elektrokimyasal Yolla Giderimi ile İlgili Araştırmalar

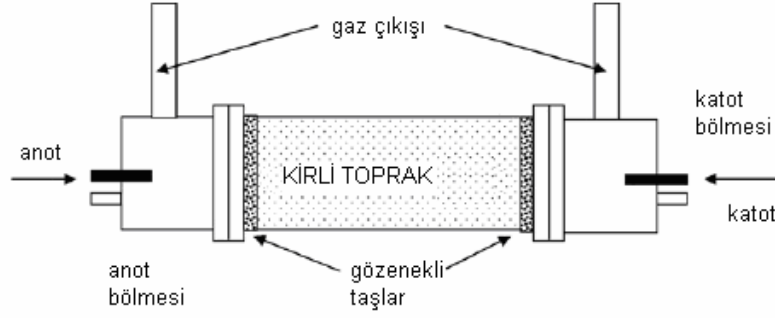
Shen ve ark. [19] yaptıkları araştırmada tek sabit anot ve yaklaşım anotları kullanılarak elektrokinetik toprak arıtım metodlarını karşılaştırmışlardır. Elektrokinetik arıtım genellikle bir tek sabit anotla yapılmaktadır. Shen ve ark.

yaklaşım anotlarından oluşan yeni bir kation değişim membranı ile artırılmış elektrokinetik arıtımın elektro taşınım etkisini artıracakı düşünmüşlerdir. Birçok ağ gözlü Ti/Ru anodu yaklaşım anodu olarak artırılmış toprağa yerleştirilmiş ve sonuç olarak toprak arıtımı hızlandırılmış, %44 oranında enerji ve %40 oranında zaman tasarrufu sağlanmıştır.



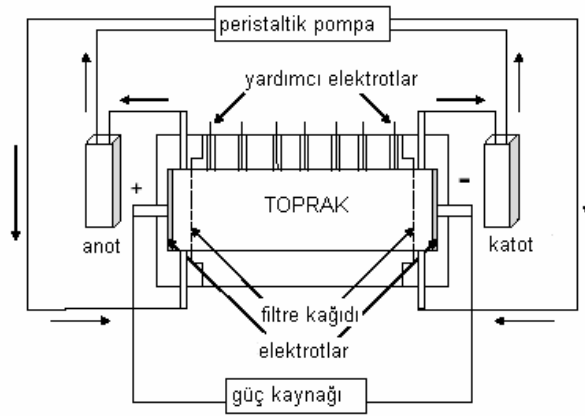
Şekil 2.7. Laboratuvar Ölçekli Bir Elektrokinetik Arıtım Hücresinin Şematik Gösterimi [18].

Mascia ve ark. [20] kadmiyum ile kirlenmiş kaolinitin arıtılması için deneysel ve matematiksel model çalışması yapmışlardır. Çalışmalarında kadmiyumun kaolinitik killerden elektrokinetik yöntem ile giderilmesi ve yüzey reaksiyonlarının elektrokinetik işleme etkisini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlara göre kadmiyumun elektrik alanı altındaki taşınımı tek boyutlu bir difizyon-adveksiyon modeli ve bir jeokimyasal modelin birleştirilmesi ile simule edilmişlerdir. Bu birleşim modeli kimyasal ve elektriksel olaylar etkisinde gerçekleşen kirlenici taşınımını ve yüzey reaksiyonlarını ifade etmişlerdir. Jeokimyasal modelin parametreleri literatürden elde edilmekle birlikte yapılan sorpsiyon ve titrasyon deneyleri ile geçerliliği gösterilmiştir. Modelin geçerliliğini göstermek için elektrokinetik testler yapılmışlar ve bu model ile topraktaki kadmiyum iyonlarının elektrik alan altındaki davranışlarını başarı ile tahmin edilmişlerdir. Yapılan tüm deneysel çalışma sonuçlarıyla modelden elde edilen sonuçlar arasındaki farkların % 5' i geçmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 2.8. Elektrokinetik Arıtım Hücresinin Şematik Gösterimi [19]

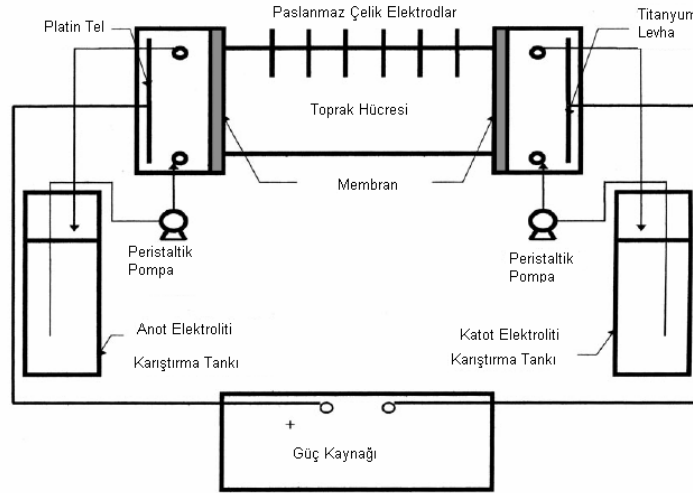
Amrate ve Akretche [21], Macaristan'daki kurşunla kirlenmiş toprakların elektrokinetik ekstaraksiyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu amaçla şelatlayıcı olarak 0.1 M EDTA kullanmışlardır. Bu işlemle kirleticinin desorpsiyonunun artırılması ve negatif yüklü yeni hareketli türlerin oluşumunu sağlamışlardır. Zamanın bir fonksiyonu olarak topraktaki kurşun değişimini tahmin edebilmek için Nernst-Planck teorisine dayanan matematiksel bir model kullanılmışlar ve 10, 20 ve 40 günlük deney sonuçları ile seri kimyasal ekstraksiyon ile belirlenen kirlenme yaşının ve kirletici özelliklerinin ne denli önemli olduğunu göstermişlerdir.



Şekil 2.9. Elektrokinetik Arıtım Hücresinin Şematik Gösterimi [20].

Kim ve ark. [21] ağır metallerin (suya doymuş topraklardan) elektrokimyasal yöntem ile giderilmesi incelemişler ayrıca seri ekstraksiyon gibi farklı ekstraksiyon metodlarını içeren metodlarla giderim veriminin ağır metallerin fiziko-kimyasal

durumlarına bağlılığı üzerinde durmuşlardır. Analiz edilen topraklar metaller açısından oldukça yüksek konsantrasyona sahiptirler ($Cd = 179 \text{ mg kg}^{-1}$, $Cu = 207 \text{ mg kg}^{-1}$, $Pb = 5175 \text{ mg kg}^{-1}$, and $Zn = 7600 \text{ mg kg}^{-1}$). Bu farklı metallerin giderim verimleri bunların toprak matrisindeki özelliklerine, mobilitelere ve afinitelerine (adsorpsiyon kapasitelerine) bağlıdır. Değişebilir fraksiyon gibi mobil ve zayıf bağlı fraksiyonun giderim verimi elektrokinetik yöntemler % 90 in üzerinde iken kuvvetli bağ oluşturan ve kalıntı fraksiyonunun giderim verimi % 30 u aşmamıştır. Genel olarak Cd, Cu ve Zn gibi mobilitesi yüksek ağır metallerin giderimi kurşun gibi mobilitesi düşük ağır metallere oranla daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.10. Elektrokinetik Arıtım Hücresinin Şematik Gösterimi [21].

Benzer uygulama Thöming ve ark. tarafından Pb ve Hg ile kirlenmiş toprakların arıtımında kullanılmıştır [23]. Pb uzaklaştırmak için sitratın kullanımını öneren araştırmalar pH 5'de Pb'un % 98' inin yıkama ile geri kazanıldığını bildirmişlerdir.

Yeşilkaynak ve ark., toprak ekstraktındaki Pb'un sabit yataklı elektrokimyasal reaktörde giderilmesi amacıyla yaptıkları araştırmada 4 M HNO_3 içeren toprak ekstraktında % 99 Pb giderimi elde ederken 0.1 M EDTA ile % 85 giderim verimi elde etmişlerdir [24].

Reddy ve ark. [25] elektrokinetik arıtım sırasında ağır metallerin hareketlerini incelemişlerdir. Cr(III) ve Cr(VI) ile kirlenmiş kaolin ve buz altında kalmış topraklar ile laboratuvarında elektrokinetik çalışmalar yapmışlardır. Başlangıç krom konsantrasyonlarını 1000 mg/kg olarak ayarlamışlardır. Buna ilave olarak Ni(II) ve Cd(II) 'yi de sırasıyla 500 ve 250 mg/kg oranlarında kullanmışlardır. Kirlenmiş topraklar 2 saat süresince 1 VDC/cm bir voltaj gradyentine tabi tutulmuştur. Kirleticilerin toprak içindeki dağılımlarını daha iyi anlayabilmek için elektrokinetik arıtım öncesinde ve sonrasında ardışık ekstraksiyon analizleri yapmışlardır. Toprak kirleticilerin başlangıç özelliklerini toprak özelliklerine, kirletici miktarlarına ve türlerine bağlı olduklarını bulmuşlardır. Kromun ilk halinin Cr(III) olduğu durumlarda Cr, Ni ve Cd' un değişebilir ve çözünebilir fraksiyonlarının kaolinde % 10 dan % 65 ' e kadar değişirken, buz altında kalmış topraklarda bu fraksiyon %0 ile % 4 arasında değişmekte olduğunu bulmuşlardır. Kromun ilk halinin Cr(VI) olduğu durumlarda Cr, Ni ve Cd' un değişebilir ve çözünebilir fraksiyonlarının kaolinde % 66 dan % 80 ' e kadar değişirken, buz altında kalmış topraklarda bu fraksiyon % 2 ile % 10 arasında değişmekte olduğunu bulmuşlardır. Kirleticilerin arta kalan kısımları ise kompleks ve çökelti formlarından oluşmaktadır. Elektrokinetik arıtım sırasında Cr(VI) anoda doğru hareket ederken Cr(III), Ni(II) ve Cd(II) katoda doğru hareket etmişlerdir. Elektrokinetik arıtım sonrasında kirletici türlerin spesiasyonu değişebilir ve çözünebilir fraksiyonlarda önemli ölçüde değişimler olduğunu göstermiştir. Kaolinde, değişebilir ve çözünebilir Cr(III), Ni(II) ve Cd(II) anot çevresinde azalırken katot çevresinde artmıştır. Buna karşılık değişebilir ve çözünebilir Cr(VI) katot çevresinde azalırken anot çevresinde artmıştır. Buz altında kalmış topraklarda değişebilir ve çözünebilir Cr(III), Ni(II) ve Cd(II) elektrokinetik arıtım öncesinde de düşük olan miktarlarında kayda değer bir değişim gözlemlenmemişlerdir.

Li ve ark. [26] yeni bir elektrokinetik arıtım tekniği üzerinde çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada arıtılacak toprak ile katot arasına iletken bir çözelti eklemişlerdir. Bu düzencele ağır metallerin arıtılan toprağa tekrar çökmelerini engelleyerek iletken çözeltide çökelmelerini sağlamışlardır. Bunun yanında toprak

içindeki çökelen metallere dolaylı kaynaklanan iletkenlik kaybı da engellenmiş olmaktadır. Kumlu topraklardan Pb(II), Cd(II) ve Cr(III) giderimi için yaptıkları altı ayrı laboratuvar deneyi sonucunda metal giderim verimlerini % 90 'ın üzerinde bulmuşlardır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

Araştırmada materyal olarak 2 adet yzeyden alınmış (0-30 cm) toprak rneği kullanılmıştır. Kullanılan Toprak rnekleri Toprak 1 ve Toprak 2 olarak adlandırılmıştır.

3.1.1. Toprağın Yapay Olarak Kirletilmesi İşlemi

Yaklaşık 1 kg fırın kurusu toprak rneği $Cd(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 'dan hazırlanan 10 ve 50 mg Cd (II) /kg derişimli rözelti ile srekli karıştırılmıştır. Oluşan rnamur, 1 ay süre ile oda sıcaklığında (~25 °C) inkübasyona bırakılmıştır. Laboratuvar koşullarında kurutulan rnekler 2 mm'lik elekten geğirilerek toprağın bazı fiziksel ve kimyasal analizlerinde kullanılmıştır. Yapay olarak kirletilen Toprak 1 ve Toprak 2 rnekleri içerdikleri Cd iğeriğine bağlı olarak T1₁₀, T1₅₀, T2₁₀ ve T2₅₀ olarak adlandırılmıştır.

