

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL ZEOLİTLERİN ATIKSUDA KURŞUN GİDERİMİNDE
KULLANILMASI**

Asuman PALA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Konya-2006

**DOĞAL ZEOLİTLERİN ATIKSUDA KURŞUN
GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

Asuman PALA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya-2006

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ZEOLİTLERİN ATIKSUDA KURŞUN GİDERİMİNDE
KULLANILMASI

Asuman PALA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 22/12/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/ oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Kemal GÜR
(Üye)

Yrd.Doç.Dr. Şükrü DURSUN
(Danışman)

Yrd.Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL ZEOLİTLERİN ATIKSUDA KURŞUN GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Asuman PALA

**Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN

2006, 74 Sayfa

Jüri: Prof.Dr. Kemal GÜR

Yrd.Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ

Yrd.Doç.Dr. Şükrü DURSUN

Bu çalışmada klinoptilolit kurşun (II) iyonunu adsorblama kapasitesi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda 25-140 mesh boyutundaki zeolit minerali 1 M HCl ile aktive edilerek kullanılmış ve kurşun giderim verimi belirlenmiştir. Kesikli reaktör şartlarındaki çalışmalar farklı pH, sıcaklık, temas süreleri adsorban miktarı ve adsorblanan madde miktarı olarak yapılmıştır. Farklı pH'larda yapılan deneysel çalışmada, maksimum verim pH 5'de % 86 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde farklı sıcaklık değerlerinde deneyler yapılmış ve maksimum verime 30°C'de verim %88 elde edilmiştir. Değişik temas sürelerinde yapılan çalışmalarda ise 15 dk en yüksek kurşun giderme verimi elde edilmiş, verim %94,5 olarak ölçülmüştür. Optimum klinoptilolit dozu ve adsorblanan madde konsantrasyonu sırayla 2,0 g /100 ml numune ve 1,6 mg Pb⁺² /l olarak bulunmuştur. İyon değiştirici kolon sürekli akış koşullarında iki farklı kolon yüksekliğinde (20 cm ve 10 cm) kullanılmıştır. Sırasıyla en yüksek arıtım verimleri %100 ve %78 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kurşun, adsorbsiyon, zeolit, klinoptilolit, giderim verimi

ABSTRACT

Master Thesis

LEAD REMOVAL FROM WASTEWATER USING NATURAL ZEOLİTES

Asuman PALA

**Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of
Environmental Engineering**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Şükrü Dursun

2006, 74 Page

Jury: Prof.Dr. Kemal GÜR

Asst.Prof.Dr. Gülnare AHMETLİ

Asst.Prof.Dr. Şükrü DURSUN

In this study, lead ions (II) adsorptiyon capacity of clinoptilolite was investigated. Zeolite mineral with a 25-140 mesh size was used in the experimental studies for the determination of lead removal efficiency and activating by 1 M HCl. Discontinuous reactor experiments were studied at different pH, temperature, contact time, adsorban and adsorbing matter conditions. Maximum removal efficiency was found as 86% at pH 5 for different pH values. Similarly, the maximum efficiency was obtained as about 88% removal efficiency at 30°C where the experiments were carried out at different temperature values. In the experiments done at different contact time periods, the highest lead removal efficiency was obtained for 15 minute, the removal efficiency was measured as 94,5%. Optimum clinoptilolite dosage and adsorbing concentration were found as 2,0 g/100 ml sample and 1,6 mg Pb²⁺/ 1 respectively. Ion-changing colon was used for the continuous flow conditions with 2 different colon heights (20 cm and 10 cm). Highest removal efficiencies were found as 100% and 78% respectively.

Key Words: Lead, adsorption, zeolite, clinoptilolite, removal efficiency

ÖNSÖZ

Son yıllarda artan çevre kirliliği çevre konusunda öncülük yapan ülkelerin gündeminde önemli bir yer tutmaktadır. Çevre kirliliğinde oldukça önemli yer tutan kirlletici gruplardan biri de ağır metallerdir. Bu ağır metaller, çevreye genellikle ticari ve endüstriyel faaliyetlerden katılmaktadır. Bu tür atık suların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Bu sebeple çeşitli ekonomik arıtma tekniklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Yaptığımız bu çalışmada, ülkemizin sahip olduğu büyük zeolit rezervlerinin atık sulardan ağır metalleri gidermede kullanımı araştırılmıştır. Bu kapsamda çalışmalarım esnasında her türlü yardım ve önerilerini esirgemeyen danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Şükrü DURSUN hocama ve bu araştırmanın laboratuvar çalışmalarının yapılmasına imkân tanıdığı için Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yüksel BURDURLU'ya teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim öğretim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
GİRİŞ	1
1. ZEOLİTLER	3
1.1. Tarihçesi	3
1.2. Tanımı ve Oluşumu	4
1.3. Minerolojik Özellikleri	6
1.3.1. Kristal Yapısı	6
1.4. Fiziksel Özellikleri	9
1.5. Fizikokimyasal Özellikleri	10
1.5.1. İyon değiştirme	11
1.5.2. Adsorplama	12
1.5.3. Dehidratasyon	12
1.6. Zeolitlerin Sınıflandırılması	13
1.7. Dünyada ve Türkiye’de Zeolit	14
1.7.1. Dünyada durum	14
1.7.2. Türkiye’de durum	17
1.7.2.1. Rezervler	17
1.8. Üretim Yöntemi ve Teknolojisi	19
1.9. Kullanım Alanları	20
1.9.1. Adsorban olarak kullanımı	21
1.9.1.1. Baca gazlarının temizlenmesinde	22
1.9.1.2. Oksijen üretiminde	23
1.9.1.3. Doğal gazların saflaştırılmasında	24
1.9.1.4. Petrol sızıntıların temizlenmesinde	25
1.9.1.5. Kömürün gazlaştırılmasında	25
1.9.1.6. Tarım ve hayvancılık sektöründe	25
1.9.1.7. Güneş enerjisini yararlanmada	26
1.9.1.8. Petrol ürünlerinin üretiminde	26
1.9.1.9. Organik atıkların muamelesinde	26
2. AĞIR METALLER	27
2.1. Toprak Kirleticileri Olarak Ağır Metaller	28
2.1.1. Kurşun (Pb)	29
2.2. Su Kirleticisi Olarak Ağır Metaller	31

2.3. Ağır Metallerin Etkisi.....	34
3. ZEOLİTLERLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	37
4.MATERYAL VE METOD.....	40
4.1. Kullanılan Malzemenin Tanımı	40
4.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler	42
4.3. Deneyde Kullanılan Cihazlar	42
4.4. Metotlar	43
4.4.1. Aktivasyon deneyleri.....	43
4.4.2. Optimum adsorplanan madde dozunun belirlenmesi	44
4.4.3. Optimum adsorban miktarının belirlenmesi	44
4.4.4. Kurşun çözeltisinden farklı pH'larda kurşun(II) iyonlarının giderilmesi.....	45
4.4.5. Kurşun çözeltisinden farklı sıcaklıklarda kurşun(II) iyonlarının giderilmesi.....	45
4.4.6. Kurşun çözeltisinden farklı temas sürelerinde kurşun(II) iyonlarının giderilmesi	45
4.4.7. İyon değiştirme kolonunda kurşun çözeltisinden kurşun (II) iyonlarının giderilmesi	46
4.4.8. Adsorpsiyon izotermi.....	46
5.DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	49
5.1. Aktivasyon Deneyleri Sonuçları	49
5.2. Optimum Adsorplanan Madde Dozunun Belirlenmesi	49
5.3. Optimum Adsorban Miktarının Belirlenmesi	51
5.4. Farklı pH'larda Kurşun (II) iyonlarının Giderilmesi.....	53
5.5. Farklı Sıcaklıklarda Kurşun (II) İyonlarının Giderilmesi	55
5.6.Farklı Temas Sürelerinde Kurşun (II) İyonlarının Giderilmesi	57
5.7.Sürekli Akış Sistemlerdeki Kurşun (II) İyonlarının Giderilmesi	62
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	68
EK	72
EK.1.	73
EK.2.	74

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Doğal zeolitlerin oluşumları	6
Tablo 1.2. Doğal zeolitlerin fiziksel özellikleri	9
Tablo 1.3. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri	10
Tablo 1.4. Bazı zeolit grubu minerallerin ortalama iyon değiştirme özellikleri	11
Tablo 1.5. Zeolitlerin sınıflandırılması	14
Tablo 1.6. Dünya zeolit oluşumları.....	15
Tablo 1.7. Türkiye’de tespit edilmiş bulunan zeolit yatakları ve türleri.....	18
Tablo 1.8. Türkiye’de zeolit üretimi ve ihracatı	18
Tablo 1.9. Klinoptilolit içeren tüflerin analiz değerleri	19
Tablo 1.10. Zeolitlerin adsorpsiyon alanında başlıca uygulamaları	22
Tablo 1.11. Zeolitlerin oksijen üretme kapasiteleri	24
Tablo 2.1. Amerika’da halk sağlığı açısından kabul edilen içme suyu standartları...	32
Tablo 2.2. Sulama suyunda izin verilebilir maksimum metal ve toksik element konsantrasyonları	33
Tablo 2.3. Ağır metal iyonlarının insan sağlığına olan etkileri.....	36
Tablo 4.1. Klinoptilolit analiz sonuçları	41
EK.1. Kıtaçi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri.....	73
EK.2. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları.	74

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Zeolit kristal yapılarında yapı üniteleri.....	7
Şekil 1.2. Zeolit iskeletinin oluşumu.....	8
Şekil 1.3. Zeolit kristal yapısını oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	8
Şekil 4.1. İyon değiştirici kolon deney düzeneği.....	47
Şekil 4.2. Lagmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmış şekli.....	48
Şekil 4.3. Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmış şekli.....	48
Şekil 5.1. Numunedeki Pb^{+2} konsantrasyonunun, klinoptilolit Pb^{+2} adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi.....	50
Şekil 5.2. Numunenin başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi.....	51
Şekil 5.3. Farklı dozlarda klinoptilolit ilavesinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi.....	52
Şekil 5.4. İlave edilen adsorban dozuna bağlı olarak klinoptilolit Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi.....	53
Şekil 5.5. Numune pH'sının, klinoptilolit Pb^{+2} adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi.....	54
Şekil 5.6. Numune pH'sına bağlı olarak klinoptilolit Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi.....	55
Şekil 5.7. Numune sıcaklığının klinoptilolit Pb^{+2} adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi.....	56
Şekil 5.8. Numune sıcaklığına bağlı olarak klinoptilolit Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi.....	57
Şekil 5.9. Kesikli sistemde temas süresinin klinoptilolit adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi.....	58
Şekil 5.10. Temas süresine bağlı olarak klinoptilolit Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi.....	59
Şekil 5.11a. Klinoptilolit Pb^{+2} adsorpsiyonun Langmuir İzotermi.....	60
Şekil 5.11b. Klinoptilolit Pb^{+2} adsorpsiyonun Freundlich İzotermi.....	61

Şekil 5.12. Klinoptilolitın kurşun iyonlarını temas süresine (0–15 dak.) bağlı olarak giderim kinetiği.	61
Şekil 5.13. Sürekli akış sisteminde 20 cm yüksekliğinde klinoptilolit doldurulmuş kolonda klinoptilolitın Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi	63
Şekil 5.14. Sürekli akış sisteminde 10 cm yüksekliğinde klinoptilolit doldurulmuş kolonda klinoptilolitın Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi	64

GİRİŞ

Canlılar için yaşamsal bir değere sahip olan su, bu özelliğinden dolayı geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Oldukça fazla miktarlara ulaşan kullanılmış suların uygun bir biçimde bertarafı çevre kirliliğinin önlenmesi açısından oldukça önemlidir.

Su içerisinde mevcut olan her türlü madde belirli bir konsantrasyonu aştığı zaman sağlık için zararlıdır. Eser miktarlarda olması halinde bile toksik olabilen maddeler arasında Cr, Cu, Cd, Co, Ni, Pb, As, Zn, Mn, Se, Ag gibi başlıca ağır metaller sayılabilir.

Ağır metallerin ihtiva eden kullanılmış suların doğrudan alıcı ortamlara verilmesi, bu ortamlardaki canlı hayatı tehlikeye sokar. Çeşitli fabrika katı ve sıvı atıklarının verimli tarım arazilerine, akarsu, göl ve nehirlerle boşaltılması sonucu zararlı ağır metallerle kirlenmektedir.

Birçok canlı ve organizma için toksik etkileri olan ağır metaller, yağlar, boyalar ve benzeri diğer kirleticiler tekstil endüstrisi, boya ve baskı endüstrisi, maden endüstrisi, elektro kaplama, nükleer santraller, batarya üretimi gibi birçok endüstriden kaynaklanmaktadır. Büyük debilerde üretilen bu tip atıklar kirleticiliği yüksek olan atıklardır ve deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmalıdırlar. Atık sulardan boya bileşenlerinin, yağların ve ağır metallerin gideriminin de kullanılan membran filtrasyonu, koagülasyon, adsorpsiyon, oksidasyon, iyon değiştirme ve presipitasyon gibi birçok yöntem vardır. Fakat maliyet, düşük verimlilik, geniş kullanım alanlarının olmaması gibi nedenlerden dolayı bu yöntemlerden pek azı kabul görmektedir.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallerden biri de kurşundur. Kurşunun büyük bir kısmı otomobil endüstrisinde kullanılmaktadır. Pil ve benzin katkısı olarak kullanılan tetraetil ve tetrametil kurşunların, akümülatörlerin üretiminde, pigmentlerin, su borularının alaşımlarının ve insektisitlerin üretiminde, tekstil, petrol endüstrisinde kullanılmaktadır.

Metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinesi gibi çoğu endüstrilerin proses ve atık suları ağır metal içermektedir. Atık ve

proses sularından değerli metalleri geri kazanma teknolojisi, daha ekonomik üretim amacıyla son yıllarda yoğun olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir. İyon değiştirme, değiştiricinin metale karşı seçiciliğe sahip olması, diğer iyon konsantrasyonlarının düşük olması durumunda, çamur giderim problemi olmaması ve metallerin yeniden kullanımı avantajına sahip olması durumundan ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Metalin geri kazanımının ekonomikliği, yüksek seçicilikte özel reçinelerin kullanımı ile sağlanmaktadır. Ayrıca metal iyonu konsantrasyonlarını çok düşük seviyelere kadar indirgeyebilir. Ağır metallerin geri kazanımının ekonomik olmadığı ve kimyasal özellikleri nedeniyle kolaylıkla ayrılmadığı atık sularda doğal zeolit gibi seçici katyon değiştiricilerin kullanılması uygun olmaktadır.

Doğal zeolitler (klinoptilolit), iyon değiştirme işlemlerinde yüksek seçicilik, asitli ortama dayanım, moleküler elek özellikleri ve düşük kullanım maliyetleri ile günümüzde birçok endüstriyel proseste yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolit mineralinin sıvıların gazların arıtılmasında veya gazların arıtılmasında veya söz konusu akışkanların içinde bulunan bazı elementlerin tutulmasında kullanılması öteden beri bilinen bir husustur.

Doğal zeolitler, sulardan iyon değiştirme ile katyonları uzaklaştırmaktadır. Klinoptilolit zeoliti Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} ve Mn^{+2} gibi ağır metal iyonlarına karşı oldukça yüksek kapasitede seçiciliğe sahiptir.

Klinoptilolit, ülkemizde özellikle Ege Bölgesi'nde Bigadiç ve Gördes yörelerinden çıkarılmaktadır. İyon değiştirici olarak kullanılabilen zeolit, sentetik iyon değiştiricilerle kıyaslandığında ekonomik bir doğal maddedir.

Bu çalışmanın amacı sular içerisindeki kurşunun doğal zeolit olan klinoptilolit kullanılarak gideriminin sağlanmasıdır. Yapılan bu çalışma çevre sağlığı ve insan sağlığı açısından önemli ve gerekli bir çalışmadır.

1. ZEOLİTLER

1.1.Tarihçesi

Doğal zeolit minerali, ilk defa 1756 yılında İsveç’li mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronsted’in Lappmark bölgesindeki bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla tanımlanmıştır. Bu yeni minerale, ısıtıldığı zaman yapısında bulunan suyun köpürerek küçük parçalara ayrılmasından dolayı, eski Yunancada *kaynayan taş* anlamına gelen zeolit adı verilmiştir (Hanson 1995).Yalnız volkanik kayaların boşluklarında yer alan zeolitlere iki asır boyunca aksesuar mineralleri gözüyle bakılmış ve 1930 yılına kadar kristal yapısının ortaya konulması ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Yirminci yüzyılın başlarında kristal yapılarının ve bazı kimyasal özelliklerinin belirlenmesiyle, zeolitlerin adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanımına geçilmiştir. Yapılan bu çalışmalar neticesinde, suyu uçurulmuş zeolitlerin, kanal çaplarından küçük boyutlu molekülleri absorplayabildikleri tespit edilmiş ve bu özelliği nedeniyle zeolitlere, J.W. Mc Bain (1932) tarafından *moleküler elek* adı verilmiştir.1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorplama iyon değiştirme özelliklerine ilişkin yayınlar başlıca iki kaynaktan oluşmuştur. Bu kaynaklar, İngiltere’de Barrer’in ve Japonya’da Sameshima’nın laboratuvar çalışmaları sonuçlarıdır. Çoğunlukla şabazit ve mordenit türü zeolitler üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin, seçimli yüzey soğurma ve gaz ayrımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanı ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir (Çetinel 1993).

Endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan ancak, doğada sadece volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunabilen bu minerallerin o yıllarda ender bulunan mineraller arasında olması ve endüstriyel uygulama için gerekli miktarda üretimlerinin yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme imkânlarını araştırmaya sevk etmiştir. Bu amaçla, önce İngiltere’de Barrer ve daha sonra da A.B.D’de Union Carbide Firmasının Linda bölümünden Milton ve ark.’nın zeolitlerin hidrotermal sentezine yönelik olarak yaptıkları araştırmalar olumlu

sonuçlar vermiş ve doğal zeolitlerden çok daha iyi olan yapay zeolit kristali (Linda A veya Zeolit A) üretilmiştir. Böylece yapay zeolitler; hidrokarbon tepkimelerinde katalizör olarak, endüstriyel kurutucu özellikle soğutucu maddenin kurutulması, havadaki oksijen dışındaki bileşenlerin tutulmasıyla oksijence zengin hava akımlarından elde edilmesi, radyoaktif atıklardaki iyonların tutulması ve kazanılması, doğal gazlar içinde bulunan CO₂ ve kükürdün tutulması gibi endüstriyel alanlarda kullanılmaya başlamıştır. Ancak, yapay zeolitlerin üretim maliyetlerinin yüksek olması, büyük miktarlarda üretim yapabilecek doğal zeolitlerin aranması çalışmalarını hızlandırmıştır. Yine Union Carbide’li yerbilimcileri tarafından 1958 yılında, ticari olarak kullanabilecek tortul kayaçlar içinde ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur (Sarıiz ve Nuhoglu 1992).

1960 yıllarda Zeolit A’nın yanı sıra doğada çok az miktarda bulunan fojasit mineralin yapısal açısından benzeri olan Zeolit X ve Zeolit Y kristalleri de üretilmeye başlanmıştır. Bunlar bu gün ticari bakımdan çok önemli zeolit türlerdir. Bu güne yapılan çalışmalarda 150 zeolit türü sentezi edilmiştir. Bunu izleyen yıllarda sürdürülen aramalar sonucu birçok yeni zeolit yataklarını ortaya çıkarılmış ve bunların hepsileri daha önceleri *bozunmuş tüf* veya *camsılığını kaybetmiş riyolit* olarak tanımlandığı görülmüştür (Yücel ve Çulfaz 1984).

Günümüzde X- ışınları tekniğinin görsel ve denizel volkano sedimanter kayaçlara uygulamasıyla A.B.D. , Japonya, İtalya, Yeni Zelanda, başta olmak üzere Yugoslavya, Bulgaristan ve Türkiye’de saf ve zengin zeolit minerali yataklarının bulunduğu tespit edilmiştir.

1.2.Tanımı ve Oluşumu

Zeolit mineralleri, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. 1950 yılından önce, çoğu zeolit oluşumlarının volkanik kayaçların, özelliklerin bazatların, boşluklarında olduğu biliniyordu. Son yıllarda ise zeolitlerin, düşük dereceli metamorfik ve üçüncü zaman tortul kayaçların önemli mineralleri olduğu anlaşılmıştır. Tortul kayaçlar içersindeki zeolitler çok ince kristalli olduklarında, tortul kayaçları diğer minareler den ayırt edilmezler ve kayaç

görünümünde önemli bir değişiklik oluşturmazlar. Bu nedenle zeolitçe zengin kayacın görünümü ile tanımlanamazlar. Ancak son yıllarda X-ışınları difraksiyonu ile tortul kayalar oluşturan ince kristalli minerallerin tanımlanması kolaylaştığı için sayısız zeolit yataklarının bulunması mümkün olmuştur (Sarıöz ve Nuhoğlu 1992).

Zeolitler, değişik ortamlarda, diğer bütün silikat mineralleri gibi değişik şartlarda tortul kayalar oluşturalırlar. Tortul zeolit kayalarını oluşturan belli başlı zeolit mineralleri; analım, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, hölandit, mordenit ve flipsittir. Bu minerallerden tortul kayalar içinde en çok bulunanlar analım ve klinoptilolittir. Tortul kayalardaki zeolitlerin çoğu, tortulların gömülmesinden sonra aliminasilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların çoğu, zeolitlerin oluşmasına en uygun al minasilikatlardır. Bunun dışında kil mineralleri feldspatlar, feldspatlar ve Al-Si jelleri uygun şartlarda zeolitlere dönüşebilirler.

