



DOĞAL ZEOLİTLERLE ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİ
(LEAD REMOVAL FROM WASTEWATERS BY NATURAL ZEOLITES)

Ayşen TÜRKMAN* , Şükrü ASLAN* , İlknur EGE*

ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışmada Manisa kentinden getirilen iyon değiştirici klinoptilolit zeolitinin, endüstriyel atıksulardan kurşun uzaklaştırma kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışmada 1.0-2.0 mm boyutundaki zeolit, aktive edilerek ve aktive edilmeden kullanılmış ve kurşun giderme verimleri saptanmıştır. Zeolit örnekleri 1 M NaCl çözeltisi ile 2 mL/dk akış hızında aktive edilmiştir. İyon değiştirme çalışması; kesikli deney düzeneğinde, farklı karıştırma zamanları, karıştırma hızları ve Pb^{+2} konsantrasyonları için sentetik su ve kurşun-çinko madeni işleme tesisi ham atıksu numunelerinde sürekli akışlı kolonda yapılmıştır. Deneysel çalışma sonucunda aktive edilmiş zeolitle daha yüksek arıtma verimi elde edilmiştir. Aktive edilmiş zeolit için 5 ve 10 dakika karıştırma sürelerinde kurşun giderme verimi aktive edilmemiş göre %11-%15 daha fazla olmuştur. Aktive edilen zeolit için 30 dak. karıştırma süresi sonunda maksimum giderme verimi %98 olarak belirlenmiştir.

110 mg/L kurşun içeren kurşun-çinko madeni ham atıksuyu, 5 g aktive edilmiş klinoptilolit kolonundan geçirilmiş ve yüksek giderme verimi elde edilmiştir. Bu kompozisyondaki atıksu için tek kademedeki iyon değiştirme prosesi, alıcı ortam standartlarını sağlamaktadır.

This paper assesses the capacity of natural zeolite clinoptilolite brought from Manisa City as a low cost ion exchange material for lead removal from industrial wastewaters. In the experiment activated and not activated zeolites were used and the size have been adjusted to 1.0-2.0 mm by crashing and grinding. The zeolite sample activated with 1 M NaCl solution at a flow rate of 2 mL/min. Ion exchange study was done by batch experiment using different mixing time, mixing speed and concentration of Pb^{+2} synthetic wastewaters and continues column experiment using lead-zinc mining raw wastewaters. As a result of the experimental study, higher removal efficiency was obtained by the activated zeolites than the non-activated zeolites. The removal efficiency of activated zeolites for the uptake of lead ions is greater by 11%-15% when the mixing time is between 5 and 10 minutes. Maximum removal efficiency, 98% was observed for 30 minutes of mixing time in using activated zeolite.

Wastewater containing 110 mg Pb^{2+} /L can be treated passing the wastewater through the ion exchange column at the rate of 80 mL/hour using 5 g activated zeolite. Receiving medium discharge standards can be achieved by using continuous ion exchange process as the only treatment step for the wastewater with above composition.

ANAHTAR KELİMELELER/ KEYWORDS

Endüstri atıksuları, Kurşun, Zeolit
Industrial wastewater, Lead, Zeolites

1. GİRİŞ

Endüstriyel atıksular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, genellikle BOI değeri düşük ve asidik sulardır. Atıksuların alıcı ortama ulaşması sucul yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Atıksularda ağır metal bulunması evsel nitelikli atıksuların arıtma verimini etkilemekte ve oluşacak çamurun özellikle tarımsal amaçlı kullanımını imkansız hale getirmektedir. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atıksuların kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem arz etmektedir.

Çevre kirliliği açısından sorun oluşturan ağır metallere de kurşundur. Kurşun, genelde metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri atıksularında bulunur. Metal sanayi atıksuları nicelik açısından az olmakla birlikte, toksik özellikte olmaları nedeniyle alıcı ortama verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir. Kurşun alkali bileşikleri oldukça toksik olmalarının yanısıra biyolojik birikime uğrama eğilimindedir (D'arcy, 1999).

Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren endüstriyel atıksuların arıtımında nötralizasyon ve kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmoz, buharlaştırma ve membran yöntemleri uygulanabilmektedir (Marani, 1995; Papini, 1999; Smith, 1996; Patterson, 1985). Mikroorganizmaların biosorban olarak ağır metal gideriminde kullanımı yüksek performans ve düşük sorban maliyetleri nedeniyle cazip alternatif olarak görülmektedir (Chang, 1998). Beyaz çürükcül mantarlar üzerine Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} ve Cu^{+2} ağır metallerinin biosorpsiyon çalışmasında, Pb^{+2} , en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir (Yetiş, 1999). Mikroalg, deniz yosunu, sucul bryophytes ve diğer bazı su bitkileri metal kirliliğinin değerlendirilmesinde sadece bio-indikatör olarak değil aynı zamanda metallerin ve organiklerin gideriminde başarıyla uygulanmıştır (Lee, 1999).

Metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi çoğu endüstrilerin proses ve atıksuları, ağır metal içermektedir. Atık ve proses sularından değerli metalleri geri kazanma teknolojisi daha ekonomik üretim amacıyla son yıllarda yoğun olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir. İyon değiştirme, değiştiricinin metale karşı seçiciliğe sahip olması ve diğer iyon konsantrasyonlarının düşük olması durumunda ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Metalin geri kazanımının ekonomikliği yüksek seçicilikte özel reçinelerin kullanımı ile sağlanmaktadır. Ağır metalin geri kazanımının ekonomik olmadığı ve kimyasal özellikleri nedeniyle kolaylıkla ayrılmadığı atıksularda doğal zeolit gibi seçici katyon değiştiricilerin kullanılması uygun olmaktadır.

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

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

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

olarak vermiştir.

Son elli yılda zeolit çalışmaları oldukça yoğun olarak devam etmesine rağmen doğal zeolit kullanımını son yıllarda önem kazanmıştır. Doğal zeolitler, sulardan iyon değiştirme ile katyonları uzaklaştırmaktadır. Klinoptilolit zeoliti Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} ve Mn^{+2} gibi ağır metal iyonlarına karşı oldukça yüksek kapasitede seçiciliğe sahiptir.

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

Bu çalışmada endüstriyel atıksularda kurşun ağır metalinin iyon değiştirici klinoptilolit ile giderimi kesikli ve sürekli sistemde çalışılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bigadiç yöresinden çıkarılan doğal zeolit (klinoptilolit) ($\text{Na}_6 [\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}].24\text{H}_2\text{O}$), DEÜ Maden Mühendisliği Bölümünden temin edilmiştir. Bigadiç zeolit oluşumlarını ekonomik açıdan incelendiğinde %75'in üzerinde klinoptilolit-höylendit ile analsim, smektit, opal-CT, kuvars ve feldispat minerallerinin varlığını ortaya koymuştur (Köktürk ve Gümüş, 1995). Bigadiç örneklerinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Bigadiç Örneklerinin Kimyasal Analizleri (Köktürk ve Gümüş, 1995)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	K.K*
Kaba Taneli	69.20	12.65	0.72	1.30	2.51	-	3.41	0.001	9.20
İnce Taneli	69.44	12.25	0.88	1.20	2.21	-	3.52	0.001	8.40

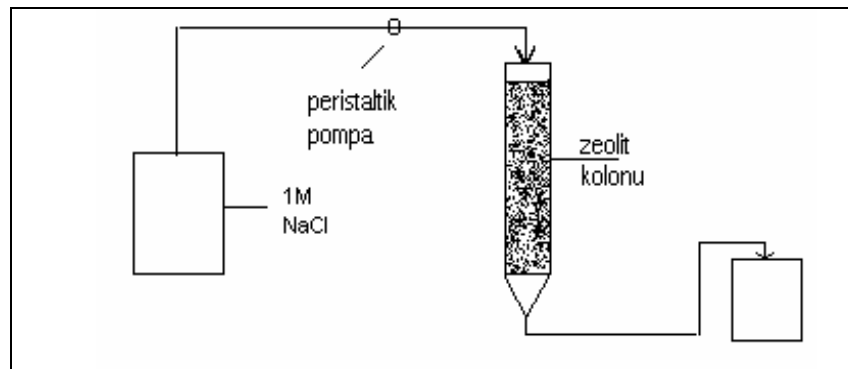
* Kızdırma Kaybı

Zeolit örneği laboratuvarında kırılarak 1.0 mm-2.0 mm boyutlara getirilmiş daha sonra yıkanarak kurutulmuştur. Aktivasyon işlemi 1 M NaCl çözeltisinin peristaltik pompa ile kolona sabit debide verilmesi ile gerçekleştirilmiştir. İçerdiği yabancı partiküllerin verimi düşürmemesi için zeolit numunesi toplam 4 L saf su ile 5 kez yıkanmış, daha sonra etüvde 2 saat süreyle 100°C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur.

