İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRK KLİNOPTİLOLİTLERİNİN MİNERALOJİK ÖZELLİKLERİNİN İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE AMONYUM GİDERİM KAPASİTESİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Ahu YURTOĞLU

Anabilim Dalı: ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı: ÇEVRE BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRK KLİNOPTİLOLİTLERİNİN MİNERALOJİK ÖZELLİKLERİNİN İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE AMONYUM GİDERİM KAPASİTESİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Ahu YURTOĞLU
(501031700)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007

Tez Danışmanı	**Prof.Dr. Bilsen BELER BAYKAL**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ (İ.T.Ü.)**
	Prof.Dr. Mustafa TURAN (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Bana yeni bir pencere açarak meslek hayatıma yön vermemi sağlayan hocam Prof.Dr. Bilsen Beler Baykal'a,

Gördes ve Yalova klinoptilolit numunelerinin temini için Rota Madencilik'e,

Bigadiç klinoptilolit numunelerinin tedariği için Türk Zeolit firmasına,

Numune hazırlama çalışmaları için İ.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü cevher hazırlama pilot tesisi çalışanlarına,

Aşındırma ve yoğunluk testleri için İ.T.Ü. Jeoloji Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr. Mustafa Erdoğan'a,

Kimyasal analizler için Esan Eczacıbaşı End. Ham. San. ve Tic. A.Ş.'ye,

NaCl tedariği için Salina'ya,

Gösterdikleri ilgi ve verdikleri destek için İ.T.Ü. Çevre Mühendisliği laboratuarı çalışanlarına,

Aynı çalışma ortamını paylaştığım arkadaşlarıma,

Tezim boyunca yolumuzun kesiştiği, bana birşeyler katmış, iyi ki tanımışım dediğim herkese çok teşekkür ederim.

Düştüğümde beni ayağa kaldırıp yolumda yürümeye devam etmemi sağlayan

MAMİKO ve BAMBAM'a,

SEVGİ'ye

Mayıs, 2007 **Ahu YURTOĞLU**

İÇİNDEKİLER

		Sayfa No
KISALTMALAR		vi
TABLO LİSTESİ		vii
ŞEKİL LİSTESİ		ix
SEMBOL LİSTESİ		xv
ÖZET		xvii
SUMMARY		xix
1. GİRİŞ		**1**
2. ZEOLİTLER		**4**
2.1.	Tarihçesi	4
2.2.	Kristal Yapısı ve Sınıflandırılması	5
2.2.1.	Kristal yapıdaki kanallar (boşluklar)	9
2.2.2.	Kristal yapıdaki katyonlar	11
2.3.	Doğal Zeolitlerin Oluşumu	11
2.4.	Klinoptilolit	13
2.4.1.	Kristal yapısı	14
2.4.2.	Kristalografik ve optik özellikleri	15
2.4.3.	Termal özellikleri	16
2.4.4.	Uygulama alanları	17
2.5.	Dünyada Doğal Zeolit Yatakları	18
2.6.	Türkiye'de Doğal Zeolit Yatakları	20
3. İYON DEĞİŞİMİ VE İZOTERM MODELLERİ		**22**
4. AMONYUMUN KLİNOPTİLOLİT KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ		**27**
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR		**42**
5.1.	İyon Değiştirici	42
5.2.	Su Numuneleri	45
5.3.	Analiz Yöntemleri	45
5.3.1.	X-ışınları kırınımı (X-ray difraction-XRD)	46
5.3.2.	Kimyasal analizler	46
5.3.3.	Aşınma katsayısı	50
5.3.4.	Yoğunluklar	51
5.3.5.	Gözenek boyut dağılımı & Gözenek hacmi	54
5.3.6.	Spesifik yüzey alanı	55
5.3.7.	Amonyum ölçümleri	55

5.3.8. Toplam sertlik analizi 56
5.3.9. Kalsiyum analizi 57
5.3.10. Magnezyum analizi 57
5.3.11. Na-K analizi, pH, İletkenlik 57
5.4. Deneysel Plan ve Gerçekleştirilen Deneyler 57
5.4.1. Şartlandırma deneyleri 58
5.4.2. İyon değişimi oranı 58
5.4.3. Mineralojik analizler 59
5.4.4. Amonyum giderimi deneyleri 60

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 63
6.1. Şartlandırma Deneyleri 63
6.2. İyon Değişimi Oranı 65
6.3. Mineralojik Analizler 68
6.3.1. Kimyasal analizler 68
6.3.2. Teorik katyon değişim kapasitesi 69
6.3.3. Aşınma katsayısı 70
6.3.4. X-ışınları kırınımı (X-ray difraction-XRD) 71
6.3.5. Gözenek özellikleri 71
6.3.6. Yoğunluklar 75
6.4. Amonyum Giderimi Deneyleri 76
6.4.1. İzotermler 76
6.4.2. İzoterm Karşılaştırmaları 79
6.5. Mineralojik Özellikler ve İyon Değiştirme Kapasitesi Bağıntısı 102
6.5.1. X-ışınları kırınımı (X-ray difraction-XRD) 104
6.5.2. Kimyasal analizler 104
6.5.3. Aşınma katsayısı 105
6.5.4. Yoğunluklar (Özgül Kütle/ Hacim Kütlesi/ Yığın Yoğunluğu) 105
6.5.5. Gözenek boyut dağılımı 106
6.5.6. Gözenek hacmi 106
6.5.7. Spesifik yüzey alanı 107

7. SONUÇ VE ÖNERİLER 108

KAYNAKLAR 112

EKLER 120

ÖZGEÇMİŞ 149

KISALTMALAR

ISA : İyonik Güç Ayarlayıcı
PAN : 1-(2-Pyridylozo)-2-naphtol [$C_{15}H_{11}N_3O$]
AZ : Ateş Zaiyatı (Kızdırma Kaybı)

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 Breck (1974)'e göre zeolitlerin sınıflandırılması....8
Tablo 2.2 Zeolitlerin halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları (Breck, 1974) 10
Tablo 2.3 Dünyadaki zeolit oluşumları (Çetinel ve diğ., 1996)....19
Tablo 2.4 Dünyadaki doğal zeolit üreticisi ülkeler ve 1997 yılı tahmini üretim miktarları....20
Tablo 2.5 Türkiye'deki doğal zeolit yatakları (Çetinel ve diğ., 1996)....20
Tablo 4.1 Çeşitli klinoptilolit örneklerine ait kapasite değerleri....31
Tablo 5.1 Gerçekleştirilen Şartlandırma deneyleri 58
Tablo 5.2 Gerçekleştirilen iyon değişim oranı deneyleri 59
Tablo 5.3 Gerçekleştirilen mineralojik analizler....60
Tablo 5.4 Gerçekleştirilen amonyum giderim deneyleri....62
Tablo 6.1 Gördes, Bigadiç ve yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal ve sodyum formlarının kimyasal analizleri 68
Tablo 6.2 Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal ve sodyum formlarının alüminyum iyonu, alüminyum ve demir iyonları toplamı, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum iyonları toplamına dayalı olarak hesaplanan teorik katyon değiştirme kapasiteleri ..69
Tablo 6.3 Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal formlarının 100 tur ve 500 tur sonundaki aşınma katsayıları....70
Tablo 6.4 Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal ve sodyum formlarının gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yüzey alanı....71
Tablo 6.5 Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal formlarının özgül ağırlık, parça yoğunluğu ve yığın yoğunluğu değerleri 75
Tablo 6.6 Farklı yöre, iyonik form, boyut ve atıksular için elde edilen izotermlerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait katsayılar....78
Tablo 6.7 Farklı yöre, yüzey formu, boyut ve su numuneleri için elde edilen izotermlerin 12, 25, 50 ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz NH_4^+ konsantrasyonları ve aynı değerlerin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile hesaplanması....80
Tablo 6.8 Numunelerin 12 mg NH_4^+/l, 25 mg NH_4^+/l, 50 mg NH_4^+/l ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz NH_4^+ konsantrasyonlarının sodyum form değerlerinin orjinal form değerlerine oranı (G: Gördes, B:Bigadiç, Y:Yalova, S.Ç.: Saf Çözelti, K.S.:Kanalizasyon Suyu)....87
Tablo 6.9 Numunelerin 12 mg NH_4^+/l, 25 mg NH_4^+/l, 50 mg NH_4^+/l ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz NH_4^+ konsantrasyonlarının saf çözelti değerlerinin kanalizasyon değerlerine

oranı (G: Gördes, B:Bigadiç, Y:Yalova, S.Ç.: Saf Çözelti, K.S.:Kanalizasyon Suyu) 93
Tablo 6.10 Numunelerin 12 mg NH_4^+/l, 25 mg NH_4^+/l, 50 mg NH_4^+/l ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz NH_4^+ konsantrasyonlarının saf çözelti değerleri ile kanalizasyon değerleri farkının kanalizasyon değerlerine oranı (G: Gördes, B:Bigadiç, Y:Yalova, S.Ç.: Saf Çözelti, K.S.:Kanalizasyon Suyu).....94

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 **:** Zeolitlerde temel yapı (PBU) olan TO_4 (T:Si veya Al, O:Oksijen) tetrahedrallerinin farklı şekillerde gösterimi (Şekil merkezinde silisyum veya alüminyum atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır.).....5

Şekil 2.2 **:** Zeolit yapısını oluşturan a) ikincil yapı birimleri (SBU) ve b) bazı polihedraller (Meier,1968). [Şekillerin köşe noktaları Al, Si tetrahedralini, çizgiler oksijen bağlarını temsil eder, S: Single (tekli), D: Double (çiftli), R: Ring (halka), α: 26 yüzeyli, β: 14 yüzeyli, γ: 18 yüzeyli, ε: 11 yüzeyli].....6

Şekil 2.3 **:** Tetrahedrallerin farklı şekillerde birleşmeleri (U: Up (yukarı), D: Down (aşağı)).....7

Şekil 2.4 **:** Zeolitlerde 8,10 ve 12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları (Flanigen, 1991).....10

Şekil 2.5 **:** Zeolitlerin moleküler elek özelliği (8'li halkalı CaA Zeoliti, kanal açıklığı 5Å) a) Lineer zincir yapıdaki normal oktan molekülünün kanaldan geçişi ve b) Dallanmış zincir yapısındaki izo-oktan molekülünün kanaldan geçemeyerek dışarıda kalması.....10

Şekil 2.6 **:** Klinoptilolitin kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlanışı (Mortier ve Pearce, 1981).....14

Şekil 2.7 **:** Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görünümü (Ackley ve Yang, 1991).....15

Şekil 2.8 **:** Klinoptilolitin birim hücre koordinat sistemi ve dilinim düzlemi.....15

Şekil 2.9 **:** Klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı.....16

Şekil 2.10 **:** Isıl işlem sonucunda klinoptilolitin kristal yapısında meydana gelen değişim a) doğal halde ve b) 175°C'de ısıl işlem gördükten sonra.....17

Şekil 3.1 **:** Katyon değiştiricinin şematik görünümü a) B^+ katyonu ile değişim reaksiyonundan önceki başlangıç durumu b) Değişim reaksiyonundan sonraki denge durumu (Weber, 1972).....23

Şekil 3.2 **:** Lineer izoterm modeli.....23
Şekil 3.3 **:** Langmuir izoterm modeli 24
Şekil 3.4 **:** Freundlich izoterm modeli 25
Şekil 3.5 **:** BET izoterm modeli.....26
Şekil 4.1 **:** pH'a bağlı amonyak - amonyum ilişkisi (Englert ve Rubio, 2005) 29
Şekil 4.2 **:** pH'ın amonyum tutma kapasitesine etkisi (Koon ve Kaufman, 1975) 29
Şekil 4.3 **:** 1-2 mm boyut aralığı için suyun sertliğinin Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesine etkisi (Çınar, 2003a) 30
Şekil 4.4 **:** Beli Plast klinoptilolitinin amonyum izotem eğrisi (Beler Baykal, 1998) 32
Şekil 4.5 **:** Şartlandırmanın amonyum değişim kapasitesine etkisi (Hlavay ve diğ., 1982).....33
Şekil 4.6 **:** Şartlandırmanın klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesine etkisi 33
Şekil 4.7 **:** Farklı klinoptilolit örneklerinin pH 6 ve 25°C'de amonyum izotermleri 37
Şekil 4.8 **:** Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait 38
Şekil 4.9 **:** Orta sert su için izoterm modelleri sınaması 39
Şekil 4.10 **:** 0-50 mg NH_4^+/L konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm eğrisi.....40
Şekil 4.11 **:** 0-50 mg NH_4^+/l konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde1-2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm modelleri 40
Şekil 4.12 **:** 0-300 mg NH_4^+/l konsantrasyon aralığında 2-4 mm tane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm eğrileri.....41
Şekil 4.13 **:** 0- 300 mg NH_4^+/l konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm modelleri.....41
Şekil 5.1 **:** Türkiye Haritası.....42
Şekil 5.2 **:** Gördes Yöresi Yer Bulduru Haritası 43
Şekil 5.3 **:** Bigadiç Yöresi Yer Bulduru Haritası 43
Şekil 5.4 **:** Yalova Yöresi Yer Bulduru Haritası 44
Şekil 5.5 **:** X-ışınlarının bir katıda iki atom düzleminden yansıması.....46
Şekil 6.1 **:** 1-2 mm boyut aralığındaki Gördes numunesinin sodyum şartlandırma grafiği.....64
Şekil 6.2 **:** 1-2 mm boyut aralığındaki Bigadiç numunesinin sodyum şartlandırma grafiği.....64

Şekil 6.3 **:** 1-2 mm boyut aralığındaki Yalova numunesinin sodyum şartlandırma grafiği.....64
Şekil 6.4 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin iyon değişimi oranı 66
Şekil 6.5 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptilolitlerinin iyon değişimi oranı 66
Şekil 6.6 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin iyon değişimi oranı 66
Şekil 6.7 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 67
Şekil 6.8 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin iyon değişimi oranı 67
Şekil 6.9 **:** Gördes klinoptilolitinin orjinal formunun XRD analizi 72
Şekil 6.10 **:** Gördes klinoptilolitinin sodyum formunun XRD analizi.....72
Şekil 6.11 **:** Bigadiç klinoptilolitinin orjinal formunun XRD analizi 73
Şekil 6.12 **:** Bigadiç klinoptilolitinin sodyum formunun XRD analizi.....73
Şekil 6.13 **:** Yalova klinoptilolitinin orjinal formunun XRD analizi 74
Şekil 6.14 **:** Yalova klinoptilolitinin sodyum formunun XRD analizi.....74
Şekil 6.15 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....77
Şekil 6.16 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....81
Şekil 6.17 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....82
Şekil 6.18 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....82
Şekil 6.19 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite arşılaştırmaları.....82

Şekil 6.20 **:** Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....83
Şekil 6.21 **:** Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....84
Şekil 6.22 **:** Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....84
Şekil 6.23 **:** Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....84
Şekil 6.24 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 85
Şekil 6.25 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 85
Şekil 6.26 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 86
Şekil 6.27 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 86
Şekil 6.28 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 86
Şekil 6.29 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....89
Şekil 6.30 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....89

Şekil 6.31 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....89
Şekil 6.32 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 90
Şekil 6.33 **:** Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....91
Şekil 6.34 **:** Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....91
Şekil 6.35 **:** Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....92
Şekil 6.36 **:** Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....92
Şekil 6.37 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....95
Şekil 6.38 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....95
Şekil 6.39 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....96
Şekil 6.40 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....97
Şekil 6.41 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....97

Şekil 6.42 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....97

Şekil 6.43 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....98

Şekil 6.44 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....99

Şekil 6.45 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları.....99

Şekil 6.46 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 101

Şekil 6.47 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 101

Şekil 6.48 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 101

Şekil 6.49 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 102

Şekil 6.50 **:** Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları 102

Şekil 6.51 **:** Gördes, Bigadiç ve Yalova numunelerinin amonyum giderim kapasitesi sıralaması ile mineralojik özelliklerinin değerleri.....103

Şekil A. 1 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....122

Şekil A. 2 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....123
Şekil A. 3 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....124
Şekil A. 4 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....125
Şekil A. 5 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....126
Şekil A. 6 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....127
Şekil A. 7 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....128
Şekil A. 8 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....129
Şekil A. 9 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....130
Şekil A. 10 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....131
Şekil A. 11 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....132
Şekil A. 12 **:** Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....133

Şekil A. 13 : Amonyum klorür çözeltisi numunesinde0,5-1 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....134
Şekil A. 14 : Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....135
Şekil A. 15 : Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....136
Şekil A. 16 : Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....137
Şekil A. 17 : Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....138
Şekil A. 18 : Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....139
Şekil A. 19 : Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....140
Şekil A. 20 : Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....141
Şekil A. 21 : Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....142
Şekil A. 22 : Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....143
Şekil A. 23 : Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....144

Şekil A. 24 : Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....145
Şekil A. 25 : Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....146
Şekil A. 26 : Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....147
Şekil A. 27 : Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....148
Şekil A. 28 : Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları.....149

SEMBOL LİSTESİ

R^- : İyon değiştiricideki bağlı sabit yük
A^{n+}, B^+ : A ve B katyonları
q_e : Birim ağırlıktaki iyon değiştirici başına adsorblanan iyon miktarı
C_e : Sıvı faz denge konsantrasyonu
K_f : Freundlich izoterm model sabiti
n : Freundlich izoterm model sabiti
Q^o : Langmuir izoterminde yüzeydeki tek tabaka tamamlandığında birim ağırlıktaki iyon değiştiricinin adsorpladığı iyon miktarı
b : Langmuir izoterm model sabiti
C_s : Sıvı faz doygunluk konsantrasyonu
C_0 : Sıvı faz başlangıç konsantrasyonu
Q° : Yüzeydeki tek tabakanın tamamlandığında birim ağırlıktaki iyon değiştiricinin adsorpladığı madde miktarı, kütle adsorplanan madde / kütle iyon değiştirici
Θ : X-ışınlarının kırınımı ile oluşan açı
d : X-ışınlarının kırınımı ile oluşan mesafesi
T_1 : İlk tartım
T_2 : İkinci tartım
K_{100} :100 devir sonundaki aşınma kaybı
K_{500} :500 devir sonundaki aşınma kaybı
G_0 :Deney numunesinin deneyden önceki kütlesi
G_{100} :Deney numunesinin 100 devir sonunda göz açıklığı 0,074 mm olan elek üzerinde kalan kısmının kütlesi
G_{500} :Deney numunesinin 500 devir sonunda göz açıklığı 0,074 mm olan elek üzerinde kalan kısmının kütlesi
d_o : taşın özgül kütlesi
G_{pn} : (piknometre+deney numunesi) kütlesi
G_p : piknometre kütlesi
G_{pns} : piknometre+deney numunesi+su) kütlesi
G_{ps} : su ile dolu piknometre kütlesi
D_h : Taşın hacim kütlesi
G_k : Değişmez kütleye kadar kurutulmuş deney numunesinin kütlesi
G_{dh} : Doygun haldeki deney numunesinin havadaki kütlesi
G_{ds} : Doygun haldeki deney numunesinin su içindeki kütlesi
r_b : Gevşek yığın yoğunluğu
m_2 : Ölçü kabı ve deney numunesinin kütlesi
m_1 : Boş ölçü kabı kütlesi
V : Ölçü kabının hacmi
Na_e : Denge halinde sudaki Na konsantrasyonu
Na_0 : Başlangıç suyundaki Na konsantrasyonu
K_e : Denge halinde sudaki K konsantrasyonu
K_0 : Başlangıç suyundaki K konsantrasyonu
Ca_e : Denge halinde sudaki Ca konsantrasyonu

Ca_0 : Başlangıç suyundaki Ca konsantrasyonu
Mg_e : Denge halinde sudaki Mg konsantrasyonu
Mg_0 : Başlangıç suyundaki Mg konsantrasyonu

TÜRK KLİNOPTİLOLİTLERİNİN MİNERALOJİK ÖZELLİKLERİNİN İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE AMONYUM GİDERİM KAPASİTESİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

ÖZET

Canlılar için önemli bir besi maddesi olan azot, su ortamında fazla miktarda bulunması halinde ötrofikasyona yol açmakta, oksitlenmemiş azot bileşikleri ise nitrifikasyona uğrarken çözünmüş oksijenin azalmasına neden olmaktadır. Bunların yanı sıra amonyak, sudaki canlılar için toksik etkiye sahiptir. Dolayısıyla azot, su ortamında kontrol edilmesi gereken kirletici parametrelerden biridir.

Atıksu artımında azot giderimi için en yaygın olarak kullanılan yöntem nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesidir. Bu yöntem sabit yükler altında başarılı sonuçlar vermekle birlikte değişken ve pik yükler karşısında istenen deşarj standartlarını sağlayamayabilmektedir. Bunun dışında azot gideriminde havayla sıyırma, kırılma noktası klorlaması, iyon değişimi gibi fizikokimyasal yöntemler de kullanılabilmektedir.

İyon değişimi yöntemiyle amonyum gideriminde kullanılabilecek iyon değiştiricilerden biri, doğal zeolit minerallerinden olan klinoptilolittir. Bu yöntemde klinoptilolit ile evsel atıksu mertebesinde amonyum içeren atıksularda başarılı sonuçlar alındığı dünyadaki çeşitli klinoptilolitlerle yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

Türk klinoptilolitlerinin amonyum giderim kapasitelerinin ortaya konması amacıyla Gördes, Bigadiç, Yalova rezervlerinden alınan klinoptilolit numuneleri öncelikle iyon değişimine etki ettiği teorik olarak bilinen mineralojik parametrelerde incelenmiştir. Daha sonra farklı boyut aralıklarında hazırlanarak hem distile suda NH_4Cl çözerek hazırlanan amonyum klorür çözeltisi hem de kanalizasyondan temin edilen gerçek evsel atıksu ile kesikli deneyler yürütülerek amonyum tutma kapasiteleri belirlenmiş ve izoterm modellerinin sınamaları yapılmıştır. Deneyler, seçilen bazı numunelerin sodyum şartlandırmasına tabi tutulmuş formlarıyla tekrarlanmıştır. Ayrıca elde edilen mineralojik parametrelerdeki değerler ile

amonyum tutma kapsiteleri arasında bağıntı kurulmaya çalışılmıştır. Bunun yanı sıra klinoptilolitlerin şartlandırma süreçleri incelemiş ve amonyum giderimindeki iyon değişim mekanizması oranı belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde sodyum şartlandırması için kritik süreler Gördes ve Bigadiç numuneleri için 6 saat, Yalova numunesi içinse 11 saat olarak belirlenmiştir.

İyon değişimi mekanizmasından kaynaklanan amonyum giderim oranının amonyum klorür çözeltileri ile yürütülen deneylerde minimum %70, ortalama %86 olduğu ortaya konmuştur.

Gördes yöresine ait klinoptilolitlerin her koşulda diğerlerinde daha iyi amonyum giderim kapasitesine sahip olduğu, Bigadiç numunesinin ise bazı koşullarda Yalova numunesiyle benzer performans gösterdiği bazılarında ise daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.

Teorik olarak boyut küçüldükçe amonyum giderim performansının artması beklenirken bu durum yalnızca Gördes numunesi ile kanalizasyon suyunda yapılan deneylerde gözlenmiştir.

Orjinal formdaki Bigadiç ve Yalova numuneleri ile 0,5-1 mm boyut aralığındaki Gördes numunesinde amonyum giderim kapasitesi amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu için benzer olup geri kalan numunelerde kanalizasyon suyunda amonyum klorür çözeltisine nazaran %50'ye varan oranlarda performans kaybı olmuştur.

Numunelerin sodyum formlarının amonyum tutma kapasiteleri özellikle düşük sıvı faz konsantrasyonlarında orjinal formdaki numunelere nazaran çok daha yüksek olmuştur.

İzoterm model sınamalarında hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle numunelerin çoğu için yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir.

Amonyum giderim kapasiteleri ile bire bir uyum gösteren mineralojik parametreler gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı olarak tespit edilmiştir.

EFFECTS OF MINERALOGICAL SPECIFICATIONS OF TURKISH CLINOPTILOLITES ON AMMONIUM REMOVAL CAPACITY VIA ION EXCHANGE

SUMMARY

Nitrogen, which is an important nutrient for living things, leads to eutrorophication when it is present in excess in water bodies. Oxidation of nitrogen compounds deplete the dissolved oxygen during nitrification. Also ammonia has toxic effects on some fishes in the water. So, nitrogen is a pollutant which must be controlled in water media.

The most widely used method for nitrogen removal is nitrification/denitrification process. Altough this process gives succesful results under constant loads, it may not be sufficient to attain target effluent levels for variable and peak loads. Physicochemical methods also may be used for nitrogen control like air stripping, break-point chlorination and ion exchange.

One of the ion exchangers used for ammonium removal by ion exchange is clinoptilolite, a kind of natural zeolite. The success of ammonium removal through ion exchange with clinoptilolite had been demonstrated for the concentration level of domestic wastewater.

First of all, in order to determine the ammonium removal capacities of Turkish clinoptilolites, samples taken from Gordes, Bigadic and Yalova are examinated in mineralogical parameters known as being efffective on the ion exchange processes theorically. With different size ranges batch experiments were carried on with NH_4Cl solution and domestic wastewater to determine the ammonium removal capacities and isoterm modelling tests were made. Experiments were repeated with the sodium forms of some samples in addition to the original forms. Also the relation between the mineralogical parameters and amonium removal capacities were investigated.

Another issue of focus was the determination of the relevant conditions for conditioning. The evaluation of the results reveals that the critical duration for sodium conditioning is 6 hours for Gordes and Bigadic clinoptilolites and 11 hours for Yalova clinoptilolite.

The percentage of ammonium removal based on ion exchange is determined as a minumum 70%, as average %86 for pure solutions.

The ammonium removal capacity of Gordes clinoptilolite is better than the others for every condition. The performance of Bigadic and Yalova clinoptilolites are similar in the original forms, but in sodium forms Bigadic is better.

The ammonium removal capacities of sodium forms of the samples are higher than the original forms, especially for 0-50 mg NH_4^+/l liquid phase concentrations.

Theorically smaller sizes gives better amonium removal performance, but this situation is observed only for the experiments done with Gordes sample and sewage wastewater.

The ammonium removal capacities of original forms of Bigadic and Yalova samples and also for Gordes sample of 0,5-1 mm size interval for NH_4Cl solution and sewage wastewater are similar. For the rest of samples, performance lost for sewage wastewater have been reached to 50% compared to pure solution.

For izoterm modelling tests both Langmuir and Freundlich isoterm models gave high correlation coefficients for most of the samples.

The mineralogical parameters which have strong relation with ammonium removal capacity were observed to be pore volume and specific surface area.

1. GİRİŞ

Canlılar için önemli bir besi maddesi olan azot, ortamda fazla miktarda bulunduğu taktirde olumsuz etkiler göstermektedir ve bu nedenle konrol altında tutulması çevre mühendisliğinin öncelikli konuları arasında yer almaktadır. Söz konusu olumsuz etkilerin başında su kalitesinin bozulmasına sebep olan ötrofikasyon gelmektedir. Ortamda azotla birlikte yeterli miktarda fosfor bulunması halinde ötrofikasyon gerçekleşmektedir.

Bunun yanı sıra su ortamında bulunan azot formlarından biri olan amonyak/amonyum, nitrifikasyona uğrayarak nitrit ve nitrata dönüşürken ortamdaki çözünmüş oksijeni kullandığından alıcı ortamda oksijen miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca amonyak sudaki canlılar için toksik etkiye sahiptir.

Su temininde ise klorlama prosesinde klor ihtiyacını artırdığı ve kloramin gibi kansorejen etkisi olan maddelerin oluşmasına sebep olduğu için insan sağlığına da zararlı etkisi söz konusudur. Tüm bu nedenlerden dolayı amonyak/amonyum çevre mühendisliğinde kontrol altında tutulması gereken kirletici bir parametredir.

Atıksu arıtımında azot giderimi için kullanılan en yaygın yöntem nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesi olup bu yöntemde amonyak/amonyumun nitrifikasyonla iki kademede nitrata ve denitrifikasyonla azot gazına dönüştürülerek su ortamından uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu biyolojik yöntem sabit yükler için başarılı sonuçlar verirken değişken ve pik yükler karşında yetersiz kalabilmekte ve istenen deşarj standartlarını sağlayamayabilmektedir. Dolayısıyla bu prosesin uygulandığı tesislerde standartlarla uyum için ek proseslere ihtiyaç duyulabilmektedir.

Amonyağın gideriminde havayla sıyırma ve kırılma noktası klorlaması yöntemlerinin yanı sıra fizikokimyasal bir proses olan iyon değişimi de başarıyla kullanılabilmektedir. Bu yöntemde amonyum iyonuna karşı yüksek seçicilik gösteren ve doğal bir zeolit olan klinoptilolitin hem tek başına, hem de biyolojik arıtmadan sonra iyileştirme birimi olarak kullanılması durumunda başarılı sonuçlar alındığı yapılan çalışmalarda görülmekte ve uygulamada da kullanılması önerilmektedir.

(Mercer ve diğ., 1970; Liberti ve diğ., 1981; Beler Baykal ve diğ., 1996a; Nguyen ve Tanner, 1998; McVeigh ve Weatherley, 1999)

Doğal bir zeolit minerali olan klinoptilolit amonyum gideriminde 1960'lı yılların sonundan itibaren kullanılmaya başlanmıştır (Ames, 1967). Bu konuda yapılan çalışmalar genellikle evsel atıksu mertebesinde amonyum içeren sularda gerçekleştirilmiş olup içme suyu, yüzey ve yeraltı suları gibi nispeten az kirlenmiş sular ile yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksularda çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Söz konusu çalışmalarda Macaristan, A.B.D., Avustralya, Güney Afrika, Bulgaristan, Kore, Romanya, Yeni Zelanda ve Türkiye gibi değişik ülkelerin klinoptilolitlerinin amonyum giderim kapasiteleri değerlendirilmiştir.

Endüstriyel hammaddeler açısından zengin bir ülke olan Türkiye'de klinoptilolit rezervlerinin de yaygın olarak bulunduğu bilinmekle birlikte bu rezervlerin içerikleri ve büyüklükleri konusunda detaylı bir bilgi bulunmamaktadır. Bilinen en eski rezerv Balıkesir Bigadiç bölgesinde bulunmakta ve bor işletmesi sırasında yan taş olarak çıkarılarak küçük işletmeler tarafından ticari olarak değerlendirilmektedir. Yakın zamanda değerlendirilmeye başlanan Gördes klinoptilolit rezervi ise kalite açısından dünyadanın önde gelen rezervlerinden olup daha düzenli bir madencilik faaliyeti ile işletilmektedir. Yalova klinoptilolitleri ise henüz keşfedilmiş olup ticari değerlendirme için bazı şirketler tarafından ön çalışmaların yapıldığı bilinmektedir. Bunların dışındaki klinoptilolit rezervlerine ait detaylı bir çalışma piyasadan gelen talepler üzerine M.T.A. tarafından başlatılmış olup halen sürmektedir. Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında ülkemizin sahip olduğu bu kaynakların hem rezerv hem de kullanım açısından incelemesi yeterince yapılmadığından ulusal ve uluslararası platformlarda hakettiği yerde olmadığı görülmektedir.

Bu çalışmada evsel atıksu mertebesinde amonyum içeren atıksulardan öncelikle mineralojik özellikleri belirlenmiş Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin amonyum giderim kapasitelerinin belirlenmesi ve bu kapasitelerin mineralojik özellikleri ile bağıntılarının irdelenmesi amaçlanmıştır.

Yapılan literatür araştırmaları ve piyasa araştırması neticesinde ülkemizin klinoptilolit rezervlerinin küçük bir kısmının bilindiği, daha az bir kısmının mineralojik özelliklerinin ve kullanım alanlarındaki başarılarının tanındığı anlaşılmıştır. Bu çalışmanın çıkış noktasını Türk klinoptilolitlerinin hakettiği yeri bulması için temel bir çalışma gerçekleştirmek oluşturmakta ve bunun başka

çalışmalara yol açacağı umulmaktadır. Bu bağlamda öncelikle klinoptilolit numunelerinin amonyum giderim kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca iyon değişimi mekanizmasında etkili olduğu bilinen mineralojik parametrelerin elde edilen sonuçlarla birlikte değerlendirilmesi sonucu, bunlar arasında bir bağıntı kurmaya çalışmak bu çalışmanın bir diğer hedefi olmuştur. Çalışmalar kapsamında klinoptilolitlerin şartlandırılması için gereken süre ve amonyum gideriminin ne kadarının iyon değişim mekanizmasından kaynaklandığı da incelenmiştir.

Bu kapsamda Gördes, Bigadiç ve Yalova rezervlerinden alınan klinoptilolit numuneleri mineralojik açıdan incelenmiş, daha sonra 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm boyut aralıklarında hazırlanarak evsel atıksu mertebesini içeren 0-100 mg NH_4^+/l amonyum konsantrasyon aralığında distile suda NH_4^+Cl çözünerek hazırlanan yarışan iyonların bulunmadığı amonyum klorür çözeltileri ve İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi kanalizasyonundan temin edilen gerçek evsel atıksu numuneleri ile kesikli deneyler gerçekleştirilerek amonyum giderim kapasiteleri belirlenmiş ve izoterm model sınamaları yapılmıştır. Seçilen bazı numuneler sodyum şartlandırmasına tabi tutularak kesikli deneyler ve izoterm çalışmaları tekrarlanmıştır.

2. ZEOLİTLER

Bu bölümde zeolitlerin tarihçesi ve kristal yapısına ilişkin genel bilgiler verilmiş, klinoptilolit minerali daha ayrıntılı incelenmiş olup dünyada ve Türkiye'deki zeolit oluşumlarından bahsedilmiştir.

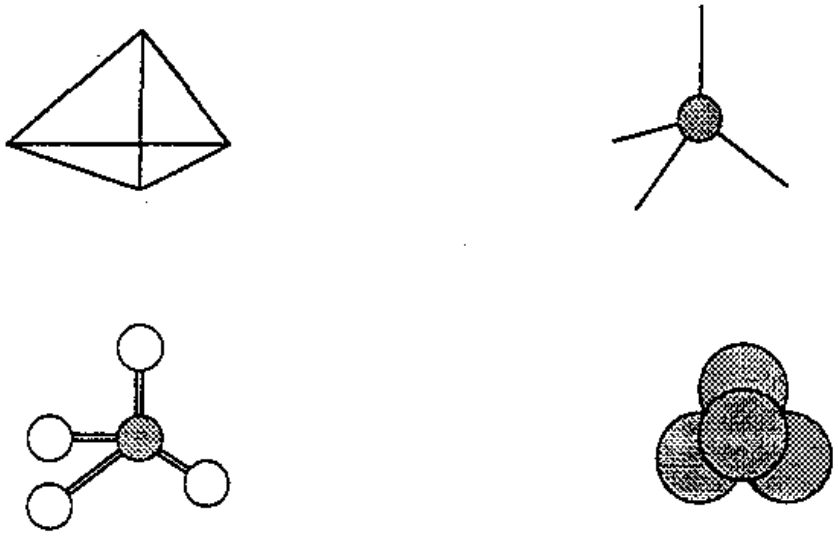
2.1. Tarihçesi

"Zeolit" terimi ilk olarak 1756 yılında İsveçli mineralog Crönstedt tarafından ifade edilmiştir. Zeolit Yunanca'da kaynayan taş anlamındadır (zeo: kaynama, lithos: taş). Crönstedt doğada bulmuş olduğu ilk zeolit minerali olan stilbiti ısıttığında mineralden kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit ifadesini kullanmıştır (Gottardi ve Galli, 1985). 1840 yılında Damour zeolitin, kristal yapıda bir değişiklik olmadan tersinir olarak dehidrate olduğunu bulmuştur. Eichorn 1858 yılında zeolitlerin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. 1896 yılında Friedel dehidrate zeolitlerin alkolleri, Grandjen 1909 yılında dehidrate şabazitin NH_3, hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını göstermişlerdir. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, dehidrate şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal yapının dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında X-ışınlarının, minerallerin tespitinde kullanılmaya başlamasından sonra, 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitin (analsim) kristal yapısı belirlenmiştir. 1932 yılında ilk kez Mc Bain tarafından, zeolitler için "moleküler elek" terimi kullanılmıştır. Böylece 1930'lu yılların ortalarında literatür, zeolitlerin iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve yapısal özelliklerini tanımıştır. O yıllarda söz konusu özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin sadece volkanik kayaç çatlak ve oyuklarında varolduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş; bu nedenle sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. Daha sonra ilk sentez ve adsorpsiyon çalışmaları Barrer'in öncülüğünde 1940'lı yıllarda başlamıştır. 1949-1954 yılları arasında Union-Carbide (USA) firmasında R.M. Milton ve D.W. Breck ticari öneme sahip zeolit-A, zeolit-Y

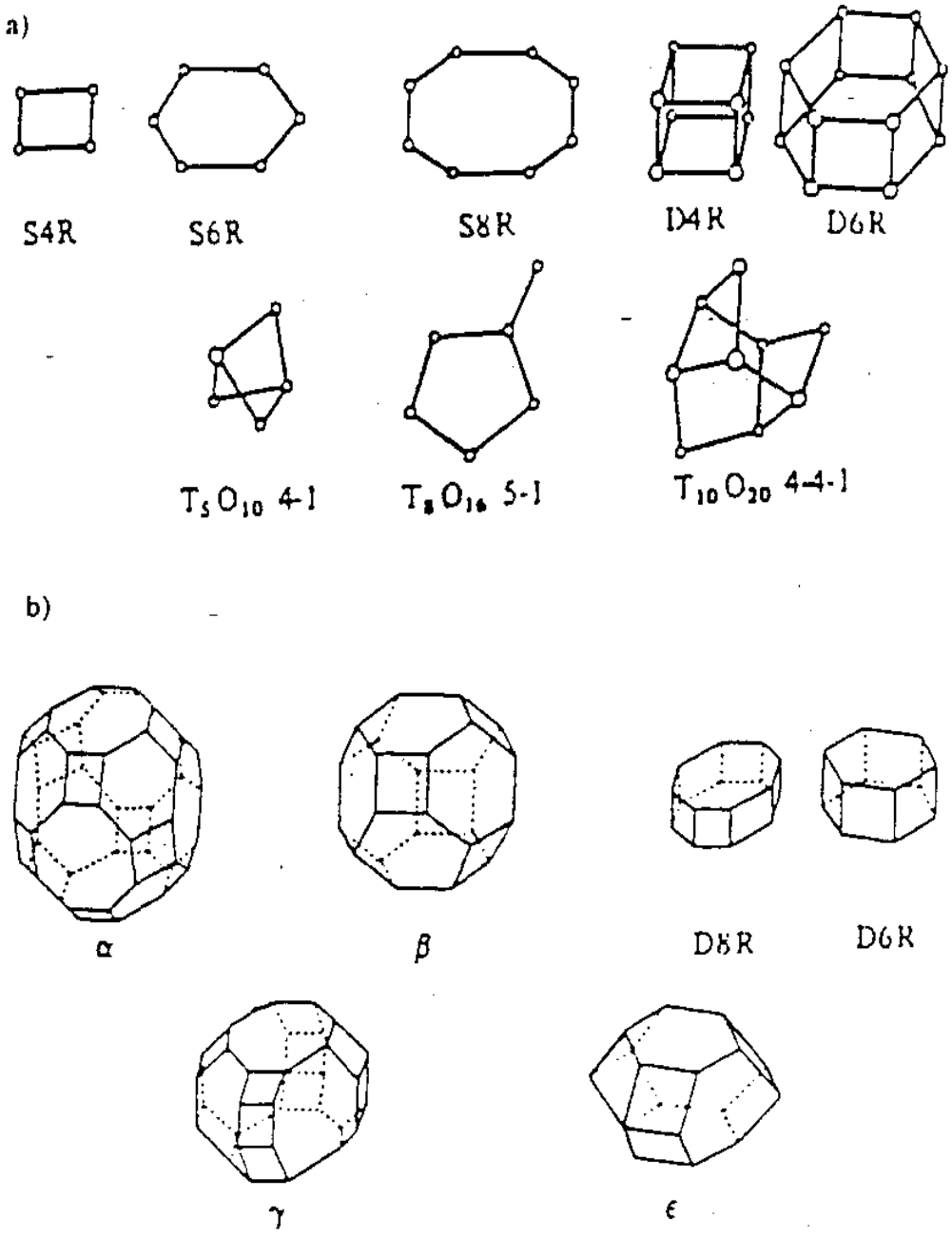
ve zeolit-X olarak bilinen sentetik zeolitleri keşfetmişlerdir. Firma keşfedilen bu zeolitleri gaz ayrımları ve saflaştırılmasında kullanılabilecek yeni bir endüstriyel malzeme olarak düşünmüş ve ilk kez soğutucu gaz ve doğal gazların kurutulmasında kullanmışlardır.