Doğal zeolit yataklarının oluşumu (Tablo 1.1), ortamlarını göre altı grupta toplanmıştır (Köktürk 1995). Bunlar;

- Suyu tuzlu (kapalı) g llerde volkanik malzemenin birikip g l suyu ile reaksiyonu ile oluşan yataklar,
- Tatlı veya tuzlu (açık) g llerde volkanik malzemenin birikip g l suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan yataklar,
- Kıyıda veya derin denizel ortamlarda biriken volkanik malzemenin deniz suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar,
- Düşük ısılı gömülme metamorfizması sonucunda, Al-Si'lu sedimanter veya volkanik malzemelerden oluşan zeolit yatakları,
- Hidrotermal veya sıcak kaynak sularının Al-Si'lu malzemeye etkisi sonucu bu malzemenin bozulması ile oluşan zeolit yatakları,
- Genellikle ikinci zaman tortuları arasında görülen ve orijinlerinin volkanik olup olmadığının belirlenemediği denizel ve gölsel ortamlarda oluşan zeolit yatakları

Tablo 1.1. Doğal zeolitlerin oluşumları (Çelik, 2005)

OLUŞUM TİPİ	ISI (°C)	CİNSİ
Derin deniz çökeltileri	4-50	Flipsit, Klinoptilolit, Analsim
Bozunma		Flipsit, Klinoptilolit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve tuzlu göller	20-50	Gismondin, Fojasit, Gonardit, Natrolit, Analsim
Süzülen yeraltı suları (bazik tefra)		Hölandit
Süzülen yeraltı suları (asidik tefra)		Filipsit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Sığ gömülme diyajenizi (Düşük ısılı hidrotermal)	25-100	Skolesit, Hölandit, Stilbit
Deniz gömülme diyajenizi (Orta ısılı hidrotermal)	100	Lamondit, Analsim
Düşük metamorfizma Primer mağmatik	200	Warakit, Yugovaralit, Analsim

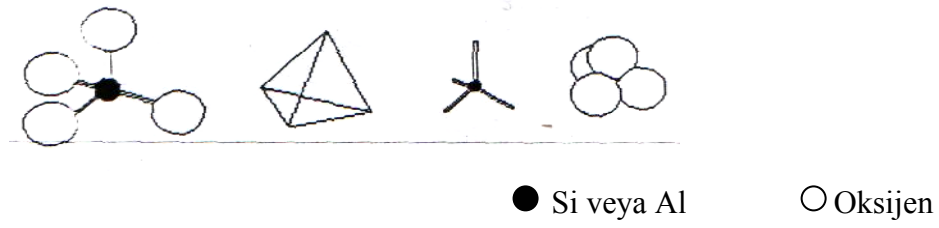
1.3. Minerolojik Özellikleri

1.3.1. Kristal yapısı

Zeolitler, kuvars ve feldispatlar gibi kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ve AlO_4 (tetraeder) dörtyüzlülerinin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ve alüminyum iyonu ve köşelerde oksijen iyonları bulunur. Si ve Al tetraederlerin oluşturduğu birincil yapı üniteleri kristal yapısının temel ögesidir. Bunların birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrlili poliederler meydana gelir (Şekil 1.1.). Bu polieder ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti meydana gelir (Şekil 1.2. ve Şekil 1.3.). Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler, mikro pencereler ile birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri veya kanalları oluştururlar. Bu sebeple zeolit minerallerinin yoğunluğu oldukça düşüktür. Bu boşluk kanallarının oluşturduğu boşluk miktarı, toplam hacminin %20'si ile % 50'si arasındadır.

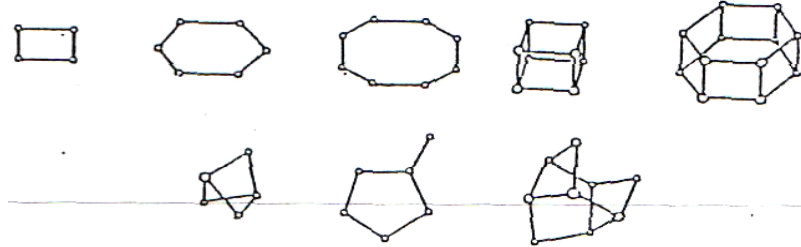
Poliederler ve ikincil yapı ünitelerinin farklılığı veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu olarak farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerin çıkmasına neden olur. Kristal yapısının bu şekilde değişmesi ise benzer kristal kimyasına sahip zeolit minerallerin fizikokimyasal özelliklerin değişmesine neden olur.

Birincil yapı üniteleri: Tetraeder

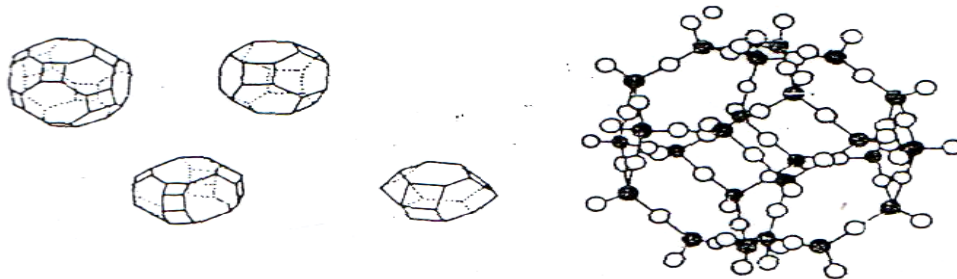


İkincil yapı üniteleri

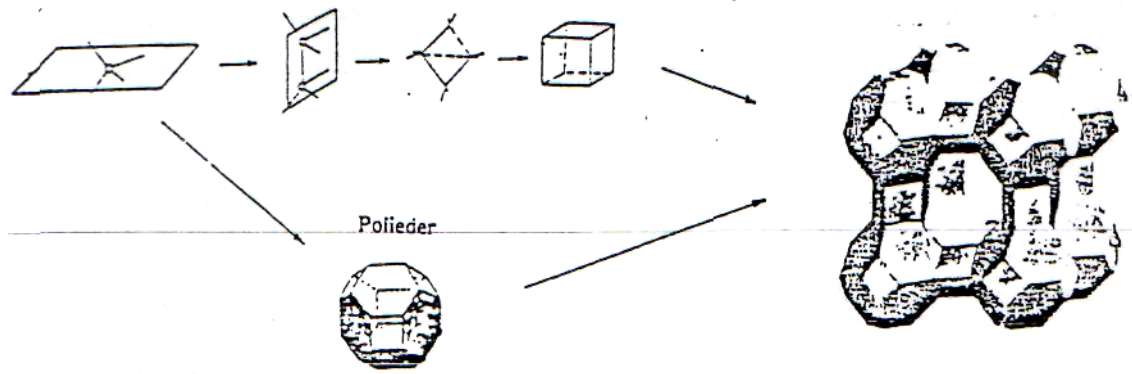
- Tek ve çift halkalı üniteler



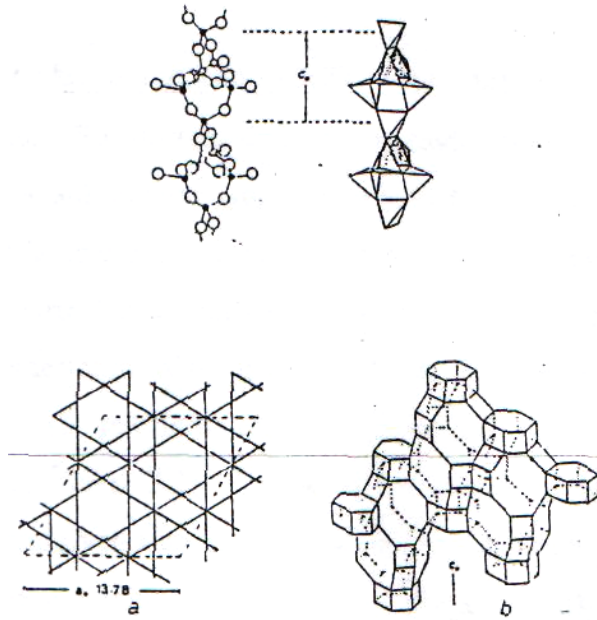
- Yüksek simetrlili poliederler



Şekil 1.1. Zeolit kristal yapılarında yapı üniteleri (Çelik, 2005)



Şekil 1.2. Zeolit iskeletinin oluşumu (Karakaya, 1994)



Şekil 1.3. Zeolit kristal yapısını oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Sarıöz ve Nuhoglu 1992, Güleç ve Bürküt 1996)

Zeolitlerin genel yapısal formülleri: $X[(M^+_{1/2}, M^{++}_{1/2}).(AlO_2)] \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ olarak verilebilirler. Burada

M^+ : Na^+ veya K^+ gibi tek değerli bir katyon,

M^{++} : Ca^{++} , Mg^{++} ve Ba^{++} gibi iki değerli bir katyondur.

$\text{SiO}_2 / \text{AlO}_2$ mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişmektedir.

Zeolitlerin benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayrılan en önemli özelliklerinden birisi de yapı içindeki kanallarda su moleküllerin kalmasıdır. Yapıda su moleküllerinin yer alabileceği birkaç boşluk vardır. Bu boşluklarda Na^+ , Ca^{++} , K^+ katyonları su molekülleri ile çevrilirler ve su molekülleri zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapısına bağlıdır.

Zeolitler ısıtıldıklarında 100–350 °C su molekülleri yapıda değişiklik yapmadan belirli sıcaklıklarda sürekli şekilde ayrılırlar. Yapıda elektrik dengesini korumak için bazı katyonlar kanalların çeperlerinde veya kanal yakınlarında boşluklar içinde yer alırlar ve diğer katyonlarla yer değiştirirler.

Su moleküllerini ve katyonlardan bazılarının atılması, kanallardaki tıkanıkların giderilmesini sağlar; ancak, tutulan katyonların özellikleri kanal açıklığını büyük ölçüde etkiler (Kırınkoğlu 1990).

1.4. Fiziksel Özellikleri

Doğada 40 tür zeolit minerali, büyük miktarlarda ve oldukça saf rezervler halinde bulunmaktadır. Bunlardan sodyum ve kalsiyumlu olanlar çok daha yaygındır. Doğal zeolitlerin sahip olduğu fiziksel özellikler, Tablo 1.2.'de topluca verilmiştir.

Tablo 1.2. Doğal zeolit fiziksel özellikleri (Sabah, 1997)

YAPI	İşinsal, iğnemsiz ve lifsi
GÖRÜNÜM	Tebeşir görünümünde, hafif yumuşak tabakalı
RENK	Sarımsı kahverengi, açık yeşil
GÖZENEK BOYUTLARI	4-8 °A
GÖZENEK HACMİ	%15-50
YOĞUNLUK	2.0-2.4 g/cm ³
SERTLİK	3.5-5.5

Endüstriyel alanda kullanılacak bazı zeolit türleri ve özellikleri Tablo 1.3.'de verilmiştir.

Tablo 1.3. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri (Yücel ve Çulfaz, 1984)

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu(°A)	SiO₂/Al₂O₃ Mol Oranı
Doğal Zeolitler		
Mordenit	(6.7x7.0)	8.2-10
Şabazit	(3.6x3.7)	3.2-6.0
Eriyonit	(3.6x5.2)	5.8-7.4
Klinoptilolit	(4.4x7.2)(4.1x4.7)	8.5-10.5
Yapay Zeolitler		
KA	3	2.0
NaA (Kristal yapıları	4	2.0
CaA aynıdır)	5	2.0
X (Kristal yapıları	7.4	
Y aynıdır)	7.4	
Mordenit (Zeolan)	(6.7x7.0)	10
ZSM	(5.4x5.6)	30
Omega	?	6.8

1.5. Fizikokimyasal Özellikler

Zeolit minerallerin fizikokimyasal özelliklerinin başlıcaları yüksek iç yüzey alanı, iyon değiştirme, adsorpsiyon, dehidratasyon olarak sıralanabilir. Her zeolit minerali için farklılıklar gösteren bu özellikler zeolit iskelet yapısı ile kanal veya boşluk sistemlerinin katyonik birleşiminin bir sonucudur. Ticari uygulamalarda da bu özelliklerinin bir veya birkaçından yararlanılmaktadır.

1.5.1. İyon değiştirme

İyon değiştirme katı bir cisim ile sıvı arasındaki iyon alışverişi olarak tanımlanabilir. Doğal zeolitlerde iyon değişimi bir çözeltideki veya eriyikteki iyonlarla doğal zeolitın alümina silikat yapısındaki katyonların değiştirmesi işlemidir. Zeolitlerde tetraedelerden oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Zeolitın iyon değiştirme kapasiteleri 3–4 meq/g’a çıkarılabilir. Bazı zeolit grubu minerallerin ortama iyon değiştirme özellikleri Tablo 1.4.’de verilmiştir.

İyon değiştirme kapasitesi, iskelet yapısındaki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al miktarının bir fonksiyonudur. Diğer bir ifadeyle Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerinin miktarı artacaktır.

İyon değiştirme kapasitesine etki eden faktörlerin başında; katyon türlerinin cinsi, tane boyut dağılımı, değerlilik, sıcaklık, çözeltideki katyon ve anyon türlerin konsantrasyonu ve minerallerin cinsi göstermektedir (Yurdakoç ve diğ. 1989).

Tablo 1.4. Bazı zeolit grubu minerallerin ortalama iyon değiştirme özellikleri (Hanson 1995)

MİNERAL	KİMYASAL BİRLEşİM	İYON DEğİşTİRME ÖZELLİĞİ (meq/g)
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4.54
Lavmonit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{46}\text{O}_{108}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4.25
Natrolit	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	5.26
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.29
Flipst	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.87
Eriyonit	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	3.12
şabazit	$(\text{Ca}, \text{Na})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	3.81
Klinoptlolit	$(\text{K}_4\text{Na}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2.54

1.5.2. Adsorplama

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Mikro pencerelerle birleşerek bir boşluk ve kanal sistemi oluşturan bu mikro gözenekler, normal oda sıcaklığında su molekülleri ile doludur. Zeolitik su olarak adlandırılan bu su molekülleri, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşırlar. Genellikle 350–400°C’de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluğa sığabilecek büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Ancak zeolitlerin, homojen bir mikro pencere ve kanal giriş çapına sahip olmaları nedeniyle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır. Daha büyük olanlar bu gözeneklerin dışında kalır. Bu özelliklerinden dolayı zeolitlere *moleküler elek* adı verilir (Yücel ve Çulfaz 1984, Breck 1974). Zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüzey tutunmasından çok mikro gözeneklerin doldurulmasıdır. Adsorpsiyon olayını denetleyen mikro gözeneklerin alanı, birkaç yüz m²/g mertebesinde. Zeolitler kuru ağırlıklarının %30’una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilir (Çetinel 1993). Zeolitlerin adsorpsiyonu; sıcaklık, basınç, gazın cinsi, dehidratasyon ve desorpsiyon şartları, zeolitin kimyası ve partikül büyüklüğünden etkilenir (Göktekin, 1990).

1.5.3. Dehidratasyon

Zeolitler ısıtıldıklarında, yapılarındaki zeolitik suyu verebilmekte (dehidratasyon)ve soğutulduklarında bu suyu tekrar geri alabilmektedirler (rehidratasyon). 100°C’nin üzerinde gerçekleşen dehidratasyon esnasında, davranışlarına göre zeolitler iki gruba ayrılırlar. Bunlar;

- Kristal yapılarında belirgin değişiklik göstermeyen, buna karşın sıcaklığa bağlı olarak devamlı bir ağırlık kaybına uğrayanlar (doğal zeolitlerden şabazit, mordenit, eriyonit ve klinoptilolit’in 700-800°C’ye kadar kristal yapılarında önemli bir değişiklik gözlenmez).

- Kristal yapı değişimi ile birlikte sıcaklığa karşı sũrekli ağırlık kaybı gũsterenler (natrolit grubu mineraller, 300°C'nin altında dehidrate edildiklerinde tekrar su molekũllerini adsorbe edebilirler. Daha yũksek sıcaklıklarda yapısal değişiklik nedeniyle bu minerallerin zeolitik karakterleri bozulur).

Teknolojik uygulamalarda, zeolit minerallerinin dehidratasyon ȳzelliklerinden yararlanıldığında ısı kararlılıklarının bilinmesi gerekir (Çetinel 1993).

1.6. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolit minerallerinin sınıflandırılmaları konusunda kesin bir fikir birliği bulunmamaktadır. Ancak, D.W. Breck (1974) tarafından ikincil yapı ȳniteleri ve iskelet yapılarına kombinasyonu temel alınarak yapılan sınıflama aşağıda Tablo 1.5.'de gũsterilmiřtir.

Tablo 1.5. Zeolitlerin sınıflandırılması (Breck, 1974)

GRUP	İKİNCİL YAPI ÜNİTESİ	GRUP MİNERALLERİ
1		Analsim
2	Tek 4'lü	Harmotom
3	Halka	Filipsit
4	Tek 4'lü	Gismondin
5	Halka	Zeolit-P
6	Çift 4'lü	Paulingit
7	Halka	Lömontit
	Çift 6'lı	Vugawaralit
	Halka	Erionit
	Kompleks 4-1	Offetit
	Kompleks 5-1	Zeolit-T
	Kompleks 4-4-1	Levynit, Omega, Soladil, Zeolit-A, Zeolit-N-A, Zeolit 2K-A, Fojasit, Zeolit-x, Zeolit-Y, Sabazit, Gmelinit, Zeolit-2K-5, Zeolit-LH, Natrolit, Skolesit, Mezalit, Tomsonit, Gonnardit, Edingtonit, Mordenit, Dakhiorit, Ferrierit, Epistilbit, Bikitait, Hölandit, Klinoptilolit, Stilbit, Brevserit

1.7. Dünyada ve Türkiye’de Zeolit

1.7.1. Dünyada durum

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950’li yıllardan sonra tespit edilmeye başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde, sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, eriyonit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünya zeolit oluşumları Tablo 1.6.’da verilmiştir.

Tablo 1.6. Dünya zeolit oluşumları (Sabah 1997)

KITA	ÜLKE	TÜRÜ
AVRUPA	Belçika Bulgaristan Çekoslovakya Danimarka Finlandiya Fransa Almanya İngiltere Macaristan İtalya Polonya Romanya Eski Rusya İspanya İsviçre Yugoslavya	Lamontit (1) Klinoptilolit [2] (3), Mordenit(1),Analsim(1),Natrolit (1) Klinoptilolit [1] (1) Klinoptilolit (1) Lamontit(1) Klinoptilolit (3) Şabazit [2] Analsim (1), Klinoptilolit (1) Lamontit(1),Klinoptilolit [2],Mordenit(1) Şabazit[3](3),Flipsit[3](3),Analsim(1) Klinoptilolit[2] Klinoptilolit[2] Klinoptilolit[3](3),Mordenit[2],Şabazit(1),Analsim(1) Lamontit(2) Klinoptilolit(1),Mordenit(1) Klinoptilolit(1),Lamontit(1)
AFRİKA	Angola Botswana Kongo Mısır Kenya Kuzey Afrika Tanzanya	Klinoptilolit(1) Klinoptilolit(2) Analsim[1] Hölandit(1) Filipsit[1](1),Eriyonit[1](1) Analsim[1](1),Mordenit(1) Klinoptilolit[1] Eriyonot[1],Şabazit(1),Filipsit[1]Analsim[1], Klinoptilolit(1)
ASYA VE AVUSTRALYA	İran İsrail Pakistan Avustralya Çin Formaza Japonya Kore Yeni Zelanda Okyanusya	Klinoptilolit[1] Klinoptilolit(2) Analsim(1) Klinoptilolit(2),(1) Klinoptilolit[2] Klinoptilolit[1],Lamontit(1),Analsim(1) Klinoptilolit[3],Mordenit[3],Analsim(2),Lamontit(3) Klinoptilolit[2] Analsim(2), Klinoptilolit[2], Mordenit [1],Lamontit[1] Lamontit (1), Klinoptilolit(1)
GÜNEY AMERİKA	Arjantin Şili	Klinoptilolit[2],Analsim(2),Lamontit(1) Klinoptilolit(1)
KUZEY AMERİKA	A.B.D. Kanada Küba Guatemala Meksika Panama Batı Hint Adaları	Klinoptilolit[12],Şabazit[4],Eriyonit[2],Mordenit[1] Lamontit(2), Klinoptilolit(1) Klinoptilolit[2],Mordenit[1] Klinoptilolit[2] Klinoptilolit[2](2),Mordenit[1],Analsim(1),Eriyonit(1), Flipsit(1) Klinoptilolit(1) Warakit(1), Klinoptilolit(1)
ANTARTİKA		Lamontit(1),Filipsit(1)

() Oluşum sayısı

[] işletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden sayısı

Zeolitlerin ekonomik kullanımı dünyada hızla artmaktadır. 1983 yılında 250.000 ton olan zeolit üretimi 1990 yılında 800.000 ton'a ulaşmıştır. Bunun yanı sıra, Eski Rusya'nın da 1.000.000 ton'dan fazla, Çernobil Nükleer Reaktörü'nün yarattığı radyoaktif atıkların temizlenmesi için tüketilen, zeolit üretiminin olduğu sanılmaktadır (Çetinel 1993). Dünya tâbi zeolit üreticilerinin başında (Eski Rusya hariç) üretimin %60'ına sahip olan Küba gelmektedir. Diğer önemli üreticiler; Japonya, ABD, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Küba'da toplam 20 maden yatağına 700 milyon ton doğal zeolit olduğu tahmin edilmekte olup %45'nden fazlası klinoptilolit olmak üzere mordenit, analsim, ve hölandit rezervleri vardır. Bunların, iyon değiştirme kapasitesi ortalama 40 meq/g olup sodyum içeriği düşük kalsiyum içeriği yüksektir. Küba'da üretilen zeolit yarıdan fazlası puzzolanik çimento üretiminde, diğer yarısı ise küçükbaş hayvan yemi, atık su arıtımı, gazları saflaştırılması işlemlerinde kullanılmaktadır.

