

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



DOĞAL ZEOLİTLERDEN AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Mamadou Fadilou BAH

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Gediz UĞUZ

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından PYO.MUH.1904.22.010 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Mamadou Fadilou BAH tarafından, **Dr. Öğr. Üyesi Gediz UĞUZ** danışmanlığında hazırlanan “**DOĞAL ZEOLİTLERDEN AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİ**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 15.3.2023 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Doç. Dr. Berker FIÇICILAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Gediz UĞUZ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi. Erdal KARADURMUŞ Hitit Üniversitesi Kimya mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

15 /03 / 2023

Mamadou Fadilou BAH

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : DOĞAL ZEOLİTLERDEN AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 04.01.2023 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 4

Tek kaynak oranı : % 1

15 /03 / 2023

Dr. Öğr. Üyesi Gediz UĞUZ

ÖZET

DOĞAL ZEOLİTLERDEN AĞIR METALLERİN GİDERİLMESİ

Mamadou Fadilou BQH
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans, Şubat/2023
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Gediz UĞUZ

Bu tez çalışmasının amacı, doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit ağır metaller olmadan gıda takviye maddesi veya ilaç hammaddesi olarak kullanılmasının araştırılmasıdır. Bir malzemenin gıda takviyesi amacıyla kullanılabilmesi için, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığından, Türk Gıda Kodeksi takviye edici gıdalar tebliğine göre belirlenen sınır değerlere uyması ve özellikle kurşun (Pb), cıva (Hg) ve kadmiyum (Cd) ağır metal değerlerinin istenilen sınır değerlerde olması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında elektrokinetik yöntemle zeolitlerden ağır metallerin giderilmesi araştırılmıştır. Literatür bölümünde zeolitlerin kullanım alanları, çevreye ve canlılar dünyasına olan etkileri tartışılmıştır. Çalışmada doğal zeolit türü olan klinoptilolit tercih edilmiş olması ve klinoptilolit yurt içinden (Manisa, Gördes) tedarik edilmesi çalışmada yerli ve milli ürünlerin kullanımını teşvik etmektedir. Ayrıca çalışmada kullanılan elektrolit çözeltilerinin doğal materyallerden seçilmesi (saf su, limon tuzu ve sofr tuzu) çalışmanın çevreci yönünü vurgulamaktadır. Bu amaçla elektrokinetik bir hücre sistemi tasarımı yapılarak zeolitlerden kurşun ağır metalinin giderilmesi hedeflenmiştir. Elektrokinetik hücre sistemi 3 bölmeli olup, grafit elektrotlar ve güç kaynağından oluşmaktadır.

Bu doğrultuda tasarlanan elektrokinetik hücre sistem imal edilerek, sisteme etkileyen, gerilim (10V, 20V ve 30V), elektrolit çözelti türü (saf su, limon tuzu çözeltisi ve sofr tuzu çözeltisi) ve konsantrasyon (% 2.5 ve % 5) gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenerek kurşun (Pb) ağır metalinin giderim verimleri hesaplanmıştır. Ağır metali giderilmiş zeolit çevre kirleticilerini önlemede (gaz adsorpsiyonu, su arıtımı vb), tıp alanında (ilaç salımı vb. uygulamalar), insan ve hayvan gıda sektöründe (yem ve takviye edici madde) ve bir çok endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğinin önü açılmıştır. Giderim verimleri Bruker S1 Titan 800 X-ışını Rotgen floresansı (XRF) ile elementel analiz yapılarak belirlenmiştir. Sonuçlar giderim yapılmamış doğal zeolitler ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Ağır metaller, doğal zeolit, elektrokinetik hücre, kurşun, klinoptilolit, Bruker S1 Titan 800 X-ışını Rotgen floresansı (XRF).

ABSTRACT

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM NATURAL ZEOLITES

Mamadou Fadilou BAH
Ondokuz Mayıs University
Institute Of Graduate Studies
Department Of Chemical Engineering
Master, February/2023
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Gediz UĞUZ

The aim of this thesis is to investigate the use of clinoptiloid, a natural zeolite type, without heavy metals as a food supplement or pharmaceutical raw materials. In order for a material to be used as a food supplement, it must comply with the limit values determined by the Ministry of Food, Agriculture and Livestock, according to the Turkish Food Codex communication on supplements, and especially the heavy metal values of lead (Pb), mercury (Hg) and cadmium (Cd) must be within the desired limit values required.

In this thesis, the removal of heavy metals from zeolites by electrokinetic method was investigated. In the literature section, the usage areas of zeolites and their effects on the environment and the living world were discussed. The fact that clinoptilolite, which is a natural zeolite type, was preferred in the study and the supply of clinoptilolite was got from Manisa Gordes, Turkey, it encourages the use of domestic and national products in the study. In addition, choosing the electrolyte solutions used in the study from natural materials (pure water, lemon salt and common salt) emphasizes the environmental aspect of the study. For this purpose, an electrokinetic cell system was designed and it was aimed to remove lead heavy metal from zeolites.

The electrokinetic cell system has 3 compartments and consists of graphite electrodes and power supply. By producing the electrokinetic cell system designed in this direction, the effects of various parameters affecting the system such as voltage (10V, 20V and 30V), electrolyte solution type (pure water, lemon salt solution and common salt solution) and concentration (2.5% and 5%) were examined. The removal efficiencies of lead (Pb) heavy metal were calculated. The use of heavy metal-removed zeolite in preventing environmental pollutants (gas adsorption, water treatment, etc.), in medicine (applications such as drug release, etc.), in human and animal food industry (feed and supplement) and in many industrial applications has been paved the way.

Removal efficiencies were determined by performing elemental analysis with Bruker S1 Titan 800 X-ray fluorescence (XRF). Results were compared with natural zeolites without removal.

Keywords: Heavy metals, natural zeolite, electrokinetic cell, lead, clinoptilolite, x-ray fluorescence (XRF).

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu bölümü, ustalık yolculuğumu tamamlamamda bana yardımcı olan tüm insanlara şükranlarımı sunmaya ithaf ediyorum.

Öncelikle, çalışmalarımı bu seviyeye devam ettirebilmem için bana sağlık, güç ve cesaret verdiği için Rahman ve Rahim olan Allah'a şükrediyorum.

Yüksek lisansımı kendi kanatları altında yapma fırsatı verdiği için danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Gediz Uğuz'a da teşekkür ederim. Tavsiyeniz ve zaman ayırdığınız için, hata yapmama ve onlardan bir şeyler öğrenmeme izin verdiğiniz için teşekkür ederim, bu da beni bir bilim insanı yapmama yardımcı oldu. Ayrıca, Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İnanç'a da teşekkür ederim.

OMÜ'de geçirdiğim bu üç yıl boyunca tanıştığım tüm insanlara teşekkür etmek istiyorum. Dostlarıma özel teşekkürler: Abdurazak ve Muhammad Abubakari. Beni güldürdüğünüz ve asla unutmayacağım pek çok anı için teşekkür ederim dostlarım. Arkadaşım Muntadher'e laboratuvarında yaptığım mizahi şakaları kabul ettiği için özellikle teşekkür ederim.

Ayrıca, yıllarca süren çalışma boyunca sağladığı motivasyon ve destek için anneme ve anaa anneme teşekkür ederim. Seni seviyorum anne ve bana inandığın ve özellikle bana iyi bir insan olmayı öğrettiğin için teşekkür ederim. Benim için yaptığın her şey, bugün olduğum kişi olmama katkıda bulundu ve bunun için sonsuza dek minnettar olacağım. Son olarak, zor zamanlarımda bana destek olan kız kardeşim Fatoumata Binta'ya teşekkür ederim.

Bu çalışma üniversite-sanayi iş birliği kapsamında Esen Tarım Gübre Tohumculuk İth. Ve Matbaa Malze. Yem. Madencilik San. Tic. A. Ş firması ile birlikte yürütülmüştür. Aynı zamanda tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Proje Yönetim Ofisi Başkanlığı tarafından PYO.MUH.1904.22.010 proje numarası ile ‘Zeolitlerden ağır metallerin giderilmesi’ başlıklı proje ile desteklenmiştir.

Mamadou Fadilou BAH

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı.....	4
1.2. Çalışmanın Ana Hatları.....	5
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1. Zeolitler Hakkında Genel Bilgi.....	6
2.1.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	8
2.1.2. Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.1.3. Zeolitlerin Yapısı	9
2.1.4. Zeolitlerin İyon Değişim Kapasitesi	10
2.1.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	10
2.1.6. Doğal Zeolitlerin Dünyadaki ve Türkiye’deki Durumu.....	12
2.2. Klinoptilolit.....	13
2.2.1. Klinoptilolit Genel Bilgi	13
2.2.2. Klinoptilolit Özellikleri.....	14
2.2.3. Klinoptilolit Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	14
2.2.4. Klinoptilolit Kullanılan Alanları	15
2.3. Ağır Metaller.....	15
2.4. Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri	17
2.4.1. Adsorpsiyon	17
2.4.2. Fitoremediasyon.....	18
2.4.3. İzolasyon ve İmmobilizasyon	18
2.4.4. Mekanik Ayırma	18
2.4.5. Piro Metalürjik	18
2.4.6. Liç	18
2.4.7. Elektrokinetik Arıtma Yöntemi	19
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE YÖNTEM.....	25
4.1. Reaktifler ve Deneysel Reaktörün Tasarımı	25
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	27
5.1. %2.5 çözelti derişiminin Pb miktarına ve %Pb giderim verimine etkisi	27
5.2. %5 çözelti konsantrasyonunun Pb miktarına ve %Pb giderim verimine etkisi.....	30
5.3. %10 çözelti derişiminin Pb miktarına ve %Pb giderim verimine etkisi	33
5.4. %10 çözelti Konsantrasyonu için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 30V gerilimdeki kalan Pb miktarına ve %Pb giderim verimine etkisi.....	36
5.5. %5 ve %2.5 çözelti derişiminin 7 gün çalışma süresinde ve farklı konsantrasyonlarda anoda ve katoda pH değışikliliğı	40
6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	44
KAYNAKLAR	46
ÖZ GEÇMİŞ	49

SİMGELER VE KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AlO ₄	: Alümina
As	: Arsenik
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
EK	: Elektrokinetik
Fe	: Demir
Hg	: Civa
İYB	: İkincil Yapı Birimine
KDK	: Katyon Değişim Kapasitesi
Ni	: Nikel
Pb	: Kurşun
PHE	: Fenantren
Se	: Selenyum
SiO ₄	: Silika
Zn	: Çinko
EDTA	: Etilendiamin tetraasetik asit
Z0	: Taze Zeolit klinoptilolit
ZSS	: Zeolit Şaf Su
ZTS	: Zeolit Tuzlu Su
ZLTS	: Zeolit Limon Tuzlu Su

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Zeolit türlerinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.2. Zeolit klinoptilolit içerik gösterimi	13
Şekil 2.3. Zeolit klinoptilolit şematik gösterimi	15
Şekil 4.1. Elektrokinetik Hücrenin şematik gösterimi	25
Şekil 5.1. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	28
Şekil 5.2. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	29
Şekil 5.3. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	30
Şekil 5.4. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	31
Şekil 5.5. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	32
Şekil 5.6. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	33
Şekil 5.7. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	34
Şekil 5.8. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	35
Şekil 5.9. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	36
Şekil 5.10. %10 çözelti konsantrasyonu için 4 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı	37
Şekil 5.11. %10 çözelti konsantrasyonu (ZSS) için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı Süre (gün).....	38
Şekil 5.12. %10 çözelti konsantrasyonu (ZTS) için 4 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı Süre (gün).....	39
Şekil 5.13. %10 çözelti konsantrasyonu (ZLTS) için 4 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı Süre (gün).....	39
Şekil 5.14. %5 çözelti konsantrasyonu (ZSS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değışikliğı.	40
Şekil 5.15. %5 çözelti konsantrasyonu (ZTS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değışikliğı.	41
Şekil 5.16. %5 çözelti konsantrasyonu (ZLTS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değışikliğı.	41
Şekil 5.17. %2.5 çözelti konsantrasyonu (ZTS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değışikliğı.	42
Şekil 5.18. %2.5 çözelti konsantrasyonu (ZLTS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değışikliğı.	43
Şekil 5.19. 4, 7 ve 10 gün süresinde alınmış numuneler.....	43

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Zeolit grup adlarına göre sınıflandırılması	8
Tablo 2.2. İkincil yapı birimleri göre zeolitlerin sınıflandırılması.....	8
Tablo 2.3. Zeolit sınıflama şeması.....	9
Tablo 2.4. Dünya zeolit oluşumları (Köktürk, 1995).....	12
Tablo 2.5. Türkiye'de Bulunan Zeolit Yatakları ve Türleri (Soylu & Gökkuş, 2017).....	13
Tablo 2.6. Doğal klinoptilolitin özellikleri	14
Tablo 2.7. Doğal klinoptilolitin kimyasal bileşim	14
Tablo 2.8. Bazı ağır metallerin insan vücudu üzerindeki etkileri (Filiz, 2007)	17
Tablo 4.1. Kullanılmış çözelti türleri ve miktarı.....	26
Tablo 4.2. Çalışmada kullanılan Cihazlar ve Kullanım amacı.....	26
Tablo 5.1. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim Verimi.	27
Tablo 5.2. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim Verimi	28
Tablo 5.3. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve % Pb giderim Verimi	29
Tablo 5.4. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim Verimi	30
Tablo 5.5. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim Verimi	31
Tablo 5.6. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim Verimi	32
Tablo 5.7. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve % Pb giderim Verimi	33
Tablo 5.8. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim verimi	34
Tablo 5.9. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve % Pb giderim verimi	35
Tablo 5.10. %10 çözelti konsantrasyonu için 4 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan (Pb µg/kg) miktarı ve %Pb giderim verimi	36
Tablo 5.11. %10 ZSS çözelti konsantrasyonu için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan (Pb µg/kg) miktarı ve %Pb giderim verimi	37
Tablo 5.12. %10 ZTS çözelti konsantrasyonu için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan (Pb µg/kg) miktarı ve %Pb giderim verimi	38
Tablo 5.13. %10 ZLTS çözelti konsantrasyonu için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan (Pb µg/kg) miktarın ve % Pb giderim miktarı	39
Tablo 5.14. %5 ZSS, ZLTS ve ZTS çözelti konsantrasyonu için 7 gün çalışma süresinde ve farklı konsantrasyonlarda anoda ve katoda pH değışikliliği.	40
Tablo 5.15. 2.5% çözelti 7 gün çalışma süresinde, farklı konsantrasyonlarda anoda ve katoda pH değışikliliği	42

1. GİRİŞ

Zeolit kelimesi ilk kez İsveçli bir mineralog olan Cronstedt tarafından 1756'da boraks incisi testi uygulanmış silikat minerallerinin davranışlarını ifade etmek amacıyla kullanılmıştır. Yunancada zeolithos; zeo (kaynama) ve lithos (taş) kelimelerinin birleşiminden türetilmiş olup kaynayan taş anlamına gelmektedir (Kampus, 2012). Zeolitler, birbirine bağlı alümina (AlO_4) ve silikadan (SiO_4) oluşan hidratlı alüminosilikat mineralleridir. Doğal ve yapay olmak üzere iki çeşit zeolit türü bulunmaktadır.

