

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PERLİT VE ZEOLİT KULLANILARAK
ATIKSULARDAN Ni, ZN, PB GİDERİM
VERİMLERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Çevre Yük.Müh. Sinan Mehmet TURP

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. ASUDE ATEŞ

OCAK 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PERLİT VE ZEOLİT KULLANILARAK
ATIKSULARDAN Ni, ZN, PB GİDERİM
VERİMLERİNİN BELİRLENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Çevre Y. Müh. Sinan Mehmet TURP

Enstitü Anabilim Dalı : Çevre MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 05 / 01 /2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirligi ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
Savaş AYBERK
Jüri Başkanı

Y. Doç. Dr.
Asude ATEŞ
(Danışman) Üye

Prof. Dr.
Bülent ŞENGÖRÜR
Üye

Doç. Dr.
İrfan YEŞİLNAÇAR
Üye

Yrd. Doç. Dr.
Mahnaz GÜMRÜKÇÜOĞLU
Üye

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Yrd.Doç.Dr. Asude ATEŞ yönetiminde hazırlanarak, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Bu tez, 2007-50-02-014 nolu Doktora Tez Projesi kapsamında Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimince desteklenmiştir.

Yaşam boyunca sürecek eğitimimin önemli bir adımı olan, merak, heyecan ile hazırlanan çalışmamda, ışık ve iz olan sevgili hocam Yrd. Doç.Dr. Asude ATEŞ'e desteği ve güveni için sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca pratik çözümleri, yardımcıları ile hep yanında olan meslektaşım ve arkadaşım Arş. Gör. Beytullah EREN'e, her türlü desteği ve tecrübelерinden yararlanmama sebep olan kardeşim Dr. Ahmet Berkiz Turp'a ve aileme teşekkür ederim.

Doktora tez konusunun tespitinden tamamlanması aşamasına kadar geçen süre içerisinde sabrını ve yardımını esirgemeyen tez izleme komitesinde yer alarak bana yön veren Prof. Dr. Savaş AYBERK ve Yrd. Doç. Dr. Mahnaz GÜMRÜKÇÜOĞLU'na, içtenlikle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|------|
| TEŞEKKÜR..... | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | vii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | ix |
| TABLOLAR LİSTESİ..... | xii |
| ÖZET..... | xiii |
| SUMMARY..... | xiv |
| | |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Amaç..... | 1 |
| 1.2 Kapsam..... | 2 |
| 1.3 Atıksularda Ağır Metallerle Yapılan Önceki Çalışmalar..... | 3 |
| | |
| BÖLÜM 2. | |
| AĞIR METALLER..... | 8 |
| 2.1. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri..... | 10 |
| 2.2. Ağır Metallerin Kullanım Alanları Göre İnsan ve Doğaya Etkileri.. | 13 |
| 2.2.1. Cıva bileşikleri..... | 13 |
| 2.2.2. Kurşun bileşikleri..... | 13 |
| 2.2.3. Krom bileşikleri..... | 14 |
| 2.2.4. Arsenik bileşikleri..... | 14 |
| 2.2.5. Gümüş bileşikleri..... | 14 |
| 2.2.6. Nikel bileşikleri..... | 15 |
| 2.2.7. Kalay bileşikleri..... | 15 |
| 2.2.8. Berilyum bileşikleri..... | 15 |
| 2.2.9. Vanadyum bileşikleri..... | 16 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| 2.2.10. Çinko ve bileşikleri..... | 16 |
| 2.3. Atıksuların Arıtılması..... | 16 |
| 2.3.1. Fiziksel arıtma..... | 17 |
| 2.3.2. Kimyasal arıtma..... | 18 |
| 2.3.3. Biyolojik arıtma..... | 20 |
| 2.4. İleri Arıtma Metotları..... | 21 |
| 2.4.1. Azot ve fosfor giderme..... | 21 |
| 2.4.2. Filtrasyon..... | 22 |
| 2.4.3. Dezenfeksiyon..... | 22 |
| 2.4.4. İyon değiştirme yöntemi..... | 23 |
| 2.4.5. Ters osmoz yöntemi..... | 23 |
| 2.4.6. Ulrafiltrasyon yöntemi..... | 24 |
| 2.4.7. Adsorpsiyon..... | 24 |

BÖLÜM 3.

| | |
|--|----|
| MATERYAL METOT..... | 25 |
| 3.1. Perlit..... | 25 |
| 3.1.1. Tanım ve sınıflandırma..... | 25 |
| 3.1.2. Fiziksel özellikler..... | 25 |
| 3.1.3. Kimyasal özellikler..... | 26 |
| 3.1.4. Perlitin rezervleri..... | 27 |
| 3.1.5. Perlitin üretim yöntemi ve teknolojisi..... | 27 |
| 3.1.6. Perlit tüketimi..... | 29 |
| 3.1.7. Tüketim alanları..... | 29 |
| 3.1.8. Perlitin Türkiye'deki rezervleri..... | 31 |
| 3.1.9. Perlitin Türkiye'deki üretim yönetimi ve teknolojisi .. | 32 |
| 3.2. Zeolit ve Klinoptilolit..... | 34 |
| 3.2.1. Zeolitler..... | 34 |
| 3.2.2. Doğal zeolitler..... | 35 |
| 3.2.2.1. Oluşumu..... | 35 |
| 3.2.3. Klinoptilolit..... | 38 |
| 3.2.4. Zeolitlerin kullanım alanları..... | 40 |
| 3.2.5. Türkiye'de doğal zeolit yatakları..... | 41 |

| | |
|--|----|
| 3.3. Deneysel Malzemeler..... | 43 |
| 3.3.1. Cam malzemeler..... | 43 |
| 3.3.2. Cihazlar..... | 43 |
| 3.3.3. Kimyasal malzemeler..... | 43 |
| 3.4. Ağır Metallerin (Stok Çözeltilerin) Hazırlanması..... | 43 |
| 3.4.1. Nikel stok çözeltisi..... | 43 |
| 3.4.2. Çinko stok çözeltisi..... | 44 |
| 3.4.3. Kurşun stok çözeltisi..... | 44 |
| 3.5. Deneysel Çalışma Yöntemi..... | 44 |
| 3.6. Verimlerin pH Değişim Grafikleri..... | 45 |
| 3.6.1. Nikel – Zeolit pH değişim grafiği..... | 45 |
| 3.6.2. Nikel – Perlit pH değişim grafiği..... | 46 |
| 3.6.3. Çinko – Zeolit pH değişim grafiği..... | 46 |
| 3.6.4. Çinko – Perlit pH değişim grafiği..... | 47 |
| 3.6.5. Kurşun – Zeolit pH değişim grafiği..... | 47 |
| 3.7. Verimlerin Matematiksel İfadesi..... | 48 |

BÖLÜM 4.

| | |
|--|----|
| DENEY SONUÇLARI..... | 51 |
| 4.1. Çinko – Perlit Deney Sonuçları..... | 51 |
| 4.2. Nikel – Zeolit Deney Sonuçları..... | 57 |
| 4.3. Nikel – Perlit Deney Sonuçları..... | 62 |
| 4.4. Kurşun – Perlit Deney Sonuçları..... | 68 |
| 4.5. Çinko – Zeolit Deney Sonuçları..... | 73 |
| 4.6. Deney Sonuçlarına Göre Matematiksel İfadeler..... | 78 |
| 4.6.1. Nikel – Zeolit YSA..... | 78 |
| 4.6.2. Nikel – Perlit YSA..... | 79 |
| 4.6.3. Çinko – Zeolit YSA | 80 |
| 4.6.4. Çinko – Perlit YSA..... | 81 |

BÖLÜM 5.

| | |
|---------------------------|----|
| TARTIŞMA ve ÖNERİLER..... | 82 |
|---------------------------|----|

| | |
|----------------|----|
| KAYNAKLAR..... | 84 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 92 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|--------------------|------------------------------|
| C | : Derişim |
| °C | : Santigrat Derece |
| C _{giriş} | : İlk Derişim |
| C _{çıkış} | : Son Derişim |
| cal | : Kalori |
| cm | : Santimetre |
| cm ² | : Santimetrekare |
| cm ³ | : Santimetreküp |
| m _{eq} | : İyon Değiştirme Kapasitesi |
| g | : Gram |
| h | : Saat |
| kg | : Kilogram |
| L | : Litre |
| m | : Metre |
| km | : Kilometre |
| m ² | : Metrekare |
| m ³ | : Metreküp |
| ml | : Mililitre |

| | |
|-------|---------------------------------|
| mm | : Milimetre |
| BOİ | : Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı |
| KOİ | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı |
| YSA | : Yapay Sinir Ağları |
| ANN | : Artificial Neural Network |
| AKM | : Askıda Katı Madde |
| i | : Girdi Katmanı |
| j | : Gizli (ara) Katman |
| k | : Çıktı Katmanı |
| nm | : Nanometre |
| ppm | : Milyonda bir |
| s | : Saniye |
| μ | : Mikron |
| dak | : Dakika |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|--------------|--|----|
| Şekil 1.1. | Her bir ağır metalin farklı adsorban maddelerindeki değişim gösteren parametreleri..... | 2 |
| Şekil 2.1. | Farklı Sektörlerden Biyosfere Ağır Metal Yayınlımı..... | 9 |
| Şekil 2.2. | Bir Atıksu Arıtma Tesisinin Akım Şeması..... | 17 |
| Şekil 3.1. | pH Giderim Verimi (Nikel - Zeolit)..... | 45 |
| Şekil 3.2. | pH Giderim Verimi (Nikel - Perlit)..... | 46 |
| Şekil 3.3. | pH Giderim Verimi (Çinko - Zeolit)..... | 46 |
| Şekil 3.4. | pH Giderim Verimi (Çinko - Perlit)..... | 47 |
| Şekil 3.5. | pH Giderim Verimi (Kurşun - Zeolit)..... | 47 |
| Şekil 3.6. | Tipik Bir Yapay Sinir Ağı Mimarisi..... | 49 |
| Şekil 3.8. | Deneysel Çalışmalardan Sonra Kullanılan Giriş Derişimi Temas Süresi ve Adsorban Miktarına Göre Yapay Sinir Ağı Modeli..... | 49 |
| Şekil 4.1.a. | 5 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları..... | 51 |
| Şekil 4.1.b. | 10 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları..... | 52 |
| Şekil 4.1.c. | 20 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları..... | 52 |
| Şekil 4.1.d. | 30 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları..... | 53 |
| Şekil 4.1.e. | 0,1 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 53 |
| Şekil 4.1.f. | 0,2 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 54 |
| Şekil 4.1.g. | 0,5 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 54 |
| Şekil 4.1.h. | 1 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 55 |
| Şekil 4.1.i. | 2 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 55 |
| Şekil 4.1.j. | 5 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 56 |
| Şekil 4.1.k. | 10 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 56 |
| Şekil 4.2.a. | 5 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları..... | 57 |
| Şekil 4.2.b. | 10 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları..... | 57 |
| Şekil 4.2.c. | 20 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları..... | 58 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Şekil 4.2.d. | 30 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları..... | 58 |
| Şekil 4.2.e. | 50 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları..... | 59 |
| Şekil 4.2.f. | 1 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 59 |
| Şekil 4.2.g. | 5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 60 |
| Şekil 4.2.h. | 10 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 60 |
| Şekil 4.2.i. | 20 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 61 |
| Şekil 4.2.j. | 50 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 61 |
| Şekil 4.3.a. | 5 Dak. Temas Süresine Göre Nikel – Perlit Verim Sonuçları.... | 62 |
| Şekil 4.3.b. | 10 Dak. Temas Süresine Göre Nikel – Perlit Verim Sonuçları... | 63 |
| Şekil 4.3.c. | 20 Dak. Temas Süresine Göre Nikel – Perlit Verim Sonuçları... | 63 |
| Şekil 4.3.d. | 30 Dak. Temas Süresine Göre Nikel – Perlit Verim Sonuçları.... | 64 |
| Şekil 4.3.e. | 0,1 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 64 |
| Şekil 4.3.f. | 0,2 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 65 |
| Şekil 4.3.g. | 0,5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 65 |
| Şekil 4.3.h. | 1 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 66 |
| Şekil 4.3.i. | 2 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 66 |
| Şekil 4.3.j. | 5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 67 |
| Şekil 4.3.k. | 10 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 67 |
| Şekil 4.4.a. | 5 Dak. Temas Süresine Göre Kurşun – Perlit Verim Sonuçları... | 68 |
| Şekil 4.4.b. | 10 Dak. Temas Süresine Göre Kurşun – Perlit Verim Sonuçları. | 68 |
| Şekil 4.4.c. | 20 Dak. Temas Süresine Göre Kurşun – Perlit Verim Sonuçları. | 69 |
| Şekil 4.4.d. | 30 Dak. Temas Süresine Göre Kurşun – Perlit Verim Sonuçları. | 69 |
| Şekil 4.4.e. | 5 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 70 |
| Şekil 4.4.f. | 10 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 70 |
| Şekil 4.4.g. | 20 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 71 |
| Şekil 4.4.h. | 30 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 71 |
| Şekil 4.4.i. | 40 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 72 |
| Şekil 4.4.j. | 50 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 72 |
| Şekil 4.5.a. | 5 Dak. Temas Süresine Göre Çinko – Zeolit Verim Sonuçları.... | 73 |
| Şekil 4.5.b. | 10 Dak. Temas Süresine Göre Çinko – Zeolit Verim Sonuçları.. | 73 |
| Şekil 4.5.c. | 20 Dak. Temas Süresine Göre Çinko – Zeolit Verim Sonuçları.. | 74 |
| Şekil 4.5.d. | 30 Dak. Temas Süresine Göre Çinko – Zeolit Verim Sonuçları.. | 74 |
| Şekil 4.5.e. | 0,2 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 75 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Şekil 4.5.f. | 0,5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 75 |
| Şekil 4.5.g. | 1 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 76 |
| Şekil 4.5.h. | 2 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 76 |
| Şekil 4.5.i. | 5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 77 |
| Şekil 4.5.j. | 10 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları..... | 77 |
| Şekil 4.6.a. | Nikel – Zeolit Deneysel ve Test Verilerin Karşılaştırılması..... | 78 |
| Şekil 4.6.b. | Ortalama Karesel Hatanın Gizli Katmandaki Nöron Sayısına Göre Değişimi..... | 78 |
| Şekil 4.6.c. | Nikel – Perlit Deneysel ve Test Verilerin Karşılaştırılması..... | 79 |
| Şekil 4.6.d. | Ortalama Karesel Hatanın Gizli Katmandaki Nöron Sayısına Göre Değişimi..... | 79 |
| Şekil 4.6.e. | Çinko – Zeolit Yapay Sinir Ağları Verimi..... | 80 |
| Şekil 4.6.f. | Ortalama Karesel Hatanın Gizli Katmandaki Nöron Sayısına Göre Değişimi..... | 80 |
| Şekil 4.6.g. | Çinko – Perlit Yapay Sinir Ağları Verimi..... | 81 |
| Şekil 4.6.h. | Ortalama Karesel Hatanın Gizli Katmandaki Nöron Sayısına Göre Değişimi..... | 81 |

TABLOLAR LİSTESİ

| | | |
|------------|--|----|
| Tablo 1.1. | Düşük Adsorban Maddelerinde Bakır (II) Adsorpsiyon Kapasitesi | 4 |
| Tablo 2.1. | Ağır Metallerin Kullanıldıkları ve Atıldıkları Endüstriler..... | 10 |
| Tablo 2.2. | Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Olan Etkileri..... | 11 |
| Tablo 3.1. | Perlitin Fiziksel Özellikleri..... | 26 |
| Tablo 3.2. | Perlitin Kimyasal Özellikleri (%)..... | 26 |
| Tablo 3.3. | Dünya Perlit Rezervleri..... | 27 |
| Tablo 3.4. | Türkiye Perlit Rezervleri..... | 32 |
| Tablo 3.5. | Zeolitlerin İlk Sınıflandırma Şekli..... | 35 |
| Tablo 3.6. | Bazı Doğal Zeolitlerin Özellikleri ve Genel Anlamda Uygulama Alanları..... | 37 |
| Tablo 3.7. | Klinoptilolitin Kimyasal ve Minerolojik Analizi ve Bazı Fiziksel Özellikleri..... | 39 |
| Tablo 3.8. | Türkiye'deki Doğal Zeolit Yatakları..... | 42 |

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Atıksu arıtım, Nikel giderimi, Çinko giderimi, Kurşun giderimi, Perlit, Zeolit, Yapay sinir ağları, Atıksulardaki ağır metallerin arıtımı

Su ve atıksularda bulunan ağır metaller, halk sağlığını tehdit eden ve çevreye zararı açısından günümüzde en önemli sorunlarından biridir. Hızla artan endüstrileşmeden dolayı atıksularda bulunan zehirli ağır metallerin miktarı da giderek artmaktadır. Ağır metaller atıksulara elektro-kaplama, farmakolojik üretim, metal sanayi gibi birçok sanayinin üretim faaliyetleri sonucu çıkardığı atıklardan karışmaktadır. Türkiye'de atıksulardaki nikel ağır metali için sınır değerler çeşitli sektörler için yaklaşık 3 mg Ni/L, çinko için 3 mg Zn/L, kurşun içinse 0,5 mg Pb/L'dir. Yüksek ağır metal derişimlerinde insanlarda çeşitli kanserlere kronik hastalıklara sebep olmaktadır. Su ve atıksulardan ağır metal gideriminde kullanılan birçok metot mevcuttur. En çok kullanılan metotlar iyon değişimi, ultrafiltrasyon, kimyasal ayırtırma, ters ozmoz ve adsorpsiyondur. Bu çalışmada atıksuyun içerisindeki nikel çinko ve kurşun ağır metallerinin, perlit ve zeolit ile adsorpsiyonu deneysel çalışmalarдан elde edilen verileri kullanarak, her bir ağır metal için nikel, çinko ve kurşun giderim verimini ayrı ayrı tahmin eden bir yapay sinir ağısı (YSA) modeli geliştirilmiş ve modelin kullanılabilirliği test edilmiştir. Geliştirilen YSA modelinde girdi değişkenleri olarak giriş derişimi, temas süresi, adsorban miktarı alınmış ve çıktı değişkeni olarak da nikel giderim verimi çinko giderim verimi ve kurşun giderim verimi alınmıştır. Sonuç olarak geliştirilen YSA modelinin nikel çinko ve kurşunun giderim verimlerini tahmin etmede etkili olduğu görülmüştür. Nikel - Zeolit ile yapılan YSA giderim verimindeki belirlilik katsayıısı 0,997, Nikel - Perlit ile yapılan YSA giderim verimindeki belirlilik katsayıısı 0,93, Çinko - Zeolit ile yapılan YSA giderim verimindeki belirlilik katsayıısı 0,98'dir. Çinko - Perlit ile yapılan deneysel verimlerin YSA'ya uygulanmasından alınan sonuçlar ortalama karesel hata ve belirlik katsayıısı sırasıyla 0,0002679 ve 0,995'tir. Ancak kurşun ağır metali ihtiva eden bir atıksuda zeolit çok daha iyi giderim verim elde etmesine rağmen, perlit doğal malzemesiyle giderim sağlanamamıştır. Ancak perlit, diğer iki ayrı ağır metalde (çinko ve nikel) iyi verimler (%83-91) elde ettiği görülmüştür.

DETERMINATION OF REMOVAL EFFICIENCIES FROM Ni, Pb, Zn, WASTEWATERS USING PERLITE AND ZEOLITE

SUMMARY

Keywords: Wastewater treatment, Removal of nickel, Removal of zinc, Removal of lead, Perlite, Zeolite, Artificial neural networks, Treatment of heavy metals in wastewater

The heavy metals in water and waste waters are one of the most crucial problems in respect to the protection of the environment and the threat for the public health. Due to the rapid rise in industrialisation, the amount of poisonous heavy metals in waste waters is also increasing. The heavy metals interfuse to waste waters by the production operations of several industries such as; electro coating, pharmalogical production and metal industry. In Turkey, the boundary value for the heavy metal nickel is approximately 3 mg Ni/L, for the heavy metal zinc 3 mg Zn/L and for the heavy metal lead is 0,5 mg Pb/L. The high heavy metal concentration leads to various cancer or chronic diseases. There are various methods to remove the heavy metals in water and waste waters. The most common methods used are ion change, ultra filtration, chemical decomposition, reverse osmoses and adsorption. In this study, using the data obtained from the experimental studies the adsorption of nickel, zinc and heavy metals found in waste waters with the perlite and zeolite an artificial neural networks (ANN) model which can predict the efficiency of the removal of the heavy metals nickel, zinc and lead one by one is developed and the use of this model is tested. In the developed ANN model, the input concentration, the contact time, the amount of adsorbent were taken as the input variables and the efficiency of nickel removal, the efficiency of zinc removal and the efficiency of lead removal were taken as the output variables. As a result, the developed ANN model was effective in determining the efficiency of nickel, zinc and lead removal. The coefficient determination was 0,997 in the efficiency of ANN removal which was made by zeolite Nickel-Zeolite, the coefficient determination was 0,93 in the efficiency of ANN removal which was made by zeolite Nickel-Perlite, the determinant coefficient was 0,98 in the efficiency of ANN removal which was made by zinc-zeolite. The results obtained from the application of experimental efficiency made by Zinc Perlite to ANN are the root mean square error approximately and coefficient determination is sequentially 0, 0002679 and 0,995. However, although in waste water which includes lead heavy metal zeolite obtains a more efficient removal, removal could not be provided by perlite the natural material. On the other hand, perlite obtained a better efficiency in both zinc and nickel.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Amaç

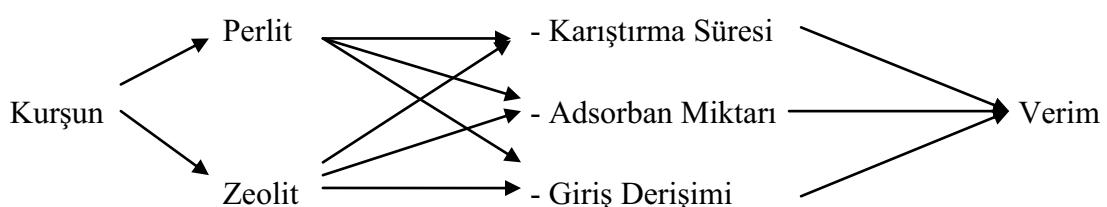
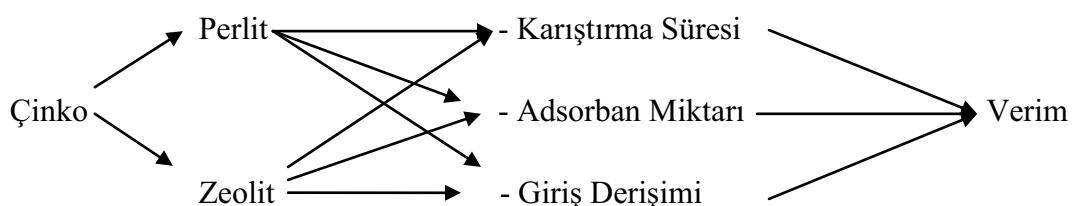
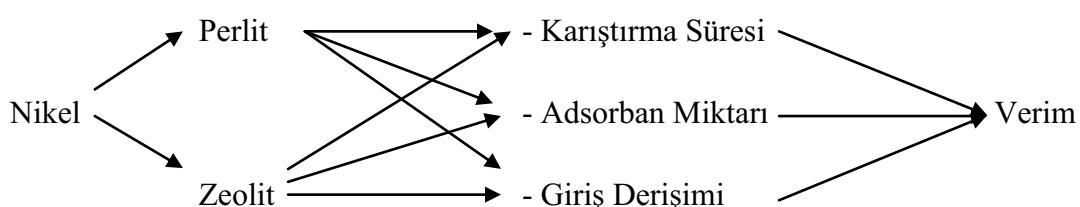
Halk sağlığı ve çevrenin korunumu açısından su ve atıksularda bulunan ağır metaller çok önemlidir. Günümüzde, hızla artan endüstrileşme, atıksularında bulunan zehirli ağır metallerin sebeplerindendir. Atıksuda bulunan zehirli ağır metalleri oluşturan endüstriler; elektro kaplama, farmakolojik üretim, metal sanayi gibi birçok sanayinin üretiminden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmanın temel amacı nikel, çinko ve kurşun ihtiva eden atıksuların perlit ve zeolit adsorban maddesiyle giderim verimlerinin matematiksel olarak belirlenmesidir. Ayrıca bu verimlere göre adsorban maddenin temas süresi, adsorban madde miktarı ve atıksuyun içerisindeki ağır metal (nikel, çinko, kurşun) miktarına göre yapay sinir ağları kullanılarak en uygun verimlerin incelenmesidir.

Bu kapsamda giderim verimleri, laboratuar ortamında deneysel olarak çalışılmış ve günümüzde yaygın olarak kullanılmaya başlanan matematiksel bir model olan yapay sinir ağlarında adsorpsiyon giderim verimleri gözlemlenmiştir.

1.2. Kapsam

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda çinko, kurşun ve nikel ağır metallerinin atıksulardaki derişimlerini gidermek için kullanılan doğal işlenmemiş ucuz ve kolay bulunan perlit ve zeolit adsorban maddelerinin giderimi incelenmiştir. Atıksuda bulunan nikel, çinko ve kurşun ağır metalleri perlit ile giderimi incelenerek ve belirtilen değişkenler de göze alınarak bir sonuca ulaşılmıştır.

Aşağıdaki şekilde her bir ağır metalin farklı adsorban maddelerinde ayrı ayrı karşılaştırma süresi, adsorban miktarı ve giriş derişimleri gösterilmektedir. Bunun sonucunda alınan her bir verim matematiksel bir ifade ile yapay sinir ağlarında en uygun verimler gerçek deneylerle karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.1. Her bir ağır metalin farklı adsorban maddelerindeki değişim gösteren parametreleri

1.3. Atıksularda Ağır Metallerle Yapılan Önceki Çalışmalar

Kompleks bentonit ve uçucu külle adsorpsiyon modellemesi yapılarak sulu çözeltilerdeki bakır iyonları çalışılmıştır. Yapılan çalışmada Neigmenggu ilindeki termal elektrik santralinden çıkan uçucu küllerle ve bentonit karışımıyla sırasıyla %80-%20 yapılan adsorpsiyon çalışmasında pH=3'te ortalama %87, pH=7'de ortalama %98, pH=9'da ortalama %99 oranında verim elde edilmiştir [1].

Kimyasal olarak modifiye edilmiş portakal kabuğunun bakır(II) adsorpsiyonunda metil akrilat ile sentezlenmiş olan portakal kabuğu adsorban olarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada adsorpsiyon verimi pH ile farklılıklar göstermiştir. pH=2 de en düşük giderim verimi elde etmiş oldukları gibi (% 21,2), pH=6'da en yüksek adsorpsiyon verimini (% 94,6) elde etmişlerdir [2].

Sulu çözeltilerde sodyum bentonit üzerine bakır ve nikel adsorpsiyonu çalışılmıştır. Deneylerde pH, Na-Bentonit dozu, etkime süresi ve sıcaklık birer fonksiyon olarak ele alınmıştır. pH aralığı 2 ila 9 arasında giderim verimleri çeşitlilikler göstermiştir. En yüksek giderim verimini pH=9 ile sağladıklarını belirtmişlerdir. pH aralığı 2-6 olduğunda giderim veriminde çok büyük farklılıklar göstermediği ancak pH=9'da giderim veriminin %99'a çıktığını çalışmalarında belirtmişlerdir [3].

Talaş adsorpsiyonuyla sulu çözeltilerden ağır metal giderimi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada ağır metal olarak bakır (II) giderimi araştırılmıştır. Adsorban olarak akçaağac talaşını kullanmışlardır. Deneysel çalışmalar sonucunda bakır(II) nin adsorpsiyonu giriş derişimine göre, talaşın miktarına göre, etkime süresine göre ve çözeltinin pH'ına göre değişim göstermektedir. En yüksek bakır(II) giderimi pH 7'de gerçekleşmiştir. Bakır (II)'nin adsorpsiyon izotermleri Freundlich ve Langmuir izotermlerine her ikisi de uygunluk sağlamıştır [4].

Düşük maliyetli adsorbanlarla (mercimek kabuğu, buğday kabuğu ve pirinç kabığını), sulu çözeltilerden bakır(II) giderimi, çalışılmıştır [5].

Tablo 1.1. Düşük adsorban maddelerinde Bakır (II) adsorpsiyon kapasitesi

| Düşük Maliyetli Adsorbanlar | Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) | Kaynaklar |
|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| Diatomit | 27,55 | [6] |
| Modifiye edilmiş Diatomit | 55,56 | [6] |
| Uçucu Kül | 1,54 | [7] |
| Turba | 12,07 | [8] |
| Düşük sınıf kömür | 1,62 | [9] |
| Çay endüstrisinin atığı | 8,64 | [10] |
| Mercimek Kabuğu | 9,59 | [11] |
| Buğday kabuğu | 17,42 | [11] |
| Pirinç Kabuğu | 2,95 | [11] |

Metal içeren atıksular, kirlenmede taşıdıkları önem ve arıtılma yöntemlerinde karşılaşılan sorunlar açısından üstünde önemle durulması gereken bir yapı gösterirler. Bu sorunu oluşturan ağır metaller arasında Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Cd ve Al ilk sıraları almaktadır. Çeşitli endüstrilerin atıksularında bulunabilecek bu ağır metalleri özellikle; metal kaplama, otomotiv ve petrokimya endüstrilerinin atıksuları diğerlerine oranla daha yüksek miktarda ihtiva etmektedirler.

Bir başka araştırmada Cu(II) ve Pb(II)'nin sulu çözeltilerden genleştirmiş perlitle adsorpsiyon karakteristiği incelenmiştir. Bu çalışmaya göre sulu çözeltilerdeki 10 mg/L metal iyonu; adsorbent dozunun 20 g/L; pH=5; 90 dakikalık bir dozlama süresinin olduğu; Sıcaklığın 20°C Pb(II) maksimum adsorpsiyonu için % 95, Cu(II) maksimum adsorpsiyonu için %80 lik bir verim sağlamıştır [12].

Sulu Çözeltilerden demir gideriminde sorbent ve iyon değişimi için kullanan doğal zeolit çalışmasında Ürdün'e ait doğal zeoliti, Fe³⁺ gideriminde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesindeki sıcaklık 30°C, dozaj 40g/L ve parça büyülüğu 45 mm dir. 30°C'de Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. İki farklı izoterm modellerinde çok başarılı bir şekilde uyum göstermiştir. 400 ppm- 1000 ppm derişim aralığında iki model de denenmiş ve uygunluk sağlanmıştır [13].

Hardal bitkisinin kabuğundan sulu çözeltilerde Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunu çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda Pb(II) ve Cd(II) metal

iyonlarının adsorpsiyonu için hardal bitkisinin kabuğu umut verici bir adsorbent maddedir. Adsorpsiyon ise giriş derişimi, adsorban maddesi, temas süresi ve pH etkili olmuştur. Metal iyonlarının en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH=6 (Pb) – pH=4(Cd) olmuştur. Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri üzerinde ikisi de olumlu sonuçlar vermiştir. Hardal bitkisinin adsorpsiyon kapasitesi Cd(II) için 42.85 mg/g ve Pb(II) için 30.48 mg/g olmuştur [14].

Yapay sinir ağlarını kullanarak Kahire’deki atıksu arıtma tesisinin performans tahminini geliştirmiştir. Bu geliştirme yapılarak biyokimyasal oksijen ihtiyacının ve askıda katı madde gibi iki çıkış derişimini tahmin etmişlerdir. 10 ay boyunca BOİ ve AKM ölçümleri her gün deneysel verileri YSA’da eğitilerek ve test edilerek iyileştirmeler yapılmıştır [15].

YSA ile sulu çözeltilerdeki bakır(II) biyosorpsiyonun verimi tahmin edilmiştir. Mango ağacının talaşımı adsorban olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada YSA’nın giriş verisi olarak giriş derişimi, pH, sıcaklık ve partikül büyüğünü olarak 4 farklı giriş yapılmıştır. YSA çıkışı olarak ise biyosorpsiyonun verimi olarak gösterilmiştir [16].

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon veya doğal maddelerle adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir. Bu metodlar ile ortamda bulunan metaller tam olarak giderilemeyebilir. Bunun dışında bu tekniklerin; pahalı ekipman ve takip sistemleri gerektirmesi, fazla kimyasal ve enerji ihtiyacının olması, toksik çamur ve diğer atık ürünler oluşturmaları gibi dezavantajları vardır [17].

Turba ile yapılan çalışmalarında, ağır metalleri uzaklaştırmada bitki turbası kullanmıştır [18]. Ötrotifik ve oligotrotifik türleri olan bataklık turbasının, Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} gibi metalleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımında önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Ötrotifik bitki turbası selüloz bakımından fakir, humik

maddeler açısından zengindir. Sfagnum çeşidi olan oligotrofik bitki turbası ötrotifik bitki turbasından daha asidiktir ve daha fazla organik madde içerir. Her iki turba da yaklaşık %85 humik asit ve %15 fulvik asit içerir. Yukarıda adı geçen her iki turba kullanılarak, bakır giderimi için değerlendirme kapasitesi araştırılmıştır. Ötrotifik turba ile yapılan çalışmada $19.56 \text{ mg Cu}^{+2}/\text{g}$ adsorpsiyon kapasitesi sağlanmış ve ötrotifik turbanın oligotrofik turbadan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür [19].

Sfagnum turbası kullanılarak Cr^{+6} giderimi çalışılmıştır. Sfagnum turbasının adsorpsiyon kapasitesi 1.5-3.0 pH aralığında $132 \text{ mg Cr}^{+6}/\text{g}$ turba olarak bulunmuştur. Aritimda bu adsorbentin en etkili avantajı, sistemin basitliği, düşük maliyet ve çeşitli atıksuları kabul edebilen özelliğidir [18]. Sfagnum turbası kullanılarak Cr^{+6} adsorpsiyonun araştırıldığı diğer bir çalışmada düşük pH şartlarının adsorpsiyon kapasitesinde artışa sebep olduğu bulunmuştur. Sfagnum turbası ile pH:2'de, 2.5'deki duruma göre %20 daha fazla Cr^{+6} adsorplanmış olduğu bulunmuştur [18].

Genel olarak; turba anaerobik şartların hakim olduğu alanlarda kısmen ayrılmış bitki ve hayvan artıklarının yüzeyde birikimi sonucu olmuş bir toprak katmanı olarak tanımlanır [20]. Turba, su fazlalığı ve oksijen azlığı gibi sınırlayıcı ayırtma şartları altında, hidrofitlerin (suyu seven bitkilerin) artıklarının birikmesi sonucu oluşmuştur. Diğer bir tanımlamaya göre turbalar jeolojik kökenli, büyük ölçüde ayırmaya uğramamış veya kısmen ayrılmış organik materyallerdir. Asit ortam ve serin iklim de organik maddelerin ayırmasını yavaşlattığı için turba oluşumunda etkisi olan faktörlerdir. İklim, hidroloji, jeomorfoloji vb. faktörlere bağlı olarak da farklı tip ve derinliğe sahip turba oluşabilmektedir [21].

Sınıflandırılması konusunda tam bir görüş birliği bulunmayan turbalar; farklı ülkelerde, değişik disiplinlerin kendilerine özgü gereksinimiyle sınıflandırılmaya çalışılmaktadır. Mevcut sınıflandırma sistemleri, turbalık - turba karakteristiklerinde farklılığa neden olan topografiya ve jeomorfoloji, yüzey vejetasyonu, turbanın kimyasal, botaniksel, fiziksel özelliklerine ve turba bataklıklarındaki genetik işlemler parametreleri temel alarak oluşturulmuştur [22].

Topografiksel sınıflandırma sistemi hidrolojik koşullar ve biriken materyal yapısının topografiya ile ilgili olması esasına dayanırmaktadır. İrlanda'da kullanılmakta olan topografiksel sınıflandırma; düz merkezi ovalarda derin turba oluşumlarının görüldüğü "raised bag" olarak isimlendirilen organik topraklarda, farklı eğilimlerdeki alanlarda oluşan derin oluşumlar gösteren "blanket bag" denilen organik topraklar şeklinde yapılmaktadır. Almanya'da ise organik topraklar "alçak moor", "geçit moor" ve "yüksek moor" olarak sınıflandırılmaktadır. Kanada ve Kuzey Avrupa ülkelerinde turbalıklardaki mevcut bitki örtüsüne (Yüzey vejetasyonu) göre sınıflandırma yapılmaktadır. Bitki örtüsü hem arazinin temizleme ve kullanılabilir hale getirilme maliyetini etkilemekte hem de arazinin tarıma / ormancılığa açılma potansiyelini belirlemektedir [23].

Nehir sularında çinko miktarı 3-120 mg/l aralığında, deniz suyunda 1.5-10 mg/l aralığında oluyor. pH değeri düşük sularda çinko miktarı yüksek olabilir. Çinko aktif mikro elementtir. Fakat çinko sülfatı ve kloridi toksik bir maddedir. Doğal sudaki çinko miktarı 0.01 mg/l. Toksik bir maddedir. Çinkonun ayırtırıldığı diğer mineraller smitsonit (çinko karbonat), hemimorfitt (çinko silikat) ve franklinit ($(\text{Fe},\text{Mn},\text{Zn})(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$) dir. Çinko metalli saf olarak çinko oksidin karbon veya karbon monoksit ile indirgenmesinden elde edilir. Sıcaklık çinkonun erime noktasının üzerinde tutularak buharlaşan çinko soğutularak sıvı halde toplanır. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda ZnSO_4 bileşliğinin elektrolizi ile saf olarak eldesi tercih edilmektedir. Çinko metali 1746 yılında Andreas Maggrat tarafından keşfedilmiştir [24].