ABD'de 1990 yılında 15.500 ton olan zeolit üretiminin çoğu katkı maddesi olarak su kültürlerinde ve tarımda kullanılmıştır. 1994 yılında 52.800 ton zeolit üretilmiş ve bunun yaklaşık 35.000 ile 40.000 ton'u iç piyasada tüketilmiştir. Birkaç yıl içerisinde bu oranın daha da artacağı tahmin edilmektedir (Hanson 1995).

Güney Afrika'da Natal eyaletinin Hluhluwa yöresinde yer alan yatakta klinoptilonit ve mordenit oluşumlarına rastlanılmıştır. Klinoptilolit içeriği %80–90, mordenit içeriği %75–80 olan yatağın işletilebilir rezervi 1.000.000 tondan fazladır.

Japonya'da doğal zeolit üreten 14 şirket vardır. 1960'lı yılların ortalarından beri yıllık üretim yaklaşık 100.000 ton civarında olan Japonya, dünyanın önde gelen zeolit üreticilerindendir. Üretilen bu mineral, çok yüksek bir beyazlığa sahip olması nedeniyle geleneksel kâğıt dolgu maddesi kaolitinin yerine bu sektörde kullanılmakta ve bunun yanında hayvan besiciliği, atıksu arıtımı ve ziraat sektöründe oldukça önemli miktarda tüketilmektedir.

Macaristan'da yılda 40.000–50.000 ton doğal zeolit üretilmekte ve bunun 3/4'ü hayvan yemi malzemesi olarak, kalanı ise; su filtrasyonu, çöp arıtımı ve endüstriyel atıkların temizlenmesinde kullanılmaktadır. Bu ülkedeki zeolit yataklarının, zeolit içeriği % 50'nin üzerindedir. Zemplen dağlarındaki sedimanter kayalar, klinoptilolit ve mordenitce zengindir (Çetinel 1993).

Bulgaristan’da Bentonite JsC şirketi bentonit ve perlitin yanında East Rhodopes dağlarından yılda 45.000 ton klinoptilonit üretmektedir. Üretimin büyük bir kısmı ziraat sektöründe, hayvan besi yemi olarak, toprak iyileştirme işlemlerinde ve su artımı gibi alanlarda kullanılmaktadır (Hanson 1995).

İtalya’da zeolit, genellikle ebatlaştırılmış taş olarak işletilmektedir. İtalya’nın Campi Flegrei yöresinde filipsit, Campanian yöresinde ise şabazit bakımından zengin tüpler yer almaktadır. Campi Flegrei yöresindeki tüplerin filipsit içeriği % 50’den fazla olup iyon değiştirme uygulamalarında, Campanian yöresindeki şabazit yatakları ise adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilir niteliktedir. (Çetinel 1993).

1.7.2. Türkiye’de durum

Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volcano tortu oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup, diğer türlere çok az rastlanılmıştır.

1.7.2.1. Rezervler

Türkiye’de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki M.T. A. ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir.

Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye’nin en önemli zeolit oluşumları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin de 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir.

Türkiye’de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 1.7. Türkiye’de tespit edilmiş bulunan zeolit yatakları ve türleri (Karakaya 1994)

ZEOLİT YATAKLARI	TÜRLERİ
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihaliççık	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	Analsim
Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit
Emet, Yukarı Yonca ağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Gediz-Hisarçık	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya Bölgesi (Tuzköy-Kayseri)	Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit
Konya	Eriyonit, Hölandit, Lömantit

Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi artarken, Türkiye’deki zeolit yataklarının büyüklüğü, kalitesi işletilebilirliği ve kullanım alanlarıyla ilgili bilgilerin azlığı, zeolit yataklarını değerlendirilmesini engellemektedir. Ancak büyük rezervlere sahip olduğumuz zeolit mineralleri, ileride ülkemiz için büyük bir ihracat potansiyeli oluşturabilir. Tablo 1.8.; Türkiye’de 1987, 1990, 1993, 1994 yıllarında üretilen ve ihraç edilen zeolit miktarlarının göstermektedir.

Tablo 1.8. Türkiye’de zeolit üretimi ve ihracatı (Köktürk 1995)

YIL	1987	1990	1993	1994
MİKTAR (ton)	500	500	2000	2000

Türkiye’de ETİBANK Bigadiç Kolomanit İşletmesi’nde, alttaki boratlı birimler üzerinde örtü tabakası olarak bulunan zeolitli üst tüfler, dekapaj yapılarak alınmaktadır. Klinoptilolit içeren bu türlerin yağ ağartmada ve filtre malzemesi olarak kullanılabileceği, ayrıca çimento sanayinde tras ikamesi olarak kullanıldığında

B₂O₃ içeriği nedeniyle ısı tasarrufu sağlayacağı yapılan çalışmalarla ortaya konulmuştur. Bu tüflerin analizi Tablo 1.9.'da verilmiştir.

Tablo 1.9. Klinoptilolit içeren tüflerin analiz değerleri (Çetinel 1993)

BİLEŞİM	MİKTAR (%)
SiO ₂	70–75
TiO ₂	0.02–0.08
Al ₂ O ₃	12–13
Fe ₂ O ₃	1.0–1.5
CaO	3.5
MgO	1.5
Na ₂ O	0.08–0.15
K ₂ O	2–3
H ₂ O	10
Yoğunluk	1.6-2.2 g/cm ³
Tane Boyutu	Çok değişken

1.8. Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Bilinen yataklarda işletme yöntemi, açık ocak işletmeciliğidir. Diğer minerallerle karşılaştırıldığında zeolit madenciliği oldukça basittir. Zeolit ihtiva eden formasyonlar, yüzeye yakın olmaları nedeniyle toprak örtüsü fazla olmadığında dekupaj nadiren yapılmaktadır. Cevher, genellikle yumuşak olduğundan patlatmaya gerek duyulmadan çıkarılır. Maden sahasında kırılıp elendikten sonra çuval veya yığın halinde tüketim yerine sevk edilir. Zeolit cevherleri, özellikle bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmamaktadır. Ancak kuvars, feldispat, kil mineralleri, mika ve kalsit içerebilen düşük kalite zeolit mineralleri, kırma ve eleme işlemleri sırasında zenginleştirilir.

Zeolitlerin kullanım alanlarına göre ufalanabilmeleri ve belirli boyutlarda gruplanabilmeleri büyük önem taşımaktadır. Zeolitler, iyon değiştirici olarak kullanılacakları zaman; 20–50 mesh (0,84–0,50mm), 30–40 mesh (0,60–0,40mm),

30–80 mesh (0,60–0,17mm) gibi yakın boyut gruplarına sınıflandırılmaları gerekmektedir. Adsorpsiyon amacıyla kullanılacakları zaman; 35mesh (0,50mm), 50mesh (0,30mm), 80mesh (0,17mm) ve 100mesh (0,14mm)'lik eleklerle sınıflandırılarak kullanılırlar. Dolgu malzemesi olarak kullanılacakları zaman ise; boyutlar daha da küçülerek mikronize boyutlara inilmektedir (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu... 1996).

1.9. Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanabilirliği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen, tali mineral olarak volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve gölsel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanması ile doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir.

Zeolitler; iyon değişim işlemlerinde gösterdikleri yüksek seçicilik, asit ortam dayanımları, adsorpsiyon ve moleküler elek özellikleri, düşük kullanım maliyetleri silis içeriği açık renkli olma, hafiflik ve küçük kristalin gözenek yapısı gibi özellikleri nedeniyle, günümüzde birçok endüstriyel proseste başarı ile kullanılmaktadır.

Zeolitlerin kullanım alanları başlıca 4 grupta toplanabilir. Bunlar:

1. Adsorban olarak

- Baca gazlarının temizlenmesinde
- Oksijen üretiminde
- Doğal gazlarının saflaştırılmasında
- Petrol sızıntılarının temizlenmesinde
- Kömürün gazlaştırılmasında
- Tarım ve hayvancılık sektöründe
- Güneş enerjisinden yararlanmada
- Petrol ürünlerinin üretiminde
- Organik atıkların muamelesinde

2. İyon değiştirici olarak

- Radyo aktif atıkların temizlenmesinde
- Atıksuların temizlenmesinde
- Gübreleme ve toprak hazırlama işlemlerinde
- Toprak kirliliğinin kontrolünde
- Deterjan katkı maddesi olarak

3. Katalizör olarak

4. Diğer uygulamalar

- Hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak
- Kâğıt endüstrisinde
- Yapı taşı olarak
- Puzzolan çimentosu üretiminde
- Hafif yapı malzemesi olarak
- Sağlık sektöründe
- Maden yataklarının aranması
- Metalurji

1.9.1. Adsorban olarak kullanımı

Zeolitlerin adsorban olarak kullanım alanları, arıtma ve ayırma olmak üzere başlıca iki grupta toplanabilir. Arıtma, gaz ya da sıvı bir akımın içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Genel olarak arıtılacak akım içerisindeki safsızlıkların oranı % 3 ya da daha az olmalıdır. Ayırma işleminde ise; adsorplanan madde, karışımın önemli bir bölümünü oluşturur ve genel olarak %3-50 oranında bulunur. Zeolitlerin adsorbant olarak kullanım alanları Tablo 1.10.'da verilmiştir (Yücel ve Çulfaz 1984).

Arıtma ve uygulamaları, zeolitlerin polar ya da polarize olabilen moleküllere karşı gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesi ve seçicilik özelliğine; ayırma işlemleri ise, zeolitlerin molekül eleme özelliğine dayanır. Hava içerisindeki oksijen ile azotun birbirlerinden ayrılması, bu moleküllerin boyutları arasındaki farklılıktan

değil, azotun kuadrupol momentin zeolit içerisindeki katyonlarla etkileşmesi sonucu, zeolitin azota karşı seçici olmasını sağlamasındandır.

Tablo 1.10. Zeolitlerin adsorpsiyon alanında başlıca uygulamaları (Sabah1997)

ARITMA (sıfırlama) İŞLEMLERİ	AYIRMA İŞLEMLERİ
I. Kurutma Doğal gaz Parçalanma ürünü gazlar Çift camlı pencereler Soğutma sistemleri II. CO ₂ tutulması Doğal gaz Havanın sıvılaştırılmayla ayrılması III. Kükürt bileşiklerini ayrılması Doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının tatlılaştırılmasında IV. Çevre kirlenmesinin önlenmesi Hg, NO _x ve SO _x atık gaz akımlardan tutularak ayrılması	I. Normal Parafin/ İzoparafın ayrılması II. Ksilenin ayrılması III. Olefinlerin ayrılması IV. Havadan oksijen (ve azot) eldesi V. Şekerlerin ayrılması

1.9.1.1. Baca gazlarının temizlenmesinde

Kömür ve petrol tesislerindeki bacalardan çıkan SO₂ ve diğer kirletici gazlar (NO_x, CO₂ ve hidrokarbonlar) zeolitlerin adsorplayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit, bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu işlemde, 1g zeolit statik şartlarda 200mg; dinamik şartlarda ise; 40mg SO₂'i tercihi olarak adsorplamaktadır. Bunlar, özellikle düşük pH ve yüksek sıcaklık şartları için uygundur.

1.9.1.2. Oksijen üretiminde

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına, yüzyılımızın sorunlarından olan hava ve su kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken; kapalı bir mekândaki oksijen azlığı, insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda, zeolitlerin azotu seçimli olarak adsorplama özelliklerinden yararlanarak, bu ortamlara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görülmektedir.

Zeolitlerin, 1960'larda Japonya'da geliştirilen en önemli kullanım alanlarından birisi de havanın oksijenden ayrılması ve demir çelik endüstrisinde ikincil eritmede kullanılmasıdır. 1968'den bu yana Osaka'da küçük bir tesiste mordenit kullanılarak saatte 500 m^3 %90 saflıkta oksijen üretilmektedir. Tesis, her biri asitle yıkanmış ve 13 ton mordenit doldurulmuş ve üç kuleden oluşmaktadır. Her bir kule 9 dakikalık adsorpsiyon-desorpsiyon duraklamaları ile çalışmaktadır. Aynı tesiste, oksijen ayrımı sırasında adsorplanan azot, desorpsiyon esnasında sıvılaştırılarak değerlendirilebilmektedir. Bu yöntem ile elde edilen azotun saflığı %99,5'e çıkarılabilmektedir (Sabah, 1997).

Tablo 1.11.'de çeşitli zeolitlerin O_2 oluşturma kapasiteleri gösterilmiştir. Görüleceği gibi oksijen üretilen hacim en fazla Itado (Japonya) mordeniti ile sentetik zeolanda olmaktadır. Şabazit, klinoptilolit ve mordenit doğal zeolitlerin oksijen oluşturma kapasitelerinin NaA ve CaA sentetik zeolitlerinden fazla olduğu belirtilmiştir.

Tablo 1.11. Zeolitlerin oksijen üretme kapasiteleri (Flanigen 1980)

ZEOLİT (Kurutma 500 °C)	O₂ Üretimi (cm³/g)
Mordenit (Itado)	2.44
Klinoptilolit (İtalya)	1.21
Mordenit (Ten'ei)	1.40
Şabazit (U.S.A)	1.49
Mordenit (U.S.A)	1.10
Mordenit (U.S.A)	0.69
Klinoptilolit (U.S.A)	1.53
Klinoptilolit (U.S.A)	0.62
Senteik Zeolit (KA)	0.00
Senteik Zeolit (NaA)	0.92
Senteik Zeolit (CaA)	1.39
Senteik Zeolit (Zeolam)	2.30

Oksijen-azot sıvılaştırma tesislerinin kurulması gerekmeyen yerlerde büyük miktarda oksijen-azot üretimi, zeolit kullanılarak daha ekonomik olarak gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle şarap ve bira üretimi için gerekli olan azotun bu yöntemle elde edilmesi, tüplerde sıvı azot kullanmaktan daha ekonomiktir. Aynı nedenlerde, küçük miktarlarda fazla saflık gerektirmeyen oksijen tüketen birçok alanda zeolit kullanan küçük birimlerin kurulması gün geçtikçe artmaktadır. Japonya'da, durgun gölet ve nehirlerin oksijenlenerek temizlenmesinde, hastanelerde %60 saflıkta oksijen üretmede, balık üreten havuzlarda oksijen sağlamada, hava kirliliğinin azaltılmasında kullanılan oksijen, bu işe en uygun zeolit türü olan mordenit ve klinoptilolit kullanılarak üretilmektedir (Sarız ve Nuhoğlu, 1992).

1.9.1.3. Doğal gazlarının saflaştırılması

Zeolitler, 1968'den beri kirli ve saf olmayan doğal gazlardan CO₂ uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Çetinel 1993).

Doğal gazın, zeolitler gibi büyük poroziteye sahip adsorbantlar üzerinde adsorplanması ile doğal gazla çalışan araçların yakıt depolarının kapasitelerinde bir artış meydana gelir. Sıkılaştırılma ile doldurulmuş gaz deposunun içine zeolit ilavesi,

yüksek basınçlar da zeolitin CH₄ adsorplama özelliği nedeniyle depo kapasitesinde bir artış meydana getirir. Bununla beraber, şimdilik bu tip depolama sistemleri benzinle karşılaştırıldığında pek uygun gözükmemektedir (Flanigen 1984).

1.9.1.4. Petrol sızıntılarının temizlenmesinde

Kirlilik kontrolü uygulamalarında aktifleşmiş zeolit, genişletilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcı ile peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0,5 g/cm³ ve yağ adsorplama kapasitesi 0,97g olan bu malzeme, 200 saatten fazla suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorplamaktadır (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu... 1996).

1.9.1.5. Kömürün gazlaştırılmasında

Enerji ihtiyacının gün geçtikçe artması, kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması çok derinlerde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda kömür, yeraltında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler, kömürün yeraltında yakılabilmesi için gerekli oksijen üretilmesinde ve yanma sırasında SO₂ 'nin yanında patlayıcı özellikteki azot-oksit ve hidrokarbonlar temizlenmesinde kullanılabilmektedir; ancak yaygın değildir (Çetinel 1993).

1.9.1.6. Tarım ve hayvancılık sektöründe

Tarımsal mücadelede, doğal zeolitlerden ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır. Zeolitli tüfler gübrelerin kötü kokusunu gidermede ve nem içeriğini kontrol etmede

ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesinde yıllardan beri kullanılmaktadır (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu... 1996).

1.9.1.7. Güneş enerjisini yararlanmada

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su alıp verme özelliklerinden yararlanılarak klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve soğutulması işlemlerinde, başka bir ifadeyle zeolitlerin güneş enerjisi transferinde ısı değiştirici olarak kullanılmasının mümkün olduğu belirlenmiştir (Çetinel 1993).

1.9.1.8. Petrol ürünlerinin üretiminde

Burada genellikle adsorpsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte, petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleoortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilmektedir. Tabii gazlarda su ve CO₂; mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir (Karakaya 1995).

1.9.1.9. Organik atıkların muamelesinde

Bu alanda kullanılan zeolitler, dışkılardan yayılan kötü kokuların giderilmesini nem içeriklerinin kontrolü ve dışkılardan oksijensiz ortamda çürümesi ile oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında sağlıklı ortamlar elde edilmektedir (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu.... 1996).

2. AĞIR METALLER

Toprakta, diğer elementlere göre düşük konsantrasyonda bulunan kimyasal elementlere iz elementler denir. Bunlar; iz metaller, iz inorganikler ve ağır metaller gibi isimler de alırlar. Diğer bir ifadeyle, atom numarası 20'den yüksek olan metallere ağır metal denilmektedir. Bu grup 70 kadar elementi içermekte, fakat ekolojik öneme sahip 20 kadar ağır metal bulunmaktadır. Bunlar; arsenik (As), kadmiyum (Cd), gümüş (Ag), civa (Hg), mangan (Mn), demir (Fe), bakır (Cu), kobalt (Co), krom (Cr), kalay (Sn), kurşun (Pb), nikel (Ni), molibden (Mo), platin (Pt), toryum (Th), talyum (Ti), zirkonyum (Zr), tungsten(W), vanadyum (V), uranyum (U) ve çinko (Zn)'dur. Bunlardan Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, Hg, Co, As ve Cr doğal çevrede birikme eğilimi gösteren daha çok toksik eğilimli elementlerdir. Toprakta bazı iz elementler tehlike sınırına yakın dozlarda sürekli birikirse bir süre sonra bitki ve daha sonra besin zinciri ile insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmaktadır (Tongarlak 2002).

Ağır metal kirliliği içeren atıksular BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve suyu kullanan canlılar için çok zehirli, kendi kendine arıtmada etken olan mikroorganizmaları öldürücü nitelikte inorganik karakterli sulardır (Özer ve ark. 1995). Ağır metaller (Cd, As, Fe, Cu, Zn, Pb, vs.) su kirleticisi unsurlar arasında canlı sistemlere gösterdikleri zehirli özellikler nedeni ile önemli bir yer tutmaktadır. Sularda bulunan organik kirleticiler, biyolojik bozunma sonrasında zaman içerisinde yok olabilirken, ağır metallerin biyolojik bozunma ile zararsız ürünlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu nedenle ağır metallerin çevre sularından uzaklaştırılması zorunludur (Konishi 1993, Reed 1993).

Ağır metaller çok düşük konsantrasyonlarda bile kuvvetli zehir etkisine sahiptirler ve kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de bu suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler.

Zehirleyici özelliklerine rağmen taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle ağır metaller endüstride geniş ölçüde kullanılmaktadır (Sağ ve diğ., 1995). Çevreye çeşitli

yollardan salınan ağır metaller, toprakta birikme potansiyelleri ve besin zincirine girebilmeleriyle de önem taşımaktadırlar.

Toprak içinde yüksek konsantrasyonlarda ağır metallerin bulunması bitkilerin önemli fizyolojik bileşenlerin fonksiyonlarının bozulmasına, enzimler, vitaminler ve hormonlar gibi birçok önemli biyolojik bileşenlerin fonksiyonlarının ve karşıt sentez sonucu besleyicilerin dengesizliğine sebep olmaktadır (Luo ve ark. 1995).

Bütün bu olumsuz etkileri sebebiyle ağır metal içeren atık sular arıtılarak alıcı ortama verilmelidir. Ağır metal içeren atık suların arıtımı temeli, kimyasal olarak metal iyonunun çökelebilen bir şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır. Bu yöntemlerin birkaçı; adsorpsiyon, kimyasal çökeltim ve iyon değişimidir. Daha ileri arıtmalar için aktif karbon adsorpsiyonu, ters osmoz gibi farklı kimyasal yöntemler kullanılır (Patterson, 1977). Ağır metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan bu yöntemler gerek tesis, gerek ekipman ve gerekse malzeme açısından pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Ağır metal içeren atık suların kirlilik dereceleri, kullanım amacına göre istenilen düzeye indirilmesi ya da alt yapı tesislerine bırakılmasında öngörülen standartlar gözetilerek gerekli arıtım gerçekleştirilmelidir (Erdoğan, 1989).