3.1.2. Araştırmada Kullanılan Araç ve Cihazlar

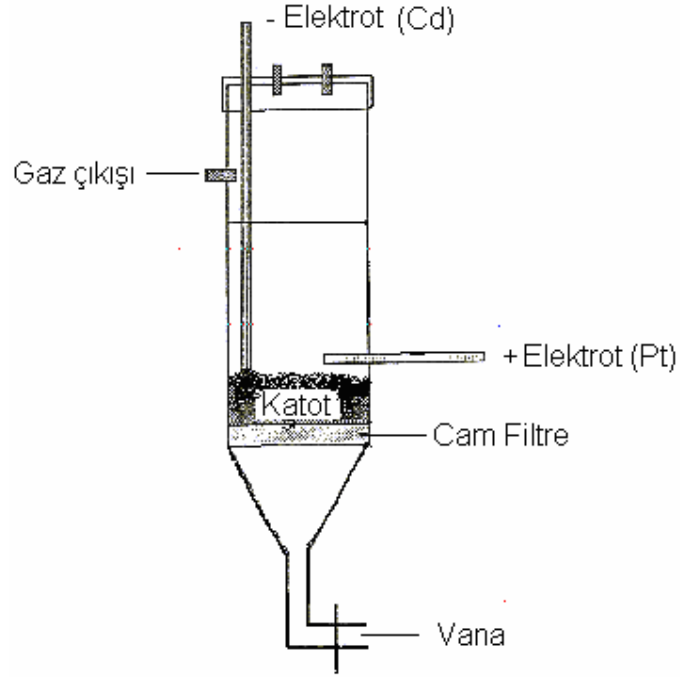
3.1.2.1. Sabit yataklı cam reaktör

Elektroliz işlemi laboratuvarında sabit yataklı cam bir reaktörde geręekleřtirilmifitir. Karşıt elektrot olarak Pt ve ralışma elektrotu olarak da granül Cd kullanılmıştır. Sabit akımı sağlamak için ise güç kaynağı kullanılmıştır.

Elektroliz işleminin geręekleřtirildięi sabit yataklı cam reaktör Şekil 3.1' de gösterilmifitir.

3.1.2.2. Güç kaynağı cihazı

Sabit akımı sağlamak için NEL PS 2000 DC marka ve model güç kaynağı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Sabit Yataklı Bir Cam Reaktör

3.1.2.3. Multimetre cihazı

Güç kaynağından çıkan akım ve direnci ölçmek için ESCORT EDM-2347 marka ve model multimetre cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.4. Dönüşümlü voltmetri cihazı

Kadmiyumun farklı ortamlarda indirgenme potansiyelini belirlemek amacıyla CH 600A model dönüşümlü voltmetri cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.5. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Çözeltilerin Cd konsantrasyonunu belirlemek için SENS AA AAS kullanılmıştır. Tekrarı yapılan bazı deneylerde GBS Model AAS'da kullanılmıştır.

3.2. METOT

3.2.1. Araştırmada Kullanılan Toprakların Başlangıçtaki Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Araştırmada kullanılan toplam 2 adet (Toprak 1 ve Toprak 2) toprak örneğinin başlangıçtaki bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır. İçerdikleri toplam Cd konsantrasyonuna bağılı olarak kirletilen Toprak1; T1₁₀ ve T1₅₀ , Toprak 2 ise T2₁₀ ve T2₅₀ şeklinde adlandırılmıştır.

3.2.1.1. Nem (%)

Toprak örnekleri kurutma fırınında (etüvde) 105° C' de sabit ağırlığa gelinceye kadar 48 h kurutularak hesaplanmıştır. Geride kalan kütle, fırın kurusu toprak kütlesi olarak ifade edilmiştir.

3.2.1.2. Suya doyumluk (%)

Richards [27] tarafından bildirildiğı şekilde toprağıa doyuncaya kadar saf su ilave edilerek tayin edilmiştir.

3.2.1.3. Tane boyu analizi (Hidrometre Yöntemi)

Toprakların kum, silt ve kil fraksiyonları Bouyoucus [28] tarafından bildirildiğı şekilde hidrometre yöntemi kullanılarak yapılmış ve sonuçlar % olarak ifade edilmiştir. Toprağın tekstür sınıfı, tekstür üçgeninden yararlanarak tespit edilmiştir.

3.2.1.4. Tuz

Öztan ve Ülgen [29], tarafından ifade edildiği gibi saturasyon ekstraktındaki iletkenliğin, iletkenlik ölçer (kondaktivimetre) aletiyle ölçülmesiyle bulunmuş ve 0,67 mg/kg toplam çözünmüş tuzun 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e eşdeğer olduğu kabul edilerek toplam çözünebilir tuz konsantrasyonu (mg/kg) olarak ifade edilmiştir.

3.2.1.5. Toprak tepkimesi (pH) analizi

Toprak örnekleri 1:1 toprak-su oranında sulandırılmış, süspansiyon cam baget ile zaman zaman 1 saat süreyle karıştırılmış ve pH metre ile potansiyometrik olarak saptanmıştır.

3.2.1.6. Organik madde tayini (Walkley Black Yöntemi)

Kacar [30] tarafından bildirildiği şekilde modifiye Walkley-Black yöntemine göre tayin edilerek, sonuçlar % olarak ifade edilmiştir.

3.2.1.7. Toplam karbon

Toplam organik maddenin % 58'inin organik karbondan oluştuğu varsayımıyla, organik maddenin 1,72'ye oranından hesaplanmıştır.

3.2.1.8. Titrimetrik kireç tayini

Scheibler kalsimetresi ile belirlenmiştir.

3.2.1.9. Katyon değişim kapasitesi (KDK)

Kacar [30]'a göre sodyum asetat metoduna göre belirlenmiştir. Sonuçlar me/100 g toprak olarak ifade edilmiştir.

3.2.1.10. Toplam Cd tayini

Toplam Cd analizleri EPA 3050b metoduna göre yapılmış olup bu metallerin konsantrasyonları Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi' nde (AAS) belirlenmiştir. Analiz sonuçlarının doğruluğunu test etmek amacıyla kullanılan standart sertifikalı (CRM 7003) siltli killi toprak kullanılmıştır.

3.2.1.11. Toprak yıkama deneyleri (Kesikli Desorpsiyon Testi)

Başlangıçta, optimum toprak:çözelti oranını (1:5, 1:10 ve 1:20 kütle/hacim oranı) ve farklı dozda (0.1, 0.05 ve 0.01 M) Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA çözeltisinin Cd giderimine etkisini tespit etmek amacıyla oda sıcaklığında (~25°C) 2 h süre ile 230 rpm'de yıkama yapılmıştır. Çalkalanan örnekler 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Tüpten alınan berrak sıvının pH'sı ve EC'si ölçülerek kayıt edilmiştir. Daha sonra Cd analizi için 1:1'lik HNO₃ ile pH 2 olacak şekilde asitlendirilmiştir.

15 mL'lik plastik tüplerde fırın kurusu olarak 1 g toprak örneği, 10'ar mL 0.05 M ZnEDTA, 0.05M Na₂EDTA ve saf su ile oda sıcaklığında (~25°C) ve 230 rpm'de 2 saat çalkalanmıştır. Çalkalanan örnekler yukarıda belirtildiği şekilde işleme tabi tutulmuş ve berrak sıvının tümü alınmıştır. Tüpte kalan toprak numunesi üzerine tekrar ekstrakt çözeltisi ilave edilerek işlem iki kez daha ardışık olarak yinelenmiştir. Santrifüj edilen ekstrakt çözeltileri I. II. ve III. yıkama çözeltileri olarak değerlendirilmiştir.

Yıkama çözeltisi içinde artan toprak kütesinin Cd giderimine etkisini test etmek amacıyla 20 mL yıkama çözeltisine sırayla 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 g fırın kurusu toprak kütesi ilave edilerek oda sıcaklığında (~25°C) 1 h süre ile 230 rpm'de yıkama yapılmıştır. Çalkalanan örnekler yukarıda belirtildiği şekilde analize hazır hale getirilmiştir.

Yıkama çözeltilerinin Cd(II) konsantrasyonu, SENS AA Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'nde belirlenmiştir. Bazı testlerin tekrarı GBS Model AAS ile belirlenmiştir. Kalibrasyon standartları Titrisol stok Cd çözeltisinden hazırlanmıştır.

3.2.1.12. Elektroliz deneyleri

Elektroliz işlemi laboratuvarında sabit yataklı cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elektroliz işlemi için karşıt elektrot olarak Pt elektrot ve çalışma elektrotu olarak da granül Cd elektrot kullanılmıştır. Yukarıda da belirtildiği üzere sabit akımı sağlamak için bir güç kaynağı, güç kaynağından çıkan akım ve direnci ölçmek için bir multimetre cihazı kullanılmıştır.

Elektroliz deneyleri, yıkama deneylerinde tespit edilen Cd uzaklaştırma etkinliğinin maksimum olduğu T_{250} I. yıkama çözeltisinde yapılmıştır. Yıkama çözeltilerinin miktarı az olduğundan aynı toprak:çözelti oranında (1:10) olmak üzere 750 ml'lik plastik şişelerde fırın kurusu olarak 50 g toprak örneği, 500 mL 0.05 M ZnEDTA ile oda sıcaklığında ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) ve 230 rpm'de 24 saat çalkalanmıştır. Çalkalanan örnekler Whatman No 42 filtre kağıdında filtre edilmiştir. Filtre edilen berrak sıvının pH'sı ve EC'si ölçülerek kayıt edilmiş ve çözelti elektroliz çözeltisi olarak kullanılmıştır.

0,05 M Zn EDTA ve 0,05 M Na_2EDTA içinde Cd'un indirgenme potansiyeli dönüşümlü voltametri'de belirlenmiştir. Elektrokimyasal indirgenme işlemleri 2 h süre ile -1.4 V, -1.6 V, -1.8 V, 2.0 V ve 2.2 V olmak üzere farklı potansiyelerde kadmiyum elektrotta gerçekleştirilmiştir. Elektroliz öncesi ve sonrasında (2 h) alınan çözeltilerde Cd konsantrasyonu belirlenmiştir. En fazla giderimin gerçekleştiği potansiyelde zamana bağlı Cd giderimini ortaya koymak amacıyla her 15 dakikada bir (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120. dak) hücreden 1 mL elektrolit çözeltisi alınarak yukarıda belirtildiği şekilde Cd analizi yapılmıştır. Elektrolit çözeltilerinin Cd(II) iyon konsantrasyonu AAS'da belirlenmiştir. Kalibrasyon standartları Titrisol stok Cd(II) çözeltisinden hazırlanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. TOPRAK ÖRNEKLERİNİN BAZI FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Araştırmada kullanılan toprakların başlangıçtaki bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Bouyoucous hidrometre yöntemiyle belirlenen toprak tekstürü toprağın en değişmez özelliği olup toprağın dane büyüklük dağılımını belirlemektedir. Toprakların kum, kil ve silt yüzdelere göre tekstür üçgeninde belirlenen tekstür sınıfları Çizelge 4.1. 'de gösterilmiştir. Toprak 1, siltli killi tın (SiCL) tekstür sınıfına dahil iken Toprak 2, kumlu (S) sınıfına girmektedir. Topraktaki mevcut su kütleinin aynı kütleinin 105 °C'deki kuru kütleine oranından hesaplanan nem içeriği dikkate alınarak tüm analiz sonuçları 105 °C'de fırın kurusu toprak kütlei olarak verilmiştir. Elektriksel iletkenlik cihazında suya doymuş toprakta belirlenen toprağın elektiriksel iletkenliğine göre çözünebilir tuz konsantrasyonu hesap yoluyla belirlenmiş olup tuzluluk derecesi Toprak 1 ve Toprak 2 için tuzsuzdur. EGME yöntemiyle belirlenen spesifik yüzey alanı Toprak 1ve 2 için sırayla 177 ve 40 cm²/g olarak tespit edilmiştir.