2.2. Kristal Yapısı ve Sınıflandırılması

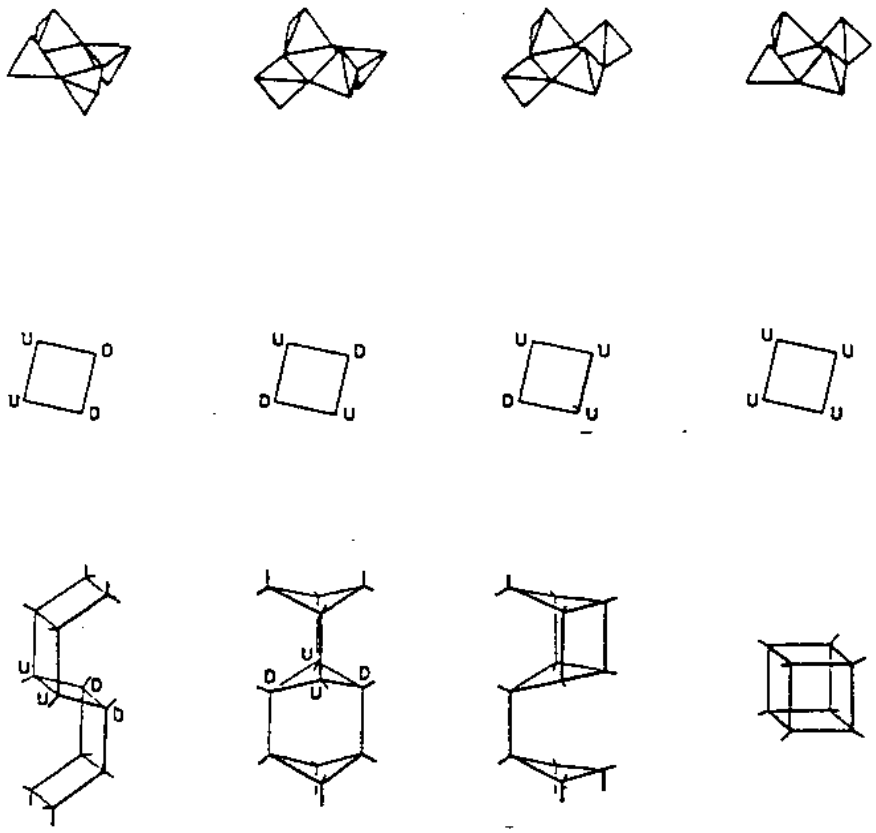
Zeolitler üç boyutlu kristal yapıya sahip olan tekto silikatlar grubuna dahil ve yapısında alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Mg, Ca vb.) elementler bulunan kristal yapıda sulu alümina silikatlardır. Kristal yapının birincil yapı birimi (PBU: Primary Building Unit) TO_4 (T: Silisyum veya Alüminyum, O: Oksijen) tetrahedralidir (Şekil 2.1). Bu AlO_4 ve SiO_4 tetrahedralleri her bir oksijenlerini karşılıklı paylaşarak Meier (1968) tarafından ortaya konulan ve farklı sayıda TO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini (SBU: Secondary Building Unit) ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral vb. gibi polihedralleri oluştururlar (Şekil 2.2). Bu polihedraller ve ikinci yapı birimleri üç boyutta ve farklı şekillerde birleşip (Şekil 2.3) farklı çap ve boyutlarda kanallar veya oyuklar meydana getirerek zeolit kristallerinin nihai yapısını oluştururlar (Breck, 1974). Bünyedeki değişebilir katyonlar ve su molekülleri bu kanal ve oyuklarda bulunurlar.



Şekil 2.1: Zeolitlerde temel yapı (PBU) olan TO_4 (T:Si veya Al, O:Oksijen) tetrahedrallerinin farklı şekillerde gösterimi (Şekil merkezinde silisyum veya alüminyum atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır.)



Şekil 2.2: Zeolit yapısını oluşturan a) ikincil yapı birimleri (SBU) ve b) bazı polihedraller (Meier,1968). [Şekillerin köşe noktaları Al, Si tetrahedralini, çizgiler oksijen bağlarını temsil eder, S: Single (tekli), D: Double (çiftli), R: Ring (halka), α : 26 yüzeyli, β : 14 yüzeyli, γ : 18 yüzeyli, ε : 11 yüzeyli]



Şekil 2.3: Tetrahedrallerin farklı şekillerde birleşmeleri (U: Up (yukarı), D: Down (aşağı))

Zeolitin kristal yapısındaki en küçük birim hücrenin kimyasal formülü Breck (1974) tarafından $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$ olarak ifade edilmiştir. Burada "M" n değerlikli katyonu, "w" birim hücredeki su moleküllerinin sayısını belirtir ve y/x oranı kristal yapıya bağlı olarak 1-5 arasında değişir. Birim hücredeki toplam tetrahedral sayısı "x+y" kadardır. Kristal yapıda bulunan her bir AlO_4 tetrahedrali yapıya net bir negatif yük kazandırır ve bu yük yapıya giren katyon ile dengelenir.

Breck (1974)'e göre zeolitler ikincil yapı birimleri esas alınanrak yedi ana gruba ayrılır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1: Breck (1974)'e göre zeolitlerin sınıflandırılması

1	Analsim	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}].16H_2O$	Tek Dörtlü Halkalı (S4R)
	Harmotom	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}].12H_2O$	
	Filipsit	$(K, Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}].20H_2O$	
	Gismondin	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_8].16H_2O$	
	Zeolit-P*	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}].15H_2O$	
	Paulingit	$(K_2, Na, Ca, Ba)_{76}[(AlO_2)_{152}(SiO_2)_{520}].700H_2O$	
	Lömontit	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{12}].16H_2O$	
	Yugavaralit	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_9].8H_2O$	
2	Erionit	$(Ca, Mg, K_2\ Na_2)_{4.5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}].27H_2O$	Tek Altılı Halkalı (S6R)
	Ofretit	$(K_2, Ca)_{2.7}[(AlO_2)_{5.4}(SiO_2)_{12.6}].15H_2O$	
	Zeolit-T*	$(Na_{1.2}, K_{2.8})[(AlO_2)_4(SiO_2)_{14}].14H_2O$	
	Levinit	$Ca_3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{12}].18H_2O$	
	Omega*	$Na_{6.8}TMA_{1.6}[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}].21H_2O$	
	Sodalit	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_6].7{,}5H_2O$	
	Losod	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}].19H_2O$	
3	Zeolit-A*	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}].27H_2O$	Çift Dörtlü Halkalı (D4R)
	Zeolit-N-A*	$Na_4TMA_3[(AlO_2)_7(SiO_2)_{17}].21H_2O$	
	Zeolit-ZK-4*	$Na_8TMA\ [(AlO_2)_9(SiO_2)_{15}].28H_2O$	
4	Fajusit	$(Na_2, K_2, Ca, Mg)_{29.5}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}].235H_2O$	Çift Altılı Halkalı (D6R)
	Zeolit-X	$Na_{86}\ [(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}].264H_2O$	
	Zeolit-Y	$Na_{56}\ [(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}].250H_2O$	
	Şabazit	$Ca_2\ [(AlO_2)_4(SiO_2)_8].13H_2O$	
	Gmelinit	$Na_8\ [(AlO_2)_8(SiO_2)_{16}].24H_2O$	
	Zeolit-ZK-5*	$(R, Na_2)_{15}\ [(AlO_2)_{30}(SiO_2)_{66}].98H_2O$	
	Zeolit-L	$K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}].22H_2O$	
5	Natrolit	$Na_{16}\ [(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}].16H_2O$	Kompleks 4-1 (T_5O_{10})
	Skolesit	$Ca_8[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}].24H_2O$	
	Mezolit	$Na_{16}Ca_{16}\ [(AlO_2)_{48}(SiO_2)_{72}].64H_2O$	
	Tomsonit	$Na_4Ca_8[(AlO_2)_{20}(SiO_2)_{20}].24H_2O$	
	Gonnardit	$Na_4\ Ca_2\ [(AlO_2)_8(SiO_2)_{12}].14H_2O$	
	Edingtonit	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)6].8H_2O$	
6	Mordenit	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}].24H_2O$	Kompleks 5-1 (T_8O_{16})
	Dakiardit	$Na_5[(AlO_2)_5(SiO_2)_{19}].12H_2O$	
	Ferrierit	$Na_{1.5}Mg_2\ [(AlO_2)_{5.5}(SiO_2)_{30.5}].18H_2O$	
	Epistilbit	$Ca_8[(AlO_2)_6(SiO_2)_{18}].18H_2O$	
	Bikitait	$Li_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_4].2H_2O$	
7	Höylandit	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}].24H_2O$	Kompleks 4-1 ($T_{10}O_{20}$)
	Klinoptilolit	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$	
	Stilbit	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}].28H_2O$	
	Brewsterit	$(Sr, Ba, Ca)_2\ [(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}].10H_2O$	

TMA:Tetrametilamonyum, R: [1,4-dimetil 1,4-diazoniabisiklo(2,2,2)oktan]$^{2+}$, *: Sentetik Zeolit

2.2.1. Kristal yapıdaki kanallar (boşluklar)

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri kristal yapısında bulunan ve homojen bir yapı sergileyen kanallarıdır. Kristal yapıdaki bu kanallar esasen farklı sayılarda SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrallerinin halka şeklinde biraraya gelmesiyle oluşmuştur. Kanal açıklarının boyutları halkadaki tetrahedral sayısı ile belirlenir (Tablo 2.2). Tablodan da görüldüğü üzere 4, 5 ve 6'lı halkaların boyutları çok küçük olup ancak H_2O gibi küçük çaplı moleküller geçebilir. Ticari olarak önemli olanlar 8, 10 ve 12'li halkalardır (Şekil 2.4). Zeolitin moleküler elek özelliği bu halkalar sayesinde gerçekleşmektedir (Şekil 2.5).

Zeolitlerde üç tip kanal sistemi vardır (Breck, 1974; Barrer, 1978):

1) Bir Yönlü Kanal Sistemi (1-D, D: Dimension):

Bu yapıdaki kanallar birbiriyle kesişmez ve kristal yapıya belirlenen bir noktadan sadece bir istikamette hareket eder.

2) İki Boyutlu Kanal Sistemi (2-D):

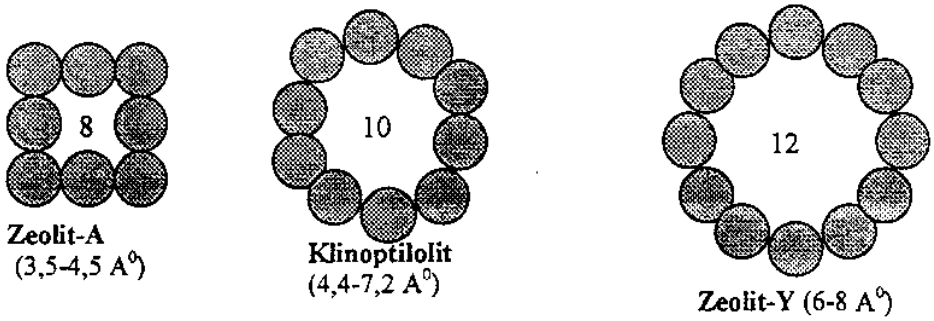
Bu Kanal sisteminde kristal yapıya belli bir noktadan giren bir molekül sadece belirli bir düzlem içerisinde hareket edebilir ve birbiriyle bir düzlem içerisinde kesişen kanallar söz konusudur.

3) Üç Boyutlu Kanal Sistemi (3-D):

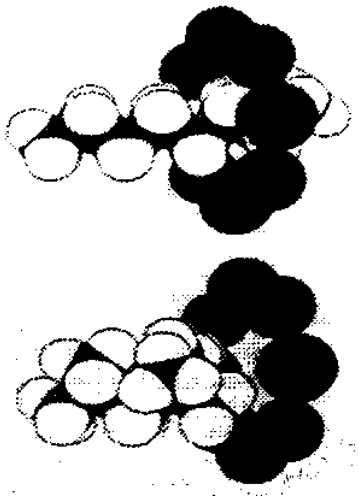
Eğer kristal yapıya belli bir noktadan giren molekül, kanal sistemi boyunca yapı içerisindeki herhangi bir noktaya ulaşabiliyorsa bu tip kanallara üç boyutlu kanal sistemi adı verilir. Birbiriyle kesişen üç boyutlu kanal sisteminde iki ayrı tip vardır. Birinci tipte kanallar üç boyutta da birbirine eşittir ve yine bütün kanalların açıklıkları birbirinin aynı fakat yönleri farklı olabilir. İkinci tipte ise kanallar üç boyutta birbirine eşit olmayıp kanal açıklıklarının mesafesi kristalografik yöne bağlıdır.

Tablo 2.2: Zeolitlerin halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları (Breck, 1974)

Tetrahedral Sayısı	Maksimum Kanal Açıklık Boyutu (Å)
4	1,6
6	2,8
8	4,3
10	6,3
12	8,0
18 (henüz keşfedilmeyen)	15



Şekil 2.4: Zeolitlerde 8,10 ve 12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları (Flanigen, 1991)



Şekil 2.5: Zeolitlerin moleküler elek özelliği (8'li halkalı CaA Zeoliti, kanal açıklığı 5Å) a) Lineer zincir yapıdaki normal oktan molekülünün kanaldan geçişi ve b) Dallanmış zincir yapısındaki izo-oktan molekülünün kanaldan geçemeyerek dışarıda kalması

2.2.2. Kristal yapıdaki katyonlar

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden bir diğeri ise sahip oldukları değişebilir katyonlardır. Zeolitlerde iyon değiştirme mekanizması bu katyonlarla gerçekleşmektedir. Alkali (K^+, Na^+ ve Li^+) ve toprak alkali (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} ve Sr^{2+}) katyonlar, kristal yapıdaki AlO_4 tetrahedrallerinden kaynaklanan negatif yükleri dengelemek ve sistemin serbest enerjisini minimize etmek için zeolit kanallarının bir kısmına veya tamamına yerleşirler.

2.3. Doğal Zeolitlerin Oluşumu

Crönsted'in 1956 yılında stilbit mineralini keşfetmesinden itibaren bir buçuk asrı aşkın bir süre boyunca zeolitlerin, doğada sadece bazaltik kayaçların çatlak ve oyuklarında varolduğu sanılmıştır. Fakat zeolit oluşumunun sadece buralarda değil aynı zamanda volkanik kökenli sedimanter kayaçlarda da bulunduğu ilk defa 1928 yılında Ross tarafından tespit edilmiştir. Ross analsim içerikli Arizona (USA) göl sedimanlarının, tuzlu göl suyunun volkanik kül üzerine etkisiyle oluştuğunu ifade etmiştir. Daha sonra X-ışınlarının ince taneli (1-5 mm) sedimanların analizlerinde kullanılmaya başlanmasıyla birçok zeolit mineralinin sedimanter kayaçlarda, alkali ortamdaki volkanik kül partiküllerinin diyajenezi sırasında oluştuğu ortaya çıkmıştır. Böylece önceleri özellikle adsorban ve iyon değiştirici uygulamalar için ticari anlamda pek değer taşımayan şabazit, eriyonit, klinoptilolit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin ticari açıdan da işletilebilir ve kullanılabilir olduğu ortaya çıkmıştır.

Zeolitleri oluşum bakımından iki ana gruba ayırabiliriz:

I) Volkanik Zeolitler

II) Sedimanter Zeolitler

I) Volkanik Zeolitler:

Bazaltların oyuklarında ve çatlaklar boyunca yerleşmiş zeolitler, 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. Buradaki zeolit oluşumu, lav akıntısının uzun mesafelere fışkırdıktan sonra bir yerde toplanıp ısı oluşumuna izin verecek şekilde yavaş yavaş çökelerek belli bir kritik

çökelme kalınlığına eriştikten sonra meydana gelmektedir. Zeolitleşme, lav ile kısmen egzotermik hidrasyon reaksiyonlarından ve kısmen de yeraltı sıcaklık gradyanı etkisiyle ısınmış olan meteorik suyun reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Antrim bazaltlarının derinliği yaklaşık 800 m'dir ve burada en çok bulunan zeolit minerali şabazittir. Diğer mineraller ise filipsit, stilbit ve levinittir.

II) Sedimanter Zeolitler

Sedimanter kayaçlarda genellikle volkanik kökenli sedimanların göl suyu veya yüzey suyu ile alterasyonu sonucu oluşmuş önemli zeolit mineralleri analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, eriyonit, lömontit, şabazit, vairakit ve ferriyerittir. Sedimanter kayaçlardan zeolit minerallerinin oluşumu, ana kayanın kimyasal kompozisyonuna, yataklanma sırasında ve sonrasındaki suyun kimyasına, jeolojik yaşa, gömülme derinliğine, ortam sıcaklığına ve basıncına bağlıdır. Mesela klinoptilolit gibi yüksek silis içerikli zeolitler yüksek silikalı kayaçlardan, analsim ve flipsit gibi düşük silika içerikli zeolitler daha çok bazik veya düşük silikalı kayaçlardan oluşmaktadır. Ayrıca mineral içeriği de pH'ya, tuzluluk oranına, sudaki çözünmüş iyon kompozisyonuna bağlıdır. Mesela pH'nın 7,5-8,1 arasında olduğu denizel ortamlarda silikat camı milyonlarca yıl boyunca altere olamazken, aşırı bazik sodyum karbonatlı göllerde (pH 9,1-9,9) birkaç onbin yıl içerisinde alterasyon gerçekleşmektedir. Volkanik camların zeolite dönüşümünü etkileyen bir diğer parametre de sudaki tuzluluk oranıdır. Mesela analsim tuzluluk oranı yüksek sodyum karbonatlı ortamda daha çok oluşurken klinoptilolit az tuzlu ortamlarda oluşmaktadır.

Sedimanter zeolitleri oluşum ortamlarına göre iki ana gruba ayırmak mümkündür:

a) Denizel olmayan tuzlu ve alkali ortamda yataklanma:

Zeolitlerin bu tip yataklanma şekli daha çok olup bu yataklar diğerlerine nispeten daha saf haldedir. Zeolitler genellikle Tersiyer ve Alt Pliosen döneminde volkanik küllerin devitrifikasyon (çözünme) ürünlerinin alterasyonu ile meydana gelmiştir. Burada volkanik partiküller muhtemelen rüzgarla taşınarak iki dağ arasında laküstrin tüf yataklarını oluşturur. Çökelme işleminden sonra bu tüfler alkali göllerin ve yeraltı sularının etkisiyle silkalı zeolitlere dönüşürler. Bu tip yataklanmalara en çok Amerika'nın kuzey batı bölgelerinde rastlanır. 1930'lardan beri çok sayıda zeolit mineralinin özellikle analsim ve klinoptilolitin, volkanik küllerin ve proklastik kütlelerin alterasyon ürünleri halinde ve bentonitler içerisinde ince tanelilerden

oluşmuş yığınlar halinde yataklandığı ifade edilmektedir. Ayrıca yine mordenitin volkanik camın alterasyonu ile oluştuğunu ve kimyasal kompozisyonunun orjinal cam ile hemen hemen aynı olduğu belirtilmektedir (Breck, 1974).

b) Taze su ve denizel ortamdaki yataklanma:

Bu tip yataklanmada zeolitler tüflü sedimanların kalın birikimleri içerisinde volkanik camların alterasyon ürünü olarak oluşmaktadır. 1960'lı yıllarda yapılan çalışmalar Atlas, Pasifik ve Hint Okyanusu zeminlerinin çoğu bölgelerinde filipsit ve klinoptilolitin bol miktarda bulunduğunu göstermiştir (Mumpton, 1978). Filipsitin oluşumu deniz altındaki volkanik faaliyetlerle oluşan volkanik camların deniz suyu etkisi ile demir ve mangan oksitler eşliğinde kısmi çözülmesiyle gerçekleşmiştir. Yine baryumca zengin harmotom mineralinin okyanus katında deniz suyu ve volkanik camın etkileşimiyle oluştuğu belirtilmiştir.

Bu tür yataklanmalarda deniz suyu kompozisyonu, suyun pH değeri, sıcaklığı, ana kayacın Si/Al oranı ve hidrostatik basınç etkili olan faktörlerdir. Örneğin klinoptilolit minerali muhtemelen alkali iyon ve pH değerinin en yüksek olduğu bölgelere yakın yerlerde kristalize olur. Ayrıca çoğu zeolitik formasyonlar 350-1300 m derinlikte ve 27,5°C-50°C arasında 35-120 atmosfer hidrostatik basınç aralıklarında oluşmuştur (Breck,1974).

2.4. Klinoptilolit

Klinoptilolit minerali höylandit minerali ile fiziksel ve kimyasal açıdan çok benzer yapıya sahiptir. Dolayısıyla bir doğal zeolit mineralinin klinoptilolit mi yoksa höylandit mi olduğuna karar vermek, bu iki mineral arasında çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konan ayırt edici kriterlere göre mümkün olmaktadır. Bu kriterler şu şekilde sıralanabilir:

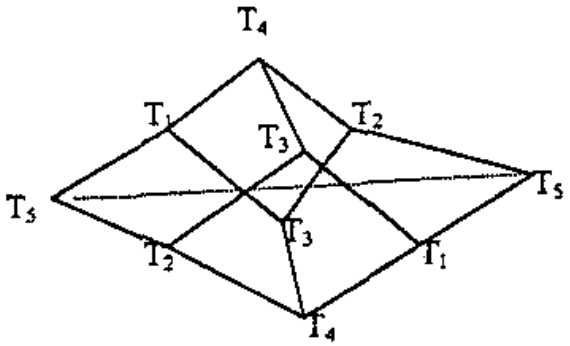
I) Klinoptilolit mineralinin birim hücresindeki katyonlar arasında Na+K>Ca şartı mevcuttur (Mason ve Sand, 1960). Sheppard'a göre (Na+K)/(Na+K+Mg+Ca) oranı 0,5'ten büyükse höylandit, küçük ise klinoptilolit ve Esenli (1992)'nin çalışmasına göre de (Na+K)/(Mg+Ca) oranı 0,69'dan büyük ise klinoptilolit küçük ise höylandittir.

II) Birim hücredeki Si/Al oranı 4'ten büyük ise klinoptilolit, küçük ise höylandittir (Boles, 1972). Esenli (1992) ve Alietti ve diğ. (1977)'ne göre ise Si/Al oranı 4,59'dan büyük ise klinoptilolit küçük ise höylandittir.

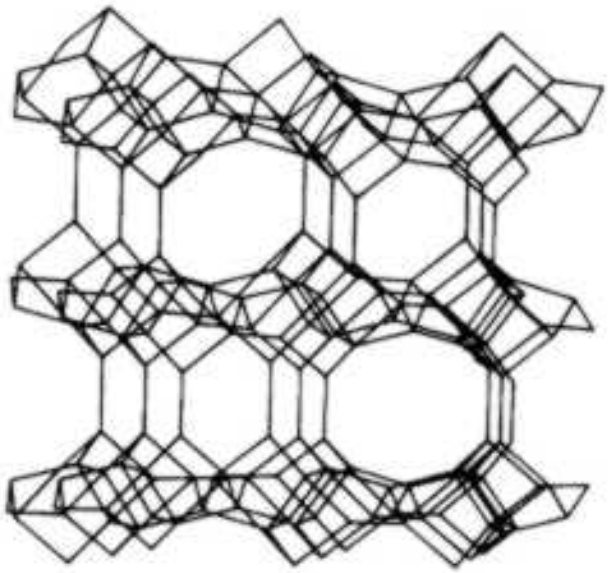
III) Klinoptilolit 800°C'ye kadar stabilitesini korurken, höylandit 350°C civarında faz dönüşümüne uğramaktadır (Mumpton, 1960; Barrer ve Makki, 1964).

2.4.1. Kristal yapısı

Breck (1974)'e göre klinoptilolitin birim hücre formülü $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$, Gottardi ve Galli (1985)'ye göre ise $(Na, K)_6[Al_6\ Si_{30}\ O_{72}].20H_2O$'dur. İki formül arasındaki fark yapıdaki su molekülü miktarından kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit, yedi gruba ayrılan zeolitler içerisinde yedincisi olan höylandit (kompleks 4-4-1) grubuna dahil olan doğal bir zeolit mineralidir. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan katyonlar kalsiyum, potasyum ve magnezyumdur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi (SBU) olarak ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur (Şekil 2.6). Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesi ile sekizli (8 adet TO_4 tetrahedrali içeren) ve onlu (10 adet TO_4 tetrahedrali içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı tamamlanmış olur (Şekil 2.7). Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi %34 olup Si/Al oranı ise 2,7-5,3 arasındadır (Breck, 1974; Mumpton, 1978). Yapıda yer alan her bir AlO_4 tetrahedrali yapıya negatif bir yük kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenir.



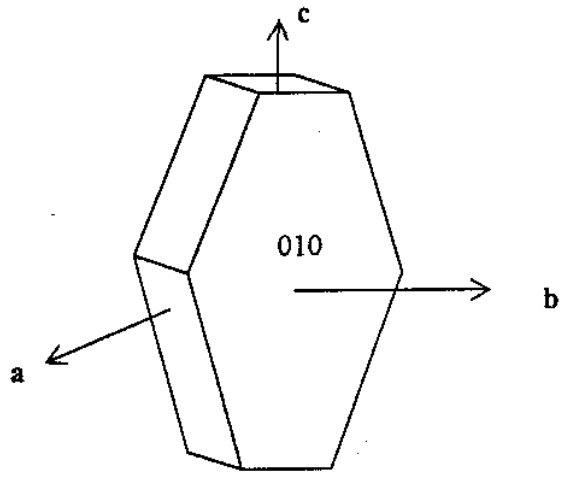
Şekil 2.6: Klinoptilolitin kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlanışı (Mortier ve Pearce, 1981)



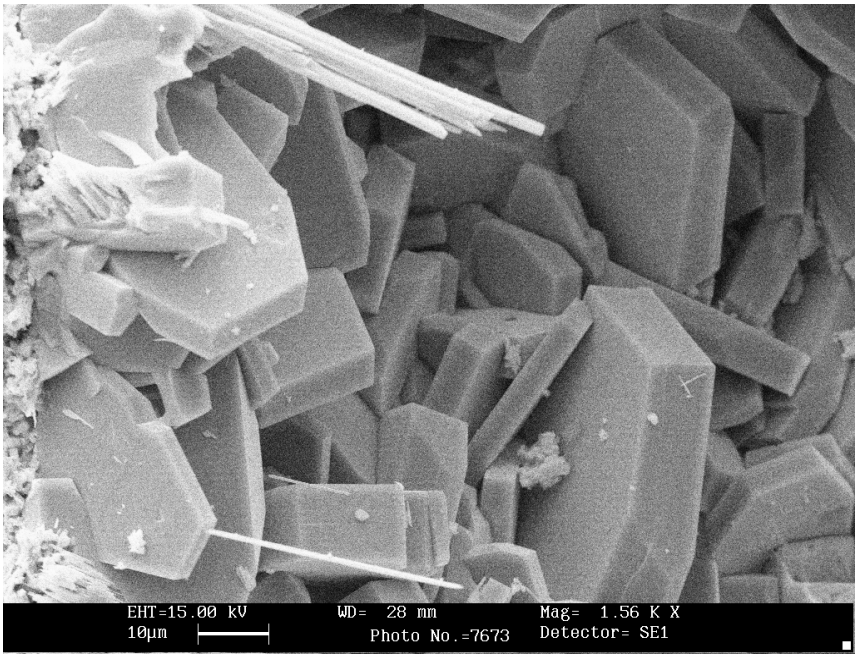
Şekil 2.7: Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görünümü (Ackley ve Yang, 1991)

2.4.2. Kristalografik ve optik özellikleri

Klinoptilolitin birim hücre parametreleri $(Na, K)_6$ $[Al_6$ Si_{30} $O_{72}].20H_2O$formülü için a: 17,62 A°, b: 17,91 A°, c: 7,39 A° ve b: 116,267° olup monoklinik sistemde kristallenir. 010 düzleminde mükemmel dilimlenme özelliğine sahiptir (Şekil 2.8 ve Şekil 2.9). Mohs sertliği 3,5-4 civarında, özgül ağırlığı ortalama 2,15 olup renksiz, beyaz veya briket kırmızısı rengindedir ve camsı bir parlaklığa sahiptir.



Şekil 2.8: Klinoptilolitin birim hücre koordinat sistemi ve dilinim düzlemi

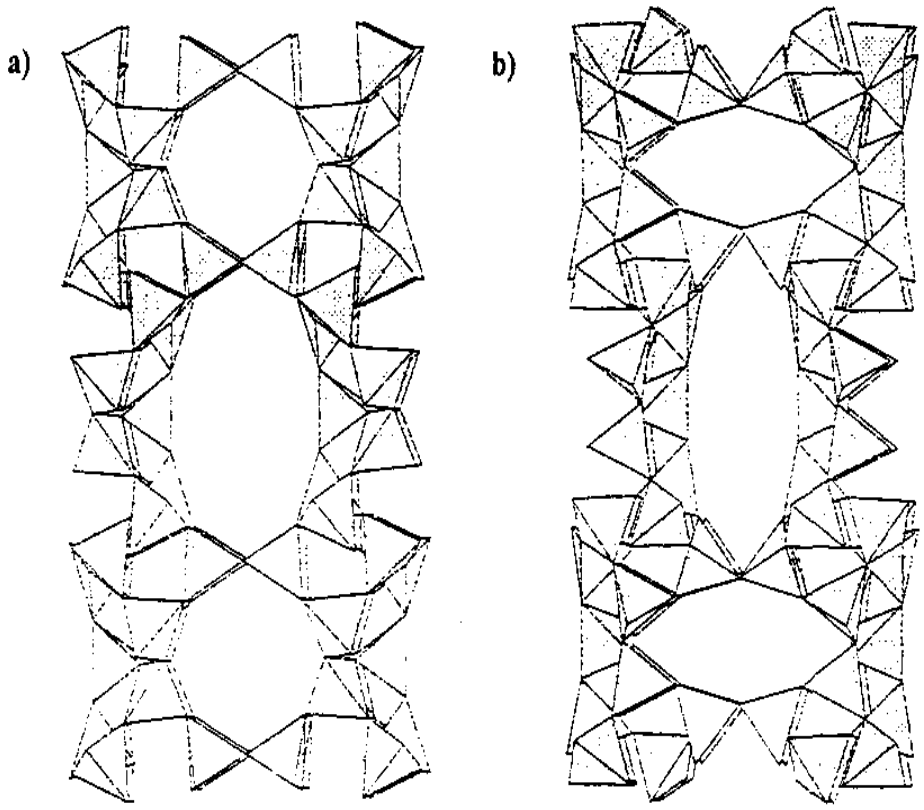


Şekil 2.9: Klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı

2.4.3. Termal özellikleri

Klinoptilolit bünyesindeki su içeriği maksimum %27'ye kadar çıkmakta olup (Carey ve Bish, 1997) bu su molekülleri yapıda üç tipte bulunmaktadır. Birinci tip su molekülleri tane yüzeylerindeki yüzey sularıdır ki bunlar 75°C civarında ortamdan uzaklaşmaktadır. Diğerleri ise zayıf bağlı zeolitik su ve kuvvetli bağlı zeolitik su molekülleridir (Knowlton, 1981; Channon ve diğ., 1995). Zayıf bağlı zeolitik su molekülleri 175°C civarında yapıdan uzaklaşır. Kuvvetli bağlı su moleküllerinin büyük bir kısmı 300°C civarında yapıdan uzaklaşmaktadır (Armbruster ve Gunter, 1991).

Klinoptilolit bünyesinden suyun uzaklaştırılması ile birim hücredeki hacim azalması katyon tipine bağlı olarak %1,6-8,4 arasında değişmektedir (Bish, 1984). En küçük hacim azalması ise potasyumlu klinoptilolitte meydana gelmektedir. Isıl işlem sonucu klinoptilolitte meydana gelen hacimsel değişim Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere doğal halde daha geniş olan kanal açıklıkları su moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasıyla yassılaşmaktadır. Klinoptilolitin kristal yapısı bu küçük değişimlerin haricinde 750°C'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir.



Şekil 2.10: Isıl işlem sonucunda klinoptilolitin kristal yapısında meydana gelen değişim a) doğal halde ve b) 175°C'de ısıl işlem gördükten sonra

2.4.4. Uygulama alanları

Çevre Kirliliğinin Kontrolünde

- Nükleer atıklardaki Cs, Sr, Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılmasında
- Sanayi atıksularından Pb, Cu, Zn, Cd ve Hg gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında
- Şehir atıksularından ve içme sularından toksik etkiye sahip amonyumun (NH_4^+) uzaklaştırılmasında
- Hava kirliliğine yol açan SO_2, CO, CO_2, H_2S, NH_3 ve NO_x vb. gazların tutulmasında
- Çevreye boşaltılan petrol ve yağ ürünlerinin temizlenmesinde
- Kapalı mekanlarda kötü kokuların giderilmesinde
- Su sertliğinin düşürülmesi ve içme suyu kalitesinin yükseltilmesinde

Enerji Sektöründe

- Doğal gazların saflaştırılması ve kurutulmasında
- Isı depolayıcısı olarak
- Oksijen üretiminde
- Kömür gazlaştırma işleminde
- CH_4-N_2 ve N_2-H_2 gibi endüstriyel gaz karışımlarının ayırımında

Tarım ve Hayvancılıkta

- Gübre katkı maddesi olarak
- Hayvan yemi katkı maddesi olarak
- Balık üretim çiftliklerinde havuzların temizlenerek yeterli oksijen sağlanmasında
- Hayvan ağıllarındaki kötü kokuların giderilmesinde
- Tarım topraklarındaki fazla suların alınarak toprağın ıslah edilmesinde
- Tarım topraklarının pH dengesinin sağlanmasında
- Tarım ilaçları için taşıyıcı madde olarak
- Kedi toprağı olarak

Diğer Kullanım Alanları

- Kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak
- Hidrometalurji tesislerinde atıksulardaki ağır metallerin geri kazanımında
- Madencilikte uranyum yataklarının araştırılmasında
- İnşaat sektöründe hafif yapı elemanı olarak
- Tıp alanında diyaliz sıvılarının rejenerasyonunda ve florid içerikli diş macunuda parlatıcı madde olarak

2.5. Dünyada Doğal Zeolit Yatakları

Dünya'da zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olarak görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayaçlarda

en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, eriyonit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünyadaki zeolit oluşumları Tablo 2.3'te verilmiştir. Dünyadaki başlıca zeolit üreticisi olan ülkeler Küba, Çin, eski S.S.C.B., Kanada, A.B.D., Japonya, İtalya, Güney Afrika, Slovakya, Macaristan ve Bulgaristan'dır (Tablo 2.4).