2.1. Toprak Kirleticileri Olarak Ağır Metaller

Toprak, su veya havaya oranla dış etkenlere karşı tamponlama gücü yüksek olan sistemlerdir. Ancak sisteme ilave edilen kirleticiler tarafından bozulmalar meydana geldiğinde karşılaşılan sorunlar da o ölçüde karmaşık, zor ve düzeltilmesi masraflı olmaktadır. Toprak kirlenmesine sebep olan başlıca kirleticiler; ağır metaller, gübreler, tarımsal mücadele ilaçları, hormonlar, kirlenmiş sular, atmosferik emisyonlar, arıtma çamurları, katı atıklar ve çöpler, radyoaktif atıklar ile diğer döküntülerdir.

Ağır metaller, diğer elementlere göre topraklarda daha düşük konsantrasyonlarda bulunan, yoğunluğu 5 g/cm³'den fazla olan metallerdir. Söz konusu metaller, doğal çevrede birikme eğilimi gösteren daha çok toksik eğilimli elementlerdir.

2.1.1. Kurşun (Pb)

Çok eski çağlardan beri bilinen kurşun, madeninden (Pbs) kalay elde edilen, erime derecesi düşük (327°C), yumuşak ve işlenmesi kolay bir metaldir (İmre 1988). Özel bir tadı ve kokusu olmayan mavimsi ve gri renkli olan bu metal doğal olarak serünit, anglesit, bournanit ve galenit mineraller halinde bulunur (Sarıkaya ve ark. 1986). Kurşun toksit ağır metaller içerisinde yeryüzünde en yaygın olanıdır. Çoğunlukla çevreden gelen bir kirleticidir (Jesen 1983).

Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atık sularında bulunur. Atık sularında kurşun miktarının yoğun olduğu ilk sırayı otomobil endüstrisi almaktadır. Pil ve benzin katkısı olarak kullanılan tetraetil ve tetrametil kurşunların, akümülatörlerin, pigmentlerin, su borularının alaşımlarının ve insektisitlerin üretiminde, tekstil, cam sanayinde kullanılmaktadır.

Kurşunun kimyasal hali, biyolojik etkisinde çok önemli bir rol oynar. Örneğin kurşun tetraetil deriden ve mukozadan kolaylıkla difüzenerek vücuda girer. Bu yoldan bir zehirlenme, çoğunluğu değil, kurşun tetraetil üretiminde çalışan küçük bir grubu ilgilendirir. Benzin içinde organik kurşun bileşiği olmasına rağmen, eksoz zehirlenmelerindeki kurşun inorganiktir. Zira benzinin yanması sonucu içindeki organik kurşun bileşiği inorganik kurşun bileşiği haline dönüşür. Böylece atmosfere daha az zehirli kurşun bileşiği verilmiş olur.

Pb, toprak partiküllerine yapışır ve topraktaki kurşun asidik ve yumuşak olmadıkça yeraltı ve içme sularına karışmaz. Toprak ve suda uzun süre kalabilir. Topraklarda ortaya çıkan Pb kirliliği, benzinin yanması sonucu oluşan atmosferik Pb'den ileri gelmektedir. Kurşun toprak ve bitkilerde eser oranda bulunur. Topraktaki konsantrasyonu ortalama olarak 15 ppm'dir. Genel olarak yeryüzündeki kurşun konsantrasyonu, yeraltındaki kurşun konsantrasyonundan daha yüksektir (Samsunlu, 1999).

Bitkilerde kurşun iki şekilde bulunur. İnorganik Pb genel olarak bitkilerin dış cephesinde kaldığından yıkanma ile büyük ölçüde temizlenir, tohum ve köklerde aşırı birikim yapmaz. Oysa organik Pb bitkiler tarafından hızla alınmaktadır. Bu takdirde bitkide büyüme yavaşlar ve tohum ve köklerde Pb yoğunluğu artar. Bitkilerdeki doğal kurşun seviyesi 5 ppm'in altındadır. Bu doğal kurşun seviyesi

bitkinin yetiştiği toprağa ve içinde bulunduğu atmosfere göre artabilir. Bitki tarafından alınan kurşunun büyük bir kısmı bitkinin köklerinde birikir. Kurşun bitkinin toprak üstü kısımlarında pek bulunmaz. Bitkinin kurşunu bünyesine alması veya asimile etmesi topraktaki toplam kurşundan ziyade, topraktaki çözünebilir kurşun konsantrasyonu 0,05-5 ppm seviyesindedir. Çok çözünen kurşun bileşikleri, topraktaki çözünmeyen kurşun bileşikleri haline dönüşür. Bir çalışmada çözünebilen yüzdesi 2784 ppm olan bir toprak yapılmış, başka bir deyişle belirli miktarda toprak alınmış buna yukarıdaki konsantrasyonu sağlayacak kadar kurşun nitrat ilave edilmiştir. Analiz sonucu toprakta 17 ppm çözünebilen kurşun kaldığı görülmüştür. (Samsunlu, 1999).

Endüstriyel bölgelerdeki sebzeler ve topraktakilerin kurşun içeriği kırsal bölgelerden yüksektir (Voutsas ve diğ., 1997). Çünkü hava kirliliği ve trafik bölgeleri çoğalmaktadır. Bu yolla kirlenme, toz zerreciklerinde bulunan kurşun içerikleri hava boyunca nakil yoluyla yüksek düzeylerine ulaşmasından meydana gelir (Fytianos ve diğ., 2001).

EPA'ya göre havada $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, içme suyunda $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü geçmemesi gerekir (Anonim 2000).

Amerikan Sağlık Teşkilatının (PHS) sulara kabul ettiği maksimum kurşun konsantrasyonu 0,005 mg/l'dir. Metal endüstrilerine yakın sulara tespit edilen kurşun konsantrasyonu, öteki sulardakinden daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmalarda bulunan en yüksek kurşun değeri 0,14 mg/l'dir (Samsunlu, 1999).

Atmosferde hiç kurşun olmadığı kabul edilse bile, insan doğal kaynaklardan, başka bir deyişle yiyecek ve içeceklerden bir miktar kurşun alır. Bu kaynaklardan alınacak günlük kurşun yaklaşık 0,01 μg kadardır. İlkel insanın aldığı günlük kurşunun da yaklaşık bu düzeyde olacağı söylenebilir. Buna karşılık günümüz insanının aldığı günlük kurşun 10 μg kadardır.

Pb, organizmaya beslenme ve solunum yollarıyla ve az miktarı da (sadece tetra etil kurşun) deri yoluyla ile alınıp yaşam boyunca kemiklerde depolanır. Kurşun vücuttaki hemen hemen tüm organ ve dokuları etkilemektedir. Kurşun ayrıca böbreklerde ve bağışıklık sisteminde de hasara neden olur. Etkiler kurşunun solunum ya da sindirim yoluyla alınmış olmasına rağmen değişiklik göstermez. İnorganik kurşun bileşikleri insan vücuduna başlıca solunum ve sindirim yollarıyla girer.

Sindirim sistemine giren kurşunun ancak %5-10'unu kana karıştır. Buna karşılık solunum yoluyla alınan kurşunun %30-40 kadarı kana karıştır. Havadaki kurşun konsantrasyonu yiyecek ve içeceklerdekinden çok daha az olmasına rağmen, solunum yoluyla alınan kurşunun vücutta miktarı, sindirim yoluyla alınanlardan çok daha fazladır. Kan dolaşıma giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikir, bir kısmı da idrarla dışarı atılır. Bu mekanizma kurşunun yumuşak dokularda birikmesini önler. Yalnız Pb^{+2} 'nin bazı kimyasal özellikleri Ca^{+2} 'kine benzediğinden, kurşun kemiklerde birikir. 70 kilo ağırlığındaki bir kimsenin vücudunda toplam olarak 100-400 mg kurşun bulunur. Bunun da %90-95'i vücut iskeletinde yer alır. İskeletteki kurşun da devamlı hareket halinde olup, biyolojik yarılanma ömrü 2-3 yıldır. Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önler ve kansızlığa sebep olur. Kurşun zehirlenmesine uğrayan bir vücutta alyuvarların sentezi azaldığı gibi, mevcut olanların da biyolojik ömrü azalır. Bunun sonucu, zehirlenen kişide kansızlık görülür. Kurşunun bu özelliği, vücutta hem sentezini katalize eden enzimin aktivitesini durdurmasından ileri gelir. Kurşun, benzer şekilde böbrek enzimlerini de inhibe eder ve zehirlenmelere sebep olur (Samsunlu, 1999).

İskelet veya kemiklerdeki kurşunu tayin etmek çok zor olduğundan, idrar veya kandaki kurşun konsantrasyonu tayin edilir. bundan da vücuttaki toplam kurşun hesaplanır. Klinik olarak kurşun zehirlenmesi (plumbizm) teşhisi koymak oldukça zordur. Buna rağmen yetişkin bir kimse kanının 100ml'inde 60-100 μg kurşun bulunması zehirlenmenin önemli bir işaretidir.

Kurşunlu, kurumuş ve kabarmış bir yağlı boya sıvasının başparmağın tırnağı büyüklüğünde bir kısmındaki kurşun 50-100 μg kadardır. Bu miktar 1-3 yaşındaki bir çocuğu zehirlenmeğe yeterlidir.

2.2.Su Kirleticileri Olarak Ağır Metaller

Zehir etkisi gösteren maddeler, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile insan sağlığına zarar vererek hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu maddeler arasında en önemli grubu, Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn gibi elementler

oluşturmaktadır. Söz konusu elementlerin çoğunluğu ağır metal grubuna girmektedir. Amerika'da halk sağlığı açısından kabul edilen içme suyu standartları Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Amerika'da halk sağlığı açısından kabul edilen içme suyu standartları (Samsunlu,1999)

İz anorganik madde	Konsantrasyon (mg/l)
Ba	1,0
Cd	0,01
Cr	0,05
Cy	1,0
Pb	0,05
Ag	0,05
Zn	5,0
Hg	
Ag	0,01-0,05
CN	0,01-0,2
F	1,0
Se	0,01

Atıksuyun içindeki ağır metal ve benzeri toksit maddeler, yörenin iklim şartlarına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilir, bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir. Sulama sularında izin verebilir maksimum ağır metal ve toksik element konsantrasyonları Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Krom, kirlenmiş sularda hem katyon, hem de anyon (kromat, bikromat veya kromik asit) olarak bulunabilir. Anyon formu katyon formundan daha etkilidir. İçme suyundaki standartı 0,05 mg Cr/l'dir.

Kirlenmiş sulardaki kurşun konsantrasyonu 0,1 mg/l'den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Hassas balıklar için 0,1-0,2 mg Pb/l toksite sınırını teşkil eder (Sert sularda bu sınır 1 mg Pb/l'dir). İçme sularında en fazla 0,05 mg Pb/l bulunmalıdır.

Belirli konsantrasyonlarda çinko, sulardaki mikroflorayı olumsuz yönde etkilemektedir. Balıklar için toksite sınırı 0,3 mg/l'dir. Bakır ve nikel, çinkonun zehir etkisini artırır. İçme suyunda 5 mg/l düzeyindeki çinko zararsız kabul edilmektedir.

Tablo 2.2. Sulama suyunda izin verilebilir maksimum metal ve toksik element konsantrasyonları (Anonim 1991)

Elementler	Her Türlü Zeminde Sürekli Sulama Yapılması Durumunda (mg / l)	Killi Zeminde 20 Yıldan Az Sulama Yapıldığında (mg / l)
Aliminyum (Al)	5.0	20.0
Arsenik (As)	0.1	2.0
Berilyum (Be)	0.1	0.5
Bor (B)	-	2.0
Kadmiyum (Cd)	0.1	0.05
Krom (Cr)	0.1	1.0
Kobalt (Co)	0.05	5.0
Bakır (Cu)	0.2	5.0
Florür (F)	1.0	15.0
Demir (Fe)	5.0	20.0
Kurşun (Pb)	5.0	10.0
Lityum (Li)	2.5	2.5
Mangan (Mn)	0.2	10.0
Molibden (Mo)	0.01	0.05
Nikel (Ni)	0.2	2.0
Selenyum (Se)	0.02	0.02
Vanadyum (V)	0.1	1.0
Çinko (Zn)	2.0	10.0

Bakır, özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkoli sularda hidroksit, çürüyen organik madde içeren sularda sülfür şeklinde çöker. Bakır, balıklar için kuvvetli bir zehirdir. Alabalıklar için toksite sınırı 0,14 mg Cu/l'dır. Sert sularda zehir etkisi daha azdır. Suda çözünmüş halde bulunan diğer tuzlar bakırın zehir etkisini azaltmaktadır. 2,5 mg Cu/l yüksek su bitkilerine zarar vermez. İçme sularında en fazla 0,05 mg Cu/l bulunmalıdır.

Civa ve bileşikleri hem endüstriyel kaynaklardan hem de tohumlarda kullanılan ilaçlardan sulara karışmaktadır. Civa, mikrofloraya kuvvetli zehir etkisi yapar. Balıklar için öldürücü konsantrasyonlar 0,25 mg Hg/l (alabalık) ile 0,80 mg Hg/l (sazan) arasında değişmektedir.

2.3.Ağır Metallerin Etkisi

Çevreyi tehdit eden sanayi kirletici kaynaklarının kontrol altına alınması; bu kaynaklardan çıkan sıvı atıklarının insan sağlığını tehlikeye sokmayacak, su ürünlerine zarar vermeyecek veya daha genel bir ifade ile yüzeysel suları kullanma maksatlarını bozmayacak şekilde tasfiye edilmesi gerekmektedir. Kullanılmış suların hiçbir muameleye tâbi tutulmadan doğrudan doğruya alıcı ortama verilmesi insan sağlığını ilgilendiren problemlere sebep olduğu gibi yüzeysel sulardan çeşitli maksatlarla istifade etmeyi gittikçe imkânsız hale getirmekte, su ürünleri için önemli olan su ortamındaki hayatı da yok etmektedir (B.Belediyesi 2001).

Kimyasal üretim ve elektro kaplama gibi bazı endüstriyel prosesler sudaki canlılara ciddi zararlar yapmakta ve kısa zamanda su temini için uygun olmayan su vermektedir. Endüstrinin atıkları ile nehre ulaşan Cu, Cr, Zn gibi ağır metaller ve daha birçok kimyasal, suyun oksijen içeriğini azaltmaktadır (Welsh Water).

Çağımızda endüstriyel atık sular, kentsel atıkların ve kanalizasyon sularının yanında, yüzey sularını kirleten önemli kaynak haline gelmiştir. Atıksular fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Fiziksel kirlilik, renk, koku, sıcak atıkların etkisi ile su kaynağının sıcaklığında yükselme, asılı maddeler ve köpürme ile kendini gösterir. Atıksuların kimyasal kirliliği ise, içerdiği çözünmüş organik maddeler, toksit maddeler ve fosforlu maddelerden ileri gelir. Ağır metaller atıksulardaki önemli kimyasal kirleticilerden sayılmaktadır. Hayvansal, bitkisel ve organik atıkların etkisiyle aşırı üreyen bakteriler, yosun, mantar ve virüsler ile biyolojik kirliliğe neden olur (Kalender 1993).

Bitki içindeki metal ve ilgili fitotoksik etkilerde, toprak kirlenmesinin etkisine dönüşünde, sonuç olarak; element hareket kabiliyeti çok önemlidir. Kök yüzeyinde ve bitki içinde bulunan metaller arasındaki etkileşim hem yer değiştirmesini hem de zehirliliğini etkilemektedir (Mench ve ark. 1994).

Kirliliği oluşturan Cr, Pb, Ni, Fe, Cu, Zn, As, Hg, Cd gibi ağır metal iyonlarıdır. Bu metallerin bazıları biyolojik yaşamda gerekli olup, yeterli miktarlarda bulunmayışı alglerin çoğalmasını sınıflandırılabilir. Ancak özellikle metal kaplama ve demir çelik endüstrilerinden gelen atıksular içindeki ağır metallerden Pb, Cd, Hg, Cr besin zincirleriyle girdikleri canlı bünyelerinden atılmadıkları için canlıda

birikime neden olur. Bünyede belirli sınır konsantrasyonlarının aşılması halinde ise canlıda toksit etkiler söz konusu olur. Bu birikim sonucu sulara yaşayan balıklar ve diğ r canlılar ölebilir ve hatta bu tür su ürünleri ile beslenen insanların bile olumsuz etkilerine uğramaları söz konusu olabilir. Bu etkiler moleküler seviyede biyokimyasal mekanizmaya zarar vermekten başlayıp, DNA veya RNA gibi hücre yapılarıyla olan etkileşimlere yol açabilir (Kalender 1993).

Bothwell (1979), Derrel (1991), Brohi R. ve ark.(1998) tarafından ağır metal iyonlarının insan sağığına olan etkileri araştırılmış ve Tablo 2.3.'de verilmiştir.

Tablo 2.3. Ağır metal iyonlarının insan sağlığına olan etkileri (Derrel 1991), (Bothwell 1979), (Brohi R. 1998)

Li	Nörolojik yan etkiler, yoğunluk, kas güçsüzlüğü, konsantrasyon güçlüğü, entellektüel yetersizlik
Ba	En çok kemiklerde, beyin ve böbreklerde yoğunlaşır. Bağırsakların iç zarlarını tahriş eder kalbin durmasına neden olur.
Pb	Diş eti mavileşmesi, kansızlık, kas kilitlenmesi, inme, akıl bozukluğu, beyin kanaması, sinir sistemi hastalıkları
Cu	Karın ağrısı, kusma, kanama, bitkinlik, kansızlık, sarılık, soluma zorluğu, akyuvar çoğalması
Se	Aşırı dozda solunum artar, ölüm nefes kesilmesi ile olur. Kan zehirleri grubundandır
Mn	Akut zehirlenmelerde sindirim, böbrek ve kalpte bozukluklar belirir. Akciğer ve beyinde depolanır
B	Bor'un 8gr'ı bulantı ve bel ağrısı yapar, 20 gr düşük yapar
Cd	Böbrek üstü bezi etkileri, kansızlık, kadın erkek yumurtalıklarında doku harabiyeti ve indirgenmiş hemoglobin düzeyleri
Fe	Özellikle sanayi bölgesinin çevresinde yaşayan insanlarda zaman zaman demir toksitesine rastlanır. Bazı alerjik rahatsızlıklar ve siroz gibi hastalıklar ortaya çıkar.
As	Solunum, sindirim ve deri yoluyla alınır. Saç, tırnak, karaciğer ve böbreklerde birikim gösterir. Kanserojen etkiye sahiptir.
Co	Kobalt toksitliği çok nadir görülen bir olaydır. Kobalt düzeyinin 3000 katı kobalt konsantrasyonlarında ortaya çıkar.
Zn	Buharlarının solunması ile akut metal duman humması, boğaz tahrişi, öksürme, solunum güçlüğü, adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi, peptik ülserler ve çeşitli karaciğer etkileri
Cr	Deri lezyonları, ülser, kanser, sindirim yaraları, solunum yolları zehirlenmesi
Ni	Aşırı dozları kansere sebep olabilmektedir.

3. ZEOLİTLERLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Zeolitler, dünyada per-litter (kedi-köpek toprağı), kâğıt, boya, diş macunu, deterjan sanayi, kirlilik kontrolü ve tarım ve enerji sektörü olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır.

Ouki ve Kavannagh (1999), yaptıkları çalışmada klinoptilolit ve şabazit ile ağır metal gideriminde %99'a ulaşan arıtma verimleri elde etmiştir ve bu çalışmada zeolit türlerinin ağır metaller için seçicilik sıralamasını;

Klinoptilolit için; $Pb > Cu > Cd > Zn > Cr > Co > Ni$

Şabazit için; $Pb > Cd > Zn > Co > Cu > Ni > Cr$

olarak vermiştir.

Leppert (1990) tarafından yapılan bir çalışmada zeolitlerin özellikle klinoptilolit'in nikel ve diğer ağır metaller için güçlü bir yatkınlığının olduğunu göstermektedir. Klinoptilolit doğal zeolit türleri içinde belkide en fazla bulunanıdır. Zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri iyon değiştirme kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Zeolitlerin yapısı negatif bölgeleri içeren büyük kanallara sahiptir, bu da tetrahedradaki Si^{+4} 'ün Al^{+3} ile yer değiştirmesi sonucunu verir. Na, Ca, K ve diğer pozitif yüklü değişebilir iyonlar zeolit içindeki kanaları işgal ederler ve ağır metallerle yer değiştirebilirler. Leppert (1990) farklı türler için zeolitlerin adsorpsiyon kapasitelerinin değişebileceği fakat genelde 1,5meq/g (155,4mg Pb/g zeolit) civarında olduğunu belirtmiştir.

Desborough (1995) klinoptilolitce zengin kayaçların (CRRs) kurşunu diğer katyonlara göre tercihli olarak adsorpladıklarını belirtmiştir.

Metexas ve arkadaşları (2002) bazı doğal modifiye zeolitler Th^{+4} iyonlarının gideriminde kullanılmışlar ve izotermelerini çıkarmışlardır.