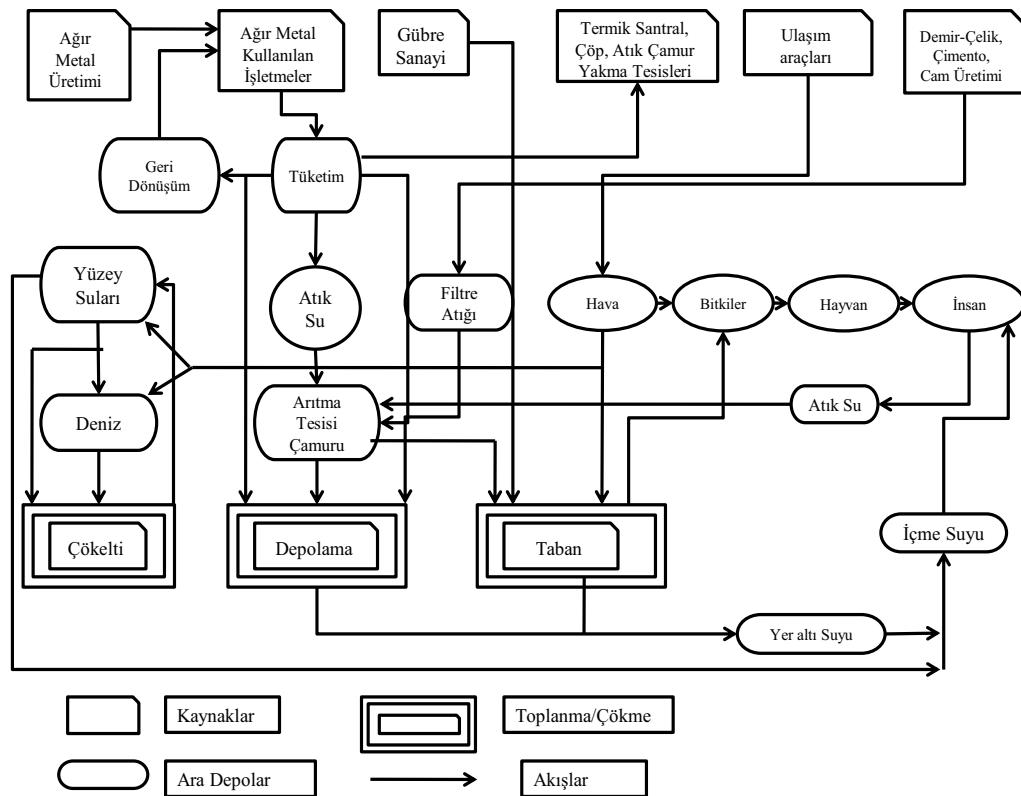
BÖLÜM 2. AĞIR METALLER

Nüfus artışının getirdiği aşırı ve kontolsüz şehirleşme, endüstrinin plansız gelişmesi büyük bir kirlilik ortaya çıkarmaktadır. Bu kirliliğe sebep olan atıklardır. Bu atıklar, katı, sıvı ya da gaz halde bulunabilir. Atıkların fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik özellikleri girdikleri ortamın özelliklerini bozarak değişime uğratabilir. Atıklar solunum, sindirim veya deri absorpsiyonu ile canlı bünyesine girebilir. Canlı bünyesine giren, atılamayan biyo-akümülasyon bünyede biriken, biyolojik arıtmanın da çözüm olamadığı atıklar; atıkların en zararlı ve tehlikeli olanlarıdır. Bunların içinde de yer altı ve yüzeysel suları kirleten atıklar gelir. Bu atıklara maruz kalan insanlar üzerinde kanserojen etki görülebilir. Yeraltı ve yüzeysel suları kirliliğinden arındırmak bu açıdan hayatı önem taşımaktadır. En ciddi sorunları yaratabilecek zehirliliğin en önemli kaynağının da ağır metaller olduğu bilinmektedir [25].

Ağır metaller, endüstriyel faaliyetler sonrasında oluşan atık sularda, çöp sızıntı sularında, ve asidik maden sızıntı sularında bulunur. Ağır metaller içeren bu sular göl, nehir, yeraltı suları gibi alıcı ortamlara karışır ve sedimentlerde birikebilir; bu biriktirme yüzünden de deşarj noktasından kilometrelerce uzakta bile kirlilik değerlerini kaybetmeden koruyabilirler. Metalik kirliliğe sebep olan maddeler, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle parçalanamamaktadır. Metal bileşikleri diğer metal bileşiklerine dönüşebilmektedirler. Bazen bu dönüşme esnasında, bir metalin zehirli bileşiği de ortaya çıkabileceği gibi, suda çözünen bileşiği de ortaya çıkabilmektedir. Şekil 2.1'de farklı sektörlerden biyosfere ağır metal yayınımı şematik olarak verilmiştir.

Ağır metaller yerküreye ve biyosfere geniş ölçekte zarar vermektedir. Derişimleri yüksek olan ağır metallerin yayılmasıyla, yerküre boyunca karmaşık ve zararlı etkiler meydana gelmektedir. Volkanik, metamorfik ve sedimanter kayalar ağır metal içerirler. Ağır metaller hava vasıtıyla yeryüzüne volkanik ve metamorfik çökelti

kayalardan yayılabilirler. Ağır metaller çözünmüş halde veya partiküler halde denizlerde, göllerde, akarsularda ve toprakta çökelti halinde birikirler. Vulkanik etkinlikler esnasında atmosfere ağır metal salınabilir.



Şekil 2.1. Farklı Sektörlerden Biyosfere Ağır Metal Yayınlımı [26]

Aritma çamurlarında önemli miktarda ağır metal bulunur. Çözünmüş kısımlar yüzey suları ve denizlere ulaşarak bu bölgelerde kalırlar. Buralardan tekrar mobilize olarak içme sularına ve besin zincirine ulaşabilirler. Besin zincirine ulaşan ağır metaller bünyeden atılamazlar ve bünyede birikirler [26, 27].

Atıksularda bulunabilecek ağır metaller, biyolojik olarak bozundurulamazlar. Ağır metallerin bazlarının yaygın kullanım alanları onların atıksu içerisinde istenmeyen derişimlerde olmasına yol açar. Endüstriyel atık suların da bünyesinde yüksek miktarda bulunan ağır metaller “öncelikli kirleticiler” dir. Atık ve atıksularında ağır metal derişimleri yüksek olan endüstriler: kaplama, madencilik ve metal alaşımı endüstrilerdir [28]. Aşağıda çeşitli endüstrilerin atıksularında rastlanılan ağır metaller verilmiştir [26].

Tablo 2.1. Ağır Metallerin Kullanıldığı ve Atıldıkları Endüstriler [26]

| Endüstri Adı | As | Be | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Mo | Ni | Pb | Sb | Se | Sn | Ti | Tl | V | Zn |
|--------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|----|
| Metal合金 | * | | * | * | * | * | | | * | | * | * | * | * | | * | | * | |
| Bateri ve Pil Üretime | | * | | | | | | * | * | | * | * | | * | | | | * | |
| Tarım | * | | | | | | * | * | | | | | | * | * | | | | |
| Seramik ve Cam Üretime | * | | | * | | | | | | | * | * | | * | | | * | | |
| Kimya, ilaç, dışçilik | * | | * | | * | * | | * | | * | | * | * | * | * | | * | * | |
| Kaplama | | * | | * | * | | | | * | | | * | | * | | | | * | |
| Elektronik cihaz üretimi | | * | | | | | * | | | | | | * | | | | | | |
| Gübre | * | * | | * | | | * | * | | | * | * | | | | | | * | |
| Fosil yakıt yakımı | * | | * | | | | * | | | | | * | * | * | | | | | |
| Madencilik | * | * | * | | * | * | | * | * | | * | * | * | * | | * | * | * | |
| Boya ve Pigment | * | | * | * | * | * | | | | | * | * | * | * | | * | | * | |
| Petrol rafinerisi | * | | | * | * | * | | | | | * | * | | | | | * | * | |
| Makine | | | | | * | * | | | | | | * | | | | | | | |
| Plastik üretim | | | * | | | | | | | | | * | | | | | | | |
| Kağıt üretimi | | | | | * | * | | * | | | | * | | | | | | | |
| Tekstil | * | | | | * | * | | | | | | | | | | | | | |

2.1. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkileri

Suda bulunan ağır metallerin farklı oranlardaki düşük derişimlerinde dahi çeşitli hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Çok az miktarda bile toksik etki yapabilen ağır metallerin en önemlileri: Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, ve Zn sayılabilir. Bunlar, en önemli kirletici grubunu oluştururlar. Canlı organizmalarda birikme eğilimleri (biyobirikim) vardır. Bileşiklerin, vücuda alınmaları ve depolanmaları oldukça hızlıdır [29].

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olmak üzere ikiye ayrırlırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan ağır metallerin, belirli bir miktarda ve düzenli olarak besinler yoluyla alınmalıdır. Yaşamsal olmayan

ağır metaller ise sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Tabii bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı, organizmaya göre değişir. Örneğin nikel bitkiler için zararlıdır. Hayvanlarda ise iz elementi olarak bulunması gereklidir. Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi, ağır metalin derişimi, alınan organizma ve metal iyonun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı) bağlı olarak değişir [27].

Aşağıda verilen tabloda belirtildiği gibi ağır metaller, insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Çünkü zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkiler. Ağır metaller vücutta birçok sistemin çalışmasını etkiler. Kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağıışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemleri ağır metallerden etkilenen sistemlerdir. Ayrıca ağır metallerin, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olduğu da bilinir. Ağır metallerin etkili olduğu sistemler ve zararları Tablo 2.2'de gösterilmiştir [27].

Tablo 2.2. Ağır metallerin insan sağlığına olan etkileri [27]

| Ağır Metal(ler) | Sistem/Organ | Ağır Metal Etkisi |
|----------------------------------|-----------------------|--|
| Hg Pb | Merkezi Sinir Sistemi | Beyinde tahrifat Nörolojik fonksiyonların azalması |
| Hg, As | Üretim Sistemleri | Üreme organlarının hasarı |
| Pb Cd As | Kan Dolaşımı | Kan Hücresi Üretimi azalması Anemi |
| Cd | Böbrek | Glomerular Hasarı |
| Cd As Hg Se Zn Cu | Solunum Sistemi | Solunum Yolları İltihabı Akut Zehirlenmeler Akciğer Hastalıkları |

Doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat, silikat ve mineralleri şeklinde bulunan metaller : Cr, Hg, Pb, Cd, Mn, Co, Ni, Cu ve Zn gibi metallerdir. Bu metallerin suda çözünürlükleri oldukça düşüktür ve suda çok az bulunurlar. Bunlar suda yaşayan canlılar için toksiktir. Sulardaki yüksek demir derişimi mikrofloranın büyük ölçüde değişmesine neden olur. Nikel, zararlılık sınırı balıklar için 1-5 mgNi/L, balıklara yem olan küçük su canlıları için 3-4 mgNi/L'dir. 6 mg Ni/L sularda mikrobiyolojik olayları inhibe edebilir. Kirlenmiş sulardaki kurşun derişimi 0,1 mg/L'den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Hassas balıklar için 0,1-0,2 mg Pb/L toksisite sınırını teşkil eder (sert sularda bu sınır 1 mg Pb/L'dir). Belirli derişimlerde çinko, sulardaki mikroflorayı olumsuz yönde etkilemektedir. Balıklar için zehirlilik sınırı 0,3 mg/L'dir. Bakır ve nikel, çinkonun zehirleyici etkisini arttırmır. İçme suyunda 5 mg/L düzeyindeki çinko zararsız kabul edilmektedir. Ağır metallerin zehirliliği, pH, çözünmüş oksijen, sıcaklık, çözeltinin hacmi, çözeltinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjetik etki gibi faktörlere bağlıdır. Zehirliliği etkilenenler içinde suyun pH'si en önemli faktör olabilir. Tatlı sular deniz suyundan biraz daha zayıfça tamponlanmıştır ve bu işlem görmüş tatlı su sistemlerinde ağır metal zehirliliğinin etkileri görülür. Ağır metallerin distile ve yumuşak sularda sert ve alkali sulara göre daha zehirli olduğu sanılmaktadır. Yüksek miktarda çözünmüş oksijen bakırın zehirli etkilerini bir dereceye kadar azaltır, su yüzeyinin kuvvetli bir şekilde karıştırılması suyun pH'ını düşürür ve CO₂ birikimini önler. Sıcaklık artışı ağır metallerin balıklara karşı olan zehirliliğini çoğaltır. Kurşun tuzlarının zehirliliği su miktarı azaldıkça ve balığın büyülüğu arttıkça azalır. Kurşun, salgıyla balık üzerinde çöktürülerek zehirliliği giderilir. İşleme sokulan suyun sık sık değiştirilmesi de zehirliliğe etki eden bir faktördür. Eğer su değiştirilmezse balıklar salgı salarak metal iyonlarını çöktürerek kısmen zehirliliği azaltırlar. Bakır-çinko gibi kombinasyonlar tek başına çinko veya bakırdan daha zehirli olabilir [30, 31]. Atıksuyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri zehirli maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilir. Bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir. Ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlayabilir, bitki gelişimini ve polen oluşumunu önemli bir biçimde etkileyebilirler. Bitkilerin,

topraktaki ağır metaller kadar havadaki ağır metallerden de etkilendiği görülmüştür. Ağır metaller bitkilerin büyümeyi durdurup polen oluşumunu da engeller [32, 33].

2.2. Ağır Metallerin Kullanım Alanlarına Göre İnsan ve Doğaya Etkileri

2.2.1. Cıva ve bileşikleri

Cıva ve bileşikleri cıvalı alaşımında, klor ve kostik soda üretimlerindeki katotlarda, cıva gazlı lambalarda, ayna kaplamalarında, ısıticılarda ve elektrikli aletlerin üretiminde kullanılır. Doğal ortama karışan cıva ve bileşikleri mikrobiyal aktivite sonucunda canlı bünyesi için zararlı olan metil cıvaya dönüşür. Endüstrilerden aşağı çıkan cıva emisyonları da cıvayı kirletir. Asit yağmurlarının içinde de Hg ve Hg⁺² bulunmaktadır. Cıva, üç farklı formda bulunur. Bunlar; metalik, organik ve anorganik cıvadır. İçlerinden en az zehirli olan anorganik cıvadır. Solunum yolu ile cıva buharı alındığı zaman akciğerde birikir ve akciğer kanserine neden olabilir. Alkali cıva bileşikleri, kararlı ve yüksek derecede zehirlidir. Vücuda içinde dokularda birikebilir. Böylece hücre parçalanması ve kromozomal bozukluklara sebebiyet verebilir. Metalik cıva, metil ve dimetil türevlerine dönüşerek balık ölümlerine neden olmaktadır. 0,001 mg/L'den bile daha düşük derişimdeki organik cıva bileşikleri deniz ve tatlı su fotoplanktonlarının fotosentez randımanını düşürür. Bazı alglerin ve su bitkilerinin bünyelerinde birikerek yüksek derişimlerde ölümlere neden olmaktadır [34, 35].

2.2.2. Kurşun ve bileşikleri

Kurşun ve bileşikleri pil ve akü üretiminde, boyalı endüstrilerinde kullanılır. Kurşun eritilirken çıkan tozda, boyalı hazırlama endüstrileri atıksuyunda, depolanan veya atılan pillerde, egzosttan çıkan emisyonda bulunur. Toprak ve bitkilerde eser miktarında bulunur. Kurşunun insan sağlığı üzerinde çok önemli etkileri vardır. Kurşunun absorb edilmesi yavaştır. Ancak girdiği ortamda birikmeye meyillidir. Vücutta karaciğer ve böbreklerde birikebilir, kemik dokularına, dişlere ve beyne dağılır. Kemiklerde hemen zehirli etkisini göstermez; zararı sonradan ortaya çıkar. Kurşun vücutta sinir sistemi bozuklukları, kansızlık ve kolit ağrıları yapabilir.

Özellikle çocukların merkezi sinir sistemi bozuklukları kurşun zehirlenmesinin göstergesidir. Bitkiler kurşunu köklerinden alır hayvanlar ise kurşunu solunum veya kurşunlu bitkiyi yiyecek alır. Hayvanlarda kurşun zehirlenmesinin ilk belirtisi kansızlıktır [36, 27].

2.2.3. Krom ve bileşikleri

Metal alaşımlarında, metal kaplamalarında, rezistanslarda, paslanmaz çeliklerde, otomotiv ve cihaz aksesuarlarında koruyucu olarak, nükleer araştırmalarda ve anorganik pigmentlerin bileşiminde kullanılır. Deri endüstrisi atıklarında Cr(III) ve Cr(VI) tuzları halinde bulunur. Cr(III) daha az zehirli özellikle sahiptir. Cr(III) kloroplastın yapısını onarıcı özelliğe sahip olduğundan bitkilerin büyümelerinde olumlu etki yapar [34].

2.2.4. Arsenik ve bileşikleri

Arsenik; metalurji, cam, seramik, tabaklama, boyalar, petrokimya endüstrilerinde açığa çıkan atık suların içerisinde mevcuttur. Çözeltilerde genellikle arsenit (AsO_2^-) ve arsenat (AsO_4^-) şeklinde bulunur. Ortamdaki çözünmüş oksijen yardımıyla tüm iyonlar arsenata yükseltgenirler. Arsenik bileşiklerinin en zehirli olanı arsenik trioksittir. Arsenik trioksit vücuda alındığında kemik, kas, deri ve az miktarda karaciğer ve böbreklerde birikmektedir. Arsenik zehirlenmeleri sonucu sinirlerde ve sindirim sisteminde iltihaplanmalar, siroz, kemik iliği hasarları, değişen deri pigmentasyonları ve böbrek dejenerasyonları görülebilmektedir. Arsenik triklorür ve türevleri tahrış edici özellikle sahiptir. Arsin gazı şiddetli kan zehirleyici özelliğe sahiptir [37].

2.2.5. Gümüş ve bileşikleri

Gümüş; gümüşnitrat üretiminde, gümüş kaplamalı elektronik cihazlarda, su arıtma ve sterilizasyon cihazlarında, bazı güç kaynaklarında, su destile cihazlarında, reflektör farlarda, düşük sıcaklık alaşımlarında, diş, tıp, kuyumculukta kullanılan aletlerde, fotokopi ve röntgen cihazlarında kullanılır. Atık sularda gümüş bulunan

endüstrilerden en önemlisi metal kaplama endüstrileridir. Bu yapılrken siyanürlü suda gümüş, metal üzerine kaplanır. Daha sonra içinde 0,1- 0,5 g/L gümüş ve 0,2-0,6 g/L toplam siyanür bulunan durgun yıkama banyolarında yıkanır. Gümüş ve bileşikleri kaş, saç ve deride renk açılmasına neden olur [27].

2.2.6. Nikel ve bileşikleri

Atıksularında nikelin bulunduğu endüstriler: kaplama, seramik, sırlama ve motorlu taşit ve uçak endüstrileridir. Nikel; çeşitli alaşımalar, metal para, pil, mıknatıs, elektrik kontağı ve elektrot, buji ve makine parçaları yapımında kullanılır. Yağ ve diğer organik maddelerin hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Nikel türevlerinden en zehirli olanı nikeltetrakarbon, insanlarda çeşitli deri rahatsızlıklarına neden olur. Nikel buharlarının solunması, akciğerden hızlı absorbe olarak solunum yollarını tahriş etmeye neden olur. Akut zehirlenmelerinin erken dönemlerinde baş ağrısı, baş dönmesi ve kusma görülür. Daha ağır durumlarda 12-36 saat içinde nefes darlığı, akciğer dokusunda sıvı toplanması, ciltte morluklar oluşması, akyuvar sayısının artması ve vücut ısısının yükselmesi görülür [24].

2.2.7. Kalay ve bileşikleri

Böcek ve mantar ilaçları, pas önleyici boyalarda ve kalay kaplamada kullanılır. Kalay bileşikleri içinde en zehirli olanı trialkilkalaydır. Bitki ölümlerine ve hayvanlarda merkezi sinir sistemlerinin bozulmasına neden olur [24].

2.2.8. Berilyum ve bileşikleri

Berilyum nükleer reaktörlerin ve roketlerin üretiminde kullanılır. Doğada kömürün yanması sırasında açığa çıkan atık gaz içerisinde bulunmaktadır. Çeşitli cilt rahatsızlıklarına ve solunum yollarında tahrişe neden olur. Yüksek derişimlerde ciğerlere yerleşir, Berylliosis adlı akciğer hastalığına neden olur. Bu hastalık daha sonra akciğer kanserine ve kemik iliği kanserine dönüşebilir [27].

2.2.9. Vanadyum ve bileşikleri

Vanadyum, çelik ve demir alaşımlarında ve seramik endüstrilerinde boyalı maddesi olarak kullanılır. Atmosfere yayılımı bazı petrol ürünlerinin yanmasıyla olur. Vanadyum ve bileşikleri insanlarda nefes darlığı, göğüs ağrısı ve öksürük nöbetlerine neden olur. Hayvanların derilerine yerleşerek deri solunumunu engeller [34, 27].

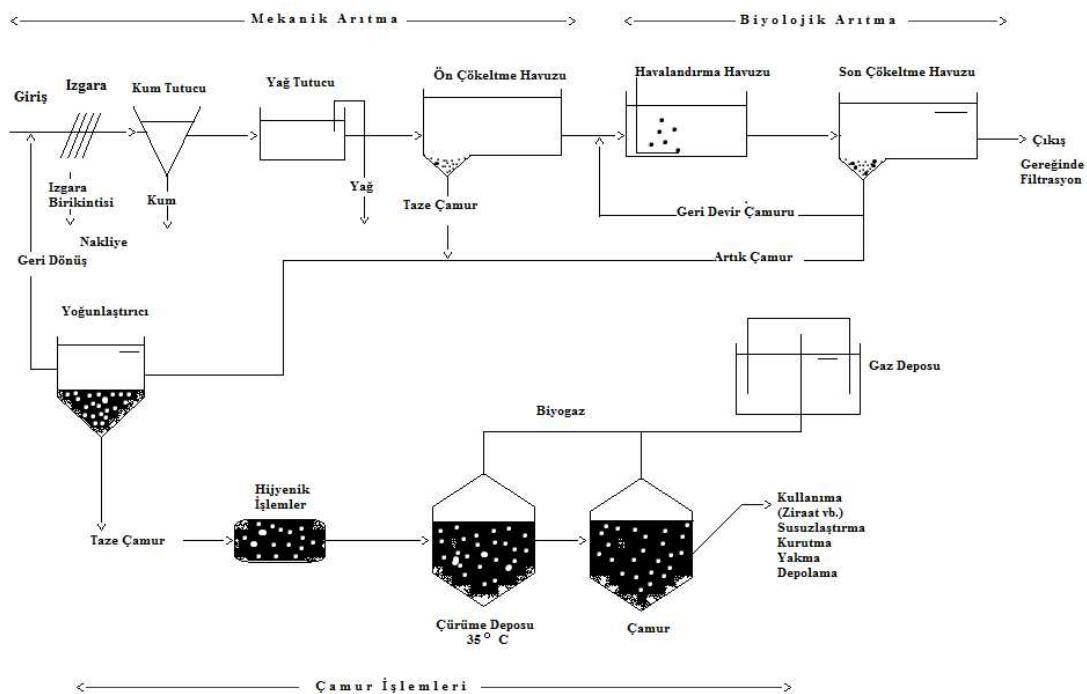
2.2.10. Çinko ve bileşikleri

Çinko metalinin dünyada yıllık kullanım miktarı açısından demir, alüminyum ve bakırdan sonra gelir. Çinko, korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesinde, pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımının yapımında, genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında, pillerin gövdelerinin yapımında kullanılır. Çinko oksit, sulu boyalarda pigment olarak ve lastik sanayinde aktivatör olarak kullanılır. Reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunur ve ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önler. Çinko klorür, deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılır. Çinko sülfür, karanlıkta parlayan pigment olarak saatlerin akrep ve yelkovanlarında kullanılır. Çinko metil, pek çok organik maddenin sentezinde kullanılır, günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşenidir [24].

2.3. Atıksuların Arıtılması

Atıksu bünyesinde kirliliğe neden olan yabancı maddelerin, çeşitli yöntemlerle atıksulardan giderimi mümkündür. Tane boyutuna bağlı olarak çöktelitebilir, kollaidal yapısından dolayı askıda tutulabilir ya da çözündürülerek uzaklaştırılabilir. Atıksu arıtımında uygulanan yöntemleri 3 ana grupta toplamak mümkündür. Bunlardan fiziksel aritmada, flotasyon işlemi ile yüzebilen ya da çöktürme işlemiyle çöktürülebilen tanecikler ayrılır; kimyasal aritmada çözünmüş ya da koloidal boyuttaki tanecikler pihtilaştırılıp yumaklaştırılarak çökebilir hale getirilir; biyolojik aritmada ise çözünmüş maddeler kısmen biyolojik kütlelerin bir araya gelerek oluşturduğu kolay çökebilen yumaklara, kısmen de mikroorganizmaların enerji ihtiyaçları için yaptıkları solunum sırasında çıkan gazlara

ve diğer stabilize olmuş ürünlere dönüşebilmektedir. Atıksuların kalitesini artırmak ve kimyasal ve biyolojik yöntemlerle giderilemeyen kirliliğe neden olan maddeleri uzaklaştırmak için ileri arıtma teknikleri uygulanır. Atıksu arıtımında maliyeti azaltmak, maksimum verimi elde etmek amacıyla kimyasal ve biyolojik işlemlerden önce atıksu, fiziksel (mekanik) işlemlere tabi tutulur. Mekanik arıtma olarak isimlendirilen ve genellikle izgara, kum tutucu ve ön çökelme ünitelerinden meydana gelen ön işlemlerden sonra, biyolojik ve/veya kimyasal arıtma uygulanabilir. Biyolojik ya da kimyasal arıtmadada oluşan yumaklar daha sonrasında mekanik işlemlerle uzaklaştırılır [25, 38, 39].



Şekil 2.2: Bir atıksu Arıtma Tesisinin Akım Şeması[40]

2.3.1. Fiziksel arıtım

Atıksu içerisindeki kirletici maddelerin fiziksel işlemlerle atıksudan alınması amacıyla kullanılan proseslerdir. Uygulamaları; izgaralar, elekler, kum tutucular, yüzdürme sistemleri, çöktürme havuzları, dengeleme havuzlarıdır. Izgaralar, büyük hacimli maddelerin atıksudan diğer arıtma ünitelerine gelecek yükü hafifletmek amacıyla kullanılan arıtım üniteleridir. Izgara yapıları çubuk aralıklarına göre ince ve kaba izgaralar; temizleme şekillerine göre ise, elle veya mekanik yolla temizlenen

ızgaralar olarak sınıflandırılır. Izgaralarda tutulan maddeler arıtma tesisi sahasında depolanmazlar. Evsel katı artıkalar ile birlikte yakma, depolama, kompostlaştırma ve benzeri yöntemlerle bertaraf edilir.

Elekler, atıksu içerisindeki katı maddelerin tutulması ve arıtma sistemine giriş kirlilik yüklerinin azaltılması amacı ile kullanılırlar. Eleklerden toplanan atıklar da ızgara atıkları için uygulanan metodlarla bertaraf edilirler. Bu üniteler tutulan maddelerin boyutlarına göre kaba ve ince elekler olarak sınıflandırılır. Kum tutucular,: atıksu içerisinde bulunan kum, çakıl vb. ayırmayan maddeler sudan ayırarak makine ve teçhizatın aşınmasını önlemek, çöktürme havuzlarında kum ve çakıl birikiminin önüne geçmek amacıyla ile kullanılırlar. Kum tutucularda toplanan kum ve çakıl, büyük tesislerde basınçlı hava ile çalışan pompalar veya bantlı, kovalı ve helezonlu mekanizmalarla sürekli olarak, küçük tesislerde ise elek ile zaman zaman temizlenir. Yüzdürme sistemleri, yüzdürme işlemi, çökeltme işleminin tersidir ve sudan daha düşük özgül ağırlığa sahip taneciklerin yükselmesi esasına dayanır. Yüzdürme sistemleri, atıksu içerisinde bulunan yağ, sabun, gres, ahşap parçaları gibi sudan hafif maddeleri tutmak için kullanılırlar.

Çöktürme havuzları, sudan daha fazla yoğunluğa sahip katı maddelerin durağan koşullarda yerçekimi etkisi ile çöktürülerek uzaklaştırılması amacıyla ile kullanılırlar. Çöktürme havuzları, ön çöktürme veya biyolojik ve kimyasal arıtım işlemi ardından son çöktürme amacıyla ile kullanılabilirler.

Dengeleme havuzları, atıksuyun debi ve kirlilik yüklerinin dengelenmesi amacıyla ile kullanılırlar [38, 39].

2.3.2. Kimyasal arıtma

Kimyasal arıtma sistemleri, kirliliğe neden olan suda çözünmüştür veya askıda veya kolloidal halde bulunan maddelerin fiziksel durumunu değiştirek çökelmelerini sağlamak üzere uygulanan arıtma prosesleridir. Kimyasal arıtma işleminde, uygun pH değerinde atıksuya kimyasal maddeler (koagülat, polielektrolit vb.) ilave edilmesi sonucu, çöktürülmemek istenen maddeler çökeltilerek çamur halinde sudan ayrılır. Su arıtımında kimyasal çöktürme, sertlik gideriminde kullanılan bir işlemidir.

Genelde hidroksit ve karbonat bileşiklerinin sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür. Dolayısıyla giderilmek istenen metal, hidroksit veya karbonat bileşiği haline dönüştürüllerken su ortamından uzaklaştırılabilir. Yumuşatma işleminde ise, sertliğe yol açan kalsiyum ve magnezyum gibi iki değerlikli katyonlar da kimyasal çöktürme işleminde karbonat ve hidroksit bileşiklerine dönüştürüllerken su ortamından uzaklaştırılırlar. Sertlik giderimi ve ağır metal gideriminde kireç $[Ca(OH)_2]$ kullanılır. Sertlik gideriminde kirecin yanı sıra soda (Na_2CO_3) veya kostik soda ($NaOH$) kullanılabilir. Uygulamaları; nötralizasyon, flokülasyon ve koagülasyon işlemleridir.

Nötralizasyon, asidik ve bazik karakterdeki atıksuların uygun pH değerinin ayarlanması amacı ile yapılan asit veya baz ilavesi işlemidir.

Koagülasyon, koagülat maddelerin uygun pH'da atıksuya ilave edilmesi ile atıksudaki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelmesi işlemidir. Genellikle hızlı karıştırma ünitelerinde yapılır. Koagülasyon işlemi sonrasında oluşan koloidal partiküller ve kimyasal reaksiyon sonucu oluşan tanecikler çok küçük yumaklar halinde birleşirler.

Flokülasyon (yumaklaştırma), atıksuyun uygun hızda karıştırılması sonucunda koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin, birbiriyle birleşmesi ve kolay çökebilecek flokların oluşturulması işlemidir. Arıtma verimini artırmak amacıyla yumaklaşımaya yardımcı maddeler ilave edilir. Kil, kalsit, polielektrolit, aktif silika, çeşitli alkali ve asitler koagülat maddeler olarak kullanılır.

Yumaklaştırıcı (koagülat) olarak en çok kullanılan kimyasal maddeler ise $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, CaO , $Ca(OH)_2$ olup, yardımcı madde olarak en fazla polimerler kullanılmaktadır. Kimyasal yumaklaştırma sonucunda oluşan yumakların çöktürülmesi için çökeltme havuzları kullanılır. Hızlı karıştırma, yavaş karıştırma ve çökeltme havuzları ayrı birimler olarak inşa edilebildiği gibi, bunların bir arada yapıldığı bileşik sistemler de mevcuttur [41, 42].

2.3.3. Biyolojik arıtma

Biyolojik arıtmanın amacı çözünmüş ve askıda bulunan kirletici maddelerin aerobik ve/veya anaerobik şartlarda giderilmesi ve organik maddelerin daha kararlı ve zararsız formlara dönüştürülmesidir. Evsel atıksuların organik madde ve besi maddesi (Azot, Fosfor) içeriği biyolojik arıtma ile belirli sınırlarda azaltılır. Daha çok ikinci kademe arıtma olarak da adlandırılan biyolojik arıtma prosesi, mekanik ön arıtma işlemi ile birlikte uygulanır. Çöktürme işlemi kaba maddelerin giderilmesinde en etkili yöntem olmasına rağmen, biyolojik arıtma işlemi askıda ve çözünmüş organik maddelerin giderilmesi için en uygun yöntemdir.

Biyolojik arıtma ile karbonlu maddelerin giderimi ve organik muhtevanın azaltılması çeşitli mikroorganizmaların yaşamsal aktivitelerinden faydalananarak gerçekleştirilir. Biyolojik aritmada rol oynayan mikroorganizma topluluğuna biyokütle, mikroorganizmalar tarafından besin olarak kullanılan maddelere de substrat (gıda maddesi) denilir.

Organik atıkların ayırtılmasında ve stabilizasyonunda çeşitli mikroorganizmalar etkili olmakla birlikte en yaygın olarak bakteriler kullanılmaktadır. Mikroorganizmalar kolloidleri ve çözünmüş karbonlu organik maddeleri çeşitli gazlara ve yeni mikroorganizma hücrelerine dönüştürürler. Oluşan mikroorganizma hücreleri yerçekimi ile çökelerek dipte toplanırlar. Mikroorganizma hücrelerinin atık su içinde askıda kalması arıtmanın tam olarak gerçekleşmemiş olduğunu gösterir. Bu durumda atıksuda bulunan organik maddenin formu değişmiş olur, ancak tam arıtmadan söz edilemez. Biyolojik aritmada mikroorganizma hücrelerine dönüşen organik maddelerin çökelerek atıksudan ayrılması amaçlanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı aerobik ve anaerobik reaktörlerin ardından son çökteltme havuzları inşa edilir. Biyolojik arıtma prosesinin doğru seçimi ve tasarımlı mikroorganizmaların biyokimyasal aktivitelerinin doğru anlaşılmasına bağlıdır. Bu nedenle biyolojik aritmada etkin olan mikroorganizmaların besin ihtiyacı ve mikroorganizmaların metabolizması bilinmelidir [25, 43].

2.4. İleri Arıtma Metotları

İleri arıtma metotları, genellikle klasik biyolojik arıtmadan çıkan atıksuyun kalitesini daha fazla iyileştirmek için uygulanan arıtmadır. Klasik ikincil kademe arıtmadan sonra kalan askıda ve çözünmüş maddelerin giderilmesi için gereken ilave arıtma işlemleri olarak tanımlanır. Bu maddeler, organik madde, askıda katı madde ve kalsiyum, potasyum, sülfat, nitrat, fosfat gibi nispeten basit inorganik iyonların yanı sıra oldukça karmaşık yapılı sentetik organik maddelerdir. Evsel atıksuların yapısı sürekli değişmekte olup su kaynaklarına bilinen kirleticilerin yanında artan bir şekilde ulaşan sentetik maddeler de su ortamının özelliklerini devamlı değiştirmektedir. Böyle atıksularda deterjanlar ve çeşitli temizlik maddelerinden biyolojik olarak indirgenmesi zor organik maddeler ve önemli miktarda fosfat karıştırmaktadır.

Kentsel atıksular genellikle mekanik ve biyolojik arıtma kademelerini içeren iki kademeli arıtma tesislerinde arıtılmaktadır. Evsel ve endüstriyel atıksuyun aynı arıtma tesisinde arıtmasının planlandığı durumlarda ise deşarj standartlarının sağlanması güçleşmektedir. Bu durumda farklı arıtma metotları ile kirlilik parametrelerinin istenen seviyeye düşmesi sağlanmayabilir. Söz konusu durumlarda atıksuya ileri arıtma uygulanması gerekmektedir [25].

2.4.1. Azot ve fosfor giderimi

Azot ve fosfor mikrobiyolojik büyümeye besin olarak çok önemli bir işlev sahiptir. Azot su kaynaklarında istenmeyen alg kümelerine ve ötröfikasyona sebep olur. Bu nedenle azot ve fosfor bileşiklerinin alıcı ortama verilmeden önce giderimi büyük önem taşır. Toplam azot, organik, amonyak, nitrit ve nitrat azotundan oluşur. Ortamin pH'ına bağlı olarak, amonyum azotu çözeltide amonyum iyonu ya da amonyak olarak bulunur. Azot gidermede, atıksuyun içerdiği amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla önce nitrite, sonra nitrata dönüştürülür (nitrifikasyon), daha sonra azot gazı halinde sudan uzaklaştırılır (denitrifikasyon). Fosfor gidermede ise, kimyasal ve biyolojik yöntemler beraber ya da ayrı ayrı kullanılır. Fosfor bileşiklerinin kimyasal olarak arıtımında alüminyum tuzları, demir tuzları ya da kireç

kullanılabilir. Bu işlemlerde fosfor, yüksek pH değerlerinde fosfat tuzları halinde çöktürülür. Fosfor bileşiklerinin biyolojik olarak arıtılmasında ise mikroorganizmalar kullanılır. Aktif çamur işlemi ile atıksudan 2-3 mg/L fosfat fosforu uzaklaştırılmaktadır [44].