Tablo 2.3: Dünyadaki zeolit oluşumları (Çetinel ve diğ., 1996)

Avrupa		**Afrika**		**Asya ve Avustralya**		**Güney Amerika**	
Ülke	**Zeolit**	**Ülke**	**Zeolit**	**Ülke**	**Zeolit**	**Ülke**	**Zeolit**
Belçika	Lömontit	Angola	Klinoptil	Iran	Klinoptil	Şili	Klinoptil
Bulgaristan	Klinoptil Mordenit Analsim Natrolit	Tanzanya	Klinoptil Erionit Şabazit Analsim Filipsit	Y.Zelanda	Klinoptil Mordenit Analsim Erionit Lömontit	Arjantin	Klinoptil Analsim Lömontit
Çek Cum.	Klinoptil	Botswana	Klinoptil	Pakistan	Analsim		
Finlandiya	Lömontit	Kongo	Analsim	israil	Klinoptil		
Fransa	Klinoptil	Mısır	Höylandit	Çin	Klinoptil		
Almanya	Şabazit	Kenya	Filipsit Erionit	Japonya	Klinoptil Mordenit Analsim Lömontit		
ingiltere	Klinoptil	G. Afiika	Analsim	Kore	Klinoptil		
Macaristan	Klinoptil			Avustralya	Klinoptil Analsim		
İtalya	Şabazit Filipsit Analsim	K. Afiika	Analsim Mordenit Klinoptil	Okyanusya	Klinoptil Lömontit		
Polonya	Klinoptil						
Romanya	Klinoptil						
Eski Rusya	Klinoptil Mordenit Şabazit Analsim Lömontit			Türkiye	Klinoptil Analsim Şabazit		
ispanya	Klinoptil Mordenit						
isviçre	Klinoptil Mordenit						
Yugoslavya	Klinoptil Analsim Mordenit Erionit						
Danimarka	Klinoptil						

Tablo 2.4: Dünyadaki doğal zeolit üreticisi ülkeler ve 1997 yılı tahmini üretim miktarları

Ülke	Doğal Zeolit Üretimi (ton)
Çin	2.500.000
Küba	500.000-600.000
Japonya	140.000-160.000
ABD	30.100
Macaristan	10.000-20.000
Slovakya	12.000
Eski SSCB	10.000
Kanada	4.000
İtalya	4.000
Bulgaristan	2.000
Güney Afrika	1.000-2.000

2.6. Türkiye'de Doğal Zeolit Yatakları

Ülkemizde ilk defa Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkanosedimanter oluşumların gözlendiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere nadiren rastlanmıştır. Tablo 2.5'te Türkiye'de tespit edilmiş olan doğal zeolit yatakları ve mineral türleri verilmiştir.

Tablo 2.5: Türkiye'deki doğal zeolit yatakları (Çetinel ve diğ., 1996)

Yöre	Zeolit Türü
Balıkesir – Bigadiç	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
Gediz-Hisarcık	Klinoptilolit
Kütahya – Şaphane	Klinoptilolit
Emet – Yukarı Yoncaağaç	Klinoptilolit
İzmir – Urla	Klinoptilolit
Kapadokya bölgesi (Tuzköy – Kayseri)	Klinoptilolit, Şabazit, Eriyonit
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihalıççık	Analsim
Bahçelik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	Analsim

Türkiye'de detaylı rezerv etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki saha olup bu sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları mevcut olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir.

3. İYON DEĞİŞİMİ VE İZOTERM MODELLERİ

Bir adsorpsiyon prosesi olan iyon değişimi, bir fazda bulunan yüzeydeki yüklü gruplara elektrostatik güçlerle bağlanmış olan değişebilir iyonların diğer fazda bulunan benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır. İyon değiştiriciler değişebilir katyon ve/veya anyonlar taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir.

İyon değişimi su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup evsel atıksulardan amonyak giderimi, su kaynaklarından kalsiyum ve magnezyumun giderilmesi, yüzeysel su kaynaklarından demir ve mangan giderimi, endüstriyel atıksulardan altın, gümüş, uranyum gibi değerli metallerin iyonik formlarının geri kazanılması, laboratuar ve hastane atıkları ile nükleer reaktörlerden kaynaklanan radyoaktif maddelerin giderimi ve geri kazanımı alanlarında uygulanmaktadır.

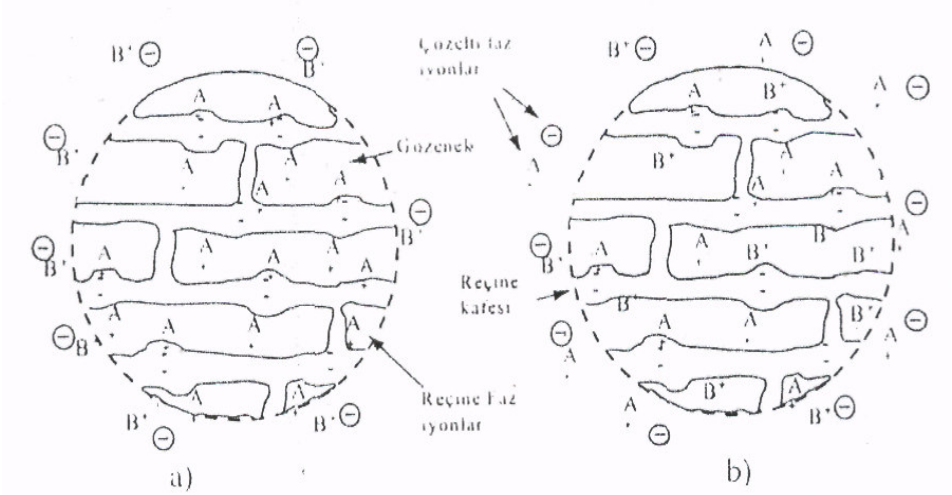
İyon değişimi prosesinin uygulanmasında sentetik iyon değiştiriciler kullanıldığı gibi toprak, kil mineralleri, selüloz, aktif karbon, kömür gibi doğal malzemeler de kullanılabilmektedir.

Katyon değiştirici bir reçinenin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi reçine iyonik fonksiyonel grupların bağlandığı moleküler bir çatıdan oluşmaktadır. Reçineye bu iyonik gruplar tarafından verilen yükler, elektronötraliteyi sağlamak için zıt yüklü değiştirilebilir iyonlar tarafından dengelenirler. Eğer başlangıçta A iyonu içeren reçine B katyonu içeren bir elektrolit çözeltisine konursa, reçine ve çözeltide bulunan iyonlardan A katyonu çözeltiye B katyonu ise reçineye geçmektedir. İyon değişimi prosesi denge prensiplerine göre gerçekleşmekte olduğundan bu değişim dengeye ulaşana kadar devam etmektedir.

Katyon değişimi sırasında gerçekleşen reaksiyon Denklem 3.1'de verilmektedir:

$$A^{n+} + n(R^-)B^+ \rightleftharpoons nB^+ + (R^-)_n A^{n+} \qquad \textbf{(3.1)}$$

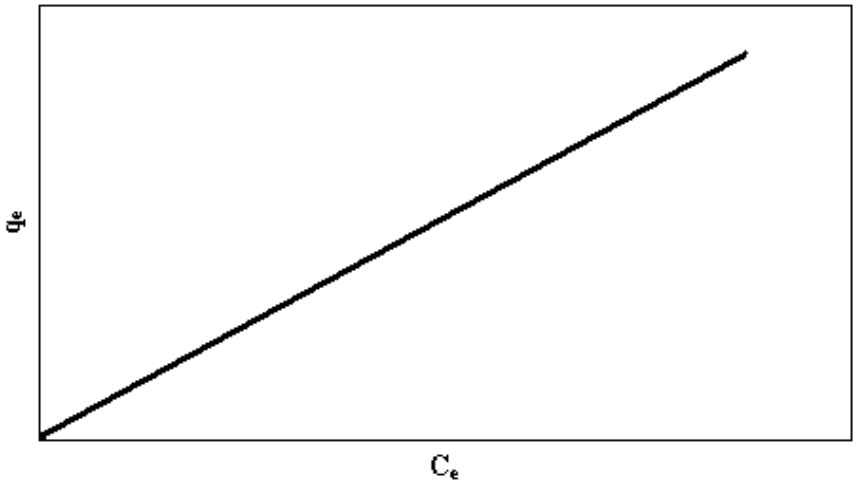
çözelti iyon değiştirici çözelti iyon değiştirici



Şekil 3.1: Katyon değiştiricinin şematik görünümü a) B^+ katyonu ile değişim reaksiyonundan önceki başlangıç durumu b) Değişim reaksiyonundan sonraki denge durumu (Weber, 1972)

Burada R^- iyon değiştiriciye bağlı sabit fonksiyonel anyon grubunu, A^{n+} ve B^+ iyon değişimi sırasında değişen iyonları göstermektedir. Denklemden de görüldüğü üzere iyon değişimi tersinir bir reaksiyondur.

İyon değişimi prosesinde, sabit sıcaklıkta denge halindeki iyonların katı ve sıvı fazlardaki dağılımları iyon değişimi izotermiyle tanımlanır. İyon değişimi izotermleri ise farklı modellerle ifade edilebilir. Bunlardan biri Şekil 3.2'de gösterilen lineer izoterm modelidir. Bu modelde katı faz konsantrasyonu sıvı faz konsantrasyonunun lineer bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir ve Denklem 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2: Lineer izoterm modeli

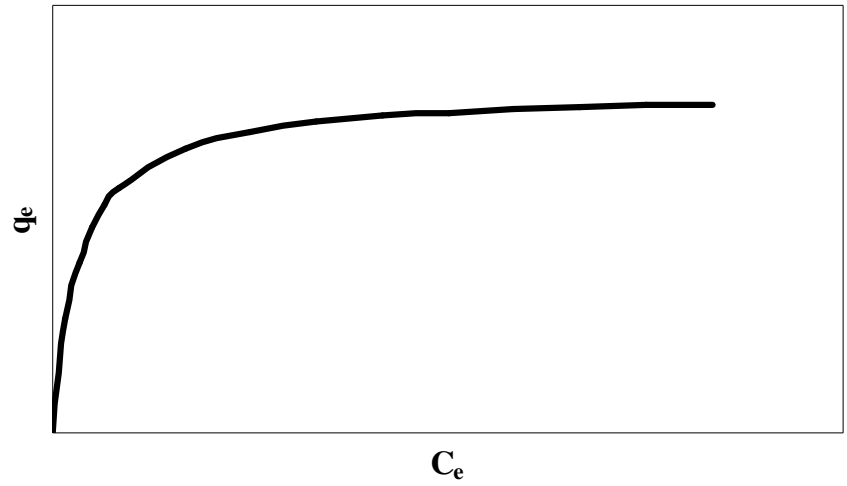
$$q_e = aC_e + b \quad \textbf{(3.2)}$$

q_e : katı faz denge konsantrasyonu, iyon değiştiricinin birim ağırlığı başına adsorplanan iyon miktarı, kütle adsorplanan madde / kütle iyon değiştirici

C_e : sıvı faz denge konsantrasyonu, birim sıvı hacminde kalan iyon miktarı, kütle/sıvı hacmi

b, a : sabit

İyon değişimi izotermlerini ifade etmekte kullanılan tek tabakalı modellerden biri Langmuir izoterm modelidir. Bu modelde Şekil 3.3'te de görüldüğü gibi, katı faz konsantrasyonu, belli bir sıvı faz konsantrasyonundan sonra bir limit değere ulaşmaktadır. Langmuir izoterm modeli Denklem 3.3 ile ifade edilmektedir.



Şekil 3.3: Langmuir izoterm modeli

$$q_e = \frac{Q°bC_e}{1+bC_e} \quad \textbf{(3.3)}$$

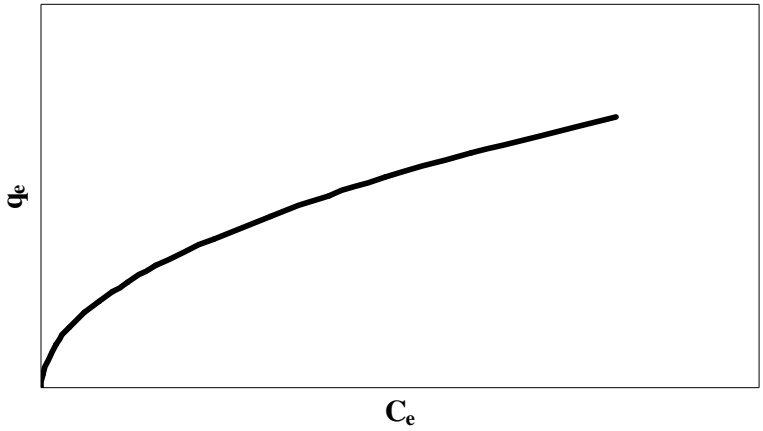
Q°: yüzeydeki tek tabakanın tamamlandığında birim ağırlıktaki iyon değiştiricinin adsorpladığı madde miktarı, kütle adsorplanan madde / kütle iyon değiştirici

b: adsorpsiyon enerjisi veya net entalpi ile ilgili bir sabit

Denklem 3.3'ün lineerleştirilmiş haliyse Denklem 3.4 şeklindedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q°} + \left(\frac{1}{bQ°}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad \textbf{(3.4)}$$

İyon değişimi izotermlerini ifade etmekte kullanılan tek tabakalı modellerden bir diğeri ise Şekil 3.4'te gösterilmekte olan Freundlich izoterm modelidir ve Denklem 3.5 ile gösterilmektedir.



Şekil 3.4: Freundlich izoterm modeli

$$Q_e=K_f\, C_e^{\,1/n} \qquad \textbf{(3.5)}$$

K_f: iyon değiştiricinin adsorpladığı madde üzerindeki adsorplama miktarı ile ilgili sabit

n: adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonu olan sabit

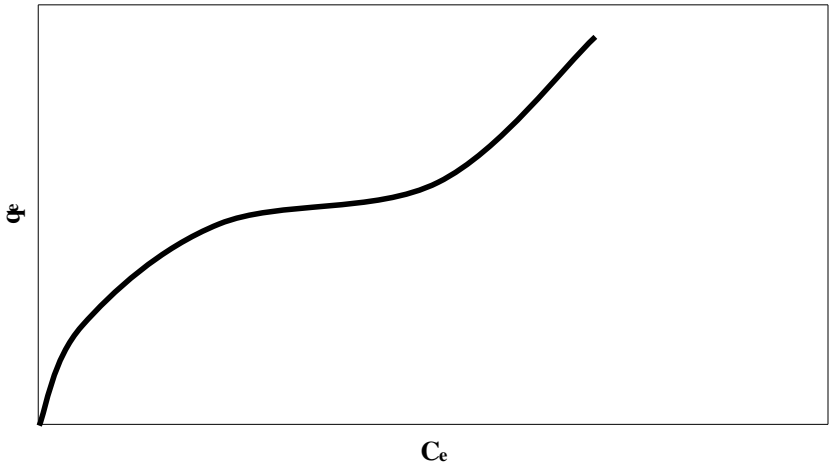
Denklem 3.5'in lineerleştirilmiş hali Denklem 3.6'da verilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n}\ln C_e \qquad \textbf{(3.6)}$$

İyon değişimi izotermleri, BET (Brunauer, Emmett, Teller) izoterm modeli ile de gösterilebilmektedir. Bu modelde iyonlar katı fazdaki birinci tabakadan sonra ikinci ve sonraki tabakalarda da tutulmaya devam etmektedir. BET izoterm modeli Şekil 3.5'te gösterilmekte ve ilgili bağıntı Denklem3.7'de verilmektedir.

$$qe = \frac{Q^{\circ}bC_e}{(C_s - C_e)[1+(b-1)(C_s/C_e)]} \qquad \textbf{(3.7)}$$

Cs: sıvı faz doygunluk konsantrasyonu, kütle/hacim



Şekil 3.5: BET izoterm modeli

Denklem3.7'nin lineerleştirilmiş hali ise Denklem 3.8'de verilmektedir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{bQ^\circ} + \left(\frac{b-1}{bQ^\circ}\right)\left(\frac{C_e}{C_s}\right) \qquad \textbf{(3.8)}$$

İyon değiştiricinin seçiciliği iyon değişiminde çok önemli bir faktör olup iyon değiştiricinin sıvı fazda bulunan iyonları hangi sırayla tuttuğunu göstermektedir. Klinoptilolitin çeşitli inorganik katyonlar için benzer konsantrasyondaki seçiciliği Ames Tarafından aşağıdaki sırada belirlenmiştir (Koon ve Kaufman, 1975).

$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$

Klinoptilolitin teorik katyon değiştirme kapasitesi 3 ayrı yöntemle hesaplanabilmektedir (Leyva-Ramos ve diğ., 2004). İlk yöntemde klinoptilolitin Al^{3+} içeriği esas alınarak değişebilen iyonların sadece alüminyum yüzeyine tutunabildikleri kabul edilmiş; klinoptilolitin içerdiği alüminyum iyonunun, ekivalan cinsinden miktarının, kütle cinsinden klinoptilolit miktarına oranı (mek iyon/g klinoptilolit) hesaplanmıştır. İkinci yöntemde ise klinoptilolitin Al^{3+}+Fe^{3+} içeriği esas alınmış ve alüminyum iyonlarının yanı sıra demir iyonlarının da iyon değiştirmede rol oynadığı kabul edilerek hesaplama aynı şekilde yapışmıştır. Son yöntemde ise klinoptilolitin Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+ içeriği esas alınarak hesaplama değişebilen iyonların ekivalan cinsinden miktarı üzerinden yapılmıştır. Birim hücre formülünden yapılan hesaplamada klinoptilolitin iyon değiştirme kapasitesi 2,54 mek/g olarak verilmektedir. (Meier, 1968)

4. AMONYUMUN KLİNOPTİLOLİT KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİ İLE GİDERİMİ

Azot canlılar için önemli bir besi maddesi olmakla birlikte su ortamında fazla miktarda bulunması halinde kontrol edilmesi gereken bir kirletici parametredir. Yeni kirlenmiş bir suda genellikle organik azot formunda olan azot bileşikleri, aerobik şartlar altında önce amonyak/amonyum formuna daha sonra ise nitrit ve nitrata dönüşmektedir.

Azotun bir formu olan amonyum, su ortamında nitrifikasyona uğraması sonucu nitrit ve nitrata dönüşerek alıcı ortamdaki çözünmüş oksijenin azalmasına, suda fazla miktarda bulunması sonucu alg çoğalmasına ve ötrofikasyona neden olmaktadır. Bunların yanı sıra amonyak sudaki canlılar için toksik etkiye sahiptir. Tüm bu nedenlerden dolayı amonyum kontrol altında tutulması gereken bir kirletici parametredir.

Amonyum gideriminde kullanılan yöntemlerden biri de fizikokimyasal bir yöntem olan iyon değişimidir. Zeolit grubundan doğal bir mineral olan ve ana yapısını sulu alüminosilikatların oluşturduğu klinoptilolitin amonyuma karşı yüksek seçiciliği olduğu bilinmektedir. Ames tarafından benzer konsantrasyonlardaki çeşitli katyonlar için klinoptilolitin iyon seçiciliği aşağıdaki sıralamayla verilmektedir. (Koon ve Kaufman, 1975)

$Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}>NH_4^{+}>Ba^{2+}>Sr^{2+}>Na^{+}>Ca^{2+}>Fe^{3+}>Al^{3+}>Mg^{2+}>Li^{+}$

Bu sıralamaya göre klinoptilolit amonyuma karşı su ve atıksularda bulunması muhtemel diğer katyonlara nazaran daha yüksek seçicilik gösterecektir. Suda benzer konsantrasyonlarda amonyum ve sodyum iyonları bulunması durumunda ise klinoptilolitin amonyumu tutması beklenmektedir.

Sardunya klinoptilolitleri ile yapılan bir çalışmada klinoptilolitin amonyumu kurşun, kadmiyum, bakır ve çinko ağır metallerinden daha fazla tercih ettiği ortaya konmuş ve seçicilik sıralaması aşağıdaki şekilde verilmiştir. (Langella ve diğ., 2000)

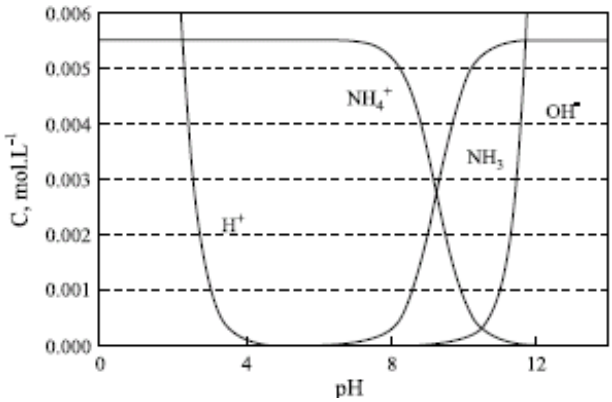
$NH_4^{+}>Pb^{2+}>Na^{+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}>Zn^{2+}$

İyon değişimi teorisine göre, denge prensibine bağlı olarak sıvı faz konsantrasyonu arttıkça katı faz konsantrasyonu da artacak, yani iyon değiştiricinin belli bir hedef iyonu tutma kapasitesi yükselecektir. Buna göre iyon değiştiricinin kapasitesi yüksek bir sıvı faz konsantrasyonunda düşük bir sıvı faz konsantrasyonundakinden daha fazladır. Dolayısıyla yüksek sıvı faz konsantrasyonunda dengeye ulaşmış olan bir sistem düşük sıvı faz konsantrasyonuna maruz kalırsa, iyon değiştirici yüzeyinde tutulmuş bulunan iyonların bir kısmını salacak ve sistem yeni bir dengeye ulaşana kadar desorpsiyon prosesi gerçekleşecektir.

İyon değişim dengesine ve kapasitesine etki eden faktörler tane boyutu, pH, sıcaklık, yarışan iyonların varlığı ve miktarıdır (Weber, 1972). Sürekli sistemlerde bunlara ek olarak temas süresi, giriş konsantrasyonu, besleme programı ve yükü gibi dizayn ve işletme parametreleri de önem taşımaktadır.

İyon değitiricinin tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı arttığı ve kapalı gözenekler açığa çıktığı için iyon değiştirme kapasitesi artmaktadır. Buna göre bir klinoptilolit amonyum gideriminde aynı miktarda ancak farklı boyut aralıklarında kullanıldığında küçük boyutta olanın amonyum giderim kapasitesi daha fazla olacaktır. Kuleyin ve Ergun (2004) tarafından yapılan çalışmada, 2,36 mm ile 0,212 mm arasında değişen tane boyutlarındaki Çankırı-Çorum klinoptilolitlerinin amonyum giderim verimleri incelenmiştir. Buna göre 2,36 mm tane boyutunda %40 olan amonyum giderimi, 0,85 mm'de %50'ye, 0,212 mm'de ise %80'e yükselmiştir.

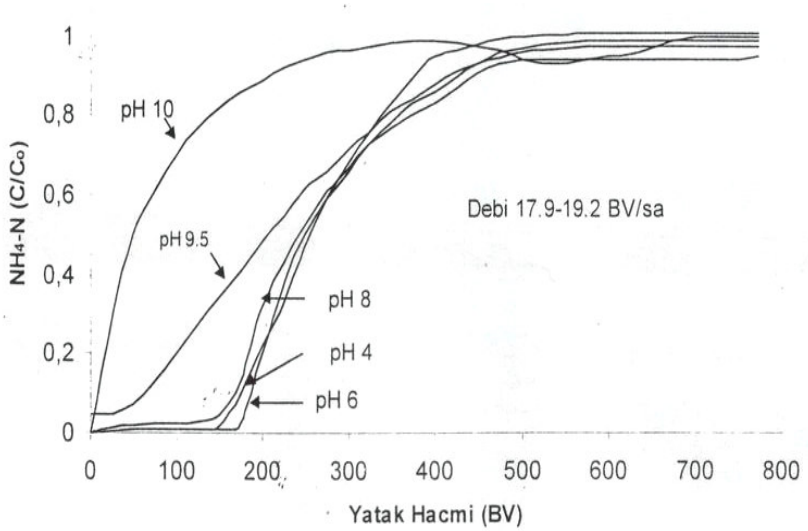
Genel iyon değişimi proseslerinde pH ile iyon değişim kapasitesinin ters orantılı olmasının yanı sıra pH amonyum/amonyak dengesi açısından da önem taşımaktadır. İyon değişimi yöntemi ile amonyağın iyon formu olan amonyum giderildiğinden pH'a dikkat edilmelidir. Şekil 4.1'e bakıldığında düşük pH'larda amonyum formu baskın olmasına karşın pH 8'den itibaren amonyum formunun konsantrasyonu düşmekte ve amonyak formunun konsantrasyonu yükselmeye başlamaktadır (Englert ve Rubio, 2005). Bu nedenle yüksek pH değerlerinde iyon değişimi etkinliğini kaybedecektir.



Şekil 4.1: pH'a bağlı amonyak - amonyum ilişkisi (Englert ve Rubio, 2005)

Şekil 4.2'de klinoptilolitle amonyum gideriminde en iyi sonuçların pH 4-8 arasında alındığı, maksimum giderimin ise pH 6'da sağlandığı görülmektedir. 8'in üzerindeki pH'larda ise iyon değişim kapasitesi ve verim hızla düşmektedir (Koon ve Kaufmann, 1975).

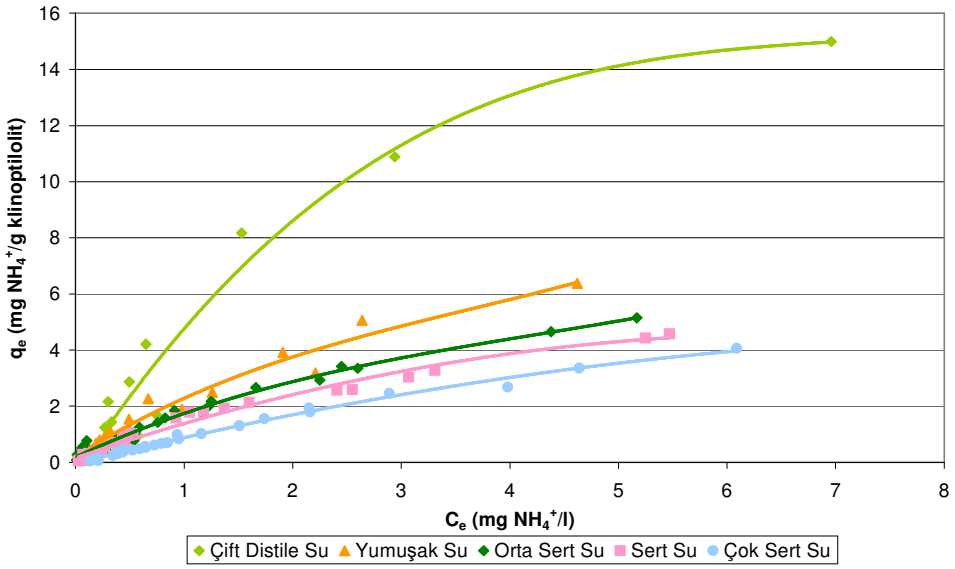
İnan (2001) tarafından yapılan ve Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesinin pH'a bağlı olarak incelendiği bir başka çalışmada ise gerçek evsel atıksu kullanıldığında en iyi amonyum giderim kapasitesinin pH 3-8 aralığında elde edildiği, pH 8'in üzerinde kapasitenin önemli ölçüde düştüğü, pH 9'da pH 7'ye göre oldukça azaldığı görülmektedir. 20 mg/l sıvı faz denge konsantrasyonu için klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesi pH 7'de 8,0 mg/g iken bu değer pH 9'da 5 mg/g'a düşmektedir. pH 6 ile 8 arasında ise kayda değer bir farklılık görülmemektedir.



Şekil 4.2: pH'ın amonyum tutma kapasitesine etkisi (Koon ve Kaufman, 1975)

İyon değiştiricilerin kapasitelerini etkileyen bir diğer önemli faktör çözeltide yarışan iyonların mevcudiyetidir. Kompleks ve bireysel safsızlıklar açısından tanımlanması zor bir yapıya sahip olan atıksular ile içinde önemli miktarda değişik iyonlar bulunabilen doğal sularda yarışan iyonlar kapasiteyi ciddi şekilde etkilemekte ve iyon değişim kapasitesinin kullanımı hedef iyonlardan yarışan diğer iyonlara kaymaktadır. Klinoptilolitin seçiciliği amonyuma karşı diğer iyonlardan daha fazla olmasına rağmen suda yarışan iyonların varlığı amonyum değişim kapasitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Yarışan iyonların konsantrasyonu arttıkça bu etki de önemli ölçüde artmaktadır (Jorgensen ve diğ., 1976). Amonyum konsantrasyonu çok düşük, ancak sertliği dolayısıyla kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonu çok yüksek olan içme suları bu durumun tipik bir örneğidir. İçme suyu temin edilen yerler için yapılan çalışmalarda suyun sertliği arttıkça amonyum tutma kapasitesinin azaldığı görülmüştür (Beler Baykal ve diğ., 2005a)

Çınar (2003) tarafından yapılan bir diğer çalışmada suyun sertliğinin amonyum giderim kapasitesine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü üzere suyun sertliği yani yarışan iyonlar arttıkça klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesi azalmaktadır.



Şekil 4.3: 1-2 mm boyut aralığı için suyun sertliğinin Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesine etkisi (Çınar, 2003a)

Çevre mühendisliğinde klinoptilolitin amonyum giderimi amaçlı kullanımına yönelik çalışmalar 1960'ların sonunda yapılmaya başlanmış olup bu çalışmalarda klinoptilolitin amonyum gideriminde kullanılabilirliği sınanmıştır. (Ames, 1967;

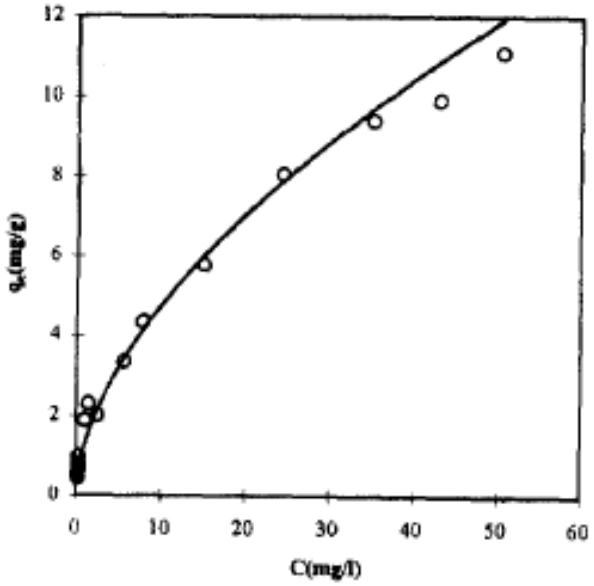
Mercer ve diğ., 1970) Ardından adsorpsiyon prosesleri için çok önemli olan rejenerasyon ile ilgili çalışmalar yapılmış, kimyasal ve biyolojik rejenerasyon kapasite ve yöntemleri ile ilgili bilgiler üretilmiştir (Semmens ve diğ., 1977; Semmens ve Porter, 1979; Linne ve Semmens, 1985; Lahav ve Green, 1998).

Aynı yıllarda amonyuma doymuş klinoptilolitlerin değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda amonyumun gübre olarak kullanılma olanakları araştırılmıştır. (Liberti ve diğ., 1979, 1981, 1986). Son yıllarda buna paralel çalışmalar yapılmış bulunmaktadır (Beler Baykal ve diğ., 2004a, 2005d).

Takip eden yıllardaki çalışmalar Macaristan, Güney Afrika, Slovakya, Bulgaristan, Avustralya, Yeni Zelanda gibi değişik ülkelerden temin edilen klinoptilolitlerin amonyum giderimindeki başarılarını incelemeye yönelik olmuştur (Hlavay ve diğ., 1982; Shoeman, 1986; Chmielewska-Horvatova ve diğ., 1992; Beler Baykal, 1996b, 1998; Brooker ve diğ., 1996; Komarowski ve Yu, 1997; Nguyen ve Tanner, 1998; Mc Veigh ve Weatherly, 1999; Kuleyin ve Ergun, 2004; Sarıoğlu, 2005; Englert ve Rubio, 2005). Tablo 4.1'de bu çalışmalarda elde edilen kapasite değerlerine bazı örnekler sunulmaktadır. Beler Baykal (1998) tarafından Bulgaristan Beli Plast klinoptiloliti kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen iyon değişim izotermi Şekil 4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.1: Çeşitli klinoptilolit örneklerine ait kapasite değerleri

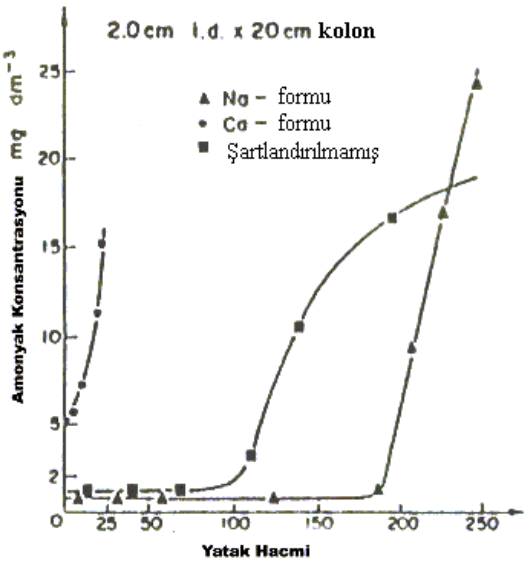
Klinoptilolit	**Yüzey kapasitesi**	**Açıklama**	**Kaynak**
Avustralya	4,5 mg NH4-N/g	25-50 mg/l sıvı faz konsantrasyonunda	Scheoeman, 1986
Güney Afrika	1,6 mek/g	Toplam kapasite	Booker ve diğ., 1996
Bulgaristan	11 mg/g	0-50 mg/l sıvı faz konsantrasyonunda	Beler Baykal, 1998
Çin	1,02 mek NH_4^+/g		Englert ve Rubio, 2005
Çankırı-Çorum	1,42 mek/g	%97 klinoptilolit	Kuleyin ve Ergun, 2004
Amasya	1,65 mek/g klinoptilolit	%45 klinoptilolit	Sarıoğlu, 2005



Şekil 4.4: Beli Plast klinoptilolitinin amonyum izotem eğrisi (Beler Baykal, 1998)

Klinoptilolitin yüzeyindeki iyon formunun, iyon değişim kapasitesi ve amonyum giderim verimi üzerinde etkili olduğu çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu çalışmalarda kimyasallar kullanılarak yapılan şartlandırmalar sonucu klinoptilolit yüzeyi amonyuma nazaran daha az seçici olduğu iyonlarla donatılmış ve her farklı yüzey formunun amonyum giderim kapasitesi belirlenmiştir. Bu bağlamda yapılan çalışmalarda klinoptilolitin homoiyonik olmayan doğal formu ile homoiyonik sodyum, kalsiyum ve magnezyum gibi değişik formlarının amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmış ve çalışmaların tümünde sodyum formunun daha başarılı giderim sonuçları verdiği ortaya konmuştur. (Koon ve Kaufmann,1975; Klieve ve Semmens, 1980; Hlavay ve diğ., 1982; Booker ve diğ., 1996)

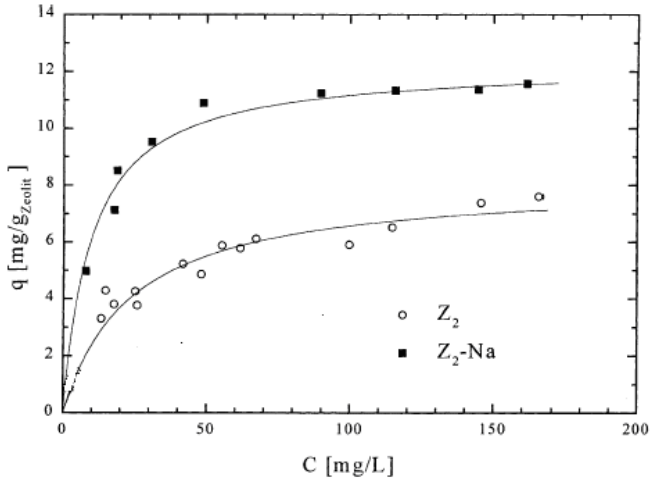
Şekil 4.5'te bu konuda yapılan Hlavay ve diğ. (1982)'ne ait çalışmadan bir örnek sunulmaktadır. Çalışmada yüzey formunun klinoptilolitin amonyum giderim kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla şartlandırılmamış doğal klinoptilolit ile şartlandırma sonucu yüzeyi kalsiyum ve sodyum formlarına dönüştürülmüş klinoptilolitlerin aynı şartlardaki sürekli sistemlerde elde edilen kırılma noktası eğrileri çıkarılmıştır. Buna göre en iyi sonuçlar sodyum formundaki klinoptilolit ile elde edilirken kalsiyum formu amonyum giderimi açısından oldukça yetersiz sonuçlar vermiştir.