Doğal zeolitler doğada doğal halde bulunmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan jeolojik araştırmalar hem volkanik hem de tortul kayalardan oluşan yaklaşık 40 doğal zeolit türünün bulunduğunu göstermiştir (Baydemir, 2022). Doğal zeolitler, gazların ve sıvıların iyon değiştirmelerini ve reaksiyonlarını katalizleme gibi genel kullanım alanlarına sahiptir (Adsorps, 1998). Doğada yaygın olarak bulunan zeolit mineralleri, analsim, natrolit, klinoptilolit, mordenit, heulandit, filipsit ve stilbittir.

Yapay zeolitler gözenekli yapıya sahiptir. Çin kili, feldspat ve soda külünün birlikte ısıtılmasıyla hazırlanmaktadır. Bu zeolitler, doğal zeolitlere göre birim ağırlık başına yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Yaklaşık 150 adet yapay zeolit belirli amaçlar için üretilmiştir. Dünya'da zeolit üretiminin yaklaşık %60'ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, Amerika Birleşik Devletleri, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır.

Türkiye'de zeolitlenmeye ana malzeme olabilecek kaya grupları özellikle Batı Anadolu bölgesinde bulunmaktadır (Bilgin & Kantarci, 2018). Balıkesir-Bigadiç, Manisa-Gördes, Kütahya-Şaphane, İzmir-Urla, Bolu ve Kapadokya zeolit yatakları bakımından zengin bölgelerdir (Çetinel, 1993). Bu yataklarda çoğunlukla klinoptilolit, şabazit, mordenit, erionit ve analsin minerallerinden oluşan zeolit yatakları bulunmaktadır (Soylu & Gökkuş, 2017). Klinoptilolit dünyada yaygın olarak kullanılan zeolit minerali olup, ülkemizde klinoptilolit madenciliği Gördes (Manisa) ve Bigadiç (Balıkesir) bölgelerinde yapılmaktadır.

Klinoptilolit kekleşmeyi önleyici etkiye sahip olup, etken maddenin etkinliğini artırması, gıda proteinlerinin verimli bir şekilde kullanılmasının sağlanması, nemi, istenmeyen maddeleri ve kokuları da emme gibi özelliklere sahiptir.

Klinoptilolit yüksek sıcaklıklara (700°C' ye kadar) ve korozyona karşı dayanıklı olması nihai ürünlerin mukavemet, sertlik, aşınma direnci ve genleşme gibi fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmektedir (Esenzeolit gordes, n.d.). Zeolitler bünyelerinde, kadmiyum (Cd), bakır (Cu), kurşun (Pb), çinko (Zn), krom (Cr), cıva (Hg), selenyum (Se) ve arsenik (As) gibi ağır metal türlerini içerebilmektedir. Zeolitlerin güçlü adsorbe etme ve iyon değiştirme özelliklerinin yanında başka faydaları da bulunmaktadır.

Katyon değişim kapasitesi zeolitlerin katalitik özelliklerinin bir göstergesi olup tıp, endüstri, tarım ve su arıtma gibi bir çok alanda kullanımını mümkün kılmıştır. Zeolitlerin, ultra viole (UV) ışınlarına ve mikroplara karşı koruma için kullanılabilecek toksik olmayan mükemmel bir koruyucu madde olduğu belirlenmiştir.

Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi tarafından zeolitlerin güvenli olarak kabul edilmesi gıda sektöründe kullanılmasına temel oluşturmuştur (Özkoç, 2011). Ayrıca Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi tarafından da “gıda ve yem için güvenli maddeler” olarak sınıflandırılmıştır (EFSA, 2016). Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı zeolitleri “toksik olmayan malzemeler” olarak tanımlamıştır (Cortés, 2009). Ancak zeolitlerin, gıda teknolojisi ile ilgili çeşitli alanlarda kullanılabilmesi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Zeolitlerin gıda ve ilaç sektöründe kullanılmadan önce içerdikleri ağır metallerin giderilmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, ekstraksiyon ve ters ozmoz gibi yöntemler zeolitlerden ağır metalleri gidermek amacı ile yaygın olarak kullanılan için yöntemlerdir. Ancak düşük metal konsantrasyonlarının gideriminde dahi yüksek enerji gerektirmesi bu yöntemler üzerinde olumsuzluk oluşturmuştur.

Literatürde, kirlenmiş topraktan ağır metallerin gideriminde, etilendiamin tetraasetik asit (EDTA), hümik asit, nitrik asit, sitrik asit gibi maddelerle elektrokinetik (EK) yöntemi biyoremediasyon ile birlikte gerçekleştirilmiştir (Ghobadi et al., 2021).

Elektrokinetik yönteminin esası, toprağa yerleştirilen elektrotlara doğru akım verilerek kirlenmiş toprağın elektrotlara doğru hareketi ile metallerin uzaklaştırılmasına dayanmaktadır.

Laboratuvar ölçekli çalışmalar EK işleminde kullanılan güçlü asitlerin toprağın elektriksel iletkenliği ve pH gibi özelliklerini olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir (Acar, Y. and J. Hamed (1995). "Acar YB, Galé RJ, Alshawabkeh A. N, Marks RE, Puppala S., Bricka M, 1995). Güç kaynağı tarafından sağlanan elektrik potansiyeli elektro göçe neden olarak ağır metal iyonlarının hareketini etkilemektedir (Acar, 1993).

Bu çalışmanın amacı özel olarak tasarlanan elektrokinetik hücre ile doğal zeolitlerden elektrokinetik yöntemi ile kurşun (Pb) giderim veriminin araştırılması, ayrıca gerilim (voltaj), süre (4, 7 ve 10 gün), çözelti derişimi (distile su, tuzlu su ve limon tuzlu su) ve diğer parametrelerin giderim verimine etkisinin incelenerek raporlanması ve bulunan kurşun değerlerinin mevcut mevzuat ve yönetmeliklerde bulunan sınır değerlere uyularak gıda takviye maddesi veya ilaç hammaddesi olarak kullanılmasının araştırılmasıdır.

1.1. Tezin Amacı

Zeolitler kristal yapıları ve kimyasal özellikleri nedeni ile günümüz endüstrisinin önemli hammaddeleri arasındadır. Klinoptilolitin dikkat çekici özellikleri, güçlü adsorpsiyon, yüksek iyon değişimi ve mükemmel moleküler elemedir. Bu özellikler tarım, çevre koruma, eczacılık, petrol teknolojisi ve inşaat dahil olmak üzere birçok alanda yaygın olarak uygulanmaktadır.

Türkiye’de yüksek oranda rezerve sahip olan doğal zeolit türü klinoptilolitin gıda ve ilaç sektörüne kazandırılmasıdır. Gıda takviyesinde malzemelerinde belirlenen istenen mevzuat ve yönetmeliklere göre sınır değerlerin özellikle kurşun cıva kadmiyum istenilen sınır değerlerde olması gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı, doğal zeolitlerden elektrokinetik yöntem ile ağır metallerin özellikle kurşun (Pb) giderim veriminin araştırmak için elektrokinetik hücrenin tasarlanması ve bu tasarlanan hücrede deneylerin gerçekleştirilmesidir. Ayrıca gerilim (voltaj), süre (4, 7 ve 10 gün), çözelti derişimi (distile su, tuzlu su ve limon tuzlu su) ve türü çeşitli parametrelerinin giderim verimine etkisinin incelenerek dinamik bir sistemdeki ağır metal giderim verimlerinin belirlenmesi ve raporlanmasıdır.

1.2. Çalışmanın Ana Hatları

Doğal zeolitlerden ağır metallerin giderilmesi başlıklı tez, elektrokinetik yöntemle doğal zeolit "klinoptilolit"ten kurşunun uzaklaştırılmasını göstermektedir. Bu araştırma çalışmasının önemi ve arka planını oluşturan literatür taraması 1.1 bölümde detaylandırılmıştır. İkinci bölümde ağır metaller, zeolit ve sınıflandırılması hakkında genel bilgi bahsedilmiştir. Daha sonra dünyada ve Türkiye'de zeolit oluşumu hakkında bilgiler verildi. Üçüncü bölümde elektrokinetik yöntemin tanıtımından da bahsetmiştir. Dördüncü bölümde deneysel prosedür hakkındadır. Laboratuvarda yapılanlar adım adım anlatılmıştır. Farklı türde reaktiflerin hazırlanmasıyla başlamaktadır.

Deneysel işlemin ardından laboratuvarda elde edilen tüm sonuçların gösterildiği bir bölüm bulunmaktadır. Gerçekleştirilen tüm ilgili deneylerin sonuçları sunulmuştur. Bundan sonra, geçerliliklerini ve projeyi anlamaya yardımcı olan temel faktörleri gösteren sonuçların bir tartışması yapılmıştır. Ayrıca, doğal zeolitlerden Pb'yi uzaklaştırmanın en iyi yollarını ve kullanılan farklı solüsyonların avantaj ve dezavantajlarını tartışmaktadır. Son bölüm ise sonuç ve önerilerdir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Zeolitler Hakkında Genel Bilgi

Zeolitler, doğada birbirine bağlı alümina (AlO_4) ve silika (SiO_4) tetrahedralarından yapılan hidratlı alüminosilikat mineralleridir. Kafes biçiminde yapıya sahip olan zeolitlerin öne çıkan bir başka özelliği de dört yüzlü moleküler yapı oluşturan dört bağlı merkezi atomdan oluşmasıdır.

Zeolitler kristal yapıları ve kimyasal özellikleri nedeni ile günümüz endüstrisinin önemli hammaddeleri arasındadır. Bir zeolitin gözenekleri tek tip boyuttadır (Smart, 2012). Zeolitler yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olup çamaşır suyundan kalsiyum iyonlarını uzaklaştırmak için toz deterjanlarda kullanılmaktadırlar. Zeolitler termostabildir; ayrıca pH 4,5-12 aralığında kimyasal olarak stabildirler. Sentetik zeolitlerin beyazlık derecesi yüksektir (ISO beyazlık ölçeğine göre %94 ila %99). Zeolitler, aynı boyutta birkaç gözenekli üç boyutlu bir kristal yapıya sahiptir ve bu nedenle çok gözenekli bir molekül oluşturmaktadırlar. Katyon değişim kapasitesi nedeniyle zeolitler katalitik özelliklere sahiptir ve bu nedenle tıpta ve endüstride, tarımda, su arıtmada ve deterjanlarda birçok alanda kullanıma sahiptir (Grancarić & al., 2009).

Zeolitin enerji üretimi ve tüketiminde; inşaatta; tarım ve hayvancılıkta; kirlilikle mücadelede, kağıt endüstrisinde; uzay teknolojisi madencilik ve metalurjisinde yaygın olarak kullanıldığı tespit edilmiştir. Radyoaktif maddelerin saflaştırılmasındaki yetenekleri nedeniyle, nükleer santraller ve diğer nükleer uygulama alanlarında oldukça önemli olan bir hammadde kaynağı olarak kabul edilmektedir.

150'den fazla sentetik zeolit türü ve 48 doğal zeolit türünün olduğu bilinmektedir. Analsim, şabazit, heylandit, natrolit, filipsit ve stilbit yaygın olarak bilinen zeolit türlerindendir. Klinoptilolit mineralleri doğada en yaygın bulunan zeolitlerdir. Kaynak kayalar genellikle %50'den fazla klinoptilolit içerir, ancak %80'den fazla içerik de çok yaygındır. Klinoptilolit, iki boyutlu bir yapıya sahip olan höylandit (HEU) grubuna aittir. HEU tetrahedral yapısı, SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral birimlerinden oluşur ve kesişen üç takım kanal içermektedir.

Klinoptilolit güçlü adsorpsiyon ve yüksek iyon değişimi kapasitesine sahip mükemmel bir moleküler yapıya sahiptir. Bu özellikler tarım, çevre koruma, eczacılık, petrol teknolojisi ve inşaat dahil olmak üzere birçok alanda klinoptilolit yaygın olarak kullanımını sağlamaktadır. Tarım ve bahçecilikte, gübreler, böcek öldürücüler, böcek ilaçları, antibakteriyel maddeler ve büyüme destekleyicileri için yavaş salınan bir taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Çevre teknolojisinde ağır metalleri, boyaları ve yüzey aktif maddeleri sudan uzaklaştırmak veya zehirli gazları uzaklaştırmak için sıklıkla kullanılan bir malzemedir. Ek olarak, klinoptilolit, ishal önleyici ve antiviral ilaçlar, kanser tedavisi ilaçlarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ambrozova & al., 2017).



2.1.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler üç grupta sınıflandırılmaktadır. Sınıflandırmada kristal yapı önem taşımaktadır (Soylu & Gökkuş, 2017). Bu sınıflar Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Zeolit grup adlarına göre sınıflandırılması

Grup Adı	Zeolit Türü
ANA	Amonyolösit, analsim, polusit
CHA	Şabazit
ERI	Eriyonit
LAU	Lamontit
NAT	Natrolit, paranatrolit
HEU	Höylandit, Klinoptilolit

Zeolitlerin sınıflandırılması için kullanılan ikinci yöntem ise, sınıflandırma için “ikincil yapı birimleri” (İYB) ifadesinin temel alındığı sınıflandırmadır. Bilindiği üzere zeolitler için birincil yapı birimi tetrahedraldır. Sözü edilen İYB’ler ise dörtyüzlünün geometrik olarak düzenlenmiş halleridir ve genel olarak silikat minerallerinde dörtyüzlüler, halkalar, zincirler, levhalar ya da kafesler şeklinde dizilmektedirler. Breck tarafından İYB geometrisi temeline dayanan 7 ayrı zeolit grubu Çizelge 2.2’de gösterilmektedir (Armbruster & Gunter, 2001).

Tablo 2.2. İkincil yapı birimleri göre zeolitlerin sınıflandırması

Grup No	Zeolit Türü
Zeolit fiberleri (T5O10)	Natrolit, Mezolit, skoleksit, tomsonit
S4R	Erionit, lomontit, analsim, filipsit
D6R	Şabazit, erionit, fozasit, sodalit, (X, Y, ZK-5, L)
D4R	A, N-A, ZK-4
Mordenit grubu	Mordenit, bikitait, dakardit, ferierit
Höylandit grubu	Höylandit, klinoptilolit
S6R	Eriyonit, ofretit, leviyenit, sodalit

Zeolitlerin sınıflandırılmasında kullanılan üçüncü sınıflama şeması, İYB’ye benzer olup, geçmişte keşfedilmiş ve adlandırılmış zeolitleri de kapsamaktadır.

Zeolit grup isimlerinin bir kombinasyonunu kullanan bu şema, birçok jeolog tarafından yaygın olarak kullanılan özel İYB’lere sahiptir. Gottardi ve Galli tarafından 1985 yılında hazırlanan bu sınıflandırma şeması Çizelge 2.3’te gösterilmiştir (Soylu & Gökkuş, 2017).