Deneyde 1 M NaCl ve 1000 mg Pb²⁺/L stok çözeltisinden 10, 25, 50, 60, 80 ve 100 mg Pb²⁺/L çözeltileri hazırlanmıştır. Kolon çalışmasında, 110 mg Pb²⁺/L, pH'ı 6.97 olan çinko-kurşun madeni ham atıksuyu kullanılmıştır. Deney çalışmaları sonucunda numunede sıvı faz ayrılarak filtreden geçirilmiş ve kurşun konsantrasyonu Unicam 929 atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ölçülmüştür.

2.1. Zeolitın NaCl ile Aktive Edilmesi

Yıkanıp kurutulmuş 15 g zeolit, verimi arttırmak için kolonda 2 mL/dak. debide, 1400 mL 1 M NaCl çözeltisiyle toplam 12 saat süreyle kolondan geçirilerek aktive edilmiş ve saf su ile yıkanarak 103°C'de kurutulmuş ve desikatörde saklanmıştır (Sand ve Mumpton, 1976) Şekil 1'de zeolit aktivasyon işlemi görülmektedir.



Şekil 1. Zeolit aktivasyon modeli

2.2. Deneysel Çalışma Sonuçları

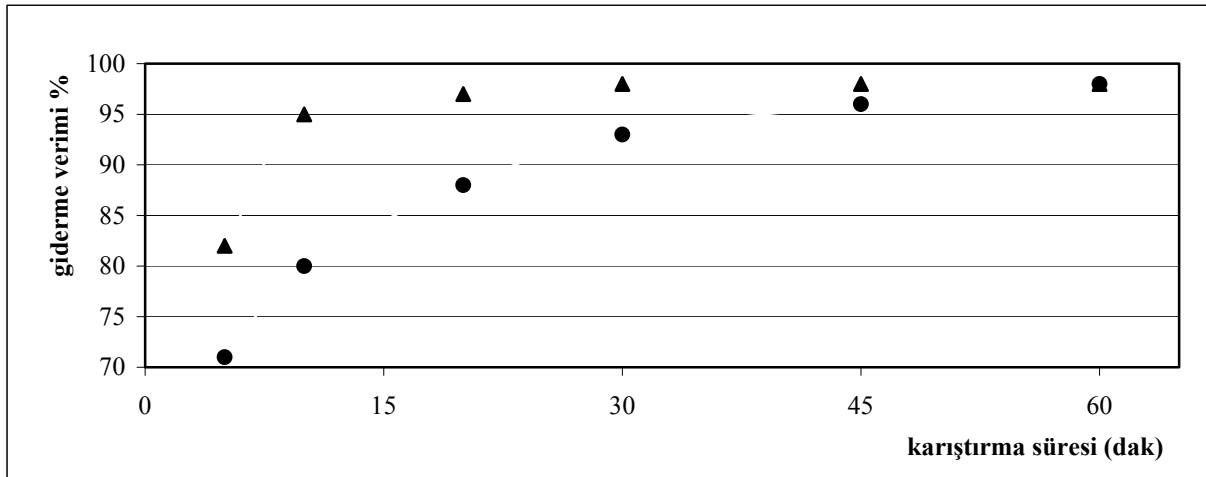
2.2.1. Deney Çalışması I

Kesikli olarak yapılan bu çalışmada zeolit miktarı (5 g) ve kurşun konsantrasyonu sabit tutulmuş (200 mL 50 mg Pb⁺²/L); 5-10-20-30-45-60 dakikalık karıştırma sürelerinde 240 dev/dak karıştırma hızında, optimum karıştırma süresi (iyon dengesinin sağlandığı süre), jar testi ile tespit edilmiştir. Bu işlem aktive edilmiş ve aktive edilmemiş zeolit için tekrarlanmıştır (Çizelge2, Şekil 2).