Şekil 4.5: Şartlandırmanın amonyum değişim kapasitesine etkisi (Hlavay ve diğ., 1982)

Çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre klinoptilolitle amonyum giderimi için en uygun form homoiyonik sodyum formudur. Bu formun elde edilmesi için klinoptilolitin yeterli bir süre boyunca 1M'ın üstünde bir molariteye sahip sodyum klorür çözeltisiyle temas ettirilmek suretiyle şartlandırılması gerekmektedir.

Cincotti ve diğ. (2001) tarafından Sardunya klinoptilolitleri ile yapılmış olan çalışmada, iyon değişimi ile kurşun, çinko, bakır, kadmiyum gibi ağır metaller ile amonyum giderim kapasitesi incelenmiş ve Şekil 4.6'da görüldüğü gibi sodyum formuna dönüştürülmüş klinoptilolit ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.6: Şartlandırmanın klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesine etkisi

(Cincotti ve diğ., 2001)

Klinoptilolitin şartlandırılmasında etkin olan işletme koşulları ve kimyasal parametreler (akış hızı, çözelti konsantrasyonu, çözelti hacmi, yıkama suyu hacmi, pH, su kalitesi, numune tozu) Inglezakis ve diğ. (2001) tarafından yapılan çalışmada incelenmiştir. Buna göre şartlandırma için 0,4 mol/l'lik NaCl çözeltisinin pH 7,5'ta 25 BV/saat akış hızıyla 10 BV miktarında geçirilmesinin ideal sonuçları sağladığı; ayrıca 10 BV hacminde bir yıkamanın yeterliği olduğu, çeşme suyu veya distile suyu kullanmanın sonuçları etkilemediği ve numunenin mutlaka tozdan arındırılmış olması gerektiği ortaya konmuştur.

1990'lı yıllardan itibaren klinoptilolitin evsel atıksulardan amonyum giderimi için iyon değiştirici olarak kendi başına, çok amaçlı filtrelerde ve biyofiltrelerde kullanımını inceleyen çeşitli çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalar neticesinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. (Beler Baykal ve diğ., 1994; Oldenburg ve Sekoulov, 1995; Beler Baykal ve diğ., 1996b; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Beler Baykal, 1998; Chung ve diğ., 1999; Gisvold ve diğ. 2000a, 2000b; İnan ve Beler Baykal, 2005; Beler Baykal, 2005b, 2005c)

Çalışmalarda iyon değişimine dayalı olan sistemin performansı için en önemli parametrenin temas süresi olduğu ortaya konmuş ve ideal temas süresinin tespiti için denemeler yapılmıştır. (Beler Baykal ve diğ., 1996a, 1996b; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Beler Baykal, 1998; Dimova ve diğ., 1999; Booker ve diğ., 1996; İnan, 2001)

1990'lı yıllarda başlayan çalışmalarda ayrıca değişken ve pik yükler altında amonyum giderimi konusu ele alınmış ve klinoptilolit ile iyon değişimi ile başarılı sonuçlar alınmıştır. Çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre değişken ve pik amonyum yüklerine yeterince hızlı cevap veremeyen biyolojik sistemlerin iyileştirilmesi için klinoptilolit ile iyon değişimi yönteminin kullanılabileceği, bu iyileştirme için tesis içinde küçük bir alanın yeterli olacağı, bu sayede Avrupa Birliği'nin hassas bölgeler için yayınladığı sıkılaştırılmış deşarj standartlarının karşılanabileceği ile ilgili bilgi ve veriler üretilmiştir. Bunun yanı sıra klinoptilolitin rejenerasyon ile tekrar kullanımının mümkün olduğu ve rejenerasyon sonucu oluşan kapasite kaybının %10 gibi küçük bir değer olduğu ortaya konmuştur. (Baykal ve Sekoulov, 1993; Baykal ve diğ., 1994, 1996a, 2004b; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Beler Baykal, 1998)

Gisvold ve diğ. (2000a, 2000b) tarafından yürütülen çalışmada klinoptilolit biyofiltre malzemesi olarak da incelenmiş ve klinoptilolit ve "expanded clay" şeklinde üretilen FILTERLITE-ZEO biyofiltrenin aylar mertebesinde rejenere edilmesi gerekmeksizin kullanılabileceği saptanmıştır.

Ayrıca klinoptilolitin sabit ve pik yükler altında biofilm malzemesi olarak kullanımı da incelenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde pik yükler altında klinoptilolitin biyofilm malzemesi olarak kullanılmasının tek başına kullanılmasından daha iyi sonuçlar verdiği ortaya konmuştur. (İnan ve Beler Baykal, 2005; Beler Baykal ve diğ., 2005b; 2005c)

Klinoptilolit ile amonyum giderimi üzerine yapılan çalışmaların değerlendirildiği bir literatür taraması Hedström (2001) tarafından yayınlanmıştır.

Kinoptilolit ile amonyum giderimi üzerine yapılan çalışmalar daha çok evsel atıksu mertebesinde konsantrasyonlara sahip numunelerle yapılmış olup içme suyu kaynakları ve balık çiftliklerinin yetiştirme havuzlarındaki suların bu yöntemle arıtılmasına ilişkin kısıtlı sayıdaki çalışmalarda da başarılı sonuçlar elde edilmiştir. (Hlavay ve diğ., 1983; Gaspard ve diğ., 1983)

Klinoptilolitin amonyum seçiciliği yüksek olmakla birlikte, içme suları ve doğal sular söz konusu olduğunda, benzer konsantrasyonlarda klinoptilolit tarafından daha az tercih edilen kalsiyum ve magnezyum iyonlarının konsantrasyonu, suyun sertliğine bağlı olarak amonyuma göre çok daha fazla olabilmektedir. Bu durumda benzer konsantrasyonlarda $NH_4^+ > Na^+ > Ca^{++} > Mg^{++}$ olan seçicilik sırası değişebilmektedir. Bu nedenle düşük amonyum konsantrasyonlu sularda yarışan iyonların etkisinin belirlenmesi uygulamadaki başarı açısından birinci derecede önem taşımaktadır ve bu konudaki literatür de son derece sınırlıdır. (Gaspard ve diğ., 1983; Hlavay ve diğ., 1983; Hodi ve diğ., 1995, Beler Baykal ve diğ.; 2005a)

Hlavay ve diğ. (1983), doğal sularda 10,2 mg NH_3-N/l giriş konsantrasyonunda yaptıkları kolon çalışmalarında amonyum çıkış konsantrasyonunu 0,5 mg/l'nin altında tutabilmişler, ancak bu çalışmada kullanılan suyun sertliği yüksek olmadığından başarılı olunduğunu her içme suyuyla bu başarının elde edilemeyebileceğini belirtmişlerdir. Dolayısıyla sudaki kalsiyum içeriği 100 mg Ca^{2+}/l'den fazla olduğunda iyon değişim kapasitesi, servis süresi ve rejenerasyon

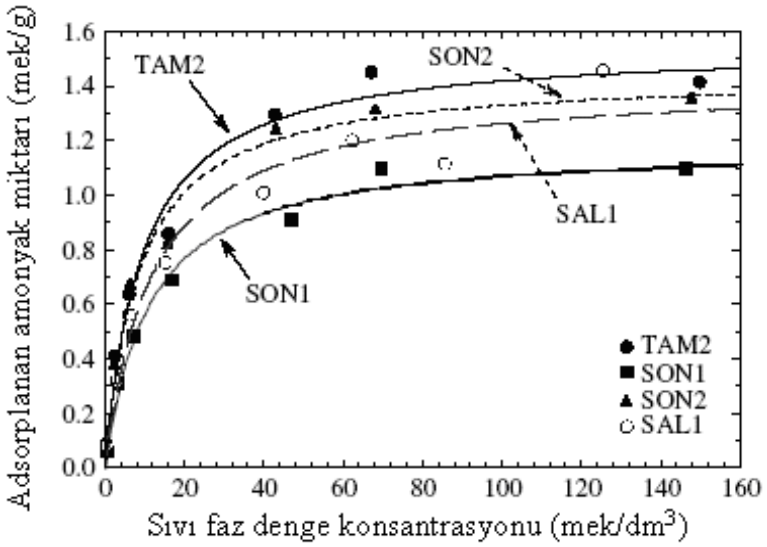
süresinin düşebileceğini ifade etmişlerdir. Buna göre amonyum giderimi yapılacak olan doğal suda sertliğin tespitinin önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Literatürde Bigadiç klinoptiloliti ile sulardan amonyum giderimi üzerine yapılmış çalışmalar mevcuttur. Bigadiç yöresinden alınmış temsili kaba taneli örneğin 1 hafta oda sıcaklığında (293^{o} K), katı:sıvı oranı 1:100 olacak şekilde, 1M NH_4Cl çözeltisi ile çalkalanmasından sonra, amonyum iyonu değiştirme kapasitesinin 1,52 mek/g olduğu saptanmıştır (Sirkecioğlu, 1993). Beler Baykal ve diğ. (1996a) tarafından Bigadiç ve Beli Plast (Bulgaristan) klinoptilolitleri ile yapılan çalışmada Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderimi için önemli bir potansiyel olabileceği sonucuna varmışlardır. Kurama ve Kaya (1998), şartlandırılmamış Bigadiç klinoptilolitinin amonyum iyonu değiştirme kapasitesini izoterm çalışmasıyla 1,20 mek/g, kırılma noktası analiziyle 1,10 mek/g olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca İnan (2001), Bigadiç klinoptiloliti ile evsel atıksuda gerçekleştirdiği izoterm çalışmalarında 5 mg/l ve 20 mg/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık amonyum tutma kapasite değerlerini sırasıyla 3,8 mg/g (0,22 mek/g) ve 8,0 mg/g (0,47 mek/g) olarak bulmuştur.

Levya–Ramos ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada dört farklı Meksika klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesi incelenmiştir. Kullanılan klinoptilolitlerden TAM2 ve SAL1'in potasyum, SON1 ve SON2'nin kalsiyum içeriği fazladır. Bu klinoptilolitlerle elde edilen izoterm eğrisi Şekil 4.7'de verilmektedir. Buna göre amonyum tutma kapasitesi TAM2, SAL1, SON1 ve SON2 için sırasıyla 1,55 mek/g, 1,41 mek/g, 1,19 mek/g ve 1,44 mek/g olarak bulunmuştur.

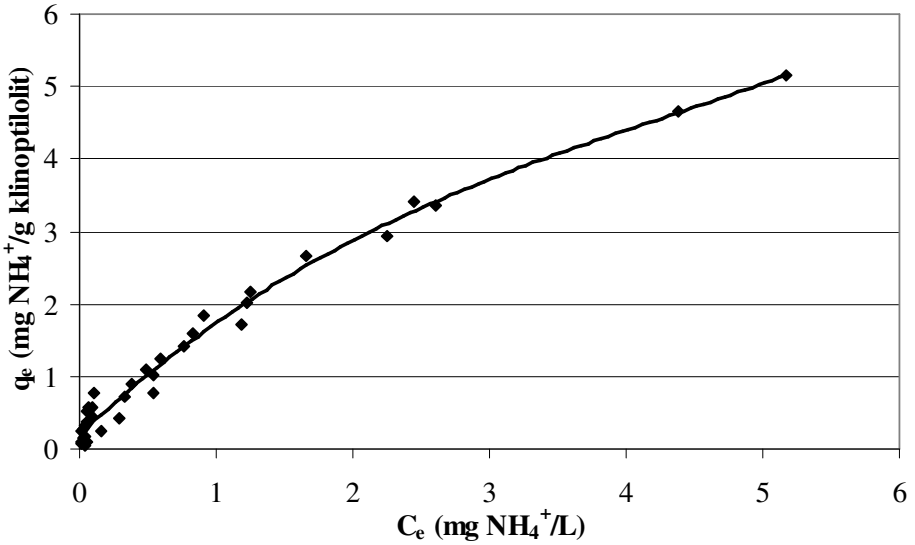
Literatürde Bigadiç klinoptilolitinin gerçek atıksularda, düşük amonyum konsantrasyonlu sularda ve yüksek amonyum konsantrasyonlu sularda arıtım amaçlı kullanımını inceleyen çalışmalar oldukça sınırlıdır. (İnan, 2001; Beler Baykal ve diğ., 2003, 2004b; Beler Baykal ve diğ., 2005a)

Allar (2005) tarafından yapılan çalışmada 200 mg NH_4^+/l'den küçük sıvı faz konsantrasyonunlarında, konsantrasyon artışı ile önemli yüzey kapasitesi artışına karşın 1500 mg NH_4^+/l'den sonra bu artışın sonlandığı görülmektedir. Amonyum klorür ve distile su ile hazırlanan sentetik numunede Bigadiç klinoptilolitinin maksimum amonyum tutma kapasitesi 19,57 mg NH_4^+/g klinoptilolit olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7: Farklı klinoptilolit örneklerinin pH 6 ve 25°C'de amonyum izotermleri

2005 yılında tamamlanan "Bigadiç Klinoptilolitinin İyon Değişimi Yoluyla Sulardan Amonyum Giderim Potansiyelinin Değerlendirilmesi" başlıklı TÜBİTAK projesinde (Beler Baykal ve diğ., 2005a) iyon değişimi yöntemiyle amonyum gideriminde seçilen amonyum konsantrasyon aralığı çok geniş tutularak incelemeler yapılmıştır. Söz konusu proje iki değişik su numunesi grubunda yapılan çalışmaları içermektedir. Düşük konsantrasyonda amonyum içeren nispeten kirlenmemiş sular ve evsel atıksularda deneyler yapılmıştır. Düşük konsantrasyonda amonyum içeren sulardaki çalışmalar, içme suyu temininde amonyum sorununa çözüm önermek amacıyla yapılmıştır ve değişik sertlikteki sularla yarışan iyonların klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesine etkisi de irdelenmiştir. Yapılan izoterm deneyleri ile düşük konsantrasyonda amonyum içeren sularda genelde uygun izoterm modelinin lineer izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da bu çalışmada kalsiyum sertliği ortalama 108 mg $CaCO_3$/l aralığında olan orta sert suyu temsil eden şebeke suyunda elde edilen izoterm eğrisi ve izoterm model sınamaları görülmektedir. Regresyon katsayısı 0,9492 olan lineer izoterm modelinin diğer modellere göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

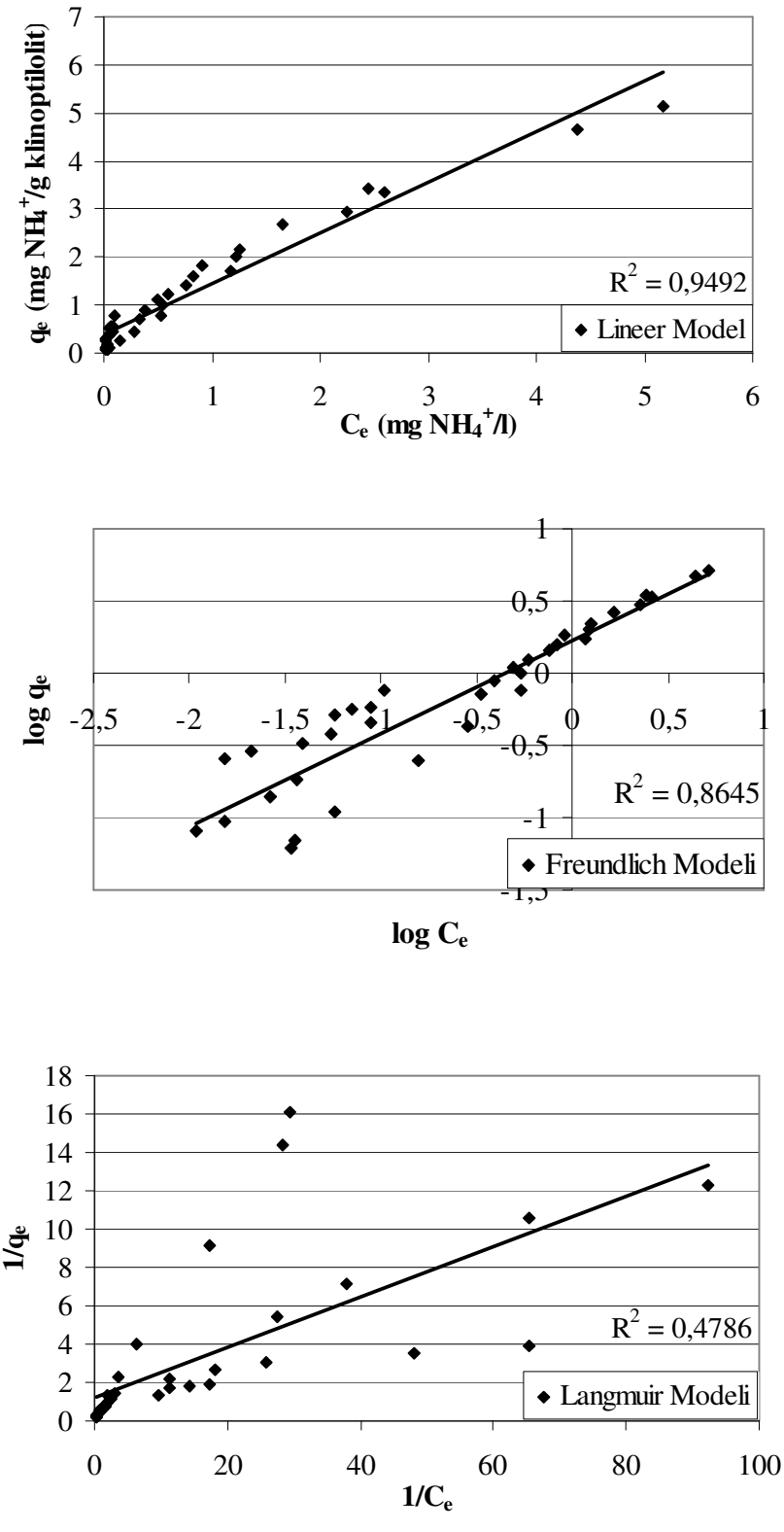


Şekil 4.8: Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi

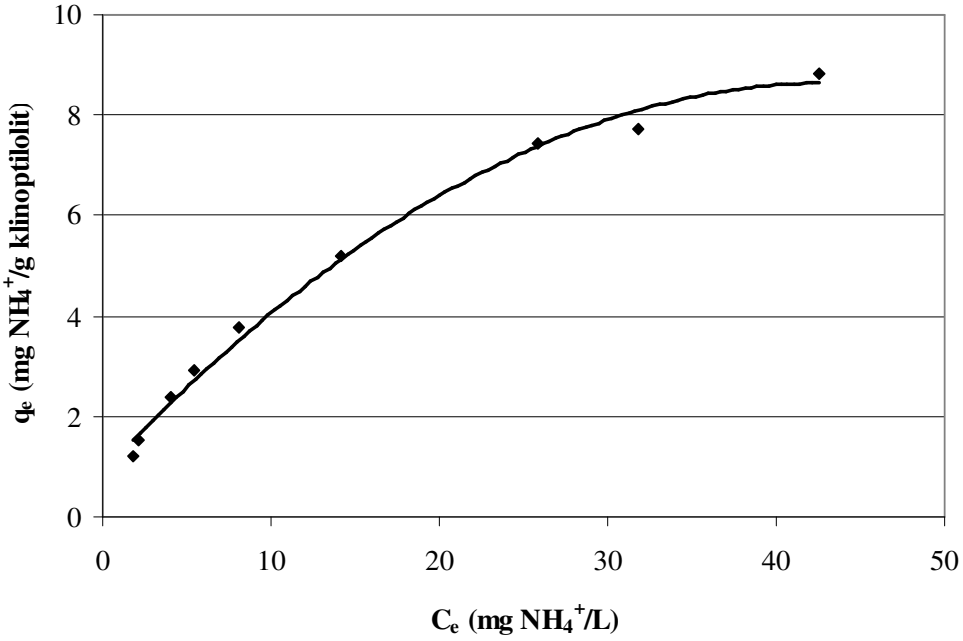
İkinci su numunesi grubu olarak evsel atıksu seçilmiş ve kirlenmemiş sularla yapılan çalışmalara benzer şekilde atıksu izoterm modelleri incelenmiştir. Evsel atıksularda amonyum konsantrasyonunun kirlenmemiş sulara göre daha yüksek olacağı noktasından hareketle, izotermler için, ancak düşük konsantrasyonlarda başarılı olduğu bilinen lineer modelin uygulanmasına gerek görülmemiştir.

Evsel atıksu numunesi ile yapılan deneylerle elde edilen izoterm eğrisi ve izoterm modelleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmektedir. 0-50 mg/l amonyum konsantrasyon aralığında en uygun izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir. Regresyon katsayısı 0,9951, Q değeri 10,8108 ve b değeri 0,0711 olan Langmuir izoterminin formülü Denklem 4.1'de verilmektedir.

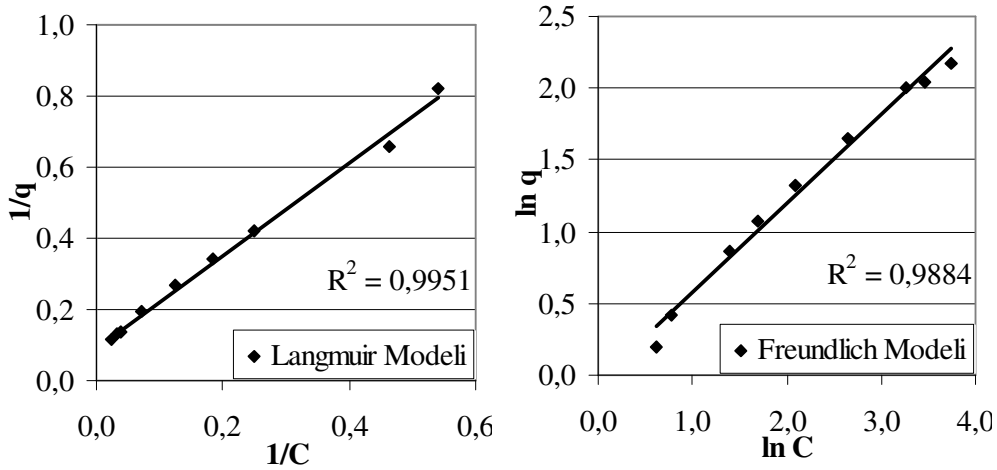
$$Q_e = \frac{0{,}7686\, C_e}{1 + 0{,}071\, C_e} \qquad \textbf{(4.1)}$$



Şekil 4.9: Orta sert su için izoterm modelleri sınaması



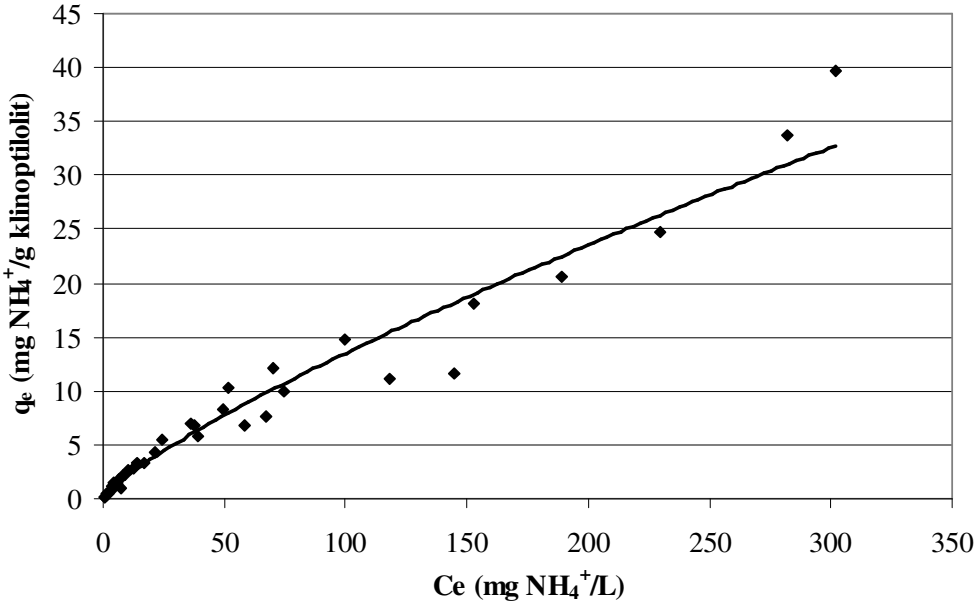
Şekil 4.10: 0-50 mg NH_4^+/L konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm eğrisi



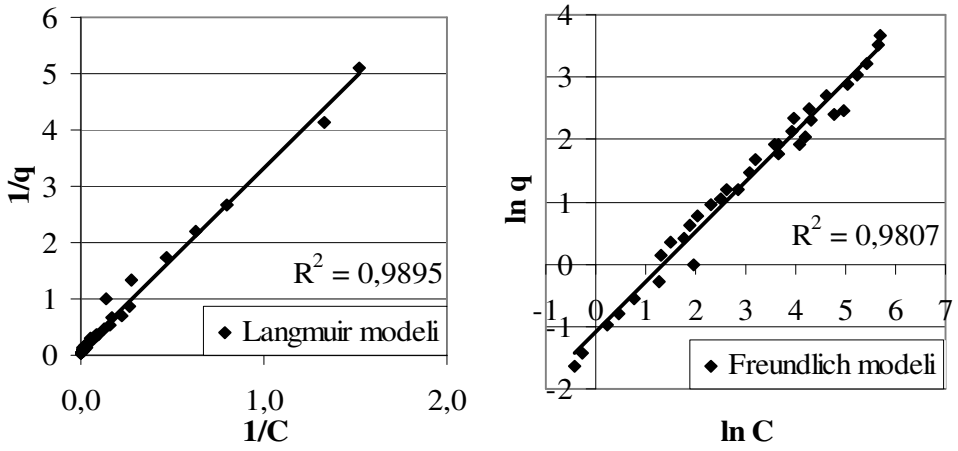
Şekil 4.11: 0-50 mg NH_4^+/l konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde1-2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm modelleri

Çalışmada ayrıca Bigadiç klinoptilolitinin arıtma kapasitesinin belirlenmesi amacıyla evsel atıksularda beklenen konsantrasyonların önemli ölçüde aşıldığı durumlar için bir ön çalışma yapılmıştır. Bu çerçevede evsel atıksu numunesi amonyum açısından NH_4Cl ile zenginleştirilerek 300 mg NH_4^+/l'ye kadar çıkılmıştır. Amonyum konsantrasyonu artırılmış evsel atıksu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Bu numune için yapılan model sınamaları da Şekil 4.13'te verilmektedir. İzoterm

modellerinden, regresyon katsayısı 0,9895 olan Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir. Elde edilen izoterm eğrisi ile yüksek konsantrasyonlarda, daha yüksek kapasite değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu konsantrasyonlardaki izoterm eğrilerinde BET izoterm modeline doğru eğilim olabileceği dikkat çekmektedir.



Şekil 4.12: 0-300 mg NH_4^+/l konsantrasyon aralığında 2-4 mm tane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm eğrileri



Şekil 4.13: 0- 300 mg NH_4^+/l konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm modelleri

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

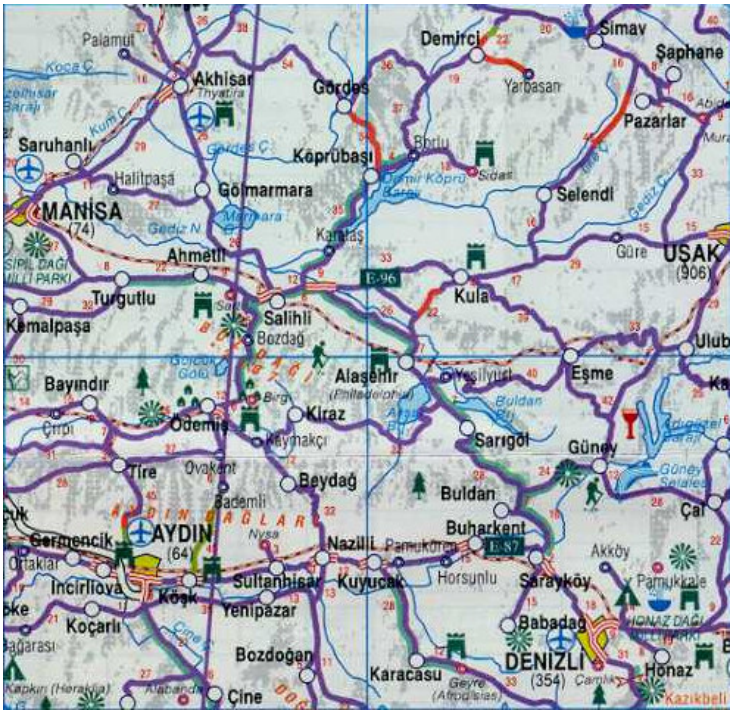
Bu çalışma kapsamında iyon değiştirici olarak Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerinden alınmış üç farklı klinoptilolit numunesi, atıksu olarak yarışan iyonların bulunmadığı durumu temsilen distile suda amonyum klorür çözülerek hazırlanan amonyum klorür çözeltisi ve evsel atıksuyu temsilen kanalizasyondan temin edilen atıksu kullanılmıştır. Öncelikle klinoptilolit numunelerinin mineralojik özelliklerinin incelenmiş ve kesikli deneylerle numunelerin amonyum giderim kapasiteleri belirlenmiş olup daha sonra sonuçlar arasında bağıntı kurulmaya çalışılmıştır. Ayrıca izoterm model sınamaları yapılmış, sodyum şartlandırma süreci ve amonyum gideriminde iyon değişim mekanizmasının etkisi incelenmiştir.

5.1. İyon Değiştirici

İyon değiştirici olarak kullanılan doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit için Gördes, Bigadiç ve Yalova olmak üzere üç ayrı yöreden numuneler alınmıştır. Türkiye haritası Şekil 5.1'de, yörelere ait yer bulduru haritaları Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.1: Türkiye Haritası



Şekil 5.2: Gördes Yöresi Yer Bulduru Haritası



Şekil 5.3: Bigadiç Yöresi Yer Bulduru Haritası



Şekil 5.4: Yalova Yöresi Yer Bulduru Haritası

Gördes numunesi Rota Madencilik'e ait olan ocaktan alınmış, aynı firmanın cevher hazırlama tesisinde kırılıp 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm'lik boyut aralıklarında elenmiştir.

Bigadiç numunesi, Etibank'a ait olan Bigadiç'teki bor ocağının yantaşı olan klinoptilolitin ticaretini yapan Turk Zeolit firması aracılığıyla temin edilmiş, aynı firmanın tesislerinde kırılmış ve İ.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü cevher hazırlama pilot tesisinde 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm'lik boyut aralıklarında elenmiştir.

Yalova numunesi Rota Madencilik'in Yalova'daki bir araziden aldıkları yarma numuneleri olup İ.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü cevher hazırlama pilot tesisinde çeneli, merdaneli ve konili kırıcılardan geçirilerek sırasıyla 13 mm, 9 mm, 4 mm altına indirilmiş; daha sonra 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm'lik boyut aralıklarında elenmiştir.

Gördes numunesinin tüm boyut aralıklarında, Balıkesir ve Yalova numunelerinin ise 1-2 mm boyut aralıklarında sodyum formları hazırlanmış ve deneyler bu numunelerle de tekrarlanmıştır. Amonyum gideriminde en etkin form olan sodyum formlarının hazırlanmasında kullanılan şartlandırma yönteminin detayları Başlık 5.4.1'de anlatılmıştır.

Deneylerden önce kullanılacak olan klinoptilolit distile su ile yıkanarak tozdan arındırılmış ve önce oda sıcaklığında sonra 105°C'lik etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulup desikatörde oda sıcaklığına getirilmiştir.

5.2. Su Numuneleri

Deneyler öncelikle evsel atıksu mertebesindeki amonyum konsantrasyonlarında, klinoptilolit numunelerinin amonyum tutma kapasitelerini belirlemek amacıyla distile suda amonyum klorür çözülerek hazırlanmış amonyum klorür çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Yarışan iyonların bulunmağı bu koşullarda elde edilen sonuçlar klinoptilolit numunelerinin maksimum amonyum tutma kapasitelerini vermektedir.

Aynı deneyler, klinoptilolit tarafından tutulan yarışan iyonların (sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi) mevcut olması halinde klinoptilolit numunelerinin kapasitelerini belirlemek amacıyla İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi rögarından alınan kanalizasyon suyuyla tekrarlanmıştır. Kanalizasyon suyunun karakterizasyonu Tablo 5.1'de verilmektedir.

Tablo 5.1: Kanalizasyon suyunun karakterizasyonu

KOİ, mg/l	64 – 390*
NH_3-N, mg/l	3 – 38
TKN, mg/l	4 – 47*
AKM, mg/l	23 – 300*
pH	6.2 – 8.5
Ca, mg/l	35-73
Mg, mg/l	3-52
Na, mg/l	30-59
K, mg/l	10-16

* (Büyük, 2004)

5.3. Analiz Yöntemleri

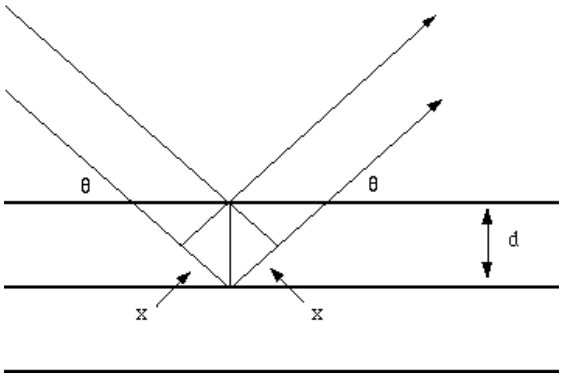
Klinoptilolit numunelere mineralojik analiz kapsamında X-ışınları kırınımı, kimyasal analiz, özgül kütle, parça yoğunluğu, yığın yoğunluğu, aşınma katsayısı, gözenek boyut dağılımı, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı parametrelerinde incelenmiştir. İzoterm çalışmaları için amonyum ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca iyon

değişim oranı için Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} ve şartlandırma deneyleri için yine Na^{+} ölçümleri yapılmıştır.

5.3.1. X-ışınları kırınımı (X-ray difraction-XRD)

Numunelerin klinoptilolit içerikleri ve yabancı minerallerin varlığı X-ışınları kırınımı yöntemi ile incelenmiştir. Dalga boyu l=1,5418 Å olan CuK_a ışınlarının birinci mertebeden (n=1) parıldama açıları RIGAKU marka toz difraktometresi ile ölçülerek klinoptilolit numunelerinin XRD izleri belirlenmiştir. Numune içinde bulunan klinoptilolit minerali ya da diğer minerallerin yüzeylerinden parıldayan ışınların şiddetine bağlı olarak oluşan XRD pikleri incelenerek mineralojik analiz yapılmıştır. Her pike karşılık gelen düzlemler arası d uzaklığı Bragg tarafından türetilen Denklem 5.1 bağıntısından hesaplanmıştır. Şekil 5.5'te X-ışınlarının kırınımı ile oluşan Θ açısı ile d mesafesi görülmektedir.

$$d=nl/2 \sin \Theta \qquad \textbf{(5.1)}$$



Şekil 5.5: X-ışınlarının bir katıda iki atom düzleminden yansıması

5.3.2. Kimyasal analizler

Kimyasal analizler kapsamında klinoptilolitlerin kızdırma kaybı, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O ve K_2O içerikleri belirlenmiştir.

Ateş zaiyatı (Kızdırma kaybı) tayini:

Klinoptilolitin mineralojik yapısında bağlı olarak bulunan su oranının belirlenmesi için kızdırma kaybı tayini yapılmıştır.

105°C'lik etüvde kurutulmuş numuneden porselen krozeye 1 gr alınır. 1000°C'lik kül fırınında 1 saat tutulur. Çıkarılıp desikatörde soğutulur ve tartılır. Kızdırma kaybı oranı Denklem 5.2 ile hesaplanır.

$(T_1\text{-}T_2)* 100 = \%\ AZ$ **(5.2)**

T_1: İlk tartım (g)

T_2: İkinci tartım (g)

SiO_2 analizi:

Klinoptilolitlerin ana yapısını oluşturan ve iyon değişimi mekanizmasında etkin olmayan silisyum dörtyüzlülerinin oranını belirlemek amacıyla SiO_2 analizi yapılmıştır.

Öğütülmüş numune 105 ºC etüvde 2 saat kurutulur ve desikatörde soğutulur. Platin kroze içerisine 2,5 gr tartım alınır saf su ile hafif nemlendirilir. Titanın etkilenmemesi için birkaç damla H_2SO_4 damlatılır. Platinin 3/4'üne kadar HF eklenir; 150-200ºC'lik hot plate üzerinde asidi buharlaştırılır, böylece silisyum SiF_4 halinde uçar. Bu işlem iki kere tekrarlanır. Asidin tam uçması gerektiğinden sıcaklık kademeli olarak yükseltilerek kuruluğa kadar buharlaştırılır. Hot plate'te tamamen kuruyup asit ortamdan uzaklaşınca sıcaklık 1000ºC'ye kadar kademeli olarak yükseltilir. 1000ºC'lik fırında 20 dakika bekletilir. Daha sonra desikatörde soğutulur. İkinci tartım alınır (T_2). Na_2CO_3 eritişi yapılır. Platindeki eritiş 1/1 HCl ile köpürme durana kadar çözülür ve 250'lik balon jojeye alınır. Buradan Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2 analizleri yapılabilir. SiO_2 oranı Denklem 5.3 ile hesaplanır.

$$\%\ SiO_2 = \frac{(T_1 - T_2)*100}{Toz\ numunenin\quad tartı\mu\ (2{,}5g)} \qquad \textbf{(5.3)}$$

T_1 : platin darası + 2,5 gr numune

T_2 : silisi uçurulmuş platinin tartımı

Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve TiO_2 tayini :

Öğütülmüş numuneden, platin kroze içine 0,5 gr. Tartım alınır. Boraks – Sodyum karbonat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$ - Na_2CO_3) (1/2) karışımından 6-8 gr ilave edilip cam çubukla karıştırılır. Krozenin kapağı kapatılarak oda sıcaklığındaki fırına atılır. Fırın 1000 ^oC ye geldikten sonra bu sıcaklıkta 1 saat bekletilir.