Tablo 2.3. Zeolit sınıflama şeması

Grup No	Zeolit Türü
Zeolit (T_5O_{10})	Natrolit, tetranatrolit, paranatrolit
S4R	Analsim, vizeit
D4R	Analsim, lonardit
6R	Şabazit, eriyonit
Mordenit grubu (T_8O_{16})	Mordenit
Höylandit ($T_{10}O_{22}$)	Höylandit, klinoptilolit

2.1.2. Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolitler, suyun (H_2O) varlığından dolayı, düşük basınç ve düşük sıcaklıklarda oluşan ve gözenekli ve düşük yoğunluğa sahip minerallerdir (Armbruster & Gunter, 2001). Hafif, çok gözenekli, homojen, geçirimsiz ve sağlam olan zeolitler kolaylıkla kesilip işlenebilmektedir. Genellikle doğada renksiz kristal tuzlar halinde bulunurlar ve ortalama gözenek çapları $2 - 8 \text{ \AA}$ arasında değişmektedir (Ve & al., 2013).

2.1.3. Zeolitlerin Yapısı

Zeolitlerin yoğunlukları genel olarak $1.9 - 2.3 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmekte ve yapılarındaki katyon tipine göre değişmektedir (Soylu & Gökkuş, 2017). Şekil 2.1’de zeolit türleri gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Zeolit türlerinin şematik gösterimi

2.1.4. Zeolitlerin İyon Değişim Kapasitesi

Yapıları ve bileşimleri nedeniyle zeolitler, gözeneklerinin boyutuna bağlı olarak farklı molekülleri absorbe edebilen moleküler elekler olarak kullanılmaktadırlar. Moleküllerin zeolit tarafından adsorpsiyonu gözeneklerin boyutuna bağlıdır. Gözenekler, molekül veya iyonun adsorbe edilmesi için çok büyükse, adsorpsiyon olmayacak ve bunlar zeolit etrafından veya içinden geçecektir. Gözenek boyutu bu nedenle çok önemlidir. Zeolitlerin katyon değişim özellikleri birkaç faktöre bağlıdır (Sigurdsson Houghton, B., McNutt, S., Rymer, H. y Stix, J & Wedge, 2000). Bu faktörler; kimyasal türün doğası (susuz veya hidratlı iyon), katyonun boyutu ve yükü, sıcaklık, çözeltideki katyonun konsantrasyonu, çözeltideki katyonla ilişkili anyonun kimyasal türleri, çözücü (bazı deneyler organik çözücülerde yapılmış olmasına rağmen, çoğu değişim sulu çözeltilerde yapılır) ve zeolit parçacığının yapısal özellikleri gibi hususlardır.

Bir zeolit nihan baz değişim kapasitesi, kimyasal bileşimine bağlıdır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı düşük olan zeolitlerde daha iyi bir değişim kapasitesi gözlenmektedir. Sulu çözeltide, etkili değişim kapasitesi, hidratlı zeolitinkine karşılık gelmektedir. Çoğu durumda, ölçülen değişim kapasitesi, safsızlıkların varlığı (örneğin mineral zeolitlerde) veya kimyasal bileşimdeki değişiklik nedeniyle teorik değerlerden farklıdır.

2.1.5. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler fiziksel ve kimyasal özellikleri, iyon değiştirme kapasitesi, adsorpsiyon ve silika içerikli gözenekli yapıları sayesinde çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmıştır.

Doğal zeolitler son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde haline gelmiş olup kirlilik kontrolü, enerji, tarım ve hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlarda kullanılmaya başlanmıştır (Zorbay & Arslan, 2012). Moleküler elek görevi yapan zeolitler atık su arıtımı ve su arıtımı, zararlı baca gazlarının tutulması, petrol sızıntılarının ve ağır metallerin giderimi alanlarında kullanılmaktadır. İyon değiştirme ve adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle zeolit, kirlilik kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle zeolitler, radyoaktif atıkların suda tutulmasında, atık sularda metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin tutulmasında, yanma gazlarının adsorpsiyonunda, hidrokarbon döküntülerinin temizlenmesinde, çöp depolama ve oksijen üretiminde kullanılmaktadır (Baydemir, 2022).

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır. Enerji sektöründe zeolitler kömür gazlaştırma azot oksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gaz saflaştırmada karbondioksitin uzaklaştırılmasında, güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.

Zeolitli gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğini kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri tarım ve hayvancılık alanında kullanılmaktadır. Doğal zeolitler gübreleme ve toprak hazırlanmasında gübre taşıyıcısı olarak, tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcısı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin Klinomin bir gübre değil, toprak düzenleyici ve gübre katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Esenzeolit, n.d.).

Bunun yanında, topraktaki besleyici maddeleri koruyarak daha yüksek verim elde edilmesini sağlamaktadır. Yüksek iyon değiştirme ve ağır metalleri tutma kapasiteleri ile toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirmekte kullanılan bu malzemeler, gübreleme uygulamalarında da değerlendirilebilmektedir (Esenzeolit, n.d.).

Zeolitler madencilikte, maden yataklarının aranmasında ve metalurjide bazı ağır metallerin tutulmasında kullanılmaktadır.

Yukarıda sayılan alanlar dışında zeolitlerin kağıt sektörü, inşaat sektörü, sağlık sektörü, deterjan sektörü gibi pek çok alanda kullanımı söz konusudur. Zeolitler kağıt üretiminde katkı maddesi olarak, inşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektöründe ise fosfatların yerine kullanılmaktadır.

Çeşitli inşaat malzemelerinde ve çimento üretiminde zeolitler fazlaca yer almaktadır. Zeolit katkıları betonların fiziksel ve kimyasal özelliklerini olumlu yönde geliştiriyor ve böylece yüksek performanslı beton üretimini mümkün kılmaktadır.

Kozmetik üründe de toksin giderici olarak kullanılmaktadır. Kullanımı her geçen gün genişlemektedir. Yanık, pişik, kötü koku ve kanamalara karşı tedavi ürünü olarak kullanılmaktadır. Sabun, şampuan, yüz maskeleri, banyo tuzu, diş macunu, vücut kremi ve losyonların bir bileşenidir.

2.1.6. Doğal Zeolitlerin Dünyadaki ve Türkiye'deki Durumu

Dünyada zeolit üretiminin yaklaşık %60'ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Dünya zeolit tüketimi yılda 750.000 ton olup, bu tüketimin %70'i deterjanlarda, %10'u katalizör ve adsorban üretiminde, %8 nem çekici üretiminde, %12'de diğer alanlardır. Türkiye'de Balıkesir, Bigadiç, Manisa, Gördes, Kütahya, İzmir, Bolu, Kapadokya gibi yörelerde zengin zeolit yatakları bulunmaktadır (Çetinel, 1993). Tablo 2.5'te dünya zeolit oluşumları verilmiştir. Dünyada zeolit tüketimi yılda 750.000 ton olup, bu tüketimin %70'i deterjan, %10'u adsorban, %8'i desikan üretiminde, %8'i ise diğer alanlarda kullanılmaktadır.

Tablo 2.4. Dünya zeolit oluşumları (Köktürk, 1995)

Kıta	Ülke	Türü
Avrupa	Belçika, Fransa, İtalya, Türkiye, İspanya, Almanya, İsviçre; İngiltere, Rusya	Natrolit, analsim, klinoptilolit
Afrika	Angola, Kongo, Kenya, Tanzanya,	Klinoptilolit, mordenit, şabazit
Güney Amerika	Arjantin, Şili	Klinoptilolit, lamontit
Kuzey Amerika	ABD, Kanada, Küba, Guatemala, Meksika	Şabazit, mordenit, klinoptilolit
Asya Ve Avustralya	İsrail, Pakistan, Avustralya, Çin, Japonya, Kore	Klinoptilolit, lamontit, mordenit

Türkiye'de yaklaşık 50 milyar ton rezervli zeolit yataklarının olduğu tahmin edilmektedir ve çoğunlukla klinoptilolit cevherlerinden oluşmaktadır. 2002 yılında Türkiye'de zeolit üretimi 25.000 ton olup, bunun %80'i dahili olarak kullanılmakta ve geri kalanı Amerika Birleşik Devletleri, Fransa, İtalya, İsrail ve İngiltere'ye ihraç edilmektedir. Türkiye Maden Tetkik ve İşletme Genel Müdürlüğü'ne göre Manisa Gördes bölgesindeki klinoptilolit kaynaklarının 2 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir (Polat et al., 2004). Türkiye'de zeolit yatakları, Ankara, Kütahya, Manisa, İzmir, Balıkesir ve Kapadokya'da bulunmaktadır. Tablo 2.6'da Türkiye'de bulunan zeolit yatakları ve türleri gösterilmektedir.

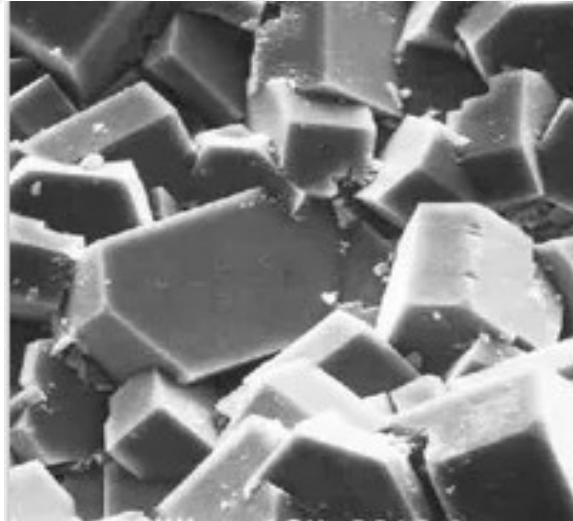
Tablo 2.5. Türkiye'de Bulunan Zeolit Yatakları ve Türleri (Soylu & Gökkuş, 2017)

Zeolit Yatakları	Türleri
Bahçecik, Gölpazarı, Gövnük	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Avaş, Mallıhan (Beypazarı, Mihaliççık)	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasavaz	Analsim
Balıkesir – Bigadiç	Klinoptilolit
Emel - Yukan Yonca ağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Geniz, Hisarcık	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya Yöresi	Klinoptilolit, Şabazit

2.2. Klinoptilolit

2.2.1. Klinoptilolit Genel Bilgi

Klinoptilolit endüstriyel alanda ve ticari olarak en çok kullanılan türüdür. Türkiye’de, Manisa / Gördes yöresinden bulunan klinoptilolit %80 - c saflık oranına sahiptir. Kalite ve rezerv sıralamasında dünyanın en iyilerden biri. Manisa Gördes’te yaklaşık 15 milyon yıl önce Kütahya bölgesinde bir volkanın patlaması sonucu oluşan klinoptilolit bazik bir göl olan bölgeye düşerek zeolitlenme sürecine girerek oluşmuştur.



Şekil 2.2. Zeolit klinoptilolit içerik gösterimi

<https://www.esenzeolit.com/Clinoptilolite>

2.2.2. Klinoptilolit Özellikleri

Klinoptilolit alüminosilikat yapısında olmayan makro ve mikro boşluklara sahiptir ve alüminosilikat yapısı yapısı erimez pH 1.5 – 11.5 arasında stabildir

- Su tutma
- Yağ tutma
- Gaz tutma
- Isı tutma
- Yüksek katyon değiştirme kapasitesi
- Mikotoksin ve aflatoksinin geri dönüşümsüz bağlama

2.2.3. Klinoptilolit Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tablo 2.6. Doğal klinoptilolit özellikleri

Özellikler	Değer
Renk	Hafif krema
Dış görünüş	Pudra
Gözeneklilik	40 %
Su adsorpsiyonu	%42-%50
çözünürlük	None
pH	5.5 – 7
Yumuşama noktası	1150°C
Erime noktası	1300° C
Kütle yoğunluğu	1-1.2g/cm ³
Parçacık boyutu	50 mikron-25mm
Su tutma	%35-75
Katyon değişim kapasitesi (CEC)	100-160 meg/100g

Tablo 2.7. Doğal klinoptilolit kimyasal bileşim

Elementler	Miktar	Elementler	Miktar
Al ₂ O ₃	70,33	K ₂ O	4,64
SiO ₂	12,15	MnO	<0,1
CaO	2,08	Na ₂ O	0,68
Fe ₂ O ₃	1,14	P ₂ O ₅	0,04
Pb	0	MgO	0,52
Cd	0,1ppm	K	0,8
Zn	188ppm	Na	0,3
Cu	18ppm	Cr	0,1ppm
Ni	1,1ppm	Hg	0
TiO ₂	0,1		

2.2.4. Klinoptilolit Kullanılan Alanları

Klinoptilolitinin kafes benzeri yapısı, iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar için geniş bir iç ve dış yüzey alanı oluşturur. İçerisindeki gözenekler hacmin %50'sini kaplar ve moleküler elek görevi görür. Klinoptilolit doğal olarak negatif yüklüdür ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Gözenekli yapısı ve yüksek iyon değiştirme kapasitesi sayesinde bir çok çeşit gaz ve kokuyu absorbe etme özelliğine sahiptir, su ve nem petrokimyasallar, düşük maliyeti ile klinoptilolit günümüzde bir çok endüstriyel alanda ve çeşitli çevre projelerinde kullanılmaktadır.



Şekil 2.3. Zeolit klinoptilolit sematik gösterimi

<https://www.esenzeolit.com/clinoptilolite>

Klinoptilolit Tarım - toprak düzenleyici, su emici, havalandırıcı, yavaş salınımlı gübre üretimi, gölge tozu, çiftlik hayvanları - yem katkı maddesi, toksin ve pelet bağlayıcı, hayvan çöpü, arıtma mekanik ve kimyasal filtreleme, havuz ve spa filtre malzemesi, akvaryum malzemesi, kedi Kumu, İnşaat sektörü (çimento), yapı kimyasalları hafif beton, temizlik ekipmanı, tekstil sektörü, sebze ve meyvelerin taşınması ve depolanması, kağıt endüstrisi, enerji sektörü, sağlık (toksin bağlayıcı), kozmetik ve kimyada katalizör olarak kullanılır.

2.3. Ağır Metaller

Yoğunluğu 5 g/cm^3 ten daha yüksek olan metaller için ağır metal ifadesi kullanılmaktadır. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60 tan fazla metal dahildir. Ağır metaller genellikle Dünya'da kararlı bileşikler, karbonatlar, oksitler, silikatlar ve sülfürler şeklinde veya silikatlar içinde hapsolmuş halde bulunmaktadır.

Tüm ağır metaller, daha ağır çekirdek ve artan şekilde sıkıştırılmış elektronlar nedeniyle nispeten daha küçük katyonik boyuta sahiptirler (Agrawal S.K., 2009).

Ağır metallerin vücuda girmesi nedeniyle insanlarda veya diğer canlı organizmalarda akut zehirlenmeler meydana gelmektedir. Ayrıca bu tür maddelerin ekolojik döngüye dahil edilmesi, canlı organizmaların vücudunda metallerin birikmesi nedeniyle kronik hastalıklara neden olmaktadır (Sengupta, 1999). Örneğin çinko (Zn), çocuklarda ve bazı yetişkinlerde sindirim ve solunum yollarında iltihaplanma, ateş, nefes darlığı, solunum yollarının daralması, zatürre ve solunum yetmezliği gibi semptomlara neden olmaktadır. Zn, kas ve eklem ağrılarının yanı sıra mide tahrişine, ülserlere ve karaciğer üzerinde çeşitli etkilere neden olmaktadır (Dökmeci, 2001).