Toprak reaksiyonu (pH), Toprak 1 ve Toprak 2'de nötr (6.9-7.6) karakterdedir. Toprak organik maddesi her iki toprakta da az (%1-2), kireç içeriği ise fazla (% 15-50) düzeydedir. Toprağın değişim komplekslerindeki negatif elektrik yüklerini nötralize eden, kolaylıkla değişebilir durumda bulunan katyonların toplam miktarını gösteren KDK değeri Toprak 1 ve 2 için sırayla 27.96 ve 7.03 olarak belirlenmiştir. Gerek KDK, gerek spesifik yüzey alanı, gerekse tekstür analiz sonuçları Toprak 2'nin adsorplama kapasitesinin daha az olduğunu göstermektedir.

Toprakların başlangıç Cd içerikleri her iki toprakta da çok düşüktür. Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre Cd için müsaade edilebilir sınır değer 3 mg/kg olup toprakların başlangıç Cd içeriği bu değer altındadır. Çizelge 4.1'de de görüldüğü üzere sadece Toprak 1 için belirlenebilen XRF'de kimyasal bileşimler, toprağın önceden belirlenen bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçlarını doğrulamaktadır. Killerin katyon değişim kapasiteleri, Al ve Fe hidroksit gibi

mineral maddelerin varlığına bağlı olarak önemli ölçüde artabilmektedir. Toprak 2 için XRF’de kimyasal bileşimler belirlenmemiş olmasına rağmen kil içermemesi, ve yüzey alanının düşük olması KDK değerinin düşük olmasını doğrulamaktadır.

Çizelge 4.1. Çalışmada Kullanılan Toprak Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Toprak 1	Toprak 2
Tekstür (%)		
Kum (0.06-2 mm)	16.08	89.77
Silt (0.002-0.06 mm)	51.75	10.41
Kil (<0.002 mm)	32.17	0.0
Toprak Sınıfı	SiCL	S
Opt. Nem İçeriği (%)	5	5
Suyla Doymunluk (%)	67	35
Elektriksel İletkenlik ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1381	368
Toplam Çözünmüş Tuz (mg/kg)	925	207
Spesifik Yüzey Alanı (cm^2/g)	177	40
pH (1:1)	7.36	7.36
Organik Madde (%)	1.41	1.20
Organik Karbon (%)	0.82	0.69
Kireç (%)	21.6	24.64
KDK (me/100 g)	27.96	7.03
Cd (mg/kg)	0.007	<0.001
Bileşimi (%)		

SiO ₂	42.72	-
Al ₂ O ₃	10.73	-
Fe ₂ O ₃	5.56	-
TiO ₂	0.55	-
CaO	15.73	-
MgO	3.65	-
Na ₂ O	0,68	-
K ₂ O	2,14	-
Kızdırma Kaybı	18,21	-

4.2. FARKLI KATI:SIVI ORANI VE YIKAMA ÇÖZELTİLERİNİN Cd(II) GİDERİMİNE ETKİSİ

Toprak:çözelti oranının (1:5, 1:10 ve 1:20 kütle/hacim oranı) ve farklı dozda Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA çözeltilerinin Cd giderimine etkisini belirlemek amacıyla 1 g toprağın kullanıldığı desorpsiyon testinde elde edilen bulgular Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi katı-sıvı oranı azaldıkça denge Cd konsantrasyonu artmış, Cd giderimi ise % olarak azalmıştır. Maksimum Cd giderimi 1:20 katı-sıvı oranında ve 0.1 M Na₂EDTA ve 0.1 M ZnEDTA ile elde edilmiş olup katı-sıvı oranı arttıkça Cd(II) giderimi artmıştır (Çizelge 4.3). % Cd giderim verimi Na₂EDTA ≥ ZnEDTA > FeEDTA şeklinde sıralanmıştır.

50 mg/kg içerenlere kıyasla 10 mg/kg Cd içeren topraklarda Cd giderimi daha fazla olmuştur. 1: 20 katı sıvı oranında 0.1 M NaEDTA ile T1₁₀ ve T2₁₀ için sırayla % 98 ve % 93 oranında yıkama giderimi elde edilirken T1₅₀ ve T2₅₀ için yaklaşık % 87 ve % 93 oranında Cd giderimi sağlanmıştır. 0.1 M ZnEDTA ile T1₁₀ ve T2₁₀ için % 97 oranında yıkama giderimi elde edilirken T1₅₀ ve T2₅₀ için yaklaşık % 91 ve %88 oranında Cd giderimi sağlanmıştır.

Yıkama çözeltilerinin ekstraksiyon sonrası pH, EC ve TDS ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 4.2’ den de görüldüğü gibi Cd giderimi, çözeltilerin pH’ları ile yakından ilgilidir. Cd giderimi, çözeltilerin pH’ları ile ters orantılı olarak değişirken

EC ve TDS değerleriyle doğru orantılı olarak değişmiştir. Bununla beraber her üç yıkama çözeltisi için de EDTA konsantrasyonu azaldıkça Cd giderimi azalmıştır.

Çizelge 4.2. Farklı Katı – Sıvı Oranı ve EDTA Konsantrasyonunun, Çözelti, Toprak Cd Konsantrasyonu ve Cd Giderimi Üzerine Etkisi

Toprak No	Yıkama Çözeltisi	Toprak Kütlesi (g)	Toprak-Çözelti Oranı	pH _{filtrat}	EC _{filtrat} (µS/cm)	TDS _{filtrat} (mg/kg)	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Cd Giderimi (%)
T1 ₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:05	7,4	1150	570	1,1	4,5	55
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:05	7,1	>1990	1850	1,6	2,0	80
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:05	6,5	>1990	>1990	1,8	1,2	88
T1 ₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:05	7,4	940	510	5,1	24,4	51
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:05	7,1	>1990	1540	7,1	14,8	71
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:05	6,8	>1990	>1990	8,1	9,4	81
T2 ₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:05	7,5	1030	500	1,2	3,8	62
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:05	6,1	>1990	1670	1,6	2,1	79
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:05	5,1	>1990	>1990	1,7	1,3	87
T2 ₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:05	6,8	970	470	5,2	24,2	52
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:05	6,2	>1990	1770	6,5	17,3	65
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:05	5,2	>1990	>1990	7,7	11,6	77

T1 ₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:10	7,2	1420	700	0,6	4,3	57
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:10	5,1	>1990	>1990	0,9	1,5	86
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,9	>1990	>1990	0,9	0,9	91
T1 ₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:10	6,4	1500	740	2,6	24,1	52
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:10	6,0	>1990	>1990	3,3	16,6	67
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,9	>1990	>1990	3,7	12,6	75
T2 ₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:10	6,3	1270	620	0,7	3,0	70
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,8	>1990	>1990	0,9	0,5	95
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,8	>1990	>1990	1,0	0,1	99
T2 ₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:10	6,7	1270	620	2,9	21,4	57
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,9	>1990	>1990	3,9	11,3	77
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,7	>1990	>1990	4,5	5,3	89

T1 ₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:20	6,2	1310	640	0,3	3,2	68
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:20	5,0	>1990	>1990	0,4	1,6	84
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,8	>1990	>1990	0,5	0,2	98
T1 ₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:20	6,1	1450	750	1,8	14,6	71
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,9	>1990	>1990	2,0	11,0	78
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,8	>1990	>1990	2,2	6,5	87
T2 ₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:20	5,0	1190	580	0,4	2,3	77
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,7	>1990	>1990	0,4	1,3	87
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,7	>1990	>1990	0,5	0,8	93
T2 ₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:20	5,1	1200	570	1,7	15,7	69
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,7	>1990	>1990	1,9	11,8	76
	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,6	>1990	>1990	2,3	3,4	93

Çizelge 4.2'nin devamı

Toprak No	Yıkama Çözeltisi	Toprak Kütlesi (g)	Toprak-Çözelti Oranı	pH _{filtrat}	EC _{filtrat} (µS/cm)	TDS _{filtrat} (mg/kg)	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Cd Giderimi (%)
T1 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1	01:05	7,3	650	320	0,65	6,75	32,5
	0.05 M FeEDTA	1	01:05	7,0	1680	930	0,87	5,66	43,5
	0.1 M FeEDTA	1	01:05	6,9	>1990	1670	0,88	5,60	44
T1 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1	01:05	7,4	510	300	3,04	34,80	30,4
	0.05 M FeEDTA	1	01:05	7,1	1980	970	3,39	33,04	33,9
	0.1 M FeEDTA	1	01:05	7,0	>1990	1510	3,90	30,50	39
T2 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1	01:05	7,1	620	300	0,31	8,44	15,5
	0.05 M FeEDTA	1	01:05	6,9	>1990	990	0,56	7,21	28
	0.1 M FeEDTA	1	01:05	6,8	>1990	1570	0,78	6,10	39
T2 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1	01:05	7,2	580	280	1,46	42,71	14,6
	0.05 M FeEDTA	1	01:05	7,1	1940	940	2,22	38,91	22,2
	0.1 M FeEDTA	1	01:05	6,9	>1990	1590	3,05	34,73	30,5

T1 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1	01:10	7,0	830	400	0,38	6,25	38
	0.05 M FeEDTA	1	01:10	6,9	>1990	1310	0,57	4,30	57
	0.1 M FeEDTA	1	01:10	6,7	>1990	>1990	0,70	3,00	70
T1 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1	01:10	7,2	810	390	1,73	32,66	34,6
	0.05 M FeEDTA	1	01:10	7,1	>1990	1200	2,23	27,68	44,6
	0.1 M FeEDTA	1	01:10	6,9	>1990	>1990	1,97	30,29	39,4
T2 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1	01:10	7,0	720	720	0,64	3,58	64
	0.05 M FeEDTA	1	01:10	6,8	>1990	>1990	0,86	1,38	86
	0.1 M FeEDTA	1	01:10	6,6	>1990	>1990	0,62	3,80	62
T2 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1	01:10	7,1	730	360	1,91	30,86	38,2
	0.05 M FeEDTA	1	01:10	6,8	>1990	1240	2,98	20,22	59,6
	0.1 M FeEDTA	1	01:10	6,6	>1990	>1990	2,98	20,22	59,6

T1 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1	01:20	6,9	770	370	0,24	5,20	48
	0.05 M FeEDTA	1	01:20	6,8	>1990	1280	0,31	3,85	62
	0.1 M FeEDTA	1	01:20	6,6	>1990	1970	0,33	3,45	66
T1 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1	01:20	6,9	810	390	0,95	30,91	38
	0.05 M FeEDTA	1	01:20	6,7	>1990	1270	1,03	29,48	41,2
	0.1 M FeEDTA	1	01:20	6,6	>1990	>1990	1,12	27,58	44,8
T2 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1	01:20	7,0	700	340	0,26	4,75	52
	0.05 M FeEDTA	1	01:20	6,7	>1990	1220	0,35	3,05	70
	0.1 M FeEDTA	1	01:20	6,4	>1990	>1990	0,36	2,80	72
T2 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1	01:20	4,8	>1990	>1990	0,95	30,91	38
	0.05 M FeEDTA	1	01:20	6,5	>1990	1140	1,35	23,02	54
	0.1 M FeEDTA	1	01:20	6,4	>1990	1880	1,41	21,88	56,4

Çizelge 4.2'nin devamı

Toprak No	Yıkama Çözeltisi	Toprak Kütlesi (g)	Toprak-Çözelti Oranı	pH _{filtrat}	EC _{filtrat} (µS/cm)	TDS _{filtrat} (mg/kg)	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Cd Giderimi (%)
T1 ₁₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:05	7,5	750	370	1,2	4,1	59
	0.05 M ZnEDTA	1	01:05	7,9	>1990	1420	1,6	2,0	80
	0.1 M ZnEDTA	1	01:05	8,0	>1990	>1990	1,8	0,9	91
T1 ₅₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:05	7,6	750	350	6,2	18,8	62
	0.05 M ZnEDTA	1	01:05	7,9	>1990	1400	7,2	14,3	72
	0.1 M ZnEDTA	1	01:05	7,9	>1990	>1990	8,6	7,0	86
T2 ₁₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:05	7,5	830	400	1,1	4,5	55
	0.05 M ZnEDTA	1	01:05	7,5	>1990	1710	1,5	2,4	76
	0.1 M ZnEDTA	1	01:05	8,1	>1990	>1990	1,6	1,8	82
T2 ₅₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:05	7,2	850	390	5,2	24,0	52
	0.05 M ZnEDTA	1	01:05	7,4	>1990	1620	6,9	15,3	69
	0.1 M ZnEDTA	1	01:05	7,6	>1990	>1990	8,1	9,8	81