Aynı karıştırma sürelerinde sabit miktarda aktive edilmiş zeolit, 200 mL sentetik atıksuda, 10-25-60-80-100 mg Pb⁺²/L konsantrasyonları için optimum karıştırma süresi olarak tespit edilen 30 dak için 240 dev/dak'da arıtma verimleri incelenmiş ve 25 dev/dak'da deney tekrarlanarak karıştırma hızının etkisi belirlenmiştir (Şekil 3).

Çizelge 2. Aktive edilmiş ve edilmemiş klinoptilolitin 50 mg Pb⁺²/L için giderme verimleri

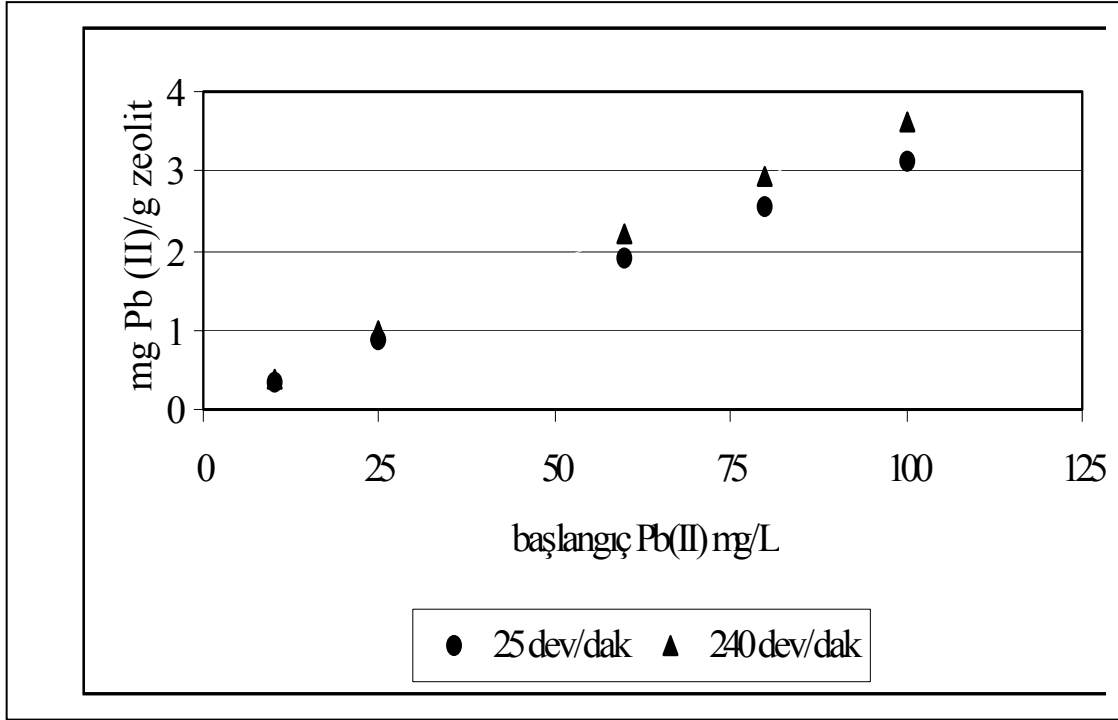
Karıştırma süresi (dak)	Başlangıç Pb ⁺² (mg/L)	Aktive edilmiş zeolit Sonuç Pb ⁺² miktarı (mg/L)	Verim (%)	Aktive edilmemiş zeolit Sonuç Pb ⁺² (mg/L)	Verim (%)
5	50	8.9	82	14.4	71
10	50	2.4	95	9.8	80
20	50	1.6	97	5.8	88
30	50	0.9	98	3.4	93
45	50	0.8	98	1.8	96
60	50	0.8	98	1.1	98
		Ortalama Verim	95		88