Ağır metallerin toprağa veya killere karışımı jeojenik, madencilik, eritme, fosil yakıt tüketimi, endüstriyel deşarjlar, atık bertarafı ve toprağa önemli metal zenginleştirme getiren tarımsal sulama gibi antropojenik faaliyetler sebebiyle gerçekleşmektedir. Kadmiyum (Cd), bakır (Cu), kurşun (Pb) ve çinko (Zn), krom (Cr), cıva (Hg), selenyum (Se), arsenik (As) insanların başlıca kaygılarıdır (Wang, Li, et al., 2021). Killerde veya toprakta bulunan metaller bitkiler tarafından emilebilir ve daha sonra gıda kontaminasyonuna neden olarak insan vücudunda birikime sebep olmaktadır. Killerde veya genel olarak toprakta güçlü metal birikimi çevre için risk oluşturmaktadır. Bu nedenle ağır metallerin giderilmesi gerekmektedir. Çizelge 2.8’de bazı ağır metaller ve insan vücudu üzerindeki etkileri gösterilmektedir.

Tablo 2.8. Bazı ağır metallerin insan vücudu üzerindeki etkileri (Filiz, 2007)

Sembol	Adı	Sistem / organ	Etkisi
Hg	Civa	Merkezi sinir sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Pb	Kurşun	Merkezi sinir sistemi	Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Kadmiyum	Böbrek Akciğer	Glomerular tahribat Kanser
Hg	Civa	Üretim Sistemleri	Çocuk Düşürme
As	Arsenik		
Pb	Kurşun		Kan hücresi üretimi azalması
Cd	Kadmiyum	Kan Dolaşımı	Hafif anemi (kan eksikliği)
As	Arsenik		Anemi
Cd	Kadmiyum		Osteomoloz
Se	Selenyum	İskelet	Dişlerde çürüme
Zn	Çinko		Adele, eklem ağrıları
Cd	Kadmiyum	Kromozom	Kromozal bozukluk
As	Arsenik		

2.4. Ağır Metallerin Giderim Yöntemleri

Ağır metallerin giderilmesi çok kullanılan yöntemler var ama en çok kullanılan adsorpsiyon, fitoremediasyon, İzolasyon ve İmmobilizasyon, Mekanik Ayırma, Piro Metalürjik, Liç, kimyasal çökeltme, iyon değişimi, ekstraksiyon, ters ozmoz, buharlaşma, membran filtrasyonu ve elektrokinetik.

2.4.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atık arıtımında düşük maliyetli ve çevre dostu olması sebebiyle en çok tercih edilen ileri arıtım yöntemlerinden biridir. Aktif karbon en çok kullanılan adsorban çeşitlidir. Ancak pahalı olduğu için ve geri kazanımının zor olması nedeniyle, ucuz ve doğal adsorbanlar bulma gereksinimi doğmuştur. Ucuz ve doğal olan bentonit, zeolit gibi killer adsorpsiyon işlemlerinde çoğunlukla kullanılmaktadır (Yazıcı Karabulut & Atasoy, 2019).

2.4.2. Fitoremediasyon

Fitoremediasyon tekniğinde çevresel kirleticiler kapsamında ağır metalleri adsorbe eden yüksek seviyelerde biriktirip çeşitli sürelerden sonra etkisiz hale getirebilen hiperakümülatör bitkiler kullanılmaktadır.

Son yıllarda birçok ülkede kullanımı yaygınlaşan fito-ıslah, ağır metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde hiperakümülatör bitkilerin kullanılması olarak tanımlanır (Ertürk & Özdoğan, 2017). Farklı ıslah yöntemleriyle kıyaslandığında oldukça düşük masraflı, estetik olarak memnun edici olmasıyla beraber uyulama kolaylığı ve uygulama süresinin kısıllığı gibi birçok avantaja sahiptir (D.J., Glass, (Raskin I., Ensley B.D., Eds.), 1999).

2.4.3. İzolasyon ve İmmobilizasyon

İzolasyon topraktaki kirleticilerin hareketlerinin minimize edilmesi için uygulanmaktadır, topraktaki kirleticilerin hareketlerinin minimize edilmesi için uygulanmaktadır.

2.4.4. Mekanik Ayırma

Ayırma santrifüj gücüne dayalı hidrosiklonlar gravimetrik çöktürmeye dayalı akışkan yatak ayırıcıların kirli partiküllerin farklı yüzey özelliklerin manyetik özelliklerine dayanan manyetik ayırıcılar ile gerçekleştirilmektedir (Kocaer, 2003).

2.4.5. Piro Metalürjik

Pirometalurjik proseslerde kirlenmiş topraktaki metalleri buharlaştırmak için yüksek sıcaklık fırınları kullanılmaktadır. Bu metotlar özellikle yüksek sıcaklıklarda metalik formuna kolayca dönüşen cıva için uygundur. Aksı taktirde, yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla form değiştirmeyen diğer ağır metaller için kullanım avantajlı görülmektedir.

2.4.6. Liç

Ağır metallerin kirlenmiş sedimentten biyoliçi karmaşık bir proses tir. Liç etkisini büyük oranda bakterilerin verimli çalışmasına bağlı olup, metallerin verimli çalışmasına bağlı edilmesi bakterilerin optimum büyümesi sonucunda gerçekleşmektedir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından değişik teknikler kullanılarak biyoliç prosesini etkileyen parametreler çalışılmıştır. Katı / Sıvı oranı; pH; bakteri türü; substrat türü ve konsantrasyonu ve sıcaklık; biyoliç prosesinin verimine olan etkilerine ait sonuçlar literatürde mevcuttur (Güven & Akıncı, 2010).

2.4.7. Elektrokinetik Arıtma Yöntemi

Elektrokinetik arıtma yönteminin çalışma prensibi; toprak veya kil malzemelerine yerleştirilen elektrotlara doğru akım verilerek kirleticilerin elektrotlara doğru hareketi ile metallerin uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır.

Elektrokinetik yöntemi ilkelerinin ve temellerinin kritik tanımını çok sayıda çalışma belgelemiştir (Acar, Y. and J. Hamed (1995). "Acar YB, Galé RJ, Alshawabkeh A. N, Marks RE, Puppala S., Bricka M, 1995). Harici bir güç kaynağı tarafından bir elektrik potansiyelinin sağlanması, elektromigrasyona, elektroosmoz ve elektroforeze neden olmakta böylece aynı anda ağır metal iyonlarının taşınımı gerçekleşmektedir (Acar, 1993). Bu durum elektro göç olarak tanımlanmakta ve çoğu durumda ağır metal iyonları için baskın bir taşıma mekanizmasıdır (Usman et al., 2020).

Elektrokinetik arıtmanın temel amacı, elektroosmoz, elektrogöç ve elektroforez yoluyla empoze edilmiş bir elektrik alanında kirleticilerin göçünü etkilemektir.

Elektroosmoz, zeolit neminin anottan elektrolitik hücrenin katoduna doğru hareketidir. Elektrogöç iyonların ve iyonik komplekslerin zıt yüklü elektrotta taşınmasıdır. Elektroforez, bir elektrik alanının etkisi altında yüklü parçacıkların veya kolloidlerin taşınmasıdır hareketli partiküllere bağlı kirleticiler bu şekilde taşınabilmektedir.

Elektrokimyasal iyileştirme sürecini büyük ölçüde etkileyen diğer mekanizmalar, sorpsiyon, çökeltme ve çözünme reaksiyonu ile birlikte elektroosmozdur (Baydemir, 2022).

Elektrokinetik arıtma esnasında kullanılan elektrotlar, iyon değişim membranları ve elektrolit ve elektrokinetik arıtma yöntemini etkileyen parametrelerdir.

Elektrokinetik yöntemde elektrot polarizasyonu, elektrottan elektrolite elektron transferi gibi metalik ve iyonik iletkenler arasındaki arayüzde meydana gelmektedir (Wang & al., 2021). Bununla birlikte, elektrokinetik iyileştirme sırasında polarizasyon meydana geldiğinde, işlem elektrotlar için zararlı hale geldiğinden olumsuzluklar meydana gelebilir. Örneğin, polarizasyon, elektrotların yüzeyini kaplayan ve metalleri çıkarma yeteneklerini en aza indiren gaz ve çözünmeyen tuz üretebilmektedir.

Elektrokinetik hücrelerde zeolit ve elektrolitin ayrılması için zeolit ve elektrot odaları arasına filtre kağıdı yerleştirilmektedir.

Ancak elektrot polarizasyonu ile üretilen hidroksil iyonları, elektrik alanında filtre kağıdı vasıtasıyla kolayca katoda ve anoda hareket etmektedirler. Bu durum önemli ölçüde büyük bir pH değişimine ve kilde (zeolit) metal iyonları ile çökmeye yol açmaktadır. Özellikle, katod yakınında meydana gelen alkalinizasyon, ağır metal iyonlarının zeolitten göçüne karşı büyük bir engel oluşturmaktadır. Diğer potansiyel uygulamalar, ağır metaller tarafından zeolitlerin elektrokinetik iyileştirilmesinde iyon değişim membranlarının eklenmesiyle kullanılabilmektedir.

Nemlendirilmiş zeolit, hem elektrot arayüzünde uygun bir fiziko-kimyasal reaksiyon için gerekli bir iletken ortam hem de gözenekli ortamlarda kirleticilerin taşınması için umut verici bir işlemdir. Bu nedenle, sıvı fazda yüklü kirleticileri taşımak için elektro göç ve elektro-ozmoz akışının olduğu düşünülmektedir. Elektrokinetik işlemi, elektroozmotik akış ve harici olarak uygulanan hidrolik gradyanlar tarafından üretilen adveksiyon, asit cephesinin katoda difüzyonu ve katyonların ve anyonların ilgili elektrotun dışına göçü dahil olmak üzere çeşitli etkileşimli mekanizmalara dayanmaktadır.

Elektrokinetik iyileştirmede elektrolitlerin kullanılmasının, sıvı fazdaki metallerin ortadan kaldırılmasına önemli bir katkısı vardır (Wang, Li, et al., 2021). Elektrolitler, anolitler ve katolitlerle karakterize edilmektedirler. Bununla birlikte, elektrolitler zeolitte aşırı asit ve alkaliye yol açabilmekte bu da metallerin elektro göçü sırasında elektro-ozmotik akışın yönünü tersine çevirebilmektedir (Sposito, 1998).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Wang, Han, et al, elektrokinetik yöntem kullanılarak sodyum aljinat ve kitosan gibi biobozunur materyallerle topraktan Pb, Zn, Cu metalleri giderme çalışmaları gerçekleştirmiştir. Çalışmanın sonucunda %95,69 Cu ve %95.05 Zn giderimi sağlanmıştır (Wang, Han, et al., 2021).

Atrica Wang, Li, ve al. derleme makalesinde, ağır metallerle kirletilmiş olan toprakların elektrokinetik yöntemlerle nasıl arıtılabileceğini detaylı olarak incelemiştir. Çalışmada elektrotlar, elektrik alan, elektrolitler ve iyon değiştirici membranlar gibi elektrokinetik sistem bileşenleri tanımlanmıştır (Wang, Li, et al., 2021).

Rahman et al çalışmasında Ni, Co, As, Cd, Zn ve Cu gibi çeşitli ağır metallerin topraktan giderilmesi konusunda elektrokinetik yöntemin mevcut yöntemlere göre daha yenilikçi bir yöntem olduğunu belirtilmiştir. Bu kapsamda elektro kinetik yöntemde çeşitli, akım, voltaj ve elektrot çeşidinin giderim verimi üzerine etkilerini araştırmıştır (Rahman et al., 2020).

2009 yılında Mustafa Albayrak, X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ile diferansiyel termal analiz ve termal gravimetri teknikleri (DTA-TG) ile mineralojik ve kimyasal araştırma yapmıştır. Alınan örneklerin mineralojik analizlerinde ana mineral olarak klinoptilolit ve heulandit mineralleri, ikincil mineral olarak ise tridimit simektit, mika, feldispat ve amorf faz minerallerinin varlığı gözlenmiştir. Ham numuneler ayrıca termal analize tabi tutulmuştur (1150 - 1250°C). Faz değişiklikleri ve ham örneklerin tridimit ve amorf faza dönüştüğü belirlendi. Analizler sonucunda elde edilen veriler kimyasal, mineralojik ve teknolojik açıdan değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Sonuç olarak, numunelerin çoğunun hiçbir özellik göstermediği veya daha az plastik özelliklere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Numunelerin 1150-1300°C'de pişirildiğinde kahverengi, gri, beyaz ve yeşil renk aldığı gözlemlenmiştir (Albayrak, 2010).

T.Motsi, NA Rowson, MSH simmons 2009 yılında asit maden drenajından doğal zeolit ile ağır metallerin adsorpsiyonu üzerine bir çalışma yapmıştır. Çalışmalarda, İngiltere'den temin edilen doğal zeolit (klinoptilolit) örnekleri kullanılmıştır. Numuneler, kimyasal modifikasyon yapılmadan doğal hallerinde kullanılmıştır.

Gerekli metal konsantrasyonları sırasıyla Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Mn^{2+} için 400, 120, 20 ve 20 mg/l olarak seçilmiştir. pH değeri sülfürik asit kullanılarak ayarlanmıştır.

Wheal Jane madeninden asit maden drenajı örnekleri de toplanmıştır. Örneklerdeki ağır metal konsantrasyonu sırasıyla 200, 85, 12, 15, 15 ve 9 mg/l Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} ve Co^{3+} olarak seçilmiştir. Asit maden drenajı (AMD) tedavisinde uygulanabilirliğini belirlemek için doğal zeolitin (klinoptilolit) adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Hem adsorpsiyon hızını hem de denge adsorpsiyonunu belirlemeye yönelik testler, tek ve çok bileşenli çözeltilerden kesikli koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Arıtma prosesinin optimal koşulları, pH seviyelerinin etkisi, rakip iyonların varlığı, zeolitin kütlesindeki değişim ve doğal zeolitin termal modifikasyonu (kalsinasyon ve mikrodalgalar) incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, genel olarak ilk 40 dakika boyunca, toplam eliminasyonun %80'ine karşılık gelen hızlı adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Bu hızlı başlangıç döneminden sonra adsorpsiyon hızı düşmüştür. Denge çalışmalarına göre, seçicilik dizisi, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak iyi uyum ile Fe^{3+} , NZn^{2+} , NCu^{2+} , NMn^{2+} olarak verilmiştir.

Analizden sonra adsorpsiyon hızının, çözeltinin pH değeri ile doğru orantılı olduğu saptanmıştır. Hidrojen iyonlarından kaynaklanan rekabet nedeniyle daha asidik çözeltilerde adsorpsiyon azalmıştır. Toplu çalışmalardan elde edilen deneysel veriler, Langmuir ve Freundlich izotermal modelleri için iyi bir uyum sağlamıştır. Gerçek asit maden drenajının ön işlemi, doğal zeolitin ağır metalleri nispeten seyreltik asit maden drenajından etkili bir şekilde uzaklaştırma potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir. Bu doğal mineralin kolay bulunabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle, aktif karbon gibi daha pahalı adsorbanların veya elektrodializ gibi diğer tedavi yöntemlerinin yerine kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Motsi et al., 2009).