2.4.2. Filtrasyon

Filtrasyon su aritiminde askıda kalan katı maddelerin giderimi için yaygın kullanılan bir işlemidir. Su kaynağından gelen veya arıtma işlemleri sırasında oluşan kil ve silt taneleri, mikroorganizmalar, kolloid ve çöken humik maddeler, bitki çürümesiyle oluşan parçacıklar, suyun yumuşatılmasında kullanılan kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit çökeltileri gibi askıda katı parçacıkların gideriminde yaygın olarak kullanılan temel işlemlerden birisidir. Yaygın olarak kullanılan granül filtre malzemeleri; kum, silis ve antrasit kömürüdür. Filtrelerin uzun zamanlı ve verimli bir biçimde kullanılabilmeleri ancak iyi bir geri yıkama sistemi ile olanaklıdır. Filtrelerin uygun aralıklarla ve uygun bir yöntemle geri yıkanması, uzun süreli kullanım sonucu oluşması söz konusu çamur birikintileri ve/veya filtre malzemesinin çatlaması riskini azaltır [39].

2.4.3. Dezenfeksiyon

Dezenfeksiyonun su aritimındaki tanımı, suda bulunan organizmaların, bu suyun kullanımı sonrasında herhangi bir hastalığa neden olmayacakları düzeye kadar azaltılmasıdır. Suda bulunan tüm organizmaların yok edilmesi anlamına gelen sterilizasyon ile karıştırılmamalıdır. Su aritimında kullanılan başlıca dezenfektanlar; klor (gaz, sodyum ve kalsiyum hipoklorit), klorominler, klordioksit ve ozondur. Dezenfeksiyon işlemi ile sudan giderilmesi istenen organizmalar; bakteri, spor, virüs, sist ve protozoa (larvalar, kurtçuklar, vb.) içerir. Dezenfeksiyona rağmen bu organizmaların tümüyle yok edilememesi organizmanın türü ve derişimine, dezenfektant türü, derişimi ve uygulanış biçimine, suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine (sıcaklık, askıda kalan madde, organik madde derişimi, pH, vb.) ve temas süresine bağlıdır [39].

2.4.4. İyon değiştirme yöntemi

İyon değiştirme, iyonların çözeltiden katı bir yüzeye ya da katı bir yüzeyden çözeltiye transfer edildiği fiziksel ve kimyasal bir işlemidir. Bu işlem, temelde çözelti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Su arıtımında yaygın olarak sertlik giderimi amacıyla kullanılır. İyon değiştirme yumuşatmanın yanı sıra, baryum, arsenik, krom, flor, nitrat, radyum ve uranyum gibi zehirli veya radyoaktif metallerin giderilmesinde de sıkça kullanılır. Atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulması sırasında kullanılan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfotlanmış hidrokarbonlardır. İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamın rejenere etmek için gerekli çözeltinin derişimine bağlıdır. Dezavantajı; iyon değiştiricilerde tutulan ağır metallerden ve yağ, gres, kum, kil, kollaidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirliliğin yaşanabilmesidir. Bu durumda, uygun temizleme programı uygulanarak eski verim sağlanabilmektedir [39,45].

2.4.5. Ters osmoz yöntemi

Ters osmoz, suyun içindeki istenmeyen tüm mineralleri sudan ayıran ve saf su ve içme suyu teminine yönelik olarak kullanılan membran filtrasyon prosesinin adıdır. Bu sistemler çapraz akışlı olarak çalışırlar. Bilinen anlamda filtrasyon prosesi değildir. Çünkü membran üzerinde suyun geçişine izin veren gözenekler son derece ufaktır. Böyle ufak bir gözenekten sadece su molekülleri ve bazı çok ufak inorganik moleküller geçebilmektedir. Diğer moleküller ise konsantr su fazında sistemden dışarı atılır. Atıksuyun yeniden kullanılabilmesini sağlamak, yüksek kalitede su elde etmek, tatlı su kaynaklarının sınırlı olduğu yerlerde deniz suyundan içme suyu temin etmek ve kirlenme kontrolü amacıyla ters osmoz yöntemi kullanılır. Ters osmoz yöntemiyle atıksu içerisinde bulunan değerli bileşikler geri devir edilerek üretimde tekrar kullanılabilirler. Çok miktarda saf su gerektiren endüstrilerde (elektronik, vb.) ve yüksek kalitede su gerektiren endüstrilerde (gıda, meşrubat, vb.) kullanma suları için veya kazan besleme sularının arıtılmasında ters osmoz işlemi kullanılabilir [44].

2.4.6. Ultrafiltrasyon metodu

Ultrafiltrasyon metodu, çözünmüş ve kolloidal maddelerin uzaklaştırılmasında yarı geçirgen membranların kullanıldığı basınç sürükleme membran prosesleridir. Bu yöntemi ters osmoz sistemlerinden ayıran özellik daha düşük basınç sürükleme olmalarıdır. Bileşiminde büyük molekül veya kolloid özellikte maddelerin bulunduğu atıksular, ters osmoz işlemine göre daha az basıncın uygulandığı ultrafiltrasyon yöntemi ile arıtılabilir. Bu maddelerin geri kazanımı istenirse, konsantre hale getirilen maddeler yan ürün olarak değerlendirilebilir [46].

2.4.7. Adsorpsiyon

Atıksularda bulunan, diğer arıtma yöntemleri ile arıtımı güç olan kimyasal maddelerin gözenekli katı madde yüzeyine kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunma işlemeye adsorpsiyon denir. İstenilen özellikte su elde etmek amacıyla adsorpsiyon işlemi ara kademelerde uygulanabildiği gibi, biyolojik ve kimyasal arıtmadan sonra da uygulanabilir. Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı–katı adsorpsiyondur. Çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikme veya dağılması adsorbat ve çözücüün relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Maddelerin sulu çözeltilerden katı adsorbanlar tarafından adsorpsiyon hızı bu prosesin su kalite kontrolü için uygulanmasında önemli bir faktördür. Zehirlilik, renk, koku kirliliği yaratan bu kirleticilerin uzaklaştırılması için aktif karbon kullanılır. İlk aşamada kirletici, çözelti içinden katı yüzeye taşınır (film difüzyon), ikinci aşamada kirletici, yüzeydeki/yüzeyin gözenekleri içindeki bağlanma noktalarına gelir (gözenek difüzyon), son aşamada ise sorpsiyon yani tutunma gerçekleşir. Adsorplama kapasitesi tükenen granül aktif karbonun rejenerasyonu edilmesi gereklidir. Bunun gerekliliği çıkış suyunun kalitesindeki değerlerle anlaşılabilir. Genellikle aktif karbonun rejenerasyonu 900°C ’de ıslık işleme tabi tutularak yapılabilir. Bu sıcaklıkta adsorbe edilen organik bileşikler yanarak yok olur. Toz aktif karbonun rejenerasyonu mümkün değildir [47, 48].

BÖLÜM 3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Perlit

3.1.1. Tanım ve sınıflandırma

Asidik karakterli volkanik bir cam olan perlit, ismi perle kelimesinden türetilmiştir. Perle; bazı perlit tiplerinin kırıldığından inci parlaklığında küçük küreler elde edilmesi nedeni ile inci anlamına gelir. Perlit, ısı verilerek genleştirilebilir bir kayaçtır. Perlit genleştirildiğinde çok hafifler ve gözenekli bir hal alır. Ham hali için de genleştirildikten sonra elde edilen ürün için de “perlit” kelimesi kullanılır.

3.1.2. Fiziksel özelliklerı

Perlit kayaçları çeşitli renk ve yapılarda olup birbirinden farklılık gösterebilmektedir. Ham perlit; saydam, açık gri, parlak siyah ve bunların arasında birçok renk olabilir. Ham perlit böyle farklı renkler alabilirken genleştiğinde aldığı renk ise tamamen beyazdır. Perlitin en önemli özelliği, hidrasyona uğramış camsı silika yapısındaki %2.5 arasında bileşik halinde içerdiği sudur. Bu su perlitin kararlılığını sağlamaktadır.

Perlit 750-1200 °C arasında ani olarak ısıtıldığında hacminin 20 katına kadar genleşebilir. Bu genleşme bünyesinden çıkan buharın etkisiyle olur. Genleşerek camsı tanelerden oluşan bir köpük agregasına dönüşür. Bu ürüne genleşmiş perlit denir.

Tablo 3.1. Perlitin fiziksel özelliklerini

| | |
|---|--|
| Tanım | Konkoidal, sferidal kırıklı camsı volkanik kayaç |
| Renk | Beyaz, gri ve tonları. Genleşince tümüyle beyaz. |
| Sertlik (Mohs) | 5-6 |
| Özgül ağırlık | 2200-2400 kg/m ³ |
| Gevşek yoğunluk | 32-400 kg/m ³ |
| Yumuşama noktası | 871-1093 °C |
| Ergime noktası | 1260-1343 °C |
| Özgül ısı | 0,2 cal/g °C |
| İşitkenliği | 0,04 W/Mk |
| Refraktif indeks | 1,5 |
| pH | 6,5-8 |
| Serbest nem (%) | Maksimum 0,5 |
| Asitte erime özelliği | Konsantre sıcak alkali ve hidrolik asitte erir. |
| Konsantre mineral asitlerinde az erir. (%2) | |
| Seyreltik mineral veya konsantre zayıf asitlerde çok az erir (%0,1). | |

3.1.3. Kimyasal özellikleri

Perlit, fibrik yapılı değildir. Özel dokuludur. İç yapısında belli oranda su içerir. Asit bileşimlidir ve esas itibariyle volkanik camdır. Perlit içinde nitrat sülfat, fosfor, ağır metal, radyoaktif element ve organik madde bulunmaz. Dolayısıyla oldukça saf bir kimyasaldır. Bir perlitin kimyasal analizi aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Perlitin Kimyasal Özellikleri (%)

| | | | |
|--------------------------------|-----------|------------------|----------|
| SiO ₂ | 71.0-75.0 | FeO | 0.0-0.1 |
| Al ₂ O ₃ | 12.5-18.0 | Cr | 0.0-0.1 |
| Na ₂ O | 2.9-4.0 | Ba | 0.0-0.05 |
| K ₂ O | 0.5-5.0 | PbO | 0.0-0.03 |
| CaO | 0.5-2.0 | NiO | Eser |
| Fe ₂ O ₃ | 0.1-1.5 | Cu | Eser |
| MgO | 0.02-0.5 | B | Eser |
| TiO ₂ | 0.03-0.2 | Be | Eser |
| H ₂ O | 0.0-0.2 | Serbest Silis | 0.0-0.2 |
| MnO ₂ | 0.0-0.1 | Toplam Klorürler | 0.0-0.2 |
| SO ₃ | 0.0-0.2 | | |

3.1.4. Perlitin rezervleri

Ülkeler ve bölgeler için perlit rezervleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Perlit rezervi bakımından zengin ülkeler: ABD, Ermenistan, Japonya, İtalya, Türkiye ve Yunanistan'dır.

Tablo 3.3. Dünya perlit rezervleri (milyon ton) [49]

| | |
|-----------------------|------------|
| ABD | 50 |
| Diger | 5 |
| Kuzey Amerika Toplami | 55 |
| Turkiye | 30 |
| Yunanistan | 50 |
| Diger | 490 |
| Avrupa Toplami | 570 |
| Japonya | 10 |
| Filipinler | 10 |
| Diger | 30 |
| Asya Toplami | 80 |
| Afrika ve Okyanusya | 25 |
| Dunya Toplami | 700 |

Türkiye'de yapılan araştırmalarda perlit rezervinin toplam mümkün 4,5 milyar ton belirtilmektedir [50].

3.1.5. Perlitin üretim yöntemi ve teknolojisi

Perlit genellikle patlatılarak açık işletmecilik metodu ile yapılır. Daha sonra kırama-ögütme-sınıflandırma işlemlerini takiben genleştirme işlemi yapılmaktadır. Ocağa yakın bir yerde ham cevheri ilk kaba kırmadan geçirilir. Gerekli tane iriliğine getirilir. Genleşen perlit ise hafif fakat hacimce büyük olur. Bu sebepten pazar alanlarına yakın yerlerde tesisler kurup genleştirme işleminin buralarda yapılması ekonomik olacaktır.

Perlitin hazırlanmasında bazı önemli hususlar vardır:

- Perliti nodüllerine ayırmak veya küp şeklinde taneler elde etmek,

- Perliti fazla inceltmeden ve kabuk dokusunu bozmadan sadece gerekli tane iriliğine kadar kırmak,
- İstenen tane boyuna göre ayırmak,
- İyi öğütülebilen bir kayaç olan perlit genellikle kolayca kırılabilir. Ancak tane dağılımı kırma darbelerine bağlı olduğundan, kırıcı ve öğütücü seçimine özel dikkat gerekmektedir. Perlit hazırlama tesislerinde gerekli işlemler şöyledir:



Perlite ile ilgili talep alanları değişik boyutlara yöneldiğinden öğütmede esneklik önem taşımaktadır. Çeşitli kullanım alanlarının gereklerine paralel olarak perlit talebinin genel olarak aşağıdaki gruptarda göreli bir ağırlık taşıdığı söylenebilir.

- 0-0,5 mm; 0,3-1 mm; 0,3-1,6 mm (0,3 mm altındaki miktar maksimum %8)
- 0-0,4 mm; 0-2,2 mm; 0,4-1,2 mm; (0,3 mm altındaki miktar % 10)
- 0,3-2 mm (0,3 mm altındaki miktar % 40)
- 0,8- 1,6 mm; 0-2 mm; 1,2-2 mm (0,3 mm altındaki miktar % 40)

Piyasada en çok aranan 0,03-1 mm ile 0,8-3 mm arasındaki tane boyutudur. Öğütülmüş, boyutlanmış ham perlit 400 °C ‘ye kadar bir ön ısıtmaya tabi tutulur. Daha sonra 700-1200°C arasında sıcaklığı olan bir ortalama verildiğinde içindeki suyun buhar halinde çıkışıyla kısa sürede mısır gibi patlayarak hacmi 4-30 kat artar. Bu şekilde genleştirilmiş perlit, çok gözenekli ve hafif camsı bir yapıya dönüşür. Bu olaya “İntumesens” denilmektedir.

Perlit aktif olarak genleştirilirken rol oynayan faktörlerin başlıcaları şunlardır:

- Kullanılan perlitin cinsi, bileşimi, efektif su miktarı,
- Gerekli ısıtma süresi,
- Tane boyutu,
- Genleşme sıcaklığı.

Perlit genleştirmeye tesisleri ham madde depolama, genleştirmeye, ayırma ve paketleme olmak üzere üç üiteden oluşmaktadır. Genleştirmeye tesisinde kullanılacak fırının tipi perlitin cinsine ve istenen ürüne göre değişir. Bununla birlikte son yıllarda sabit, dikey fırınlar tercih edilmektedir. Tercih edilen bu fırınlar genellikle mazotla çalışmaktadır.

3.1.6. Perlit tüketimi

Perlit tüketimi inşaat sektöründen oldukça etkilenir. Bu nedenle perlit talebi inşaat sektöründeki gelişme ve durgunluklara paralel bir durum arz etmektedir. Perlit kullanımına etki eden bir diğer faktör; iklim koşullarıdır. İklim koşulları yapılardaki yalıtılm sistemlerinin geliştirilmesiyle perlit kullanımını etkiler. ABD'de 1999'da tüketilen perlitin %71'i inşaat üretim ürünlerinde, %10'u tarım agregası %9'u filtre yardımcı malzemesi, %7'si dolgu malzemesi, %3'ü diğer alanlarda kullanılmıştır [51]. Dünyada inşaat üretim ürünlerinde kullanılan perlitin yaklaşık %70'inin izolasyon plakaları ile tavan döşemelerinde kullanıldığı belirtilmektedir [52].

3.1.7. Tüketim alanları

Az hacimdeki düşük yoğunluğu, fiziksel esnekliği, kimyasal sabitliği, düşük ses geçirgenliği, ateşe karşı dayanıklılığı gibi sebeplerle genleşmiş perlit ticari bir değer taşırlar. Perlitin tüketim alanları;

İnşaat sektörü: Şekillendirilmiş izolasyon malzemeleri (çatı ve zemin izolasyonlarında), perliti sıvılar, perlit agregali hafif yalıtılm betonu (Çimento veya alçı bağlayıcı), perlit agregali hafif yapı elemanları tavan kiremitleri, boru izolasyonlarında kullanılmaktadır. Gevşek dolgu malzemesi olarak (tavan araları zemin ve duvar boşluklarında yalıtılm malzemesi olarak, silikonla özel bir işleme tabi tutularak köpük halinde), yüzey döşemelerinde (ısı ve ses yalıtımcı olarak), çimento ve alçı dışındaki bağlayıcılarla yapılan özel amaçla perlit betonları olarak kullanılmaktadır.

Tarım sektörü: Toprağın fiziksel özelliklerini artırıcı “substrat” maddesi olarak, gerekli uygun toprak koşullarını sağlamak, topraktaki sıkılığın artmasına yardım ederek su drenajını azaltmak ve nemi muhafaza etmek, fideler için üreme ortamı oluşturmak, toprağı havalandırmak gibi nedenlerle perlit aşağıdaki alanlarla geniş olarak kullanılır.

Sanayi Sektörü: Gıda, ilaç ve kimya sanayisinde filtre yardımcı maddesi olarak (meyve sularını süzme, bitkisel yemeklik yağlarını süzme, şeker şerbeti süzme, misir şerbeti süzme (Glikoz /Dekstroz üretiminde), bira, şarap ve likörleri süzme işlemlerinde kullanılır. İlaç ve kimya sanayinde; boyaları süzme, kâğıt sanayi (beyaz su filtrasyonu), antibiyotikleri süzme, pektin süzme, sitrik asit süzülmesi, soda külü eriyiklerinin filtrasyonu, sodyum silikat (su cam), sülfürik asit filtrasyonu, uranyum şerbeti filtrasyonu, flok süzme (Alüminyum hidroksit ve flokulasyon işlemlerinde), fosforik asit süzme işlemlerinde kullanılır. İçme suyu süzme, yüzme havuzlarının suyunu süzme, atık suları temizleme ve süzme, makine yağı süzmede (kullanılmış makina yağlarının rejerasyonu) kullanılır.

İlaç ve Kimya Sanayisinde Dolgu Maddesi Olarak: Çeşitli ilaçlarda (insan sağlığı ilaçları ve veteriner ilaçları), haşere ilaçlarında (bitki koruma vb.), temizleyici tozlarda, gübrelerde, dinamit üretiminde, testüre örtüculüğü yüksek (yüzeyi genli) boyaların üretiminde, kozmetik sanayinde (sabun vb.) kullanılır.

Sanayide Isı Yalıtım Malzemesi Olarak: 1000°C ye kadar sıcaklıklı reaktörlerin potanların vb. yalıtımda, soğuk hava depolarının yalıtımda, sıvılaştırılmış gaz tanklarının ısı yalıtımda, sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG), sıvılaştırılmış doğal gazlar (LNG), sıvı oksijen, sıvı azot ve amonyak, sıvı propan, etan ve metan, sıvı soygazlar, itici gazlar (propellanlar), soğutucu gazlarda (refrigeranlar vb.) kullanılır.

Metalürjide: Döküm kumuna katkı maddesi olarak, dökümcülükte metalurjik flaks olarak, potadaki ergimiş metalin korunmasında, demir-çelik sanayisinde ergimiş metalin cüruf kontrolünde, dövmeye veya haddeye giden sıcak metal ingotların ısı kayıplarını önlemede, perlitli yalıtıçı refrakterlerin üretiminde, seramik bağlayıcılı

refrakter tuğlalar, alüminyum fosfat bağlayıcılı perlit refrakter tuğla veya betonlar, perlitli refrakter harçlarda kullanılır.

Düger Alanlardaki Uygulamalar: Petrol, su ve jeotermal sondajlarda (çimentolama işlemini kolaylaştırıcı katkı maddesi olarak), gemi diplerini kaplama ve yalitimında (kalafat macunları), petrol artıklarından veya diğer yağlı atıklardan kaynaklanan su kirliliğini gidermede (bilhassa denizlerdeki), baraj göllerinde, kentlerde, açık su rezervuarlarında buharlaşmayla su kaybını önleyici olarak, ambalajlamada dolgu malzemesi olarak, plastik köpük ve plakalara dolgu ve katkı malzemesi olarak, ucuz ve hafif plastik mobilya yapımında dolgu maddesi olarak (Bahçe sandalye ve masası), yanına karşı özellikle çelik kontrüksiyonlarda yalitim katı olarak kullanılır.

Perlit genleşmiş olarak kullanıldığı gibi ham olarak da geniş kullanım alanlarına sahiptir. Silisli ve alüminyumlu bileşikler içeren perlit kalsiyum esaslı bağlayıcılar ile kimyasal reaksiyona girer. Hidrolik aktivite gösterir. Bu özelliğinden dolayı inşaat sektöründe geniş çapta kullanılır. Perlit çimentoşa dayanıklılık kazandırır.

Bunun için ham perlit kayası kırılıp öğütülüp elendiği gibi bu çalışmamızda kullandığımız şekliyle doğal olarak agrega halinde bulunan perlit kaynakları da kullanılmaktadır. Kullandığımız şekliyle doğal agrega olarak bulunan perlitin ülkemizde geniş rezervleri vardır (Erzincan, Nevşehir, Ankara civarındaki yataklarda).

3.1.8. Perlitin Türkiye'deki rezervleri

Türkiye'deki 4,5 milyar ton düzeyindeki perlit rezervleri tahmini dünya rezervlerinin önemli bir bölümündür. Tablo 3.4.'te Türkiye perlit rezervinin dağılımı gösterilmektedir. Bu çalışmada kullanılan perlit Balıkesir'den alınmıştır.

Tablo 3.4. Türkiye Perlit Rezervleri

| Bölge | Rezerv (yaklaşık) Bin Ton |
|-------------------------------------|---------------------------|
| Ankara- Çamlıdere | 8.000 |
| Ankara-Çubuk | 32.000 |
| Ankara- Kızılıcaham | 34.200 |
| Balıkesir-Evrindi | 25.000 |
| Balıkesir- Savaştepe-Sındırğa | 47.000 |
| Bitlis-Adilcevaz-Tatvan-(Van-Erciş) | 1.400.000 |
| Çankırı-Orta | 30.000 |
| Çanakkale-Bığa | 3.400 |
| Eskişehir-Seyitgazi | 20.000 |
| Erzincan-Merkez | 27.000 |
| Erzurum-Pasinler | 100.000 |
| İzmir-Bergama | 16.500 |
| İzmir-Dikili | 8.000 |
| İzmir-Foça | 16.500 |
| İzmir-Menderes (Cuma Ovası) | 60.000 |
| Kars –Sarıkamış | 1.500.000 |
| Manisa-Demirci-Soma | 18.600 |
| Manisa-Saruhanlı | 18.000 |
| Nevşehir-Açigöl | 862.000 |
| Nevşehir-Derinkuyu (Nîğde-Gölcük) | 350.000 |
| Toplam | 4.576.200 |

NOT: Belirtilen rezervlerden ayrı olarak Kars-Göle civarında önemli ölçüde perlit varlığı bilinmektedir.

3.1.9. Perlitin Türkiye'de üretim yöntemi ve teknolojisi

Açık işletme metodu ile perlit yataklarından ham cevher üretimi yapılmaktadır. Ekonomik olarak işletilen yüzeye veya yüzeye yakın geniş alan kaplayan yataklar bulunur. Üretimde genellikle patlayıcılar kullanılır. Bazı gevşek yapılı perlit ocakları ise riperli dozer ile sökülebilir. Ham cevher üretilip fabrikalara taşınır. Fabrikada kırılır ve kurutulur. Bunun için de çenelik kırma veya merdaneli kırma makineleri kullanılır. Kırma kurutma işleminden sonra çekiçli ve çubuklu değirmenlerden geçirilir ve elekler vasıtasyyla tane boyalarına göre tasnif edilir ve torbalanır. (Bu

işlem yapılırken tane boyuna çok önem verilmelidir. Çünkü kullanım alanı ham cevherin tane boyutuna dayanır. En çok aranan tane boyu da 0,8-3 mm arasındaki tane boyudur.) Tane boyuna göre ayrılmış perlit, kalitesine göre ön ısıtma işlemlerinden geçirilir. Ön ısıtma işlemi ile amaçlanan perlitteki su miktarını %2'ye kadar düşürmek ve genleştirilmeye hazır hale getirmektir. Ön ısıtma gerektirmeyen bazı türleri de vardır. 760-1000°C 'de patlatma fırında ani ısıtma ile gerçekleştirilir. Perlitin bünyesinde bulunan su, bu patlatmadan sonra buhar haline geçer ve yumuşatılmış kayaç içerisinde kabarcıklar oluşturur. Bu aşamada perlitin hacimce 4-20 misline kadar genleştiği gözlemlenebilir. Perliti genleştirdikten sonra perlit havalı ayırcılardan geçirilerek sınıflandırılır ve torbalanır.

Hacimce büyük ama hafif olan perlit tesisleri pazar alanlarına yakın yerlerde kurulur. Perlit teknolojisinin daha çok makine ile ilişkisi vardır. Yoğun bir teknolojidir. Eti Holding Menderes tesislerinde ön ısıtmalı bir teknoloji uygulamaktadır. Böylece genleştirmeden önce sıkı bağlı su oranı en uyguna getirilmiş olan perlit cevherinin genleştirilmesiyle pek çok avantaj sağlanmaktadır. Bunlar;

- Daha iri taneli perlit elde edilmektedir (İnce partikül ve toz azalmaktadır).
- Genleşmiş perlitteki kapak gözenekler büyük oranda artmaktadır.
- Genleşmiş ürünün kapiler su emmesi % 65 düzeyinde azalabilmektedir.
- Genleştirme fırınının verimi artmaktadır.

Eti Holding kırma, eleme, sınıflandırma ve genleştirme tesisleri kaliteli perlit yataklarına yakın yerde kurulmakla birlikte ön ısıtma sistemi ile de prosesin teknik gereklerine göre ürünleri işleyerek sabit ve yüksek kalitede üretim yapabilme olanağına sahiptir. Aynı şekilde kırma eleme ve genleştirme ünitelerinde yapılan tadilatlarla istenilen kalitede üretim gerçekleştirmektedir.

3.2. Zeolitler ve Klinoptilolit

3.2.1. Zeolitler

"Zeolit" Yunanca kaynayan taş anlamına gelir. Terim olarak ilk defa 1756 yılında İsveçli mineralog Crönstedt kullanılmıştır. Zeolit mineralini doğada bulup ilk ısıttığında Crönstedt mineralden, kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle bu minerale zeolit (zeo: kaynama, lithos: taş) demiştir [53].

Aşağıda zeolitlerle ilgili yapılmış ilk çalışmalar sıralanmıştır [54]. Damour zeolitle ilgili çalışmaları sırasında 1840 yılında zeolitin, kristal yapıda bir değişiklik olmadan tersinir olarak dehidrate olduğunu buldu. 1858 yılında ise Eichorn zeolitlerin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu gösterdi. Friendel 1896 yılında, dehidrate zeolitin alkoller, Grandjen 1909 yılında dehidrate şabazitin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını gösterdiler. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, dehidrate şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal bünyenin dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında X ışınları, minerallerin tespitinde kullanılmaya başlandı. 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitin (analysim) kristal yapısı belirlendi.

Zeolitler için "moleküler elek" terimi 1932 yılında ilk kez Mc Bain tarafından, kullanıldı. Literatürün zeolitlerin iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve yapısal özelliklerini tanımaması 1930'lu yıllarda oldu. Şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin o yıllarda sadece volkanik kayaç çatlak ve oyuklarında var olduğunun kabul edilmiştir. Bu sebeple geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüştür. Bunun sonucu olarak da sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. Böylece ilk sentez ve adsorpsiyon çalışması 1940'lı yıllarda Barrer'in öncülüğünde başlamıştır. 1949-1954 yılları arasında UnionCarbide (USA) firmasının Linde bölümünde R.M. Milton ve D.W. Breck, ticari öneme sahip zeolit-A, zeolit-Y ve zeolit-X olarak bilinen yapay zeolitleri keşfettiler. 1954'te Union-Carbide firması keşfettiği bu sentetik zeolitleri gaz ayırmaları ve saflaştırılmasında kullanılabilcek yeni bir endüstriyel malzeme olarak düşünmüş ve ilk kez soğutucu gaz ve doğal gazların kurutulmasında kullanmışlardır.

Tablo 3.5. Zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli [55]

| Mineral Grubu ve adı | İdeal formülü |
|---|---|
| A. Üç boyutlu yapıya sahip mineraller | |
| Analsim | Na Al Si ₂ O ₆ .H ₂ O |
| Şabazit | (Ca,Na ₂) Al ₂ S ₁₄ O ₁₂ .6H ₂ O |
| Harmotom | (Ba, K ₂) Al ₂ Si ₅ O ₁₄ .5H ₂ O |
| Lcvinit | Ca Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .5H ₂ O |
| Mordenit | (Ca, Na ₂ , K ₂) Al ₂ Si ₁₀ O ₂₄ .6.7H ₂ O |
| B. Tabakalı yapıda olanlar | |
| Epistilbit | BaAl ₂ Si ₆ O ₁₆ .5H ₂ O |
| Höylandit | Ca Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .5H ₂ O |
| Stilbit | (Ca,Na ₂)Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .6H ₂ O |
| C. Fiber yapılı olanlar (zincirler zayıf bağlıdır) | |
| Edingtonit | Ba Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .3H ₂ O |
| Mezolit | Ma ₂ ; Ca ₂ Al ₆ Si ₉ O ₃₀ .8H ₂ O |
| Natrolit | Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .2H ₂ O |
| Skolesit | CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ .3H ₂ O |
| Tomsonit | (Ca,Na ₂) Al ₂ Si ₂ O ₂ . 2.5H ₂ O |
| D. Sınıflandırılmamış mineraller | |
| Brcvvsiterit | (Sr,Ca,Ba) Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .5H ₂ O |
| Fajusit | (Ca,Na ₂) Al ₂ Si ₅ O ₁₄ .10H ₂ O |
| Gismondin | Ca Al ₂ Si ₂ O ₈ .4H ₂ O |
| Lömontit | Ca Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .4H ₂ O |
| Filipsit | (Ca,K ₂)Al ₂ Si ₄ O ₈ .(4-0.5)H ₂ O |

3.2.2. Doğal zeolitler

3.2.2.1. Oluşumu

Zeolit oluşumunun doğada sadece bazaltik kayaçların çatlak ve oyuklarında olmadığı, aynı zamanda volkanik kökenli sedimanter kayaçlarda da bulunduğu ilk defa 1928 yılında Ross tarafından tespit edilmiştir. Anal sim içerikli Arizona (USA) göl sedimanlarının, tuzlu göl suyunun volkanik kül üzerine etkisiyle olduğunu ifade eden Ross olmuştur. Daha sonra bir çok zeolit mineralinin sedimanter kayaçlarda, alkali ortamdaki volkanik kül partiküllerinin diyajenezi sırasında oluşturduğu ortaya çıkmıştır. Bunun ortaya çıkışının X ışınlarının ince taneli (1-5 μm) sedimanların analizlerinde kullanılmaya başlanmasıyla olmuştur. Şabazit, erionit, klinoptilolit ve

mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin ticari açıdan da işletelebilir ve kullanılabilir olduğu ortaya çıkmıştır [55, 56].

Zeolitler oluşum bakımından iki ana gruba ayrılabilirmektedir;

Volkanik Zeolitler,

Sedimanter Zeolitler,

Volkanik Zeolitler : Kristal hale gelen zeolitler bazaltların oyuklarında ve çatlaklar boyunca yerleşmiş zeolitlerdir. Bunlar magmatik aktivitenin son aşamasını temsil eden sıvı çözeltilerin etkisiyle kristal hale gelmişlerdir. İrlanda'daki antrim bazaltları üzerine yapılan çalışmada zeolit minerallerinin lav tabakasıyla yatay bir zonlanma meydana getirdiği görülmüştür. Zeolit oluşumu, uzun mesafede fişkirdiktan sonra lav akıntısının bir yerde toplanıp, sıcaklık oluşumuna izin verecek şekilde yavaş yavaş çökelmesi ve belli bir kritik çökelme kalınlığına erişmesiyedir. Zeolitleşme, kısmen lav ile sıcaklık veren hidrasyon reaksiyonlarından kısmen de yer altı sıcaklığı etkisiyle ısınmış olan meteorik suyun reaksiyonu sonucunda oluşur. Derinliği yaklaşık 800 m olan Antrim bazaltlarında çok bulunan zeolit minerali: şabazitdir. Filipsit, stilbit ve levinitte buralarda bulunan diğer minerallerdir.

Sedimanter Zeolitler : Anal sim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, erionit, lömontit, şabazit, wairakit ve ferrierit; sedimanter kayaçlarda genelde volkanik esaslı sedimanların göl suyu veya yüzey suyu ile değişimi sonucu olmuş önemli zeolit mineralleridir. Sedimanter kayaçlardan zeolit minerallerinin oluşumu:

- ana kayanın kimyasal bileşimine,
- yataklanması sırasında ve sonrasında suyun kimyasına,
- jeolojik yaşa,
- gömülme derinliğine,
- ortam sıcaklığına
- basıncına bağlıdır.

yüksek silis içerikli zeolitler yüksek silikalı kayaçlardan (mesela klinoptilolit), anal sim ve filipsit gibi düşük silika içerikli zeolitler daha çok bazik veya düşük silikalı kayaçlardan oluşmaktadır. Mineral içeriği:

- pH değerine,

- tuzluluk oranına,
- sudaki çözünmüş iyon bileşimine bağlıdır.

Mesela pH'nın 7,5-8,1 arasında olduğu deniz suyu ortamlarında silikat camı milyonlarca yıl boyunca altere olamazken, aşırı bazik sodyum karbonatlı göllerde yani pH'ı 1-9,9 arasında olan göllerde birkaç on bin yıl içerisinde alterasyon gerçekleşmektedir. Volkanik camların zeolite dönüşümünü etkileyenler içinde pH'la birlikte sudaki tuzluluk oranı da bulunur. tuzluluk oranı yüksek sodyum karbonatlı ortamda daha çok oluşan analsimin yanında klinoptilolit az tuzlu ortamlarda oluşmaktadır.

Tablo 3.6. Bazı Doğal Zeolitlerin Özellikleri ve Genel Anlamda Uygulama Alanları [56]

| Zeolit | Kanal Tipi | En Büyük Kanalın Açıklığı (Å°) | Boşluk Hacmi (%) | İyon Değiştirme Kapasitesi meq/g | En Önemli Uygulama Alanları |
|-----------------|-------------------|---------------------------------------|-------------------------|---|------------------------------------|
| Analsim | 6'lı Halkalı | 2,8 x 3,5 | 18 | 2,6 | İyon Değiştirici |
| Klinop | 10'lu Halkalı | 7,2 x 4,4 | 34 | 2,16 – 5,3 | İyon Değiştirici, Adsorban |
| Şabazit | 8'li Halkalı | 4,1 x 3,7 | 47 | 1,4 – 2,8 | Adsorban, İyon Değiştirici |
| Erionit | 8'li Halkalı | 5,2 x 3,6 | 35 | 3 – 4 | Adsorban, İyon Değiştirici |
| Ferriert | 10'lu Halkalı | 5,4 x 4,2 | 28 | 3,2 – 6,2 | Adsorban, İyon Değiştirici |
| Mordenit | 12'li Halkalı | 7 x 6,7 | 31 | 4,4 – 5,5 | Adsorban, |
| Filipsit | 8'li Halkalı | 2,8 x 4,8 | 28 | 1,3 – 2,9 | Adsorban, İyon Değiştirici |

3.2.3. Klinoptilolit

Klinoptilolit cevheri lamel yapılı zeolitler sınıfında gösterilen yüksek silika içerikli bir mineraldir. İkincil yapı birimine göre 7. grupta yer almaktadır. Tipik birim hücre formülü genel olarak aşağıdaki gibi verilir.