Santiago ve arkadaşları (1992) modifiye edilmemiş zeolitlerin Cr^{+6} giderimi için etkili olmadığını belirtmiş ve etilhekzadesildimetilamanyum (EHDDMA) ve setiloridaanyum (CETYL) gibi organik katyonlarla bağlanmış zeolitleri kullanmıştır. Modifiye zeolitler pozitif olarak yüklü türler oluşturmuş, bu da modifiye zeolitlere tutunmuş CrO_4^{-2} 'lar ile anyon değişim mekanizmasını sağlamıştır. Sonuçlar CETYL ile bağlı zeolit EHDDMA ile bağlanmış zeolitlerden daha iyi performans

sergilediğini göstermiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri CETYL için yaklaşık 0,65mg Cr/g zeolit ve EHDDMA için de 0,42mg Cr/g zeolit olarak elde edilmiştir. Bu klinoptilolit zengin kayalar ve diğer zeolit tipleri ağır metal adsorpsiyonu için etkili ve ekonomik bir alternatif olarak görülmektedir (Argun, 2003).

Türkiye’de yaygın olarak bulunan özellikle klinoptilolit/hölanditli tüflerle ilgili araştırmalar yok denecek kadar azdır. Mevcut olanlar ise genel jeolojik ve mineralojik çalışmalardan ibarettir. Bu zeolitli tüflerin kullanımları ile ilgili teknolojik bilgilerin az olması, yüzbinlerce tonluk rezervin kullanılmasına imkan vermemektedir.

Türkiye’de araştırmacılar, zeolitlerin oluşumlarına etki eden parametreleri (Suner, 1991), mineralojik ve teknolojik özelliklerini (Göktekin, 1990; Köktürk, 1995) ortaya koymuşlardır.

Zeolitli tüflerin ekonomik potansiyelleri ve bazı teknolojik özelliklerinin araştırılması, ilk olarak ETİBANK Kolomanit İşletmesi adına Hacettepe Üniversitesi tarafından yapılmıştır (Kayabalı, 1995).

Balıkesir-Bigadiç yöresi zeolitleri ile laboratuvar ölçekte yapılmış olan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir:

Ülkü (1984), atık sulardan amonyum iyonunun arıtımında bu zeolitin üstün bir özelliğe sahip olduğunu belirlemiştir.

Demirel ve diğ. (1989), çimento üretiminde katkı maddesi olarak %20 oranlarında katılması durumunda hem enerji tasarrufu sağlayacağı hem de puzzolanik çimento kalitesinde çimento üretilebileceği tesbit etmişlerdir.

Bigadiç Tülü Ovası zeolitlerinin NH_4^+ , Na^+ , Cs^+ , K^+ , Sr^{++} , Hg^{++} , Cu^{++} , Pb^{++} ve Zn^{++} iyonlarını değiştirme kapasiteleri Göktekin (1990) tarafından araştırılmıştır; Kurama ve Kaya (1995) ise aynı zeolitlerin atıksulardan ağır metal iyonlarının arıtılmasında iyon değiştirici olarak kullanılabilirliklerini ve iyon değiştirme işlemi üzerinde etkili olan akış hızı, pH, yatak parçacık boyutu gibi parametrelerin etkilerini belirlemiştir.

Doğal zeolitlerin ıslanma ısıları ile katyon değiştirme kapasiteleri arasındaki bağıntı incelenmiş ve katyon değiştirme kapasitesinin parçacık boyutuna bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir (Yörükoğulları ve diğ., 1989).

Çankırı-Çorum havzası Uğurludağ yöresinde yüzeyleyen ve klinoptilolit olarak belirlenen Tersiyer yaşlı zeolitlerin sulu çözeltilerdeki Cs^+ ve Sr^{++} iyonlarını adsorpladığı Akyüz ve diğ. (1991) tarafından belirlenmiş ve aynı araştırmacılar bu yöredeki zeolitlerin radyoaktif sıvı atıkların arıtılmasında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Doğal zeolitlerin kullanım alanları, üretim teknolojisi, türleri, insan ve çevre sağlığına etkileri Yücel ve Çulfaz (1984) ve Köktürk (1995) tarafından araştırılmış; Bigadiç zeolitlerinde X-ışını mikroprob cihazı ile belirlenen farklı kanserojen lifsi yapılaşmalar incelenmiş ve sonuçta değişik yapılı lifsi zeolit minerallerine rastladığı tespit edilmiştir (Köktürk, 1995).

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Adsorban Malzemenin Tanımı

Deneyde, Balıkesir ili Susurluk ilçesi Beyköy sınırları içerisinde bulunan klinoptilolit minerali kullanılmıştır. Klinoptilolit numunesinin Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü'nde yapılan kimyasal ve fiziksel özellikleri ile bunun tarım ve çevrede kullanımı ile ilgili laboratuvar araştırmaları yapılmıştır. Buna göre mineralin, alkali ve toprak alkali metalleri içeren sulu alüminosilikat mineralleri ailesinden olduğu, temel oluşumunun bazik volkanik kayaların boşluklarında doğal olarak rastlanması yanında volkanik cam ile feldspatların değişim ürünü veya volkanik materyalin suyun varlığında hidrolizi olarak şekillenmesidir. Bunlar pedogenik ve litogenik özellik gösterirler. Feldspat minerallerine benzerler fakat ondan yapılarındaki boşlukların daha büyük olması ve su içermeleri ile ayrılırlar. Temelde bunlar tektosilikat mineral grubun sulu alüminyum silikatlarıdır. Beyaz-gri renk tonu gösterirler. Bunlar yapılarında su molekülleri içerirler ve birbirleriyle bağlantılı boşluklar gösterirler. Tetraeder tabakadaki Si^{+4} yerine, zaman zaman Al^{+3} geçtiğinden negatif olarak yüklenirler ve sonuçta bu negatif yükler Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} vb. toprak alkali ve alkali katyonlar tarafından nötralize edilirler.

Tablo 4.1'de verilen laboratuvar analiz verilerine göre pH (suda) 7,62 olup bu özelliğe göre hafif alkali özellik içerir ve beyaz renklidir (Çelik, 2005). Suda çözünebilir toplam tuz yönünde sınıf: 0 yani tuzsuzdurlar. Organik madde ve kireç içerikleri çok düşük olmasına rağmen bu mineralin negatif elektriksel yük taşıması sonucu bunun tarımsal alanda ve kirlilik kontrolündeki adsorbant ve adsorpsiyon özelliği nedeniyle olumlu katkıları söz konusudur. Tane iriliği dağılımı yönünden 2000–50 μm arasındaki fraksiyonda %82,56 gibi çok yüksek bir dağılım, 50–2 μm boyutlarında da %14'lük bir içerik göstermekte ve bu da bitki köklendirmede en iyi bir karışım oluşturmada işlevsellik gösterir. % Gözeneklilik içeriği hemen hemen %50'e yaklaşmakta ve sonuçta su içeriği yönünde çok olumlu bir ortam yaratmaktadır. Tarla rutubet kapasitesi %25,68, katyon değişim kapasitesi ise 71,73

meq/100g'dır. Bu sayısal verilerle oldukça iyidir ve sonuçta bitki köklendirme ve üretiminde çok iyi ortam oluşturur. Toplam azot ve buradan gidilerek amonyum konumundaki azotun ve ağır metallerin adsorbe edilmesinde ve amonyum fiksasyonunda bu mineralin negatif yükü nedeniyle kullanımı arttırır.

Tablo 4.1. Klinoptilolit analiz sonuçları (Çelik, 2005)

Genel özellikleri			
Renk (Kuru iken)		5Y 8/1 (Beyaz)	
Renk (Islak iken)		5Y 6/3 (Soluk Zeytinimsi)	
Kum (%)		82.56	
Kil (%)		3.44	
Mil (%)		14.00	
Bünye		Tınlı Kum	
Özgül Ağırlık		2.14 g/cm ³	
Volüm Ağırlık		1.10 g/cm ³	
Porozite (%)		48.47	
Tarla Rutubet Kapasitesi (%)		25.68	
Solma Noktası (%)		23.24	
Yaralı Su (%)		2.44	
Nem (%)		5.84	
pH		7.62	
Total Tuz (%)		0.03<	
CaCO ₃ (%)		1.25	
Org. Madde (%)		0.34	
Toplam Azot (%)		0.0084 (84 mg/L)	
Faydalı Fosfor (%)		0.0068 (68 mg/L)	
Kasyon Değişim Kapasitesi (meq/100g)		71.73	
Değişebilir Katyonlar (meq/100g)			
Ca ⁺⁺	21.00	Na ⁺	11.52
Mg ⁺⁺	12.00	K ⁺	27.58
Faydalı Ağır Metal ve Mikroelementler (mg/L)			
Fe	2.33	Zn	0.31
Cu	0.032	Mn	2.34
Toplam Elementler			
SiO ₂ (%)	70.05	ZnO ₄ (%)	0.0044
Al ₂ O ₃ (%)	9.84	Cu (mg/L)	1.56
Fe ₂ O ₃ (%)	0.96	Zn (mg/L)	34.95
CaO	2.15	Cd (mg/L)	0.09
MgO (%)	0.58	Ni (mg/L)	4.25
Na ₂ O (%)	0.24	Co (mg/L)	0.43
K ₂ O (%)	1.44	Cr (mg/L)	2.36
MnO (%)	0.05	Mo (mg/L)	İz
Pb ₃ O ₄ (%)	0.0014	Yanma Kaybı (%)	14.06

Bu çalışmadaki deneylerde kullanılan klinoptilolit mineralinin kimyasal, fiziksel ve mineral özelliğine göre, bu klinoptilolit mineralinin alındığı arazideki materyalin topraklara veya toprak ortamı olarak kullanılacak maddeye ilavesiyle su ve katyonlar için tutucu olarak işlev göreceğinden tarımsal üretim ortamı ve köklendirici olarak kullanabileceğini göstermektedir. Negatif yük nedeniyle iyon adsorpsiyonu yapacağından kirlilik önlemede ve kolloidleri tutacağından renk ve koku gidericiliği yanında dolgu maddesi, hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılabileceği görülmektedir.

4.2. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde adsorban madde numunesi olarak elek boyutu 25–140 mesh arasında olan klinoptilolit minerali kullanılmıştır. Ağır metal stok çözeltileri laboratuvar şartlarında analitik saflıkta stok kimyasallar kullanılarak yapay olarak hazırlanmıştır. Bu amaçla Merck Marka susuz $PbCl_2$ 'den 1,343g alınarak 1L saf suda çözülmüş ve 1000 mg/l stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu stok çözelti istenilen derişimler hazırlanmak üzere kullanılmıştır.

Çalışmamızda klinoptilolit adsorpsiyon kabiliyetini test etmek için, aktivasyonda analitik saflıkta HCl ve NaOH'den hazırlanan 1M HCl ve 1M NaOH'den yararlanılmıştır. Farklı pH'larda yapılan deneylerde de pH ayarlamaları için yine aynı asit ve alkali seyreltik çözeltiler kullanılmıştır.

4.3. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Adsorplanan madde dozunun belirlenmesi, farklı pH, sıcaklık ve Pb^{2+} konsantrasyonlarında çalışmalar kesikli reaktörlerde çalışılmıştır. Bu amaçla Gallenkamp marka termostatik karıştırıcı kullanılmıştır.

Sürekli akış koşullarında (sabit sıcaklık, pH, Pb^{+2} konsantrasyonu ve akış hızında ve iki farklı kolon yüksekliğinde) yapılan çalışmalarda dolgulu kolon için Armfield Ion Exchange Aparatı kullanılmıştır.

Numunelerin Kurşun konsantrasyonları Dr. Lange Cadas-200 UV.-Vis. Spektrofotometre cihazında hazır kurşun kitleri (0,1–2,0 mg/l) kullanılarak belirlenmiştir.

Farklı pH'larda yapılan çalışmalarda pH ölçümleri Jenway 3010-Model pH metre, numunelerin tartım işlemleri Gec Avery VA/WA Analitical Balances cihazı ile yapılmıştır.

4.4. Metotlar

Deneylerde kullanılan klinoptolit numuneleri, deneylerde kullanılacak boyut olan 20–140 mesh boyutu getirilmek için ön hazırlık işleminden geçirilmiştir. Bu amaçla klinoptilolit numuneleri 20–140 mesh gözenek boyutlu eleklerden geçirilerek istenilen boyut ayrılmıştır.

4.4.1. Aktivasyon deneyleri

Ön işlemde geçirilmiş klinoptilolit numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak amacıyla asit ve alkali ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Nazan (2005) tarafından klinoptilolitle bakır adsorpsiyonu için asit ve alkali çözeltiler kullanarak klinoptilolitleri aktive etmiştir. Bunun için 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılarak sabit sıcaklıkta (30 °C) 7 adet erlene 100 ml saf su ve 2,0 g klinoptilolit numuneleri ilave edildi. Bunların 3 adetine 1, 2 ve 4 ml 1 M NaOH ve diğer 3 adetine 1, 2 ve 4 ml 1 M HCl ilave edilmiş ve 7'nci erlene asit veya baz ilavesi yapılmamıştır. Daha sonra önce 200 rpm'de 1 sa, sonra 100 rpm'de 23 sa boyunca karıştırıcıda karıştırılarak aktivasyon işlemimiz tamamlanmıştır. Karıştırıcıdan çıkartmış olduğumuz erlenlerimizdeki klinoptilolitler saf su ile

yıkanmıştır. Saf suda 2,0 mg/l kurşun (II) bulunan 100 ml çözelti içerisine asit veya bazla işlem görmüş 2 g klinoptilolit ilave edildi. 1 sa 200rpm’de karıştırıldıktan sonra 7 erlenmayerde kalan kurşun konsantrasyonları ölçüldüğünde en düşük değer 2 ml 1 M HCl ile yapılan aktivasyon numunesinde çıkmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına bakılarak en uygun aktivasyonun 2 ml 1 M HCl çözeltisi / 100 ml saf su içinde 2,0 g klinoptilolit ile elde edildiği görülmüştür. Bu sonuca dayanılarak takip eden deneylerden önce klinoptilolit numuneleri 100 ml saf su ve 2 ml 1M HCl çözeltisi ile 1 sa 200 rpm’de daha sonra 23 sa 100 rpm boyunca karıştırılarak aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra üç defa saf su ile yıkanarak sonraki çalışmalara hazır hale getirilmiştir. Aktivasyon işlemi kullanılmadan hemen önce yapılmış, aktivasyonu yapılan malzemeler açıkta bekletilmemiştir.

4.4.2. Optimum adsorplanan madde miktarının belirlenmesi

Aktive edilmiş 2 g klinoptilolit numuneleri saf su ile yıkanarak üzerlerine 100 ml 0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0 mg Pb^{+2} /l konsantrasyonda numuneler ilave edilmiş ve 1 sa boyunca 200 rpm’de (30 °C) karıştırılmıştır. Numuneler karıştırıcıdan çıkartılıp ince sentetik filtreden süzildükten sonra süzüntüdeki Pb^{+2} konsantrasyonu spektrofotometrede ölçülmüştür.

4.4.3. Optimum adsorban madde miktarının belirlenmesi

Aktive edilmiş 1,0-2,0-3,0-4,0 g klinoptilolit numuneleri üzerine 100 ml 1,6 mg Pb^{+2} /l konsantrasyonda numuneler ilave edilmiş ve 1 sa boyunca 200 rpm’de (30 °C) karıştırılmıştır. Numuneler karıştırıcıdan çıkarıldıktan sonra süzülmüş ve spektrofotometrede ölçümleri yapılmıştır.

4.4.4. Kurşun çözeltisinden farklı pH'larda kurşun (II) iyonlarının giderilmesi

Aktive edilmiş 2 g klinoptilolit numuneleri üzerine pH'ları 3-4-5-6-7-8-9 olarak asit veya alkali eklenerek ayarlanmış 100 ml 1,6 mg Pb^{+2} /l konsantrasyonda numuneler eklenmiş ve karıştırıcıda 1 sa boyunca 200 rpm'de (30 °C) karıştırılmıştır. Numuneler karıştırıcıdan çıkarıldıktan sonra süzölmüş ve spektrofotometrede ölçümleri yapılmıştır.

4.4.5. Kurşun çözeltisinden farklı sıcaklıklarda kurşun (II) iyonlarının giderilmesi

Aktive edilip saf su ile yıkanmış 2 g klinoptilolit numuneleri üzerine pH'ları 3-4-5-6-7-8-9 olarak asit veya alkali eklenerek ayarlanmış 100 ml 1,6 mg Pb^{+2} /l konsantrasyonda numuneler eklenmiştir. Hazırlanan bu numuneler 10-20-30-40-50 °C sıcaklıklarda 1 saat 200 rpm'de karıştırılarak ve daha sonra ince sentetik filtreden süzölerek spektrofotometrede süzöntüdeki Pb^{+2} konsantrasyonlarının ölçümleri yapılmıştır.

4.4.6. Kurşun çözeltisinden farklı temas sürelerinde kurşun (II) iyonlarının giderilmesi

Aktive edilmiş 2 g klinoptilolit numuneleri üzerine pH'ları 3-4-5-6-7-8-9 olarak asit veya alkali eklenerek ayarlanmış 100 ml 1,6 mg Pb^{+2} /l konsantrasyonda numuneler eklenmiştir. Farklı karıştırma sürelerinde 1-5-15-30-45-60 dk 200 rpm'de (30 °C) karıştırılıp spektrofotometrede ölçümleri yapılmıştır.

4.4.7. İyon değıştirme kolonunda kurşun çözeltisinden kurşun (II) iyonlarının giderilmesi

Aktive edilmiş 46 g klinoptilolit materyali 3 kez saf su ile yıkanmış ve 2,0 cm çapında kolonda 20 cm yüksekliğinde doldurulmuştur. pH 5'lik 2000ml, konsantrasyonu 1,6 mg/l kurşun ihtiva eden numune Şekil 4.1'de görülen iyon değıştirici deney düzeneğinden 80 ml/dk hızda geçirilmek suretiyle 100 ml'lik numuneler alınmıştır. Alınan numunelerin içerdikleri kurşun miktarları spektrofotometrede ölçülmüştür. Kolonda yapılan ikinci deneyde aktive edilmiş 20 g klinoptilolit numunesi yine saf su yıkanarak ve 10 cm yükseklikte kolona doldurulmuştur. Aynı numune düzenekten aynı hızda (80 ml/dk) geçirilmek suretiyle 100 ml'lik numuneler alınmıştır. Alınan numunelerin içerdikleri kurşun miktarları spektrofotometrede ölçülmüştür.

4.4.8. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Çözeltide kalan derişim C ile, adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır.

$$q \text{ (mg/g)} = X/M = (C_0 - C) \cdot V/M \quad (\text{Şengül ve Küçükgül 1997}).$$

C_0 = Adsorplanacak maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

C = Çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/l)

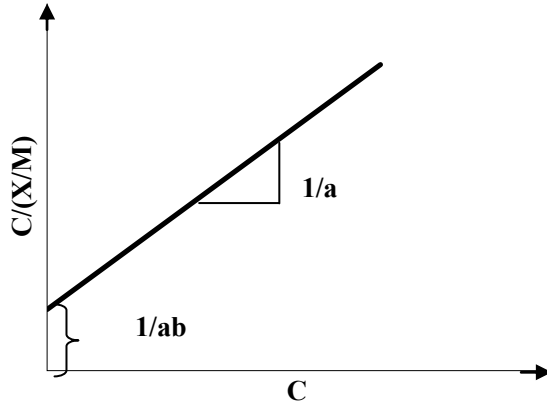
V = Çalışmada kullanılan hacim (l) M = Adsorban madde miktarı (g)

En fazla kullanılan izotermi, aşağıda verilen Langmuir and Freundlich eşitlikleridir (sırasıyla denklemler 1 ve 2):

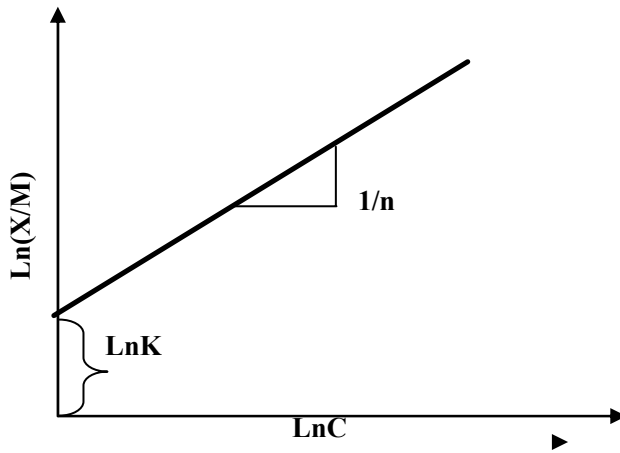
$$\frac{C}{X / M} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C \quad (1)$$

$$\ln X / M = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (2)$$

Burada a , birim adsorplayıcı ağırlığı başına tek sıralı filmde tutulan mol sayısı; b , sabit; K , Freundlich sabiti; n , sabit ($n > 1$). Doğrusallaştırılmış şekillerin ilkinde $1/ab$, y eksenini kestiği nokta; $1/a$, eğim, ikincisinde $\ln K$, y eksenini kestiği nokta; $1/n$, eğim (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3) (Şengül ve Küçükgül 1997).



Şekil 4.2. Lagmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmış şekli (Şengül ve Küçükgül 1997).