2003 yılında Mark.W.Ackley, Solil. U. Rege, Himanshu saxena, doğal zeolitlerin gaz saflaştırma ve ayırmada uygulanması üzerine birçok çalışma gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmalarının amacı, doğal zeolitlerin gaz ayırımında rolünü arttırmak için metodolojiler üretmektir. Doğal zeolitler kolay bulunabilir ve düşük maliyet gibi avantajlara sahip olmasına rağmen sentetik zeolitlere kıyasla safsızlık derecelerinin az olması ve tutarsız özelliklere sahip olması gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Doğal zeolitlerin gaz ayırma işlemlerinde bu avantaj ve dezavantajların etkilerini açıklanmaya çalışılmıştır. Doğal zeolitlerin adsorpsiyon özelliklerinin, iyon değişimi, ısı işlem ve ayırma potansiyelini geliştirmek için yapısal değişiklikler ile modifikasyonu da araştırılmıştır.

Sonuç olarak, bu yöntemlerin diğer ticari endüstriyel işlemlerle birlikte uygulanması gerektiği sonucuna ulaşmışlardır. Klinoptilolit ve şabazitin gibi doğal zeolitlerin belirli gazların ayırımı için sentetik zeolitlerle karşılaştırılamayacak kadar adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğunu göstermişlerdir. En büyük uygulama potansiyelinin gaz saflaştırması, özellikle de gaz izlerinin ortadan kaldırılması olduğunu göstermişlerdir. Doğal bir zeolitin ayırma için potansiyelinin özelliklerine ve beslemenin özel koşullarına bağlı olduğunu vurgulamışlardır (Ackley et al., 2003).

2009 yılında Grancarić ve diğ., aktifleştirilmiş doğal zeolit nanopartiküllerin tekstil endüstrisinde koruma ve arıtma amaçlı kullanımı üzerine bir çalışma yapmıştır. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin canlı organizmaların metabolizması üzerindeki olumlu etkisi doğrulanmıştır. Son on yılda yapılan en son bilimsel araştırmalar ile, zeolitin antikanserojenik ve antimetastatik etkisini, güçlü antiviral aktivitesini ve metabolik süreçlere yardımcı olduğunu kanıtlanmıştır (Zarkovic, N., Zarkovic, K., Kralj, ... & Pavelic, 2003). Doğal zeolitler güçlü bağışıklık uyarıcı ve doğal antioksidan özelliklere sahiptir. Aktif doğal zeolit tozunun, yaraların ve cerrahi kesiklerin iyileşmesini hızlandırdığı ve ayrıca kanıtlanmış bir bakterisit ve mantar öldürücü görevi gördüğü bulunmuştur. Çalışmalarında, UV koruyucu ve antibakteriyel tekstil ürünleri elde etmek için doğal zeolit nanoparçacıkları meriserizasyon ve alkali hidroliz yoluyla katkısı ile pamuklu ve polyester kumaşları üretmeye çalışmışlardır. Meriserize ve zeolit uygulanmış pamuklu kumaşların, Floresan Beyazlatıcı Ajanlardan (FWA) sonra mükemmel UV koruması sağladığı kanıtlanmıştır. Doğal zeolitlerin sarımsı renginin, kumaşın beyazlığını etkilemediği gözlenmiştir (Grancarić et al., 2009).

Abdullahi kiloca Usman ve Nuhu Dalhat Mu'az... 2020'de darbeleri elektrokinetik yöntemini kullanarak kirlenmiş karışık killi topraklardan kurşun ve bakırın giderilmesi hakkında bir çalışma yapmışlardır. Reaktif olarak sırasıyla $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Pb}(\text{NON}_3)_2$ 'den hazırlanmış Cu ve Pb (her biri 100mg/l) çözeltileri kullanmışlardır. Daha sonra anolit ve katolit olarak HNO_3 ve NaOH çözeltileri ve gerekli tüm reaktiflerin hazırlanması için deiyonize su kullanılmışlardır.

Yirmi bir gün boyunca on üç deney yapılmıştır. Her hafta analiz ve takip için numuneler alınmıştır. Toprakta pH değeri ve enerji tüketimi izlenmiştir. Cu ve Pb ile kirlenmiş toprakların darbeli elektrokinetik iyileştirme yöntemi (PEKR) üzerine bentonit/kil oranı, darbe görev döngüsü ve voltaj gradyanının etkisi araştırılmışlardır.

%17.81 Pb ve %62.41 Cu'luk maksimum giderme verimlerine ulaşmışlardır. Adsorpsiyonun, çökeltme ile birlikte, yüksek toprak pH'sı ve toprak özellikleri nedeniyle daha düşük giderim verimine sahip olduğunu göstermişlerdir. Darbe görev döngüsünün artırılmasının Cu ve Pb uzaklaştırma verimlerini arttırdığı tespit etmişlerdir.

Voltaj gradyanını arttırmanın Pb uzaklaştırma verimini arttırmış olduğunu ancak Pb uzaklaştırma verimini düşürmüş olduğunu görmüşlerdir. Cu, Bentonit oranının Cu giderim verimini azalttığı ancak Pb giderim verimi üzerinde önemsiz bir etkiye sahip olduğu bulmuşlardır. Cu ve Pb'nin maksimum giderilmesi için 3 haftalık arıtım boyunca sırasıyla 146.65 Kwh/m³ ve 1151.58Kwh/m³ enerji tüketilmiştir (Usman et al., 2020).

2021'de Ikrema Hassan ve Eltayeb Mohamedelhassan, Cd ve Cu ile kirlenmiş yumuşak kil çamurunun iyileştirilmesinde elektrokinetiklerin etkinliği üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda elektrokinetik arıtmadan sonra toprak kolonu boyunca pH profili, elektroliz reaksiyonları ile tutarlı olduğu görülmüştür. En yüksek uzaklaştırma ile kirlenmiş toprağın çoğundan ağır metallerin bir kısmının çıkarılmasında yöntemin etkili olduğu görülmüştür (Hassan & Mohamedelhassan, 2021).

2018'de Nima Sabari ve diğerleri, polisiklik aromatik hidrokarbonların ve ağır metallerin yapay bir killi topraktan geliştirilmiş bir elektrokinetik yöntemle eşzamanlı olarak çıkarılması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda, hem Tween 80 hem de Brij 35'in, minimum organik madde içeren yapay topraktan PHE'yi çıkarmada benzer performans gösterdiği görülmüştür. Artan ıslak asit seviyelerinin PHE desorpsiyonunu ve eliminasyonunu azalttığı görülmüştür (Saber et al., 2018).

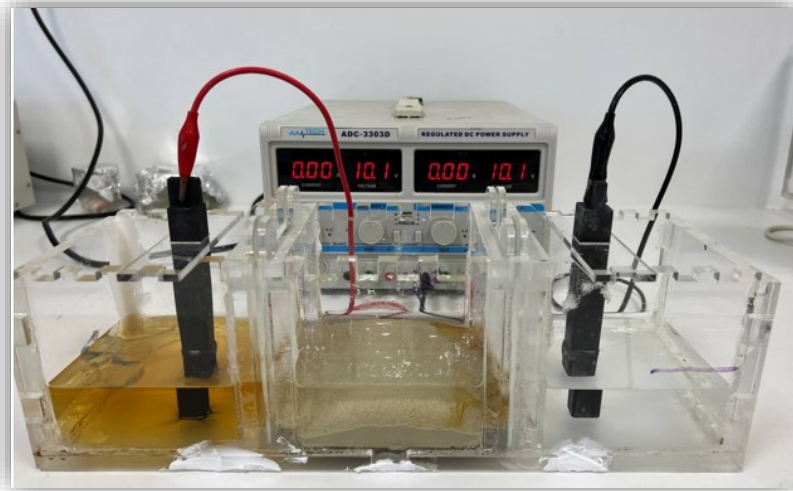
4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE YÖNTEM

4.1. Reaktifler ve Deneysel Reaktörün Tasarımı

Bu çalışmada, doğal zeolit olarak kullanılan klinoptilolit Manisa'nın Gördes İlçesinde bulunan Esen Zeolit A.Ş.'den tedarik edilmiştir. Klinoptilolit partikül boyu 50 mikron-25 mm olup özellikleri ve kimyasal bileşimleri Tablo 2.6'da gösterilmiştir.

Deneysel çalışmada saf su ve kütlece %2.5, %5 ve %10 konsantrasyonlarında sofr tuzu (NaCl) ve limon tuzu çözeltileri hazırlanmıştır. Ayrıca, farklı voltmetreler (10V, 20V ve 30V) kullanılmıştır.

Elektrokinetik yöntemle zeolitlerden kurşun ağır metalinin giderimi için bir elektrokinetik hücre tasarlanarak imal edilmiştir. Elektrokinetik hücre 500 g klinoptilolit giderimi yapabilen pleksiglas malzemeden üretilmiştir. Elektrokinetik hücre orta bölmesi zeolit çözeltisi içeren üç bölmeye sahiptir. Orta bölmenin boyutları 10 cm uzunluğunda 10 cm genişliğinde ve 10 cm yüksekliğindedir. Sistemde kütle transferi grafit elektrotlar vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Sistemdeki gerilim değerlerini değiştirmek için güç kaynakları kullanılmıştır. Elektrokinetik Hücrenin şematik gösterimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Elektrokinetik Hücrenin şematik gösterimi

Zeolit elektrot odalarına zeolit sızıntısını önlemek için zeolit kolonu ile elektrot odaları arasına iki gözenekli filtre yerleştirilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılmış çözelti türleri ve miktarı

Kodu	Çözelti	Miktar %
Z0	Saf Zeolit (Kuru)	100
ZSS	Saf Su	-
ZTS	Tuzlu Su+Zeolit	2.5, 5 ve 10
ZLTS	Limon Tuzu + Zeolit	2.5, 5 ve 10

Tablo 4.2. Çalışmada kullanılan cihazlar ve kullanım amacı

Cihaz adı	Kullanım amacı
Ecocelle Etüv D121139	Kurutma
Grafit elektrotlar	Kütle transferi
Güç kaynağı (ADC-3303D)	Voltaj ve amper ayarlamak
Voltmetre (Mavxlow DT-830D)	Voltaj ve amper kontrol etmek
Bruker S1 Titan 800 XRF	Ağır metallerin analizi
Elektrokinetik Hucre	Deneylerin gerçekleştirilmesi
Terazi (KERN pls)	Tartım
Filtre Kağıdı	Filtre
pH metre	pH Kontrolü

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada klinoptilolit içerisinde kurşun (Pb) ağır metalinin elektrokinetik hücre yardımıyla giderim verimini belirlemek amacıyla saf su, tuzlu su (%2.5, 5 ve 10) ve limon tuzlu su (%2.5, 5 ve 10) çözeltilerinde 10, 20 ve 30 volt gerilimde 7 gün çalışma süresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan örneklerin deney koşulları, içerikleri, kalan Pb miktarı ($\mu\text{g/kg}$) ve % Pb giderim verimleri aşağıdaki bölümde çizelge ve şekillerde gösterilmiştir.

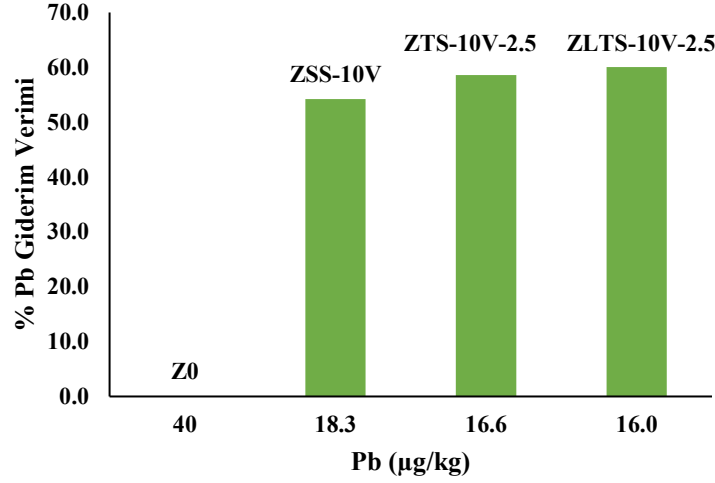
5.1. %2.5 çözelti derişiminin Pb miktarına ve %Pb giderim verimine etkisi

Bu çalışmada klinoptilolit içerisinde kurşun (Pb) ağır metalinin elektrokinetik hücre yardımıyla giderim verimini belirlemek amacıyla saf su, tuzlu su (%2.5) ve limon tuzlu su (%2.5) çözeltilerinde 10, 20 ve 30 Volt gerilimde 7 gün çalışma süresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan örneklerin deney koşulları, içerikleri, kalan Pb miktarı ($\mu\text{g/kg}$) ve % Pb giderim verimleri Tablo 5.1 ve Tablo 5.3 arasında gösterilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.1 ve Şekil 5.3 arasında özetlenmiştir.

Tablo 5.1. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb ($\mu\text{g/kg}$) miktarı ve %Pb giderim Verimi.

Kodu	Volt	Derişim (%)	Süre (Gün)	Pb ($\mu\text{g/kg}$)	% Giderim
Z0	-	-	-	40.0	0,0
ZSS-10V	10	-	7	18.3	54.2
ZTS-10V-2.5	10	2.5	7	16.6	58.6
ZLTS-10V-2.5	10	2.5	7	16.0	60.0

Tablo 5.1’de görüldüğü gibi % 2.5 çözelti derişiminin 7 gün sonunda 10 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %54.1, tuzlu su için % 58.6 ve limon tuzlu su için % 60.0 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.1.’de sütun grafiği olarak gösterilmiştir.



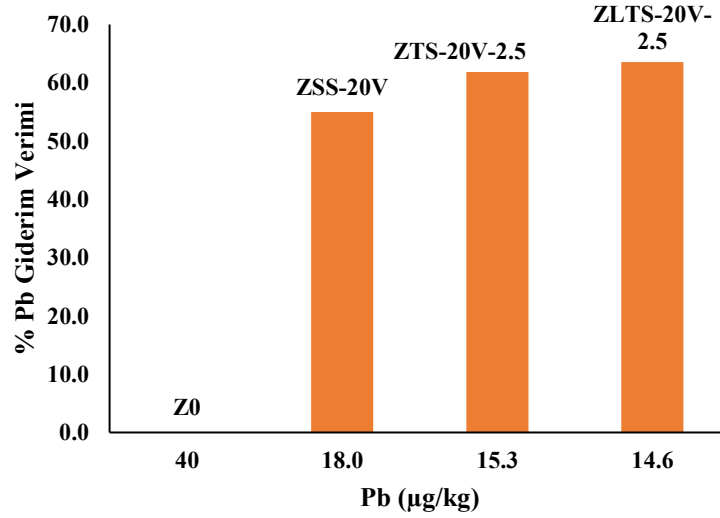
Şekil 5.1. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı

Şekil 5.1.'e % 2.5 çözelti derişimine göre 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %2,5'luk limon tuzu çözeltisi (ZLTS-10V-2.5) olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.2. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim Verimi

Kodu	Volt	Derişim (%)	Süre (Gün)	Pb (µg/kg)	% Giderim
Z0	-	-	-	40.0	0.0
ZSS-20V	20	-	7	18.0	55.0
ZTS-20V-2.5	20	2.5	7	15.3	61.9
ZLTS-20V-2.5	20	2.5	7	14.6	63.5

Tablo 5.2'de görüldüğü gibi % 2.5 çözelti derişiminin 7 gün sonunda 20 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %55.0, tuzlu su için % 61.9 ve limon tuzlu su için % 63.5 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.2.'de sütun grafiği olarak gösterilmiştir.