Oda sıcaklığını gelen platin kroze ve kapağı 400 ml' lik behere alınır. Üzerine 60 ml 1/1 HCL ve 50 ml sıcak saf su konularak 200 ^oC'de bulunan hot-plate üzerinde çözülür. Krozedeki numune tamamen çözündüğünde platin kroze ve kapağı beherin içine yıkanarak beherden çıkartılır. Demirin yükselmesi için behere 1 ml HNO_3 ilave

edilir. 5 dakika kaynatılır. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra 250 ml balon jojeye alınarak Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2 tayinleri yapılır. (R_2O_3 stok çözelti)

Al_2O_3 tayini:

Klinoptilolitlerin ana yapısını oluşturan ve iyon değişimi mekanizmasında etkin olan alüminyum dörtyüzlülerinin oranını belirlemek amacıyla Al_2O_3 analizi yapılmıştır. Fe_2O_3 tayini yapılan çözeltiye tahmini Al_2O_3 miktarına göre 0,1 N EDTA'nın fazlası konur, %30'luk NH_4CH_3COO ile pH=4-5,5 seviyesine getirilir ve kaynatılır. PAN indikatörü katılarak $CuSO_4$ çözeltisi ile leylak rengi oluncaya kadar titre edilir. Böylece EDTA fazlası bulunmuş olur. Al_2O_3 oranı Denklem 5.4 ile hesaplanır.

$$\%\ Al_2O_3 = \frac{Çözelti\ \ faktörü * Sarfiyat * \left((250/50) * 0{,}005098\right)}{Tartıa} * 100 \qquad \textbf{(5.4)}$$

0,1 N EDTA'nın 1 ml'si 5,098 mg Al_2O_3'e tekabül eder.

Fe_2O_3 tayini :

Klinoptilolitlerin ana yapısını oluşturan ve iyon değişimi mekanizmasında etkin bir diğer yapı olan demir dörtyüzlülerinin oranını belirlemek amacıyla Fe_2O_3 analizi yapılmıştır. 250 ml'lik ana çözeltiden 50 ml behere alınır. %25'lik NH_4CH_3COO ilave edilerek pH 2,5-3 seviyesine getirilir. 5-6 damla salisilik indikatörü ilave edilir. %3'e kadar olan demirlerde 0,01 N EDTA, daha yüksek demirlerde 0,1 N EDTA ile titrasyon yapılır. Dönüm noktasında çözeltinin rengi renksiz veya soluk sarıdır. Fe_2O_3 oranı Denklem 5.5 ile hesaplanır.

$$\%Fe_2O_3 = \frac{Çözelti\ \ faktörü * Sarfiyat * \left((250/50) * 0{,}007985\right)}{Tartıa} * 100 \qquad \textbf{(5.5)}$$

0,1 N EDTA'nın 1 ml'si 7,985 mg Fe_2O_3'e tekabül eder.

TiO_2 analizi

Numunedeki klinoptilolit dışı safsızlıklardan gelmesi muhtemel titanyum oranının belirlenmesi için TiO_2 analizi yapılmıştır. Hazırlanan R_2O_3 çözeltisinden (250 ml) 25 ml çözelti 100'lük balon jojeye çekilir. 2,5 ml H_2SO_4; 2,5 ml H_3PO_4; 1 ml H_2O_2 ilave edilir. Saf su ile 100 ml'ye tamamlanır. Numunenin konsantrasyon aralığında standartlar hazırlanır ve UV Spektrofotometre cihazında 425 nm dalga boyunda numunenin okuması yapılır. TiO_2 oranı Denklem 5.6 ile hesaplanır.

$$\% \, TiO_2 = \text{okunan} * \frac{250/25}{Tartıa\,(0{,}5\,gr) * 1000} * 100 = 2 * okunan \quad konsantrasyon \qquad \textbf{(5.6)}$$

Standartların hazırlanması:

-Uluslararası standartlarla aynı koşullarda hazırlanır.

-Kör çözeltisi hazırlanır.

Standart TiO_2 çözeltisi hazırlanışı:

0,5 gr kurutulmuş toz tartıp karışık boraks ile eritiş yapılır. (0-100^{0}C 1 saat 20 ml H_2SO_4 katılır saf su katıp çözülür. 500 ml'ye saf su ile tamamlanır. Buradan 10 ml çekilip 100'lük balon jojede saf su ile tamamlanır. Bu stok TiO_2 çözeltisi olup bundan seyreltme ile 0,10-0,30-0,50-0,70-1,00 (ppm/ml) standartları hazırlanır.

CaO, MgO, Na_2O ve K_2O tayini:

Klinoptilolitlerin ana yapısını oluşturan alüminyum dörtyüzlülerine bağlanan ve iyon değişimi mekanizmasında etkin olan değiştirilebilir iyonların oranını belirlemek amacıyla CaO, MgO, Na_2O ve K_2O analizleri yapılmıştır.

Numunenin hazırlanması: Platin krozeye 0,1gr numune tartılır. Üzerine 0,6 gr $LiBO_2$ ilave edilir. Iyice karıştırılır ve 1000^{0}C kül fırınında 15 dakika eritiş yapılır. Saf su içine batırılarak soğutulur. Soğutulan kroze 400 ml.lik beher içine yerleştirilir. 100 ml sıcak saf su, 20 ml konsantre HCl ilave edilerek ucu teflon kaplı baget ile numune çözülür.

Çözelti behere boşaltılır. Çözünmeyen kısım tekrar sıcak su ve asit ilavesi ile çözülür. Numune tamamen çözülünceye kadar bu işlem tekrarlanır. Beherdeki çözelti 250 ml'lik balon jojeye alınır ve hacme tamamlanır. (Stok çözelti A) Hazırlanan bu çözeltiden her element için cihazın hassasiyet sınırları içerisinde kalacak şekilde seyreltme yapılır.

CaO tayini:

Stok çözelti A'dan 100 ml'lik balona 10 ml çekilir, üzerine 2 ml lantanoksit ilave edilerek 100 ml'ye tamamlanır. Atomik absorpsiyon cihazında 422,7 nm dalga boyunda numune okuması yapılır. CaO oranı Denklem 5.7 ile hesaplanır.

$$\%CaO = \frac{(Num\,mg/ml\,elemen) * (250) * (Seyretlme\,Fak.) * (Okside\,Dönme\,Faktörü)}{Numune\,Ağırlığı\,(mg)} * 100 \qquad \textbf{(5.7)}$$

MgO tayini:

Stok çözelti A'dan 100 ml'lik balona 10 ml çekilir, üzerine 2 ml lantanoksit ilave edilerek 100 ml'ye tamamlanır. Atomik absorpsiyon cihazında 285,2 nm dalga boyunda numune okuması yapılır. MgO oranı Denklem 5.8 ile hesaplanır.

$$\%MgO = \frac{(Nummg/mlelement)*(250)*(SeyretlmeFak.)*(OksideDönmeFaktörü)}{NumuneAğırlığı(mg)}*100 \quad \textbf{(5.8)}$$

Na_2O tayini:

Stok çözelti A'dan element konsantrasyonuna göre, 100 ml'lik balona 10 ml çekilir ve 100 ml'ye tamamlanır. Atomik absorpsiyon cihazında 589 nm dalga boyunda numune okuması yapılır. Na_2O oranı Denklem 5.9 ile hesaplanır.

$$\%Na_2O = \frac{(Nummg/mlelement)*(250)*(SeyreltmeFak.)*(OksideDönmeFaktörü)}{NumuneAğırlığı(mg)}*100 \quad \textbf{(5.9)}$$

K_2O tayini:

Stok çözelti A'dan elenment konsantrasyonuna göre, 100 ml'lik balona 10 ml çekilir ve 100 ml'ye tamamlanır. Atomik absorpsiyon cihazında 766,5 nm dalga boyunda numune okuması yapılır. K_2O oranı Denklem 5.10 ile hesaplanır.

$$\%K_2O = \frac{(Nummg/mlelement)*(250)*(SeyreltmeFak.)*(OksideDönmeFaktörü)}{NumuneAğırlığı(mg)}*100 \quad \textbf{(5.10)}$$

5.3.3. Aşınma katsayısı

Klinoptilolitler iyon değişimi sırasında aşınmaya uğrayarak malzeme kaybına ve kolonda tıkanmalara sebep olmaktadır. Bu nedenle numunelerin aşınma katsayıları darbeli aşınma deneyi ile belirlenmiştir.

Darbeli aşınma deneyi standart Los Angeles metodunun (TS 699, 1987) bir varyasyonu şeklinde gerçekleştirilmiştir. Deneyin amacı Standart Los Angeles deneyininkinden farklı olduğundan 1-2 mm boyut aralığında numunelerle çalışılmış, elek göz açıklığı suyla birlikte kaybedilen numune boyutuna karşılık gelen 0,074 mm olarak seçilmiş (Metcalf & Eddy, 2003) ve çelik bilyalar kullanılmayarak otojen aşındırma tercih edilmiştir.

Deneyde iki tarafı kapalı çelik silindir biçiminde ve iç çapı 710 mm, boyu 508 mm olan Los Angeles aşındırma cihazı kullanılmıştır. Silindir dakikada 30-33 devir yapacak şekilde bir motor vasıtasıyla ekseni etrafında döndürülebilecek donanıma

sahip olup devir sayısını gösteren ve otomatik olarak 100. ve 500. devirler sonunda dönmeyi durduracak bir nümeratör mevcuttur.

Kırılıp 1-2 mm boyut aralığında elenmiş numune 110°C±5°C sıcaklığa ayarlanmış etüvde değişmez kütleye gelinceye kadar kurutulur. Uygun bir desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulan deney numunelerinden 5000 g alınarak Los Angeles aşındırma cihazı içerisine konularak 100 devir yaptırılır. 100 devir sonunda cihazdan çıkarılan deney numunesinin tamamı göz açıklığı 0,074 mm olan kare gözlü elekten elenir ve elek üzerinde kalan kısım tartılır. Bundan sonra 0,074 mm'lik elek üzerinde kalan ve geçen tüm malzeme tekrar Los Angeles aşındırma cihazı içerisine konulur ve 400 devir daha yaptırılır. Bu suretle toplam 500 devir yaptırılmış olur. Cihazdan çıkarılan deney numunesi yukarıda açıklandığı şekilde tekrar göz açıklığı 0,074 mm olan kare gözlü elekten elenir ve elek üzerinde kalan kısım tartılır.

100 ve 500 devir sonundaki aşınma kaybı Denlem 5.11 ve Denklem 5.12 yardımıyla hesaplanır:

$$K_{100} = \frac{G_0 - G_{100}}{G_0} * 100 \qquad \textbf{(5.11)}$$

$$K_{500} = \frac{G_0 - G_{500}}{G_0} * 100 \qquad \textbf{(5.12)}$$

K_{100}= 100 devir sonundaki aşınma kaybı (%)

K_{500}= 500 devir sonundaki aşınma kaybı (%)

G_0= Deney numunesinin deneyden önceki kütlesi (g)

G_{100}= Deney numunesinin 100 devir sonunda göz açıklığı 0,074 mm olan elek üzerinde kalan kısmının kütlesi (g)

G_{500}= Deney numunesinin 500 devir sonunda göz açıklığı 0,074 mm olan elek üzerinde kalan kısmının kütlesi (g)

5.3.4. Yoğunluklar

Klinoptilolitin yoğunluğun düşük olması gözenekli bir yapıya işaret etmektedir. Bu nedenle numune yoğunlukları özgül kütle, parça yoğunluğu ve yığın yoğunluğu olmak üzere üç farklı türde ölçülmüştür.

5.3.4.1. Özgül kütle

Bu deney üç deney numunesi üzerinde yapılır. (TS 699, 1987)

Temsil edici özelliğe sahip toplam olarak en az 2 kg kadar numune, tamamı göz açıklığı 0,2 mm olan kare gözlü elekten geçecek şekilde öğütülür ve değişmez kütleye kadar kurutulur.

Oda sıcaklığındaki su ile tamamen doldurulan piknometre, kapağı kapatıldıktan ve üzerindeki su damlaları kuru bir bezle alındıktan sonra 0,01 g hassasiyetle tartılır (G_{ps}). Piknometre içindeki su tamamen boşaltıldıktan ve etüvde kurutulup soğutulduktan sonra tekrar tartılarak piknometre (kapağı ile birlikte) kütlesi bulunur (G_p).

Kurutulup soğutulmuş olan öğütülmüş numuneden 250 g±5 g kadar alınarak kuru bir huni yardımıyla piknometre içine konulur ve kapağı ile birlikte 0,01 g hassasiyetle tartılır (G_{pn}).

İçinde deney numunesi bulunan piknometre, hacminin ¼'üne kadar su ile doldurulur ve deney numunesi taneleri içerisindeki hava kabarcıklarının kalmaması için vakum pompasına bağlanır. Vakum pompası ile hava alma işlemi, piknometre sık sık çalkalanarak kolaylaştırılır ve işleme hava kabarcıkları çıkmayıncaya kadar devam edilir. Hava alma işlemi sonunda piknometre su ile tamamen doldurulur ve 0,01 g hassasiyetle tartılır (G_{pns}).

Özgül kütle Denklem 5.13 formül ile hesaplanır:

$$d_o = \frac{G_{pn} - G_p}{(G_{pn} - G_p) - (G_{pns} - G_{ps})} \qquad \textbf{(5.13)}$$

d_o= taşın özgül kütlesi (g/cm^3)

G_{pn}= (piknometre+deney numunesi) kütlesi (g)

G_p= piknometre kütlesi (g)

G_{pns}= (piknometre+deney numunesi+su) kütlesi (g)

G_{ps}= su ile dolu piknometre kütlesi (g)

5.3.4.2. Hacim kütlesi

Bu deneyle doğal taşların boşlukları ile birlikte birim hacminin kütlesi tayin edilir. (TS 699, 1987)

Düzgün geometrik şekilli olmayan deney numuneleri için hacim kütlesi tayini deneyinde boyutları en az 5 cm olan düzgün geometrik şekli olmayan üç adet deney numunesi kullanılır. Her bir deney numunesinin ağırlığı 350 g'dan az olmamalıdır.

Sert bir fırça ile fırçalandıktan sonra su ile yıkanan deney numuneleri, içerisinde 20°C±5°C sıcaklıkta su bulunan bir kabın içine yarısına kadar daldırılır. Bu durumda 1 saat bekletildikten sonra 20 mm±5 mm kalınlıkta su ile örtülecek şekilde, en az 24 saat süre ile su içerisinde bırakılır.

Bu şekilde arşimet terazisi ile su içinde yapılacak tartım sırasında su emerek sonuçları etkilemeyecek derecede doygun hale getirilmiş bulunan deney numuneleri sudan çıkarılarak arşimet terazisinde su içinde 0,1 g hassasiyetle tartılır (G_{ds}).

Bundan sonra deney numunesi üzerindeki su damlaları, ıslatılıp sıkılmış bir bez veya süngerle alınır ve bekletilmeksizin havada 0,1 g hassasiyetle tartılır (G_{dh}).

Deney numuneleri bundan sonra değişmez kütleye gelinceye kadar kurutulur ve 0,1 g hassasiyetle tartılarak kurutulmuş taşın kütlesi bulunur (G_{dk}).

Doğal taşların hacim kütlesi Denklem 5.14 ile hesaplanır:

$$d_h = \frac{G_k}{G_{dh} - G_{ds}} (g/cm^3) \quad \textbf{(5.14)}$$

d_h= Taşın hacim kütlesi (g/cm^3)

G_k= Değişmez kütleye kadar kurutulmuş deney numunesinin kütlesi (g)

G_{dh}= Doygun haldeki deney numunesinin havadaki kütlesi (g)

G_{ds}= Doygun haldeki deney numunesinin su içindeki kütlesi (g)

5.3.4.3. Gevşek yığın yoğunluğu

Gevşek yığın yoğunluğu belirli bir ölçü kabı içerisindeki sıkışmamış kuru doğal taşın kütlesinin ölçü kabının hacmine bölünmesi ile elde edilen değerdir. (TS EN 1097-3, 1999)

Deneyde korozyona dayanıklı metalden yapılmış, su sızdırmaz, iç çapının iç derinliğine oranı 0,5-0,8 mm arasında olan silindirik ölçü kabı kullanılır. Deneyde kullanılan numunelerin boyut aralığı 1-2 mm olup standartta üst tane boyutu 4 mm'ye kadar olan numuneler için kullanılabileceği belirtilen en küçük ölçü kabı hacmi 1 l'dir.

Numune 110°C±5°C sabit kütleye kadar kurutulduktan sonra desikatörde oda sıcaklığına getirilir. Boş, kuru, temiz ölçü kabı tartılır (ml). Ölçü kabı yatay bir yüzeye yerleştirilir ve kürek kullanılarak numune ile tamamen doldurulur. Ölçü kabı doldurulurken, küreği numune kabı üst çevresinde dayayarak segregasyon minimum seviyede tutulmalıdır. Ölçü kabının üst yüzeyinden taşan agregalar dikkatlice yüzeyden uzaklaştırılır ve segregasyonu önlemek için yüzeyde düzgün bir dağılım sağlanır. Aggreganın üst yüzeyi sıkıştırmaya sebep olmadan cetvel ile düzeltilir. Dolu numune kabı %1 hassasiyetle tartılır. Deney üç numune ile yapılmalıdır. Gevşek yığın yoğunluğunun hesaplaması Denklem 5.15'te verilmiştir.

$$r_b = \frac{m_2 - m_1}{V} \qquad \textbf{(5.15)}$$

r_b= Gevşek yığın yoğunluğu (mg/m^3)

m_2= Ölçü kabı ve deney numunesinin kütlesi (kg)

m_1=Boş ölçü kabı kütlesi (kg)

V= Ölçü kabının hacmi (l)

5.3.5. Gözenek boyut dağılımı & Gözenek hacmi

Klinoptilolitin gözenek yapısı giderilmesi istenen iyonların fonksiyonel gruplara ulaşabilme özelliğini etkilemektedir. Bu nedenle numunelerin gözenek boyut dağılımları ve gözenek hacimlari incelenmiştir. Gördes, Bigadiç, Yalova yörelerine ait 1-2 mm boyut aralığındaki klinoptilolit numunelerinin orjinal ve Na formlarının gözenek boyut dağılımlarını ve gözenek hacimlerini tespit etmek için Quantachrome marka Poremaster 60 model civalı porozimetre kullanılmıştır. Cıvalı porozimetreler, tepkimeye girmeyen, ıslatımsız bir sıvının yeterli basınç uygulanmadıkça küçük gözeneklere giremeyeceği fiziksel prensibine göre çalışmaktadırlar. Uygulanan basınç ile gözenek çapı arasındaki ilişki Washburn denklemi Denklem 5.16 ile elde edilmektedir:

$$D=(-4\gamma \cos\Theta)/P \quad \textbf{(5.16)}$$

Burada P uygulanan basınç, D gözenek çapı, γ cıvanın yüzey gerilimi (480 dyne/cm) ve θ cıva ile gözenek duvarı arasındaki kontakt açıdır (genellikle 140°). Bilgisayar kontrollü olan civalı porozimetre ölçümlerinden elde edilen cıva intrüzyon ve ekstrüzyon verilerinden gözenek boyutu/hacim dağılımlarının oluşturulmasında yararlanılır.

5.3.6. Spesifik yüzey alanı

Klinoptilolitin spesifik yüzey alanı arttıkça bir yüzey prosesi olan iyon değişimi kapasitesi artmaktadır. Gördes, Bigadiç, Yalova yörelerine ait 1-2 mm boyut aralığındaki klinoptilolit numunelerinin orjinal ve Na formlarının yüzey alanlarının tesbiti BET yöntemiyle çalışan Quantachrome marka Nova 2200e model yüzey alanı ölçüm cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Her numune analizden önce 110°C±5° C'de nemi alındıktan sonra cihaza yerleştirilmiş ve sıvı azot ortamında (-198°C) gaz (N_2) adsorplaması ve adsorplanan gazın su ortamında (oda sıcaklığında) desorpsiyonu tekniği ile yüzey alanı ölçülmüştür.

5.3.7. Amonyum ölçümleri

Sıvı faz başlangıç ve denge amonyum konsantrasyonlarının tespiti amacıyla atıksu numunelerinin amonyum değerleri Orion marka 720-A model iyonmetre ve amonyum elektrodu kullanılarak ölçülmüştür.

Elektrodun ölçüm prensibi: Amonyum elektrodu, elektrod gövdesi ve değiştirilebilr algılama modülünden oluşur. Algılama modülü bir iç referans elementi (Ag/AgCl) ve amonyum seçici membranla temas halinde olan iç çözeltiden oluşur.

Nernst Denklemi: Membran amonyum çözeltisi ile temas edince membranın içine doğru bir geçiş potansiyeli oluşur. Bu potansiyel, çözetideki serbest amonyum iyonunun aktivitesine bağlıdır ve sabit referans elektrod potansiyeline karşı pH/mV veya konsantrasyon ölçer ile belirlenir. Çözeltideki amonyum iyonunun aktivitesine karşılık gelen, ölçülen potansiyel Denklem 5.17'deki Nernst denklemi ifadesi ile tanımlanır.

$E=E°+s\ Log(a_i)$ **(5.17)**

E : Ölçülen elektrod potansiyeli

E° : Referans potansiyeli

a_i : Çözeltideki amonyum iyonunun aktivite seviyesi

s: elektrod eğimi (25°C'de yaklaşık 58 mV)

Elektrod ile ölçüm: Referans elektrodun iç ve dış çözeltileri doldurulur; iyon seçici elektrodun membranı takılır. İyon seçici elektrod ve referans elektrodu iyonmetreye bağlanır. NH_4Cl kullanılarak 1 M standart amonyum çözeltisi ve 0,25 M magnezyum asetat ve 0,5 M asetik asit ile ISA çözeltisi hazırlanır. Elektrodun kalibrasyonu için 1 M'lık NH_4Cl çözeltisi 1/10, 1/100, 1/1000 oranlarında seyreltilerek numune konsantrasyonlarını içeren değerlerde üç adet 100 ml'lik standart kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. Kalibrasyon için 150 ml'lik beherlere konan standart kalibrasyon çözeltilerine 10'ar ml ISA eklenerek ve en düşük konsantrasyondakinden başlanarak amonyum konsantrasyonları iyonmetrede ölçülür. Ölçüm işlemi tamamlanınca iyonmetreye çözeltinin gerçek konsantrasyon değeri girilir. Aynı işlem diğer standartlarla da tekrarlanır. Kalibrasyon tamamlandığında iyonmetre otomatik olarak kalibrasyon eğrisinin eğimini hesaplar. Eğim -54 mV ile -60 mV arasında ise kalibrasyon doğru kabul edilir. Kalibrasyondan sonra yine en düşük konsantrasyondakinden başlanarak standartlarla aynı hacimde hazırlanmış olan numunelerin ölçümleri yapılır. 10 numune ölçüldükten sonra elektrodun kalibrasyonu değeri bilinen bir standartla kontrol edilmeli; sapma varsa kalibrasyon tekrarlanmalıdır.

5.3.8. Toplam sertlik analizi

25 ml numune erlene alınır ve toplam hacim 50 ml olacak şekilde distile su seyreltilir. Numunenin üzerine 1-2 ml amonyak tampon çözeltisi eklenerek pH'ın 10±0,1'e gelmesi sağlanır. 1-2 damla EBT (Eriochrome Black T) indikatörü eklenir. Numune karıştırılarak 0,01 M standart EDTA titrantı ile şarap kırmızısı renk kaybolana kadar titre edilir. Dönüm noktasında çözelti mavi renklidir. Toplam sertlik Denklem 5.18 kullanılarak hesaplanır (Standard Methods, 1998):

$$\text{Toplam Sertlik (mg } CaCO_3/l) = \frac{A * B * 1000}{numune\ (ml)} \quad \textbf{(5.18)}$$

A= Numune için harcanan EDTA çözeltisi miktarı (ml)

B= 1 ml EDTA titrantına eşdeğer mg $CaCO_3$

5.3.9. Kalsiyum analizi

50 ml veya 50 ml'ye tamamlanmış belli hacimdeki numune hazırlanır. 1-2 ml 1N NaOH ilave edilerek pH'ın 12±0,1'e gelmesi sağlanır. 0,1-0,2 g müreksit ilave edilir. Çözelti rengi pembeden menekşe rengine dönene kadar 0,01 M standart EDTA titrantı ile titre edilir. Kalsiyum sertliği Denklem 5.19 ve Denklem 5.20 kullanılarak hesaplanır (Standard Methods, 1998):

$$\text{Kalsiyum sertliği (mg } CaCO_3\text{/l)} = \frac{A * B * 1000}{numune\ (ml)} \quad \textbf{(5.19)}$$

$$\text{Kalsiyum sertliği (mg } Ca^{+2}\text{/l)} = \frac{A * B * 400,8}{numune\ (ml)} \quad \textbf{(5.20)}$$

A= Numune için harcanan EDTA çözeltisi miktarı (ml)

B= 1 ml EDTA titrantına eşdeğer mg $CaCO_3$

5.3.10. Magnezyum analizi

Magnezyum miktarı toplam sertlik ile kalsiyum sertliği arasındaki farktan Denklem 5.21 ve Denklem 5.22'de gösterildiği şekilde hesaplanır (Standard Methods, 1998):

Magnezyum sertliği (mg $CaCO_3$/l)=Toplam Sertlik-Kalsiyum Sertliği **(5.21)**

Magnezyum sertliği (mg Mg^{+2}/l)=Magnezyum Sertliği (mg $CaCO_3$/l)*0,243 (**5.22)**

5.3.11. Na-K analizi, pH, İletkenlik

Sodyum ve potasyum analizleri Jenway Marka PFP7 Model flame fotometre ile gerçekleştirilmiş; pH Orion marka 310A model pH metre, iletkenlik/tuzluluk ise Hach marka iletkenlik ölçer ile belirlenmiştir.

5.4. Deneysel Plan ve Gerçekleştirilen Deneyler

Çalışmada gerçekleştirilen deneyler mineralojik analizler, kesikli deneyler, şartlandırma deneyleri ve iyon değişimi deneyleri olmak üzere dört ana başlıkta toplanmaktadır.

5.4.1. Şartlandırma deneyleri

Gördes, Bigadiç, Yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin sodyum formuna dönüşme süresinin belirlenmesi ve sodyum formdaki numunelerin hazırlanması amacıyla yapılan deneylerde distile su ile hazırlanan NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Şartlandırma işlemi sürekli sistemde yukarı akışlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için klinoptilolit pleksiglas kolonlara hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuş ve peristaltik pompa kullanılarak iyotsuz sofra tuzu ile hazırlanmış 1 M'lık NaCl çözeltisi 1 BV/saat (5 ml/dak) debi ile kolondan geçirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında kolon giriş ve çıkışlarından otomatik numune alıcılarla alınan numunelerin sodyum analizleri yapılmış, zaman-konsantrasyon grafiği çizilmiş ve çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna eşitlendiği süre tespit edilmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen deneyler Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2: Gerçekleştirilen Şartlandırma deneyleri

YÖRE	BOYUT
GÖRDES	1-2 mm
BİGADİÇ	1-2 mm
YALOVA	1-2 mm

5.4.2. İyon değişimi oranı

Klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesinin ne kadarının iyon değişimi mekanizması ile gerçekleştiğinin belirlenmesi amacıyla Gördes numunelerinin 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm boyut aralıklarında, Bigadiç ve Yalova numunelerinin 1-2 mm boyut aralıklarında yapılan izoterm deneylerinde iyon değişim yüzdeleri hesaplanmıştır. Bunun için klinoptilolitin değişebilen iyonları olan Na, K, Ca, Mg iyonlarının konsantrasyonları başlangıç ve denge durumundaki atıksu numunelerinde ölçülmüş ve klinoptilolitten salınan iyonlardan kaynaklanan konsantrasyon değişiminin iyon değişimi mekanizmasını temsil ettiği kabul edilerek aradaki farkların miliekivalan cinsinden toplamının miliekivalan cinsinden giderilen amonyum konsantrasyonuna oranı Denklem 5.23'te gösterildiği şekilde hesaplanarak iyon değişim oranı (%) bulunmuştur. Bu kapsamda gerçekleştirilen deneyler Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

$$\text{İyon Değişim Oranı } (\%) = \frac{(Na_e - Na_0) + (K_e - K_0) + (Ca_e - Ca_0) + (Mg_e - Mg_0)}{(C_0 - C_e)} * 100 \quad \textbf{(5.23)}$$

Na_e= Denge halinde sudaki Na konsantrasyonu (mek/l)

Na_0= Başlangıç suyundaki Na konsantrasyonu (mek/l)

K_e= Denge halinde sudaki K konsantrasyonu (mek/l)

K_0= Başlangıç suyundaki K konsantrasyonu (mek/l)

Ca_e= Denge halinde sudaki Ca konsantrasyonu (mek/l)

Ca_0= Başlangıç suyundaki Ca konsantrasyonu (mek/l)

Mg_e= Denge halinde sudaki Mgkonsantrasyonu (mek/l)

Mg_0= Başlangıç suyundaki Mgkonsantrasyonu (mek/l)

C_0= Başlangıç suyundaki NH_4^+konsantrasyonu (mek/l)

C_e= Denge halinde sudaki NH_4^+konsantrasyonu (mek/l)

Tablo 5.3: Gerçekleştirilen iyon değişim oranı deneyleri

YÖRE	BOYUT	ATIKSU
GÖRDES	0,5-1 mm	DEİYONİZE
	1-2 mm	DEİYONİZE
	2-4 mm	DEİYONİZE
BİGADİÇ	1-2 mm	DEİYONİZE
YALOVA	1-2 mm	DEİYONİZE

5.4.3. Mineralojik analizler

Deneylerin ilk aşamasında Gördes, Bigadiç, Yalova yörelerinden alınan klinoptilolit numunelerinin amonyum tutma kapasiteleri üzerinde etkili olduğu teorik olarak bilinen mineralojik özellikleri incelenmiştir. Bu bağlamda klinoptilolit içeriğinin, türünün (Na, Ca, K) ve safsızlıkların tespiti, teorik katyon değişim kapasitelerinin hesaplanması ve şartlandırma sonuçlarının belirlenmesi için hem orjinal hem de sodyum formlarının İ.T.Ü. Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde XRD'leri çekilmiş ve yorumlanmış; Eczacıbaşı ESAN'da kimyasal analizleri yapılmıştır.

Daha sonra klinoptilolit numunelerinin gözenekliliğinin incelenmesi amacıyla özgül kütle, hacim kütlesi, yığın yoğunluğu deneyleri yapılmıştır.

Ayrıca kullanılan malzemenin aşınma sonucu ufalanması ve ince taneli parçaların suyun akışının etkisiyle kolondan çıkarak malzeme kaybına yol açması nedeniyle her üç yöreye ait numunelerin 1-2 mm boyut aralıkların aşınma deneyleri yapılmıştır.

Son olarak da klinoptilolitin adsorpsiyon ve moleküler elek mekanizmalarını doğrudan etkileyen spesifik yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmi deneyleri yine tüm yörelerin orjinal ve şartlanmış formları için tekrarlanmıştır. Bu kapsamda gerçekleştirilen deneyler Tablo 5.4'te gösterilmektedir.

Tablo 5.4: Gerçekleştirilen mineralojik analizler

	YÖRE					
	GÖRDES	**BİGADİÇ**	**YALOVA**	**GÖRDES-NA**	**BİGADİÇ-NA**	**YALOVA-NA**
KİMYASAL ANALİZLER	√	√	√	√	√	√
XRD ANALİZLERİ	√	√	√	√	√	√
AŞINDIRMA DENEYLERİ	√	√	√			
ÖZGÜL KÜTLE	√	√	√			
HACİM KÜTLESİ	√	√	√			
YIĞIN YOĞUNLUĞU	√	√	√			
GÖZENEK BOYUTU	√	√	√	√	√	√
TOPLAM GÖZENEK HACMİ	√	√	√	√	√	√
SPESİFİK YÜZEY ALANI	√	√	√	√	√	√

5.4.4. Amonyum giderimi deneyleri

Deneylerin bu bölümünde evsel atıksu mertebesindeki konsantrasyonlarda amonyum içeren sularda Gördes, Balıkesir ve Yalova yörelerine ait klinoptilolitlerin amonyum tutma kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla kesikli deneyler yapılmıştır. Deneyler her yörenin orjinal formdaki 0,5-1, 1-2, 2-4 mm boyut aralıklarındaki numuneleri ile deiyonize su ile hazırlanmış amonyum çözeltisi ve kanalizasyon suyu ile gerçekleştirilmiştir.

Sodyum formundaki numuneler ile yapılan deneyler ise Gördes yöresi için tüm boyutlar, Bigadiç ve Yalova yöreleri için 1-2 mm boyut aralıklarındaki numunelerle yine deiyonize su ile hazırlanmış amonyum çözeltisi ve kanalizasyon suyu ile tekrarlanmıştır.

Kesikli izoterm deneylerinde pH değerleri ve NH_4^+ konsantrasyonları bilinen 200 ml hacmindeki su numunesi ile miktarı bilinen klinoptilolit numunesi 250 ml'lik şilifli kapaklı erlenlere konulmuştur. Literatürde izoterm deneylerinde 24 saat sonunda sıvı faz ve katı faz konsantrasyonlarının dengeye ulaştığı ve bu noktadan sonra konsantrasyonlarda bir değişiklik olmadığı belirtilmektedir (Kuleyin ve Ergun, 2004). Bu nedenle izoterm deneyleri, sistemin dengeye gelmesi için sabit sıcaklıkta 200 rpm'de çalışan çalkalayıcıda 24 saat çalkalandıktan sonra sıvı faz konsantrasyonları ölçülerek, katı faz konsantrasyonları hesaplanarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çalkalayıcının soğutma özelliği olmadığından deneyler farklı sıcaklıklarda yapılabilmiştir. Erlene konulan su numunelerinin başlangıç ve denge konsantrasyonları ölçülerek klinoptilolit tarafından adsorplanan amonyum miktarı Denklem 5.24 ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M} \qquad \textbf{(5.24)}$$

q_e= birim klinoptilolit başına adsorplanan amonyum miktarı (mg NH_4^+/g klinoptilolit)

C_0= su numunesinin başlangıçtaki amonyum konsantrasyonu (mg NH_4^+/l)

C_e= Su numunesinin denge halindeki amonyum konsantrasyonu (mg NH_4^+/ l)

V= su numunesinin hacmi (ml)

M= erlendeki klinoptilolit miktarı (g)

İzoterm çalışmaları ile elde edilen eğrilerin lineer, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu sınanmış ve evsel atıksu mertebesindeki konsantrasyon aralığındaki izotermleri temsil eden izoterm modelleri belirlenmiştir. Bu kapsamda gerçekleştirilen deneyler Tablo 5.5'te gösterilmiştir.