Doğal klinoptilolit 700°C 'ye kadar kristal yapısını korur [57]. Klinoptilolitin kristal yapısı monokliniktir. Bu monoklinik yapı dört, beş ve altı elemanlı dörtyüzlü halkaların oluşturduğu katmanlardan meydana gelir. Katmanlar ac düzlemi üzerinde bulunur. Bu katmanlar oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanmıştır. Bu; katmanlar arasında iki boyutlu, kesişen kanallar oluşumunu sağlar. Bu kanallara girişler iki çeşit eliptik pencereler yolu ile olur. Bu pencereler $7.9 \times 3.5 \text{ \AA}$ ve $4.4 \times 3.0 \text{ \AA}$ gibi farklı boyutlardadır. Klinoptilolit zeolitinin farklı kanal boyutlarına bağlı olarak adsorplama olayında farklı molekül eleme özellikleri vardır. Doğal zeolitlerin kanal ve gözeneklerinde bulunabilecek geçiş engelleyen amorf maddeleri bulunur. Bu maddeleri asit ile yıkayarak zeoliti aktifleştirmek mümkün olabilir. Ayrıca aside karşı dayanıklı doğal zeolitler:

- kükürt dioksit,
- hidrojen sülfür,
- karbondioksit gibi gazların tutulmasında

ve klor gibi asidik gazların tutulması ve kurutulması uygulamalarında avantajlı duruma sahip olabilirler [56]. Klinoptilolit'te $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı genellikle 8,5 ila 10,5 arasında değişmektedir. Klinoptilolit'in 700°C 'ye kadar kristal yapısını koruyabildiğini söylemişlik. Zeolitlerde silika / alumina oranı arttıkça termal, hidrotermal asit kararlılığının arttığı bilinmektedir. Klinoptilolit silika bakımından zengin bir zeolittir. Klinoptilolit'in asit ile muamelesi sonucunda molekül elekler üretilir. Bu molekül elekler ilginç adsorpsiyon özelliklerine sahiptir. Bir zeolitin asitle muamele edilmesine rağmen kristal yapısını koruyabilmesi başka açılardan da önem taşır. Klinoptilolitin gözeneklerinde bulunan üç tip su molekülü tanımlanmıştır. (Knowlton ve çalışma arkadaşları bunu tanımlamışlardır.) Bu üç tip su molekülü; dış su, zayıf bağlanmış zeolitik su ve sıkı bağlanmış zeolitik sudur. Dış su, toz haldeki örneğin yüzeyinde adsorplanmıştır ve ortamdan ısıl etki ile 750°C sıcaklıkta

ayrılabilmekte dirler. Diğer su molekülü tiplerinin ise katyon konumlarının yanı sıra gözeneklerde bulunan belirli su molekülü konumlarını da işgal edebildikleri belirlenmiştir. Sıkı bağlanmış zeolitik su molekülleri kristal yapısı 271°C sıcaklıkta, zayıf bağlanmış su molekülleri kristal yapısı 171°C sıcaklıkta terk etmektedir [58]. Klinoptilolit bileşeni deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Bazik gözenek suları, ortamda bulunan camsı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluşturur. Bununoluğu kapalı tip sistemlerde klinoptilolitin yanısıra kil mineralleri, camsı malzeme ve anal sim de oluşur. Klinoptilolit, açık sistemlerde, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camsı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Klinoptilolitin oluşmasında derinliğin artması ile tuzluluk artacagından farklı mineraller de oluşabilmektedir. Açık sistemlerin dikey kesitlerinde derinliğin artmasıyla sırasıyla camsı malzeme, montmorillonit, klinoptilolit, anal sim ve feldsparb oluşur. Deniz dibi birikimlerinde klinoptilolit oluşumunda riyolit volkanik camların yüksek basınç altında dönüşmesinin etkisi olmaktadır [57]. Klinoptilolitin kimyasal ve mineralojik analizi ve bazı fiziksel özelliklerini aşağıda verilmiştir [59,60].

Tablo 3.7. Klinoptilolitin kimyasal ve mineralojik analizi ve bazı fiziksel özellikleri [59,60]

| Kimyasal Analiz(%) | Fiziksel Özellikleri | Mineralojik Özellik (%) |
|---------------------------------------|---|--------------------------------|
| SiO ₂ : 71,9 | Yığın yoğunluğu: 850-1000 kg/m ³ | Klinoptilolit: 80-95 |
| Al ₂ O ₃ :12,4 | Birim hacim ağırlığı: 1150-2250 kg/m ³ | Feldspat: 0-5 |
| Fe ₂ O ₃ : 1,21 | Görünür porozite: %39,4- 44,2 | Montmorilonit: 0-5 |
| K ₂ O: 4,46 | Su emme, öğütülmüş: %95-135 | Kuartz: 0-5 |
| MgO: 0,83 | Termal dayanıklılık: 700 0C'ye kadar | Volkanik cam: 5-10 |
| Na ₂ O: 0,28 | Yağ emme: 66- 72 cm ³ yağ/100 g | |
| CaO: 2,54 | Beyazlık: %77,5-82,5 | |
| TiO ₂ : 0,089 | Aşındırma : 20-37 | |
| P ₂ O ₅ : 0,02 | Katyon değişim kapasitesi: 1,4 -1,8 meq/g | |
| Kızdırma Kaybı: 6,20 | | |
| Toplam: 99,9 | | |

3.2.4. Zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitler iyon değişikliği yapabilir, Kullanım alanlarının da başında bu özelliği gelir. Ayrıca adsorbsiyon ve buna bağlı elek yapısı, silis içeriği; tortul zeolitlerde de açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına neden olmuştur. Doğal zeolitler önemli bir endüstriyel hammadde durumundadır. Doğal zeolitlerden yararlanılan alanlar 5 tanedir:

- Tarım ve Hayvancılık
- Kirlilik Kontrolü
- Enerji
- Madencilik ve Metalurji
- Diğer Kullanım Alanları

Tarım ve Hayvancılık: Gübrelerin kokusunun giderilmesi zeolithli tüflerle yapılır. Asitli volkanik toprakların pH'sının yükseltilmesi amacıyla da tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak da zeolit kullanılır.

Gübreleme ve Toprak Hazırlanması: Kil bakımından fakir topraklarda toprağın tarım için hazırlanmasında doğal zeolitler kullanılır. Zeolitin bu işlemlerde kullanılmasının sebebi de; yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleridir. Zeolitte yüksek anomyum seçiciliği de bulunur. Bu nedenle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılır. Bu anomyumun bitkiler tarafından daha etkin kullanılması ve gübre tasarrufu sağlar. Klinoptilolit nem fazlasını adsorblar. Bu amaçla kullanıldığından gübrelerde pişme ve sertleşmeyi de önler. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantar hastalıklarının da önüne zeolitle geçilebilir [61].

Besicilik: Zeolit ilave edilerek tavuk, domuz ve gevş getiren hayvanların yemleri zenginleştirilir. Normal yemelerle beslenenlere oranla bu hayvanların sağlıklarını bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Klinoptilolit ve mordenit bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcalarındandır.

Organik Atıkların Muamelesi: Doğal zeolitler, dışkiların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkiların oksijensiz ortamda

çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Böylece hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşullar yaratılmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile muamele edilen gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok kısa zamanda kullanılabilir ve daha zengin içerikli olmaktadır [62].

Su kültürü: Doğal zeolitler (özellikle de klinoptilolit), göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılır.

Atıksuların Temizlenmesi: Şehirlerin ve endüstri tesislerinin atıksularında bulunan azot bileşikleri, metal iyonları atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletir. Böylece bu ortamların temiz su ya da kullanma suyu olma özelliklerini yok olur. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapar ve bu faunanın beslenmesi için gerekli algelerin üremesini de engeller.

Atıksularda Trol Sızıntılarının Temizlenmesi : Kirlilik yaratan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örn. Pb^{++}), zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. Gelişmiş bir çok ülkede (ABD ve Japonya gibi) çoğu şehir ve endüstriyel atıksuları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir [63,64,65,66,67,68]. Zeolitlerle azot ve istenmeyen ağır metal katyonları tutulur.

Sağlık Sektörü: Klinoptilolitin sağlık alanında en bilinen kullanımı florürlü diş macunlarıdır. Parlatıcı katkı maddesi olarak kullanılır. Ancak doğal zeolitler sağlık alanında çeşitli şekillerde de kullanılmasıdır. Küba'da Kilinoptilolitler ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılır. Bu konuda alınmış patentleri bile vardır. Ayrıca kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde kullanılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir.

3.2.5. Türkiye'de doğal zeolit yatakları

Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölbaşı-Göynük civarında analism oluşumları saptanmıştır. Sonrasında Ankara'nın batısında analism ve klinoptilolit yatakları

bulunmuştur. Ülkemizde (volkano tortul oluşumlarının gözlendiği yerlerde) daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunluktadır. Diğer turlere çok az rastlanılmıştır. Türkiye'de Manisa-Gördes civarında detaylı rezerv etüdü yapılmıştır. Burası MTA ruhsatlı bir sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tuf rezervi tespit edilmiştir. Bu çalışmamızda kullandığımız zeolit de Manisa bulunan yataklardan alınmıştır. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları tesbit edilmiş olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir ancak diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamıştır [69].

Tablo 3.8. Türkiye'deki Doğal Zeolit Yatakları [69]

| Yöre | Zeolit türü |
|------------------------------------|---------------------------------|
| Balıkesir- Bigadiç | Klinoptilolit |
| Manisa-Gördes | Klinoptilolit |
| Gediz-Hisarcık | Klinoptilolit |
| Kütahya-Şaphane | Klinoptilolit |
| Emet-Yukarı Yoncağaç | Klinoptilolit |
| İzmir-Urla | Klinoptilolit |
| Kapadokya bölgesi (Tuzköy-kayseri) | Klinoptilolit, Şabazit, Erionit |
| Polatlı, Mülk, oğlakçı, Ayaş | Anal sim |
| Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, | Anal sim |
| Bahçelik, Gölpa zarı, Göynük | Anal sim |
| Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz | Anal sim |

3.3. Deneysel Malzemeler

3.3.1. Cam malzemeler

1000 ml'lik balon jojeler, 250 ml beherler, 0,1 ml 'lik pipet, 0,5 ml'lik pipet, 1 ml'lik pipet, 5 ml'lik pipet, 10 ml'lik pipet

3.3.2. Cihazlar

pH metre (Hanna pH-211 masaüstü pH metre), Jar Test Cihazı, Hassas Terazi, Etüv, Vakumlu Filtre, Otomatik Pipet, Saf su Cihazı (TKA – Pacific Wasseraufbereitungssysteme), AAS Shimadzu Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (6200).

3.3.3. Kimyasal malzemeler

ZnSO₄.7H₂O Çinko Tuzu (Merck), NiCl₂.6H₂O Nikel Tuzu (Merck), Pb(NO₃)₂ Kurşun Tuzu (Merck), Saf Su, NaOH, H₂SO₄ (Merck), Perlit (Mensei: Balıkesir), Zeolit (Mensei: Manisa Gördes Yöresi)

3.4 Ağır Metallerin (Stok Çözeltilerinin) Hazırlanması

3.4.1. Nikel stok çözeltisi

Nikel stok çözeltisi NiCl₂.6H₂O' dan nikel tuzu moleküller ağırlıklarını hesaplayarak, stokiyometrik olarak 1000 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik balon jojelerde hazırlanmıştır. 1000 lik standart NiCl₂ çözeltisinden belirli miktar alınarak oda sıcaklığında (25⁰C) tekrar 1000 ml'lik balon jojeye koyulur ve üzerine saf su ile tamamlanır.

Çözeltiler hazırlandıktan sonra farklı karıştırma sürelerinde karıştırılır. Hazırlanan çözeltiler 250 ml'lik beherlere alınarak hassas terazide tartılan adsorban madde (zeolit ya da perlit) ilave edilir. Karıştırma devri 120 devir/dakika olan jar test cihazında 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 30 dakika karıştırılır ve daha sonra beklemeye bırakılır. Daha sonra filtreden süzülerek 20 ml'lik cam kaplara konulur ve her bir ölçümler AAS cihazında üç defa ölçmek suretiyle sonuç değerleri alınır [70].

3.4.2. Çinko stok çözeltisi

Çinko stok çözeltisi $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 'dan çinko tuzu moleküller ağırlıklarını hesaplayarak, stokiyometrik olarak 1000 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik balon jojelerde hazırlanmıştır. 1000 lik standart $ZnSO_4$ çözeltisinden belirli miktar alınarak tekrar 1000 ml'lik balon jojeye koymak ve üzerine saf su ile tamamlanır.

Cözeltiler hazırlanıktan sonra farklı karıştırma sürelerinde karıştırılır. Hazırlanan çözeltiler 250 ml'lik beherlere alınarak hassas terazide tartılan adsorban madde (zeolit ya da perlit) ilave edilir. Karıştırma deviri 120 devir/dakika olan jar test cihazında 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 30 dakika karıştırılır ve daha sonra beklemeye bırakılır. Daha sonra filtreden süzülerek 20 ml'lik cam kaplara konulur ve her bir ölçümler AAS cihazında üç defa ölçmek suretiyle sonuç değerleri alınır [70].

3.4.3. Kurşun stok çözeltisi

Kurşun stok çözeltisi $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ' dan kurşun tuzu moleküller ağırlıklarını hesaplayarak, stokiyometrik olarak 1000 mg/L olacak şekilde 1000 ml'lik balon jojelerde hazırlanmıştır. 1000 lik standart $ZnSO_4$ çözeltisinden belirli miktar alınarak tekrar 1000 ml'lik balon jojeye koymak ve üzerine saf su ile tamamlanır.

Cözeltiler hazırlanıktan sonra farklı karıştırma sürelerinde karıştırılır. Hazırlanan çözeltiler 250 ml'lik beherlere alınarak hassas terazide tartılan adsorban madde (zeolit ya da perlit) ilave edilir. Karıştırma deviri 120 devir/dakika olan jar test cihazında 5 dakika, 10 dakika, 20 dakika ve 30 dakika karıştırılır ve daha sonra beklemeye bırakılır. Daha sonra filtreden süzülerek 20 ml'lik cam kaplara konulur ve her bir ölçümler AAS cihazında üç defa ölçmek suretiyle sonuç değerleri alınır [70].

3.5. Deneysel Çalışma Yöntemi

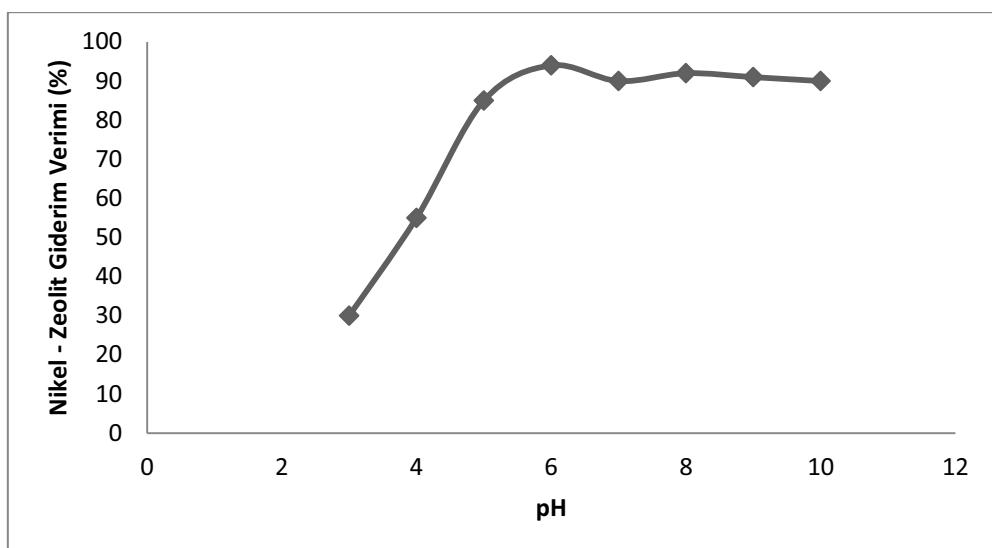
Ağır metal iyonlarının giderim verimine etki eden en önemli parametrelerden giriş derişimi, temas süresi ve adsorban madde miktarı gibi faktörleri incelemek üzere ağır metal iyonlarının standart çözeltilerden kullanılacak derişimlerde numuneler hazırlanmıştır. Ağır metal iyonlarını içeren çözeltiler ve adsorban madde (perlit veya zeolit) her durumda 250 ml'lik beherlerde 120 devir/dakika hızda oda sıcaklığında

karıştırılmıştır. Giderilen katyon derişimleri çözeltide kalan katyon analizleriyle ortaya çıkan farktan belirlenmiştir. Deney sonuçları üç defa ölçümleri atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle analiz edilerek tespit edilmiştir. Giriş derişimi ve elde edilen sonuçlara göre verim grafikleri adsorban madde miktarları ve temas sürelerine göre değişim göstermiş ve grafiklerle gösterilmiştir.

Çalışmada nikel, çinko ve kurşun ağır metallerini seçilmesindeki en önemli etken, Sakarya bölgesinde gelişmekte olan bir çok otomotiv sektörü atıksularının içeriğine uygun olarak düşünülmüştür. Bu yüzden atıksuların içindeki bu üç ağır metal özellikle seçilerek en uygun giriş derişimi, en uygun adsorban miktarı ve en uygun temas süresi matematiksel yöntemlerle giderim verimleri incelenmiştir.

3.6. Verimlerin pH Değişim Grafikleri

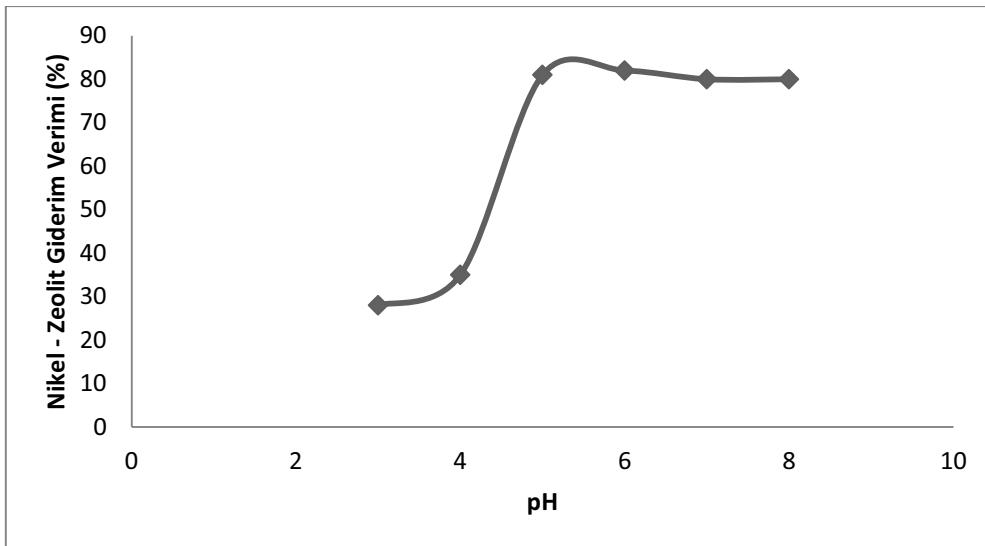
3.6.1. Nikel - Zeolit pH değişim grafiği



Şekil 3.1. pH Giderim verimi (Nikel – Zeolit)

Nikel – zeolit pH değişim grafiği Şekil 3.1’de görüldüğü gibidir. Giderim veriminin en yüksek olduğu aralık pH’ın 5-6 aralığında olduğu görülmektedir. Buna göre değişken olan tüm deneysel veriler (temas süresi, adsorban miktarı, giriş derişimi) bu pH aralığında yapılmıştır.

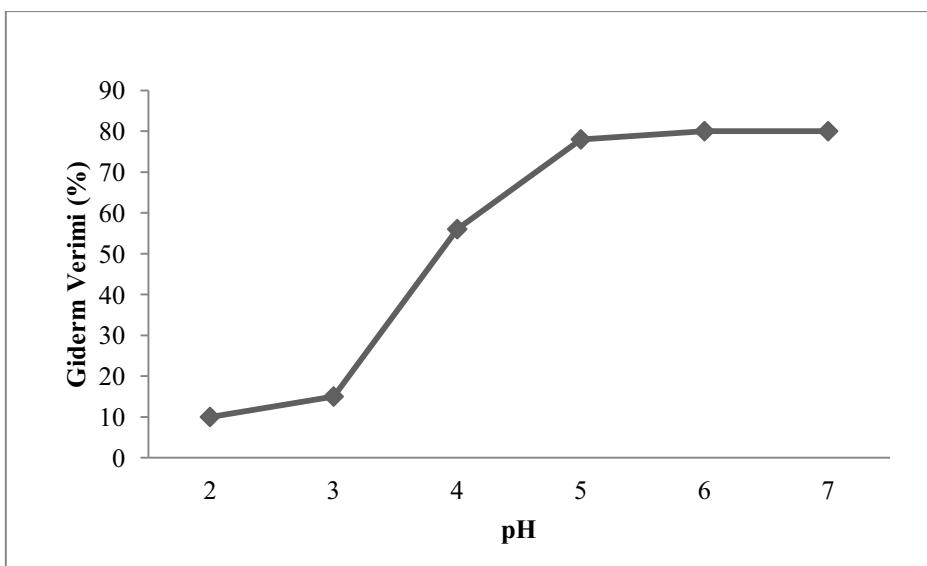
3.6.2. Nikel - Perlit pH değişim grafiği



Şekil 3.2. pH Giderim verimi (Nikel – Perlit)

Nikel – perlit pH değişim grafiği Şekil 3.2’de görüldüğü gibidir. Giderim veriminin en yüksek olduğu aralık pH’ın 5-6 aralığında olduğu görülmektedir. Buna göre değişken olan tüm deneysel veriler (temas süresi, adsorban miktarı, giriş derişimi) bu pH aralığında yapılmıştır.

3.6.3. Çinko – Zeolit pH değişim grafiği

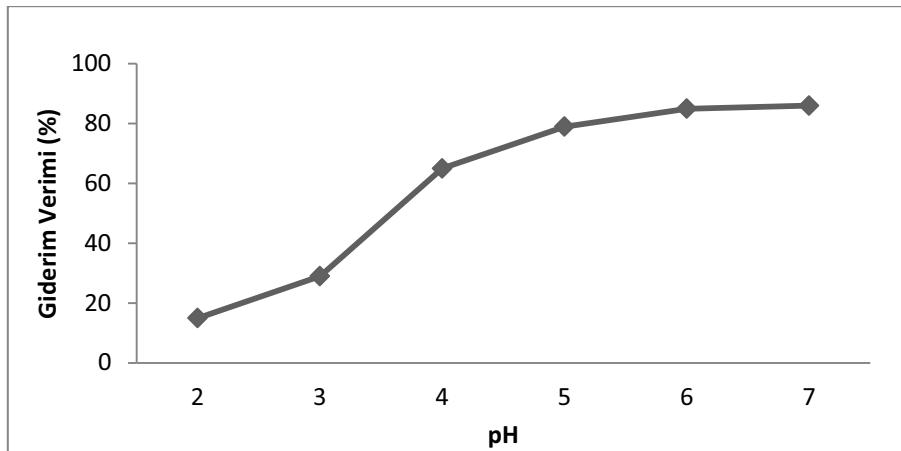


Şekil 3.3. pH Giderim verimi (Çinko – Zeolit)

Çinko – Zeolit pH değişim grafiği Şekil 3.3’de görüldüğü gibidir. Giderim veriminin en yüksek olduğu aralık pH’ın 5-6 aralığında olduğu görülmektedir. Buna göre

değişken olan tüm deneysel veriler (temas süresi, adsorban miktarı, giriş derişimi) bu pH aralığında yapılmıştır.

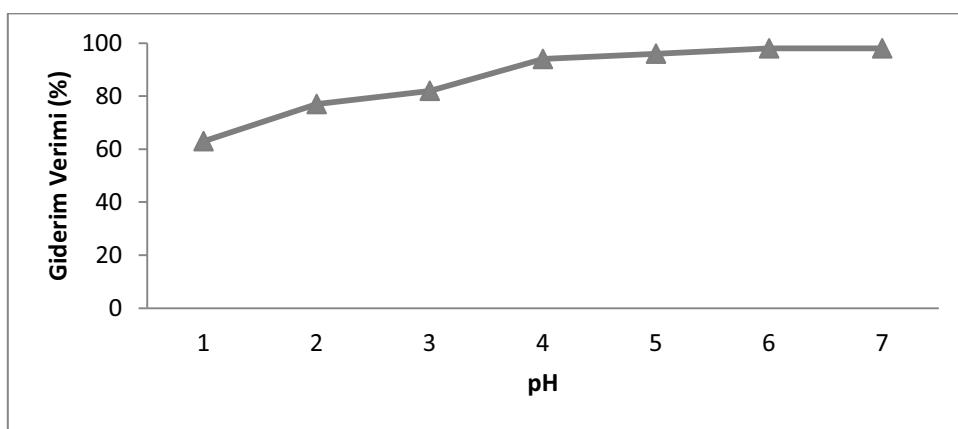
3.6.4. Çinko – Perlit pH değişim grafiği



Şekil 3.4. pH Giderim verimi (Çinko – Perlit)

Çinko – perlit pH değişim grafiği Şekil 3.4’de görüldüğü gibidir. Giderim veriminin en yüksek olduğu aralık pH’ın 6 – 7 aralığında olduğu görülmektedir. Buna göre değişken olan tüm deneysel veriler (temas süresi, adsorban miktarı, giriş derişimi) bu pH aralığında yapılmıştır.

3.6.5. Kurşun – Zeolit pH değişim grafiği

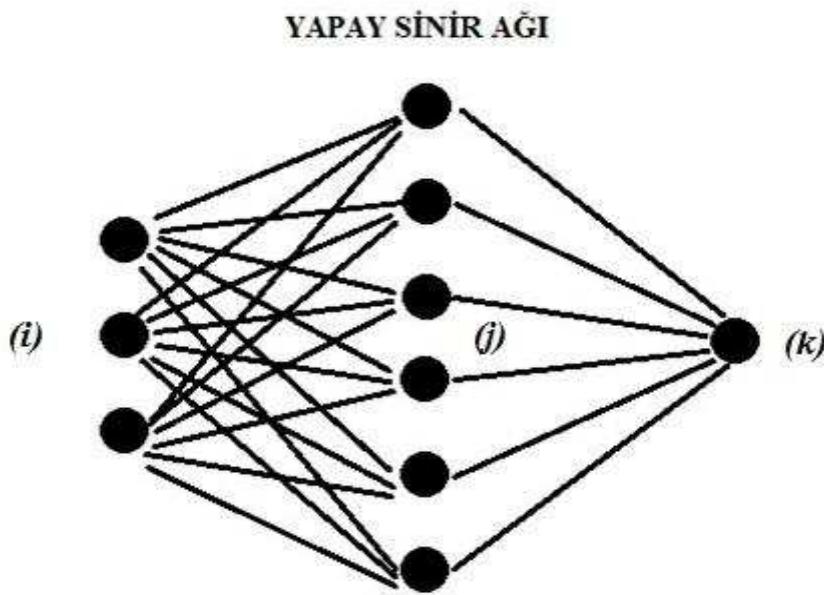


Şekil 3.5. pH Giderim verimi (Kurşun – Zeolit)

Kurşun – Zeolit pH değişim grafiği Şekil 3.5’de görüldüğü gibidir. Giderim veriminin en yüksek olduğu aralık pH’ın 5 – 6 aralığında olduğu görülmektedir. Buna göre değişken olan tüm deneysel veriler (temas süresi, adsorban miktarı, giriş derişimi) bu pH aralığında yapılmıştır.

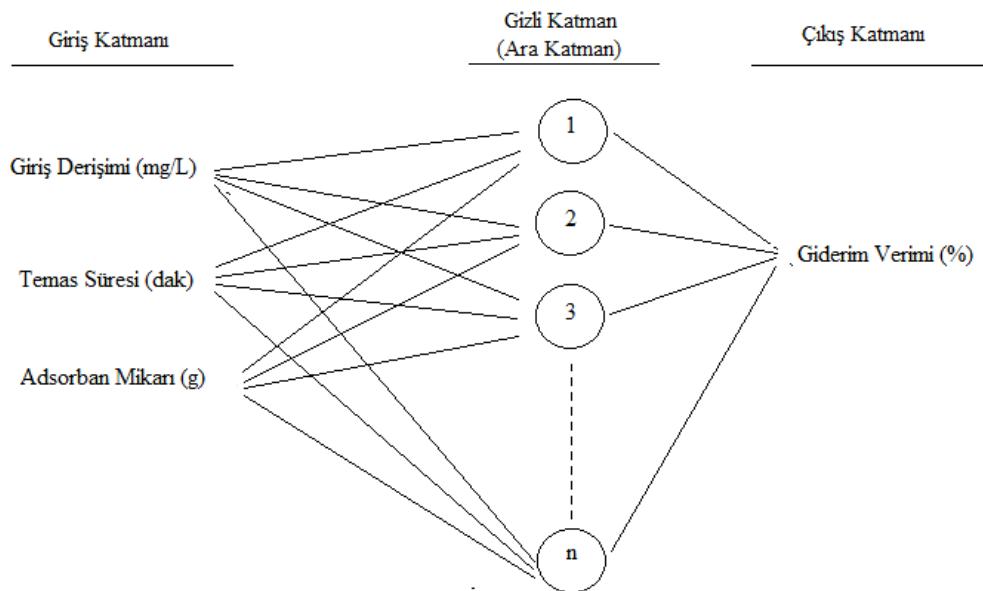
3.7. Verimlerin Matematiksel İfadesi

Yapay sinir ağları kavramı insan beyninin çalışma ilkelerinin sayısal bilgisayarlar üzerinde taklit edilmesi fikri ile ortaya çıkmış olup ilk çalışmalar sinirlerin matematiksel modellenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar sinirlerin komşu sinirlerle bilgi alışverişinde bulunduğu ortaya çıkarmıştır. YSA diye isimlendirilen alan bu sinirlerin belli biçimlerde bir araya gelmesinden oluşmuştur. YSA modelleri, algoritmik olmayan paralel ve yayılı bilgi işleme yetenekleri ile klasik modellerden farklıdır. Farklı olan bu özellikleri sayesinde YSA karmaşık ve doğrusal olmayan hesapları kolaylıkla ve hızlı bir biçimde yapabilmektedir. Algoritmik olmayan ve çok yoğun paralel işlem yapabilen YSA, ayrıca öğrenebilme kabiliyeti ve paralel dağıtılmış hafıza ile de hesaplamada yeni bakis açılarına sebep olmuştur. Girdi katman sinirleri girdi bilgilerini alır bağlantılar vasıtasyyla bir sonraki bilgi işleme tabakası elemanlarına değerleri iletir. Bu işlem çıktı tabakasına ulaşılincaya kadar devam eder. Bu tür bilgi akışının bir yönde ilerlemesiyle oluşan ağ ileri beslemeli ağ olarak bilinir. Yapay sinir ağları (i, j, k) mimarisi sırasıyla i, j ve k simgelerinin girdi, gizli (ara) ve çıktı katmanlarını gösterecek şekilde oluşturulmuştur. Her katman birçok sinirden oluşmakta olup katmanlar arasında ağırlık kümeleri ile birbirine bağlanmaktadır. Bağlanma şekli ve her kısımdaki sinir sayısı değişebilmektedir. Aynı kısımdaki sinirler arasında iletişim olmasına izin verilmemektedir. Bu eğitim sürecinin başında bağlantılar arasındaki ağırlık değerleri rastgele değerler olarak atanmaktadır. Öğrenme algoritması her iterasyonda eğitim başarı ile tamamlanana kadar ağırlık değerlerine değiştirmektedir. İterasyon süreci bir sonuca vardığında bağlantı ağırlıkları eğitim sürecinde kullanılan örneklerdeki mevcut bilgiyi elde eder ve saklar. Ağ yeni bir girdi gurubu sunduğunda ileri doğru besleme ile bağlantı kuvvetlerindeki öğrenilmiş ve saklanan bilgi sayesinde bir çıktı gurubu elde edilir.



Şekil 3.6. Tipik Bir Yapay Sinir Ağrı Mimarisi

Burada i değeri 3 (Giriş Katmanı) ve k değerleri 1 (Giderim verimi) olup, j değerleri (Ara Katman) deneme yanılma yöntemiyle YSA modelleri oluşturulmuştur. Bu çalışmada transfer fonksiyonu olarak sigmoid fonksiyonu, YSA eğitimi içinde genelleştirilmiş delta kuralına dayalı olan geri yayılım algoritması kullanılmıştır.

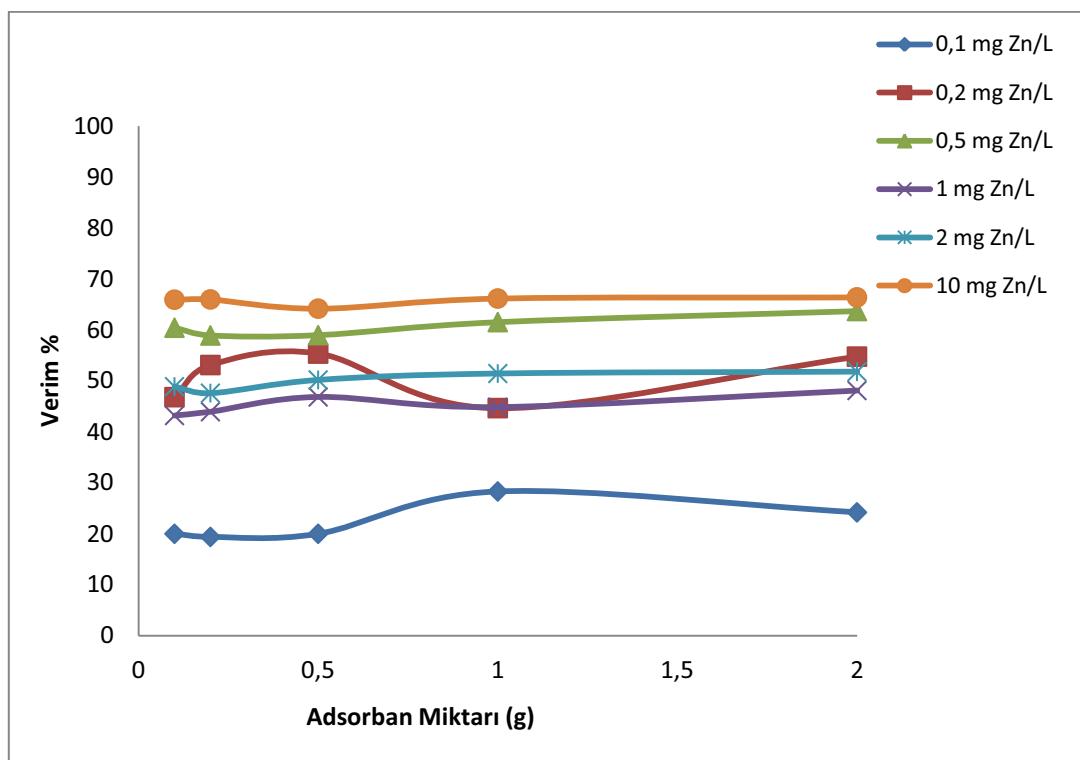


Şekil 3.8. Deneysel çalışmalarдан sonra kullanılan giriş derişimi, temas süresi ve adsorban miktarına göre yapay sinir ağrı modeli

Yapay sinir ağları kavramı insan beyninin çalışma ilkelerinin sayısal bilgisayarlar üzerinde taklit edilmesi fikri ile ortaya çıkmış olup, ilk çalışmalar nöronların matematiksel modellenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar nöronların komşu nöronlarla bilgi alışverişi içinde bulunduğu ortaya çıkarmıştır. YSA diye isimlendirilen alan bu nöronların belli biçimlerde bir araya gelmesinden oluşmuştur. YSA modelleri, algoritmik olmayan paralel ve yayılı bilgi işleme yetenekleri ile klasik modellerden farklıdır. Farklı olan bu özellikleri sayesinde YSA karmaşık ve doğrusal olmayan hesapları kolaylıkla ve hızlı bir biçimde yapabilmektedir. Algoritmik olmayan ve çok yoğun paralel işlem yapabilen YSA, ayrıca öğrenebilme kabiliyeti ve paralel dağıtılmış hafiza ile de hesaplamada yeni bakış açılarına sebep olmuştur. Girdi katman nöronları, girdi bilgilerini alır, bağlantılar vasıtasyyla bir sonraki bilgi işleme tabakası elemanlarına değerleri iletir. Bu işlem çıktı tabakasına ulaşınca kadar devam eder. Bu tür bilgi akışının bir yönde ilerlemesiyle oluşan ağ olarak bilinir. Yapay sinir ağları metodu, sisteme ilişkin tek veya çoklu değişkenlere bağlı olarak tanımlanan girdi verileri ile sistemin yine tek veya çoklu değişkenlere bağlı olarak tanımlanabilen çıktıları arasında ilişki kurabilme yeteneğine sahiptir. Çalışmada YSA (i, j, k) mimarisi, sırasıyla i , j ve k simgelerinin girdi, ara ve çıktı katmanlarını gösterecek şekilde oluşturulmuştur. Her katman birçok nörondan oluşmakta olup, katmanlar arasında ağırlık kümeleri ile birbirine bağlanmaktadır. Bağlanma şekli ve her kısımdaki nöron sayısı değişebilmektedir. Aynı kısımdaki nöronlar arasında iletişim olmasına izin verilmemektedir. Bu eğitim sürecinin başında bağlantılar arasındaki ağırlık değerleri rastgele değerler olarak atanmaktadır. Öğrenme algoritması her iterasyonda, eğitim başarı ile tamamlana kadar ağırlık değerlerini değiştirmektedir. İterasyon süreci bir sonuca vardığında bağlantı ağırlıkları, eğitim sürecinde kullanılan örneklerdeki mevcut bilgiyi elde eder ve saklar. Ağa yeni bir girdi grubu sunulduğunda ileri doğru besleme ile bağlantı kuvvetlerindeki öğrenilmiş ve saklanan bilgi sayesinde bir çıktı grubu elde edilir. Çalışma kapsamında MATLAB 2007Rb yazılımı içerisinde bulunan Neural Network aracı kullanılmıştır ve en iyi simülasyonu gerçekleştirmek amacıyla bir çok farklı YSA mimarisi denenmiştir. Birçok mimarinin denenmesinin temel amacı en düşük eğitim hatasını elde etmeye çalışmaktadır. Her bir YSA model mimarisi ileri beslemeli geri yayılmış algoritmaya göre tasarlanmıştır. Aktivasyon TRNGLH fonksiyonu olarak da “sigmoid” eğitim fonksiyonu olarak seçilmiştir.