Şekil 4.3. Freundlich adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmış şekli (Şengül ve Küçükgül 1997).

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Aktivasyon Deneyleri Sonuçları

Klinoptilolit numuneleri, adsorpsiyon kapasitelerinin artırılması amacıyla aktivasyon işlemi yapılmıştır. Bunun için 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri kullanılarak denemeler yapılmıştır (4.4.1). Daha sonra klinoptilolitler saf su ile yıkanıp üzerine 100 ml'lik 2,0 mg Pb^{+2} /l numuneler ilave edildi. 1 sa sonra 7 erlenmayerde kalan kurşun konsantrasyonları ölçüldüğünde en düşük değer 2 ml 1 M HCl ile yapılan aktivasyon numunesinde çıkmıştır. Bu sonuca dayanılarak bundan sonraki deneylerde aktivasyon işlemi bu şekilde yapılmıştır.

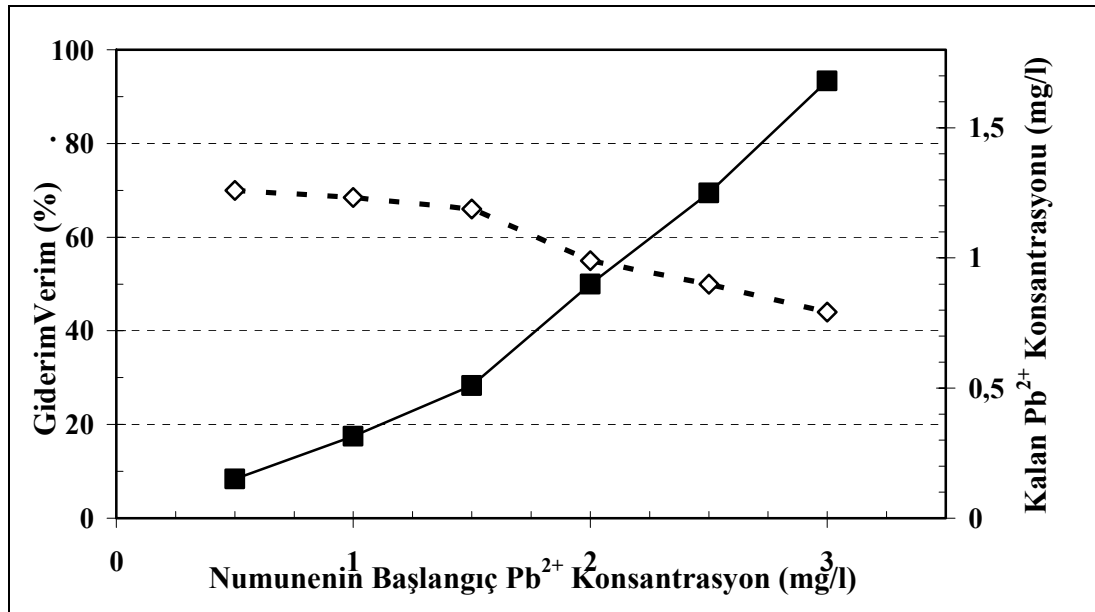
Bu deneylerde doğal şartlarda atmosferden veya topraktan mineralleri çözmüş yağmur suyunun klinoptilolit yüzeyinde meydana getirdiği etkinin ortadan kaldırılması düşünülmüştür. Asidik ortamda klinoptilolit yüzeyine tutunmuş olan iyonların ayrıldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı gözlenmiştir. Aşırı asit ilavesi ise yüzeyde temizleme işlemi yaparken aynı zamanda bağ yağma özelliği olan yapının da bozulmasına sebep olduğundan adsorpsiyon özelliği azaldığı düşünülmektedir. Bu yüzden 100 ml saf su içerisinde bulunan 2,0 g klinoptilolit için 2, 0 ml 1M HCl'nin uygun olduğu gözlenmiştir.

5.2. Optimum Adsorplanan Madde Dozunun Belirlenmesi

100 ml'lik 0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0 mg Pb^{+2} /l konsantrasyonda numuneler üzerine 2,0 g aktive edilmiş klinoptilolit numuneleri eklenerek, kurşun giderim verimleri araştırılmıştır. Deney sonunda süzüntülerden elde edilen Pb^{+2} konsantrasyonlarına ve başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonlarına bağlı olarak hesaplanan giderim verimleri Şekil 5.1.'de verilmiştir. Buradan da anlaşılaacağı üzere olan giderim verimi konsantrasyonu 1,5 mg/l Pb^{+2} numunesine kadar düşük oranlarda azalmış. 1,5 mg/l'den sonra verim azalması daha belirgin olarak görülmüştür. Bu

yüzden bundan sonraki deneylerde başlangıç kurşun konsantrasyonu 1,6 mg/l olarak alınarak devam edilmiştir.

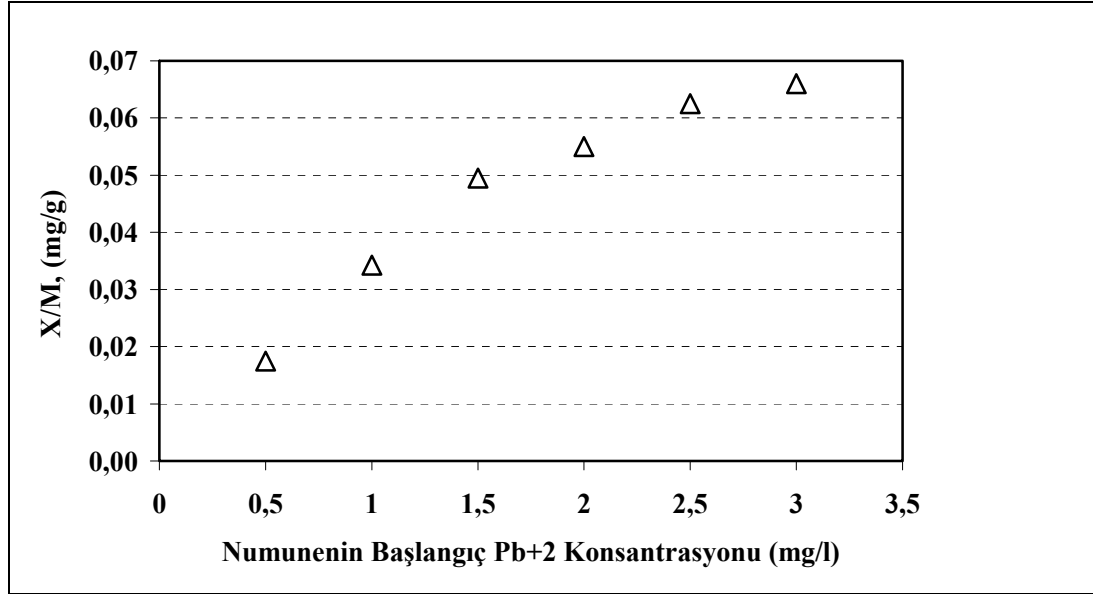
Klinoptilolit adsorpsiyon özelliklerinin ortaya konulması için öncelikle kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Bunun için diğer bütün şartlar sabit tutularak deneyde etkisi olacak faktörler araştırılmıştır. Burada öncelikle 2,0 g klinoptilolit/100 ml numune için düşük konsantrasyonlar denenmiştir. Deneyler sonunda diğer şartlarında belirlenmesi amacı ile kurşun konsantrasyonunun 1,6 mg/l olarak kullanılmasının uygun olacağı kanaatine varılmıştır.



Şekil 5. 1. Numunedeki Pb²⁺ konsantrasyonunun, klinoptilolit Pb²⁺ adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi (Şekildeki semboller: ◇, giderim verimi %; ■, numunede kalan Pb²⁺ konsantrasyonu mg/l)

Numunenin başlangıç Pb²⁺ konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit adsorplama kapasitesi Şekil 5.2.'de verilmiştir. Buradan da görülmektedir ki numunenin başlangıç konsantrasyonu 0,5-1,5 mg/l konsantrasyonları arasında iken kapasite daha fazla artmış, 1,5-3mg/l konsantrasyonları arasında iken ise kapasite daha az artmıştır. Giderilen Pb²⁺ miktarı (mg/g klinoptilolit) 0,5-1,5 mg/l konsantrasyonları arasında daha fazla olduğu için 1,5 mg/l Pb²⁺ konsantrasyonu

numunenin başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonu olarak alınmıştır. 1,5 mg/l Pb^{+2} konsantrasyonu için giderilen Pb^{+2} miktarı 0,05 mg/g klinoptilolittir.



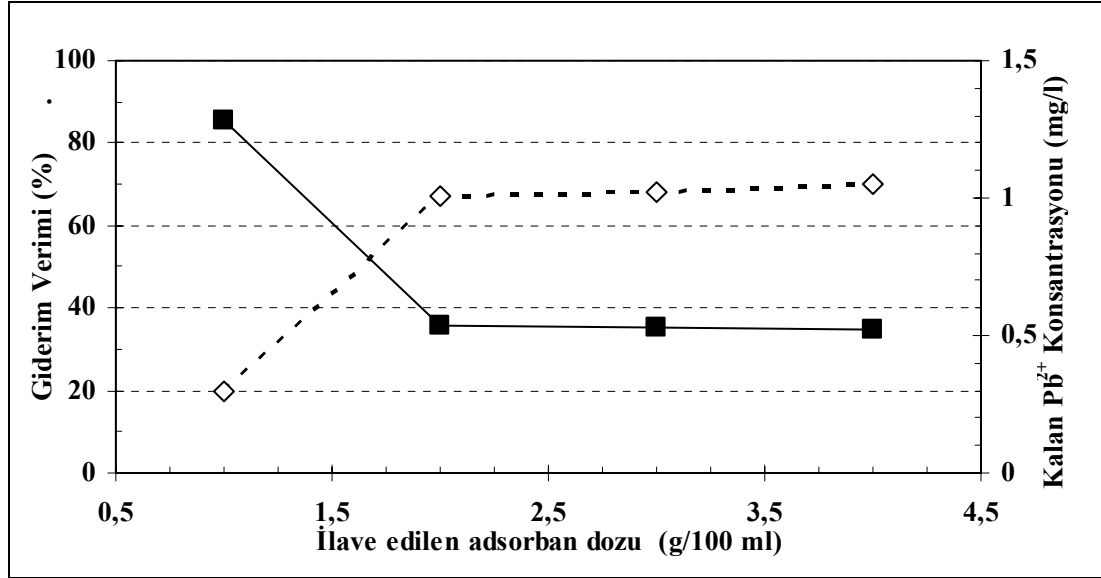
Şekil 5.2. Numunenin başlangıç Pb^{+2} konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolitin Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi (Δ , giderilen Pb^{+2} miktarı mg/g klinoptilolit)

5.3. Optimum Adsorban Miktarının Belirlenmesi

1,0-2,0-3,0-4,0 g aktive edilmiş klinoptilolit numuneleri üzerine 100 ml, 1,6 mg Pb^{+2} /l ihtiva eden sentetik numuneler eklenmiş ve kurşun giderim verimleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre hesaplanan giderim verimleri Şekil 5.3.'de verilmiştir. Buradan da anlaşılabacağı üzere olan en yüksek giderim verimi %67 ile 2,0 g klinoptilolit / 100 ml numunede gözlenmiştir.

Adsorban madde miktarı artışı verimi artırırken numunede kalan kurşun miktarı 2,0 g adsorban ilavesinde önemli bir değişme gösterdiği halde 3 ve 4 gramlık adsorban ilavelerinde önemli bir değişme göstermemesi yüzeyde adsorblanan madde ile çözeltide kalan kurşun iyonları miktarı ile belirli bir dengenin oluştuğu şeklinde izah edilebilir. Aynı verimlerde yüksek dozlarda klinoptilolitin kullanımının gereksiz

olacağı düşüncesi ile takip eden deneylerde sadece 2,0 g klinoptilolit / 100 ml numune tercih edilmiştir.



Şekil 5.3. Farklı dozlarda klinoptilolit ilavesinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi (Şekildeki semboller: ◇, giderim verimi %; ■, numunede kalan Pb²⁺ konsantrasyonu mg/l).

İlave edilen adsorban dozuna bağlı olarak klinoptilolit adsorplama kapasitesi Şekil 5.4.'de verilmiştir. Burada giderilen Pb²⁺ miktarının en yüksek olduğu adsorban dozu 2 g/100ml numune için bu değer 0,053mg/g klinoptilolittir.

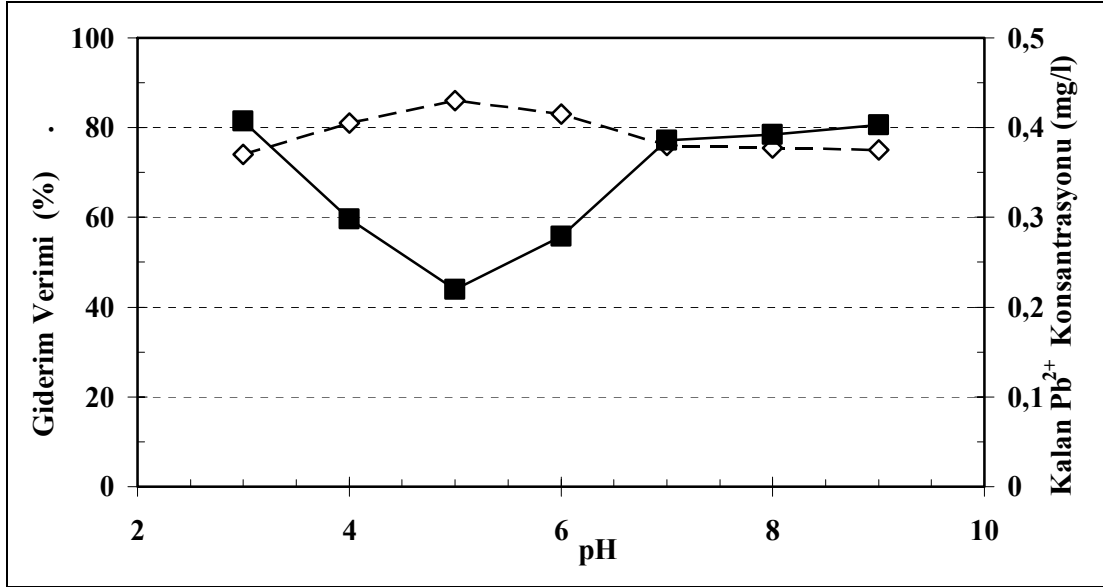


Şekil 5.4. İlave edilen adsorban dozuna bağlı olarak klinoptilolitin Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi (Δ , giderilen Pb^{+2} miktarı mg/g klinoptilolit)

5.4. Farklı pH’larda Kurşun (II) iyonlarının Giderilmesi

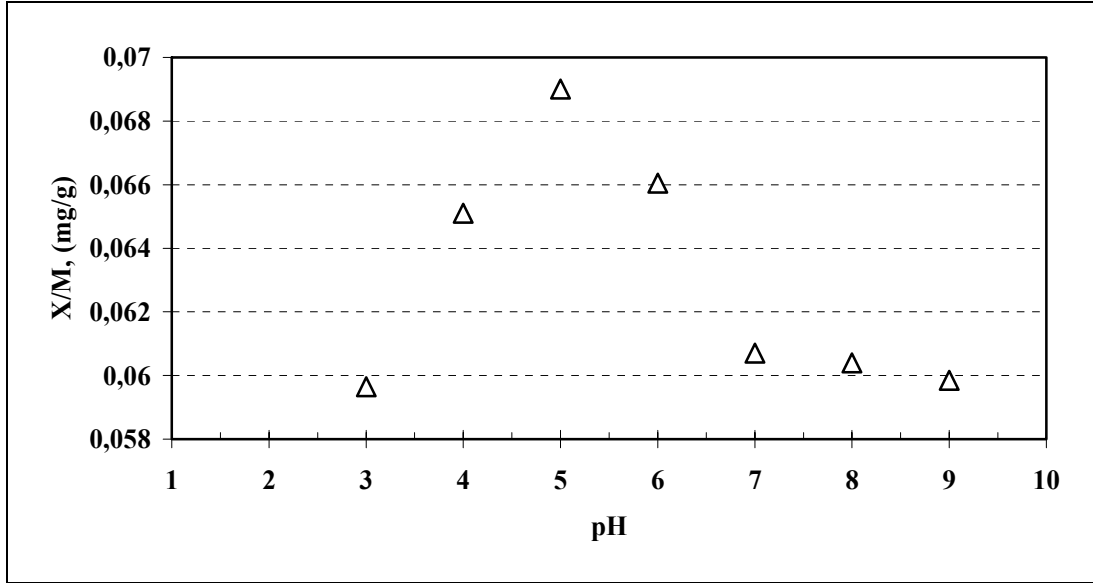
Denenen sentetik numunenin pH’sının (4.4.4.), aktive klinoptilolitin Pb^{+2} adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin araştırılması için yapılan deney sonuçları grafik Şekil 5.5’de özetlenmiştir. Klinoptilolitin (2,0 g/100 ml numune) maksimum giderim verimi pH 5,0’da %86 olarak elde edilmiştir.

Kurşun (II) su içerisinde iki değişik formda bulunmaktadır ve bunlar pH’ya bağlı olarak değişmektedirler. Bu formlar pH<5 için Pb^{+2} ve pH>5 için $Pb(OH)_2$ ’dir (Gaballah ve Kilbertus, 1997). Aktivasyonda düşük pH, aktivasyonu artırdığı gibi adsorpsiyon verimini de artırmıştır. Ayrıca yüksek pH’da kurşun iyonları iyonik halde olmayacağı için adsorpsiyon da gerçekleşmeyebilir. Yine iyonik olmayan kurşunun analizlerde de görülmeyeceğinden kurşun konsantrasyonu başlangıçtan biraz daha düşük çıkması da beklenebilir. pH 5’te çalışmak hem tüm kurşunun iyonik halde olmasını sağlarken hem yüksek verimde adsorsiyon olayının gerçekleşmesini sağlamaktadır.



Şekil 5.5. Numune pH'sının, klinoptilolitin Pb²⁺ adsorpsiyonu verimi üzerine etkisinin incelenmesi (Şekildeki semboller: ◇, giderim verimi %; ■, numunede kalan Pb²⁺ konsantrasyonu mg/l).

Numune pH'sına bağlı olarak klinoptilolitin adsorplama kapasitesi Şekil 5.6'da verilmiştir. Adsorplama kapasitesi pH 5'de 0,069mg/g klinoptilolit değeriyle en yüksek değerdedir.

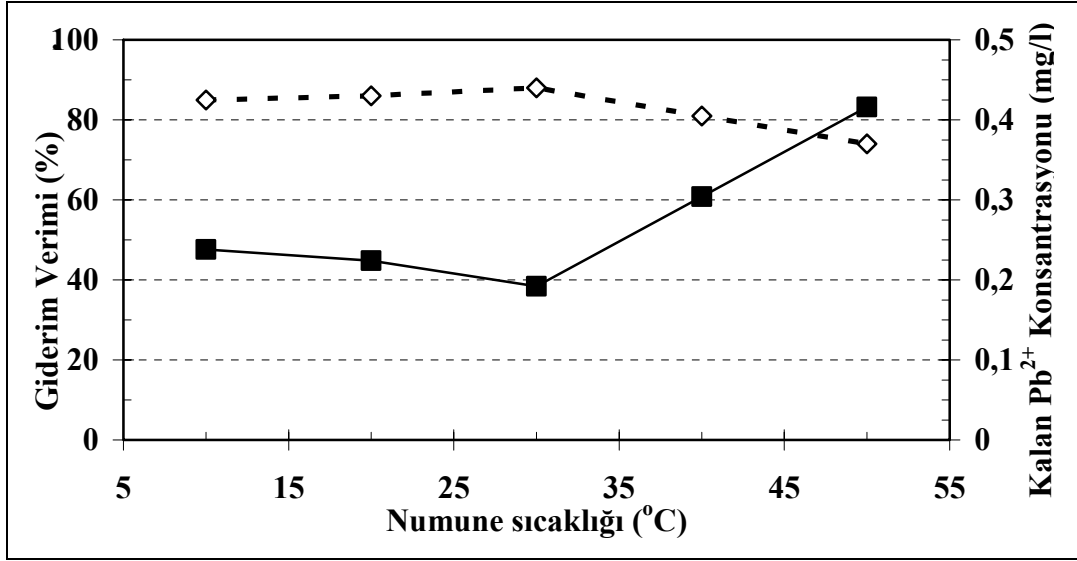


Şekil 5.6. Numune pH'sına bağlı olarak klinoptilolit Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi (Δ , giderilen Pb^{+2} miktarı mg/g klinoptilolit)

5.5. Farklı Sıcaklıklarda Kurşun (II) iyonlarının Giderilmesi

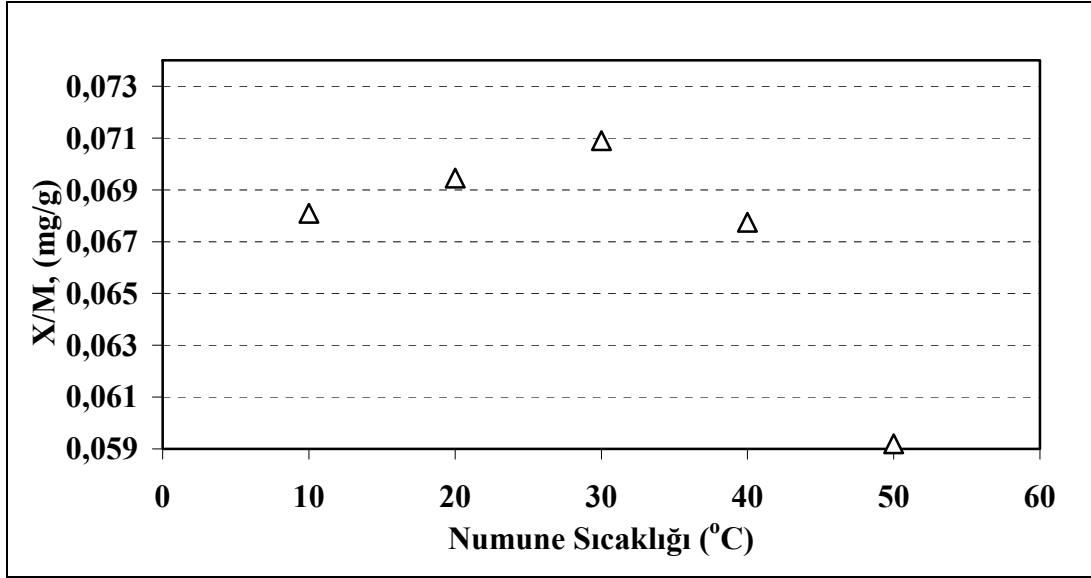
Sıcaklık etkisinin araştırması için yapılan deneysel çalışmalarda, farklı sıcaklıklardaki (10-20-30-40-50 °C) numunelerden kurşun(II) iyonlarının giderim verimleri belirlenmeye çalışılmıştır. pH 5'lik 100 ml 1,6 mg Pb^{+2} /l ihtiva eden numuneler üzerine, 2,0 g aktive edilmiş klinoptilolit numuneleri eklenmiş ve farklı sıcaklıklarda 1 sa boyunca 200 rpm'de karıştırılıp spektrofotometrede süzültüde kalan Pb^{+2} konsantrasyonları ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen bulgulara göre en yüksek giderim yüzdesi %88 ile 30 °C'ye gözlenmiştir (Şekil 5.7).