Tablo 5.5: Gerçekleştirilen amonyum giderim deneyleri

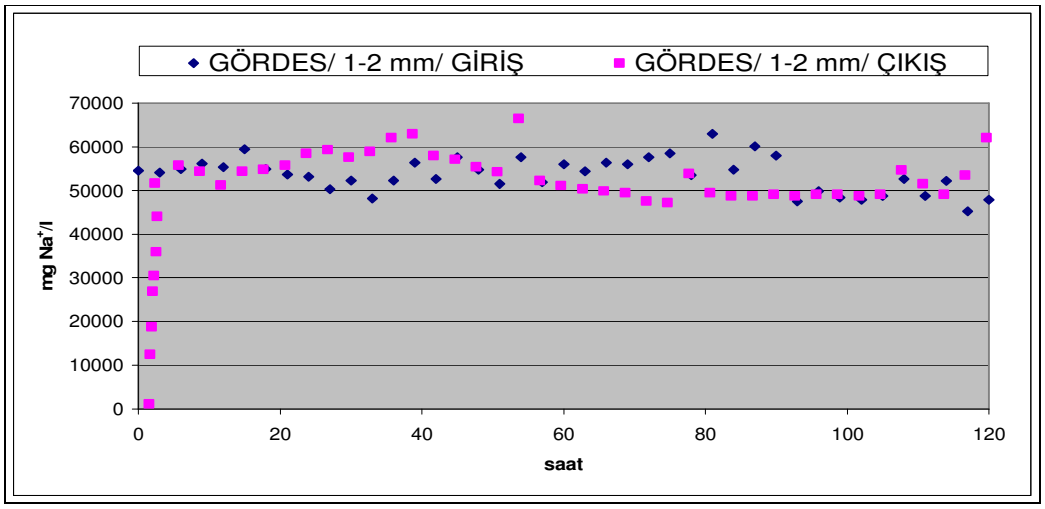
YÖRE	BOYUT	SU NUMUNESİ
GÖRDES	0,5-1 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
	1-2 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
	2-4 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
BİGADİÇ	0,5-1 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
	1-2 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
	2-4 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
YALOVA	0,5-1 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
	1-2 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
	2-4 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
GÖRDES-Na	0,5-1 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
	1-2 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
	2-4 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
BİGADİÇ-Na	1-2 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON SUYU
YALOVA-Na	1-2 mm	AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ
		KANALİZASYON

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

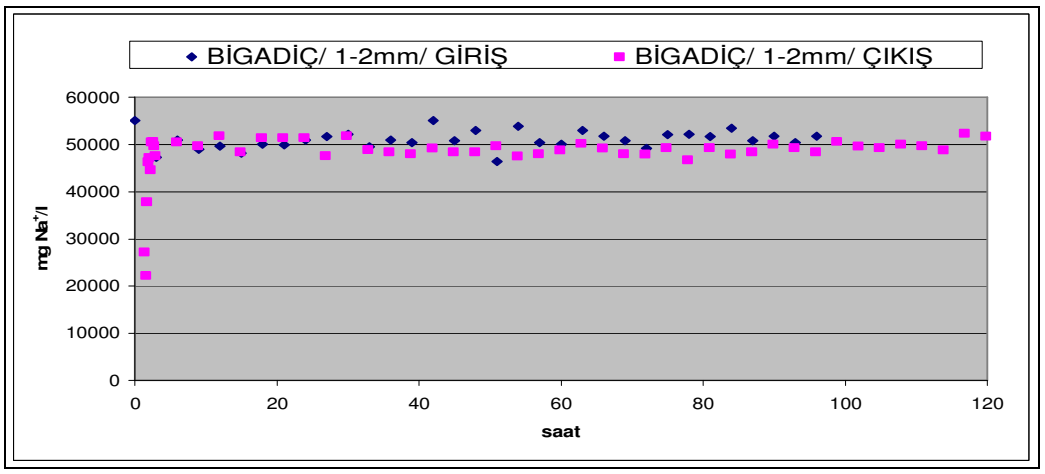
Deney sonuçları dört ana başlık altında incelenmiştir. Şartlandırma deneylerinde numunelerin sodyum şartlanması süreci incelenmiş ve şartlanmanın tamamlanması için gerekli minumum süre tespit edilmiştir. Kesikli deneyler neticesinde farklı klinoptilolit numunelerinin farklı koşullar altında amonyum giderim kapasiteleri belirlenerek izotermler çizilmiş ve karşılaştırmalar yapılmıştır. Ayrıca izotermler için model sınamaları yapılarak en uygun model belirlenmiştir. Kesikli deneyler neticesinde belirlenen amonyum gideriminin hangi oranda iyon değişimi mekanizmasından kaynaklandığı ortaya konmuştur. Numunelerin mineralojik özellikleri incelenerek bunlarım amonyum giderim kapasitesi ile bağıntısı irdelenmiştir.

6.1. Şartlandırma Deneyleri

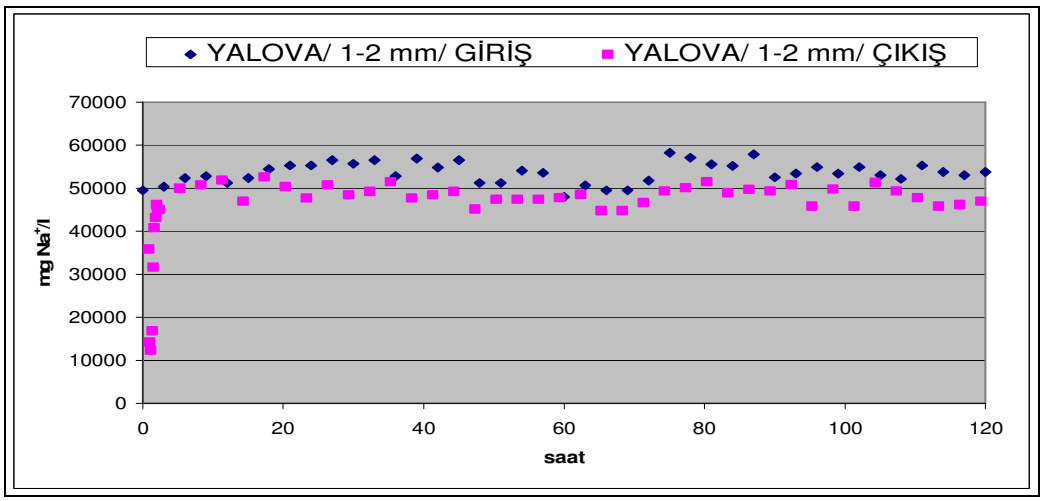
Klinoptilolitlerin homoiyonik sodyum formunda amonyum giderim performanslarının daha yüksek olduğu bilinmektedir. Klinoptilolit numunelerinin sodyum formuna dönüşümünün tamamlanması için gerekli minumum sürenin bilinmesi başarılı bir şartlandırma için gereklidir. Bu nedenle Gördes, Bigadiç ve Yalova numunelerinin sodyum şartlanması süreçleri incelenmiş ve şartlanmanın tamamlanması için gerekli minimum süre tespit edilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te verilmiştir. Grafiklerde klinoptilolitin bulunduğu kolona verilen giriş suyunun ve kolon çıkış suyunun sodyum konsantrasyonu zamana karşı verilmiştir.



Şekil 6.1: 1-2 mm boyut aralığındaki Gördes numunesinin sodyum şartlandırma grafiği



Şekil 6.2: 1-2 mm boyut aralığındaki Bigadiç numunesinin sodyum şartlandırma grafiği



Şekil 6.3: 1-2 mm boyut aralığındaki Yalova numunesinin sodyum şartlandırma grafiği

1-2 mm boyut aralığındaki Gördes yöresine ait klinoptilolitin 1 M'lık NaCl çözeltisi kullanılarak 1 saatlik temas süresi ile 120 saat boyunca sodyum şartlandırmasına ait giriş ve çıkış konsantrasyonlarına ait grafik Şekil 6.1'de verilmiştir. Buna göre klinoptilolit numunesinde 6. saate kadar hızlı bir iyon değişimi gözlenmiş; bundan sonraki sürede giriş ve çıkış konsantrasyonlarında benzerlik olduğu görülmüştür.

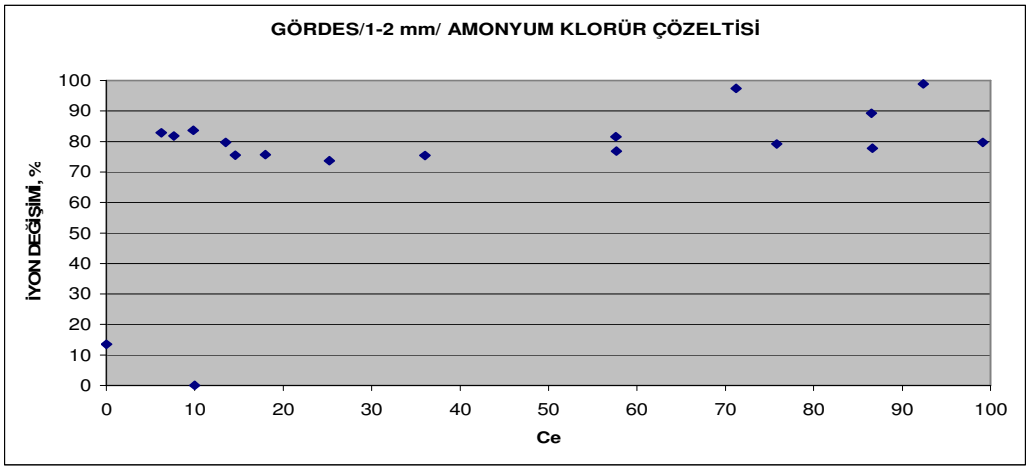
Aynı şartlarda Bigadiç yöresine ait 1-2 mm boyut aralığındaki klinoptilolit kullanıldığında ise çıkış konsantrasyonunun yine 6. saate kadar hızla yükseldiği bundan sonra ise giriş konsantrasyonu ile benzerlik gösterdiği Şekil 6.2'deki grafikte görülmektedir.

Diğer yörelerden farklı olarak 1-2 mm boyut aralığındaki Yalova yöresine ait klinoptilolite aynı koşullarda sodyum şartlandırması uygulandığında, iyon değişiminin süresi 11 saate çıkmakta, ancak bundan sonra giriş ve çıkış konsantrasyonları arasında benzer eğilim gözlemlenmektedir (Şekil 6.3).

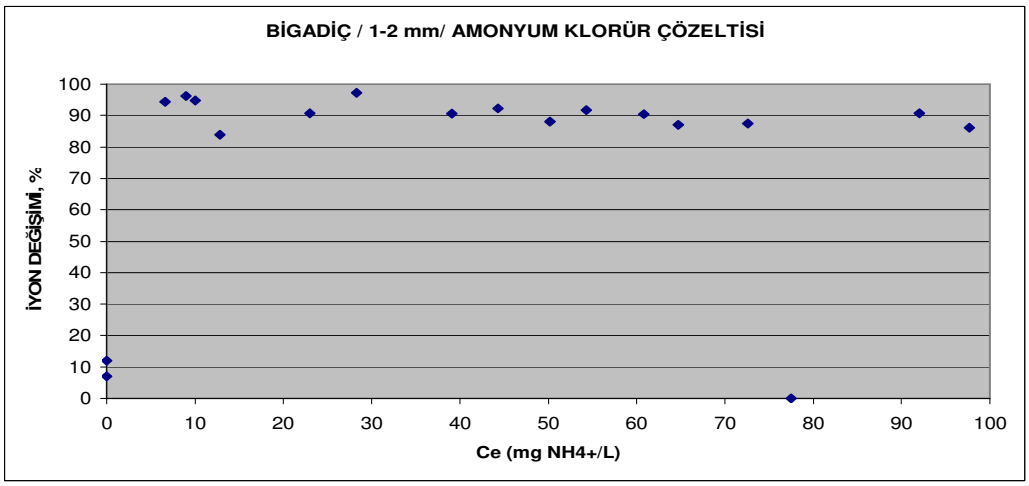
Sonuç olarak, sodyum formuna dönüşüm, kritik süre olarak niteleyebileceğimiz Gördes klinoptiloliti için ilk 6, Bigadiç klinoptiloliti için yine ilk 6, Yalova klinoptiloliti için ilk 11 saat içinde yoğun olarak gerçekleşmekte olup bu süreden sonra iyon değişimi düşük seviyede gerçekleşse bile seçilen yöntemle gözlemlenememektedir. Ancak klinoptilolitlerin etkin kullanımı için seçilen koşullarda sodyum şartlandırması en az belirtilen süreler kadar sürdürülmelidir. Inglezakis (2001) tarafından yapılan çalışmada 0,4 M'lık NaCl çözeltisi ve 25 BV/saat'lik akış hızı ile 10 BV miktarında yıkamanın, şartlandırma için yeterli olduğu belirtilirken, bu çalışmada Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitleri için 1 M'lık NaCl çözeltisi ve 1 BV/saat'lik akış hızı ile 6-11 BV miktarında yıkamanın gerekli olduğu ortaya konmuştur.

6.2. İyon Değişimi Oranı

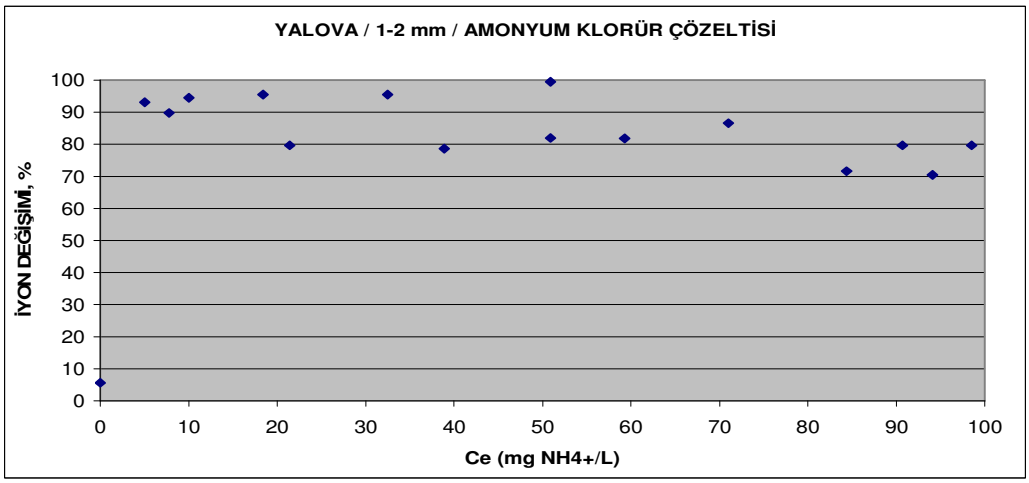
Kesikli deneyler neticesinde, amonyum gideriminin ne kadarının iyon değişimi mekanizmasından kaynaklandığının tespit edilmesi amacıyla, miliekivalan cinsinden klinoptilolitin amonyum klorür çözeltisinden giderdiği amonyum iyonuna karşılık ne kadar Ca^{2+},Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} iyonunu amonyum klorür çözeltisine saldığı tespit edilerek aralarında orantı kurulmuştur. Hesaplanan iyon değişimi oranlarının sıvı faz amonyum konsantrasyonuna karşı grafikleri Şekil 6.4-Şekil 6.8'de verilmektedir.



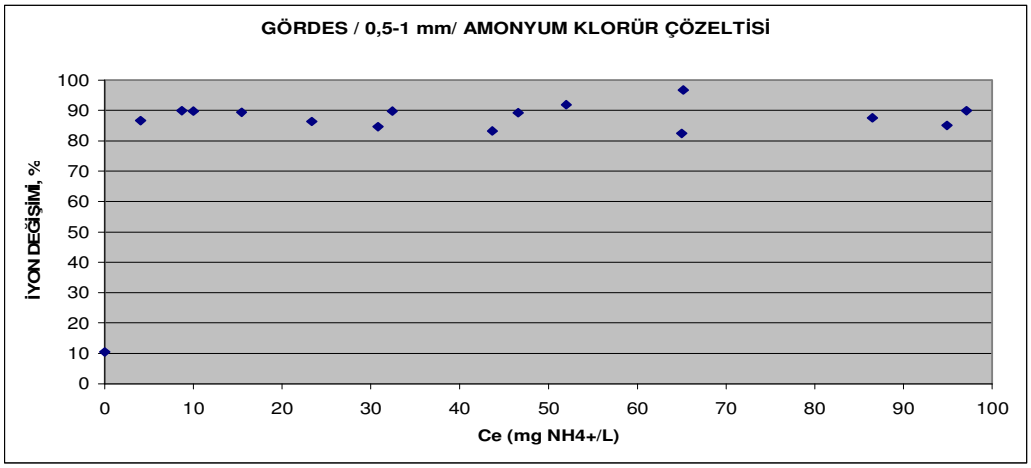
Şekil 6.4: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin iyon değişimi oranı



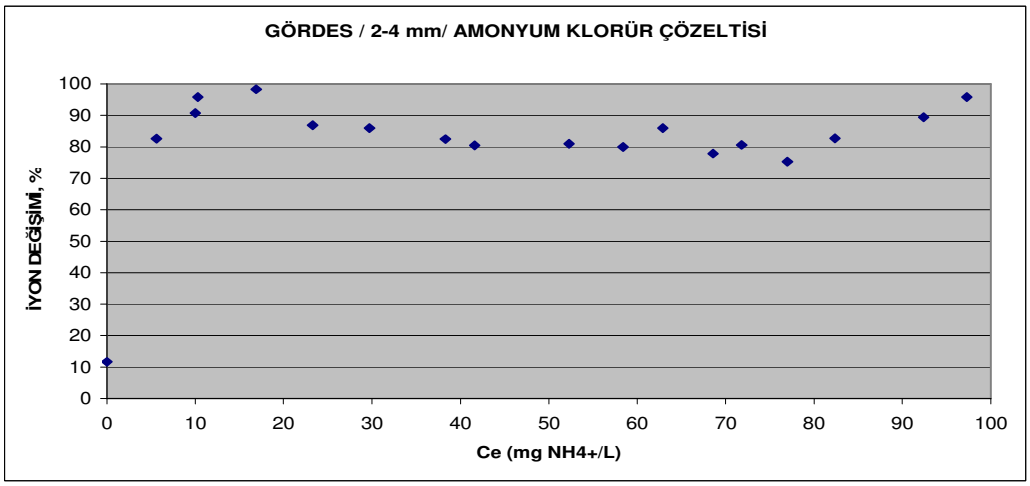
Şekil 6.5: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptilolitlerinin iyon değişimi oranı



Şekil 6.6: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin iyon değişimi oranı



Şekil 6.7: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.8: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin iyon değişimi oranı

Buna göre deiyonize su çözeltisi ile 1-2 mm boyut aralığında yürütülen deneyler sonucunda, 0-100 mg NH_4^+/l sıvı faz denge konsantrasyonu aralığına karşılık gelen iyon değişim oranı Gördes yöresi için % 75-100, Bigadiç yöresi için % 85-100, Yalova yöresi için ise % 70-100 değerleri arasında dağılım göstermiştir.

1-2 mm boyut aralığında %75-100 arasında dağılım gösteren iyon değişimi oranı Gördes yöresi klinoptilolitinin 0,5-1 mm boyut aralığında %80-100, 2-4 mm boyut aralığında ise yine % 75-100 arasında değişmiştir.

Sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde amonyum klorür çözeltisinde gerçekleştilen amonyum giderimlerinin minimum %70, ortalama %86 oranlarında iyon değişimi mekanizmasından kaynaklandığı görülmektedir.

6.3. Mineralojik Analizler

Klinoptilolit numuneleri, mineralojik analiz kapsamında, X-ışınları kırınımı, kimyasal analiz, özgül kütle, parça yoğunluğu, yığın yoğunluğu, aşınma katsayısı, gözenek boyut dağılımı, gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı parametrelerinde incelenmiştir.

6.3.1. Kimyasal analizler

Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolit numunelerinin orjinal ve sodyum formlarının yapısında bulunan elementlerin oranlarının tespiti amacıyla kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 6.1'de verilmektedir. Bunlardan Si klinoptilolitin ana yapıtaşı olup Al ve Fe elementleri klinoptilolite iyon değiştirme özelliğini kazandıran fonksiyonel grubu; Ca, Mg, Na, K elementleri ise bu fonksiyonel gruplara bağlı olan değiştirilebilir iyonları göstermektedir.

Tablo 6.1: Gördes, Bigadiç ve yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal ve sodyum formlarının kimyasal analizleri

	AZ	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**TiO_2**	**CaO**	**MgO**	**Na_2O**	**K_2O**
Gördes	9,85	70,80	11,70	1,05	0,066	2,94	0,92	0,44	1,96
Gördes-Na	9,1	71,25	12,15	1,01	0,07	0,21	0,75	4,52	0,75
Bigadiç	8,55	70,80	11,70	1,30	0,044	3,36	0,50	0,21	3,25
Bigadiç-Na	7,35	70,95	12	1,24	0,08	0,77	0,92	3,3	3,22
Yalova	8,70	71,60	11,50	1,21	0,13	3,54	1,17	0,62	1,21
Yalova-Na	7,6	72,85	11,6	1,26	0,16	1,93	0,79	2,63	0,99

Klinoptilolitlerin orjinal formlarında iyon değişiminde rol alabilecek iyonlar arasında en baskın olanı kalsiyum iyonudur. Sodyum şartlanması uygulanmış klinoptilolitlerde ise baskın iyon sodyumdur.

Orjinal formdaki klinoptilolitlerde Gördes numunesi en düşük kalsiyum değerine sahipken diğer iyonlarda orta değere sahiptir.

Bigadiç numunesi sodyum iyonu için orta değere sahipken magnezyum ve sodyum iyonlarında en düşük, potasyum iyonunda ise en yüksek değere sahiptir.

Yalova numunesi ise kalsiyum, magnezyum iyonları için en yüksek değere sahip olup potasyum iyonunda en düşük değere sahiptir.

Değişebilen iyonların bağlandığı alüminyum iyonunda en düşük değeri Yalova numunesi alırken bu numune iyon değişimine katkısı olmayan silisyum iyonunda en yüksek değeri almıştır. Gördes ve Bigadiç numuneleri ise her iki iyon için de aynı değere sahiptir.

Numunelerin orjinal formdan sodyum formuna dönüşmesinde iyon değişimine en etkin katılan iyon kalsiyum iyonu olmuştur ve Yalova numunesi dışındakilerde diğer iyonlardan daha düşük seviyelere inmiştir.

Numunelerin orjinal formları ile sodyum formlarının iyon dağılımları karşılaştırıldığında iyon değişiminde Gördes yöresinin en yüksek Yalova yöresinin ise en düşük etkinliğe sahip olduğu görülmektedir.

6.3.2. Teorik katyon değişim kapasitesi

Kimyasal analizlerden klinoptilolit numunelerinin katyon değişim kapasiteleri hesaplanarak numunelerin iyon değişim kapasiteleri teorik olarak ortaya konmuştur. Hesaplamalar fonksiyonel grubu temsilen tek başına alüminyum iyonunu ve alüminyum ve demir iyonlarının toplamını baz alarak , ayrıca değişebilir iyonlar olan kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum iyonlarının toplamına dayanarak üç farklı şekilde hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 6.2'de verilmektedir.

Tablo 6.2: Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal ve sodyum formlarının alüminyum iyonu, alüminyum ve demir iyonları toplamı, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum iyonları toplamına dayalı olarak hesaplanan teorik katyon değiştirme kapasiteleri

	Al	**Al+Fe**	**Ca+Mg+Na+K**
Gördes	2,29	2,43	2,06
Gördes-Na	2,38	2,51	2,06
Bigadiç	2,29	2,46	2,20
Bigadiç-Na	2,35	2,51	2,48
Yalova	2,26	2,41	2,30
Yalova-Na	2,28	2,43	2,14

Alüminyum iyonunu baz alan teorik iyon değişim kapasitesi orjinal numunelerde Yalova numunesi için en düşükken Gördes ve Bigadiç için aynıdır. Alüminyum ve demir iyonlarının toplamına dayanarak yapılan hesaplamaya göre ise yine en düşük değer Yalova numunesine ait olmakla birlikte bu kez Bigadiç numunesi Gördes numunesinden daha yüksek bir değer almıştır. Değişebilir iyonlar olan kalsiyum,

magnezyum, sodyum ve potasyum iyonlarının toplamı ile yapılan hesaplamaya göre ise en yüksek teorik iyon değiştirme kapasitesi Yalova, en düşük iyon değiştirme kapasitesi ise Gördes numunesine aittir.

Sodyum şartlanması yapılmış numunelerde ise alüminyum iyonlarına dayanarak yapılan hesaplamalarda en yüksek değeri Gördes, en düşük değeri ise Yalova numunesi almıştır. Alüminyum ve demir iyonlarının toplamına dayanan hesaplamada ise Gördes ve Bigadiç numuneleri aynı yüksek değeri almıştır. Değişebilir iyonların toplamına dayanan hesaplamada ise en yüksek değeri Bigadiç numunesi, en düşük değeri ise Gördes numunesi almıştır.

Genel bir değerlendirme yapıldığında iyon değişimi mekanizması için en düşük potansiyel Yalova en yüksek potansiyel ise Bigadiç numunesinde görülmektedir.

6.3.3. Aşınma katsayısı

Klinoptilolit numuneleri iyon değişimi sırasında aşınmaya uğrayarak malzeme kaybına ve kolonda tıkanmalara sebep olmaktadır. Dolayısıyla klinoptilolitin aşınma özelliğinin düşük olması istenir. Bu nedenle Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin tamburda 100 tur ve 500 tur çevrildikten sonra uğradıkları aşınma ölçülerek Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3: Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal formlarının 100 tur ve 500 tur sonundaki aşınma katsayıları

	K_{100} (%)	K_{500} (%)
Gördes	3,463283	7,713508
Bigadiç	2,555637	5,566507
Yalova	2,901562	6,121844

Hem 100 hem 500 tur sonunda oluşan aşınmalarda en yüksek değeri Gördes en düşük değeri ise Bigadiç numunesi almıştır. Dolayısıyla klinoptilolitin iyon değişimi amaçlı kullanımında en çok aşınma Gördes en az aşınma ise Bigadiç numunesinde oluşacaktır.

6.3.4. X-ışınları kırınımı (X-ray difraction-XRD)

Numunelerin klinoptilolit içeriklerini ve yabancı minerallerin varlığını incelemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. 2Θ=22° civarında görülen pik klinoptilolit piki olup altında kalan alan numunenin klinoptilolit içeriğini göstermektedir. Numunelerin orjinal ve sodyum formlarına ait XRD analiz sonuçlarına ait grafikler Şekil 6.12, Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15, Şekil 6.16, Şekil 6.17'de verilmektedir.

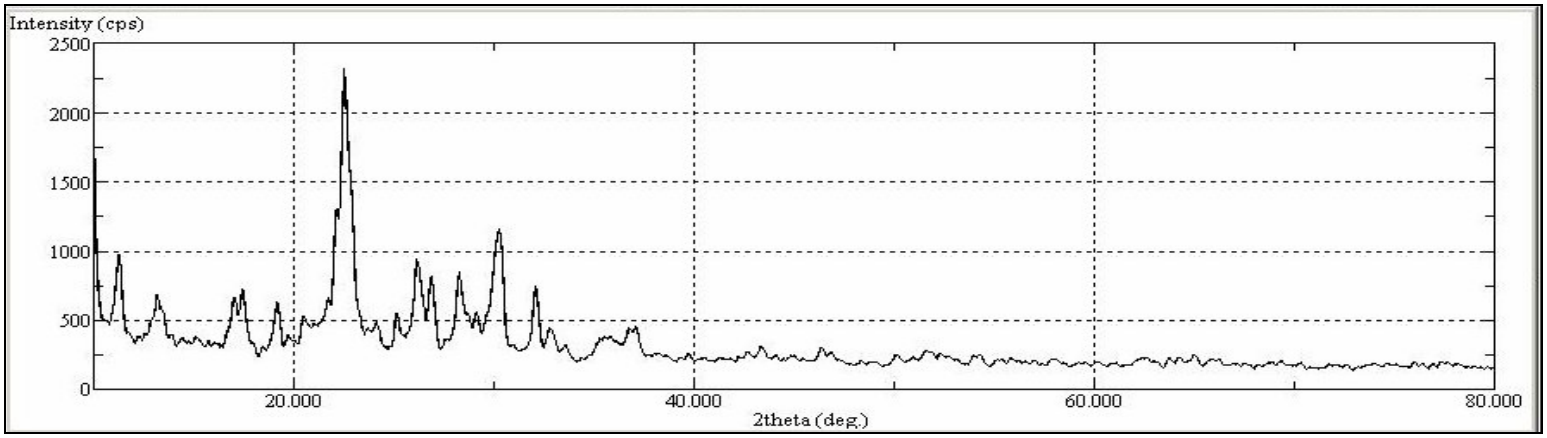
Buna göre 2Θ=22°'de en yüksek pik Gördes numunesinde en düşük pik ise Bigadiç numunesinde elde edilmiştir. Dolayısıyla en yüksek klinoptilolit içeriği Gördes numunesine en düşüğü ise Bigadiç numunesine aittir. Ayrıca Bigadiç numunesinde yüksek bir kuvars piki görülmektedir. Yani numuneler klinoptilolit yanında yüksek oranda kuvars da içermektedir. Bu durum numunenin iyon değişim kapasitesini düşürmektedir. Numunelerin orjinal ve sodyum formları arasında beklendiği üzere bir farklılık gözlenmemiştir. Zira numunenin iyonik formunun değişmesi klinoptilolit içeriğini oransal olarak etkilememektedir.

6.3.5. Gözenek özellikleri

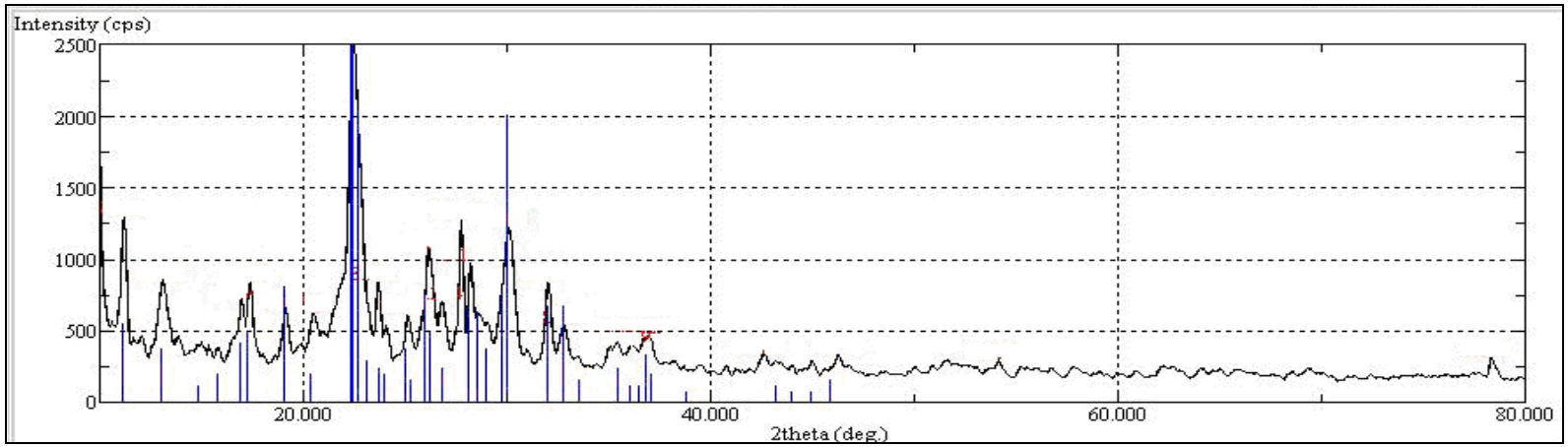
Klinoptilolitin gözenek yapısı giderilmesi istenen iyonların fonksiyonel gruplara ulaşabilme özelliğini etkilemektedir. Bu nedenle Gördes, Bigadiç, Yalova klinoptilolitlerinin orjinal ve sodyum formlarının ortalama gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yüzey alanı ölçülerek Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4: Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal ve sodyum formlarının gözenek boyutu, gözenek hacmi ve yüzey alanı

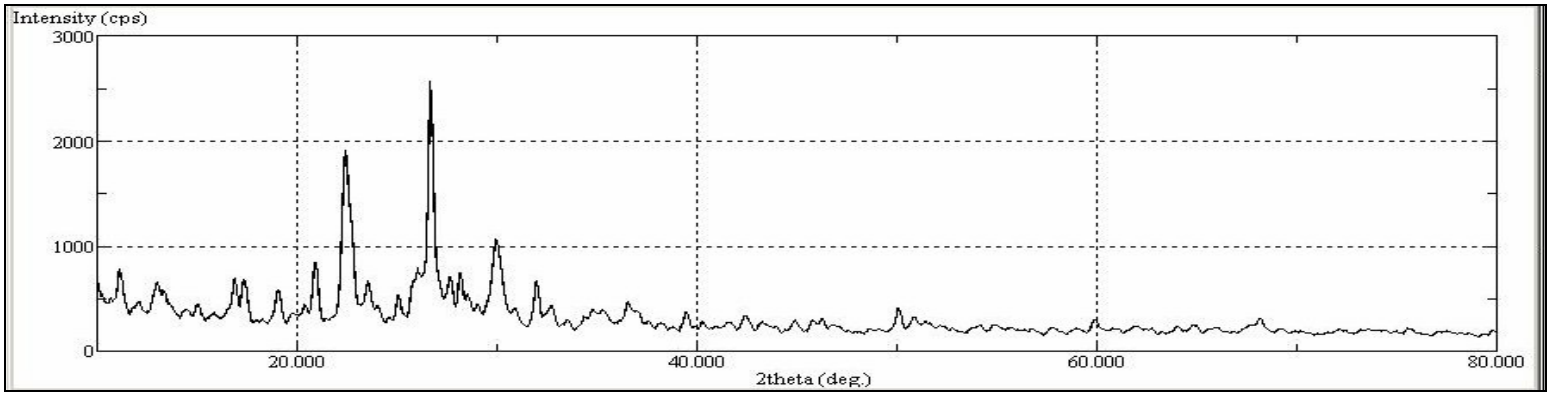
	Gözenek Boyutu (nm)	**Gözenek Hacmi (cc/g)**	**Yüzey Alanı (m^2/g)**
Gördes	55,53	0,2075	39,55
Gördes-Na	56,28	0,2184	37
Bigadiç	91,81	0,1324	17,84
Bigadiç -Na	74,95	0,1364	18,30
Yalova	13,62	0,0066	11,65
Yalova -Na	16,05	0,0074	8,51



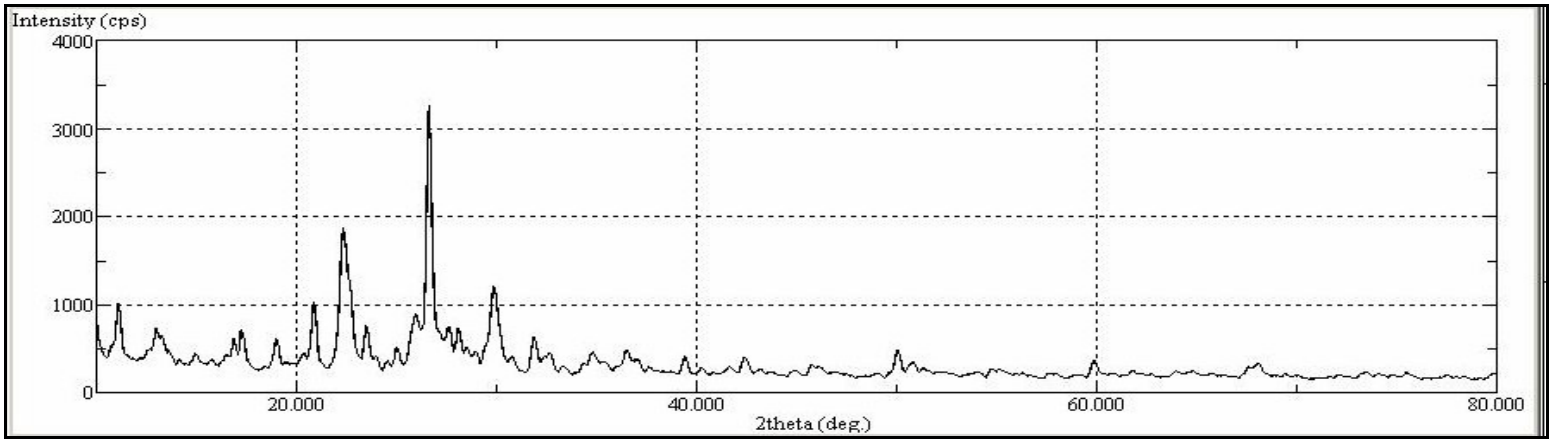
Şekil 6.9: Gördes klinoptilolitinin orjinal formunun XRD analizi



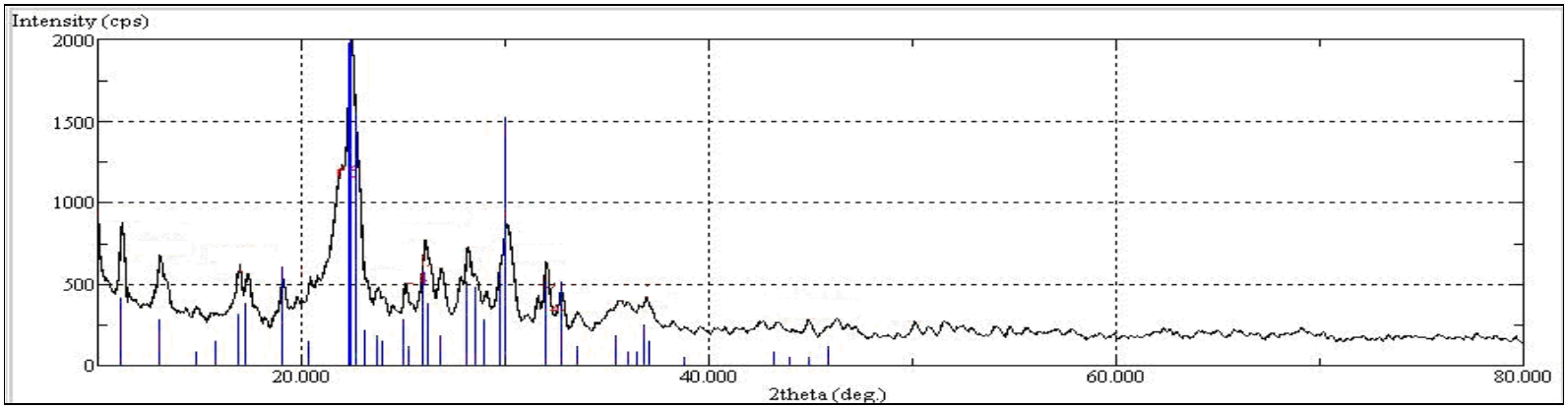
Şekil 6.10: Gördes klinoptilolitinin sodyum formunun XRD analizi



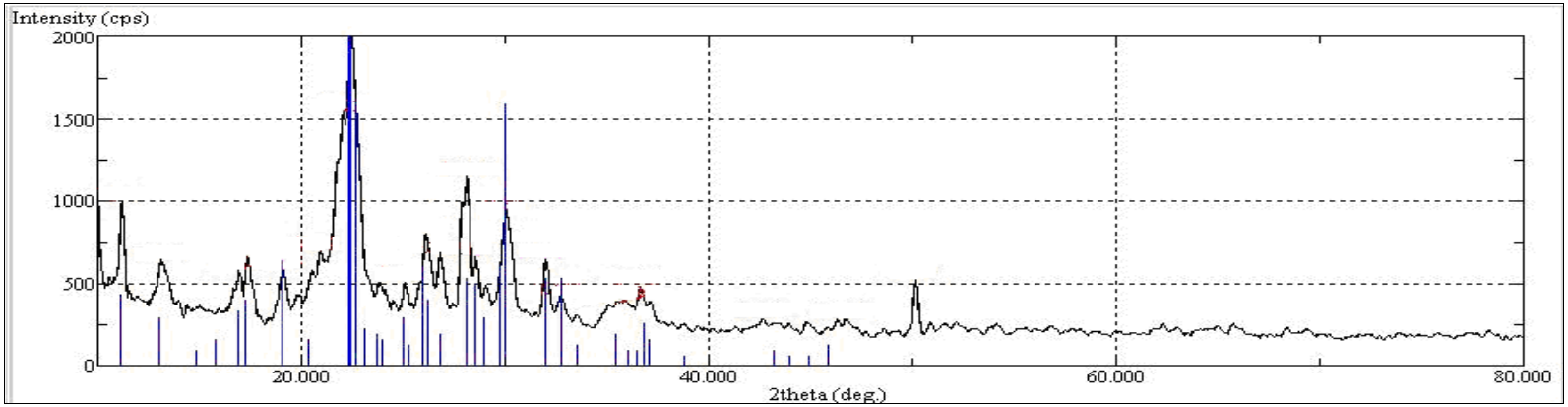
Şekil 6.11: Bigadiç klinoptilolitinin orjinal formunun XRD analizi



Şekil 6.12: Bigadiç klinoptilolitinin sodyum formunun XRD analizi



Şekil 6.13: Yalova klinoptilolitinin orjinal formunun XRD analizi



Şekil 6.14: Yalova klinoptilolitinin sodyum formunun XRD analizi

Orjinal numunelerde en yüksek ortalama gözenek boyutu Bigadiç, en düşüğü ise Yalova numunesine aittir. Gözenek hacmi ve yüzey alanı ölçümlerinde ise Gördes numunesi en yüksek değere sahipken Yalova numunesi en düşük değeri almıştır.

Sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş numuneler karşılaştırıldığında ise ortalama gözenek boyutunda en yüksek değer Bigadiç numunesinde elde edilirken en düşük değer Yalova numunesinde elde edilmiştir. Gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı ölçümlerinde ise en yüksek değer Gördes numunesinde en düşük değer ise Yalova numunesinde elde edilmiştir.

İyon değişiminde önemli rol oynayan gözenek özellikleri değerlendirildiğinde Gördes klinoptilolitlerinin en yüksek, Yalova klinoptilolitlerinin ise en düşük amonyum giderimini sağlaması beklenmektedir.

6.3.6. Yoğunluklar

Klinoptilolitin yoğunluğun düşük olması gözenekli bir yapıya işaret etmektedir. Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin orjinal formlarının özgül ağırlıkları, parça yoğunlukları ve yığın yoğunlukları ölçülerek Tablo 6.5'te verilmiştir.

Özgül ağırlık ve parça yoğunluğu ölçümlerinde en düşük değerleri Gördes numunesi alırken Bigadiç ve Yalova numuneleri aynı en yüksek değerleri almışlardır. Yığın yoğunluğunda ise en düşük değeri yine Gördes numunesi alırken en yüksek değer Yalova numunesine aittir. Gördes numunesinin diğerlerinden daha boşluklu yapıya sahip olması nedeniyle daha yüksek amonyum giderimi gerçekleştirmesi beklenmektedir.

Tablo 6.5: Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal formlarının özgül ağırlık, parça yoğunluğu ve yığın yoğunluğu değerleri

	ÖZGÜL AĞIRLIK (g/cm^3)	**PARÇA YOĞUNLUĞU (g/cm^3)**	**YIĞIN YOĞUNLUĞU (g/cm^3)**
GÖRDES	2,14	1,75	0,79
BİGADİÇ	2,19	1,76	0,92
YALOVA	2,19	1,76	1,05

6.4. Amonyum Giderimi Deneyleri

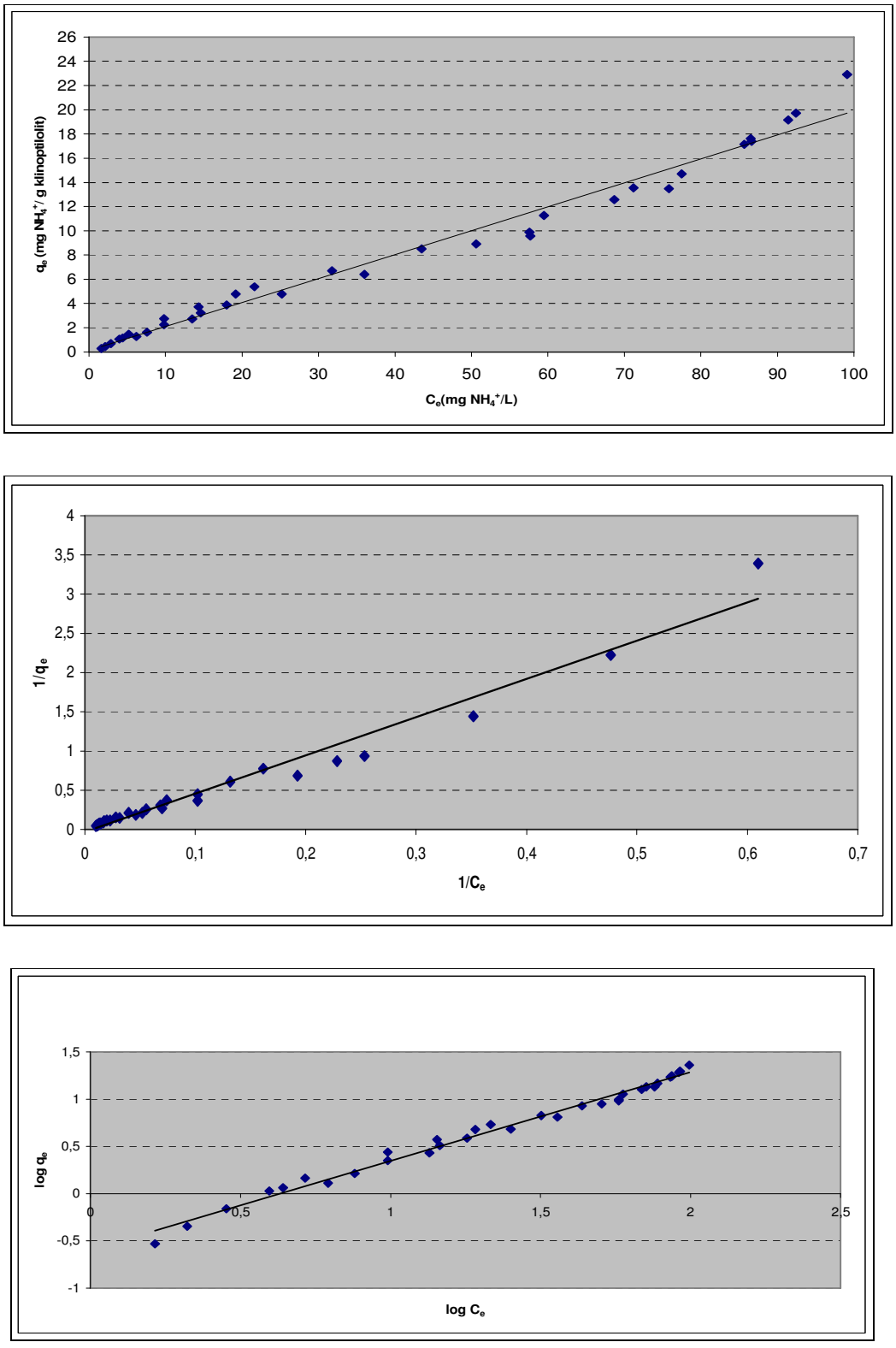
Gördes, Bigadiç, Yalova yörelerine ait klinoptilolitler 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm boyut aralıklarında hazırlanarak amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu kullanılarak kesikli deneylerle amonyum giderim kapasiteleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarla izotermler çizilmiş ve izoterm model sınamaları yapılmıştır. Ayrıca izotermler yöre, boyut, atıksu ve iyonik form bazında karşılaştırılarak amoyum giderim kapasiteleri arasındaki fark yorumlanmıştır.

6.4.1. İzotermler

Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm boyutlarında hazırlanmış numunelerin, orjinal formları ile seçilen numunelerin sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş formalarının, yarışan iyonların bulunmadığı durumu temsilen distile suda NH_4^+Cl çözülerek hazırlanmış amonyum klorür çözeltisi ve yarışan iyonların bulunduğu gerçek evsel atıksuyu temsilen kanalizasyon suyu ile yürütülen kesikli deneyler neticesinde elde edilen, 0-100 mg NH_4^+/l sıvı faz denge konsantrasyon aralığında maksimum amonyum tutma kapasitelerini gösteren izoterm eğrileri ile Lineer (C_e-q_e), Langmuir ($1/C_e$-$1/q_e$) ve Freundlich (log C_e-log q_e) izoterm modelleri Ek A'da verilmektedir. Bunlardan bir örnek Şekil 6.18'de görülmektedir.

Sodyum formunda ve 1-2 mm boyut aralığındaki Bigadiç numunelerinin Beler Baykal ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada 25 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonuna karşılık olarak amonyum klorür çözeltisinde 14 mg NH_4^+/g, evsel atıksuda 7 mg NH_4^+/g olarak bulunan katı faz konsantrasyonları bu çalışmada sırasıyla 10 mg NH_4^+/g ve 7 mg NH_4^+/g olarak belirlenmiştir.

Tüm izotermlerin lineer, Langmuir ve Freundlich izoterm model sınamaları yapılmış olup ilgili formül katsayıları ve korelasyon katsayıları belirlenerek Tablo 6.6'da verilmiştir. Nispeten uygun olmayan model ile ilgili veriler tabloda karartılarak gösterilmiştir.



Şekil 6.15: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

Tablo 6.6: Farklı yöre, iyonik form, boyut ve atıksular için elde edilen izotermlerin lineer, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait katsayılar
(A.K.Ç.: Amonyum klorür çözeltisi, K.S.: Kanalizasyon Suyu)

İZOTERM				LINEER			LANGMUIR			FREUNDLICH		
YÖRE	İYONİK FORM	BOYUT (mm)	ATIKSU	a	b	R^2	Q	b	R^2	K_F	n	R^2
GÖRDES	ORJİNAL	1-2	A.K.Ç.	0,198	0,0994	0,9794	-32,6797	-0,0063	0,9702	0,5518	1,0633	0,9885
BİGADİÇ	ORJİNAL	1-2	A.K.Ç.	0,0753	-0,0017	0,9604	5,988	0,0212	0,9837	0,4125	1,1703	0,9865
YALOVA	ORJİNAL	1-2	A.K.Ç.	0,0701	0,1293	0,9583	8,071	0,0152	0,9959	0,4084	1,1461	0,9441
GÖRDES	ORJİNAL	0,5-1	A.K.Ç.	0,1947	-0,0481	0,9680	63,2911	0,0037	0,9989	0,5562	1,0772	0,9915
BİGADİÇ	ORJİNAL	0,5-1	A.K.Ç.	0,1021	-0,3822	0,9637	42,0168	0,0025	0,9888	0,3674	1,0158	0,9780
YALOVA	ORJİNAL	0,5-1	A.K.Ç.	0,0831	0,5001	0,9689	7,1073	0,0307	0,9843	0,5763	1,3893	0,9845
GÖRDES	ORJİNAL	2-4	A.K.Ç.	0,1926	-0,4129	0,9757	-26,738	-0,0053	0,9791	0,4418	0,9555	0,9871
BİGADİÇ	ORJİNAL	2-4	A.K.Ç.	0,0736	-0,0163	0,9629	5,8754	0,0326	0,8865	0,4948	1,3254	0,9334
YALOVA	ORJİNAL	2-4	A.K.Ç.	0,0526	0,3371	0,9892	11,7509	0,0071	0,9935	0,3876	1,1886	0,9948
GÖRDES	SODYUM	1-2	A.K.Ç.	0,216	8,8319	0,8893	33,1126	0,0414	0,9911	1,579	1,9596	0,9442
BİGADİÇ	SODYUM	1-2	A.K.Ç.	0,1367	5,2019	0,9290	21,8818	0,0311	0,9898	1,224	1,8818	0,9692
YALOVA	SODYUM	1-2	A.K.Ç.	0,1174	2,8512	0,9737	15,1976	0,0363	0,9943	1,0031	1,7569	0,9852
GÖRDES	SODYUM	0,5-1	A.K.Ç.	0,246	8,3709	0,9202	27,8552	0,0884	0,9932	1,7246	2,107	0,9694
GÖRDES	SODYUM	2-4	A.K.Ç.	0,2093	8,8986	0,8669	30,9598	0,0515	0,9900	1,5966	1,9841	0,9555
GÖRDES	ORJİNAL	1-2	K.S.	0,1249	0,8212	0,9819	21,692	0,0101	0,9942	0,5952	1,2323	0,9922
BİGADİÇ	ORJİNAL	1-2	K.S.	0,0542	0,3703	0,9968	7,0323	0,0154	0,9935	0,4326	1,2742	0,9974
YALOVA	ORJİNAL	1-2	K.S.	0,0438	0,35	0,9875	4,7916	0,0215	0,9830	0,4317	1,3587	0,9911
GÖRDES	ORJİNAL	0,5-1	K.S.	0,1528	1,114	0,9801	19,8807	0,0159	0,9914	0,6747	1,2587	0,9927
BİGADİÇ	ORJİNAL	0,5-1	K.S.	0,0729	-0,0476	0,9820	14,0252	0,0067	0,9719	0,3708	1,0963	0,9830
YALOVA	ORJİNAL	0,5-1	K.S.	0,0685	0,2121	0,9799	9,2764	0,0128	0,9645	0,4401	1,2228	0,9828
GÖRDES	ORJİNAL	2-4	K.S.	0,1212	-0,4091	0,9579	21,5517	0,0066	0,9171	0,4301	1,0673	0,9550
BİGADİÇ	ORJİNAL	2-4	K.S.	0,0468	0,5111	0,9843	5,7471	0,0209	0,9613	0,4795	1,4116	0,9857
YALOVA	ORJİNAL	2-4	K.S.	0,0471	-0,121	0,9791	12,9702	0,0041	0,9698	0,2824	1,052	0,9748
GÖRDES	SODYUM	1-2	K.S.	0,1751	4,2736	0,9631	20,4918	0,0448	0,9688	1,227	1,8113	0,9790
BİGADİÇ	SODYUM	1-2	K.S.	0,1028	3,2428	0,9744	14,0647	0,0385	0,9759	1,0792	1,9486	0,9853
YALOVA	SODYUM	1-2	K.S.	0,0862	1,0804	0,9816	8,7642	0,0363	0,9588	0,728	1,5901	0,9773
GÖRDES	SODYUM	0,5-1	K.S.	0,2187	3,6634	0,9704	21,5983	0,0532	0,9746	1,258	1,7715	0,9671
GÖRDES	SODYUM	2-4	K.S.	0,1356	4,1309	0,9691	16,9492	0,0484	0,9802	1,2057	1,9399	0,9818

Buna göre Yalova numunesi orjinal formda amonyum klorür çözeltisinde diğer yörelerden farklı olarak 1-2 mm boyut aralığında Langmuir, 0,5-1 boyut aralığında ise Freundlich izoterm modellerine uyum göstermiştir.

Tüm yörelerin orjinal formları 2-4 mm boyut aralığında Freundlich izoterm modeline uyum gösterirken Sodyum formdaki numuneler amonyum klorür çözeltisinde Langmuir izoterm modeliyle daha iyi korelasyon katsayısı vermişlerdir.

Kanalizasyon suyuyla yürütülen deneylerde ise Gördes numunesinin orjinal form 1-2 mm boyut aralığı ile sodyum form 0,5-1 mm boyut aralığı dışındaki tüm numuneler Freundlich izoterm modeline uyum göstermişlerdir.

Ayrıca 12 mg NH_4^+/l,25 mg NH_4^+/l,50 mg NH_4^+/l ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz denge konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz konsantrasyonları grafikten okunarak ve izoterm formülleri ile hesaplanarak Tablo 6.7'de verilmiştir.

6.4.2. İzoterm Karşılaştırmaları

Yapılan kesikli deneyler neticesinde elde edilen izotermler yöre, boyut, şartlandırılma durumu ve atıksu bazında karşılaştırılarak değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Karşılaştırmalarda belirtilen sayısal değerler, izoterm grafiklerinin 12 mg NH_4^+/L, 25 mg NH_4^+/L, 50 mg NH_4^+/L ve 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz konsantrasyon değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

6.4.2.1. Yöre karşılaştırması

Şekil 6.16'da 1-2 mm boyut aralığında hazırlanmış orjinal klinoptilolit numunelerinin yarışan iyonların bulunmadığı durumu temsilen distile suya amonyum klorür ilavesiyle hazırlanmış amonyum klorür çözeltisinde gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Buna göre Bigadiç ve Yalova klinoptilolitleri söz konusu şartlarda benzer performanslar gösterirken Gördes klinoptilolitleri diğerlerinin yaklaşık 2,3-3 katı giderim sağlamaktadır.

Şekil 6.17'de aynı şartlar altında 0,5-1 mm boyutlarında gerçekleştirilen deneylerde Bigadiç ve Yalova numuneleri yine benzer performans gösterirken Gördes numunesi diğerlerinin 1,5-2,5 katı daha yüksek amonyum giderimi sağlamaktadır.

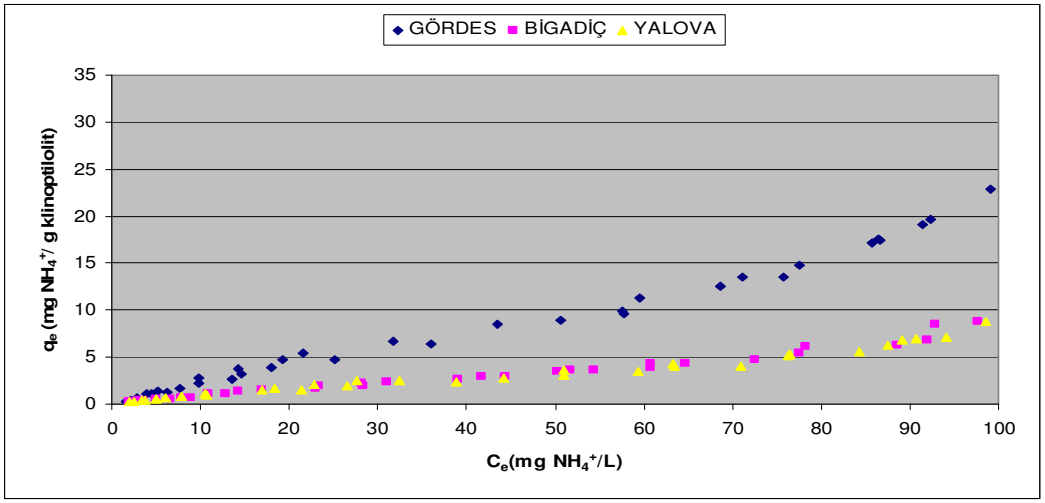
Tablo 6.7: Farklı yöre, yüzey formu, boyut ve su numuneleri için elde edilen izotermlerin 12, 25, 50 ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz NH_4^+ konsantrasyonları ve aynı değerlerin lineer, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile hesaplanması (A.K.Ç.: Amonyum klorür çözeltisi, K.S.: Kanalizasyon Suyu)

İZOTERM				OKUNAN q_e (mg/g)				LİNEER q_e (mg/g)				LANGMUIR q_e (mg/g)				FREUNDLICH q_e (mg/g)			
				Ce (mg/l)				Ce (mg/l)				Ce (mg/l)				Ce (mg/l)			
YÖRE	**YÜZEY**	**BOYUT**	**SU**	**12**	**25**	**50**	**100**	**12**	**25**	**50**	**100**	**12**	**25**	**50**	**100**	**12**	**25**	**50**	**100**
GÖRDES	ORJİNAL	1-2 mm	A.K.Ç.	3	6	9	23	2,3	4,9	9,8	19,7	2,7	6,1	14,9	55	5,7	11,4	21,9	42
BİGADİÇ	ORJİNAL	1-2 mm	A.K.Ç.	1	2	3,5	10	0,9	1,9	3,8	7,5	1,2	2,1	3,1	4,1	3,4	6,5	11,7	21,1
YALOVA	ORJİNAL	1-2 mm	A.K.Ç.	1	2	3	9	0,7	1,6	3,4	6,9	1,2	2,2	3,5	4,9	3,6	6,8	12,4	22,7
GÖRDES	ORJİNAL	0,5-1 mm	A.K.Ç.	3	6	9	25	2,4	4,9	9,8	19,5	2,7	5,3	9,9	17,1	5,6	11	21	40
BİGADİÇ	ORJİNAL	0,5-1 mm	A.K.Ç.	1,5	2,5	4	10	1,6	2,9	5,5	10,6	1,2	2,4	4,6	8,3	4,2	8,7	17,3	34,2
YALOVA	ORJİNAL	0,5-1 mm	A.K.Ç.	2	3	4	10	0,5	1,6	3,7	7,8	1,9	3,1	4,3	5,4	3,4	5,8	9,6	15,9
GÖRDES	ORJİNAL	2-4 mm	A.K.Ç.	2	5,5	8	22	2,7	5,2	10,0	19,7	1,8	4,1	9,7	30,6	6	12,8	26,5	54,8
BİGADİÇ	ORJİNAL	2-4 mm	A.K.Ç.	1	2	3	9	0,9	1,9	3,7	7,4	1,7	2,6	3,6	4,5	3,2	5,6	9,5	16
YALOVA	ORJİNAL	2-4 mm	A.K.Ç.	1	1,5	3	6	0,3	1,0	2,3	4,9	0,9	1,8	3,1	4,9	3,1	5,8	10,4	18,7
GÖRDES	SODYUM	1-2 mm	A.K.Ç.	12	17	21	29	-6,2	-3,4	2,0	12,8	11	16,8	22,3	26,7	5,6	8,2	11,6	16,6
BİGADİÇ	SODYUM	1-2 mm	A.K.Ç.	7	10	13	18	-3,6	-1,8	1,6	8,5	5,9	9,6	13,3	16,6	4,6	6,8	9,8	14,1
YALOVA	SODYUM	1-2 mm	A.K.Ç.	5	7	9	13,5	-1,4	0,1	3,0	8,9	4,6	7,2	9,8	11,9	4,1	6,3	9,3	13,8
GÖRDES	SODYUM	0,5-1 mm	A.K.Ç.	14	17	22	36	-5,4	-2,2	3,9	16,2	14,3	19,2	22,7	25	5,6	7,9	11	15,3
GÖRDES	SODYUM	2-4 mm	A.K.Ç.	13	17	22	27	-6,4	-3,7	1,6	12,0	11,8	17,4	22,3	25,9	5,6	8,1	11,5	16,3
GÖRDES	ORJİNAL	1-2 mm	K.S.	2,5	4,5	7	15	0,7	2,3	5,4	11,7	2,4	4,4	7,3	10,9	4,5	8,1	14,2	25
BİGADİÇ	ORJİNAL	1-2 mm	K.S.	1	2	3	6	0,3	1,0	2,3	5,0	1,1	2	3,1	4,3	3	5,4	9,3	16,1
YALOVA	ORJİNAL	1-2 mm	K.S.	1	1,5	2,5	5,5	0,2	0,7	1,8	4,0	1	1,7	2,5	3,3	2,7	4,6	7,7	12,8
GÖRDES	ORJİNAL	0,5-1 mm	K.S.	3	5,5	9	19	0,7	2,7	6,5	14,2	3,2	5,7	8,8	12,2	4,9	8,7	15,1	26,2
BİGADİÇ	ORJİNAL	0,5-1 mm	K.S.	1	2	3,5	8,5	0,9	1,9	3,7	7,3	1	2	3,5	5,6	3,6	7	13,2	24,7
YALOVA	ORJİNAL	0,5-1 mm	K.S.	1	2,5	3,5	8	0,6	1,5	3,2	6,6	1,2	2,3	3,6	5,2	3,4	6,1	10,8	19
GÖRDES	ORJİNAL	2-4 mm	K.S.	2	3	5,5	14	1,9	3,4	6,5	12,5	1,6	3,1	5,4	8,6	4,4	8,8	16,8	32,2
BİGADİÇ	ORJİNAL	2-4 mm	K.S.	1	2	3	6	0,1	0,7	1,8	4,2	1,2	2	2,9	3,9	2,8	4,7	7,7	12,5
YALOVA	ORJİNAL	2-4 mm	K.S.	0,8	1,3	2	5	0,7	1,3	2,5	4,8	0,6	1,2	2,2	3,8	3	6	11,6	22,5
GÖRDES	SODYUM	1-2 mm	K.S.	8	10,5	13	23	-2,2	0,1	4,5	13,2	7,2	10,8	14,2	16,8	4,8	7,3	10,6	15,6
BİGADİÇ	SODYUM	1-2 mm	K.S.	5	7	8,5	15	-2,0	-0,7	1,9	7,0	4,4	6,9	9,3	11,2	3,9	5,6	8	11,5
YALOVA	SODYUM	1-2 mm	K.S.	2,5	3,5	5	11	0,0	1,1	3,2	7,5	2,7	4,2	5,7	6,9	3,5	5,5	8,5	13,2
GÖRDES	SODYUM	0,5-1 mm	K.S.	9	10,5	13,5	28	-1,0	1,8	7,3	18,2	8,4	12,3	15,7	18,2	5,1	7,7	11,4	16,9
GÖRDES	SODYUM	2-4 mm	K.S.	6	9	11	19	-2,5	-0,7	2,6	9,4	6,2	9,3	12	14	4,3	6,3	9,1	12,9

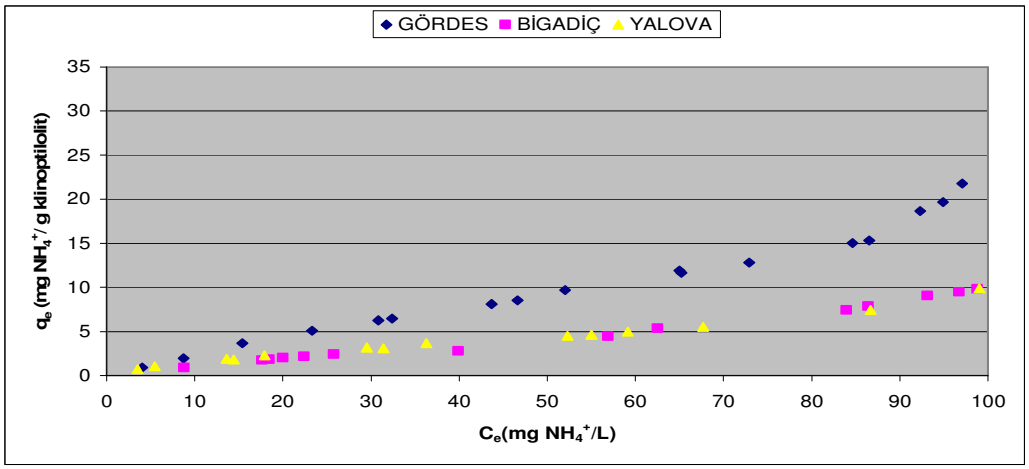
2-4 mm boyut aralığındaki numunelerin aynı koşullardaki performansları Şekil 6.18'de karşılaştırıldığında ise Bigadiç ve Yalova numunelerinin 50 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyon değerine kadar hemen hemen aynı değerlerde amonyum giderimi sağladıkları ancak bu noktadan sonra Bigadiç lehinde bir farklılaşma başladığı ve bu farklılaşmanın 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonunda 1,5 kat mertebesine ulaştığı görülmektedir. Gördes klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesi diğer yörelere ait klinoptilolitlerin en az 2 katı olup; 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda ise Bigadiç'in 2,6 Yalova'nın ise 3,6 katına ulaşmaktadır.

Şekil 6.19'de 1-2 mm boyut aralığında sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş klinoptilolit numunelerinin amonyum klorür çözeltisinde gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Bigadiç klinoptilolititi Yalova klinoptilolitinden %40 civarı daha yüksek performans gösterirken Gördes klinoptiloliti Bigadiç klinoptilolitinden %60-70 daha yüksek amonyum giderim sağlamaktadır.

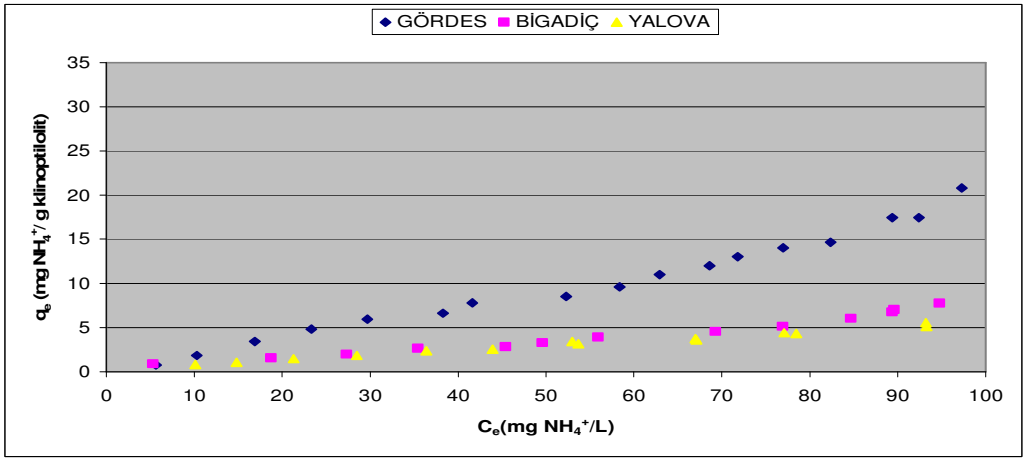
Şekil 6.20'te 1-2 mm boyut aralığında hazırlanmış orjinal klinoptilolit numunelerinin yarışan iyonların da bulunduğu gerçek evsel atıksuyu temsilen kanalizasyondan alınmış atıksuda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Bigadiç ve Yalova klinoptilolitleri genellikle benzer performans göstermiş olup Bigadiç klinoptilolitlerinin amonyum giderim kapasitesi Yalova klinoptilolitlerininkinin en fazla %30 üstüne çıkabilmektedir. Gördes klinoptilolitleri ise genellikle Bigadiç klinoptilolitlerinin 2,5 katı oranında daha yüksek performans göstermektedir.



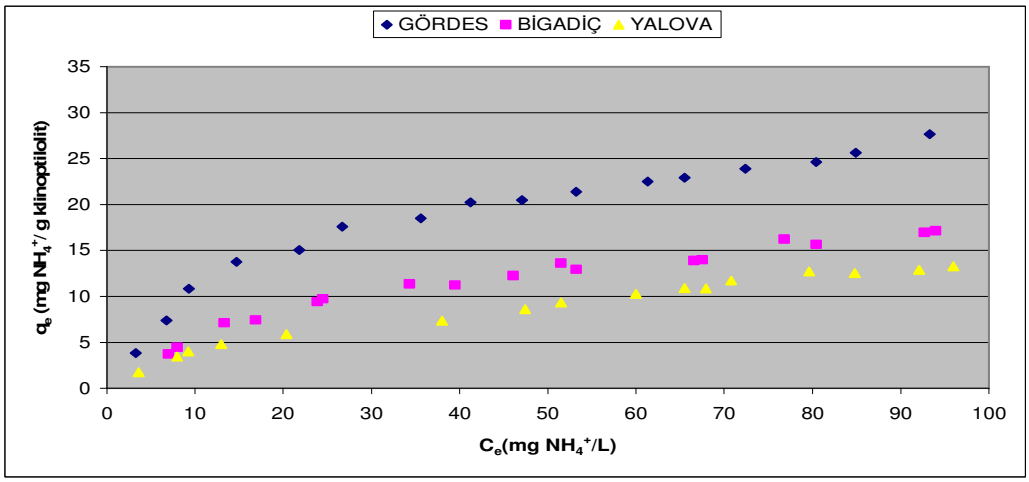
Şekil 6.16: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.17: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.18: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

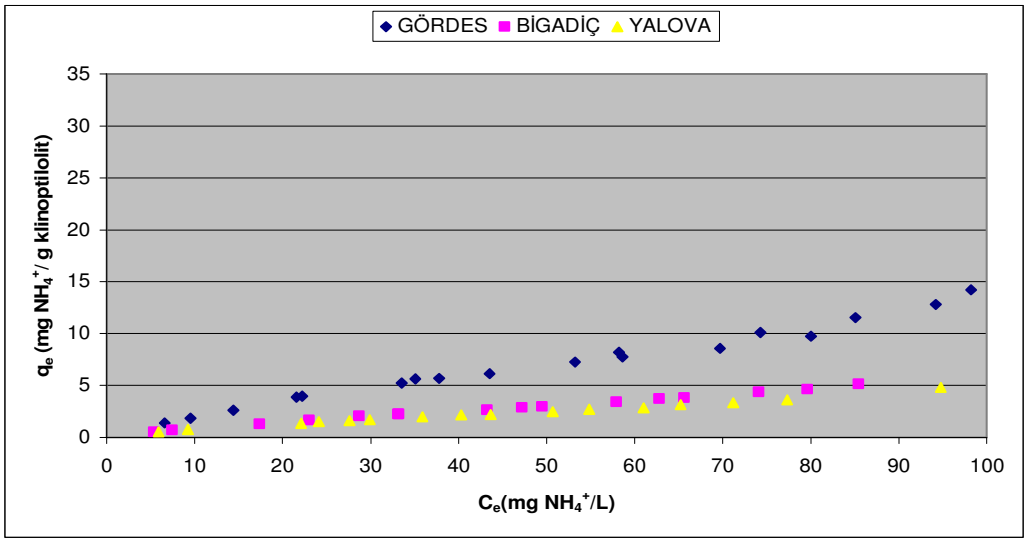


Şekil 6.19: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite arşılaştırmaları

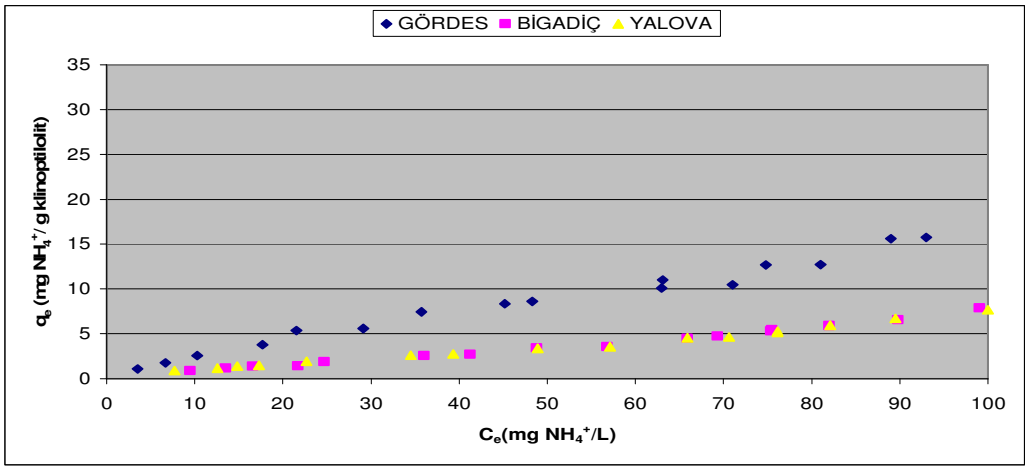
Şekil 6.21'de ise aynı koşullar altında 0,5-1mm boyut aralığındaki numunelerin amonyum giderimleri karşılaştırılmaktadır. Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin performanslarının hemen hemen aynı olduğu, Gördes yöresine ait klinoptilolitlerin ise diğer yörelere ait klinoptilolitlerinin 2,2-3 katı daha yüksek amonyum giderimi sağladığı görülmektedir.

2-4 mm boyutlarında aynı koşullarda elde edilen veriler ise Şekil 6.22'de görülmektedir. Buna göre Bigadiç yöresine ait klinoptilolitler Yalova klinoptilolitlerinden %20-60 daha yüksek performans gösterirken; Gördes klinoptilolitleri Bigadiç klinoptilolitlerinden en az 1,5 kat olan ve 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda 2,3 katına ulaşan oranlarda daha yüksek amonyum giderimi sağlamaktadır.

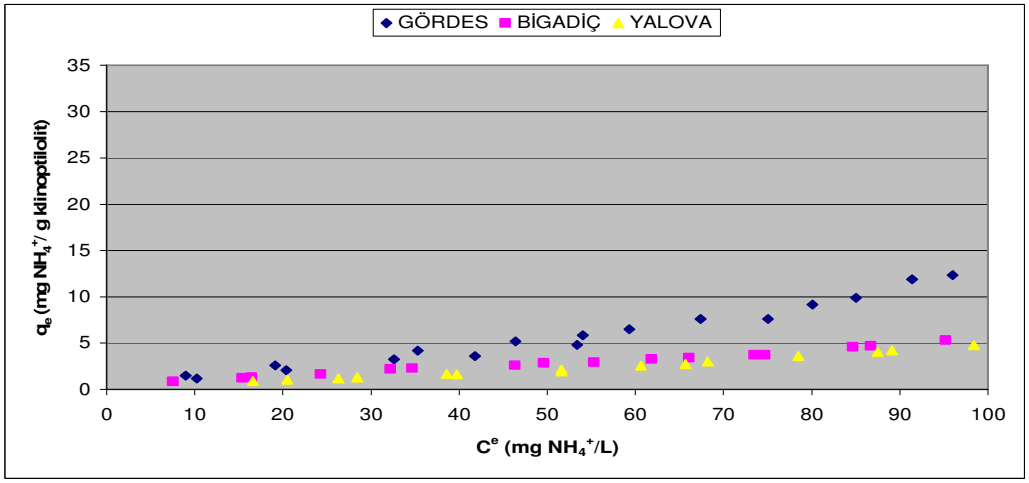
Şekil 6.23'te 1-2 mm boyut aralığında sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş klinoptilolit numunelerinin kanalizasyon suyunda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Başlangıçta Yalova klinoptilolitlerinin 2 katı amonyum giderimi sağlayan Bigadiç klinoptilolitlerinin performans farkı 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda %36'lara kadar düşmektedir. Gördes klinoptilolitlerinin Bigadiç klinoptilolitlerine göre amonyum giderim kapasitesi ise %50-60 civarında daha yüksek seyretmektedir.