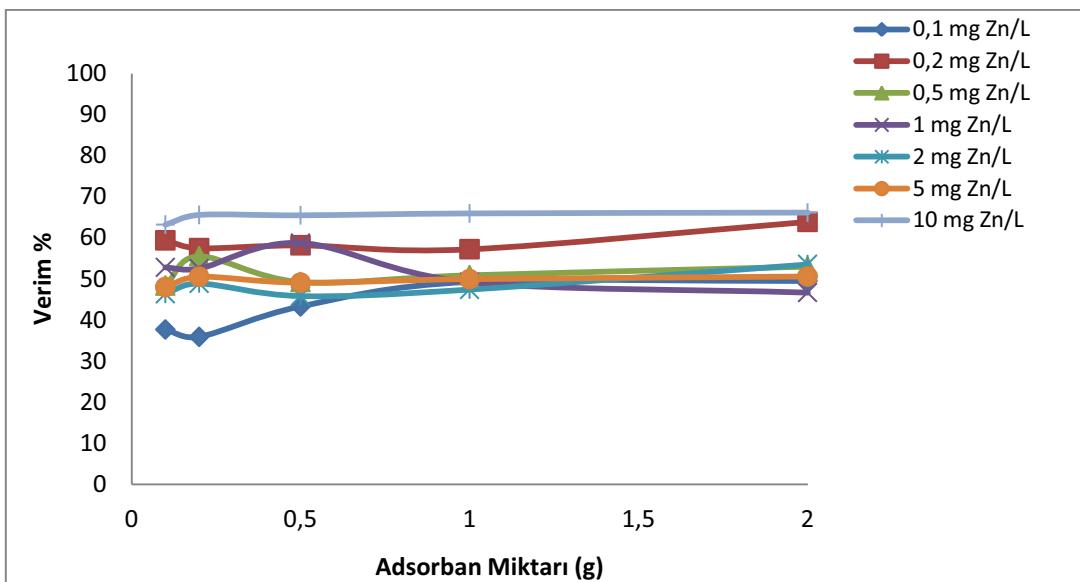
BÖLÜM 4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Çinko – Perlit Deney Sonuçları



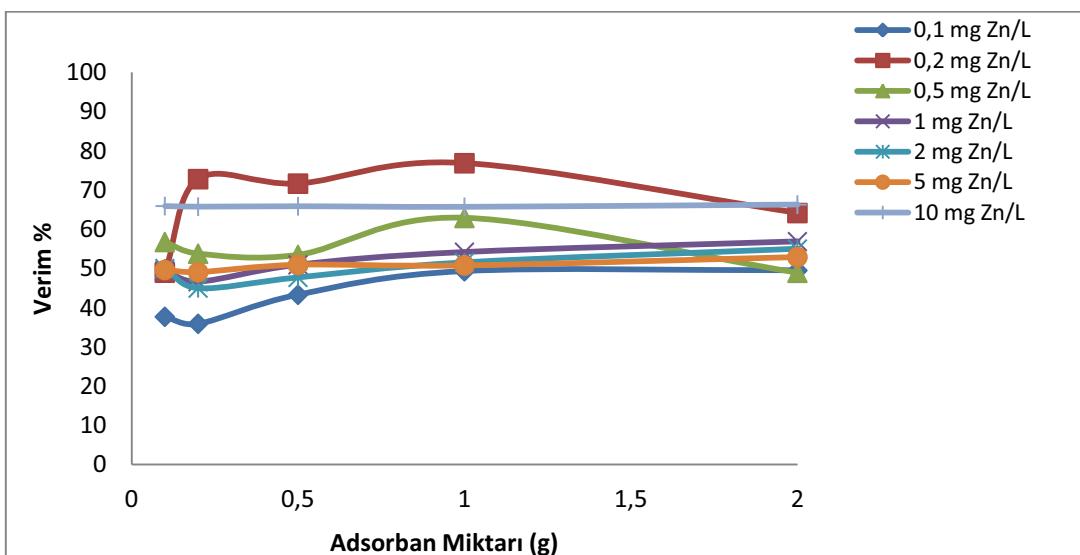
Şekil 4.1.a. 5 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

5 dakikalık adsorban temas süresinde giriş derişimi 0,1 mg Zn/L olan çinko içeriği atıksuda adsorban miktarı perlit, arttıkça giderim veriminin artmadığı görülmüştür. Ancak giriş derişimi yükseldikçe adsorban miktarının da değişimi ile verimin arttığı görülmüştür.



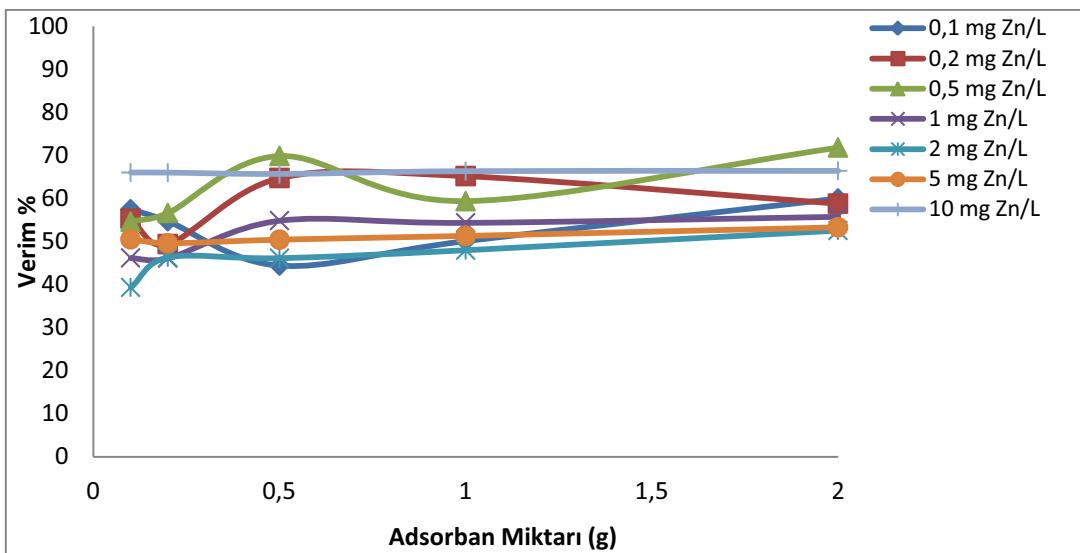
Şekil 4.1.b. 10 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

10 dakikalık adsorban temas süresinde giriş derişimi 0,1 mg Zn/L olan çinko içerikli atıksuda adsorban miktarı perlit, arttıkça giderim veriminin artmadığı görülmüştür. Ancak giriş derişimi yükseldikçe adsorban miktarının da değişimi ile verimin arttığı görülmüştür.



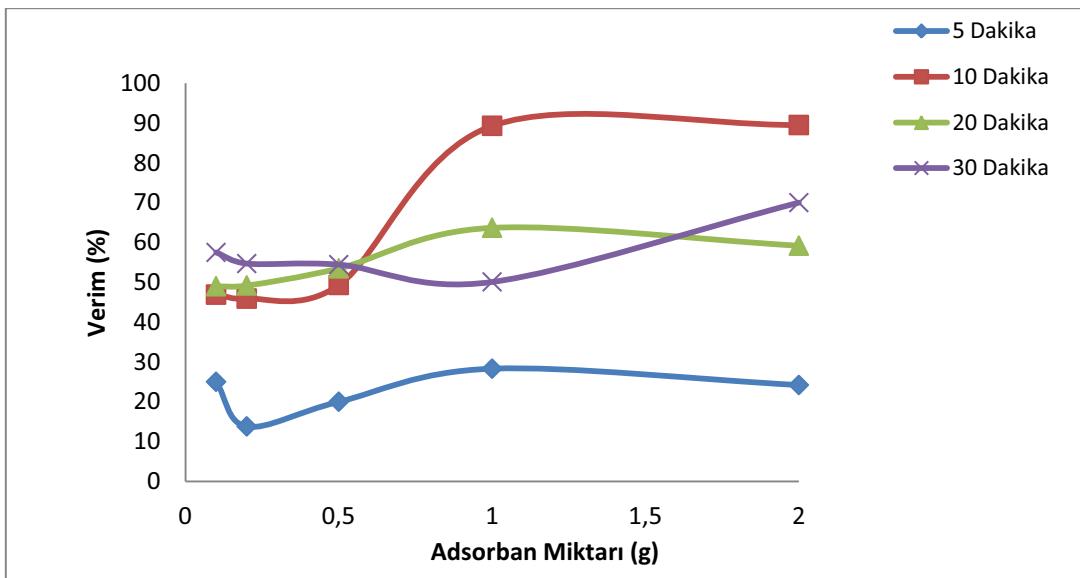
Şekil 4.1.c. 20 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Temas süresi 20 dakika olduğunda en düşük giriş derişimi 0,1 mg Zn/L' de verim %40 civarında olmasına rağmen yüksek derişimlerde %70 ila %80'lere kadar görülmektedir.



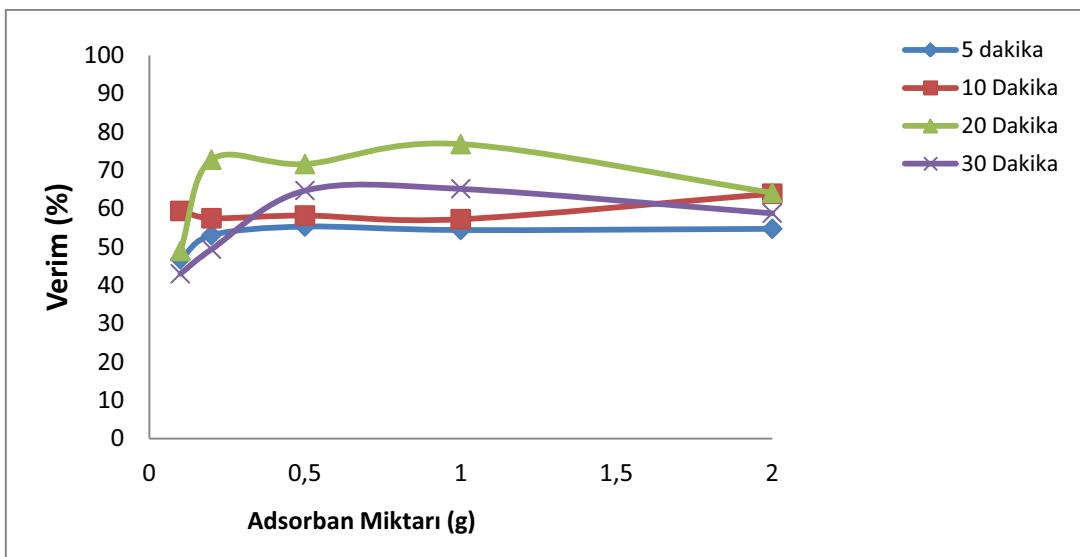
Şekil 4.1.d. 30 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Perlit adsorbanının temas süresi 30 dakikaya çıkmasıyla adsorban verimi ve giriş derişiminin değişmesiyle verimin değişmediği görülmektedir.



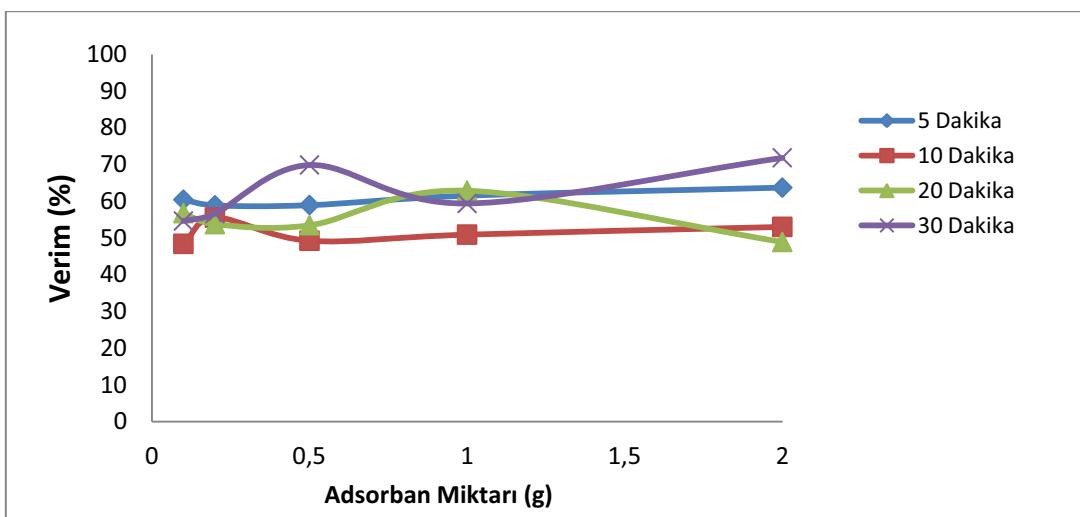
Şekil 4.1.e. 0,1 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Giriş derişiminin 0,1 mg Zn/L olduğu atıksularda adsorban miktarı perlitin giderim verime olan grafiği görülmektedir. Bu grafikte verimlerin temas süresine göre değişim gösterdiği ve en düşük verimin, temas süresi en az olanda olduğu görülmektedir.



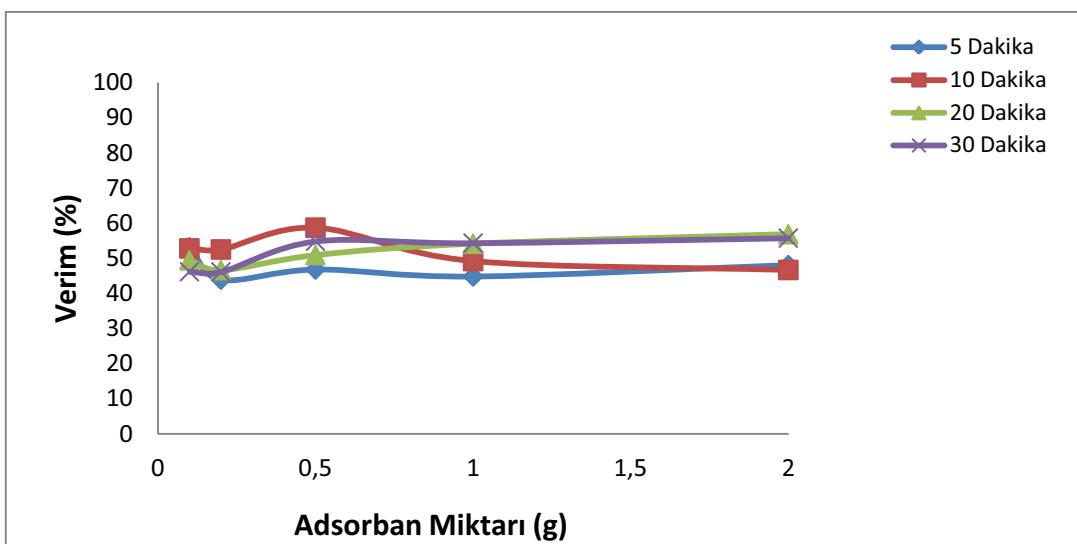
Şekil 4.1.f. 0,2 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

0,2 mg Zn/L giriş derişiminde verimin daha iyi olduğu 20 dakika'da ve adsorban miktarının 1 mg perlit olduğu şekil 4.1.f'de görülmektedir.



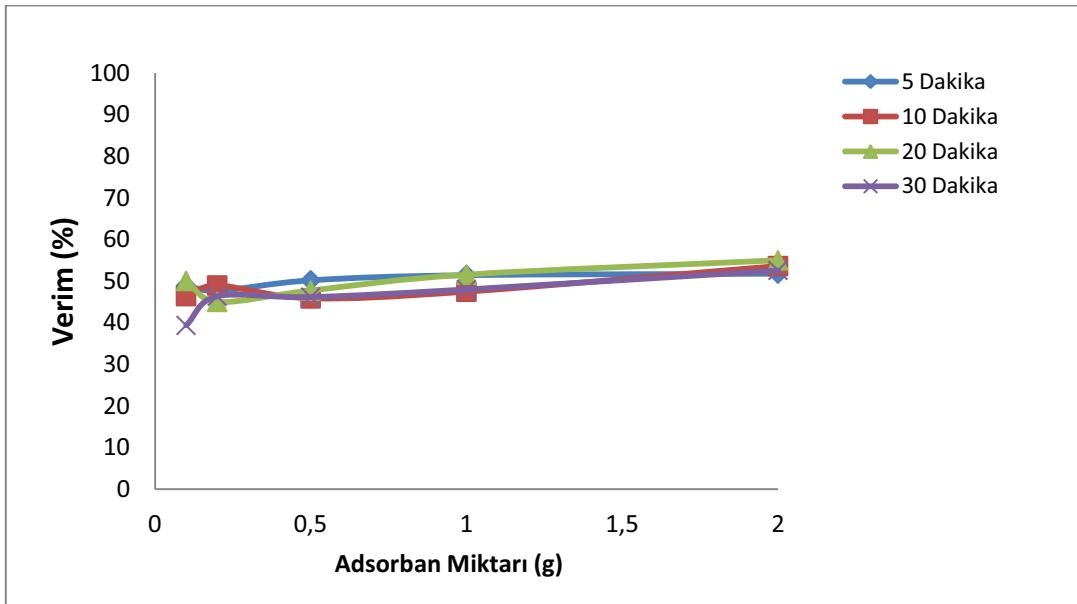
Şekil 4.1.g. 0,5 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Daha yüksek giriş derişiminde adsorban miktarları arttıkça ve temas süresinin de arttıkça en yüksek verimi yaklaşık %70 olarak 2 gram adsorban maddesi perlit ilavesiyle sağlanmıştır.



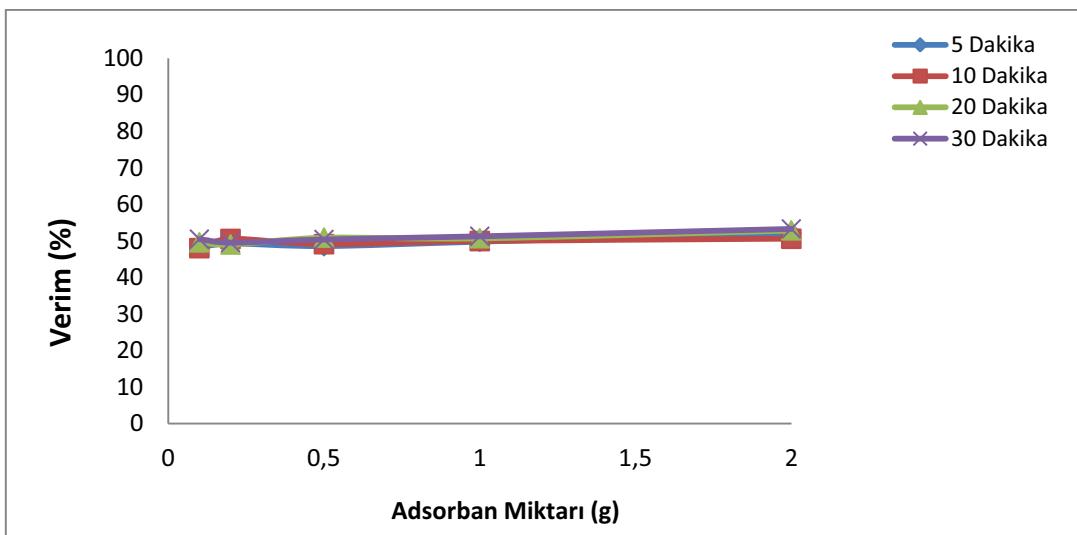
Şekil 4.1.h. 1 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

1 mg Zn/L giriş derişimine göre adsorban miktarına göre verim grafiği şekil 4.1.h'de gösterilmiştir. En yüksek verimi 0,5 gram 10 dakikalık temas süresiyle %60'larda olduğu gösterilmiştir.



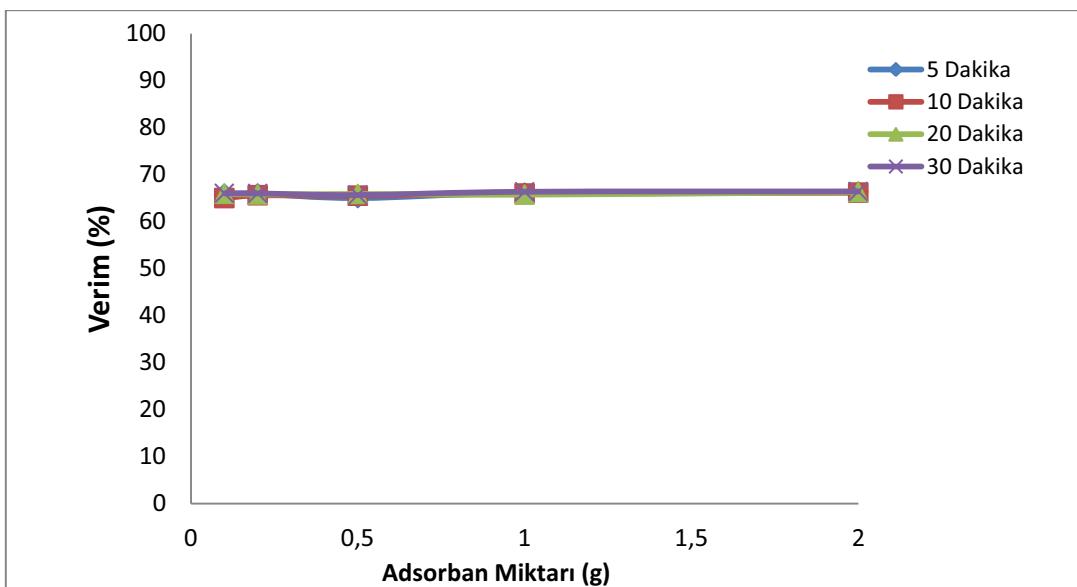
Şekil 4.1.i. 2 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

2 mg Zn/L giriş derişimi mevcut olan bir atık suyun perlit adsorban maddesine göre verim grafiği şekil 4.1.i'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1.j. 5 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

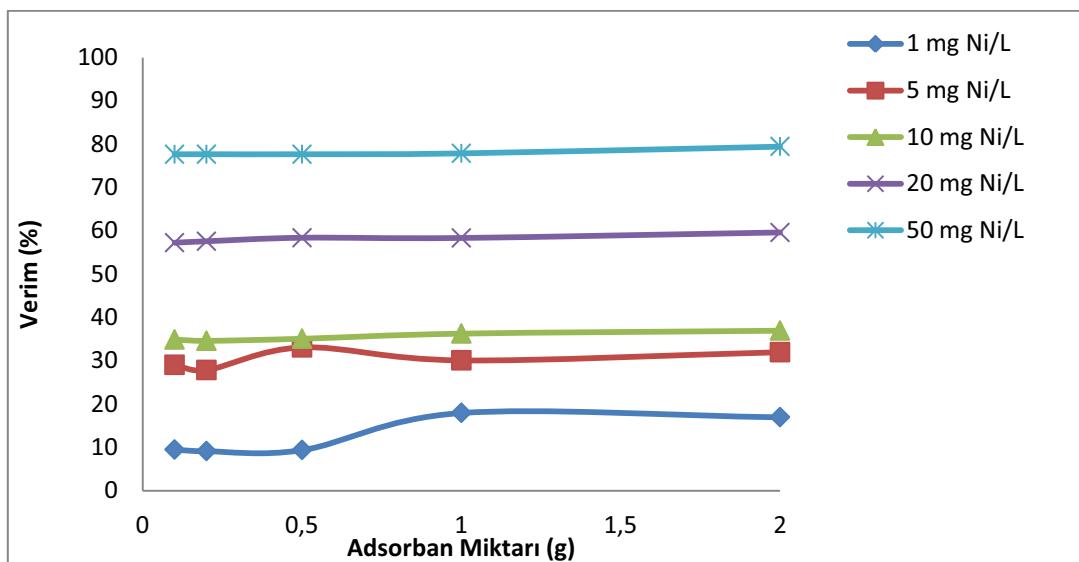
5 mg Zn/L lik bir atık suyun adsorban miktarının ve temas süresinin artmasıyla verimlerin sabit olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.1.k. 10 mg Zn/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

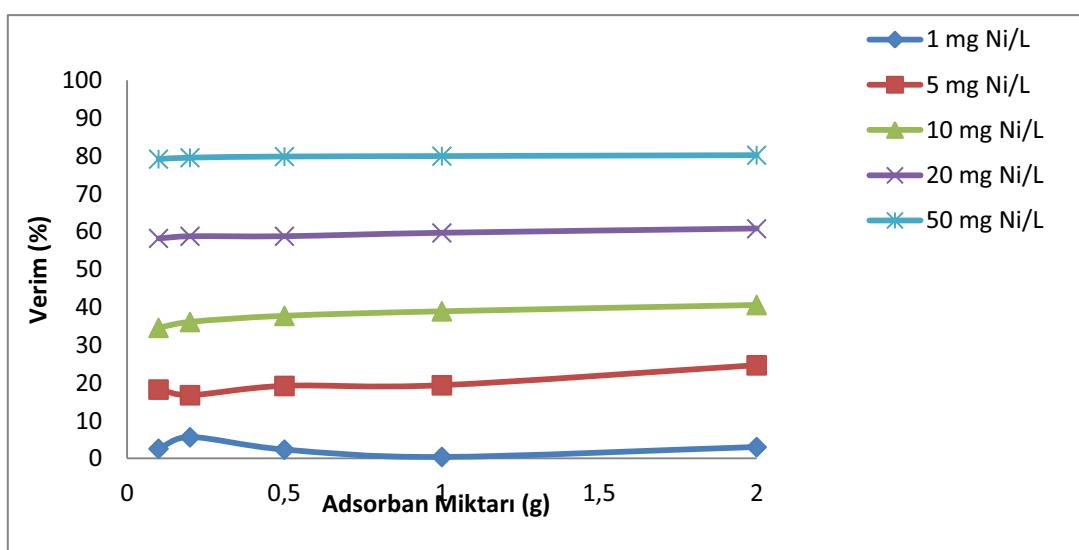
Çalışmamızda en yüksek giriş derişimi olarak 10 mg Zn/L olan atıksuda adsorban miktarına ve temas süresinin değişimiyle verimin değişmediği görüşmüştür ve yaklaşık olarak %65 olarak bulunduğu saptanmıştır.

4.2. Nikel – Zeolit Deney Sonuçları



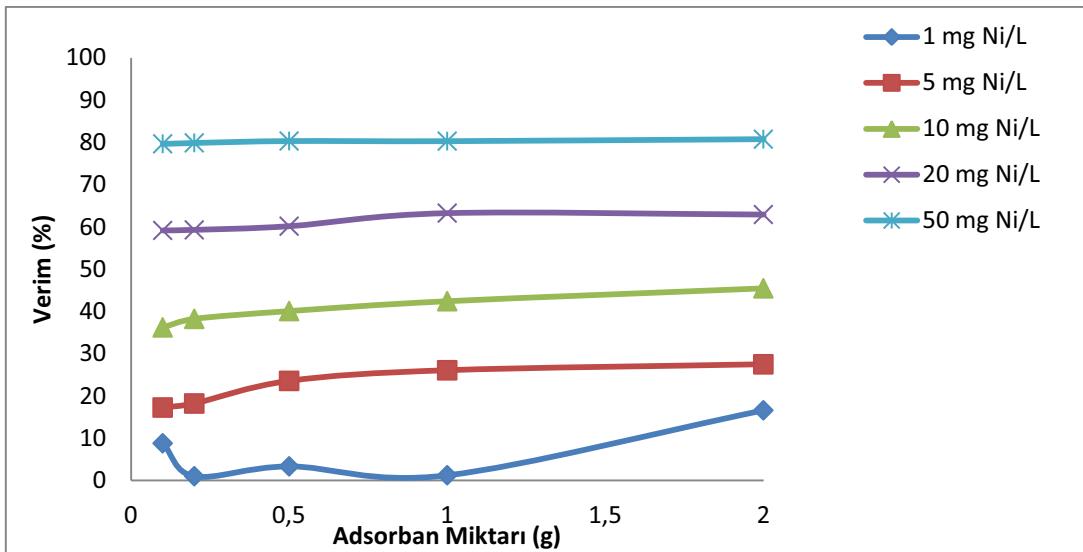
Şekil 4.2.a. 5 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Çalışmamızda 5 dakikalık adsorban temas süresinde giriş derişiminin miktarına göre verim farklılıklar gösterdiği görülmektedir. En iyi verimin(yaklaşık %80’), en yüksek giriş derişime ait olduğu görülmektedir.



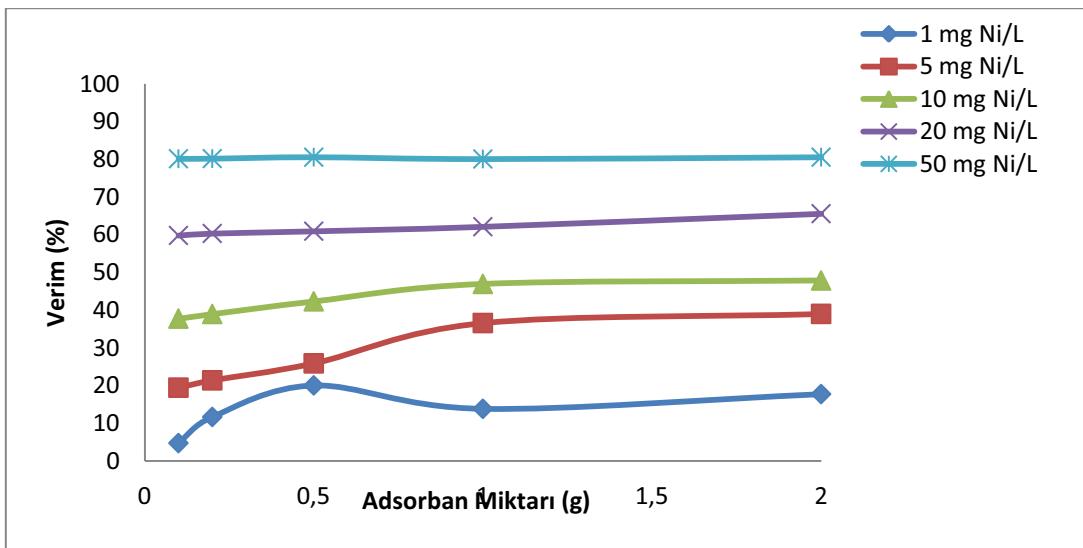
Şekil 4.2.b. 10 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.2.b’de 10 dakikalık temas süresine göre adsorban madde olan zeolitin giriş derişimine göre verim grafiği görülmektedir. En yüksek verimi aynı şekilde en yüksek giriş derişime sahip olduğu görülmektedir.



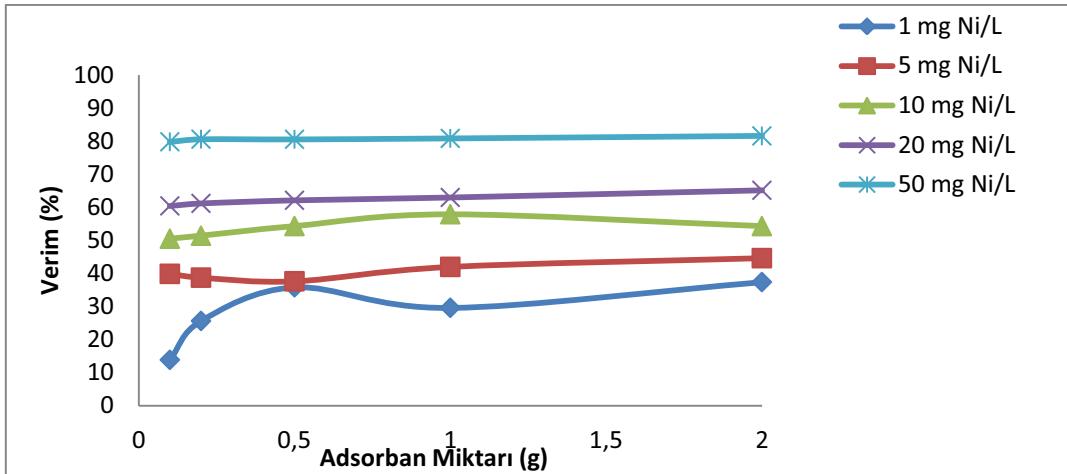
Şekil 4.2.c. 20 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.2.c'de 20 dakikalık temas süresine göre verim grafiği giriş derişimlerine göre gösterilmiştir. En düşük verimin en düşük giriş derişime ait olduğu ve en yüksek verimin ise en yüksek giriş derişime ait olduğu görülmektedir.



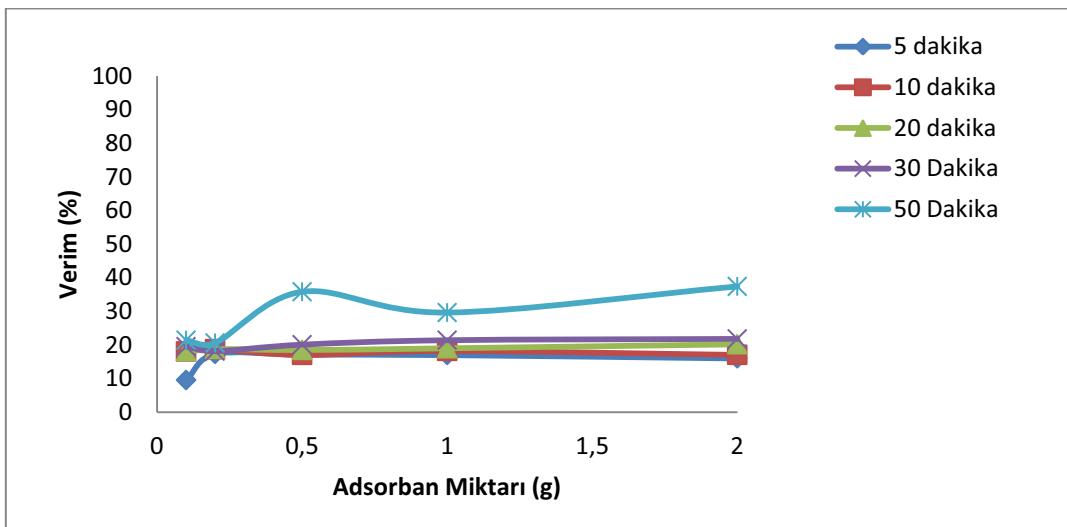
Şekil 4.2.d. 30 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.2.d'de 30 dakikalık adsorban madde miktarı ve verim karşılaştırılması yapılmıştır. Buna göre en yüksek adsorban miktarında ve en yüksek temas süresinde verimler yaklaşık olarak aynı olduğu gözlemlenmiştir. Burada da en iyi verimi en yüksek giriş derişime ait olduğu görülmektedir.



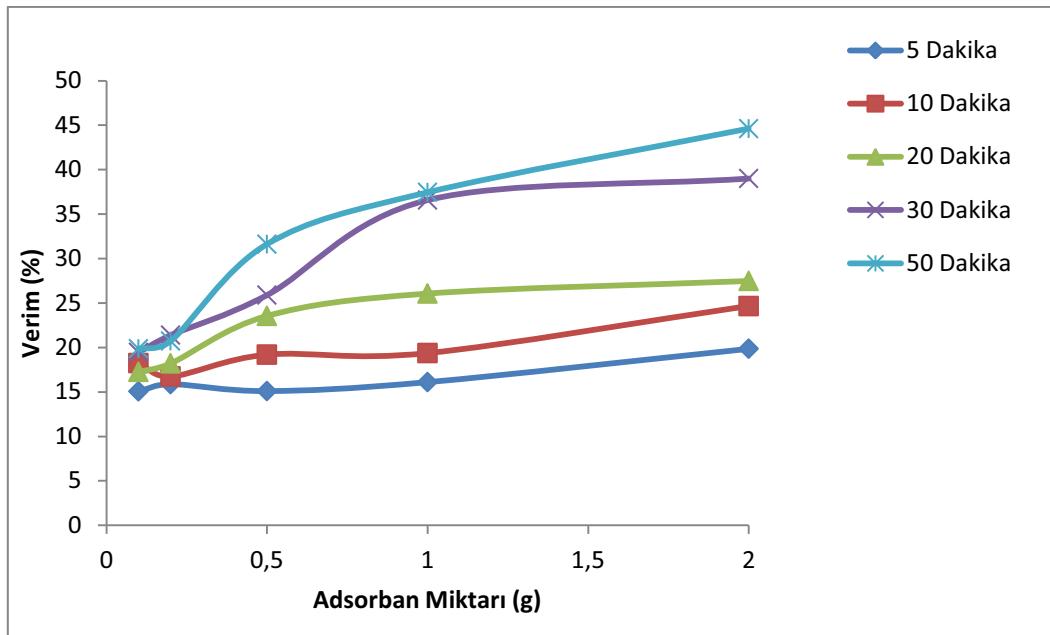
Şekil 4.2.e. 50 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

50 dakikalık adsorban madde miktarı ve verim karşılaştırılması yapılmıştır. Buna göre en yüksek adsorban miktarında ve en yüksek temas süresinde verimler yaklaşık olarak aynı olduğu gözlemlenmiştir. Burada da en iyi verimi en yüksek giriş derişime ait olduğu görülmektedir.