Fiziksel adsorpsiyonda sıcaklık artışı, adsorpsiyonun azalmasına neden olmaktadır (Yörükoğulları, 1997). Buna göre deney sonuçlarına bakıldığında sıcaklığın 10 °C'den 30 °C'ye kadar artmasıyla verimde çok az bir değişme meydana gelmesine karşılık sıcaklığın 50 °C'ye'de çıkmasıyla giderim veriminde fark edilir derecede azalma olduğu görülmüştür. Bu deney sonuçlarına bakılarak sıcaklığın adsorpsiyonda etkili olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.7. Numune sıcaklığının klinoptilolit Pb²⁺ adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi (◊, giderim verimi %; ■, numunede kalan Pb²⁺ konsantrasyonu mg/l).

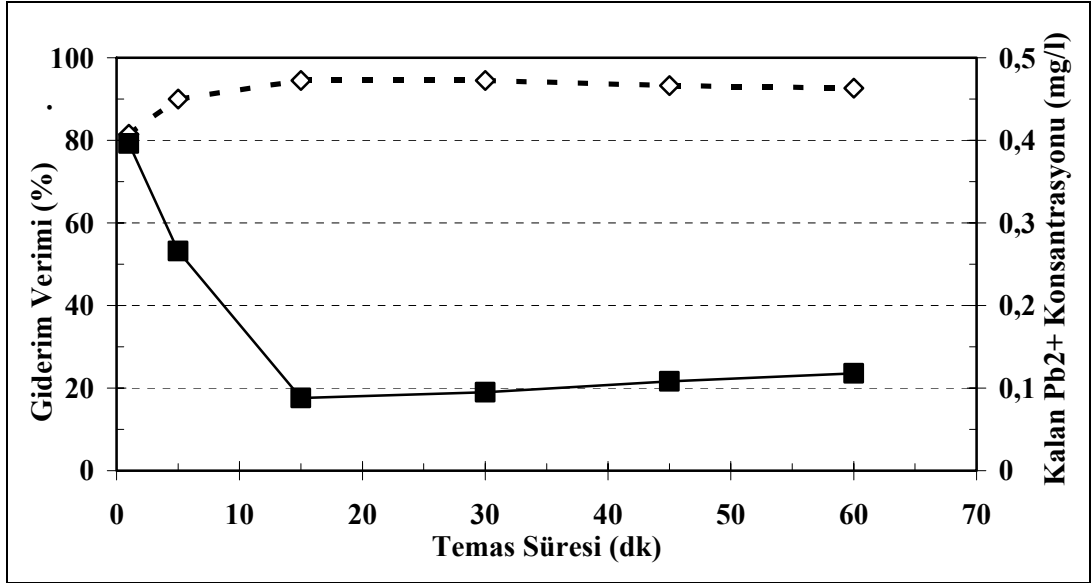
Numune sıcaklığına bağlı olarak klinoptilolit adsorplama kapasitesi Şekil 5.8'de verilmiştir. Buradan da görülmektedir ki 30°C için adsorplama kapasitesi 0,0709 mg/g klinoptilolit ile en yüksek değerdir.



Şekil 5.8. Numune sıcaklığına bağlı olarak klinoptilolitin Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi (Δ , giderilen Pb^{+2} miktarı mg/g klinoptilolit)

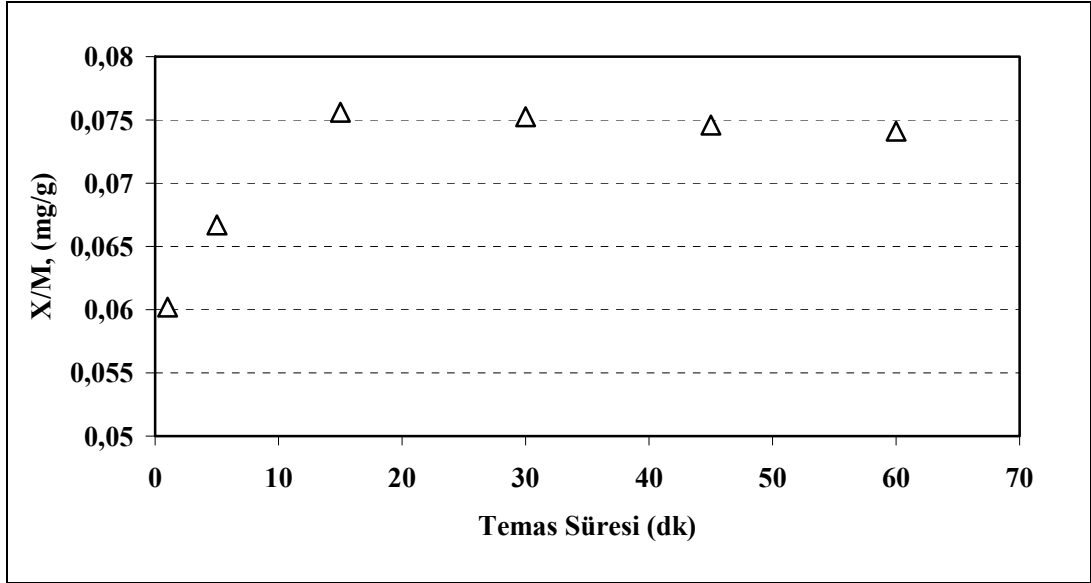
5.6. Farklı Temas Sürelerinde Kurşun (II) İyonlarının Giderilmesi

pH'ı 5 olan 100 ml 1,6 mg Pb^{+2} /l ihtiva eden 6 adet numunenin her birine 2,0 g'lık aktive edilmiş klinoptilolit numuneleri ilave edilerek 1-5-15-30-45-60 dk boyunca 200 rpm'de karıştırılıp spektrofotometrede ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen bulgulara göre en yüksek giderim yüzdesi %94,5 ile 15 dk sonunda ulaşılmış ve bekleme süresinin zamanla az da olsa adsorpsiyonu azalttığı gözlenmiştir (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. Kesikli sistemde temas süresinin klinoptilolit adsorpsiyon verimi üzerine etkisinin incelenmesi (Şekildeki simgeler: ◇, giderim verimi %; ■, numunede kalan Pb²⁺ konsantrasyonu mg/l).

Temas süresine bağlı olarak klinoptilolit adsorplama kapasitesi Şekil 5.10'da verilmiştir. Buradan da görülmektedir ki 15 dk için adsorplama kapasitesi 0,0756 mg/g klinoptilolit ile en yüksek değerdir.

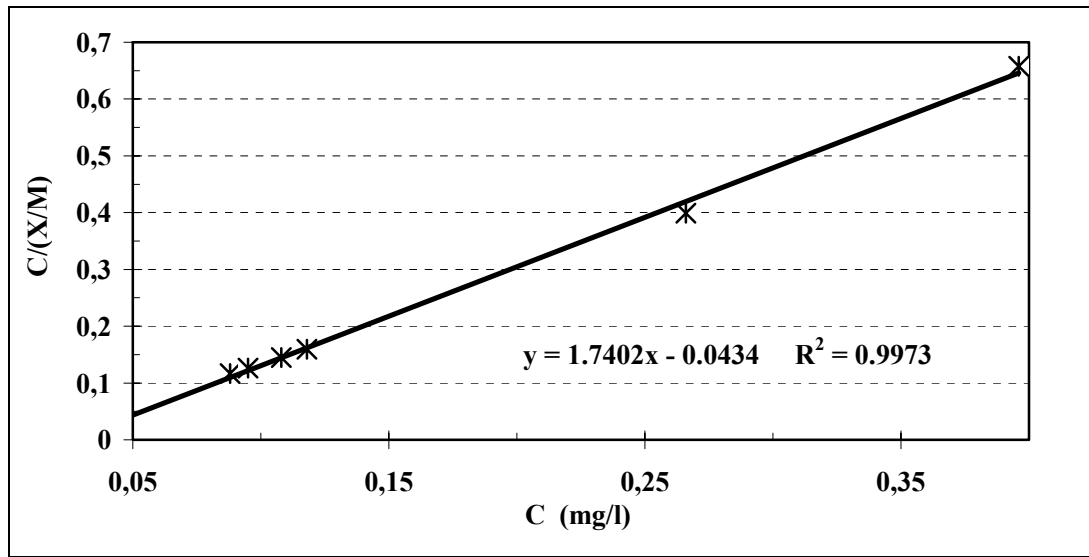


Şekil 5.10. Temas süresine bağlı olarak klinoptilolitin Pb^{+2} adsorplama kapasitesine etkisinin incelenmesi (Δ , giderilen Pb^{+2} miktarı mg/g klinoptilolit)

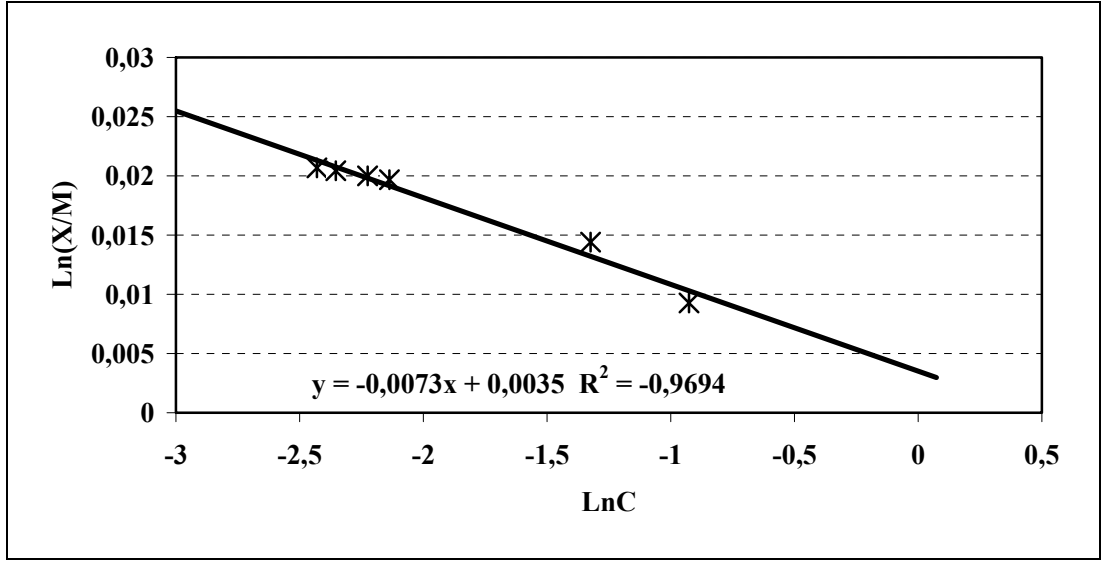
Klinoptilolitin zamanla Pb^{+2} adsorpsiyon izoterm çalışmaları Şekil 5.11’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmektedir. Şekil 5.11a ve Şekil 5.11b gösteriyor ki; yapılan hesaplamalarda korelasyon katsayıları R^2 sırasıyla +0,9973 ve -0,9694 bulunmuştur. Bu sonuçlar da gösteriyor ki adsorpsiyon fiziksel olarak meydana gelmektedir. Freundlich izotermi için korelasyon katsayısı yeterince yüksek çıkmasına karşılık negatif çıkmıştır. Yine Freundlich denkleminde eğim pozitif iken (4.4.8) bizim grafikte negatif olarak çıkmış ve Freundlich izotermine uymamaktadır (Şekil 5.11b). Klinoptilolitin kesikli sistemde en yüksek kurşun tutma kapasitesi temas süresinde yapılan hesaplamalarda görülmüştür. Bu da 15 dk için gram başına 0,076 mg olarak elde edilmiştir.

Ayrıca Pb^{+2} ’nın klinoptilolit temas süresine (0-15 dak) bağlı olarak gideriminin kinetik çalışmasında giderim kinetiğinin Şekil 5.12’de görüleceği gibi 2’ci dereceden reaksiyon kinetiğine uymaktadır. 15 dakikadan (15-60 dak) sonra kurşun konsantrasyonundaki değişme 0, 1 ve 2’ci dereceden reaksiyon kinetiklerine uymamaktadır.

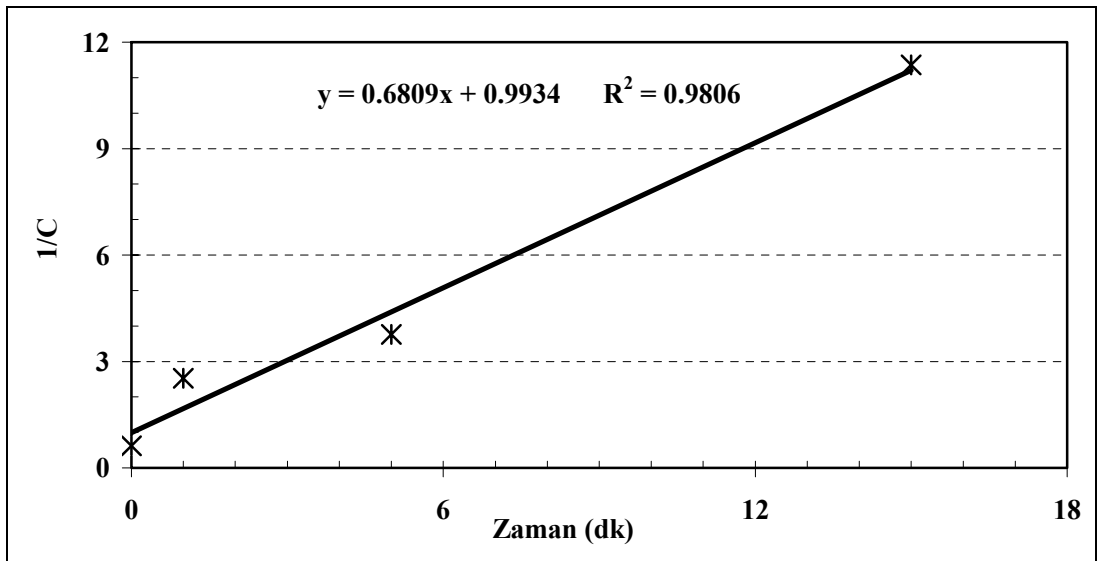
Buradaki sonuçlar gösteriyor ki; kesikli reaktörlerde yapılan çalışmalarda 15 dakikalık temas süresinden sonra reaktörde beklenen zaman adsorpsiyonu etkilemektedir. Muhtemelen 15 dakika içerisinde adsorpsiyon işlemi maksimuma ulaşmış olmakta ve bundan sonraki bekleme sürelerinde bir miktar desorpsiyon olayı meydana gelmektedir. Bunun sebebi muhtemelen karıştırma sırasında materyalin sürtünmesiyle yüzeyde meydana gelen etki adsorbanın yüzeyine tutunmuş olan kurşunun iyonlarının bırakılmasına sebep olmaktadır.



Şekil 5.11a. Klinoptilolit Pb^{+2} adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi [Farklı temas sürelerinde 30 °C, 2,0 g klinoptilolit/100ml numune (1,6 mg Pb^{+2} /L saf su)] (X/M= birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, mg/g; C= kalan kurşun konsantrasyonu, mg/l).



Şekil 5.11b. Klinoptilolit Pb⁺² adsorpsiyonunun Freundlich İzotermi [Farklı temas sürelerinde 30 °C, 2,0 g klinoptilolit/100ml numune (1,6 mg Pb⁺²/l saf su)]. (X/M= birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, mg/g; C= kalan kurşun konsantrasyonu, mg/l)



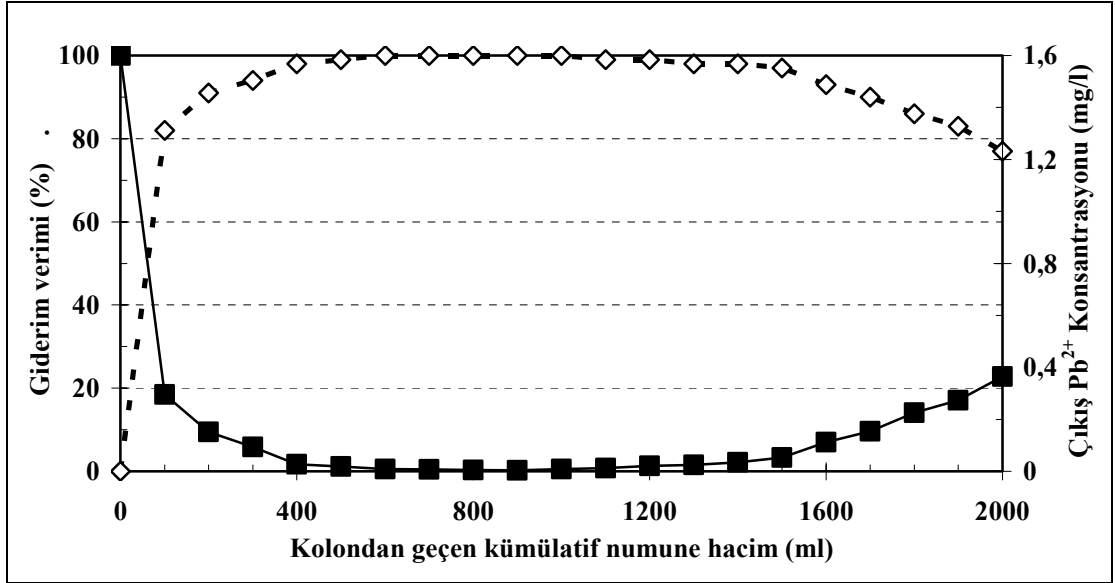
Şekil 5.12. Klinoptilolit kurşun iyonlarını temas süresine (0–15 dak.) bağlı olarak giderim kinetiği. (C= kalan kurşun konsantrasyonu, mg/l)

4.7. Sürekli Akış Sistemlerdeki Kurşun (II) İyonlarının Giderilmesi

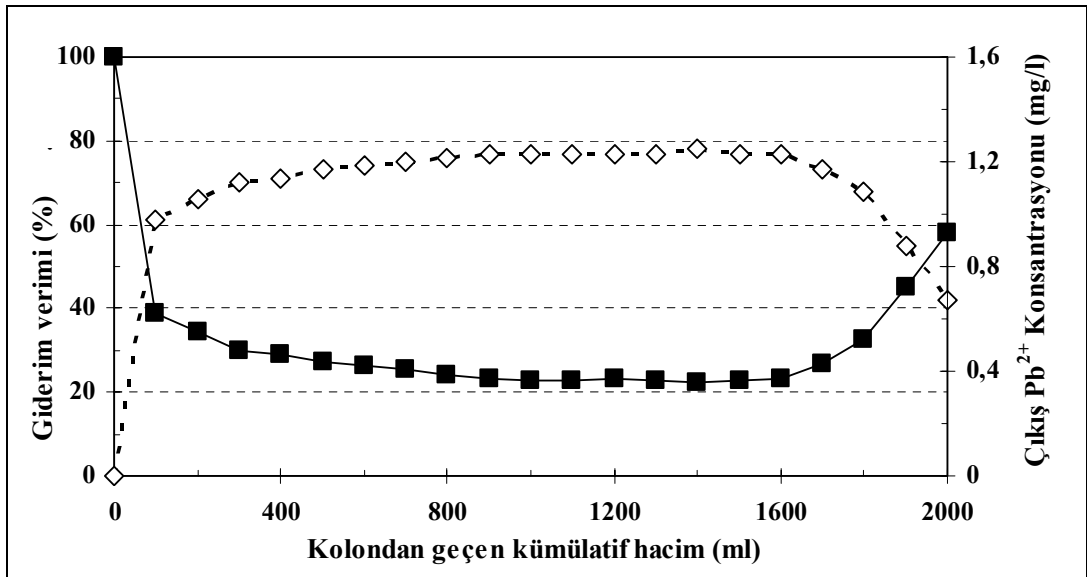
Bu deneysel çalışmada, sürekli akış koşullarında çalışan sistemlerde sağlanabilecek kurşun iyonlarının giderim verimleri araştırılmıştır. Bunun için iyon değiştirme kolonuna 46 g aktive edilmiş klinoptilolit numunesi 20 cm yüksekliğinde doldurulmuş ve içinden 1,6 mg Pb^{+2} / l / 2000ml saf su 80 ml/dk hızda geçirilerek 100 ml'lik numuneler alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çizilen grafik Şekil 5.13'de verilmiştir. Buna göre 11 dk, 13,5 dk, 17 dk, 20,5 dk, 23 dk'larda alınan numunelerde verim %100 ile en yüksek düzeye çıkmıştır. Bu noktadan sonra verim yavaş yavaş azalmaya başlamış ve 49,5 dk'dan sonra %77 olan en düşük kurşun giderme verimine ulaşmıştır. Kolonda yapılan ikinci deneyimizde 20 g klinoptilolit numunesi 10 cm yüksekliğindeki iyon değiştirme doldurulmuş ve yukarıda ki aynı çözeltimiz kolondan 80 ml/dk hızda geçirilerek 100 ml'lik numuneler alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çizilen grafik Şekil 5.14'de verilmiştir. Buna göre 34 dk sonunda %78 kurşun giderme verimine ulaşılmıştır. Verim 47 dk'dan sonra en düşük kurşun giderme verimi olan % 42'ye ulaşmıştır.