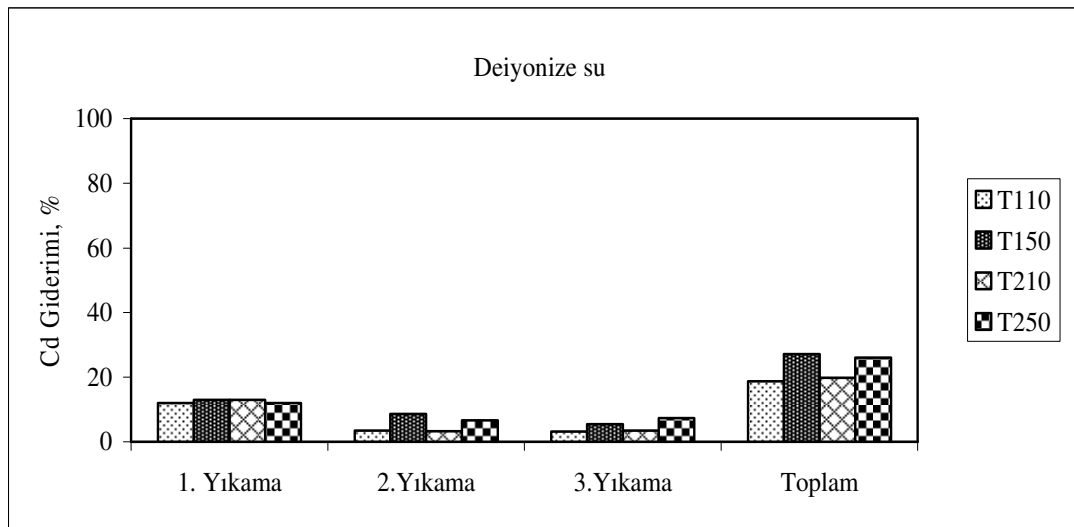
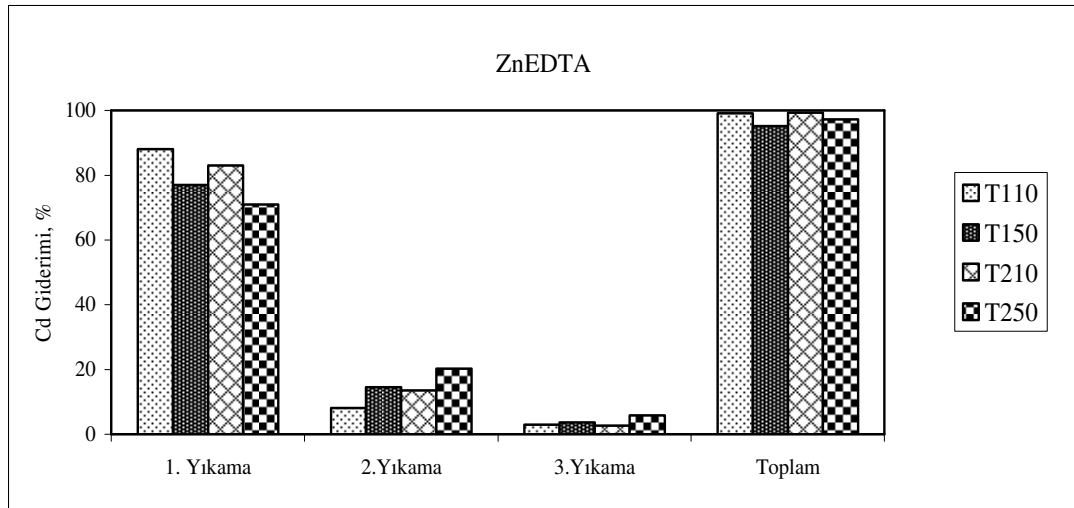
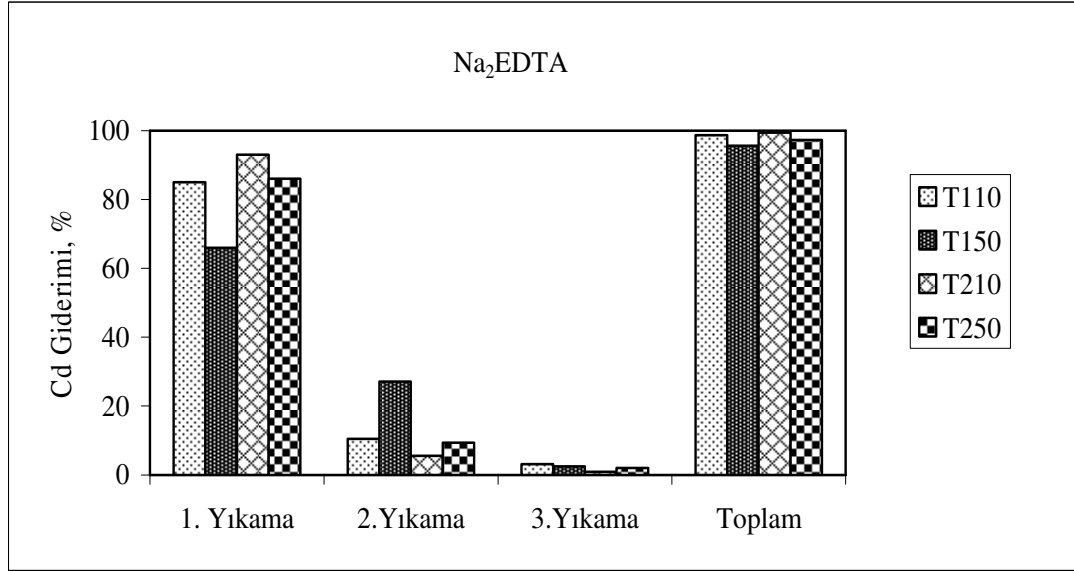
T1 ₁₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:10	6,3	1120	550	0,7	3,2	68
	0.05 M ZnEDTA	1	01:10	6,4	>1990	>1990	0,9	1,3	87
	0.1 M ZnEDTA	1	01:10	6,8	>1990	>1990	0,9	0,8	92
T1 ₅₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:10	7,1	1100	540	3,3	17,4	65
	0.05 M ZnEDTA	1	01:10	6,9	>1990	>1990	3,9	10,7	79
	0.1 M ZnEDTA	1	01:10	7,6	>1990	>1990	4,3	6,8	86
T2 ₁₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:10	7,0	1080	1080	0,6	3,7	63
	0.05 M ZnEDTA	1	01:10	7,5	>1990	>1990	0,8	1,8	82
	0.1 M ZnEDTA	1	01:10	7,7	>1990	>1990	0,9	0,8	92
T2 ₅₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:10	7,0	1040	510	2,7	22,7	55
	0.05 M ZnEDTA	1	01:10	6,8	>1990	1680	3,6	13,8	73
	0.1 M ZnEDTA	1	01:10	7,4	>1990	>1990	4,1	9,0	82

T1 ₁₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:20	6,5	1110	540	0,4	2,5	75
	0.05 M ZnEDTA	1	01:20	6,5	>1990	>1990	0,5	0,9	91
	0.1 M ZnEDTA	1	01:20	7,0	>1990	>1990	0,5	0,3	97
T1 ₅₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:20	6,5	1110	540	1,8	14,8	70
	0.05 M ZnEDTA	1	01:20	6,5	>1990	>1990	2,0	10,0	80
	0.1 M ZnEDTA	1	01:20	7,0	>1990	>1990	2,3	4,4	91
T2 ₁₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:20	6,7	1070	520	0,4	2,8	72
	0.05 M ZnEDTA	1	01:20	7,4	>1990	>1990	0,5	0,6	94
	0.1 M ZnEDTA	1	01:20	7,8	>1990	>1990	0,5	0,3	97
T2 ₅₀	0.01 M ZnEDTA	1	01:20	6,4	1020	500	1,5	19,4	61
	0.05 M ZnEDTA	1	01:20	6,6	>1990	>1990	2,0	10,6	79
	0.1 M ZnEDTA	1	01:20	7,5	>1990	>1990	2,2	5,8	88

4.3. ARDIŞIK YIKAMANIN Cd(II) GİDERİMİNE ETKİSİ

1 g toprak ile yapılan yıkama testinde, maksimum giderim 1:20 katı-sıvı oranında ve 0.1 M Na₂EDTA ve ZnEDTA ile elde edilmiş olup katı-sıvı oranı arttıkça Cd(II) giderimi artmıştır (Şekil 4.2 ve Çizelge 4.2). Ancak 0.1 M Na₂EDTA ve ZnEDTA için çok fazla kimyasal madde kullanımı gerektiği dikkate alınarak, daha az kimyasal madde kullanmak ve maliyeti azaltmak amacıyla 0.05 M Na₂EDTA ve ZnEDTA dozu ve 1:10 katı-sıvı oranı esas alınmıştır. Bununla beraber 0.1 M Na₂EDTA ve ZnEDTA ile elde edilen verime ulaşmak için yıkama sayısı artırılmıştır. Üç ardışık yıkama sonundaki toplam Cd giderim verimi 0.05 M Na₂EDTA ve ZnEDTA için yaklaşık benzer bulunmuştur.