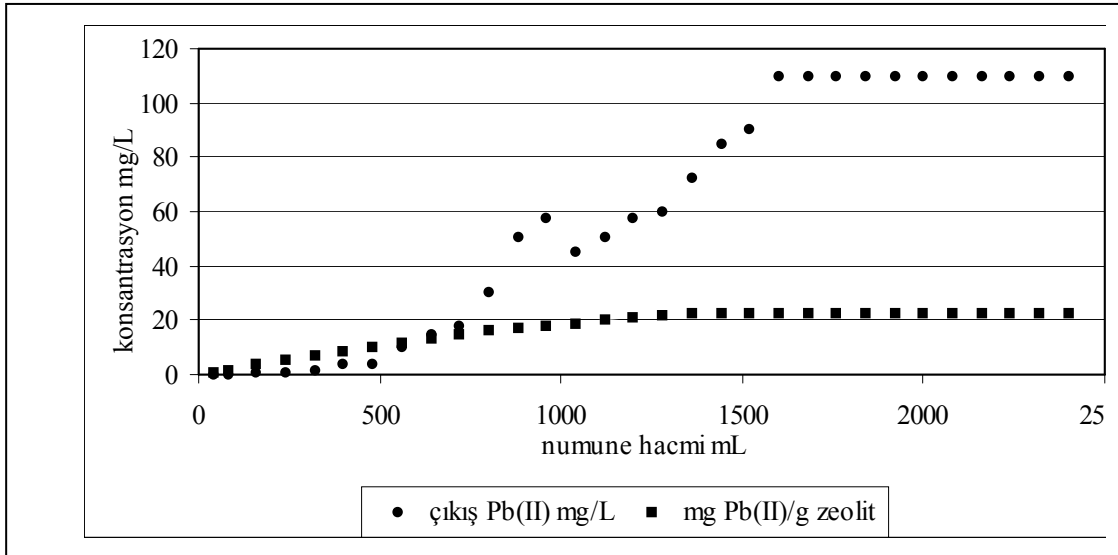
Şekil 2. Karıştırma süresine göre Pb⁺² çıkış konsantrasyonları (● Zeolit, Δ Aktive edilmiş zeolit)

2.2.2. Deney Çalışması II

1.2 cm çap ve 6 cm dolgu yüksekliğinde 1 M NaCl ile aktive edilmiş zeolit kolonu hazırlanmıştır. Aktive edilmiş zeolit kolonundan, 110 mg Pb⁺²/L konsantrasyonunda kurşun-çinko madeni işleme tesisi ham atıksuyu 80 mL/dak akış hızında geçirilmiştir. Her saat çıkış suyu örneği alınarak zeolit kolonu doygunluğa erişinceye, (giriş ve çıkış Pb⁺² konsantrasyonu eşit oluncaya kadar) çalışma devam etmiştir (Şekil 4).



Şekil 3. Farklı kurşun konsantrasyonları için 25 ve 240 dev/dak'da aktive edilmiş zeolitin giderme verimi



Şekil 4. Kurşun-Çinko madeni işletme atıksuyundan aktive edilmiş zeolit ile kurşun giderimi ve zeolitin doyumluk konsantrasyonu

3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Deneysel çalışmalar doğal zeolitlerin kurşun gideriminde yüksek giderme verimi sağladığını göstermiştir. Aktive edilmiş zeolit, aktive edilmemiş zeolite göre 5 ve 10 dakika karıştırma süreleri için % 11-15 daha yüksek Pb^{+2} giderimi sağlamıştır. Deney başlangıcından 10 dakika sonra aktive edilmiş zeolit, 45 dakika sonra ise aktive edilmemiş zeolit ile %95 Pb^{+2} giderimi elde edilmiştir.

Aktive edilmiş zeolit için en yüksek giderme veriminin 30 dakika karıştırma süresinde elde edildiği saptanmıştır. Kesikli çalışmada, 100 mg Pb^{+2} /L konsantrasyon için 240 dev/dak karıştırma hızında daha fazla temas ve çarpışma sağlaması nedeniyle Pb^{+2} giderme verimi 25 dev/dak'ya göre %12 daha yüksek elde edilmiştir.