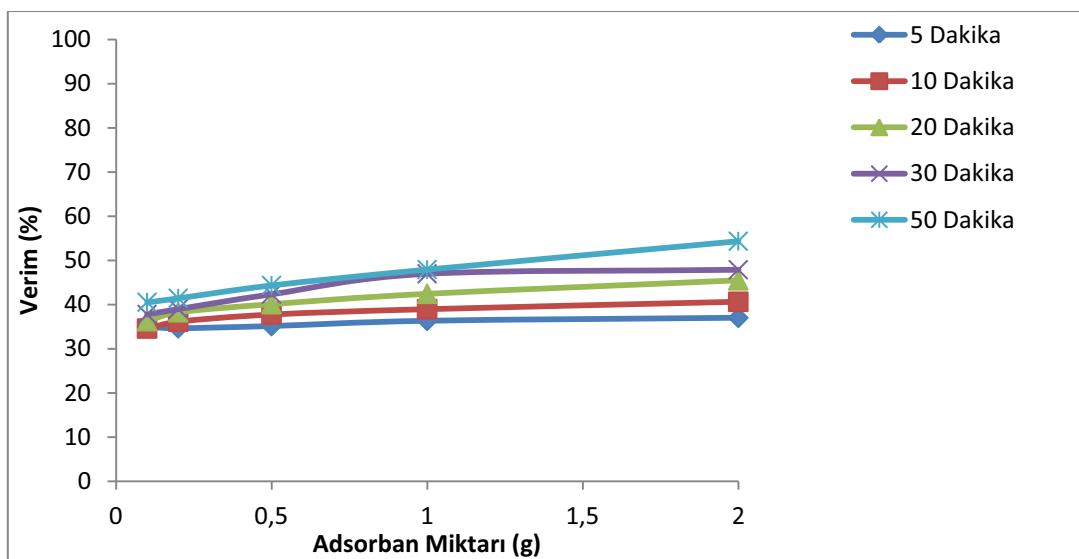
Şekil 4.2.f. 1 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Düşük derişimlerde verim sonuçlarının adsorban madde miktarı arttıkça bir değişim göstermediği şekil 4.2.f'de gösterilmektedir.



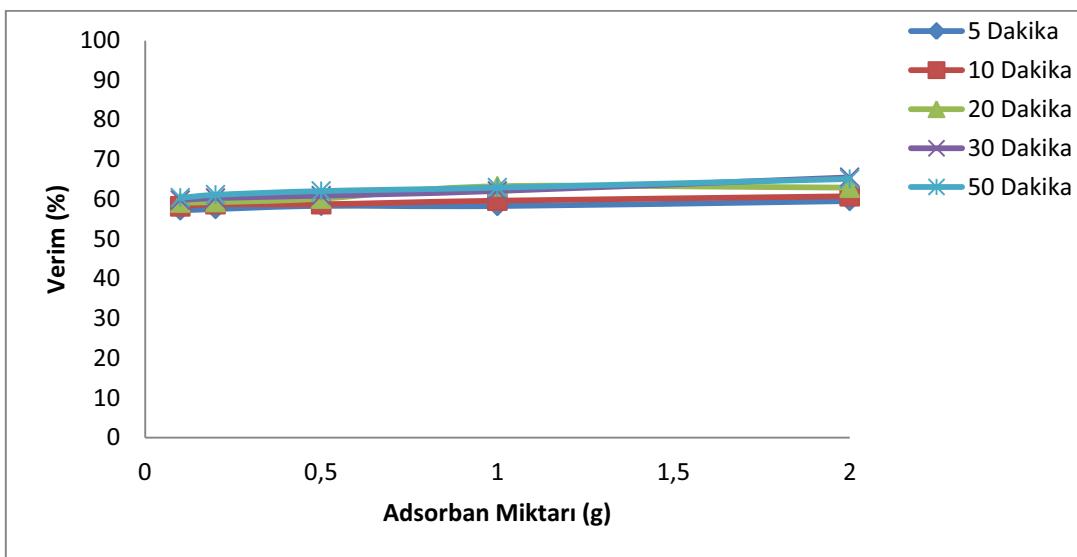
Şekil 4.2.g. 5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.2.g'de 5 mg Ni/L giriş derişiminde adsorban madde miktarı arttıkça veriminde arttığı görülmektedir. Buna göre en yüksek verimi en yüksek temas süresinde ve en yüksek giriş derişiminde olduğu görülmektedir.



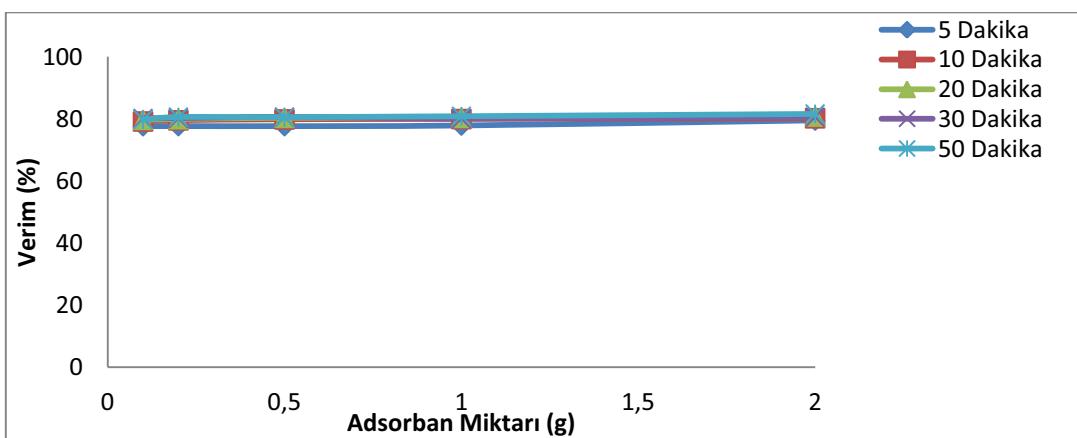
Şekil 4.2.h. 10 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

10 mg Ni/L'lik bir atıksuda adsorban miktarı olarak kullanılan zeolitin temas süresi arttıkça verimin artmasına rastlanmamıştır. En yüksek verimin 50 dakika olduğu ve adsorban miktarının 2 gram olduğunda tespit edildiğine rastlanmıştır.



Şekil 4.2.i. 20 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

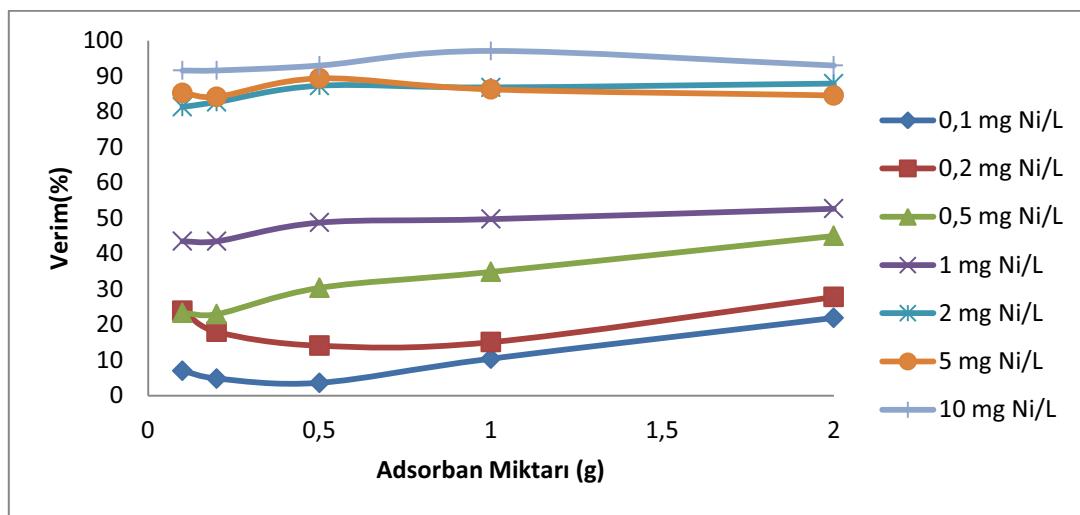
Şekil 4.2.i’de 20 mg Ni/L olan giriş derişimde verimin arttığını ancak adsorban maddenin artmasıyla ve temas süresinin uzamasıyla bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.2.j. 50 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

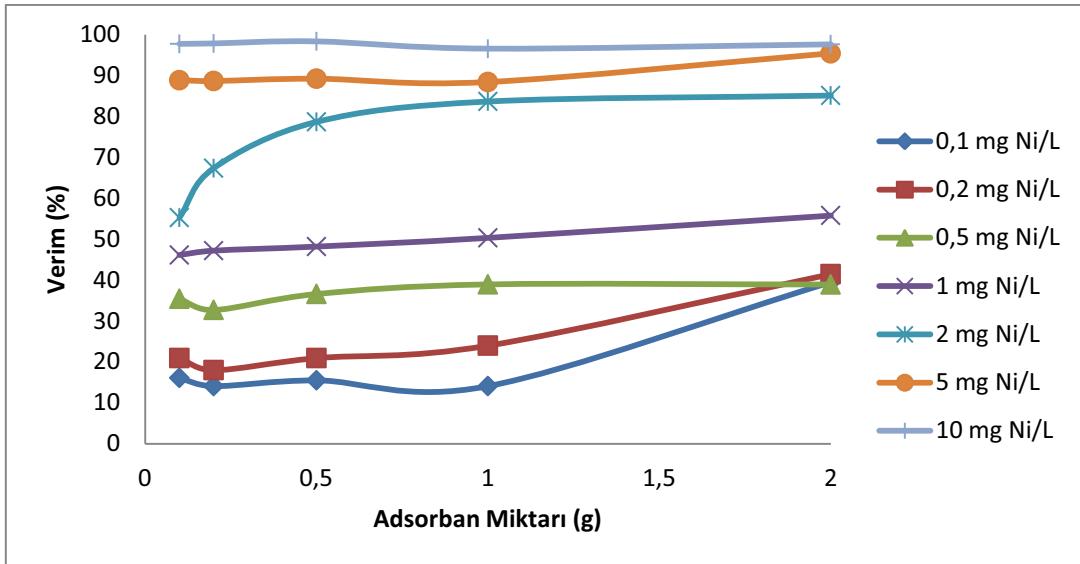
Şekil 4.2.j’de 50 mg Ni/L giriş derişimine ait olan atıksuyun adsorban madde miktarının verime olan grafiği verilmiştir. Ancak adsorban madde miktarının ve temas süresinin artmasıyla verimde bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Buna göre en düşük adsorban miktarı ve en düşük temas süresinin de aynı verimde (%80) olduğu gözlemlenmiştir.

4.3. Nikel – Perlit Deney Sonuçları



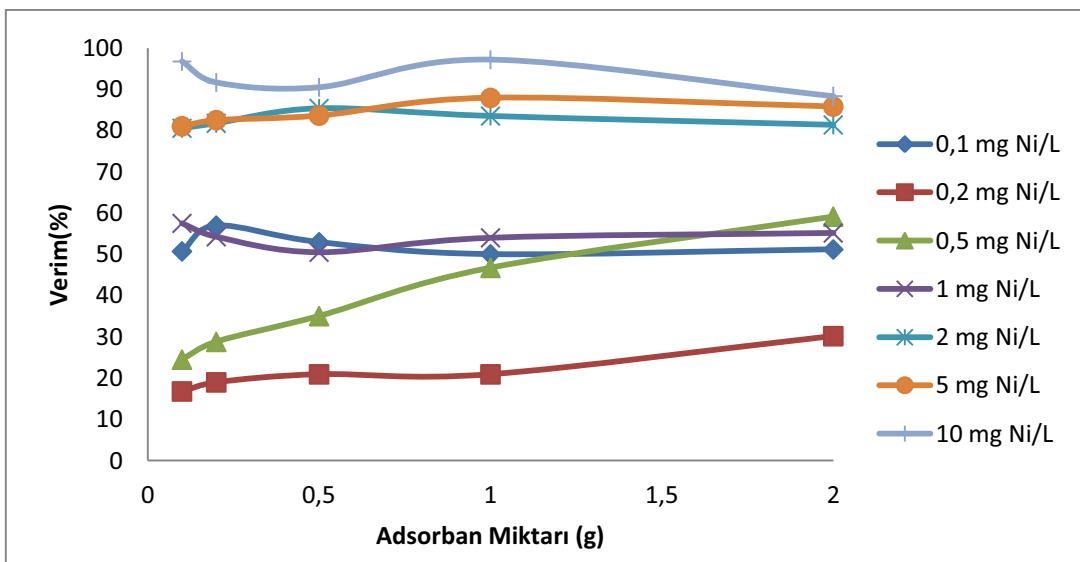
Şekil 4.3.a. 5 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Perlit adsorban maddesinin nikel ağır metalinin giriş derişiminin farklılığına göre verim grafiği şekil 4.3.a'da görülmektedir. 1 mg Ni/L den düşük giriş derişimlerinde verim etkili olmamakla birlikte daha yüksek giriş derişimlerinde verim %80 ila %95 arasında değişim göstermektedir. Ancak önceki verimlerden de görüldüğü gibi adsorban madde miktarına göre verim değişim göstermemektedir.



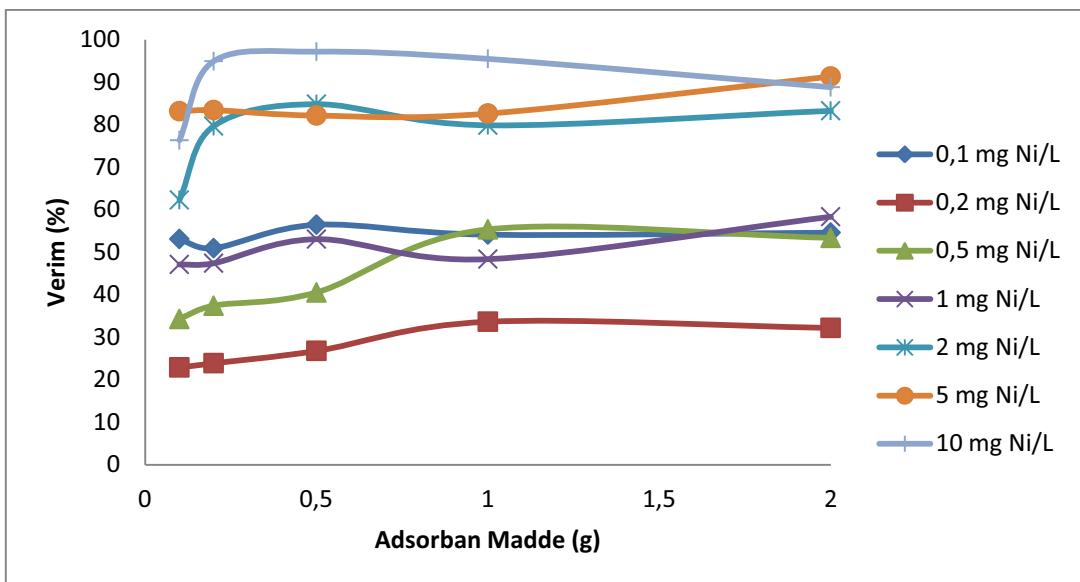
Şekil 4.3.b. 10 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.3.b'de 10 dakikalık temas süresinde verimin %98'lerde olduğunu yüksek giriş derişimi olan 10 mg Ni/L'de olduğu görülmektedir. bir kez daha adsorban miktarının değişimiyle 10 dakikalık temas süresinde adsorban madde miktarının artmasıyla bir değişim olmadığı sabit bir şekilde seyir ettiği görülmüştür.



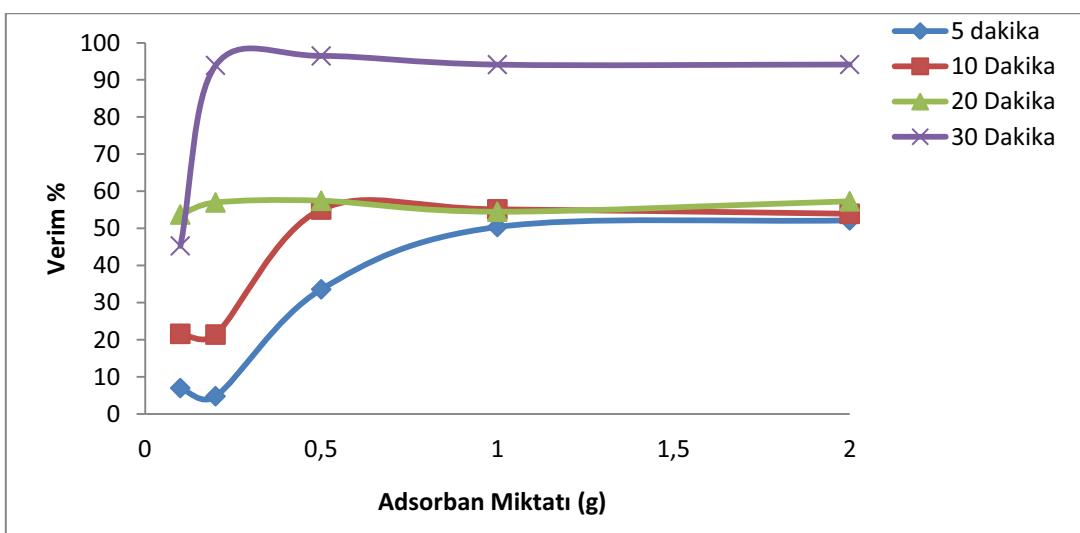
Şekil 4.3.c. 20 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.3.c'de 20 dakikalık temas süresinde atıksuda bulunan nikel ağır metalinin perlit adsorbanı ile verim değişim grafiği görülmektedir. En az verimi en düşük giriş derişimde en yüksek verimi ise en büyük giriş derişiminde adsorpladığı tespit edilmiştir.



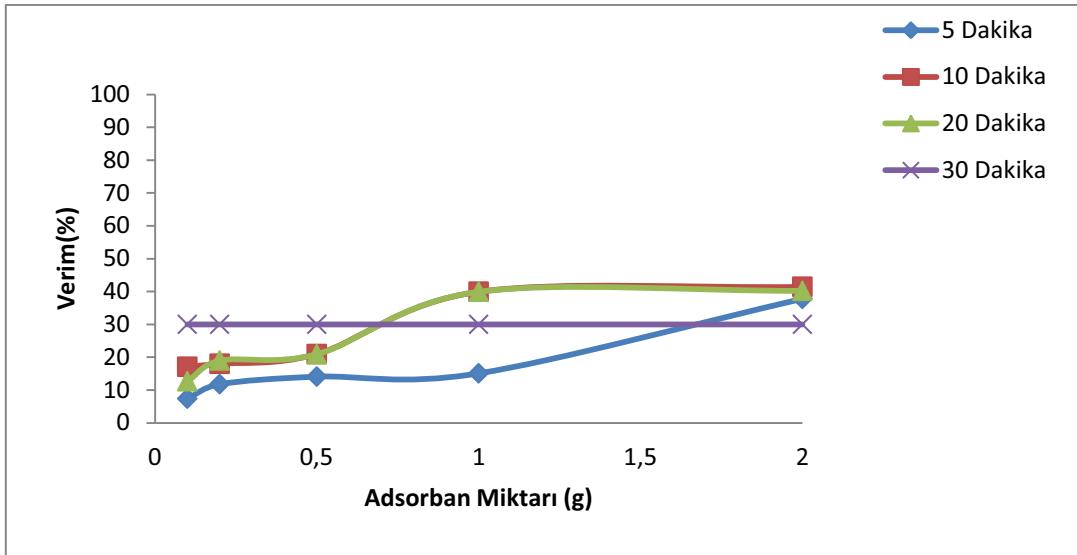
Şekil 4.3.d. 30 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

30 dakikalık temas süresinde yukarıda da belirtildiği gibi en iyi verimi daha yüksek derişimlerde alındığı ve adsorban madde miktarına bağlı olarak değişmediği görülmektedir. En yüksek verimi en yüksek giriş derişiminde alındığı tespit edilmiştir.



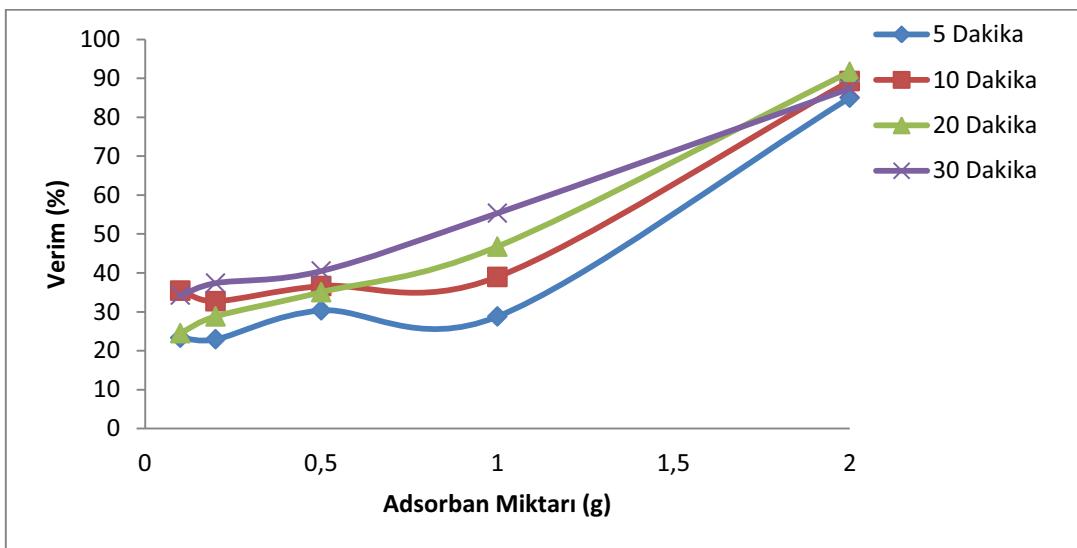
Şekil 4.3.e. 0,1 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.3.e'de 0,1 mg Ni/L'lik giriş derişimin adsorban madde miktarı ve verime göre değişim grafiği verilmiştir. En yüksek verim adsorban miktarı 0,2 gram ile %95 civarlarına gelerek verimin yüksekliği miktar arttıkça değişmemiştir.



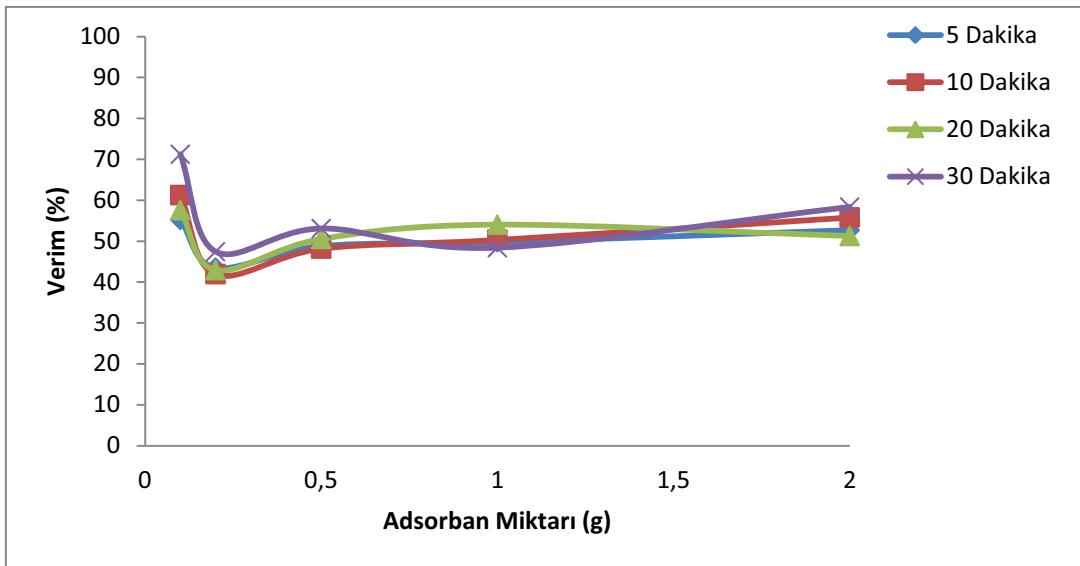
Şekil 4.3.f. 0,2 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.3.f'de 0,2 mg Ni/L'lik adsorban miktarı verim grafiği gösterilmiştir. Düşük derişimde adsorban miktarının değişmesiyle en yüksek verim %40'a ulaşmıştır.



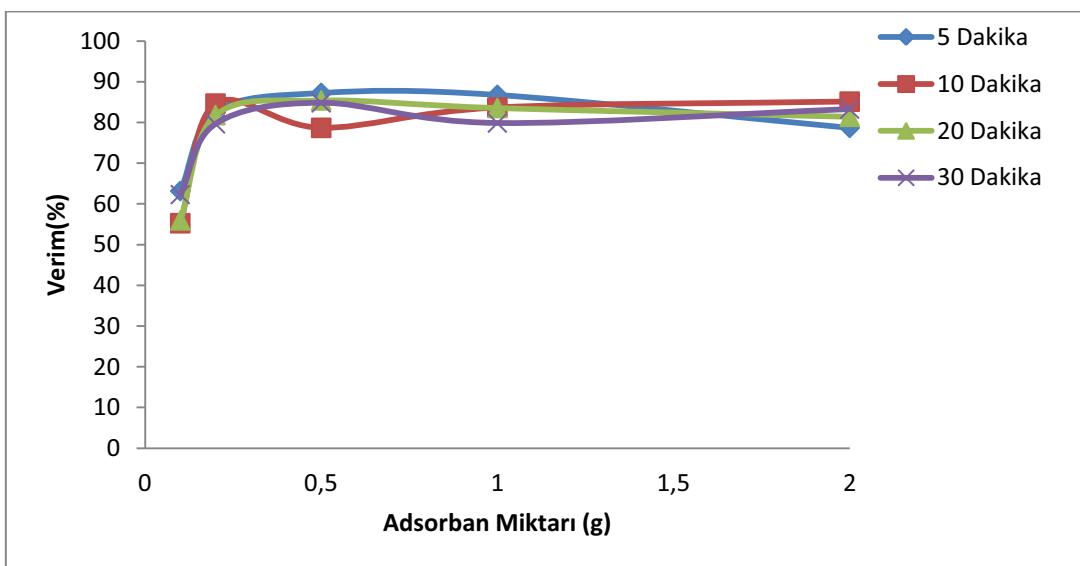
Şekil 4.3.g. 0,5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Giriş derişimi ve adsorban miktarı yükseldikçe verim yüzdesi de doğru orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir. En yüksek verimi 2 gram adsorban maddesi perlit ile %90'luk bir verim elde edilmiştir.



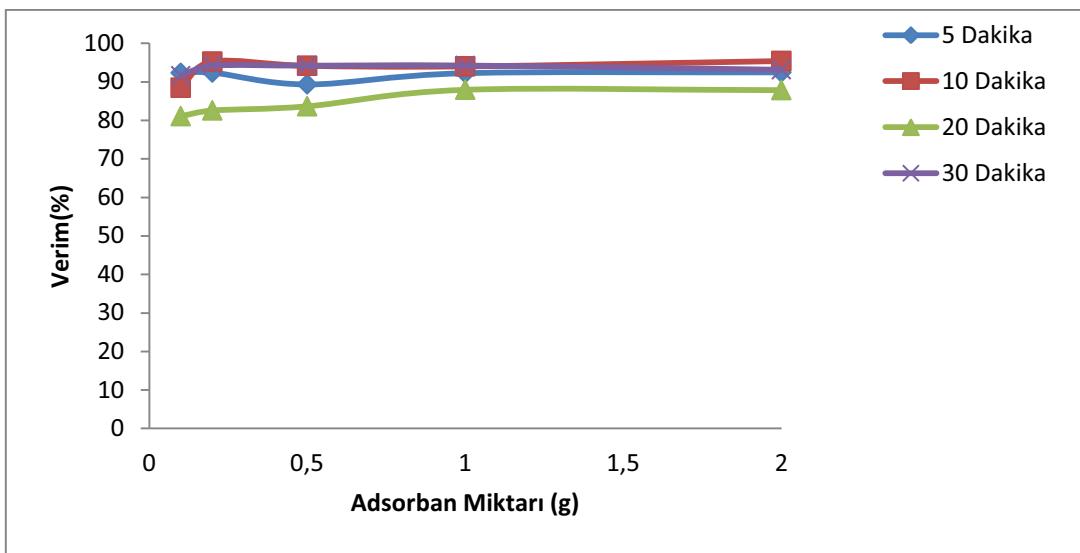
Şekil 4.3.h. 1 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.3.h'de 1 mg Ni/L'lik giriş derişime ait farklı adsorban miktarına göre perlitin verim grafiği gösterilmiştir. En yüksek verimi düşük adsorban miktarında %70'lük bir verim elde edilerek bulunmuştur.



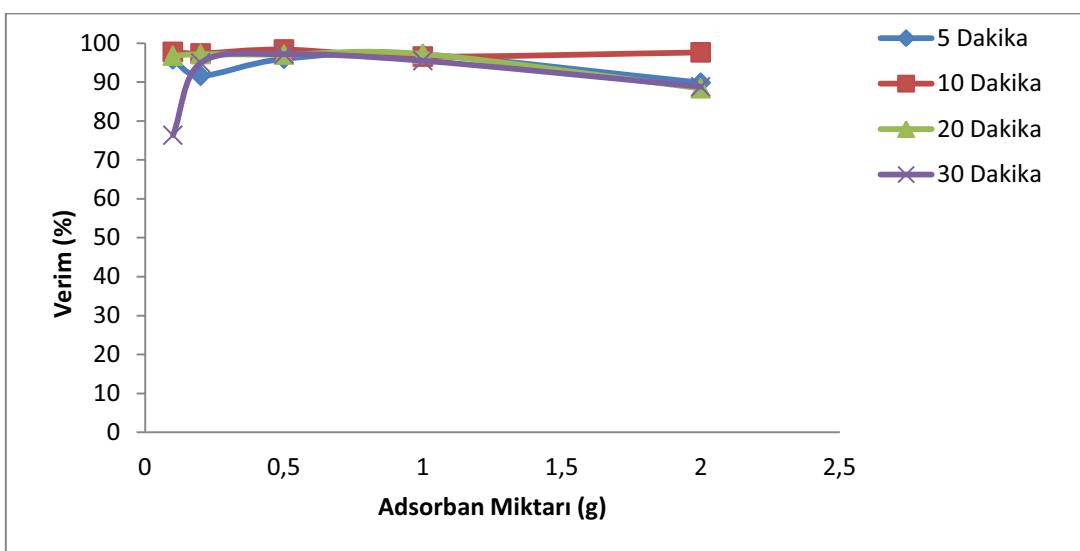
Şekil 4.3.i. 2 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Yüksek derişimlerde perlit adsorbanı ile 2 mg Ni/L'lik giriş derişimine ait verim grafiği şekil 4.3.i'de verilmiştir. En yüksek verimi 0,2 gramlık perlit adsorbanıyla yaklaşık %85'lere çıktıgı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3.j. 5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

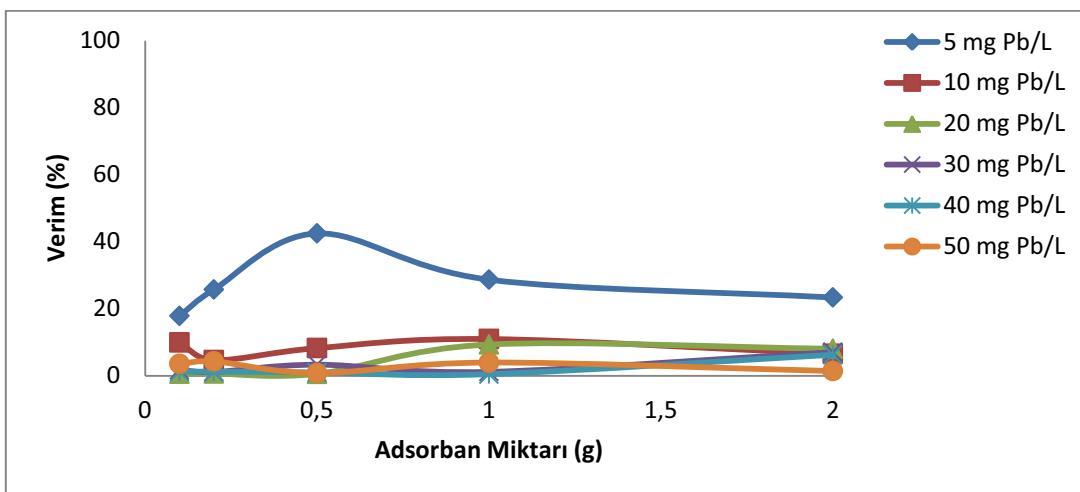
Sularda bulunan yüksek nikel giriş derişimlerinde perlit adsorban madde ilavesiyle farklı zaman aralıklarında ve farklı adsorban madde miktarıyla verimler değişim göstermemiş yaklaşık olarak %95'lerde seyir etmiştir.



Şekil 4.3.k. 10 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

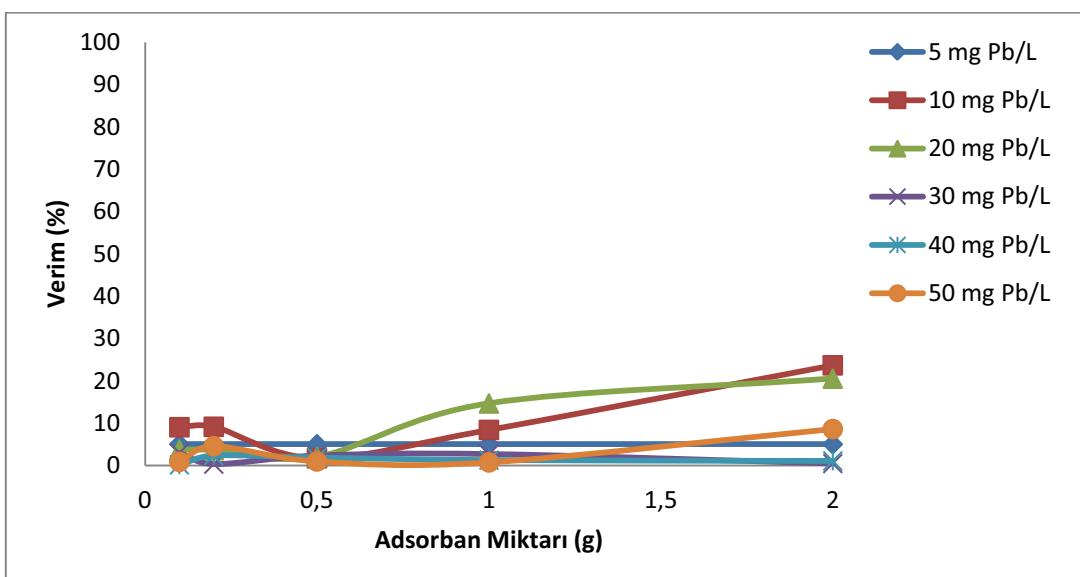
Şekil 4.3.j'den de görüldüğü gibi yüksek giriş derişimli nikel iyonları perlit adsorbanı ile %95 oranında verim elde etmiştir. 10 mg Ni/L'lik giriş derişimine ait en yüksek verimler 0,5 gram perlit adsorbanı ile elde edilmiştir.

4.4. Kurşun– Perlit Deney Sonuçları



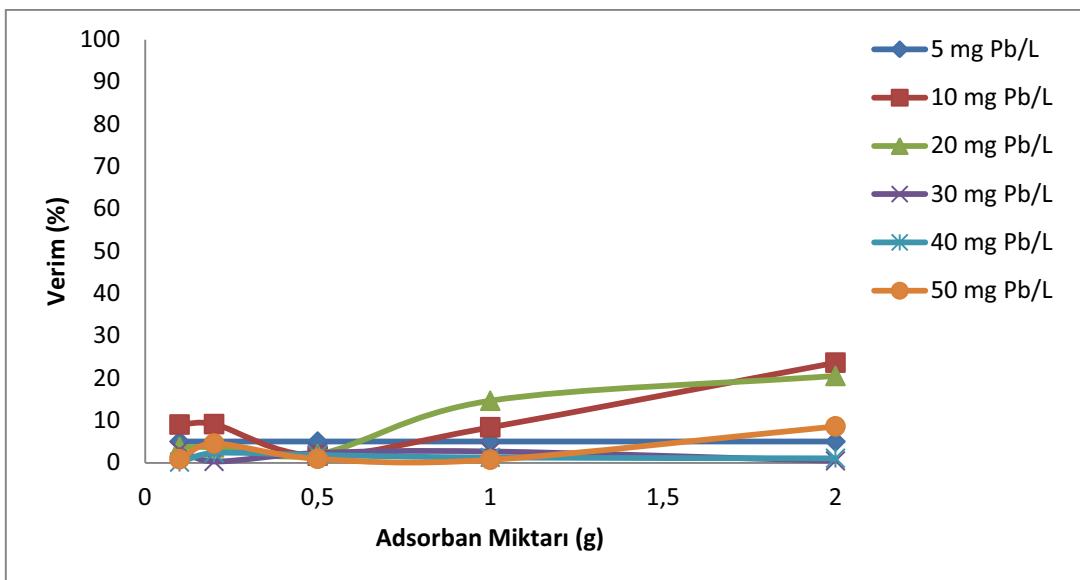
Şekil 4.4.a. 5 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

5 dakikalık temas süresine göre farklı giriş derişimlerindeki verim grafiği şekil 4.4.a'da verilmiştir. Perlit adsorbanı ile kurşun metali iyi verimler elde edememiştir.