Dolgulu kolonda 46 g ve 20 g klinoptilolit konulan kolon deneylerinde sırayla 0,066 mg ve 0,114 mg gram başına giderilen Pb^{+2} miktarı olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.13 ve Şekil 5.14). Gram başına kesikli sistemde en yüksek giderim oranı ise yaklaşık 0,076 olarak hesaplanmıştır. 46 gram klinoptilolit kullanıldığında kesikli tepkimeye yakın giderim verimi elde edilirken grafikten adsorpsiyon kapasitesinin hala devam edeceği görülmektedir (Şekil 5.13). 20 gram klinoptilolit kullanılarak yapılan deneyde ise 0,114 mg/g değeri elde edilmiş giderim verimi diğeri kadar yüksek olmasa da gram başına giderilen kurşun iyonu miktarı daha yüksek çıkmıştır. Bu son deney için verilen grafik Şekil 5.14'de eğrinin gidiş yönü adsorpsiyonun sonlanmasına yakın olduğu ve kapasitenin tükendiği bilgisini vermektedir. Bu azalmaya geçen doğrunun başlangıcından itibaren zeolitin rejenerasyonu gerekecektir.

Şekil 5.13'de adsorban maddenin kapasitesinin tamamen dolması gözlenemediğinden adsorban miktarı yarı yarıya azaltılarak adsorbanın yüzeyinin dolması sağlanmıştır. Adsorplama kapasitesi daha yüksek 0,114 mg/g olarak bulunmuştur.



Şekil 5.13. Sürekli akış sisteminde 20 cm yüksekliğinde klinoptilolit doldurulmuş kolonda klinoptilolit Pb^{2+} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi ($\diamond$, giderim verimi %; $\blacksquare$, numunede kolon çıkışında Pb^{2+} konsantrasyonu mg/l).



Şekil 5.14. Sürekli akış sisteminde 10 cm yüksekliğinde klinoptilolit doldurulmuş kolonda klinoptilolitın Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi ($\diamond$, giderim verimi %; ■, numunede kolon çıkışında Pb^{+2} konsantrasyonu mg/l).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri çevre ve insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık sular çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen kirlilik değerlerinin altına düşürülmelidir.

Ağır metal içeren atık suların arıtımı temeli, çoğunlukla kimyasal olarak metal iyonunun çökebilin bir şekline dönüştürülmesi ilkesine dayanır. Daha ileri arıtmalar için aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, ters osmoz gibi farklı kimyasal yöntemler kullanılır.

Metal kirliliğinin giderilmesinde kullanılan bu klasik yöntemler gerek tesis gerek donanım gerekse malzeme açısından pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Ayrıca metal kirliliği yönünden de arıtmanın çok verimli olduğu söylenemez. İyon değiştirme, değiştiricinin metale karşı seçiciliğe sahip olması ve diğer iyon konsantrasyonlarının düşük olması durumunda ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Ağır metalin geri kazanımının ekonomik olmadığı ve kimyasal özellikleri nedeniyle kolaylıkla ayırlamadığı atık sularda doğal zeolit gibi seçici katyon değiştiricilerin kullanılması uygun olmaktadır.

Deneyisel çalışmalar, kesikli ve sürekli akış olarak iki şekilde yapılmıştır. Her iki çalışma türünde de doğal zeolitlerin kurşun giderimin de düşük konsantrasyonlarda %100'e yakın giderim verimi sağladığı görülmüştür.

Kullanılacak olan zeolit minerali ilk olarak aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışmayla, deneylerde kullandığımız klinoptilolit zeoliti için en uygun aktivasyon maddesinin 1M HCl olduğu tespit edilmiştir. Buna dayanılarak bütün çalışmalarda HCl ile aktive edilmiş klinoptilolit minerali kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılmak üzere optimum adsorplanan madde tayini yapılmış ve bu çalışmada en yüksek kurşun giderimi 1,6 mg/l konsantrasyonda %66 olarak elde edilmiştir.

Aktive edilmiş klinoptilolit mineraliyle farklı adsorban miktarlarında yapılan kurşun giderme deneylerinde en uygun verim 2,0 gr klinoptilolit/100 ml numune ile elde edilmiştir ve %67 olarak ölçülmüştür.

Aktive edilmiş klinoptilolit mineraliyle yapılan değişik pH değerlerindeki deneylerde en yüksek kurşun giderim %86 ile pH 5’de elde edilmiştir.

Aktive edilmiş klinoptilolit ile farklı sıcaklıklarda yapılan kurşun giderme deneylerinde en yüksek verim 30 °C’de %88 olarak ölçülmüştür.

Aktive edilmiş klinoptilolit ile kesikli reaktörde, farklı temas sürelerinde yapılan kurşun giderme deneylerinde en yüksek verim %94,5 ile 15dk’da gözlenmiştir.

Kesikli sistemde yukardaki sonuçlara dayanılarak yapılan hesaplamalardan kullanılan klinoptilolit mineralinin kurşun tutma kapasitesi 0,076 mg/g olarak bulunmuştur.

Deneylerden elde edilen sonuçlara göre yapılan hesaplamalarda reaksiyonun ikinci dereceden olduğu belirlenmiştir. Buna sonuçlara göre izoterm eğrileri çizilmiş ve adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir.

Sürekli akış koşullarında yapılan kolon çalışmasıyla ilgili iki deney yaptık. Birinci deneyimizde 11 dk, 13,5 dk, 17 dk, 20,5 dk, 23 dk’larda en yüksek kurşun giderme verimi %100’e çıkmıştır. Bu noktadan sonra verim yavaş yavaş azalmaya başlamış ve 49,5 dk’dan sonra %77 olan en düşük kurşun giderme verimine ulaşmıştır. Kolonda yapılan ikinci deneyimizde 34 dk sonunda %78 maksimum kurşun giderme verimine ulaşılmıştır. Zamanla azalarak verim 47 dk’dan sonra % 42’ye düşmüştür.

Sürekli akış koşullarında yapılan kolon çalışmalarında yine bu sonuçlara dayanılarak yapılan hesaplamalardan kullanılan klinoptilolit mineralinin kurşun tutma kapasitesi birincisinde 0,066 mg/g, ikincisinde 0,114 mg/g olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre sürekli akışın sağlandığı koşullarda elde edilen klinoptilolit mineralinin kurşun tutma kapasitesi kesikli akış koşullarından 0,038 mg/g klinoptilolit daha fazladır.

Bütün bu deneysel sonuçların yanında daha önceden yapılmış diğer ağır metal giderimi için elde edilen sonuçlarla birlikte, ülkemizde bulunan klinoptilolitlerin

endüstriyel atık su arıtımında özellikle metal gideriminde bir potansiyel olabileceği anlaşılmaktadır.

Diğer iyon değiştiricilerle kıyaslandığında, ülkemizde özellikle Ege Bölgesi'nde bulunan klinoptilolit oldukça ekonomik bir malzeme olduğu görülmektedir.

Zeolit ülkemizde bol bulunmasına rağmen henüz pek fazla değerlendirilmemektedir. Klinoptilolit zenginleştirilmesi ve aktive edilmesi durumunda atık su arıtımında ekonomik olarak uygulama alanı bulabilecektir.

Diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda giderme verimini kullanılan klinoptilolit türüne bağlı olduğu belirlenmiştir. Endüstri atık sularından ağır metal giderim çalışmalarında daha ekonomik çözümlere ulaşmak için klinoptilolit diğer ağır metal iyonları ile birlikte arıtma verimleri değerlendirilmeli ve buna göre yapılacak çalışmalar yönlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

- Akyüz, T., Ergun, o. N., Akyüz, S. 1991. Çankırı-Çorum havzası, Uludağ yöresi tersiyer zeolitlerinin sezyum ve stransiyum iyonlarını soğurması. V. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 227-231
- Anonim. 1991. Resmi Gazete, Su Kirliliği Yönetmenliği, Numune Alma ve Analiz Metotları Tekniği, 7.1.1991 tarihli, Sayı: 20748, 2-39 s.
- Argun, M. E. 2003. Doğal Maddeler Kullanılarak Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Uygun Adsorbanın Seçimi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Bürküt. Y., Esenli, V., Çelenli, A. 1997. Bigadiç zeolitik tüflerinin bazı katyonik iyon değiştirme yetenekleri. Su ve Çevre Sempozyumu 97, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, Yayın no.46, İstanbul, s.199-204
- Çelik, N. 2005. Doğal Zeolitlerin Bakır Gideriminde Kullanılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Çetinel, G. 1993. Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit. MTA Fizibilite Etüd Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, Ankara, s. 1-31.
- Demirel, H., Akasani, B., Öztürk, H. 1989. Zeolitin çimento üretiminde kullanım olanakları. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 11. Kongresi, Ankara, s. 321-332.
- Derrell, R.V. 1991. Trace Elements in Human Nutrition, Micronutrients in Agriculture, SSSA Book Series: 4 USA.
- Desborough, G. A. 1995. Acetic Acid Leachability of Lead from Clinoptilolite-Rich Rocks that Extracted Heavy Metals from Poluted Drainage Water in Colorado., U.S. Geological Survey (Preliminary Report). Open-File Report p.95-49.
- Erdoğan İ. 1989. Atıksu arıtma sistemleri. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi, Ed. G. Kocasoy, İstanbul, 47
- Flanigen, E.M. 1980. Molecular Sieve Zeolite Technology (The First Twenty-Five Years) Proc. 5th Int. Conf. Zeolites, Naples(Eds: Ress, L.V.C. and Sing, K.S.W.), Heyden, London, 760-780.
- Flanigen, M. 1984. Adsorption Properties of Molecular Sieves Zeolites, Zeo-Agriculture; Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture(Eds: Pond, W.G. and Mumpton, F.A.), Wesview, Colorado.

- Fytianos, K., Katsianis, G., Triantafyllou, P., Zachariadis, G. 2001. Accumulation of heavy metals in vegetables grown in an industrial area in relation to soil. *Bulletion of Environmental Contamination and Toxicology* 67:423-430.
- Gaballah, I, Kilbertus, G. 1997. Recovery of Heavy Metal Ions Through Decontamination of Synthetic Solutions and Industrial Effluents Using Modified Barks, *Journal of Geochemical Exploration*, p. 241-286.
- Göktekin, A. 1990. Bigadiç tülü ovası zeolitlerinin teknolojik özelliklerinin araştırılması projesi kesin raporu. İ.T.Ü. Yer Bilimleri ve Yer altı Kaynakları Uygulama-Araştırma Merkezi, İstanbul.
- Hanson, A. 1995. Natural zeolites. *Industrial Minerals*, December, pp. 40-55.
- Kalender, A. 1993. Deri Sanayi Sıvı Atıklarının Aktif Çamur Metodu ile Tasfiyesinin Kinetiği üzerine bir araştırma, İTÜ, İnşaat Fakültesi, Doktora Tezi, İstanbul.
- Karakaya, N. 1994. Doğal Zeolitler, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Seminar Çalışması, Konya.
- Kayabalı, İ. 1995. Teknolojik araştırma projeleri. MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, MTA Genel Müdürlüğü, Ocak-Nisan, s. 38-39.
- Kırkoğlu, S. 1990. Endüstriyel Hammaddeler, İTÜ Yayınları, Sayı 1418, s. 241-243.
- Konishi, Y., Asal, S., Midoh, Y., Oku, M. 1993. Recovery of zinc, cadmium and lanthanum by biopolymer gel particles of alginic acid. *Separation Science and Technology*. 28:1691-1702
- Köktürk, U. 1995. Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, s.293-301.
- Kurama, H., Kaya, M. 1995. Doğal klinoptilolitin iyon değişim özellikleri, Pb^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Hg^{++}/Na^{+} dengesi. *Endüstriyel hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, s.313-321.
- Leppert, D. 1990. Heavy Metal Sorption with Clinoptilolite Zeolite: Alternatives for Treating Contaminated Soil and Water. *Mining Eng.* 42(6), p. 604-608.
- Luo, Y., Rimmer, D. 1995. Zinc-copper interaction affecting plant growth on metal contaminated soil. *Environ Pollut.* 88:79-83.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, 1996. Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Raporu. TC Başbakanlık Planlama Teşkilatı, DPT No.2421 ÖİK 48 Cilt-10 Ankara.

- Mench, M., Vangransveld, j., Divier, V., Clijster, D.1994. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in alimed-silty soil. *Eviron Pollut.* 86: 279-286.
- Metexas, M., Kasselouri-Rigopoulo, V., Galiatsatou, P., Konstantopoulou, C., Oikonomou, D. 2002.Thorium removal by different adsorbents. *Journals of Hazardous Materials*, p. 71-82.
- Quki, S. K., Kavannagh, M. 1999. Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites, *Water Science & Technology*, 39,10-11, 115-122.
- Özer, D., Özer, A., Aksu, Z., Kutsal, T., Çağlar, A. 1995. Kademeli kesikli Proseslerde Bakır (II) iyonlarının C. Cristapa'ya adsorpsiyonu. *Tr. J. Of Engineering and Environmental Sciences. TÜBİTAK* 19: 407-412.
- Patterson, J.W. 1977. *Wastewater Trearment*, Science Publishen Inc. New York, USA:
- Reed, B. E., Matsumato, M. R. 1993. Modelling of Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freunclich İsotherm Expresssons. *Seperation Science and Technology*. 2179-2195.
- Sabah, Y. 1997. Doğal Zeolitlerin Su Yumuşatımında Kullanılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Sağ, Y., Nourbakhsh, M.,Aksu, Z., Kutsal, T. 1995. Dolgulu kolon reaktörde Ca-Aljinat ve tutuklanmış mikroorganizma sistemleriyle karşılaştırılmalı ağır metal adsorpsiyonu. *Tr. J. Of Engineering and Enviromental Sciences. TÜBİTAK* 19: 145-157.
- Samsunlu, A.1999. Çevre Mühendisliği Kimyası,Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, Dördüncü Baskı,s. 371-380, İstanbul.
- Sarız, K., Nuhoglu, İ. 1992. Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği. Anadolu Üniversitesi Yayın No. 636, Eskişehir.
- Şengül, F., Küçükgül, E. Y., 1997. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, 4. Baskı, İzmir,s.9-4,9-6.
- Tongarlak, Ş. 2002. Ağır Metaller ve Toprak Kirliliği.(Yüksek Lisans Semineri), S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak ABD. Konya.
- Topbaş, M.T., Brohi, A.R., Karaman, M.R. 1998. Çevre Kirliliği, T.C. Çevre Bakanlığı, Ankara.
- Ural, E., Demirel, Z., Torunoğlu, E.,1999. Türk Çevre Mevzuatı, Türk Çevre Vakfı Yayını, TÇV Yayın No:134, ISBN: 975-7250-48-1, Cilt1, Ankara, s.803-831.

Ülkü, S.,1984. Application of Natural Zeolites in Water Treatment, Çevre Dergisi.

Voutsas, D., Grimanis, A., Samara, C. 1997. Trace elements in vegetables grown in an industrial area in relation to soil and air particulate matter. Environ Pollut 94:325-335

Welsh Water, Fates, Public Information, Brecon.

Yörükoğulları, E. and Orhun, Ö.1990. A.Ü. Fen-Ed.Fak.Dergisi, 2, 2, 131-137.

Yurdakoç, M. K., Güzel, F., Tez, Z. 1989. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) ve Belirleme Yöntemleri. IV. Ulusal Kil Sempozyumu, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, s.183-187.

Yücel, H., Çulfaz, A. 1984. Doğal ve yapay zeolitlerin kullanım alanları. ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, Cilt 3, Sayı 10, Ankara, s. 1-20.

EK

EK.1. Kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri (Ural ve ark. 1999)

SU KALİTE PARAMETRELERİ	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
İnorganik kirlenme parametreleri^d				
1. Civa ($\mu\text{g Hg/l}$)	0,1	0,5	2	> 2
2. Kadmiyum ($\mu\text{g Cd/l}$)	3	5	10	> 10
3. Kurşun ($\mu\text{g Pb/l}$)	10	20	50	> 50
4. Arsenik ($\mu\text{g As/l}$)	20	50	100	> 100
5. Bakır ($\mu\text{g Cu/l}$)	20	50	200	> 200
6. Krom (toplam) ($\mu\text{g Cr/l}$)	20	50	200	> 200
7. Krom ($\mu\text{g Cr}^{+6}/\text{l}$)	Ölçülmeyecek kadar az	20	50	> 50
8. Kobalt ($\mu\text{g Co/l}$)	10	20	200	> 200
9. Nikel ($\mu\text{g Ni/l}$)	20	50	200	> 200
10. Çinko ($\mu\text{g Zn/l}$)	200	500	2000	> 2000
11. Siyanür (toplam) ($\mu\text{g CN/l}$)	10	50	100	> 100
12. Florür ($\mu\text{g F}^{-}/\text{l}$)	1000	1500	2000	> 2000
13. Serbest klor ($\mu\text{g Cl}_2/\text{l}$)	10	10	50	> 50
14. Sülfür ($\mu\text{g S}^{-}/\text{l}$)	2	2	10	> 10
15. Demir ($\mu\text{g Fe/l}$)	300	1000	5000	> 5000
16. Mangan ($\mu\text{g Mn/l}$)	100	500	3000	> 3000
17. Bor ($\mu\text{g B/l}$)	1000 ^e	1000 ^e	1000 ^e	> 1000
18. Selenyum ($\mu\text{g Se/l}$)	10	10	20	> 20
19. Baryum ($\mu\text{g Ba/l}$)	1000	2000	2000	> 2000
20. Alüminyum (mg Al/l)	0,3	0,3	1	> 1
21. Radyoaktivite (pCi/l)				
alfa-aktivitesi	1	10	10	> 10
beta-aktivitesi	10	100	100	> 100

(d)- Bu gruptaki kriterler parametreleri oluşturan kimyasal türlerin toplam konsantrasyonlarını vermektedir.

(e)- Bora karşı hassas bitkilerin sulanmasında kriteri 300 $\mu\text{g/l}$ 'ye kadar düşürmek gerekebilir.

EK.2. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları
(Ural ve ark. 1999)

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon Sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu alt yapı tesislerinde
Sıcaklık(°C)	40	40
pH	6.5-10.0	6.0-10.0
Askıda katı madde (mg/l)	500	350
Yağ ve gres (mg/l)	250	50
Katran ve petrol kökenli yağlar (mg/l)	50	10
Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/l)	4000	600
Sülfalt (SO_4^{-2}) (mg/l)	1000	1000
Toplam Sülfür (S) (mg/l)	2	2
Fenol (mg/l)	20	10
Serbest klor (mg/l)	5	5
Toplam Azot (N) (mg/l)	-(a)	40
Toplam Fosfor (P) (mg/l)	-(a)	10
Arsenik (As) (mg/l)	3	10
Toplam Siyanür (CN) ⁻ (mg/l)	10	10
Toplam Kurşun (Pb) (mg/l)	3	3
Toplam Kadmiyum (Cd) (mg/l)	2	2
Toplam Krom (Cr) (mg/l)	5	5
Toplam Civa (Hg) (mg/l)	0.2	0.2
Toplam Bakır (Cu) (mg/l)	2	2
Toplam Nikel (Ni) (mg/l)	5	5
Toplam Çinko (Zn) (mg/l)	10	10
Toplam Kalay (Sn) (mg/l)	5	5
Toplam Gümüş (Ag) (mg/l)	5	5
Cl ⁻ (Klorür) (mg/l)	10000	-
Yüzey Aktif Maddeler	Biyolojik olarak parçalanması Türk Standartları Enstitüsü standartlarına uygun olmayan maddelerin boşaltımı prensip olarak yasaktır.	

(a)-Bu parametrelere atıksu değerlendirmesinde bakılmayacaktır.