Sürekli akış koşullarında yapılan kolon çalışmasında 2400 mL, 110 mg Pb^{+2} /L konsantrasyonunda aktifleştirilmiş 5 g klinoptilolit zeoliti ile 115 mg Pb^{+2} tutulmuştur, ham atıksu ile yapılan çalışma sonuçlarına göre iyon değiştirme yöntemi uygulanması durumunda atıksu, kanalizasyona deşarj standardını sağlamaktadır (Türk Çevre Mevzuatı, 1992).

Çalışmadan çıkan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Ülkemizde bulunan zeolitlerin endüstriyel atıksu arıtımında özellikle metal gideriminde bir potansiyel olabileceği anlaşılmaktadır.

Zeolitin aktivasyonu ile giderme verimi artışı %15'e ulaşmaktadır. NaCl ile aktivasyon kolay uygulanabilir ve ekonomik bir işlemdir.

Aktive edilmiş zeolit çalışmasında 30 dakika temas süresinde en yüksek giderme verimi sağlanmıştır. Bu çalışma sonuçlarına göre daha uzun temas süreleri gerekli görülmemektedir.

Optimum verimin belirlenmesi çalışmasında yüksek karıştırma hızlarında daha yüksek arıtma verimleri elde edilmiştir.

Klinoptilolit zeoliti ülkemizde özellikle Ege Bölgesinde (Gördes, Bigadiç) bulunmaktadır. Diğer iyon değiştiricilerle kıyaslandığında oldukça ekonomik bir malzeme olduğu görülmektedir.

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

Zeolit ülkemizde bol bulunmasına rağmen henüz pek fazla değerlendirilememektedir. Zeolitin zenginleştirilmesi ve aktive edilmesi durumunda atıksu arıtımında ekonomik olarak uygulama alanı bulabilecektir.

KAYNAKLAR

- Cnang J.S., Huang J.C., Chang C.C., Tom T.J. (1998): "Removal and Recovery of Lead Fixed-Bed Biosorption with Immobilized Bacterial Biomass", *Water Science & Technology*, Vol.38, No. 4-5, pp 171-178.
- D'arcy B.J., Todd R.B., WITHER A.W. (1998): "Industrial Effluent Control and Waste Minimization: Case Studies by UK Regulators", *Water Science & Technology*, Vol.39, No. 10-11, pp 281-287.
- Köktürk U., Gümüş A. (1995): "Bigadiç ve Gördes Zeolitlerinde Belirlenen Lifsi Yapılı Mineraller", *YerBilimleri*, Haziran, Sayı 26, syf. 33-45.
- Marani D., Macci G., Pagano M. (1995): "Lead Precipitation in The Presence of Sulphate and Carbonate" Testing of Thermodynamic Predictions, *Water Research*, Vol.29, No.4, pp 1085-1092.
- Lee C.L., Wang T.C., Lin C.K., MOK H.K. (1999): "Heavy Metals Removal by Promising Locally Available Aquatic Plant", *Najas Graminea Del.*, in Taiwan, *Water Science & Technology*, Vol.39, No. 10-11, pp 177-181.
- Ouki S.K., Kavannagh M. (1999): "Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites", *Water Science & Technology*, Vol.39, No. 10-11, pp 115-122.
- Papini M.P., Kahie Y.D., Troia B., Majone M. (1999): "Adsorption of Lead at Variable pH Onto a Natural Porous Medium: Modeling of Batch and Column Experiments", *Environmental Science and Technology*, Vol. 33, pp. 3357-4464
- Patterson J. (1985): "Industrial Waste Water Treatment Technology", Second Edition.
- Sand L.B., Mumpton F.A. (1976), "The Selectivity of Clinoptilolite for Certain Heavy Metals Natural Zeolites", *Occurrence, Properties, Use*. Semmens and Seyfearth.
- Smith H.E., Lu W., Vengris T., Binkiene R. (1996): "Sorption of Heavy Metals by Lithuanian Glauconite", *Water Research*, Vol. 30, No. 12, pp2883-2892.
- Türk Çevre Mevzuatı (1992): "Türkiye Çevre Sorunları Vakfı Yayını", Cilt II.
- Yetiş Ü., Özcengiz G., Dilek F.B., Ergen N., Erbay A., Dölek A. (1998): "Heavy Metal Biosorption by White-rot Fungi", *Water Science & Technology*, Vol.38, No. 4-5, pp 323-330.