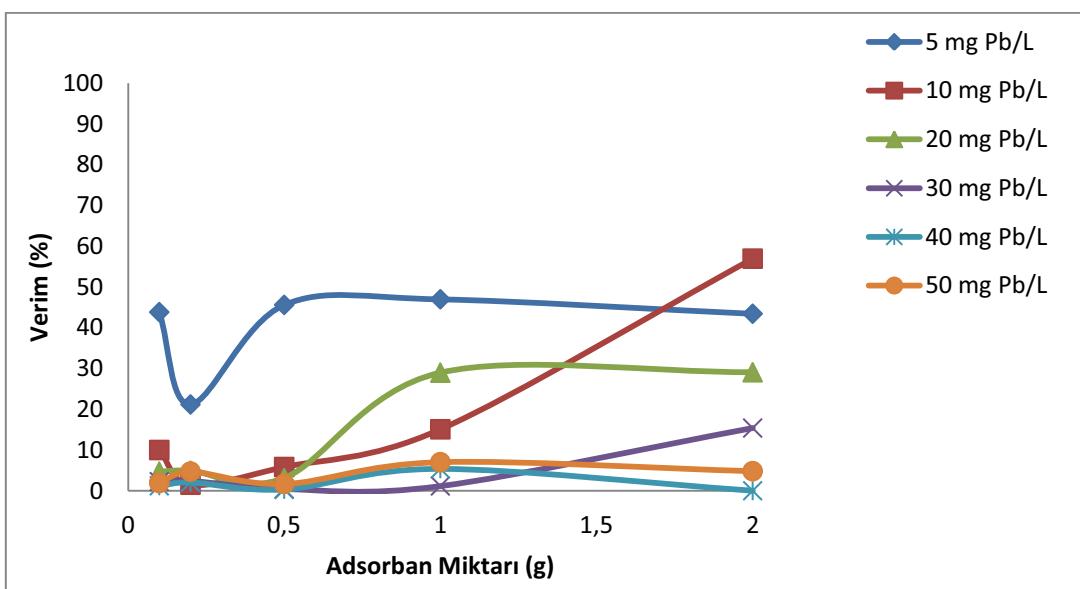
Şekil 4.4.b. 10 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

10 dakikalık temas süresinde giriş derişimi farklı kurşun derişimleri ile verim grafiği verilmiştir. Şekil 4.4.b'den de görüldüğü gibi yüksek verim elde edilememiştir.



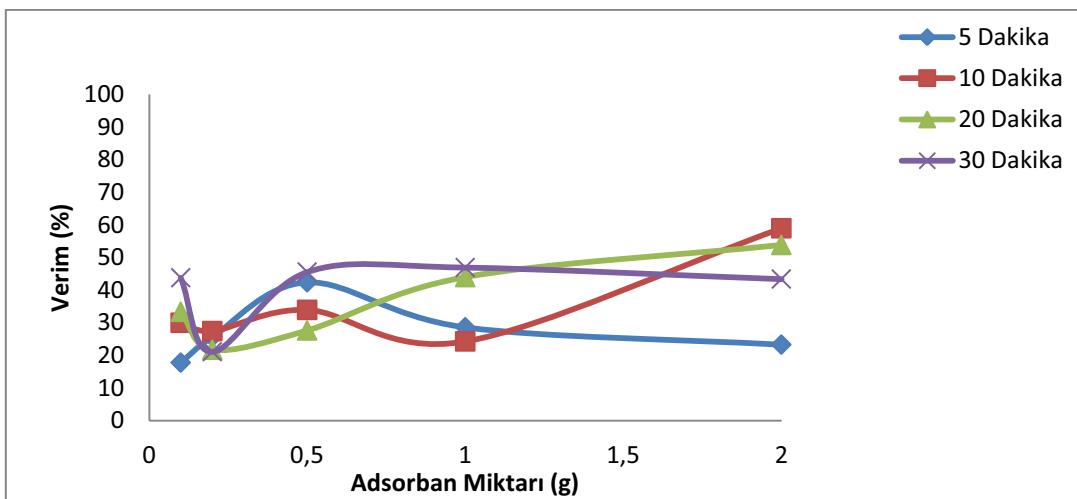
Şekil 4.4.c. 20 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.4.c'de görüldüğü gibi 20 dakikalık temas süresinde de adsorban verimi iyi sonuç vermemiştir.



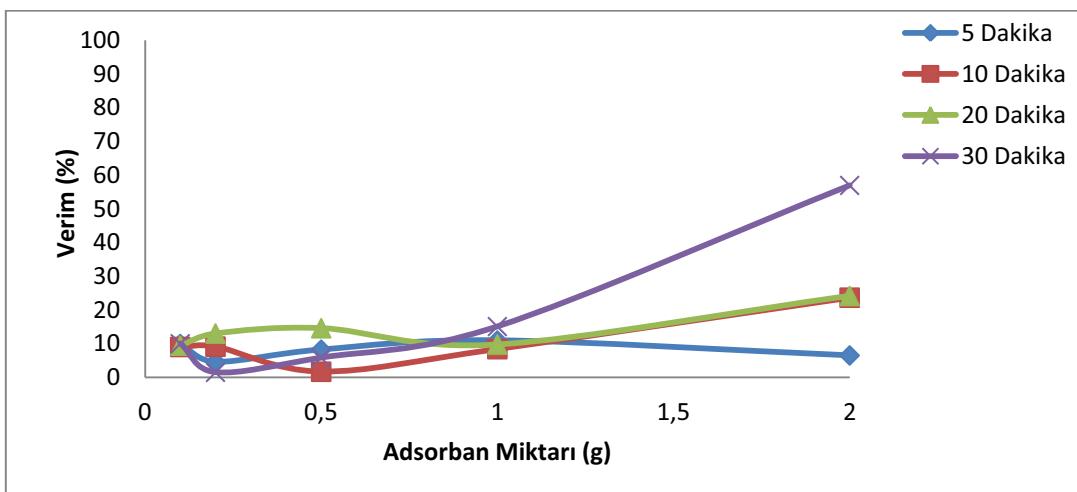
Şekil 4.4.d. 30 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

30 dakikalık temas süresinde farklı giriş derişimlerindeki verim adsorban miktarı grafiğinde de verim değişimi bir miktar artmıştır ancak bu verim yeteri kadar iyi olmadığından sonuçlar en yüksek %60'da kalmıştır.



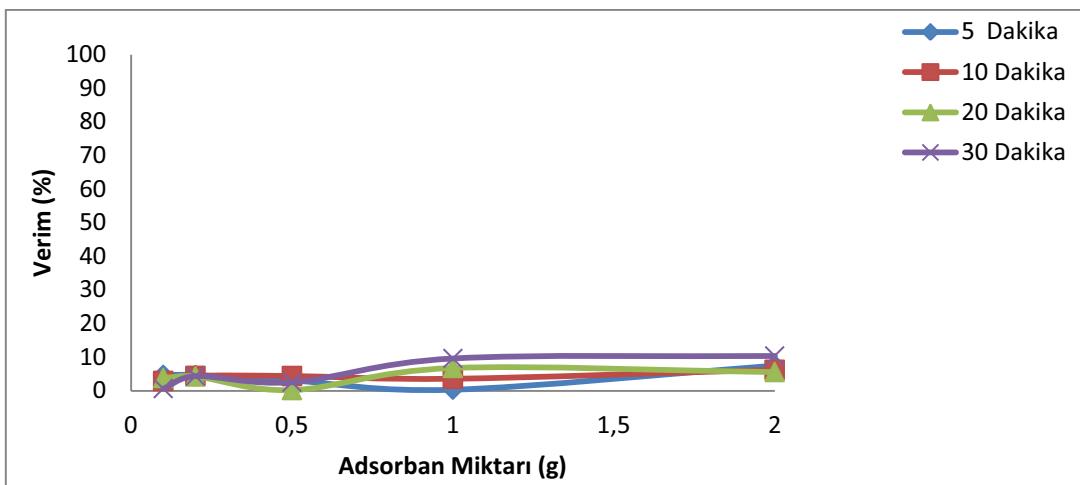
Şekil 4.4.e. 5 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Yapay olarak hazırlanan 5 mg Pb/L'lik suyun temas süresine göre, perlit ile giderim verimi şekilde görülmektedir. En yüksek giderim verimini 0,1 gr perlit miktarı ile 10 dakikada elde edilmiştir. Ancak bu verim %60'larda seyretmektedir. Diğer yapılan deneylerde giderim verimleri oldukça düşüktür. Perlit miktarının artmasıyla diğer bir deyişle yüzey alanının genişlemesiyle ve temas süresinin artmasıyla dahi verimler oldukça düşük olduğu görülmektedir.



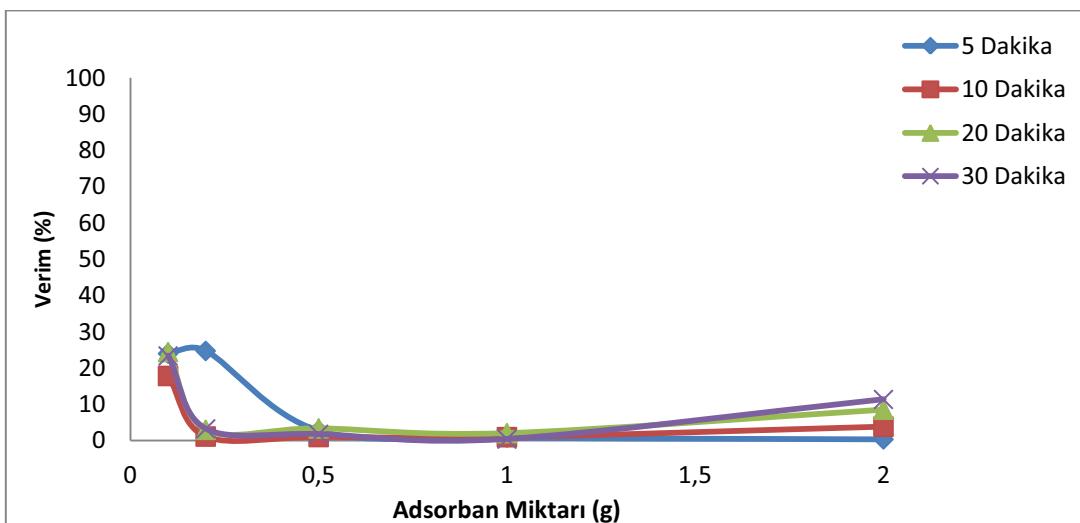
Şekil 4.4.f. 10 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

10 mg Pb/l'lik atıksuyun giderimi şekil 4.4.f'deki gibi görülmektedir. Yapılan deneyler sonrasında görülmektedir ki yüksek perlit miktarında dahi ve temas süresinde verimler %60'ı geçmemektedir. Diğer miktarlarda da düşük verim görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yüzey alanı genişlediğinde (2 mg perlit) ve temas süresinin fazla olduğu noktada bir artış görülmüştür.



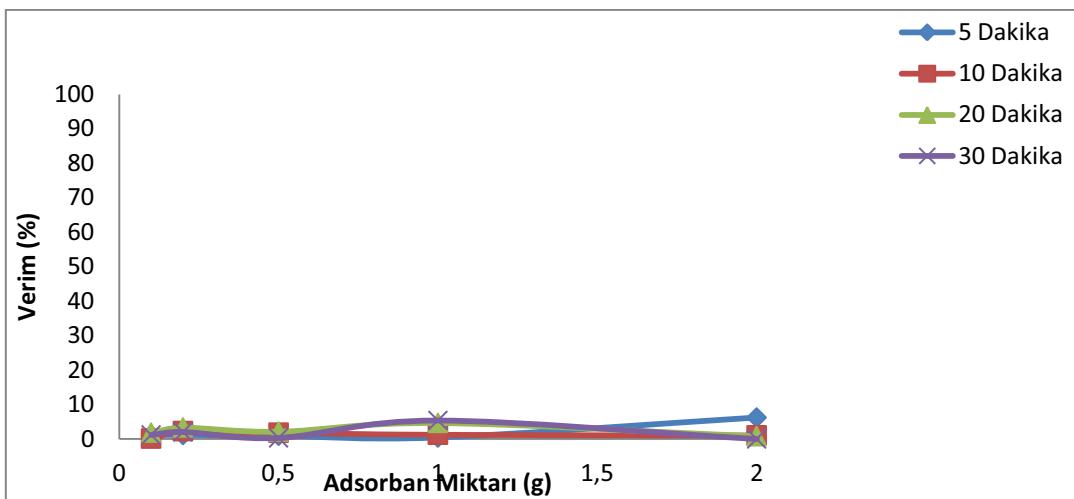
Şekil 4.4.g. 20 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

20 mg Pb/L'lik hazırlanan yapay atıksuda düşük adsorban miktarlarında ve temas süresinin fazlalaşmasına rağmen verimler %10'u geçmemektedir. Ancak daha yüksek adsorban maddesi ilave edildiğinde 1 mg perlit veya 2 mg perlit ilavesi olduğunda verimler yükselme eğilimine geçmiş bulunmaktadır. Buna rağmen yeterli bir verime ulaşmış değildir.



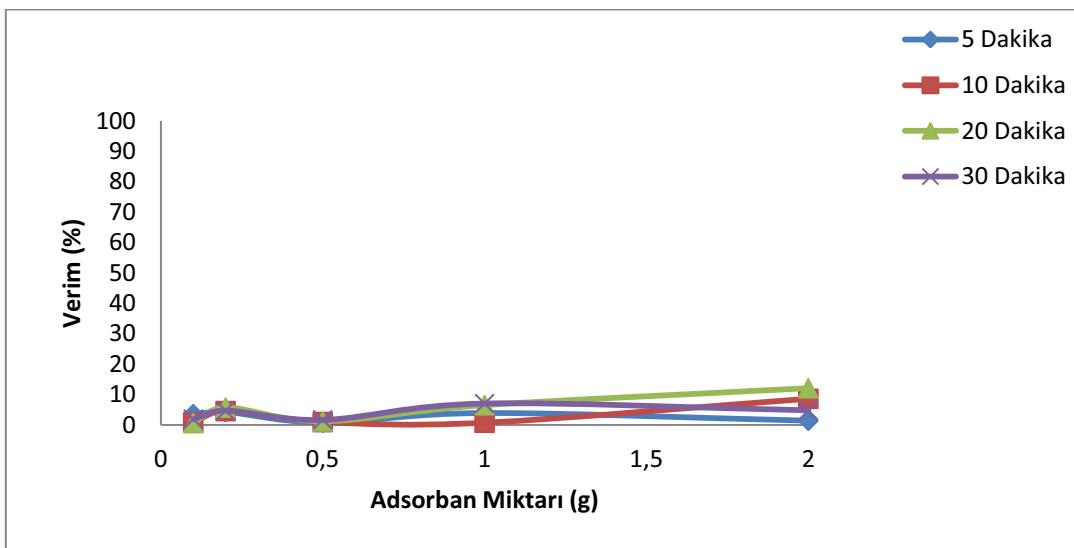
Şekil 4.4.h. 30 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Atıksuyun içinde bulunan 30 mg Pb/L kurşun derişimi perlit ile giderimi temas süresi ve giderim verimliliği incelenmiştir. Şekil 4.4.h'den de görüldüğü gibi perlit miktarının fazla olması ve temas süresinin yüksek olmasına rağmen verimler oldukça düşük olduğu deneylerle görülmüştür. Verimler ise yaklaşık %10 ila en yüksek %18 civarında seyretmektedir. Bu da oldukça düşük bir sonuçtur.



Şekil 4.4.i. 40 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

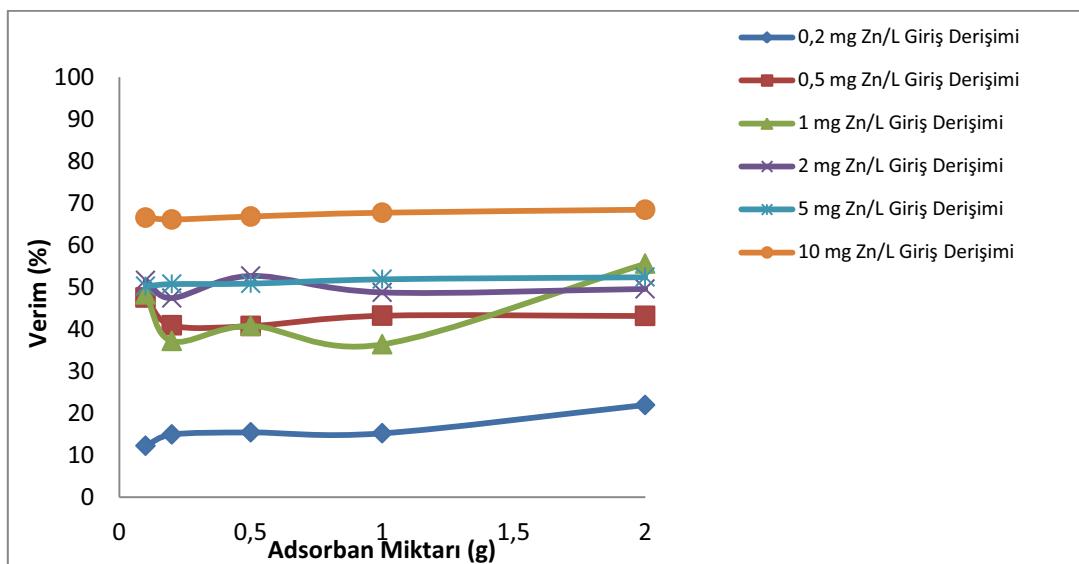
Giriş derişimi 40 mg Pb/L olan atıksuda giderim verimleri ve temas süreleri grafikteki gibi görülmektedir. Yüksek adsorban madde ve temas süresinde dahi verimler oldukça düşüktür. Kurşun ihtiva eden bir atıksuda bu derişimde perlit adsorban maddesi ile giderim yapılamayacağı verimlerin düşük olduğundan dolayı görünmektedir.



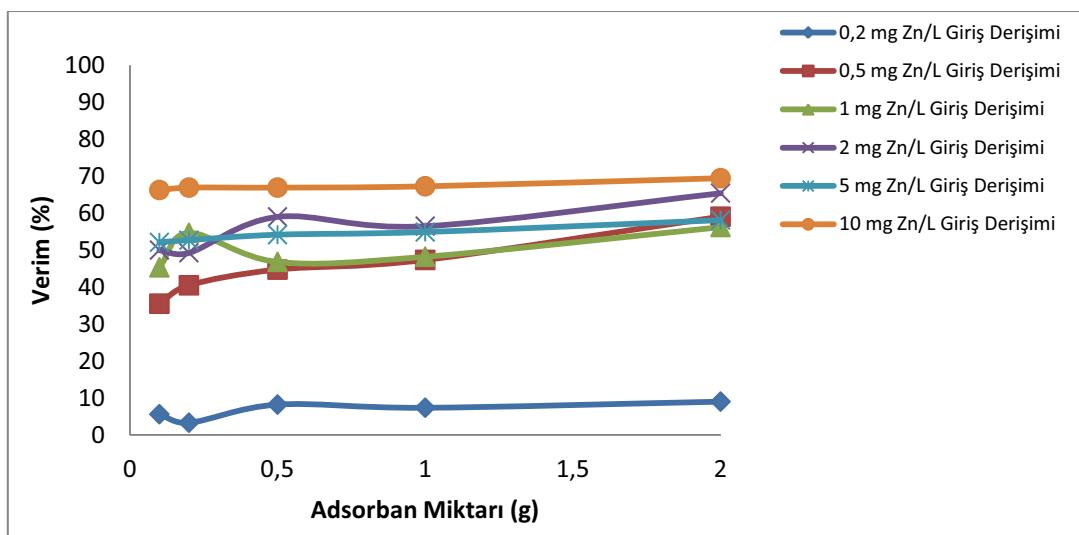
Şekil 4.4.j. 50 mg Pb/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Kurşun ihtiva eden daha yüksek derişimdeki atıksularda perlit ile giderim grafikten de görüldüğü gibi sağlanamamıştır.

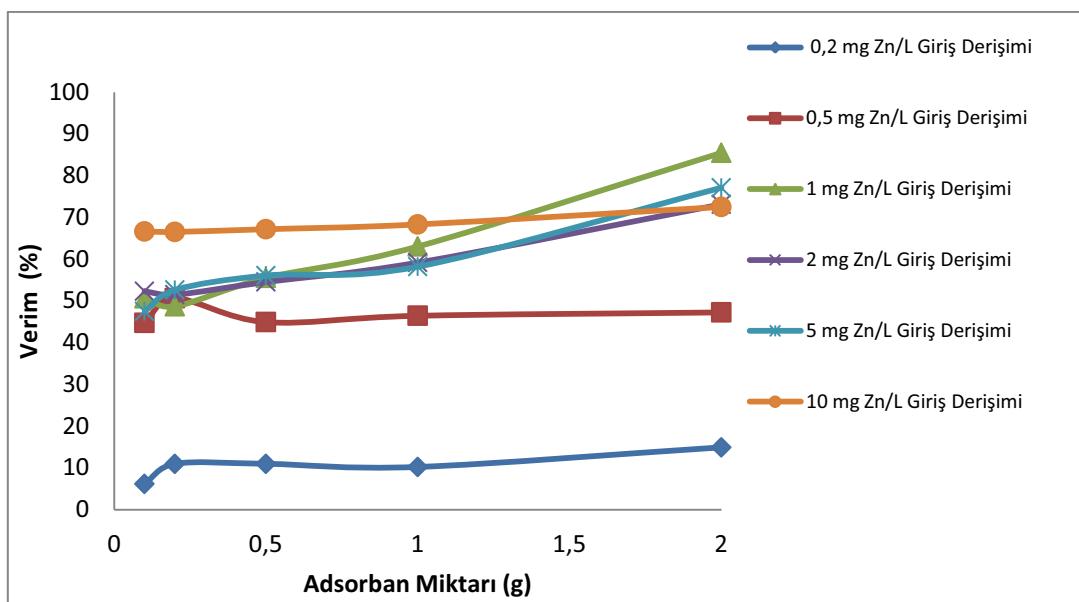
4.5. Çinko – Zeolit Deney Sonuçları



5 dakikalık temas süresine göre farklı giriş derişimlerine ait verim grafikleri şekil 4.5.a'da verilmiştir. En yüksek verimler 10 mg Zn/L'lik giriş derişime ait verimlerdir. Bu grafikten de görüldüğü üzere farklı adsorban miktarlarında verim çok fazla değişim göstermemekte yaklaşık %68 civarındadır.

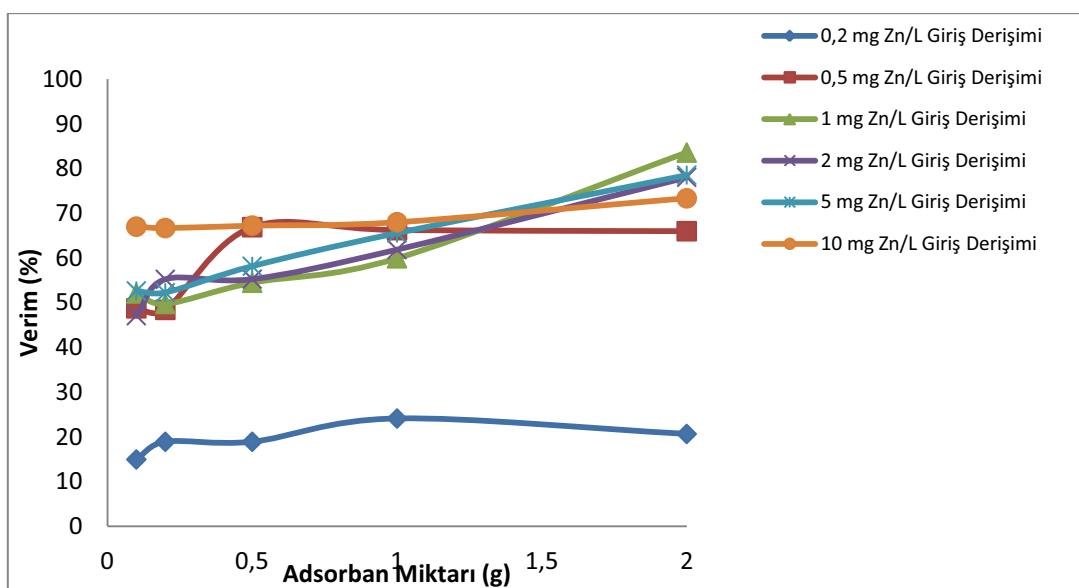


10 dakikalık temas süresine göre en yüksek verimi %70'lük verim ile en yüksek giriş derişimine ait 10 mg Zn/L'de elde edilmiştir. Bu grafikten de görüldüğü gibi farklı adsorban miktarları ile verim çok değişkenlik göstermemiştir.



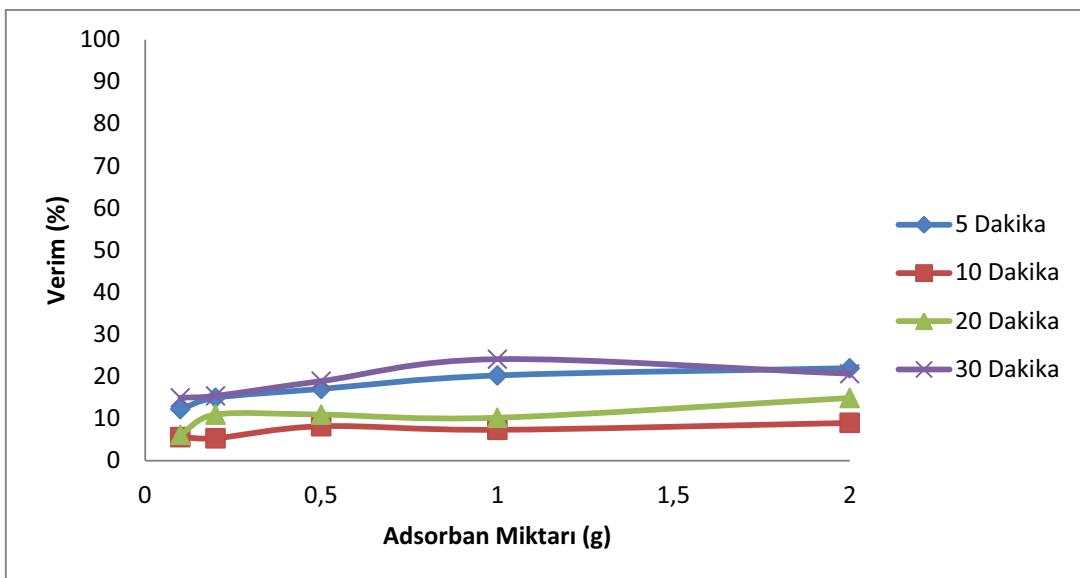
Şekil 4.5.c. 20 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.5.c’de görüldüğü gibi 20 dakikalık adsorban temas süresinde en yüksek verimi 2 mg adsornam maddesi perlit ile 1 mg Zn/L’lik giriş derişiminde elde edilmiştir (%85).



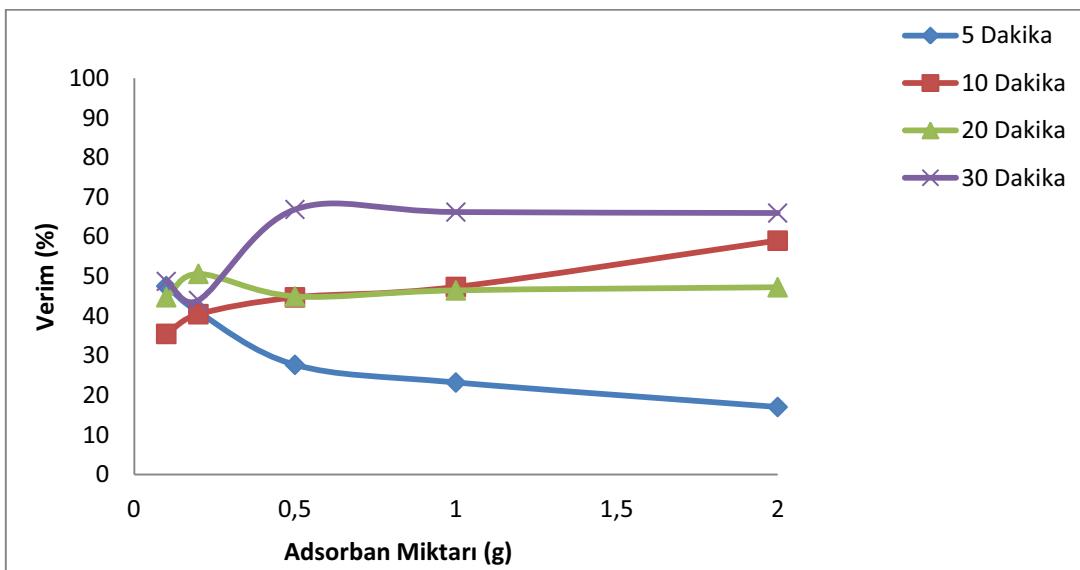
Şekil 4.5.d. 30 Dakikalık Temas Süresine Göre Verim Sonuçları

30 dakikalık adsorban temas süresinde verimler yaklaşık olarak %50 ile %85 arasında değişim göstermektedir. En yüksek verimi 2 gram perlit adsorbanı ile 1 mg Zn/L giriş derişimi ile elde edilmiştir.



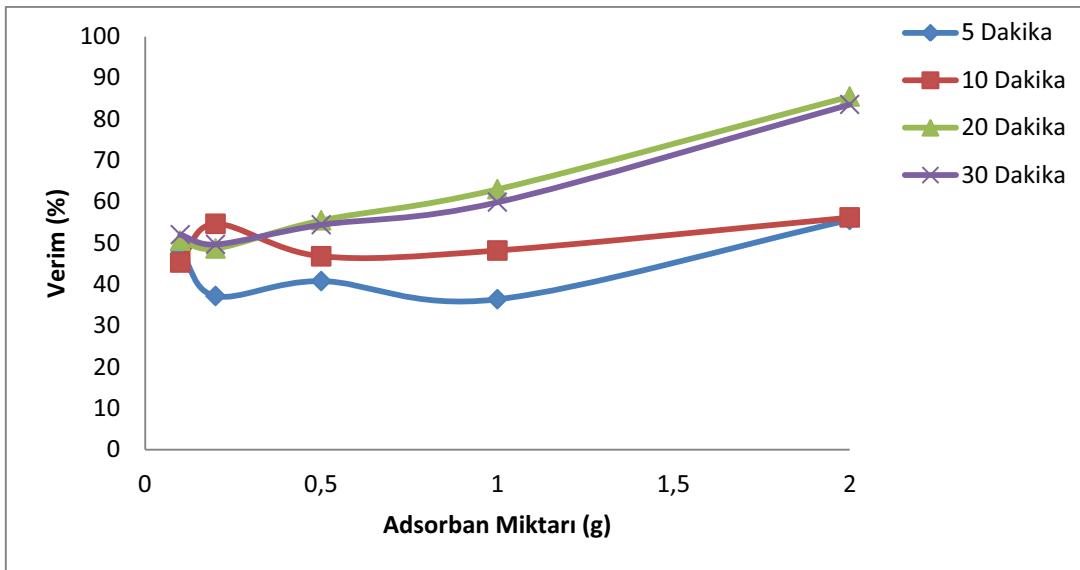
Şekil 4.5.e. 0,2 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.5.e'den de görüldüğü gibi düşük derişimlerde verimler çok iyi sonuç elde etmemiştir. En yüksek verimi %30'da kalmıştır.



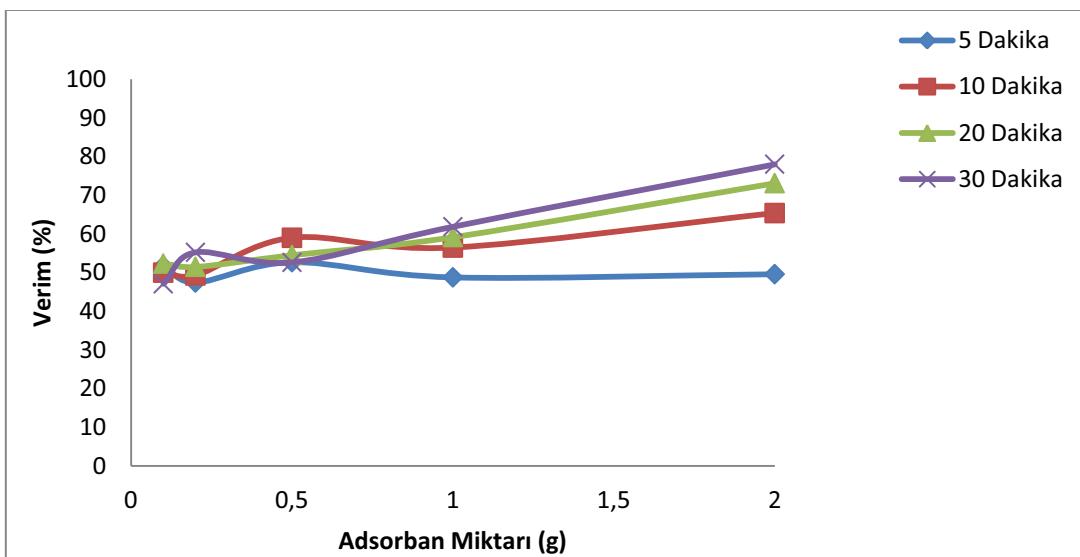
Şekil 4.5.f. 0,5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

0,5 mg Zn/L'lik giriş derişimine göre perlit adsorbanı ile verim grafiği şekil 4.5.f'de verilmiştir. 30 dakikalık temas süresinde ve 0,5 gram perlit adsorban maddesiyle verim yaklaşık %70 civarında gözlemlenmiştir. Bu %70'lik verim sırasıyla 0,5 – 1 – 1,5 – 2 gramlık adsorban miktarının artmasıyla sabit kalmıştır.



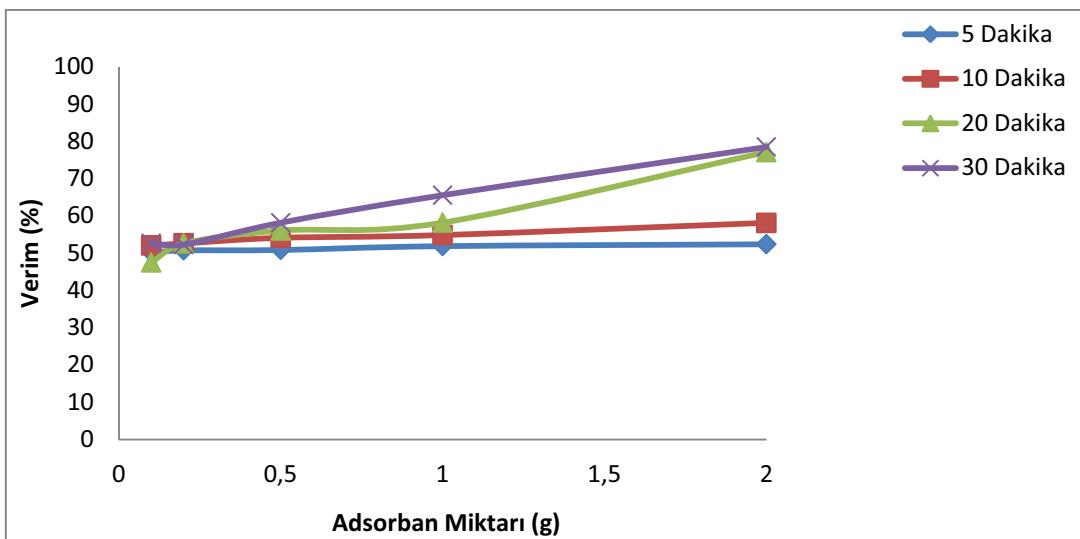
Şekil 4.5.g. 1 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Şekil 4.5.g'de 1 mg Ni/L giriş derişimiyle farklı adsorban miktarlarında verim grafiği görülmektedir. En yüksek verimi adsorban miktarı 2 gram ile %90'a ulaşmıştır. 20 dakika ve 30 dakikalık temas sürelerinde en yüksek verimi elde etmiştir.