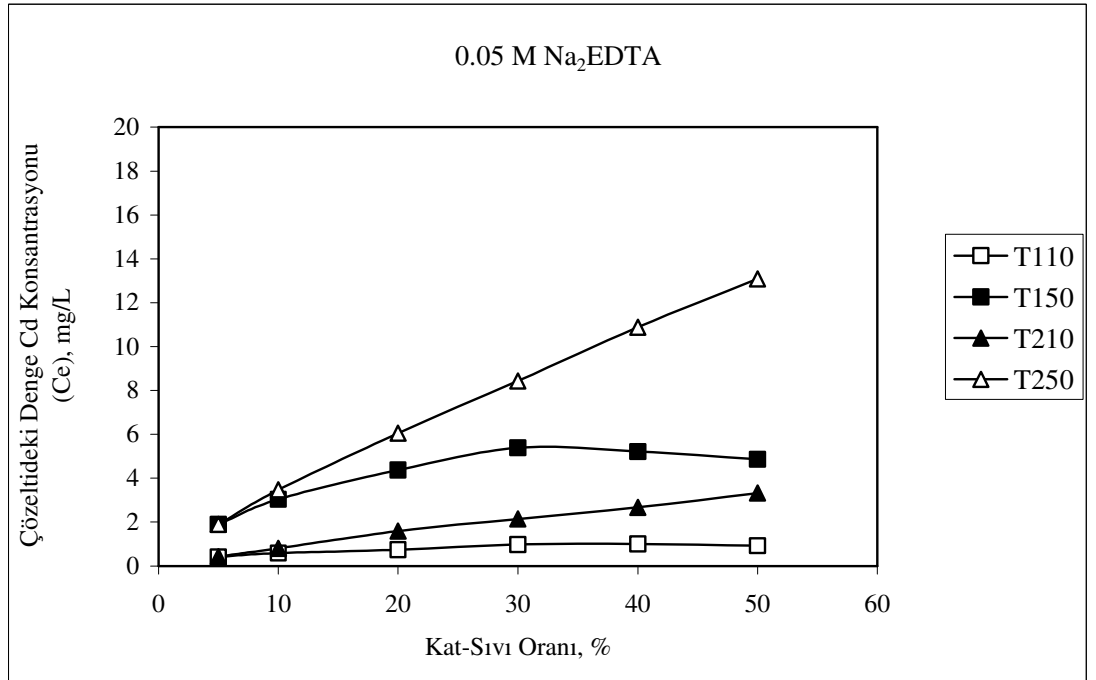
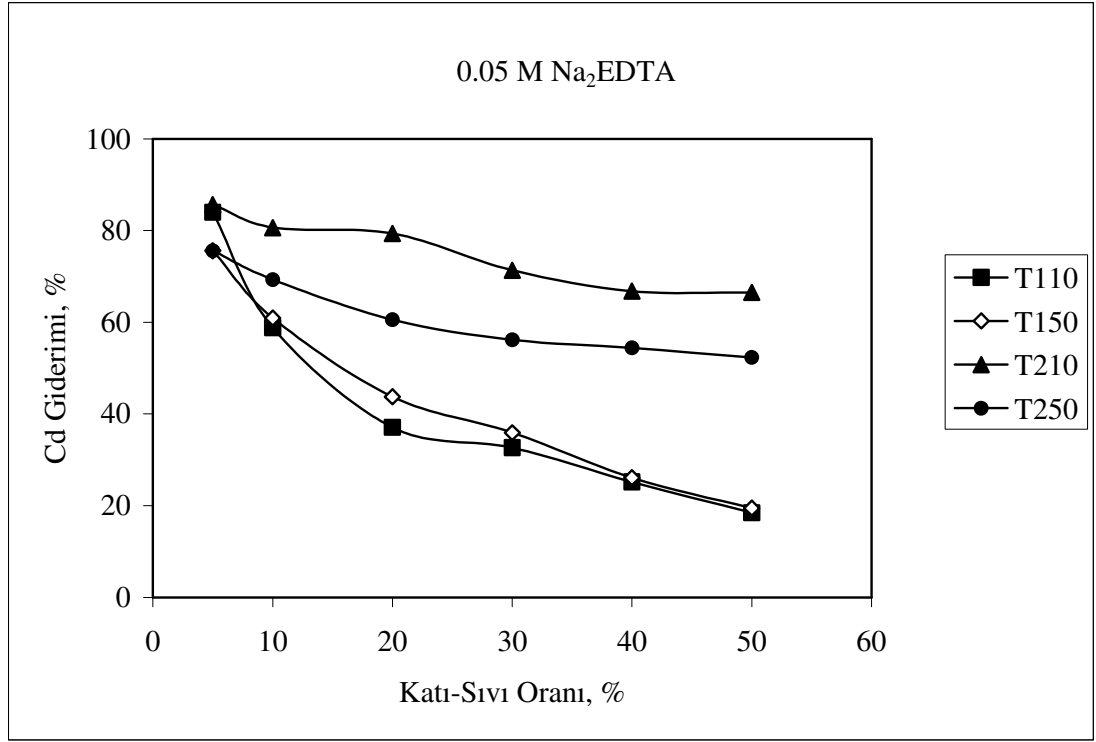
NaEDTA ve ZnEDTA ile T₁₀ ve T₂₀ için yaklaşık % 99 oranında yıkama giderimi elde edilirken T₅₀ ve T₅₀ için yaklaşık % 96-97 oranında Cd giderimi sağlanmıştır. Deiyonize su ile Cd giderimi T₁₀ ve T₂₀ için sırayla % 19 ve % 20 oranında iken T₅₀ ve T₅₀ için %26 oranında Cd giderimi elde edilmiştir. Bu durum Cd'un çözünürlüğünün hayli yüksek olduğunu göstermektedir. Toprakta kalan toplam Cd konsantrasyonu esas alındığında Na₂EDTA için sırayla 0,14; 2,18; 0,06; 1,36 ve ZnEDTA için sırayla 0,09; 2,43; 0,07 ve 1,41 mg/kg Cd kalmıştır. Bu miktar 2005 tarihinde yürürlüğe giren Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirlenen toprakta müsaade edilebilir Cd konsantrasyonunun altındadır. Topraklardan en fazla T₅₀ 'de Cd kalmıştır. Bu çalışmada topraklardaki Cd(II) konsantrasyonlarının sınır değerinin altına düşürülmesi hedeflenmiş ve bu hedefe ulaşılmıştır. Deiyonize su ile yapılan aynı testte Cd'un suda çözünürlüğünün çok yüksek olduğu tespit edilmiştir. İnce tekstüre sahip olup siltli killi tın toprak ile kumlu toprak karşılaştırıldığında kumlu olanda daha fazla Cd yıkanmasının ve deiyonize su ile çözeltilmeye geçen Cd(II) iyonlarının fazlalığı yüzeye bağlanan Cd'un zayıf bir şekilde bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.1. 0.05 M Na_2EDTA ile Ardışık Üç Yıkamanın Cd(II) Giderimine Etkisi

4.4. % KATI-SIVI ORANININ Cd(II) GİDERİMİNE ETKİSİ

1 g toprağın kullanıldığı kesikli desorpsiyon testlerinde toprak özgül ağırlığı (toprağın birim hacmindeki kütlesi) suyun yoğunluğuna (1 g/cm^3) eşdeğer alınmıştır. Ancak çözelti miktarının sabit kalıp toprak miktarının arttığı durumlarda böyle bir kabul yapılması söz konusu değildir. Normalde toprak yoğunluğu (özgül ağırlık) suyun yoğunluğundan daha fazladır. Bu durum gözönüne alınarak yıkama çözeltisi miktarı (20 mL) sabit tutulmuş ve yıkama çözeltisi içine 1, 2, 4, 6, 8, ve 10 g toprak ilave edilerek 2 h süreyle 0.05 M ZnEDTA ile yıkama yapılmıştır (Şekil 4.3). Uygulanan katı-sıvı oranı, % olarak $[\text{toprak miktarı}/\text{çözelti hacmi} \cdot 100]$ ifade edilmiştir. Bu değer sırayla % 5, % 10, % 20, % 30, % 40 ve % 50'ye tekabül etmektedir. Şekil 4.3'de de görüldüğü üzere her üç toprak için % katı-sıvı oranı arttıkça Cd(II) giderimi azalmıştır. Bu sonuç, 1:20 katı-sıvı oranında yapılan yıkama testlerinin Cd giderimi üzerine etkisinin doğruluğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.2. % Katı-Sıvı Oranının Cd(II) Giderimine Etkisi

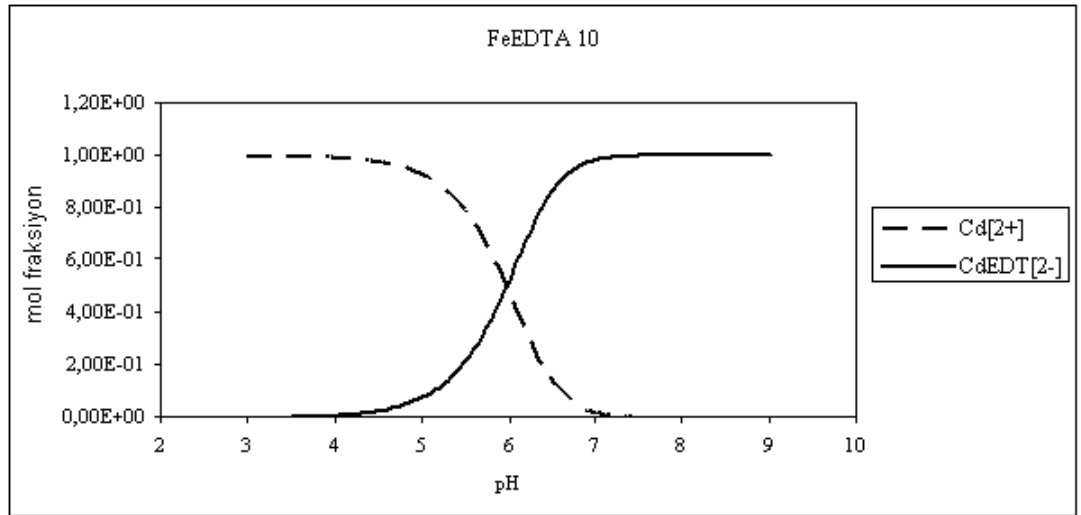
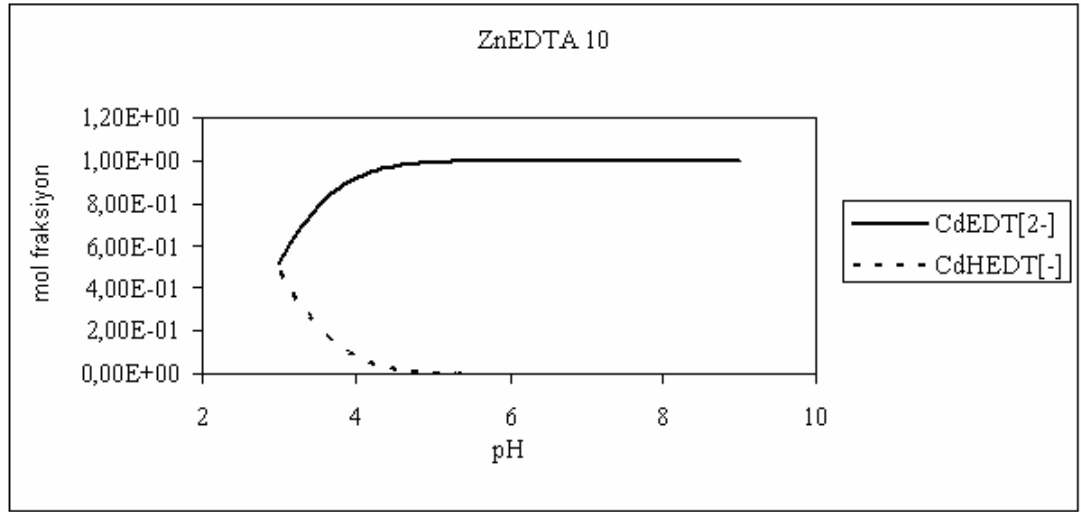
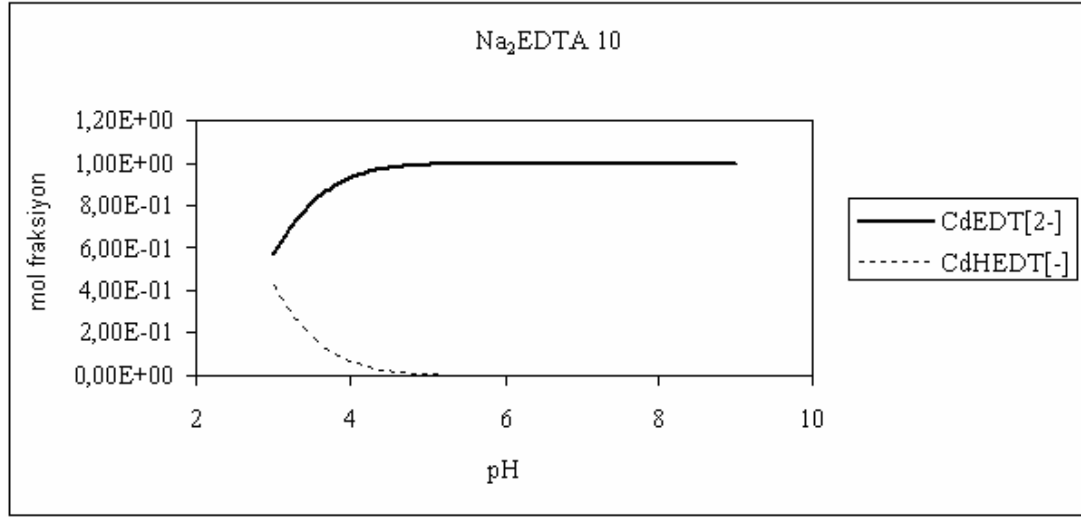
4.5. YIKAMA ÇÖZELTİLERİNİN Cd ile TÜRLENDİRME ve DENGE REAKSİYONLARI

0.05 M Na₂EDTA, 0.05 M ZnEDTA ve 0.05 M FeEDTA yıkama çözeltileri ile Cd'un yapması muhtemel denge reaksiyonları PHREEQC bilgisayar programı kullanılarak Çizelge 4. 3'de verilmiştir [31]. Çizelgeden de görüldüğü üzere Cd EDTA ile oldukça kuvvetli kompleks oluşturmaktadır.