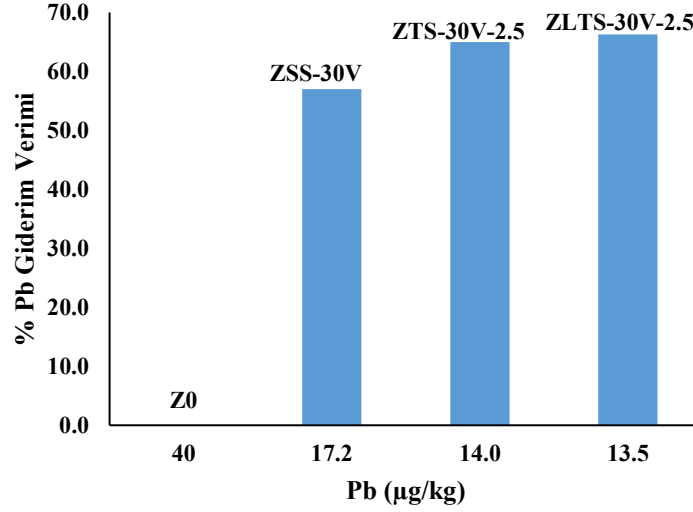
Şekil 5.2. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı

Şekil 5.2.'ye %2.5 çözelti derişimine göre 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %2,5'luk limon tuzu çözeltisi (ZLTS-20V-2.5) olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.3. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve % Pb giderim Verimi

Kodu	Volt	Derişim	Süre (Gün)	Pb(µg/kg)	% Giderim
Z0	-	-	-	40.0	0.0
ZSS-30V	30	-	7	17.2	57.0
ZTS-30V2.5	30	2.5	7	14.0	65.0
ZLTS-30V-2.5	30	2.5	7	13.5	66.3

Tablo 5.3'te görüldüğü gibi % 2.5 çözelti derişiminin 7 gün sonunda 30 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %57.0, tuzlu su için % 65.0 ve limon tuzlu su için % 66.3 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.3.'te sütun grafiğı olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.3. %2.5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı

Şekil 5.3.'e % 2.5 çözelti derişimine göre 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %2,5'luk limon tuzu çözeltisi (ZLTS-30V-2.5) olarak belirlenmiştir.

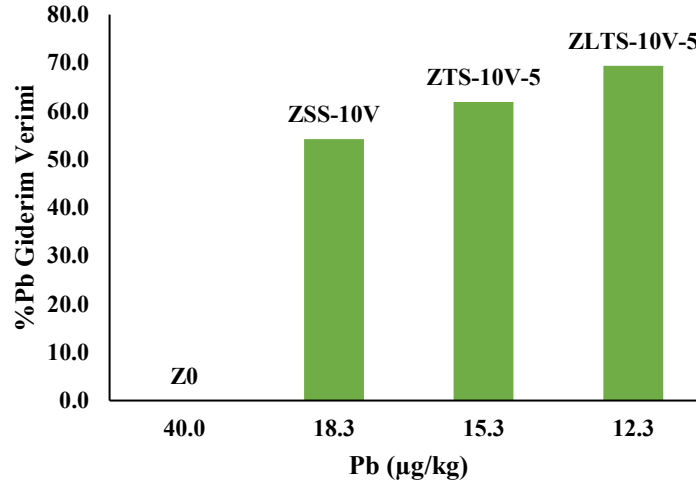
5.2. %5 çözelti konsantrasyonun Pb miktarına ve %Pb giderim verimine etkisi

Bu çalışmada klinoptilolit içerisinde kurşun (Pb) ağır metalin elektrokinetik hücre yardımıyla giderim verimini belirlemek amacıyla saf su, tuzlu su (%5) ve limon tuzlu su (%5) çözeltilerinde 10volt gerilimde 7 gün çalışma süresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan örneklerin deney koşulları, içerikleri kalan Pb miktarı (µg/kg) ve % Pb giderim verimleri Tablo 5.4 ve Tablo 5.6 arasında gösterilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.4 ve Şekil 5.6 arasında özetlenmiştir.

Tablo 5.4. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim Verimi

Kodu	Volt	Derişim (%)	Süre (Gün)	Pb (µg/kg)	% Giderim
Z0	-	-	-	40.0	0.0
ZSS-10V	10	-	7	18.3	54.1
ZTS-10V-5	10	5	7	15.2	61.8
ZLTS-10V-5	10	5	7	12.2	69.3

Tablo 5.4'te görüldüğü gibi % 5 çözelti konsantrasyonunun 7 gün sonunda 10 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %54.1, tuzlu su için % 61.8 ve limon tuzlu su için % 69.3 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.4.'te sütun grafiği olarak gösterilmiştir.



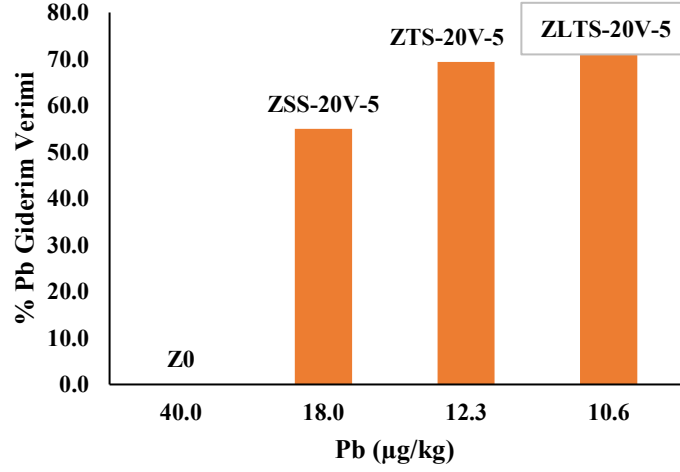
Şekil 5.4. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı.

Şekil 5.4.'te % 5 çözelti derişimine göre 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %5'lik limon tuzu çözeltisi (ZLTS-10V-5) olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.5. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim Verimi

Kodu	Volt	Derişim (%)	Süre (Gün)	Pb (µg/kg)	% Giderim
Z0	-	-	-	40.0	-
ZSS-20V	20	-	7	18.0	54.9
ZTS-20V-5	20	5	7	12.2	69.3
ZLTS-20V-5	20	5	7	10.5	73.5

Tablo 5.5'te görüldüğü gibi % 5 çözelti derişiminin 7 gün sonunda 20 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %54.9, tuzlu su için % 69.3 ve limon tuzlu su için % 73.5 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.5.'te sütun grafiği olarak gösterilmiştir.



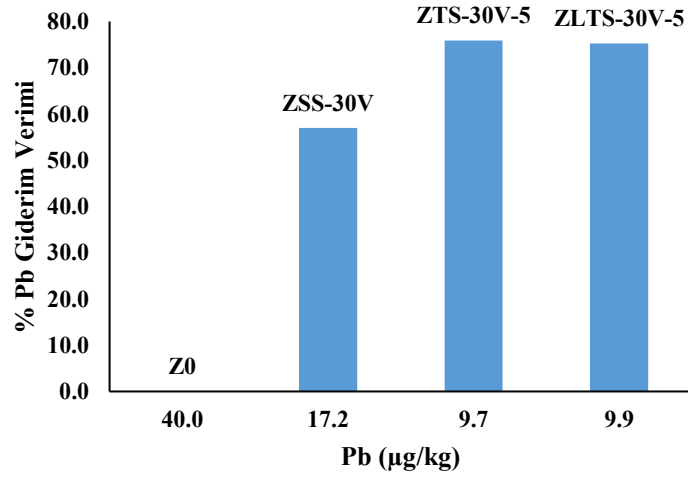
Şekil 5.5. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı

Şekil 5.5.'e %5 çözelti derişimine göre 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %5'lik limon tuzu çözeltisi (ZLTS-20V-5) olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.6. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim Verimi

Kodu	Volt	Derişim (%)	Süre (Gün)	Pb (µg/kg)	% Giderim
Z0	-	-	-	40.0	0.0
ZSS-30V	30	-	7	17.2	57.0
ZTS-30V-5	30	5	7	9.7	75.8
ZLTS-30V-5	30	5	7	9.9	75.2

Tablo 5.6'da görüldüğü gibi % 5 çözelti derişiminin 7 gün sonunda 30 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %57.0, tuzlu su için % 75.8 ve limon tuzlu su için % 75.2 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.6.'da sütun grafiğı olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.6. % 5 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı

Şekil 5.6.'ya %5 çözelti derişimine göre 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %5'lik limon tuzu çözeltisi (ZLTS-30V-5) olarak belirlenmiştir.

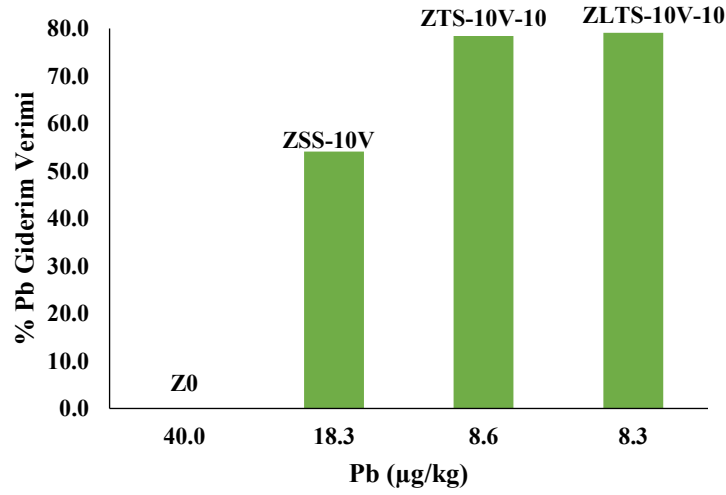
5.3. %10 çözelti derişiminin Pb miktarına ve %Pb giderim verimine etkisi

Bu çalışmada klinoptilolit içerisinde kurşun (Pb) ağır metalinin elektrokinetik hücre yardımıyla giderim verimini belirlemek amacıyla saf su, tuzlu su (%10) ve limon tuzlu su (%10) çözeltilerinde 10 Volt gerilimde 7 gün çalışma süresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan örneklerin deney koşulları, içerikleri, kalan Pb miktarı (µg/kg) ve % Pb giderim verimleri Çizelge 5.7 ve Çizelge 5.9 arasında gösterilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.7 ve Şekil 5.9 arasında özetlenmiştir.

Tablo 5.7. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve % Pb giderim Verimi

Kodu	Volt	Derişim (%)	Süre (Gün)	Pb (µg/kg)	% Giderim
Z0	-	-	-	40.0	0.0
ZSS-10V	10	-	7	18.3	54.1
ZTS-10V-10	10	10	7	8.6	78.4
ZLTS-10V-10	10	10	7	8.3	79.1

Tablo 5.7'de görüldüğü gibi % 10 çözelti derişiminin 7 gün sonunda 10 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %54.1, tuzlu su için % 78.4 ve limon tuzlu su için % 79.1 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.1.'de sütun grafiği olarak gösterilmiştir.



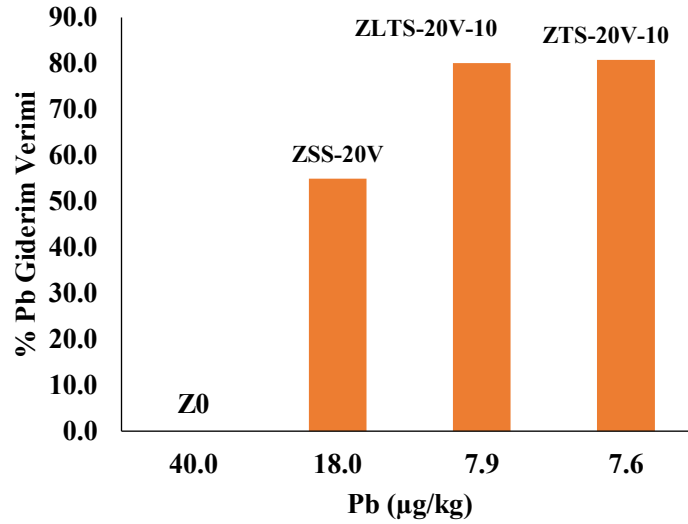
Şekil 5.7. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı

Şekil 5.7.'e göre 7 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %10'luk limon tuzu çözeltisi (ZLTS-10V-10) olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.8. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve %Pb giderim verimi

Kodu	Volt	Derişim (%)	Süre (Gün)	Pb (µg/kg)	% Giderim
Z0	-	-	-	40.0	0.0
ZSS-20V-10	20	-	7	18.0	54.9
ZTS-20V-10	20	10	7	7.9	80.1
ZLTS-20V-10	20	10	7	7.6	80.8

Tablo 5.8'de görüldüğü gibi % 10 çözelti konsantrasyonun 7 gün sonunda 20 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %54.9, tuzlu su için % 80.1 ve limon tuzlu su için % 80.8 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.2.'de sütun grafiğı olarak gösterilmiştir.



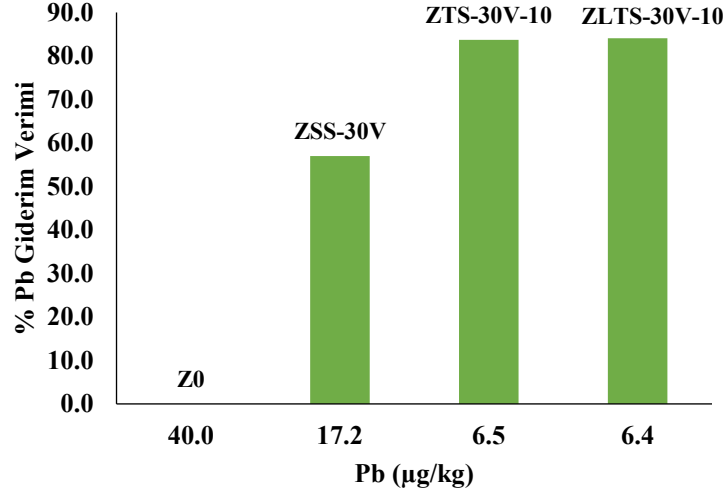
Şekil 5.8. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı

Şekil 5.8.'e göre 7 gün çalışma süresinde 20 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %10'luk limon tuzu çözeltisi (ZLTS-20V-10) olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.9. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarı ve % Pb giderim verimi

Kodu	Volt	Derişim (%)	Süre (Gün)	Pb (µg/kg)	% Giderim
Z0	-	-	-	40.0	0.0
ZSS-30V-10	30	-	7	17.2	57.0
ZTS-30V-10	30	10	7	6.4	84.05
ZLTS-30V-10	30	10	7	6.5	83.69

Tablo 5.9.'da görüldüğü gibi % 10 çözelti derişiminin 7 gün sonunda 30 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %57.00, tuzlu su için % 83.69 ve limon tuzlu su için % 84.05 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.9. %10 çözelti derişimi için 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı

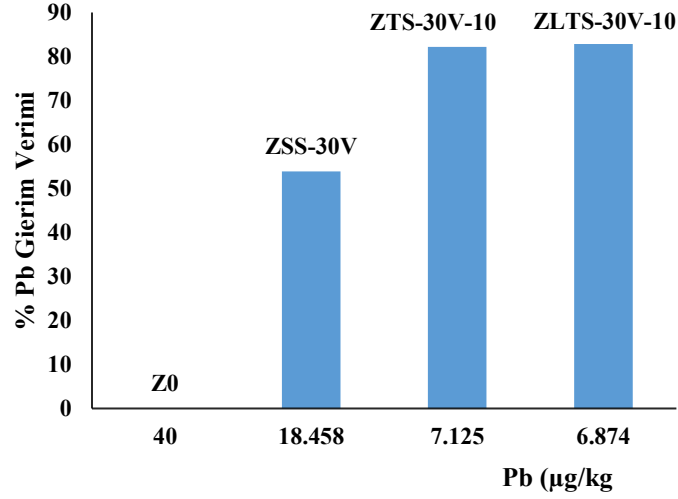
Şekil 5.9.'a göre 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %10'luk limon tuzu çözeltisi (ZLTS-30V-10) olarak belirlenmiştir.