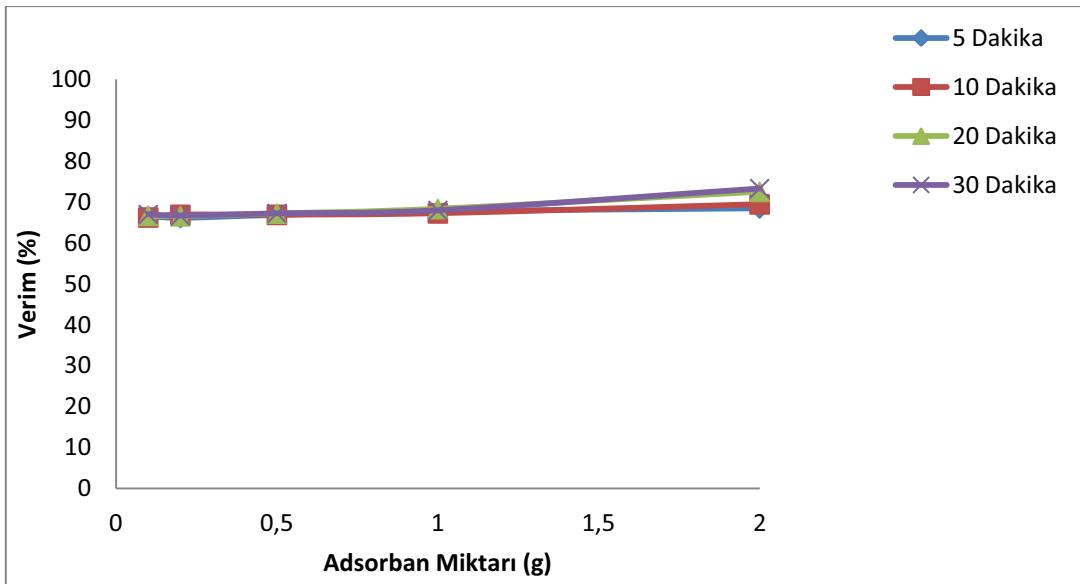
Şekil 4.5.h. 2 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

2 mg Ni/L'lik giriş derişiminde 30 dakikalık temas süresinde ve 2 gramlık perlit adsorban maddesiyle en yüksek verimi %80 elde edilmiştir.



Şekil 4.5.i. 5 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

5 mg Ni/L'lik giriş derişimine ait atıksuda 2 gram perlit adsorbanı ile 20 ve 30 dakikalık temas süreleri ile yaklaşık % 75'lik giderim verimi elde edilmiştir.

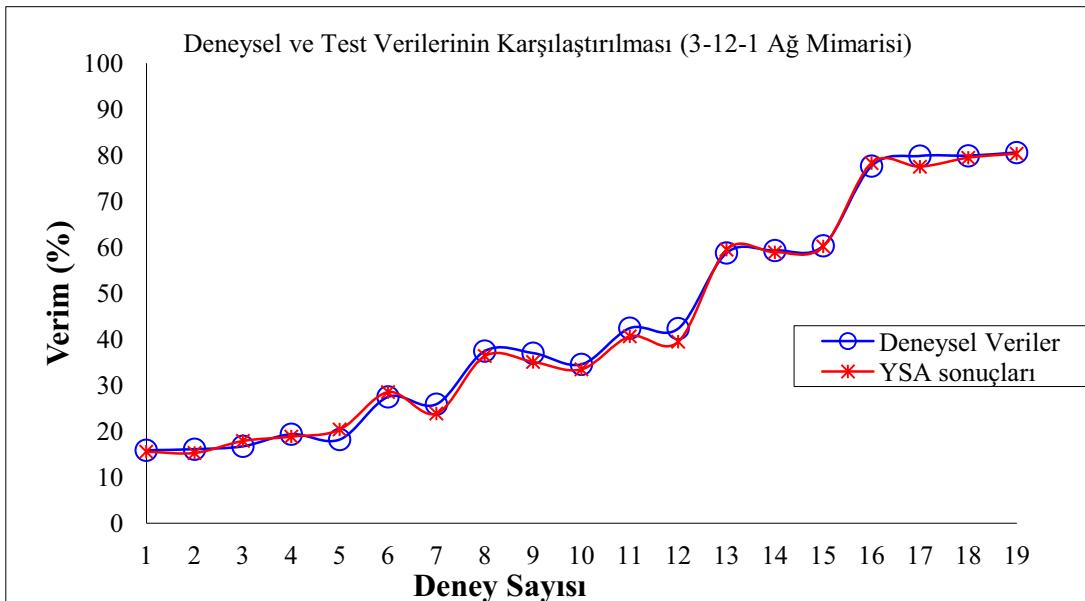


Şekil 4.5.j. 10 mg Ni/L Giriş Derişimine Göre Verim Sonuçları

Çalışmamızda en yüksek nikel derişiminde (10 mg Ni/L) yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Bu verimler yaklaşık olarak şekil 4.5.i'den de görüldüğü gibi %70 ila %80 arasında değişim göstermektedir.

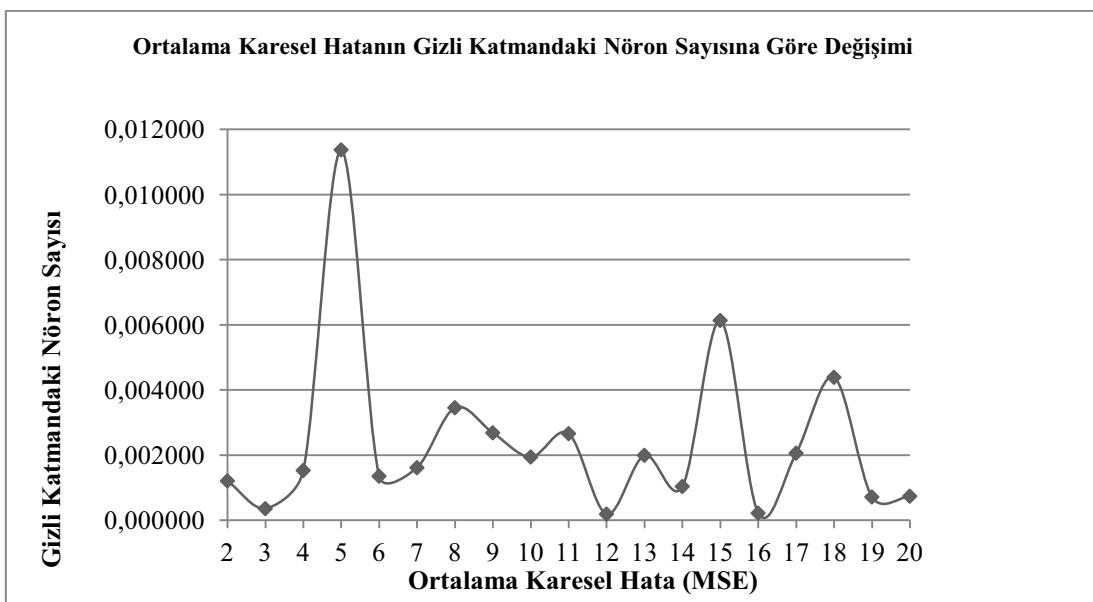
4.6. Deney Sonuçlarına Göre Matematiksel İfadeler

4.6.1. Nikel – Zeolit yapay sinir ağları verimi



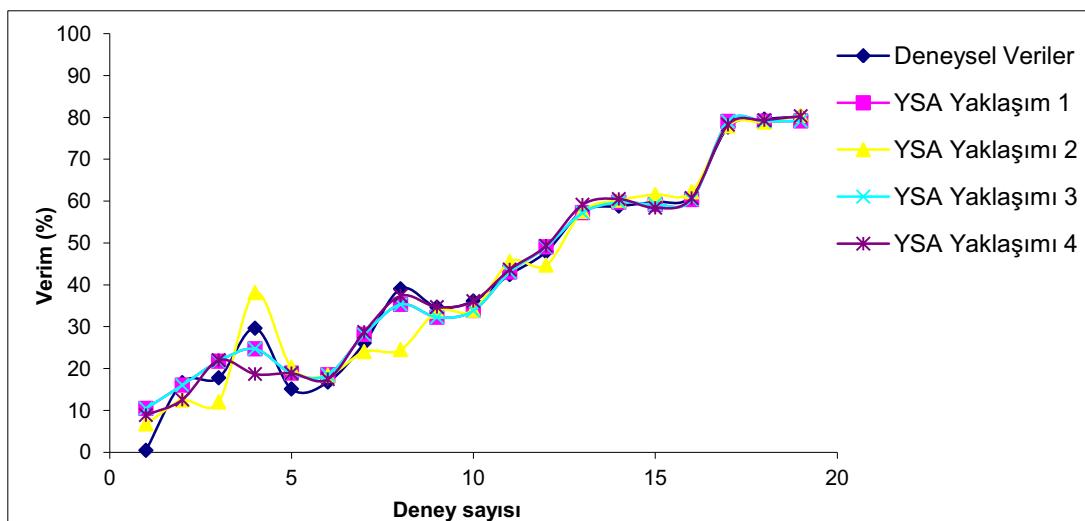
Şekil 4.6.a. Deneysel ve Test Verilerin Karşılaştırılması (3-12-1 Ağ Mimarisi)

Şekil 4.6.a.'dan da görüldüğü gibi nikel ihtiva eden atıksularda düşük derişimlerde ve yüksek derişimlerde YSA verimleri deneysel verimler ile kıyaslandığında oldukça iyi seyir etmiştir. Bu sonuçlara göre 120 adet yapılan deneysel çalışmalar yerine yaklaşık 19 adet sonuçları baz alarak yapılan tahmin verilerle grafikten de görüldüğü gibi tahmin edilen ve deney verileri ile uyum sağlamaktadır.



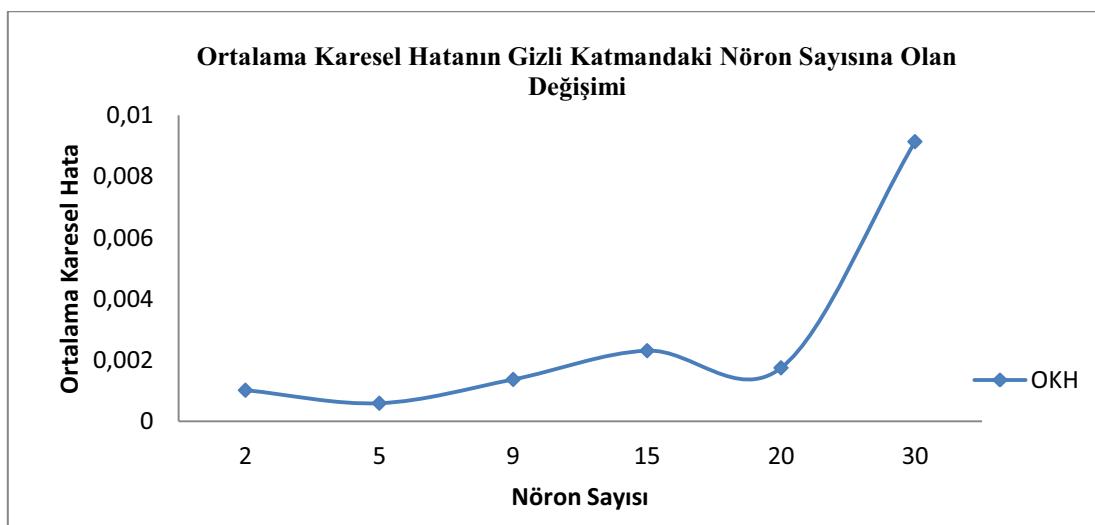
Şekil 4.6.b. Ortalama Karesel Hatanın Gizli Katmandaki Nöron Sayısına Göre Değişimi

4.6.2. Nikel – Perlit yapay sinir ağları verimi



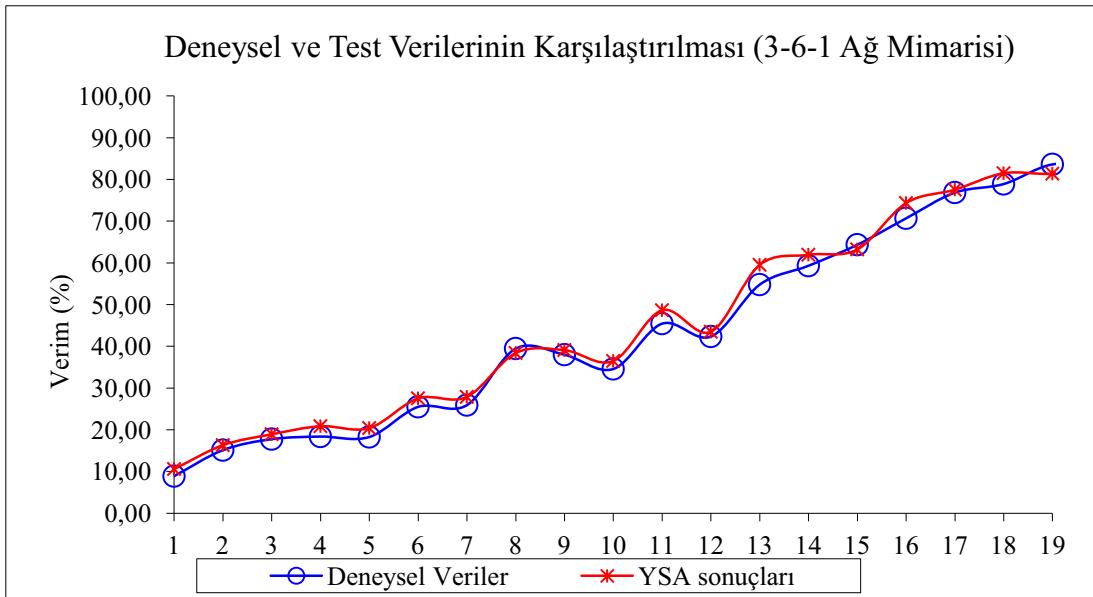
Şekil 4.6.c. Nikel – Perlit Yapay Sinir Ağları Verimi

Giriş derişimi nikel olan bir atıksuda perlit adsorbanı ile farklı miktarlarda verimlerin kıyaslamasıyla 3 giriş katmanıyla (giriş derişimi, temas süresi, adsorban miktarı) alınan sonuçların yapay sinir ağlarına uygulanmasını şekil 4.6.c’de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi deneylerin ilk sıralarında giriş derişimi düşük derişimlerde verim çok iyi sonuç vermediğinden YSA’daki verimi de çok iyi olmadığı saptanmıştır. Ancak giriş derişimi yükseldikçe deneysel verimler ve YSA modelinin yaklaşımıları daha iyi sonuçlar verdiği grafikten de belli olmaktadır.

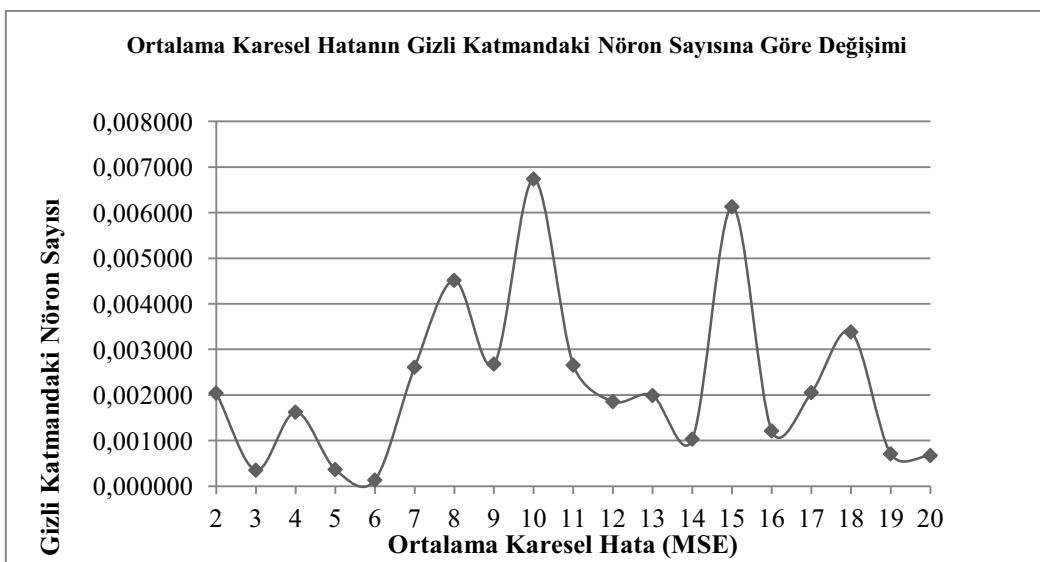


Şekil 4.6.d. Ortalama Karesel Hatanın Gizli Katmandaki Nöron Sayısına Göre Değişimi

4.6.3. Çinko – Zeolit yapay sinir ağları verimi

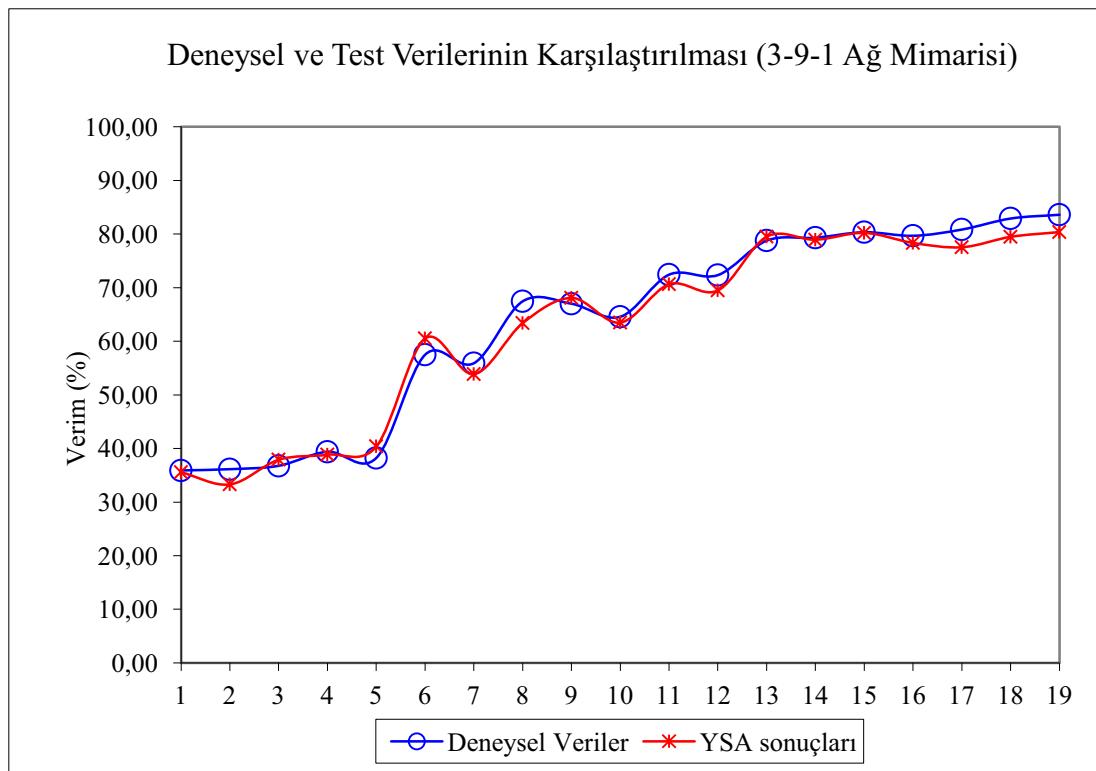


Şekil 4.6.e. Çinko – Zeolit Yapay Sinir Ağları Verimi

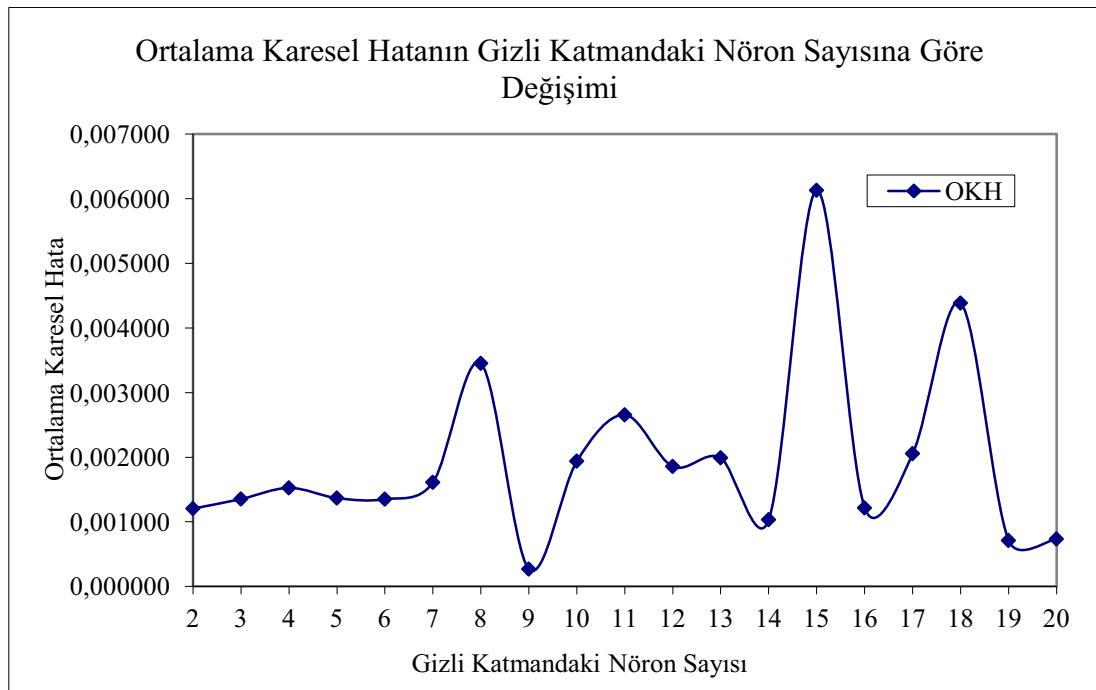


Şekil 4.6.f. Ortalama Karesel Hatanın Gizli Katmandaki Nöron Sayısına Göre Değişimi

4.6.4. Çinko – Perlit yapay sinir ağları verimi



Şekil 4.6.g.Çinko – Perlit Yapay Sinir Ağları Verimi



Şekil 4.6.h. Ortalama Karesel Hatanın Gizli Katmandaki Nöron Sayısına Göre Değişimi

BÖLÜM 5. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Nikel – Zeolit ile yapılan deneysel verimlerin YSA'ya uygulanması Şekil 4.6.a.'dan da görüldüğü üzere en uygun YSA mimarisi 3-12-1 olarak belirlenmiştir. En iyi sonucu veren YSA mimarisi bulunmasında OKH ve R^2 performans değerleri kullanılarak bulunmuştur. Nickel – Zeolit ile yapılan deneylerde en iyi sonucu veren YSA modelinin ortalama karesel hata (OKH) ve belirlilik katsayısı R^2 sırasıyla 0,00019 ve 0,997'dir.

Deneysel olarak nikel ile yapılan zeolit adsorban maddelerinin, verimlerin belirlenmesi hem maliyetli olmakta hem de çok zaman gerektirmektedir. Sonuç olarak bu çalışmada geliştirilen YSA modeli ile atıksuyun nikel derişimi, adsorbanın temas süresi ve adsorban miktarı bilindiğinde nikel giderim verimi tahmin edilebilir. Böylece hem deneylerin getireceği maliyetten hem de deneyler için harcanan zamandan kazanç sağlanabilir.

Nikel ile kirlenmiş atıksulardan perlit adsorbanı ile nikel giderimi deneysel çalışmasından elde edilen deneysel verileri kullanılarak nikel giderim verimini tahmin eden bir YSA modeli geliştirilmiş ve modelin tahmin yeteneği test edilmiştir. Şekil 4.6.c'den de görüldüğü üzere düşük derişimli nikel atıksuyunda perlit giderimi iyi sonuçlar vermemektedir. Ancak yüksek derişimli atıksulardaki nikel giderim verimi %80-90 civarındadır. En iyi sonucu veren YSA mimarisi deneme yanılma ile elde edilmiştir. En iyi YSA mimarisinin bulunmasında OKH ve R^2 değerleri kullanılmıştır. Bu çalışmada, gizli katmandaki (ara katman) nöron sayısı çeşitli denemelerden sonra test seti performans değerlerinden, 3 olarak belirlenmiştir. Performansı en yüksek olan YSA (3-5-1) mimarisidır. YSA modelinde belirlilik katsayısı 0,93'tür.

Çinko ile kirlenmiş atıksulardan zeolit adsorbanı ile çinko giderimi deneysel çalışmasından elde edilen deneysel verileri kullanılarak çinko giderim verimini tahmin eden bir YSA modeli geliştirilmiş ve modelin tahmin yeteneği test edilmiştir. Şekil 4.6.d'den de görüldüğü üzere düşük derişimli çinko atıksuyunda zeolit giderimi iyi sonuçlar vermemektedir. Ancak yüksek derişimli atıksulardaki çinko giderim verimi %80-85 civarındadır. En iyi sonucu veren YSA mimarisi deneme yanlış ile elde edilmiştir. En iyi YSA mimarisinin bulunmasında OKH ve R^2 değerleri kullanılmıştır. Bu çalışmada, gizli katmandaki (ara katman) nöron sayısı çeşitli denemelerden sonra test seti performans değerlerinden, 3 olarak belirlenmiştir. Performansı en yüksek olan YSA (3-6-1) mimarisidır. YSA modelinde ortalama karesel hata gizli katmandaki nöron sayısına göre 0,000135'dir ve belirlik katsayısı 0,98'dir.

Çinko – Perlit ile yapılan deneysel verimlerin YSA'ya uygulanması Şekil 4.6.f'den de görüldüğü üzere en uygun YSA mimarisi 3-9-1 olarak belirlenmiştir. En iyi sonucu veren YSA mimarisi bulunmasında OKH ve R^2 performans değerleri kullanılarak bulunmuştur. Çinko – Perlit ile yapılan deneylerde en iyi sonucu veren YSA modelinin ortalama karesel hata OKH ve belirlilik katsayıları sırasıyla 0,0002679 ve 0,995'tir.

Deneysel olarak çinko ile yapılan perlit adsorban maddelerinin, verimlerin belirlenmesi hem maliyetli olmakta hem de çok zaman gerektirmektedir. Sonuç olarak bu çalışmada geliştirilen YSA modeli ile atıksuyun nikel derişimi, adsorbanın temas süresi ve adsorban miktarı bilindiğinde nikel giderim verimi tahmin edilebilir. Böylece yukarıdaki adsorban maddelerin hem deneylerin getireceği maliyetten hem de deneyler için harcanan zamandan kazanç sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] SHUJING Zhu, HAOBO Hou, YONGJIE Xue, NA Wei, QING Sun, XIAOLU, Modelling adsorption of copper (II) onto fly ash and bentonite complex from aqueous solutions, Chen, Journal of Colloid and Interface Science, 315, 8-12, 2007
- [2] NINGCHUAN Feng, XUEYI Guo, SHA Liang, Adsorption study of copper (II) by chemical modified orange peel, Journal of Hazardous Materials, 164, 1286-1292, 2009
- [3] LIU Zhi-rong, ZHOU SHAO Qi, Adsorption of Copper and Nickel on Na-Bentonite, Journal of Process Safety and Environmental Protection, 88, 62-66, 2010
- [4] BIN Yu, Y.ZHANG, Alka SHUKLA, SHYAM S. SHUKLA, KENNETH L. Dorris, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of copper, Journal of Hazardous Materials, B80, 33-42, 2000.
- [5] AYDIN, H., BULUT, Y., YERLIKAYA, Ç., Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, Journal of Environmental Management, 87, 37-45, 2008.
- [6] GABALLAH, I., GOY, D., ALLAIN, E., KILBERTUS, G., THAURONT, J., Recovery of copper through decomtamination of synthetic solutions using modified barks, Metallurgical and Materials Transactions B Volume 28, Number 1, 13-23, DOI: 10.1007/s11663-997-0122-3, 1997

- [7] PANDAY, K.K., PRASAD, G. and SINGH, V.N., Cu (II) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Research*, 19-7 pp. 869–873, 1985.
- [8] BABEL, S., and KURNIAWAN, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal Hazardous Materials B*, 97, pp. 219–243, 2003.
- [9] KARABULUT, S., KARABAカン, A., DENIZLI, A., and YURUM, Y., Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals, , *Separation and Purification Technology*, 18, pp. 177–184, 2000.
- [10] CAY, S., UYANIK, A., and OZISIK, A., Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, 38-3, pp. 273–280, 2004.
- [11] AYDIN, H., BULUT, Y., YERLIKAYA, Ç., Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management*, Vol.87, Issue 1 pp:37-45, 2008.
- [12] SARI,A., TUZEN M., CITAK D., SOYLUK Adsorption Characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution, M., *Journal Of Hazardous Materials*, 148, 387-394, 2007.
- [13] AL-ANBER, M., Zaid A. AL-ANBER, Utilization of Natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron, , *Desalination*, 225, 70-81, 2008
- [14] MEENA, A.K., KADIRVELU, K. MISHRAA, G. K., RAJAGOPAL C., NAGAR, P.N., Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from

- aqueous solutions by mustard husk, Journal of Hazardous Materials, 150, 619-625, 2008
- [15] HAMED, M. M., KHALAFALLAH, M. G., HASSANIEN, E. A., Prediction of Wastewater treatment plant performance using artificial neural Networks, 19, 919-928, 2004
- [16] PRAKASH, N., MANIKANDAN, S.A., GOVINDARAJAN, L., VIJAYAGOPAL, V., Prediction of Biosorption efficiency for the removal of copper (II) using artificial neural networks, 152, 1268-1275, 2008
- [17] ASLAN, S., BOZKURT, Z., TEKELI, A.N., Removal of Cu (II), Ni (II), Cd (II) AND Cr (VI) ions from aqueous solutions by biosorption processes, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmit-KOCAELİ, 2007
- [18] SHARMA D.C., FORSTER C.F., Removal of hexavalent chromium using sphagnum mass peat, Water Res., 27, 1201-1208, 1993.
- [19] CHEN X.-H., GOSSET T. ,THEVENOT D.R., Batch copper ion binding and Exchange properties of peat, Water Res., 24, 1463-1471, 1990.
- [20] KAILA, A., Phosphorus in virgin peat soils, Journal of Scientific Agriculture 28: 142-167, 1956
- [21] OZGUMUS, A., Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Turbanın Önemi ve Özellikleri, Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fak. Dergisi 4:17-24, Bursa, 1985

- [22] ANDRIESSE, J. P., Nature and management of tropical peat soils, FAO Soils Bulletin 59, Roma, 1988
- [23] CAYCI, G., Ülkemizdeki Turba Materyallerinin Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Özelliklerinin Tespiti Üzerine Bir Araştırma, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1989
- [24] TOLEGENOVA, G., Ağır Metaller İçerikli Atıksuların Elektrokoagülasyon ve Elektrodiyaliz Yöntemleri İle Giderilmesi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, Gebze, 2004.
- [25] METCALF AND EDDY, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th Ed.
- [26] Metallerin Çevresel Etkileri, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf, (07/11/2011)
- [27] SIEGEL, F. R., Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York., 2002.
- [28] MCKAY, G., Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, USA., 1996.
- [29] FREEDMAN., B. Environmental Ecology, The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses, Academic Press., 1995.
- [30] MUTLUAY, H. Su Kimyası, Beta Basım, Yayın, Dağıtım A.Ş., İstanbul, , 1996.
- [31] CICIK, B., Bakır-Çinko Etkileşiminin sazanın karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi üzerine etkileri, Ekoloji Çevre Dergisi, 48, 32-36. 2003.

- [32] NOVOTNY, V., Water Quality, Diffuse Pollution and Watershed Management, John Wiley&Sons, Inc., 2003.
- [33] GUR, N., TOPDEMIR, A., MUNZUROĞLU, O. ve COBANOĞLU, D., Metal iyonlarının (Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II)) Clivia cp. Bitkisi polenlerinin çimlenmesi ve tüp büyümesi üzerine etkileri, F. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16(2), 177-182, 2004.
- [34] ADRIANO, D. C., Trace Elements in Terrestrial Environments Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2001.
- [35] VERNET, J.-P., Heavy Metals in the Environment, Switzerland, 1991.
- [36] TURKMAN, A., ASLAN, S. ve EGE, I., Lead Removal From Wastewater by Natural Zeolites, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 2, 13-19, 2001.
- [37] MOHAN, D. and PITTMAN., C. U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A Critical Review, Journal of Hazardous Materials, 142, 1-53, 2007.
- [38] EROĞLU, V., Atıksuların tasfiyesi, su vakfı yayınları, İstanbul, 2002.
- [39] BARUTH, E. E., Water Treatment Plant Design, McGraw-Hill, 2005.
- [40] GUJER, W., "Siedlungswasserwirtschaft", Springer Verlag, Berlin, 2002
- [41] WANG, L. K., HUNG, Y. T. and SHAMMAS, N. K., Physicochemical Treatment Processes, Humana Press, Totowa, New Jersey, 2005.

- [42] HAHN, H. H., HOFFMANN, E. and ODEGAARD, H. Chemical Water and Wastewater Treatment IV, International Gothenburg Symposium, 23- 25 September, Edinburgh, Scotland, 1996.
- [43] HORAN, N. J., Biological Wastewater Treatment Systems, Theory and Operation, England, 1990.
- [44] DURAN, M. ve DEMIRER, G.N. Su Arıtımında Temel İşlemler, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Ankara, 1997.
- [45] WOODBERRY, P., STEVENS, G., NORTHCOTT K., SNAPE I. and STARK, S., Field trial of ion-exchange resin columns for removal of metal contaminants, Thala Valley Tip, Casey Station, Antarctica, Cold Regions Science and Technology, 48, 105-117, 2007
- [46] FERELLA, F., PRISCIANDARO, M., MICHELIS, I.D. and VEGLIO, F., Removal of Heavy Metals by Surfactant-Enhanced Ultrafiltration from Wastewaters, Desalination, 207, 125-133, 2007
- [47] HUMPHREY, J. L. and Keller, G. E., Separation Process Technology, McGraw Hill, New-York, 1997
- [48] FORSTER, C. F., Wastewater Treatment and Technology, Thomas Telford, 2003
- [49] USBM, Mineral Yearbooks, 1995, Mineral Commodity Summaries 1996
- [50] İstanbul Maden İhracat Birliği, Çalışma Raporu, 1999.
- [51] WALLECE, P., Bolen Şubat 2000.
- [52] USBM, Roskilli, Metals and minerals Annual Reviews -1996.

- [53] GOTTARDI G., GALLI E., Natural Zeolites, Springer – Verlag yayınları, Berlin, 1985
- [54] FLANIGEN M., Zeolite and Molecular Sieves an Historical Perspective, Elsevier Yayınları, 13-35, Amsterdam, 1991
- [55] BRECK D.W., Zeolite Molecular Sieves, John Wiley yayınları, 771, New York, 1974
- [56] ERSOY B., Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul, 2000
- [57] GOTTARDI G., Mineralogy and Crystal Chemistry of Zeolites, Occurrence, Properties and Use, Ed L.B. Sand and F.A.Mumpton, Pergamon Press, 31-44, 1978
- [58] TSITSISHVILI G.V., ANDRONIKASHVILI T.G., Natural Zeolites, Ellis Harwood Ltd. Ed. Williams P.A.Yayınları, 290, 1992
- [59] AMES L.L., The Cation sieve properties of Clinoptilolite, The American Mineralogist, 45, 689-700, 1960
- [60] YORUKOGLU E., Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1997
- [61] ALOSMAN, M.S., Fosforlu gübre üretiminden oluşan atık sulardan ağır metallerin mordenitle uzaklaştırılması, Patent SSCB, No: 1216173; 05099/ 02, 1991

- [62] OZTURK H.S., SOZUDOĞRU S., ARCAK S., Leaching of boron through sewage sludge amended soil: the role of clinoptilolite Biosource Technology , 95, 11-14, 2004
- [63] TURKMAN A., ASLAN S., EGE I. Treatment of Metal Containing Wastewaters by Natural Zeolites, Fresenius Environmental Bulletin, 13, 574- 579, 2004
- [64] ABDEL-HALIM S.H., Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials, Water Research, Technical Note, 37,1678-1683, 2003
- [65] ALVAREZ-AYUSO E., Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, Water Research, 37, 4855-4862, 2003
- [66] INAN H., Atıksulardan iyon değişimi ile amonyak ve amonyak piklerinin giderim esasları ve Bigadiç klinoptilolitinin kullanımı, Doktora Tezi, ITU , İstanbul, 2001
- [67] ZAMZOW M., EICHBAUM R., Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, Separation science and technology, 25, 1555- 1569, 1990
- [68] KULEYIN A, Doğal Klinoptilolitler ile sızıntı suyu ve atık sudan ağır metal ve amonyak giderim veriminin incelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Samsun, 1999
- [69] CETINEL G., ESENLI F., BAS H., Zeolit, M.T.A. Genel Müdürlüğü, Maden etüdleri Dairesi Özel Arşivi, 165-185, 1999
- [70] NAIMA, T.K., BHATTACHARYA,A.K., DAS, S.K., Adsorption of Cd (III) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, Journal of Colloid an Interface Science, V.333, p.14-26, 2009

ÖZGEÇMİŞ

Sinan Mehmet TURP, 26 Kasım 1978 tarihinde Mersin'de doğdu. İlköğretimini Barbaros ilkokulunda tamamladıktan sonra orta ve lise eğitimini Toros College'da 1996 yılında tamamladı. Aynı senede Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazanarak 2000 yılında Çevre Mühendisliği Bölümünden İngilizce destekli lisans eğitimi alarak mezun oldu. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisansına ve Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Aralık 2004 tarihinde Yüksek Mühendis unvanını aldı. Ocak 2004 tarihinde Sakarya Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Hidrolik Anabilim dalında doktoraya başladı. Çevre Mühendisliği bölümünde doktora programı açıldıktan sonra Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojileri Anabilim dalında doktorasına devam etti. Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak halen çalışmaktadır.