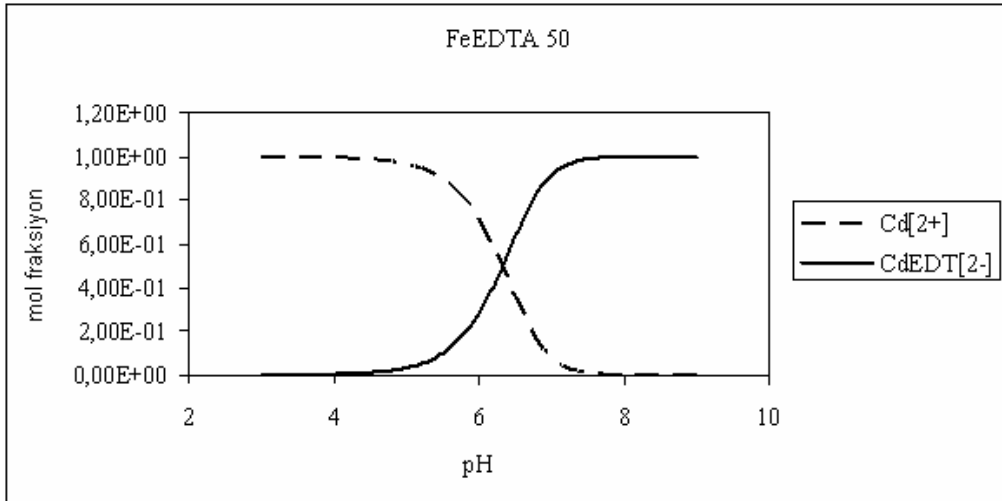
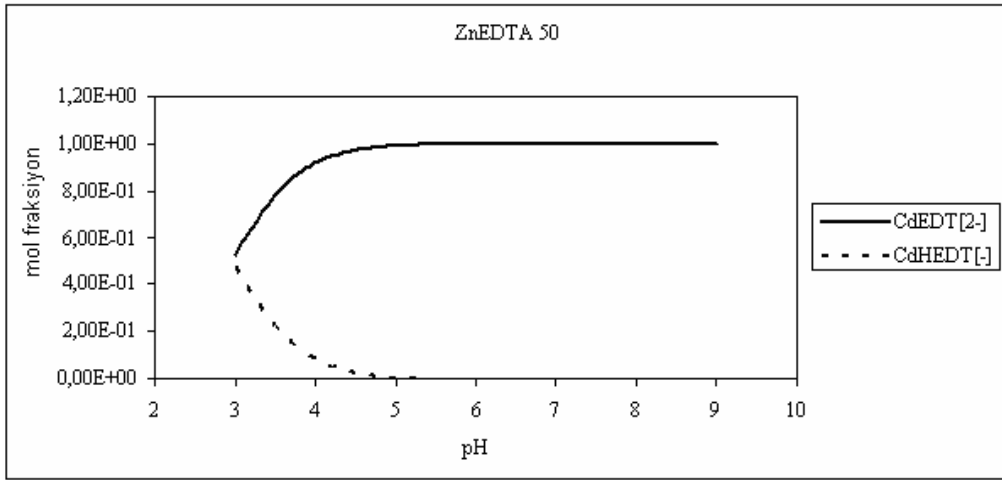
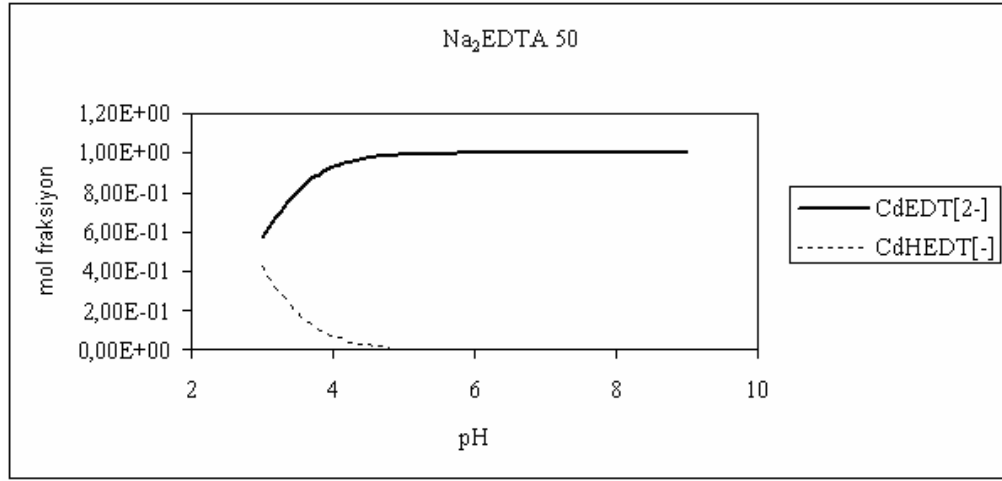
10 ve 50 mg/kg Cd içeren toprak çözeltisinde 0.05 M Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA varlığında pH'a bağlı olarak değişen Cd türlerinin dağılımı Şekil 4.3 ve 4.4'de gösterilmiştir. Na₂EDTA ve ZnEDTA varlığında CdEDTA oluşumu pH 3'ün üzerinde artmıştır. Ortamdaki Cd'un tümü pH'ya bağlı olmaksızın EDTA ile kompleks yapabilmektedir. FeEDTA varlığında ise CdEDTA oluşumu pH 'ya bağlıdır. pH 6'ya kadar ortamda Cd²⁺ iyonu hakimdir. pH 6'nın üzerinde ortamda Cd iyonu azalırken CdEDTA oluşumu artmaktadır. Elde edilen bulgular FeEDTA ile en az Cd giderimini açıklamaktadır.

Çizelge 4.3. Na₂EDTA, ZnEDTA ve FeEDTA Yıkama Çözeltilerinin Cd ile Türlendirme (Spesiasyon) ve Denge Reaksiyonları
(T= 25 °C, I= 0.00M) [31]

Reaksiyon	Log K
$Cd^{+2} + 3CO_3^{-2} \leftrightarrow Cd(CO_3)_3^{-4}$	6.22
$Cd^{+2} + CO_3^{-2} + H^+ \leftrightarrow CdHCO_3^+$	12.4
$Cd^{+2} + CO_3^{-2} \leftrightarrow CdCO_3$	5.399
$Cd^{+2} + EDTA^{-4} \leftrightarrow CdEDTA^{-2}$	18.2
$Cd^{+2} + EDTA^{-4} + H^+ \leftrightarrow CdHEDTA^{-}$	21.5
$Zn^{+2} + H_2O \leftrightarrow ZnOH^+ + H^+$	-8.96
$Zn^{+2} + 2H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_2 + 2H^+$	-16.899
$Zn^{+2} + 3H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_3^{-} + 3H^+$	-28.399
$Zn^{+2} + 4H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_4^{-2} + 4H^+$	-41.199
$Zn^{+2} + CO_3^{-2} + H^+ \leftrightarrow ZnHCO_3^+$	12.4
$Zn^{+2} + CO_3^{-2} \leftrightarrow ZnCO_3$	5.3
$Zn^{+2} + 2CO_3^{-2} \leftrightarrow Zn(CO_3)_2^{-2}$	9.63
$Zn^{+2} + EDTA^{-4} \leftrightarrow ZnEDTA^{-2}$	16.44
$Zn^{+2} + EDTA^{-4} + H^+ \leftrightarrow ZnHEDTA^{-}$	9.0
$Fe^{+3} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{+2} + H^+$	-2.19
$Fe^{+3} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^{+} + 2H^+$	-5.67
$Fe^{+3} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$	-13.6
$Fe^{+3} + 4H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4^{-} + 4H^+$	-21.6
$Fe^{+3} + EDTA^{-4} \leftrightarrow FeEDTA^{-}$	27.7
$Fe^{+3} + EDTA^{-4} + H^+ \leftrightarrow FeHEDTA$	29.2
$Fe^{+3} + EDTA^{-4} + H_2O \leftrightarrow FeOHEDTA^{-2} + H^+$	19.8
$Fe^{+3} + EDTA^{-4} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2EDTA^{-3} + 2H^+$	9.7
$Na^+ + CO_3^{-2} \leftrightarrow NaCO_3^{-}$	1.268
$Na^+ + CO_3^{-2} + H^+ \leftrightarrow NaHCO_3$	10.08
$Na^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow NaEDTA^{-3}$	2.5
$H^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow EDTAH^{-3}$	9.96
$2H^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow EDTAH_2^{-2}$	16.21
$3H^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow EDTAH_3^{-}$	18.86
$4H^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow EDTAH_4$	20.93
$Cd^{+2} + H_2O \leftrightarrow CdOH^+ + H^+$	-10.097
$Cd^{+2} + 2H_2O \leftrightarrow Cd(OH)_2 + 2H^+$	-20.294
$Cd^{+2} + 3H_2O \leftrightarrow Cd(OH)_3 + 3H^+$	-32.505
$Cd^{+2} + 4H_2O \leftrightarrow Cd(OH)_4^{-2} + 4H^+$	-47.288
$2Cd^{+2} + H_2O \leftrightarrow Cd_2OH^{+3} + H^+$	-9.397
$Cd^{+2} + H_2O + Cl^- \leftrightarrow CdOHCl + H^+$	-7.404
$Cd^{+2} + NO_3^- \leftrightarrow CdNO_3^+$	0.399



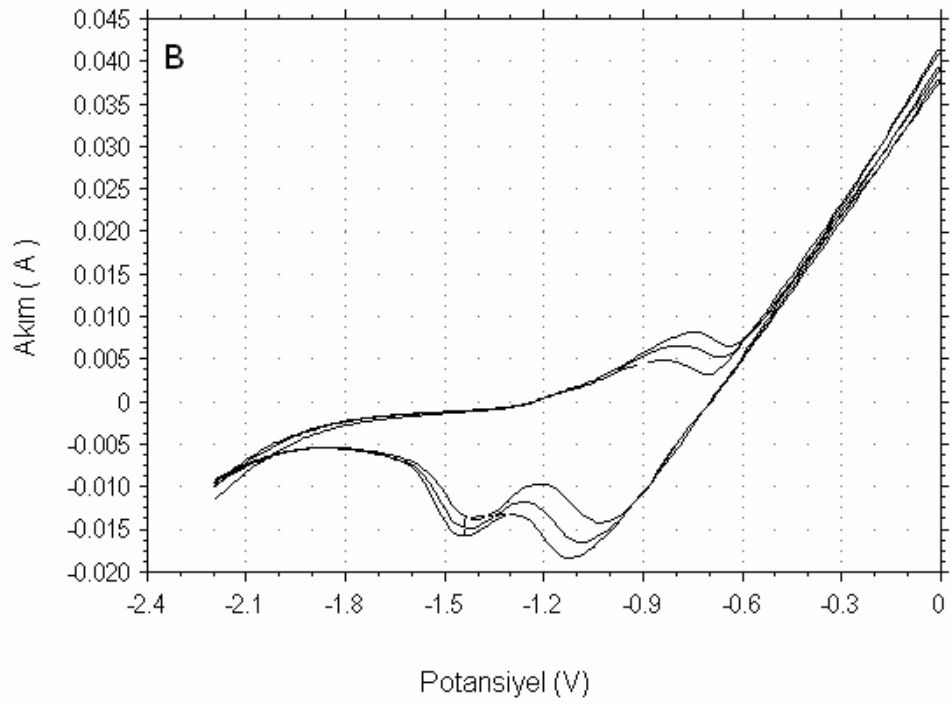
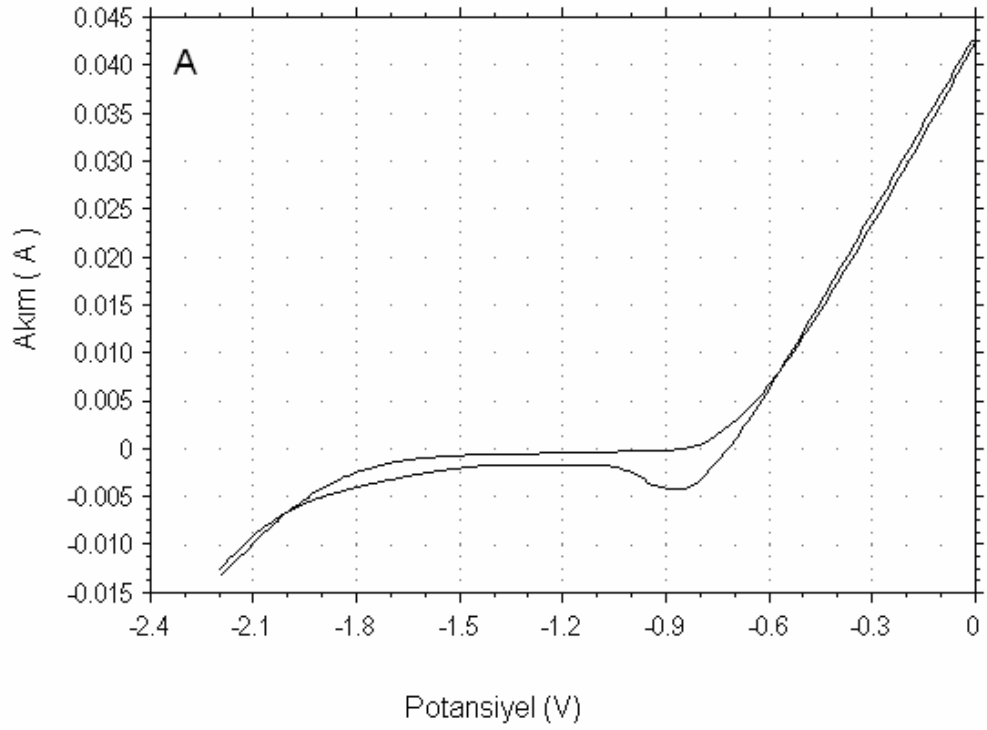
Şekil 4.3. 10 mg/kg Cd İçeren Toprak Çözeltisinde Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA Varlığında pH'a Bağlı Olarak Değişen Cd Türlerinin Dağılımı (1:0.00 M ve atmosferik P_{CO2} ile dengede)