5.4. %10 çözelti Konsantrasyonu için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 30V gerilimdeki kalan Pb miktarına ve %Pb giderim verimine etkisi

Tablo 5.10. %10 çözelti konsantrasyonu için 4 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan (Pb µg/kg) miktarı ve %Pb giderim verimi

Kodu	Volt	Süre (gün)	Konsantrasyon (%)	Pb (µg/kg)	% Giderim
Z0		-	-	40	0
ZSS	30	4	-	18,458	53,85
ZTS	30	4	10	7,125	82,18
ZLTS	30	4	10	6,874	82,81

Tablo 5.10'te görüldüğü gibi % 10 çözelti konsantrasyonun 4 gün sonunda 30 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için %53,85, tuzlu su için % 82,18 ve limon tuzlu su için % 82,81 olarak belirlenmiştir.



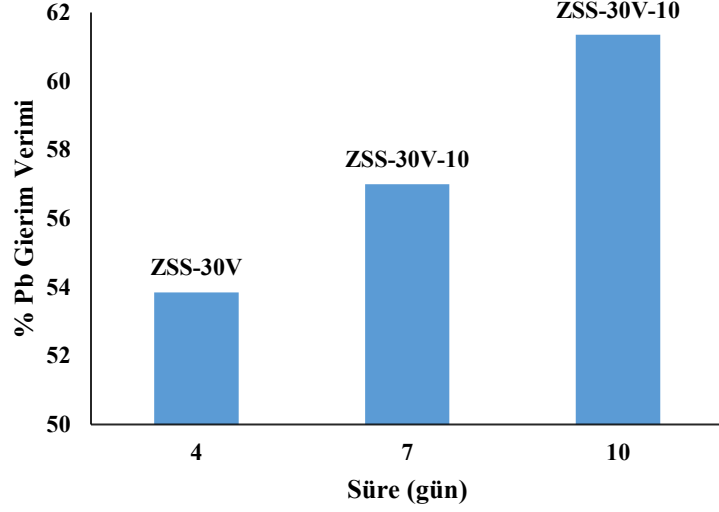
Şekil 5.10. %10 çözelti konsantrasyonu için 4 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan Pb (µg/kg) miktarına karşı % Pb giderim miktarı

Şekil 5.10.'a göre 7 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki % Pb giderim miktarı en yüksek olan çözelti %10'luk limon tuzu çözeltisi (ZLTS-30V-10) olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.11. %10 ZSS çözelti konsantrasyonu için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan (Pb µg/kg) miktarı ve %Pb giderim verimi

Kodu	Volt	Süre (gün)	Konsantrasyon (%)	Pb (µg/kg)	% Giderim
ZSS	30	4	10	18,458	53,85
ZSS	30	7	10	17,197	57
ZSS	30	10	10	15,458	61,35

Tablo 5.11'de görüldüğü gibi % 10 çözelti konsantrasyonun 4 gün sonunda 10 volt gerilimde, giderilme yüzdesi saf su için % 53,85, % 57 ve % 61 olarak belirlenmiştir.

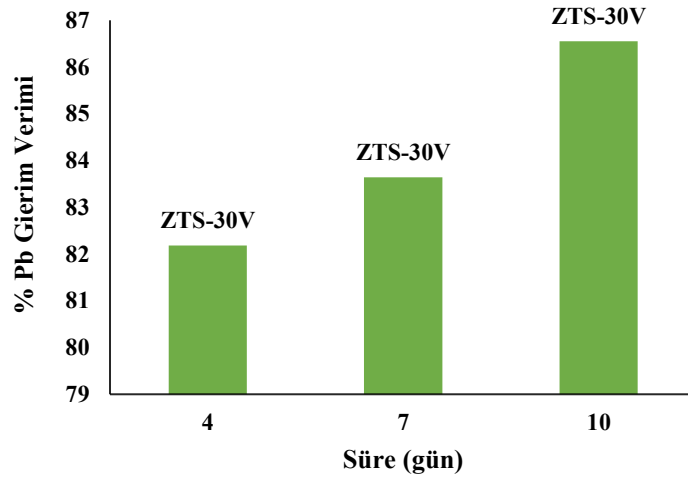


Şekil 5.11. %10 çözelti konsantrasyonu (ZSS) için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb ($\mu\text{g/kg}$) miktarına karşı Süre (gün)

Tablo 5.12. %10 ZTS çözelti konsantrasyonu için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan (Pb $\mu\text{g/kg}$) miktarı ve %Pb giderim verimi

Kodu	Volt	Süre (gün)	Konsantrasyon (%)	Pb ($\mu\text{g/kg}$)	% Giderim
ZTS	30	4	10	7,125	82,18
ZTS	30	7	10	6,542	83,64
ZTS	30	10	10	5,377	86,55

Tablo 5.12’te görüldüğü gibi % 10 ZTS çözelti konsantrasyonun 4, 7 ve 10 gün sonunda 10 volt gerilimde, giderilme yüzdesi tuzlu su için % 82.18, % 83.64 ve % 86.55 olarak belirlenmiştir.

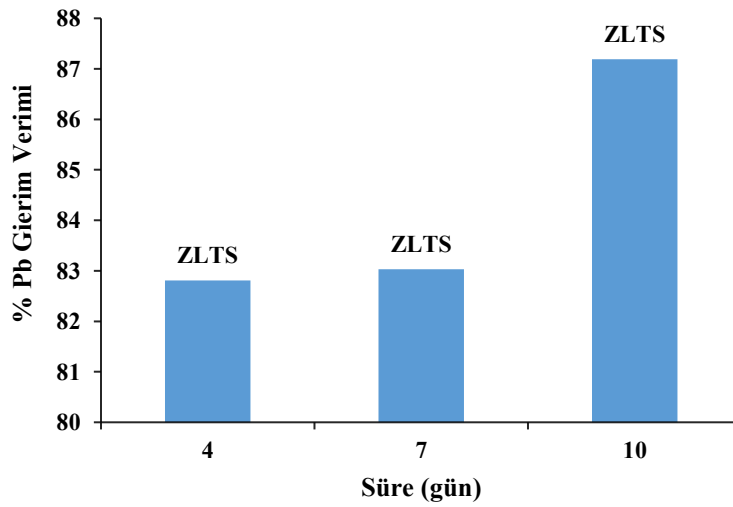


Şekil 5.12. %10 çözelti konsantrasyonu (ZTS) için 4 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb ($\mu\text{g/kg}$) miktarına karşı Süre (gün)

Tablo 5.13. %10 ZLTS çözelti konsantrasyonu için 4, 7 ve 10 gün çalışma süresinde 30 V gerilimdeki kalan (Pb $\mu\text{g/kg}$) miktarın ve % Pb giderim miktarı

Kodu	Volt	Süre (gün)	Konsantrasyon (%)	Pb ($\mu\text{g/kg}$)	% Giderim
ZLTS	30	4	10	6,874	82,81
ZLTS	30	7	10	6,785	83,03
ZLTS	30	10	10	5,124	87,19

Tablo 5.13’da görüldüğü gibi % 10 çözelti konsantrasyonun 4 gün sonunda 10 volt gerilimde, giderilme yüzdesi tuzlu su için % 82.81, % 83.03 ve % 87.19 olarak belirlenmiştir.



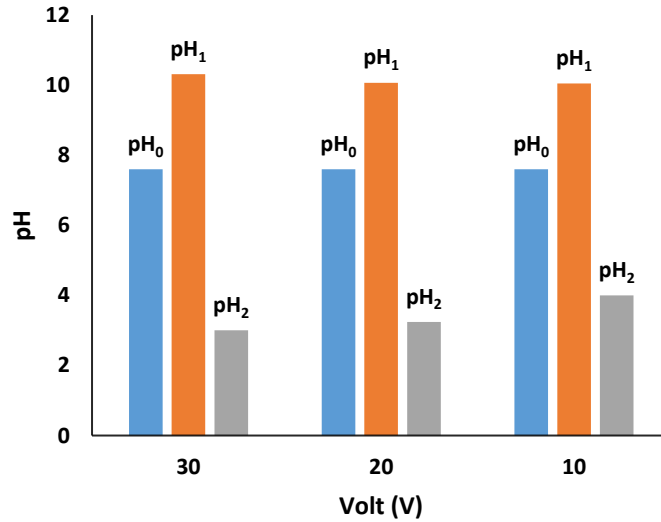
Şekil 5.13.%10 çözelti konsantrasyonu (ZLTS) için 4 gün çalışma süresinde 10 V gerilimdeki kalan Pb ($\mu\text{g/kg}$) miktarına karşı Süre (gün)

5.5. %5 ve %2.5 çözelti derişiminin 7 gün çalışma süresinde ve farklı konsantrasyonlarda anoda ve katoda pH değışikliliği

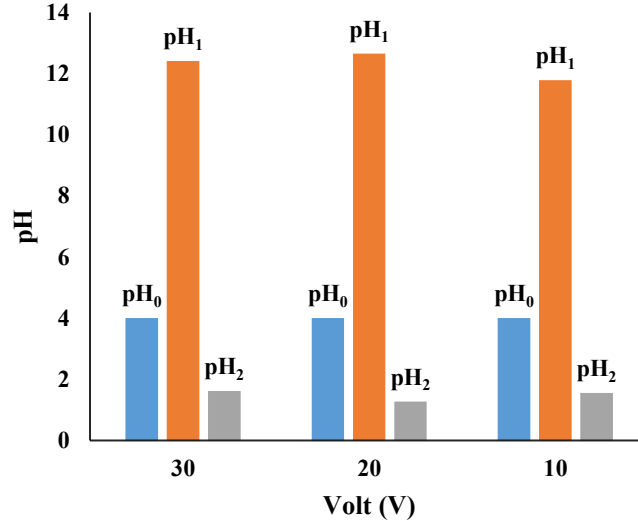
Tablo 5.14. %5 ZSS, ZLTS ve ZTS çözelti konsantrasyonu için 7 gün çalışma süresinde ve farklı konsantrasyonlarda anoda ve katoda pH değışikliliği.

Çözelti	No	pH ₀	pH ₁	pH ₂	V	Süre (gün)
ŞS	1	7,6	10,31	3,00	30	7
	2	7,6	10,07	3,24	20	
	3	7,6	10,05	4,00	10	
TS	1	4,0	12,41	1,62	30	7
	2	4,0	12,65	1,27	20	
	3	4,0	11,97	1,55	10	
TL	1	2,45	11,85	2,28	30	7
	2	2,45	11,80	2,31	20	
	3	2,45	11,79	2,39	10	

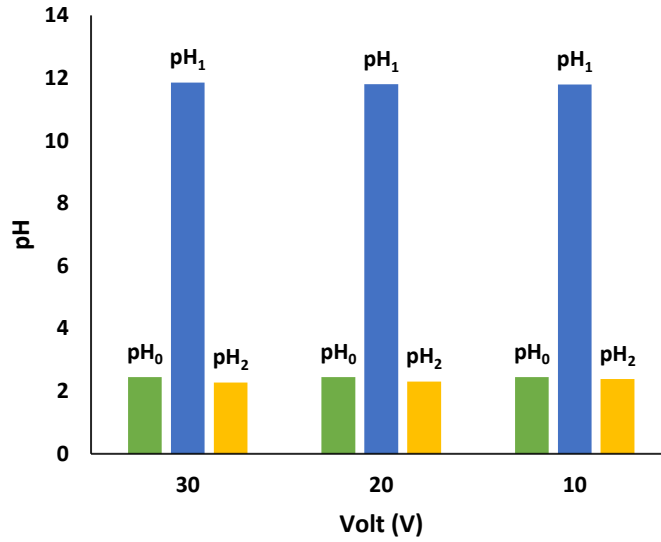
Tablo 5.14'te görüldüğü gibi % 5 çözelti konsantrasyonun, pH₁ ve pH₂ 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde, catoda en yüksek pH, ZSS için 10.31, ZTS için 12.41 ve ZLTS için 11.85. Halbuki, anoda en yüksek pH, ZSS için 4.00, ZTS için 1.62 ve ZLTS için 2.39 olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.14. %5 çözelti konsantrasyonu (ZSS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değışiklikliği.



Şekil 5.15. %5 çözelti konsantrasyonu (ZTS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değişikliği.

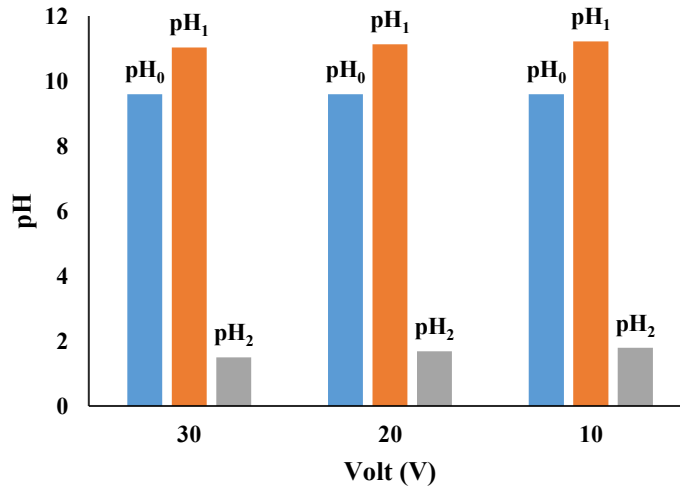


Şekil 5.16. %5 çözelti konsantrasyonu (ZLTS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değişikliği.