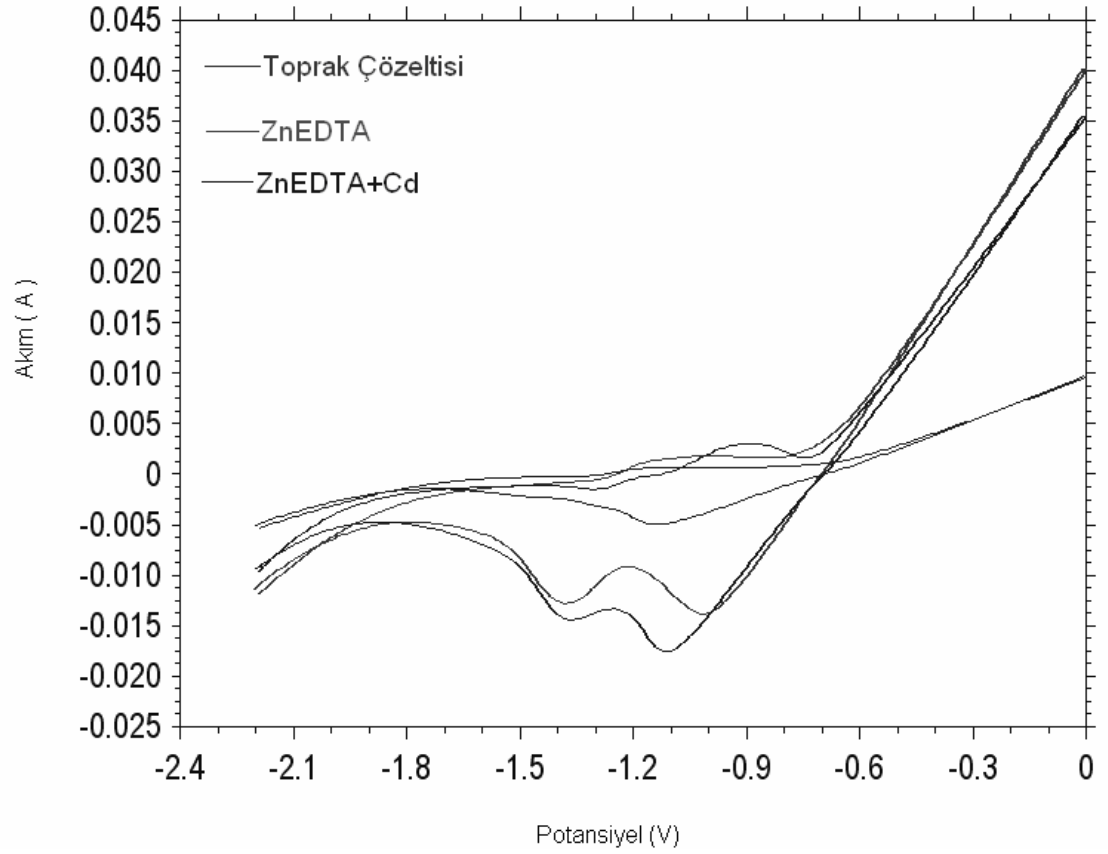
Şekil 4.4. 50 mg/kg Cd İçeren Toprak Çözeltisinde Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA Varlığında pH'a Bağlı Olarak Değişen Cd Türlerinin Dağılımı (1:0.00 M ve atmosferik P_{CO2} ile dengede)

4.6. ELEKTROLİZ İLE Cd(II) GİDERİMİ

Son yıllarda kimyasal arıtma yöntemlerinin yerini elektroozmoz, elektoliz, elektodiyaliz, elektroforez, elektroçöktürme gibi elektrokimyasal arıtma yöntemleri almıştır. Elektroçöktürme metal geri kazanımı sağladığı için günümüzde giderek yaygınlaşmaktadır. Bu tez çalışmasında toprak çözeltisi, su gibi değerlendirilerek çözeltiliye alınan Cd(II) iyonları Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen sabit yataklı bir reaktörde elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Bir güç kaynağı ve akım ölçerin kullanıldığı deney düzeneğinde karşıt elektrot olarak Pt elektrot ve elektrot potansiyelini belirlemek amacıyla kalomel (Ag/AgCl_2) elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektodunu belirlemek amacıyla Pb, Cu ve Cd elektrotlar 0.05 M Na_2EDTA ve ZnEDTA varlığında Cd (0, 10 ve 50 mg/L) ilave edilerek Dönüşümlü Voltametri ile incelenmiştir. Cd eklenmesi Cd(II)'nin Cd(0)'a indirgenmesini arttırmıştır. Tarama, -2.2 - 0 V arasında 0.05 V/s tarama hızında ve 2 s karıştırma süresinde yapılmıştır. 1:10 katı sıvı oranında 0.05 M Na_2EDTA ve 0.05 M ZnEDTA ile yıkanmış T_{250} çözeltisinde Cd indirgenmesinin incelendiği dönüşümlü voltametri tarama sonuçları Şekil 4.5'de verilmiştir. En iyi indirgenme piki ZnEDTA varlığında Cd elektod ile ve -1.4 V'da görülmüştür. Benzer test doğrudan toprak çözeltisinde de yapılmış ve toprak yıkama çözeltisi, ZnEDTA , $\text{ZnEDTA}+\text{Cd}$ çözeltisinde Cd indirgenmesinin Dönüşümlü Voltametri de karşılaştırılması Şekil 4.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5. 1:10 Katı:Sıvı Oranında A) 0.05 M Na_2EDTA ve B) 0.05 M ZnEDTA İle Yıkanmış T_{250} Çözeltisinde Cd İndirgenmesinin Dönüşümlü Voltametri İncelenmesi (Tarama Hızı 0.05 V/s)



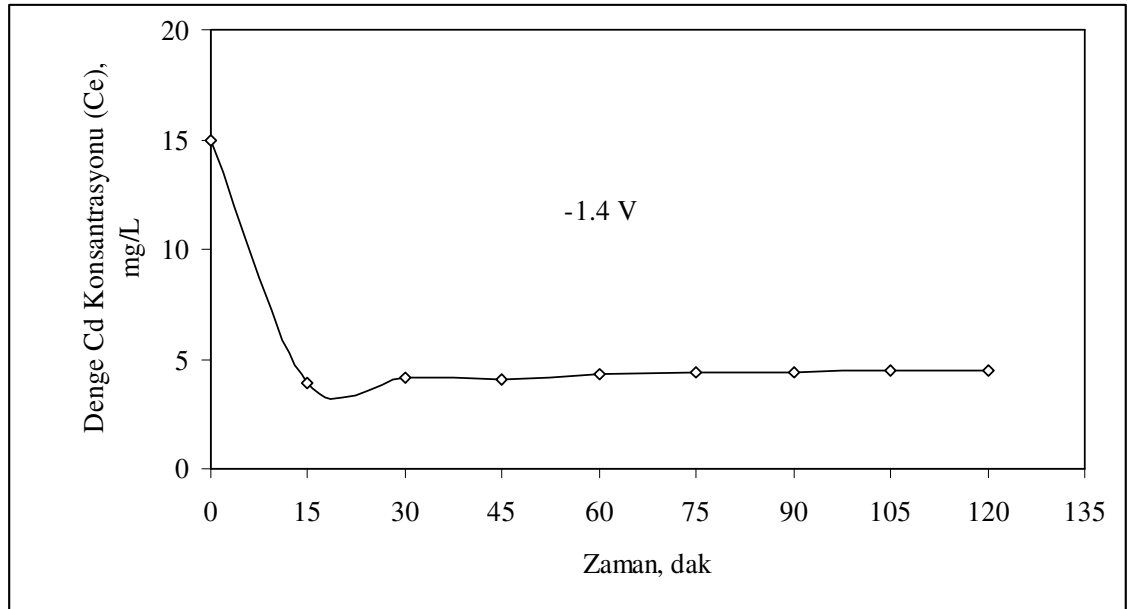
Şekil 4.6. Toprak Çözeltisi, ZnEDTA, ZnEDTA+Cd Çözeltisinde Cd İndirgenmesinin Dönüşümlü Voltametriye Karşılaştırılması (Tarama Hızı 0.05 V/s)

Na₂EDTA ile iyi bir indirgenme piki elde edilemediğinden tüm elektroliz testlerinde ZnEDTA yıkama çözeltisi kullanılmıştır. Başlangıçta 0.05 M ZnEDTA içinde hazırlanmış 50 mg/L Cd çözeltisi farklı elektot potansiyellerinde (-1.4, -1.6, -1.8, -2.0 ve -2.2 V) 2 h süreyle sabit yataklı bir cam reaktörde elektrolize tabi tutulmuştur. Elektroliz sonrası çözeltilerden Cd giderimi Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Maksimum Cd gideriminin (% 87.29) sağlandığı -1.4 V elektot potansiyelinde pH 7.2’den 3,4’e düşmüştür. Elektrod potansiyeli arttıkça pH artmıştır. Çözelti denge konsantrasyonunun yüksek olması dikkate alınarak elektrokimyasal çöktürme testlerinde yalnızca 1:10 katı-sıvı oranında (50 g toprak-500 mL çözelti) T₂₅₀’den

elde edilen 0.05 M ZnEDTA yıkama çözeltileri kullanılmıştır. Denge çözeltisinin başlangıcında hiçbir pH değişikliği yapılmamış olup doğal pH'larda Cd(II) giderimi üzerinde çalışılmıştır. Elektroliz işlemi uygulanan -1.4 V elektrod potansiyelinde T₂₅₀ toprak yıkama çözeltisinin pH'sı elektroliz öncesi 7,1 iken elektroliz sonrası çözelti pH'sı uygulanan potansiyele bağlı olarak 6,3'e düşmüştür.

Çizelge 4.4. 50 mg/L Cd İçeren 0.05 M ZnEDTA Çözeltisinde Farklı Potansiyelerde 2 Saat Süreyle Yapılan Elektroliz Sonrası Cd Giderimi (pH_{başlangıç} 7,2)

Elektrod Potansiyeli V	Hücre Potansiyeli V	pH	Cd Konsantrasyonu mg/L	Cd giderimi %
-1.4	4,6	3,4	6,35	87,29
-1.6	5,4	3,8	27,52	44,96
-1.8	6,4	4	32,71	34,58
-2.0	7,5	6,1	34,14	31,73
-2.2	8,2	6,2	36,18	27,64
-2.4	8,9	6,2	37,15	25,70



Şekil 4.7. Sabit Yataklı Bir Reaktörde Uygulanan -1.4 V Potansiyelde Toprak 4 Yıkama 0.05 M ZnEDTA Çözeltisi Denge Cd Konsantrasyonuna Zamanın Etkisi

Başlangıç denge Cd konsantrasyonu 15 mg/L'den 15. dakikada 3,9'a düşmüştür. 15. dakikada Cd giderim % 74 oranındadır. İki saat sonunda çözelti Cd konsantrasyonu 4,4 mg/L değerine yükselmiş ve Cd giderim verimi % 70 olarak hesaplanmıştır. İki paralel olarak yapılan deneyde 15. dakikadan itibaren Cd giderimindeki % 4 oranındaki artış her 15 dakikada bir hücreden alınan 1 mL örnek ile çözelti hacminin azalmasına, hücrenin pipet girmesi esnasında karışmasına atfedilmiştir. Çünkü aynı test yalnızca 2 saat elektroliz sonrası hücreden numune alınarak yapıldığında denge Cd konsantrasyonu 3,78 mg/L ve toplam Cd giderimi % 75 olarak hesaplanmıştır. Toprak çözeltisi ile -1.6, -1.8, -2.0 ve -2.2 V elektrod potansiyellerinde yapılan testlerde Cd giderimi sağlanamamış aksine çözeltide Cd konsantrasyonu artmıştır. Yani elektrod olarak kullanılan Cd yükseltgenerek çözeltiye geçmiştir. Cd elektroda alternatif olarak denenen Cu ve Pb elektodlar ile Cd indirgenmesinde başarı elde edilememiştir. Bu nedenle -1.6, -1.8, -2.0 ve -2.2 V elektrod potansiyellerde yapılan deney sonuçları teze dahil edilmemiştir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Bu araştırmada elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir.

- Maksimum Cd giderimi 1:20 katı-sıvı oranında ve 0.1 M Na₂EDTA ve 0.1 M ZnEDTA ile % Cd giderim verimi Na₂EDTA ≥ ZnEDTA > FeEDTA şeklinde sıralanmıştır.
- 0.1 M Na₂EDTA ile 1:20 katı-sıvı oranında T₁₀, T₁₅₀, T₂₀ ve T₂₅₀ için Cd giderimi sırayla % 98, % 87, % 93; % 93 olarak kayıt edilirken 0.1 M ZnEDTA ile % 97, % 94, % 97; % 88 oranında olmuştur.
- 0.1 M Na₂EDTA ve ZnEDTA ile elde edilen verime ulaşmak için 0.05 M Na₂EDTA ve ZnEDTA ile yıkama sayısı artırılarak yapıldığı üç ardışık yıkama sonunda toplam Cd giderim verimi T₁₀ ve T₂₀ için yaklaşık %99 oranında, T₁₅₀ ve T₂₅₀ için ise yaklaşık % 96-97 oranında Cd giderimi sağlanmıştır.
- Deiyonize su ile Cd giderimi T₁₀ ve T₂₀ için sırayla % 19 ve % 20 oranında iken T₁₅₀ ve T₂₅₀ için % 26 oranında Cd giderimi elde edilmiştir. Bu durum Cd'un çözünürlüğünün hayli yüksek olduğunu göstermektedir.
- Toprakta kalan toplam Cd konsantrasyonu esas alındığında Na₂EDTA için sırayla 0,14; 2,18; 0,06; 1,36 ve ZnEDTA için sırayla 0,09; 2,43; 0,07 ve 1,41 mg/kg Cd kalmıştır. Bu miktar 2005 tarihinde yürürlüğe giren Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirlenen toprakta müsaade edilebilir Cd konsantrasyonunun altındadır.

- Aynı miktar yıkama çözeltisi miktarı (20 mL) içinde 1, 2, 4, 6, 8, ve 10 g toprak ilave edilerek 2 h süreyle 0.05 M ZnEDTA ile yıkama sonucunda % katı-sıvı oranı arttıkça Cd(II) giderimi azalmıştır.
- 10 ve 50 mg/kg Cd içeren toprak çözeltisinde pH'a bağlı olarak değişen Cd türlerinin dağılımı belirlendiğinde 0.05 M Na₂EDTA ve ZnEDTA varlığında ortamdaki Cd'un tümü pH'ya bağlı olmaksızın EDTA ile kompleks yapabilmektedir. FeEDTA varlığında ise CdEDTA oluşumu pH 'ya bağlıdır. pH 6'ya kadar ortamda Cd²⁺ iyonu, pH 6'nın üzerinde ise CdEDTA oluşumu artmaktadır.
- 50 mg/L Cd içeren 0.05 M ZnEDTA çözeltisinde farklı potansiyellerde 2 h süreyle yapılan elektroliz sonrası maksimum Cd giderimi-1.4 V'da %89,26 oranında elde edilmiştir. Toprak çözeltisinde bu oran %70 oranında elde edilmiştir.

5.2. ÖNERİLER

Bu konuyla ilgili olarak gelecekte yapılacak araştırmalara ışık tutması açısından şu şekilde önerilerde bulunulabilir.

- Pratikte uygulanması açısından kesikli sistem yerine sürekli sistem şeklinde uygulanabilirliği arazide ya da pilot bir tesiste araştırılabilir.
- Maliyet hesabı yapılarak diğer arıtma yöntemleri ile karşılaştırılabilir.
- Elektroliz işleminde süre artırılarak verim giderimi artırılabilir. Kullanılan Cd elektrotun yüzey alanı, miktarı, elektrot potansiyeli ve zaman gibi verimi etkileyecek parametreler araştırılabilir.
- Elektrot yüzeyinde çökelen Cd'un geri kazanılan miktarı hesaplanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Altın, A. “Ağır Metaller ile Kirlenmiş Zeminlerin Elektrokinetik Yöntemle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 151s., (2003).
- [2] Çepel, N. “Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar”, TEMA Vakfı Yayınları No. 14.,1997, 31-39, (1997).
- [3] Alloway, B. J. “Heavy metals in soils”, Second Edition, Chapman & Hall, New York, p.,.368, (1995).
- [4] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S. “Metallerin Çevresel Etkileri”, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, (2003).
- [5] Türk Tabipleri Birliği. “İnsan Sağlığını Etkileyebilecek Unsurlarda Türk Tabipleri Birliği Görüşü”, Ankara, (2005).
- [6] Kocaer, F. O. ve Başkaya, H. S., “Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde uygulanan teknolojiler”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, **8(1)**: 121-130, (2003).
- [7] Vanlı, Ö., Yazgan, M. “Ağır Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Fitoremediasyon Tekniği”, İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, (2000).
- [8] Peters, R.W. “Chelant Extraction of Heavy Metals From Contaminated Soil”, Journal of Hazardous Materials, **66**: 151-210, (1999).
- [9] Uyanık, G. ” Fizikokimya”, Karadeniz Teknik Üniv. Yayınları, Trabzon, 150 s., (1985).
- [10] Zeren, A. “Elektrokimya”, Birsen Yayınevi, İstanbul., 170 s., (1999).
- [11] Andrade, M.D., Prasher, S.O. and Hendershot, W.H. “Optimizing the Molarity of a EDTA Washing Solution for Saturated-Soil Remediation of Trace Metal Contaminated Soils”. Environmental Pollution, **147**: 781-790, (2007).
- [12] Gidakos, E., Giannis, A. “Chelate Agents Enhanced Electrokinetic Remediation For Removal Cadmium and Zinc by Conditioning Catholyte pH”. 160-165, Technical University of Crete, Department of Environmental Engineering, Laboratory of Toxic and Hazardous Waste Management, Politechniopolis, (2007).

- [13] Kedziorek, M.A.M. and Bourg, A.C.M. “Solubilization of Lead and Cadmium During the Percolation of EDTA Through a Soil Polluted by Smelting Activities”, *Journal of Contaminant Hydrology*, **40**: 381-392, (2000).
- [14] Reed, B.E., Carriere, P.C., Moore, R. “Flushing of a Cd II Contaminated Soil Using HCl, EDTA, and CaCl₂”, *J. Environ. Eng.* **122 (1)** : 48-50, (1996).
- [15] Abumaizar, R.J. and Smith, E.H., “Heavy Metal Contaminants Removal by Soil Washing”. *Journal of Hazardous Materials*, **70**: 71-86, (1999).
- [16] Ellis, W.D., Fogg, T.R., and Tafuri, A.N. “Treatment of Soils Contaminated With Heavy Metals, Land Disposal, Remedial Action, Incineration and Treatment of Hazardous Waste”, 12th Annu. Res. Sympos., EPA 600r9-86r022, Cincinnati, OH, , pp. 201-207, (1986).
- [17] Elliott, H.A., Brown, G.A., Shields, G.A., Lynn, J.H. “Restoration of Cd-polluted soils by EDTA extraction”, in: J.-P. Vernet Ed. , 7th Int. Conf. on Heavy Metals in the Environ., Vol. II, Geneva, Switzerland, , pp. 64-67, (1989).
- [18] Zhongming, Li., Ji-Wei, Yu. and Ivars, Neretnieks. “Removal of Pb(II), Cd (II) and Cr(III) From Sand by Electromigration” . Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology, 5-100, Stockholm, Sweden , (1998).
- [19] Zhemin, Shen., Xuejun, Chen., Jinping, Jia., Liya, Qu., Wenhua, Wang. “Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes”, *Environmental Pollution*. **5**: 1-7, (2007).
- [20] Mascia, M., Palmas, S., Polcaro, A. M., Vacca, A. and Muntoni, A “Experimental Study and Mathematical Model on Remediation of Cd Spiked Kaolinite by Electrokinetics”, *Electrochimica Acta* **52**: 3360–3365, (2006).
- [21] S. Amrate, D.E. Akretche, “Modeling EDTA Enhanced Electrokinetic Remediation of Lead Contaminated Soils”, *Chemosphere* **60**: 1376–1383, (2005).
- [22] Soon-Oh, Kim., Kyoung-Woong, Kim., “Monitoring of Electrokinetic Removal of Heavy Metals in Tailing-Soils Using Sequential Extraction Analysis”, *Journal of Hazardous Materials* **85**: 195–211, (2001).

- [23] Thöming, J., Stichnothe, H., Mangold, S., Calmano, W., “Hydrometallurgical Approaches to Soil Remediation - Process Optimization Applying Heavy Metal Speciation”, *Land Contamination & Reclamation* **8 (1)**: 19-31, (2000).
- [24] Yeşilkaynak, T., Köleli, N. ve Gizir, M. A. “Toprak Ekstraktındaki Kurşunun Sabit Yataklı Elektrokimyasal Reaktörde Giderilmesi”, IV. Elektro Kimya Günleri, Adana, (2003).
- [25] Krishna, R. Reddy, Charlie. Y. Xu, Supraja, Chinthamreddy. ”Assessment of Electrokinetic Removal of Heavy Metals From Soils by Sequential Extraction Analysis”, *Journal of Hazardous Materials* **84**: 279–296, (2001).
- [26] Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E. and McGrath, S. P. “Leaching of Heavy Metals From Contaminated Soils Using EDTA”, *Environmental pollution* **113**: 111-120, (2001).
- [27] Richards, L. A., “Diagnosis And Improvement Saline and Alkaline Soils”, U.S.Dep. Agr. Handbook 60, (1954).
- [28] Black, C. A., “Methods of Soil Analysis” Agronomy No. 9, Part 2. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, (1965).
- [29] Öztan, B., Ülgen, H. “Saturasyon Macununda ve Ekstraktında Tuz Tayinleri” T.G.A.E. Teknik Yayınları Sayı.7. ANKARA. (1961).
- [30] Kacar, B. “Toprak Analizleri”, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları, No 3, 705 s., Ankara, (1995).
- [31] Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., “User's guide to PHREEQC (version 2)-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations”, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p, (1999).

ÖZGEÇMİŞ

23.07.1980 yılında Ankara’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin’de tamamladıktan sonra 2001 yılında Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2005 yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden ve çift anadal programı ile İnşaat Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.