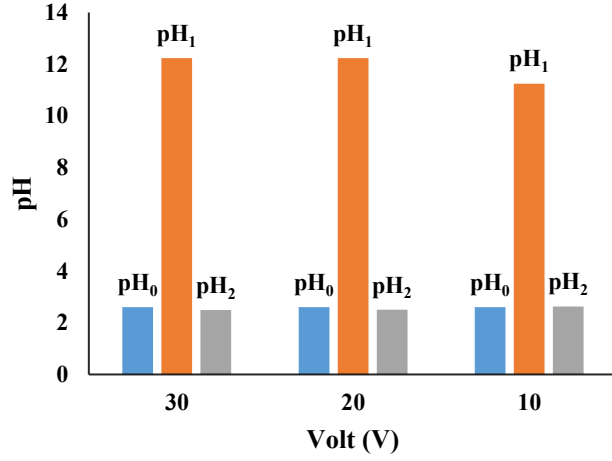
Tablo 5.15. 2.5% çözelti 7 gün çalışma süresinde, farklı konsantrasyonlarda anoda ve katoda pH değışikliliği

Çözelti	N°	pH ₁	pH ₂	pH ₂	V	Süre (gün)
TS	1		11,03	1,50	30	7
	2	9,59	11,13	1,68	20	
	3		11,22	1,79	10	
LT	1		12,24	2,49	30	7
	2	2,6	12,24	2,50	20	
	3		11,25	2,63	10	

Tablo 5.15'te görüldüğü gibi % 2.5 çözelti konsantrasyonun, pH₁ ve pH₂ 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde, katoda en yüksek pH, ZTS için 11.22 ve ZLTS için 11.25. Halbuki, anoda en yüksek pH, ZTS için 1.79 ve ZLTS için 2.63 olarak belirlenmiştir.

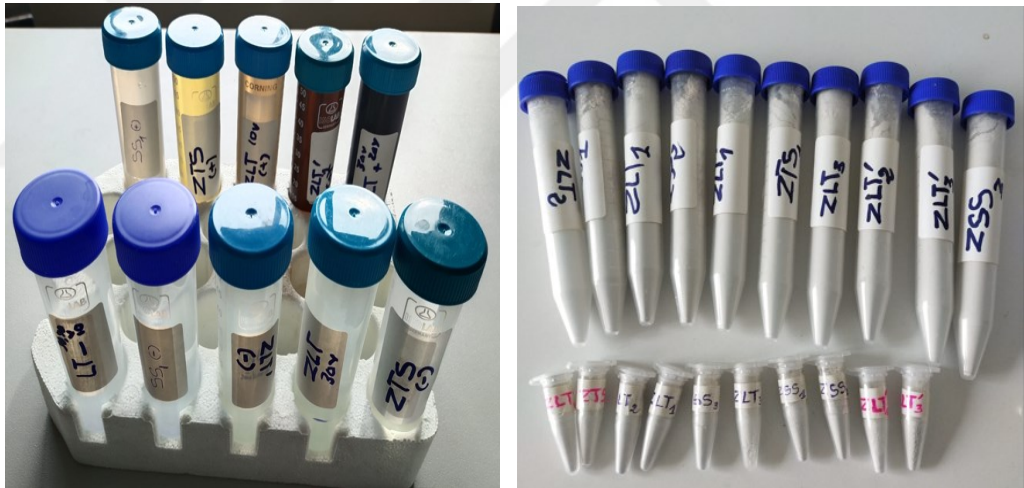


Şekil 5.17. %2.5 çözelti konsantrasyonu (ZTS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değışikliği.



Şekil 5.18. %2.5 çözelti konsantrasyonu (ZLTS), 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde anot'ta ve katot'ta çözeltinin pH değişikliği.

NB: Burada pH₀, çözeltinin birim haldeki pH değeridir, pH₁ ve pH₂, 7 günlük analizden sonra anotta ve katotta çözeltinin pH değeridir.



Şekil 5.19. 4, 7 ve 10 gün süresinde alınmış numuneler

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışmasında, doğal zeolitlerin bünyesinde bulunan kurlun ağır metalinin elektrokinetik yöntemle giderilmesini araştırmak amacıyla bir elektrokinetik bir hücre tasarlanarak imalatı yapılmıştır. Üretilen bu hücrede, zeolit türü olarak doğal zeolit klinoptilolit kullanılmıştır, Çözelti olarak ise saf su, farklı derişimlerde tuzlu su (NaCl) ve limon tuzlu su (% 2.5, 5 ve 10) kullanılmıştır. Bu işlem kütle transferi prensibine dayanmaktadır ve grafit elektrotlar kullanılmıştır. Kullanılan yöntemde güç kaynağı yardımıyla sağlanan farklı voltaj değerlerinde kurşun ağır metalinin giderim verimi araştırılmıştır. Sonuçlar giderim yapılmamış doğal zeolitler ile karşılaştırılmıştır.

Farklı derişimlerdeki doğal çözeltilerin klinoptilolit içerisindeki kurşun metalinin giderilmesinde etkinliği belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan elektrokinetik hücre tekniği daha önce literatürde topraktan ağır metallerin giderilmesi konusunda kullanılmıştır. Fakat zeolitler ile ilgili çalışma yapılmamıştır. Çalışma bu yönü ile özgünlük taşımaktadır. Ayrıca çalışmada kullanılan giderim ortamları tuzlu su ve limon tuzlu su olması çalışmanın çevreci yönünü sergilemektedir. Çalışma kapsamında kullanılan reaktiflerin doğaya herhangi bir zararı bulunmamaktadır.

Çalışmada ulaşılan sonuç giderim ortamının derişimi arttıkça kurşun giderim veriminin arttığı ve kalan kurşun miktarının azaldığı görülmektedir. %2,5, %5 ve %10 çözelti ortamlarında en yüksek giderim verimin %10 çözeltide olduğu tespit edilmiştir. Farklı gerilim değerlerine bakıldığında gerilim değerleri arttıkça da kurşun giderim veriminin arttığı ve kalan kurşun miktarının azaldığı görülmektedir. %10'luk çözelti ortamında 10 V, 20 V ve 30 V gerilim ortamında en yüksek giderim verimin 30 V giderimde olduğu belirlenmiştir. En yüksek giderim verimi %10'luk çözelti ortamında 30 V gerilimde tuzlu su ortamında %83.6 ve limon tuzlu su ortamında % 84.0 olarak belirlenmiştir.

Ayrıca süre arttıkça %Pb giderim miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Son olarak elektrokinetik yöntemle ağır metallerin giderilmesi, çözeltinin konsantrasyonu, süresi ve uygulanan akımın gerilimi ile orantılı olduğunu söyleyebiliriz.

%5 çözelti konsantrasyonun, pH₁ ve pH₂ 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde, katoda en yüksek pH, ZSS için 10.31, ZTS için 12.41 ve ZLTS için 11.85 olarak belirlenmiştir. Halbuki, anoda en yüksek pH, ZSS için 4.00, ZTS için 1.62 ve ZLTS için 2.39 olarak belirlenmiştir.

Öte yanda %2.5 çözelti konsantrasyonun, pH₁ ve pH₂ 7 gün sonunda 10, 20 ve 30 volt gerilimde, katoda en yüksek pH, ZTS için 11.22 ve ZLTS için 11.25 olarak belirlenmiştir. Halbuki, anoda en yüksek pH, ZTS için 1.79 ve ZLTS için 2.63 olarak belirlenmiştir.

Sonuçlar değerlendirildiğinde her deneyde limon tuzlu sudaki giderim veriminin tuzlu su ile yakın saf su ile olan verimden önemli oranda farklı olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin tuzlu su ve limon tuzu ortamındaki iyonların kütle transfer hızını kolaylaştırdığı düşünülmektedir.

Bu çalışma üniversite sanayi iş birliği kapsamında Esen Tarım Gübre Tohumculuk İth. Ve Matbaa Malze. Yem. Madencilik San. Tic. A. Ş firması ile birlikte yürütülmüştür. Aynı zamanda tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Proje Yönetim Ofisi Başkanlığı tarafından PYO.MUH.1904.22.010 proje numarası ile ‘Zeolitlerden ağır metallerin giderilmesi’ başlıklı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Acar, Y. and J. Hamed (1995). "Acar YB, Galé RJ, Alshawabkeh A. N, Marks RE, Puppala S., Bricka M, P. R. (1995). Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, 40, 117-137.
- Acar, Y. B. and A. N. A. (1993). Principles of electrokinetic remediation. *Environmental Science & Technology*, 27(13), 2638-2647.
- Ackley, M. W., Rege, S. U., & Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 25–42. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00353-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00353-6)
- Adsorps, T. (1998). Dogal gazin (metan) dogal.
- Agrawal S.K. (2009). Heavy metal pollution (A.P.H Publ, p. 1).
- Albayrak, M. (2010). Manisa (Gördes) bölgesi zeolitlerinin mineralojik, kimyasal ve teknolojik incelenmesi. *Kibited*, 1, 273–285.
- Ambrozova, P., Kynicky, J., Urubek, T., & Nguyen, V. D. (2017). Synthesis and modification of clinoptilolite. *Molecules*, 22(7), 1–13. <https://doi.org/10.3390/molecules22071107>
- Armbruster, T., & Gunter, M. E. (2001). Crystal structures of natural zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 1–67. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.1>
- Baydemir, T. (2022). Her Derde Deva.
- Bilgin, Ö., & Kantarci, S. (2018). Bigadiç (Balıkesir, Türkiye) civarında gözlenen höylandit/klinoptilolit zeolit oluşumlarının teknolojik özelliklerinin incelenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(1), 1–13. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.429367>
- Çetinel, G. (1993). Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit. MTA Fizibilite Etüd Dairesi Maden Ekonomisi Birimi, 1(31).
- Cortés, A. C. (2009). La Importancia De Las Zeolitas. *Ct*, 1, 211–227.
- D.J., Glass, (Raskin I., Ensley B.D., Eds.), J. W. (1999). Economic potential of phytoremediation, *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean Up the Environment*. New York, USA, 15–31.
- Dökmeci, İ. (2001). Toksikoloji: zehirlenmelerde tanı ve tedavi. Nobel Tıp Kitabevi.
- EFSA, C. (2016). (2016). Panel (EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavourings and Processing Aids). Scientific Opinion on Flavouring Group Evaluation, 96.
- Ertürk, H. B., & Özdoğan, N. (2017). Removing Heavy Metals From the Soil With Phytoremediation. *Journal of Young Scientist*, V(Clemens 2006), 59–65. <https://scholar.google.com>
- Esenzeolit. (n.d.). Klinosen, zeolite feed additive. 3(1), 3.
- Esenzeolit gordesz. (n.d.). zeolit-klinoptilolit.
- Filiz, E. (2007). Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi. 27, 123.
- Ghobadi, R., Altaee, A., Zhou, J. L., Karbassiyazdi, E., & Ganbat, N. (2021). Effective remediation of heavy metals in contaminated soil by electrokinetic technology incorporating reactive filter media. *Science of the Total Environment*, 794, 148668. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148668>

- Grancarić, A. M., Tarbuk, A., & Kovaček, I. (2009). Nanoparticles of activated natural zeolite on textiles for protection and therapy. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 15, 203–210. <https://doi.org/10.2298/CICEQ0904203G>
- Güven, E. D., & Akıncı, G. (2010). Ağır Metallerin Kirlenmiş Sedimentten Biyoliç Yöntemiyle Giderilmesinde Sulfur Konsantrasyonunun Etkisi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 27(2), 73–78.
- Hassan, I., & Mohamedelhassan, E. (2021). Efficacy of Electrokinetics in Remediating Soft Clay Slurries Contaminated with Cadmium and Copper. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05250-9>
- Kampus, N. (2012). *Perlit ve zeolit kullanılarak atık sulardan Ni, Zn, Pb Giderim verimlerinin Belirlenmesi*. 9.
- Kocaer, F. O. (2003). Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Uygulanan Teknolojiler. *Uludağ University Journal of the Faculty of Engineering*, 8(1), 121–131.
- Köktürk, U. (1995). *Zeolit Madenciligi ve Çevre Sağlığına Etkileri*. 300.
- Motsi, T., Rowson, N. A., & Simmons, M. J. H. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.02.005>
- Özkoç, Ö. B. (2011). Su mercimeği (Lemna minor) bitkisi ile ağır metal içeren Gala gölü sularının ileri arıtımının değerlendirilmesi. *Namık Kemal Üniversitesi*.
- Polat, E., Karaca, M., Demir, H., & Onus, a N. (2004). Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Reserarch*, 12(December 2004), 183–189.
- Rahman, Z., Jagadheeswari, Mohan, A., Tharini, Selvendran, & Priya, S. (2020). Electrokinetic remediation: An innovation for heavy metal contamination in the soil environment. *Materials Today: Proceedings*, 37. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.541>
- Saberi, N., Aghababaei, M., Ostovar, M., & Mehrnahad, H. (2018). Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbon and heavy metals from an artificial clayey soil by enhanced electrokinetic method. *Journal of Environmental Management*, 217, 897–905. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.125>
- Sengupta, S. (1999). Electro-partitioning with composite ion-exchange material: an innovative in-situ heavy metal decontamination process. *Reactive and Functional Polymers*, 40(3), 263–273. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00040-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00040-6)
- Sigurdsson Houghton, B., McNutt, S., Rymer, H. y Stix, J. H., & Wedge, F. M. (2000). Utilisation des zeolites dans le blanchiment des pâtes mécaniques. *Encyclopedia of Volcanoes*, 3, 662.
- Smart, L. E. and E. A. M. (2012). *Solid state chemistry: an introduction CRC press*.
- Soylu, M., & Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki Doğal Zeolitler VeliyoDeğişimi Uygulamaları. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(1), 11–20. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.297064>
- Sposito, G. (1998). On points of zero charge. *Environmental Science & Technology*, 32(19), 2815–2819.
- Usman, A. K., Mu'azu, N. D., Lukman, S., Essa, M. H., Bukhari, A. A., & Al-Malack, M. H. (2020). Removal of Lead and Copper from Contaminated Mixed Clay Soils Using Pulsed Electrokinetics. *Soil and Sediment Contamination*, 29, 465–480. <https://doi.org/10.1080/15320383.2020.1743969>

- Ve, H., FİZİKSEL, B., & Kiyaslanmasi, Ö. (2013). *Araştırma makalesi / research article*.
- Wang, Y., Han, Z., Li, A., & Cui, C. (2021). Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals contaminated soil by biodegradable complexing agents. *Environmental Pollution*, 283. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117111>
- Wang, Y., Li, A., & Cui, C. (2021). Remediation of heavy metal-contaminated soils by electrokinetic technology: Mechanisms and applicability. *Chemosphere*, 265, 129071. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129071>
- Yazıcı Karabulut, B., & Atasoy, A. D. (2019). Ağır Metallerin Çeşitli Gözenekli Malzemeler Üzerinde Adsorpsiyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2010, 151–156. <https://doi.org/10.19113/sdufenbed.513952>
- Zarkovic, N., Zarkovic, K., Kralj, ... & Pavelic, K. (2003). Anticancer and antioxidative effects of micronized zeolite clinoptilolite. *Anticancer Research*, 23, 1589–1596.
- Zorbay, F., & Arslan, S. (2012). Zeolitler ve Kullanım Alanları. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 2(1), 63–68. <https://doi.org/10.7212/zkufbd.v2i1.80>

ÖZ GEÇMİŞ

Filima Lisesi’ni bitirdikten sonra Gamal Abdel Nasser Üniversitesi Muhendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünden 2018 tarihinde mezun oldum. 2020 yılında OMÜ Kimya Mühendislik Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdim.

İletişim Bilgileri

ORCID ID : <https://orcid.org/0000-0001-8729-3464>.

Yayınlar:

1. Mamadou Fadilou BAH ve Dr. Öğr. Üyesi Gediz UĞUZ . Doğal Zeolitlerden Ağır Metallerin Giderilmesi. 10. Uluslararası Mühendislik Mimarlık Ve Tasarım Kongresi 2023