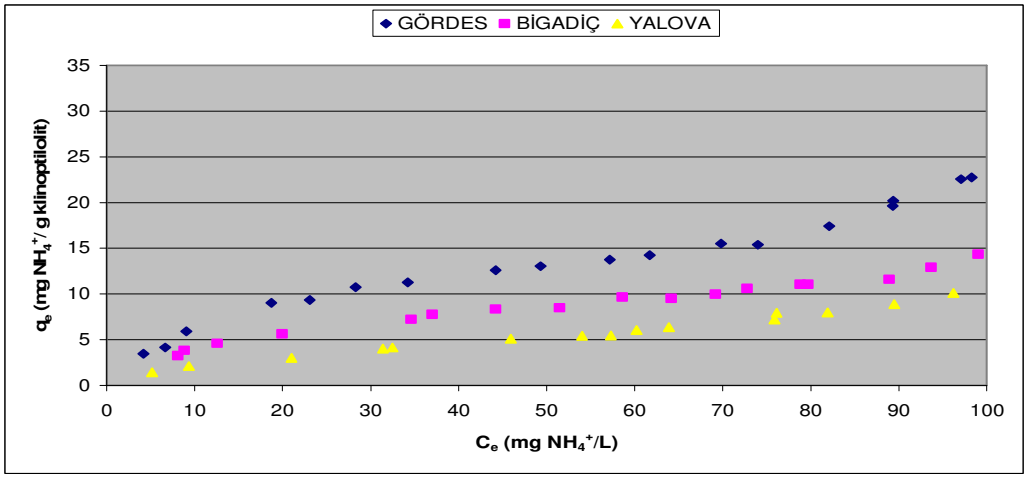
Şekil 6.20: Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.21: Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.22: Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

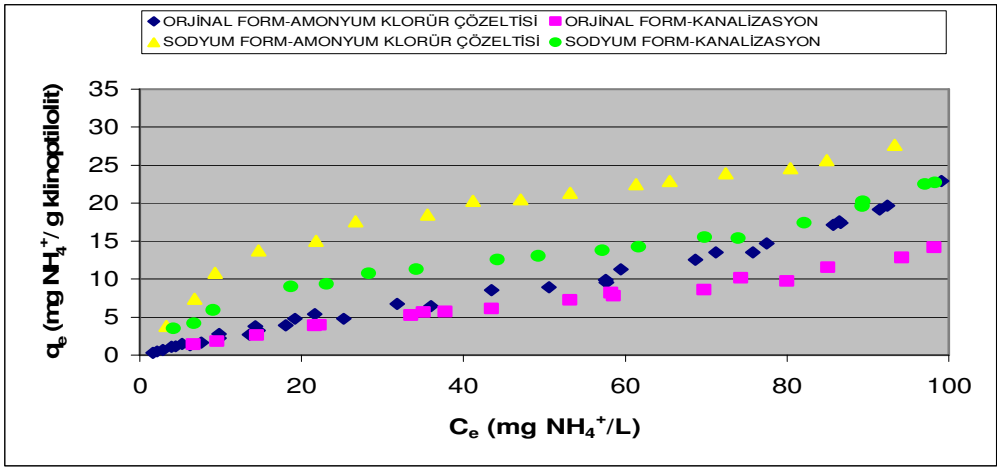


Şekil 6.23: Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

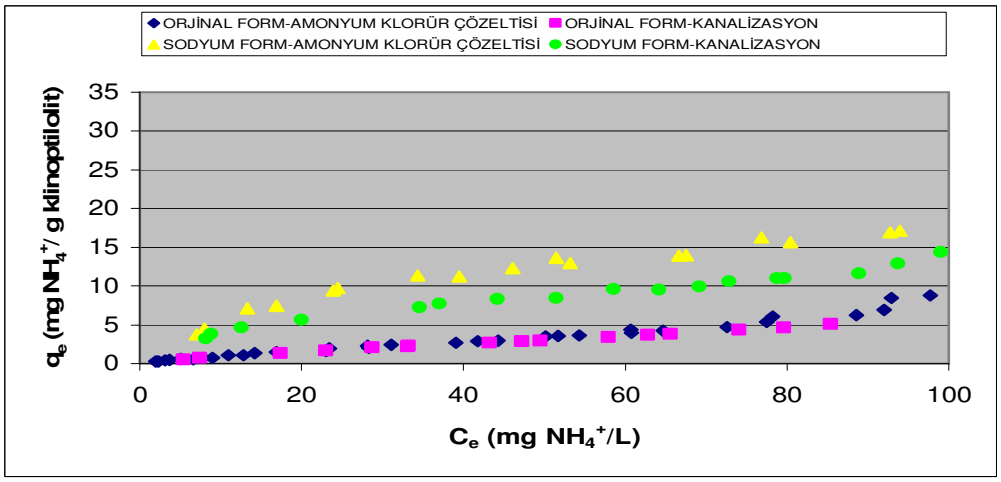
Tüm karşılaştırmalar birlikte değerlendirildiğinde hem orjinal hem sodyum formu için Gördes klinoptilolitinin diğerlerinden daha yüksek amonyum giderimi sağladığı görülmektedir. Bigadiç ve Yalova numuneleri ise orjinal formda benzer sonuçlar verirken sodyum formlarında bigadiç klinoptiloliti daha iyi sonuçlar vermektedir.

6.4.2.2. Orjinal form-sodyum form karşılaştırması

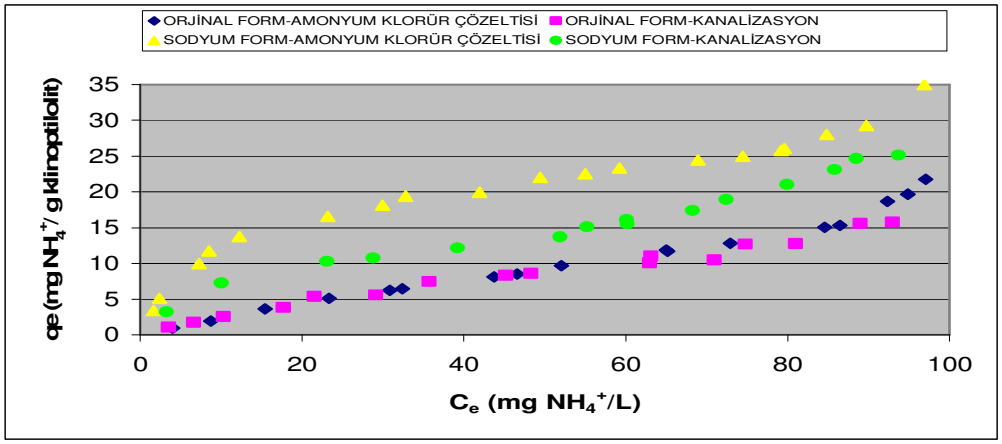
Klinoptilolitlerin orjinal halleri ile sodyum formuna dönüştürülmüş halleri karşılaştırılarak sodyum şartlandırmasının klinoptilolitin amonyum giderim kapasitesine etkisi irdelenmiştir (Şekil 6.24- Şekil 6.28).



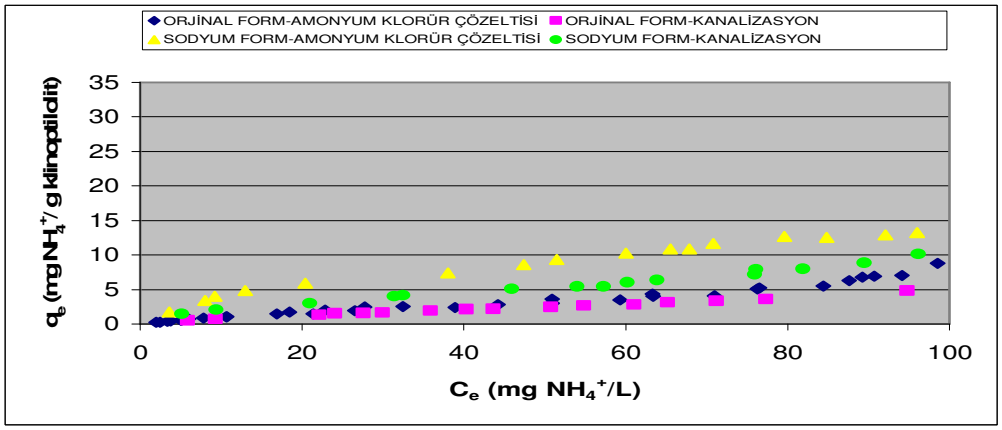
Şekil 6.24: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



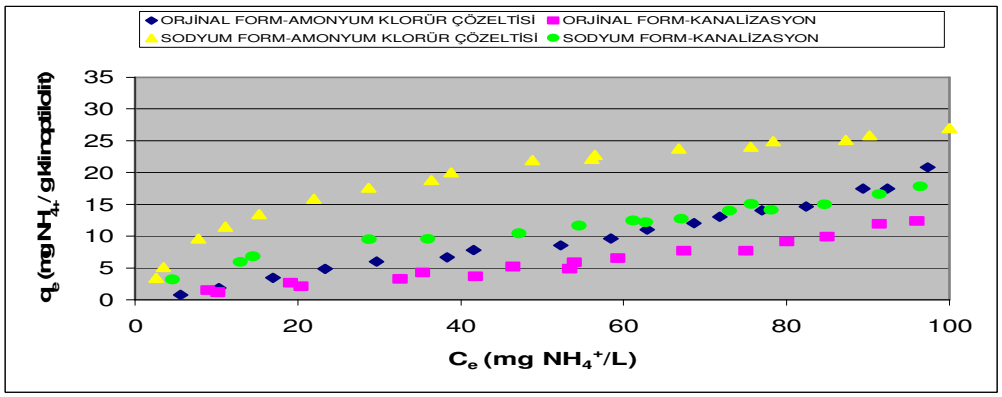
Şekil 6.25: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.26: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.27: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.28: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form ve sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

Tüm yöre, boyut ve su numuneleri için sodyum formunun çok daha etkin bir amonyum giderimi sağladığı görülmektedir.

12 mg NH_4^+/l, 25 mg NH_4^+/l, 50 mg NH_4^+/l, 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonları için sodyum formunun orjinal formun kaç katı daha yüksek performans göstediği Tablo 6.8'de verilmektedir.

Buna göre sodyum formunun 0-50 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarında daha fazla avantaj sağladığı, sıvı faz konsantrasyonu yükseldikçe bu avantajın azaldığı görülmektedir. Bigadiç yöresine ait klinoptilolitlerin performans artışı diğer yörelere nazaran daha fazladır. Kanalizasyon suyuyla yapılan deneylerdeki performans artışı deiyonize su ile hazırlanan amonyum çözeltisi kullanılarak yapılanlardan daha az olurken; Gördes yöresi klinoptilolitlerinin farklı boyut aralıklarındaki numuneleri ile yapılan deneyler sonucu elde edilen performans artışları değişkenlik göstermektedir. Ayrıca orjinal formdaki nunelerde Bigadiç ve Yalova yörelerine ait klinoptilolitlerin amonyum giderim performansları benzerken sodyum şartlandırması sonucu Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite artışı Yalova klinoptilolitlerine göre daha yüksek olmaktadır.

Tablo 6.8: Numunelerin 12 mg NH_4^+/l, 25 mg NH_4^+/l, 50 mg NH_4^+/l ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz NH_4^+ konsantrasyonlarının sodyum form değerlerinin orjinal form değerlerine oranı (G: Gördes, B:Bigadiç, Y:Yalova, A.K.Ç.: Amonyum klorür çözeltisi, K.S.:Kanalizasyon Suyu)

ORJİNAL FORM	**Na FORM**	**Na FORM / ORJİNAL FORM**			
		12	**25**	**50**	**100**
G/1-2 mm/S.Ç.	**GNa/1-2/S.Ç.**	4,0	2,8	2,3	1,3
B/1-2 mm/S.Ç.	**BNa/1-2/S.Ç.**	7,0	5,0	3,7	1,8
Y/1-2 mm/S.Ç.	**YNa/1-2/S.Ç.**	5,0	3,5	3,0	1,5
G/0,5-1 mm/S.Ç.	**GNa/0,5-1/S.Ç.**	4,7	2,8	2,4	1,4
G/2-4 mm/S.Ç.	**GNa/2-4/S.Ç.**	6,5	3,1	2,8	1,2
G/1-2 mm/K.S.	**GNa/1-2/K.S.**	3,2	2,3	1,9	1,5
B/1-2 mm/K.S.	**BNa/1-2/K.S.**	5,0	3,5	2,8	2,5
Y/1-2 mm/K.S.	**YNa/1-2/K.S.**	2,5	2,3	2,0	2,0
G/0,5-1 mm /K.S.	**GNa/0,5-1/K.S.**	3,0	1,9	1,5	1,5
G/2-4 mm/K.S.	**GNa/2-4/K.S.**	3,0	3,0	2,0	1,4

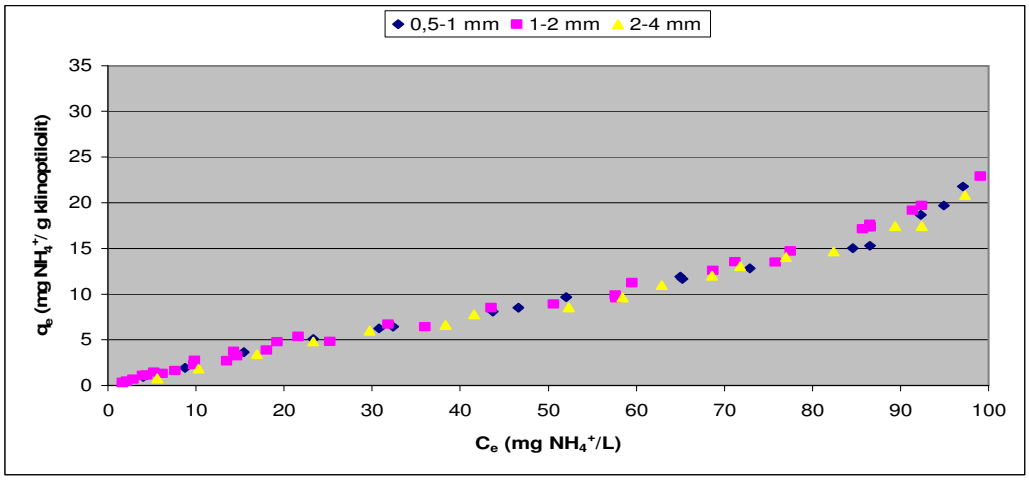
6.4.2.3. Boyut karşılaştırma

Şekil 6.29'de Gördes yöresine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal formlarının, farklı boyut aralıklarında, yarışan iyonların bulunmadığı durumu temsilen distile suya amonyum klorür ilavesiyle hazırlanmış amonyum klorür çözeltisinde gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Bu koşullarda her üç boyut aralığında da Gördes klinoptiloliti benzer amonyum giderim performansı göstermektedir.

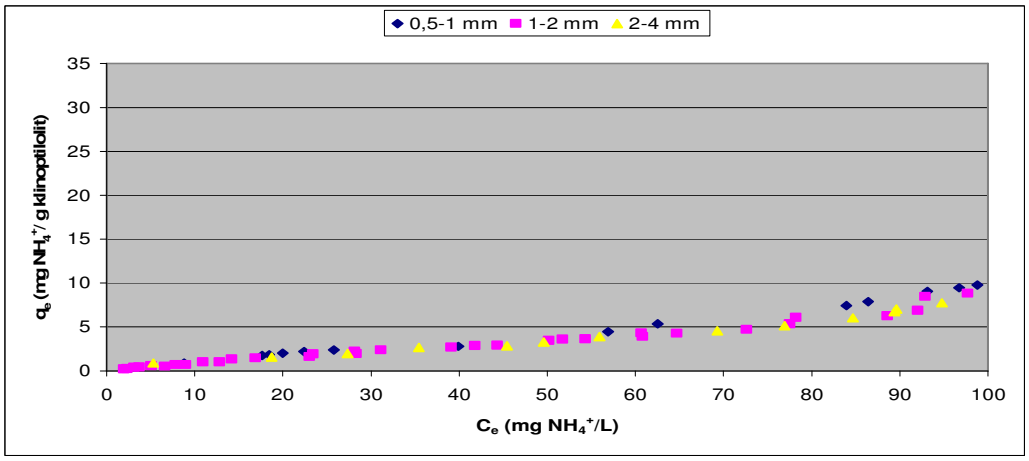
Aynı koşullarda Bigadiç yöresine ait klinoptilolit numuneleri Şekil 6.30'da görüldüğü üzere 60 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar her üç boyut aralığında benzer performans göstermekte olup bu seviyeden sonra farklılaşmalar başlamaktadır.

Şekil 6.31'de Yalova yöresine ait klinoptilolit numunelerinin aynı şartlarda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Buna göre 0,5-1 mm boyut aralığındaki numune 1-2 mm boyut aralığındakinden 12 mg NH_4^+/L, 25 mg NH_4^+/L, 50 mg NH_4^+/L, 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonlarında sırasıyla %100, %50, %30, %10; 2-4 mm boyut aralığındakinden ise %100, %100, %30, %60 daha yüksek amonyum giderim performansı göstermiştir.

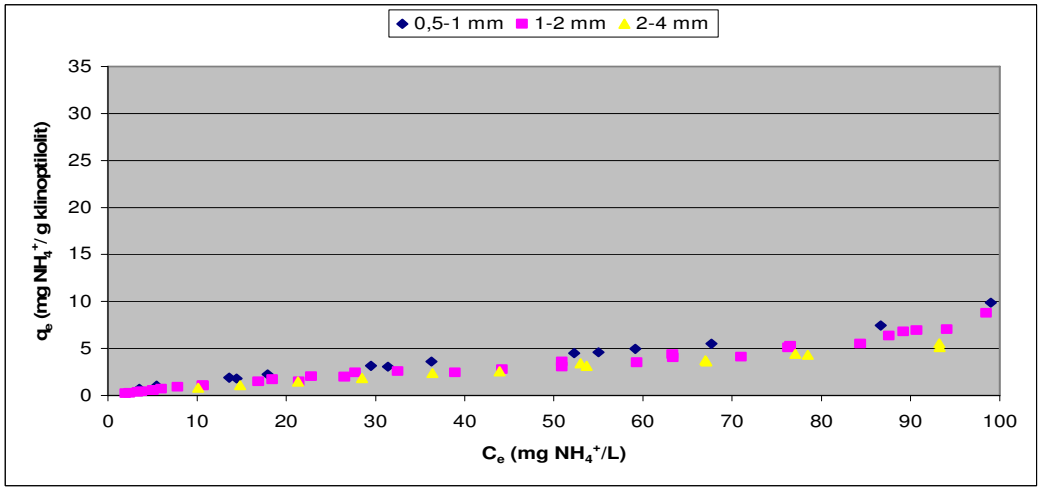
Şekil 6.32'de Gördes yöresine ait klinoptilolit numunelerinin sodyum formlarının, farklı boyut aralıklarında, yarışan iyonların bulunmadığı durumu temsilen distile suya amonyum klorür ilavesiyle hazırlanmış amonyum klorür çözeltisinde gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Buna göre numune farklı boyut aralıklarında 80 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar benzer performans göstermiş, bu seviyeden sonra farklılaşma başlayarak 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda 0,5-1 mm boyut aralığındaki numune 1-2 mm ve 2-4 mm boyut aralığındakilere göre sırasıyla %24 ve %33 daha yüksek amonyum giderim performansı göstermiştir.



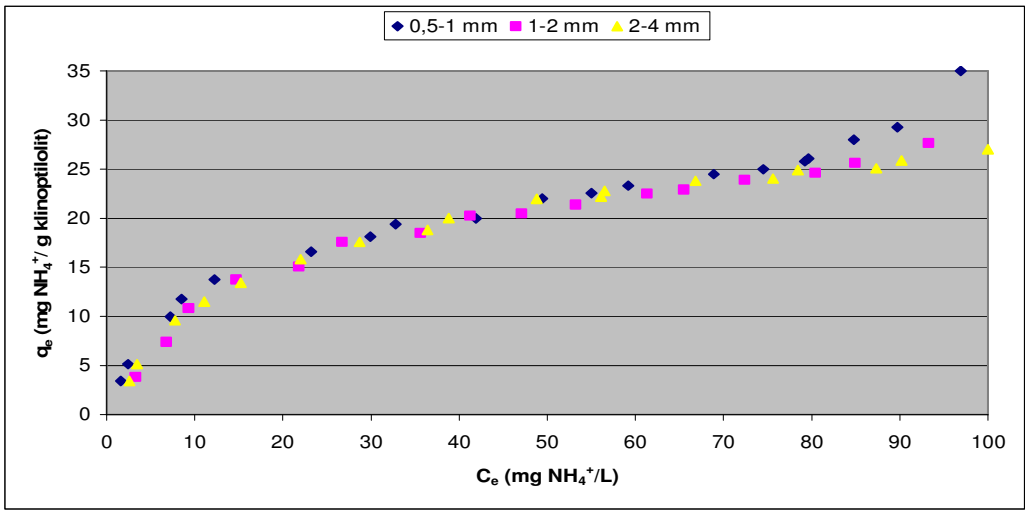
Şekil 6.29: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.30: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.31: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



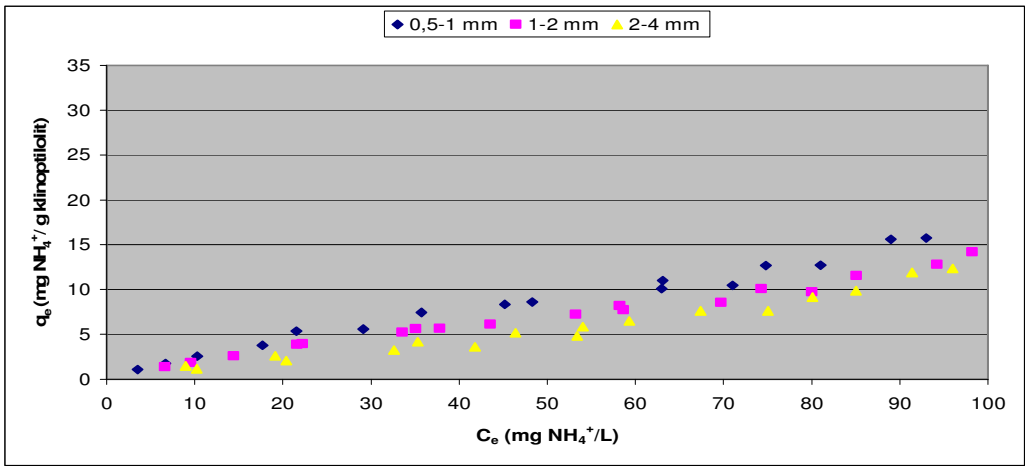
Şekil 6.32: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

Şekil 6.33'te Gördes yöresine ait klinoptilolit numunelerinin orjinal formlarının, farklı boyut aralıklarında, yarışan iyonların da bulunduğu gerçek evsel atıksuyu temsilen kanalizasyondan alınmış atıksuda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Buna göre 0,5-1 mm boyut aralığındaki numune 12 mg NH_4^+/L, 25 mg NH_4^+/L, 50 mg NH_4^+/L, 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonlarında 1-2 mm boyut aralığındaki numuneye göre sırasıyla %20, %22, %29, %26; 2-4 mm boyut aralığındaki numuneye göre ise %50, %83, %63, %28 oranlarında daha yüksek amonyum giderim kapasitesine sahiptir.

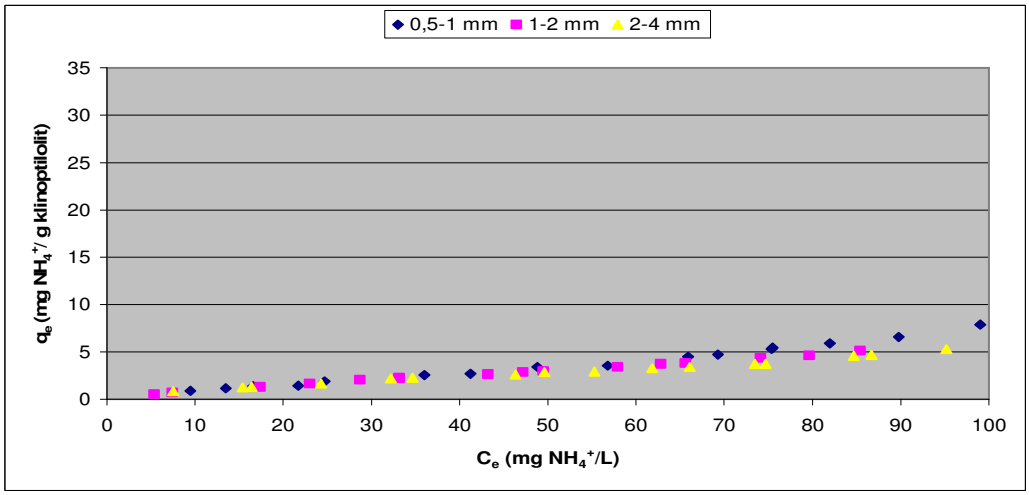
Şekil 6.34'te Bigadiç yöresine ait klinoptilolit numunelerinin aynı koşullarda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Başlangıçta tüm boyut aralıklarındaki numuneler benzer amonyum giderim performansı gösterirken 50 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonundan sonra farklılaşma başlamış ve 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda 0,5-1 mm boyut aralığıngaki malzemenin amonyum giderim kapasitesi diğerlerine göre yaklaşık %40 daha yüksek bir değere ulaşmıştır.

Yalova yöresine ait klinoptilolit numunelerinin aynı koşullarda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri Şekil 6.35'te karşılaştırılmaktadır. Buna göre 0,5-1 mm boyut aralığındaki numune 12 mg NH_4^+/L, 25 mg NH_4^+/L, 50 mg NH_4^+/L, 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonlarında 1-2 mm boyut aralığındaki numuneye göre sırasıyla %0, %67, %40, %54; 2-4 mm boyut aralığındaki numuneye göre ise %30, %100, %75, %60 oranlarında daha yüksek amonyum giderim kapasitesine sahiptir.

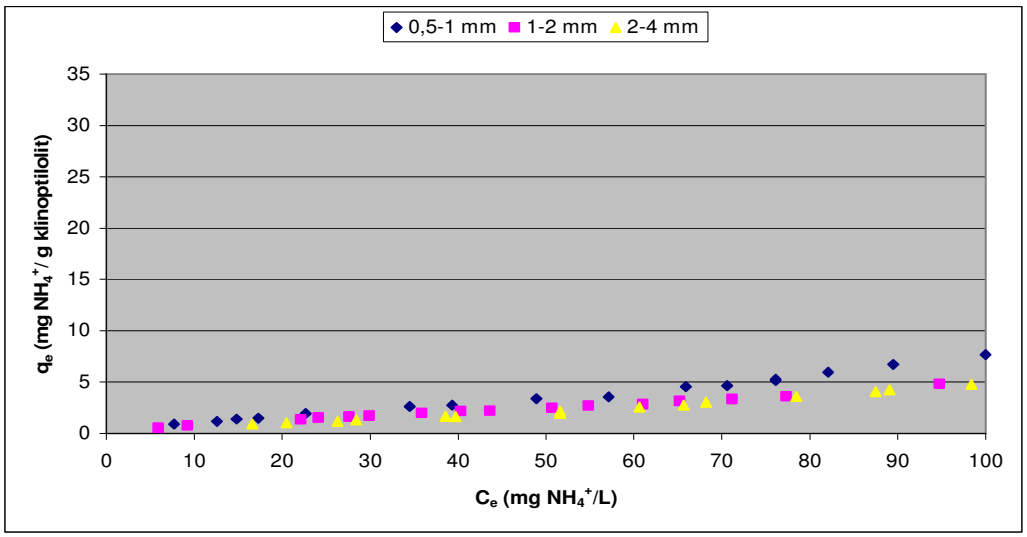
Şekil 6.36'da ise yine Gördes yöresine ait klinoptilolit numunelerinin sodyum formlarının, farklı boyut aralıklarında, yarışan iyonların da bulunduğu gerçek evsel atıksuyu temsilen kanalizasyondan alınmış atıksuda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Buna göre 0,5-1 mm boyut aralığındaki numune 1-2 mm boyut aralığındakiyle 50 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar benzer performans göstermiş, bu noktadan sonra performanslar farklılaşarak 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda %22 daha yüksek bir amonyum giderim kapasitesine ulaşmıştır. Yine 0,5-1 mm boyut aralığındaki numune, 12 mg NH_4^+/L, 25 mg NH_4^+/L, 50 mg NH_4^+/L, 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonlarında 2-4 mm boyut aralığındaki numuneye göre %50, %17, %23, %47 oranlarında daha yüksek amonyum giderim kapasitesine sahiptir.



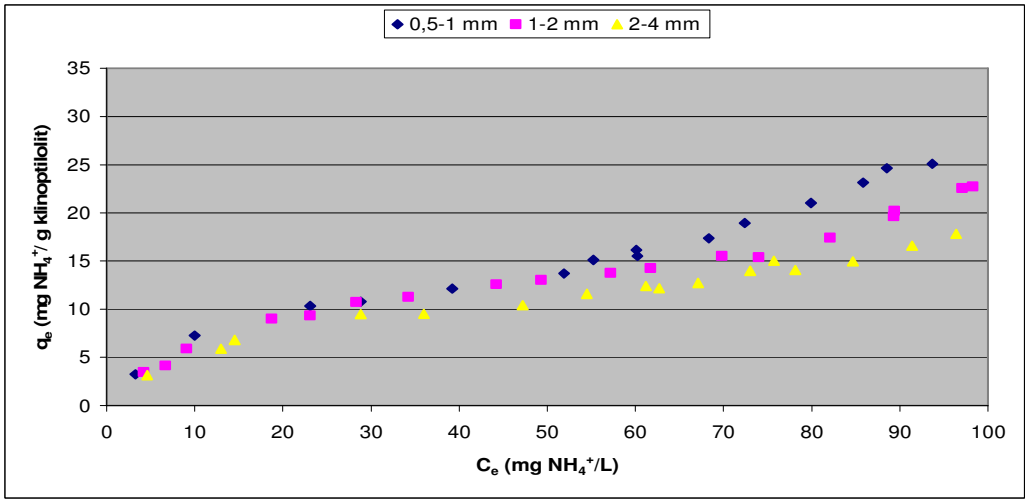
Şekil 6.33: Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.34: Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.35: Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.36: Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm, 1-2 mm ve 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

Tüm grafikler birlikte değerlendirildiğinde Gördes klinoptiloliti sodyum formunda olması ve deneylerde kanalizasyon suyunun kullanılması durumlarında farklı boyutlar için farklı amonyum giderim performansı göstermiştir. Bigadiç ve Yalova klinoptilolitleri için ise numunenin boyut aralığındaki değişim amonyum giderim performansını etkilememektedir. Boyut farkı amonyum giderim kapasitesi için düşük konsantrasyonlarda göreceli olarak artış sağlarken yüksek konsantrasyonlarda amonyum giderim kapasitesinin mutlak değerini artırmaktadır.

6.4.2.4. Amonyum klorür çözeltisi-kanalizasyon suyu karşılaştırması

Klinoptilolit numunelerinin yarışan iyonların bulunmadığı durumu temsilen amonyum klorür çözeltisi ile yapılan deneylerde gösterdikleri performansın, deneyler yarışan iyonların bulunduğu evsel atıksuyu temsil eden kanalizasyon suyu ile yapıldığında ne kadar düştüğünün belirlenmesi için karşılaştırmalar yapılmış ve her iki atıksu numunesi için 12 mg NH_4^+/l, 25 mg NH_4^+/l, 50 mg NH_4^+/l ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz NH_4^+ konsantrasyonlarının birbirine oranı Tablo 6.9 ve Tablo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.9: Numunelerin 12 mg NH_4^+/l, 25 mg NH_4^+/l, 50 mg NH_4^+/l ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz NH_4^+ konsantrasyonlarının amonyum klorür çözeltisi değerlerinin kanalizasyon değerlerine oranı (G: Gördes, B:Bigadiç, Y:Yalova, A.K.Ç.: Amonyum klorür çözeltisi, K.S.:Kanalizasyon Suyu)

SAF ÇÖZELTİ	KANALİZASYON	SAF ÇÖZELTİ /KANALİZASYON			
		12	**25**	**50**	**100**
G/1-2/S.Ç.	**G/1-2/K.S.**	1,2	1,3	1,3	1,5
B/1-2/S.Ç.	**B/1-2/K.S.**	1,0	1,0	1,2	1,7
Y/1-2/S.Ç.	**Y/1-2/K.S.**	1,0	1,3	1,2	1,6
G/0,5-1/S.Ç.	**G/0,5-1/K.S.**	1,0	1,1	1,0	1,3
B/0,5-1/S.Ç.	**B/0,5-1/K.S.**	1,5	1,3	1,1	1,2
Y/0,5-1/S.Ç.	**Y/0,5-1/K.S.**	2,0	1,2	1,1	1,3
G/2-4/S.Ç.	**G/2-4/K.S.**	1,0	1,8	1,5	1,6
B/2-4/S.Ç.	**B/2-4/K.S.**	1,0	1,0	1,0	1,5
Y/2-4/S.Ç.	**Y/2-4/K.S.**	1,3	1,2	1,5	1,2
GNa/1-2/S.Ç.	**GNa/1-2/K.S.**	1,5	1,6	1,6	1,3
BNa/1-2/S.Ç.	**BNa/1-2/K.S.**	1,4	1,4	1,5	1,2
YNa/1-2/S.Ç.	**YNa/1-2/K.S.**	2,0	2,0	1,8	1,2
GNa/0,5-1/S.Ç.	**GNa/0,5-1/K.S.**	1,6	1,6	1,6	1,3
GNa/2-4/S.Ç.	**GNa/2-4/K.S.**	2,2	1,9	2,0	1,4

Tablo 6.10: Numunelerin 12 mg NH_4^+/l, 25 mg NH_4^+/l, 50 mg NH_4^+/l ve 100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen katı faz NH_4^+ konsantrasyonlarının amonyum klorür çözeltisi değerleri ile kanalizasyon değerleri farkının kanalizasyon değerlerine oranı (G: Gördes, B:Bigadiç, Y:Yalova, A.K.Ç.: Amonyum klorür çözeltisi, K.S.:Kanalizasyon Suyu)

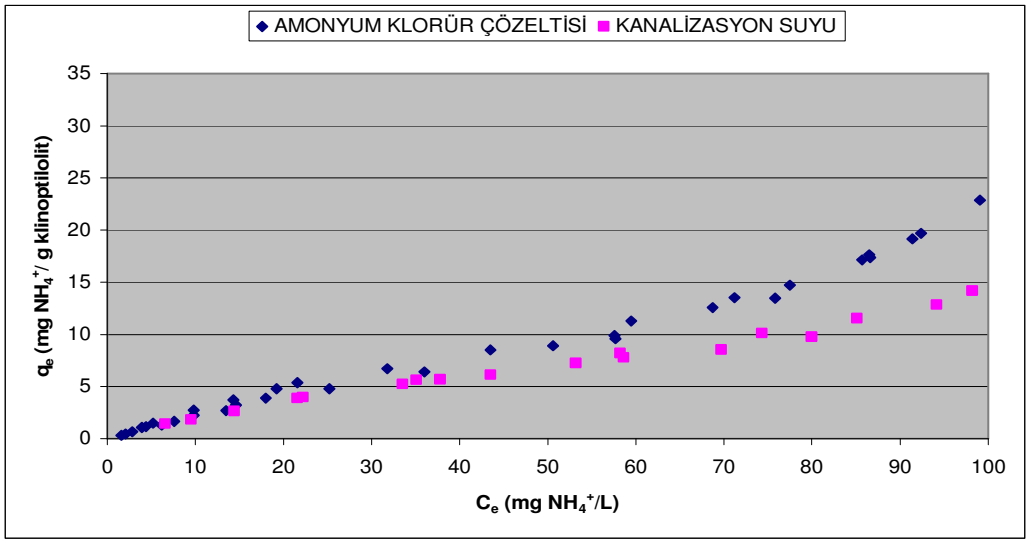
AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ	**KANALİZASYON SUYU**	**(AMONYUM KLORÜR ÇÖZELTİSİ-KANALİZASYON SUYU)/ SAF ÇÖZELTİ**			
		12	**25**	**50**	**100**
G/1-2/S.Ç.	**G/1-2/K.S.**	16,7	25	22,2	34,8
B/1-2/S.Ç.	**B/1-2/K.S.**	0	0	14,3	40
Y/1-2/S.Ç.	**Y/1-2/K.S.**	0	25	16,7	38,9
G/0,5-1/S.Ç.	**G/0,5-1/K.S.**	0	8,3	0	24
B/0,5-1/S.Ç.	**B/0,5-1/K.S.**	33,3	20	12,5	15
Y/0,5-1/S.Ç.	**Y/0,5-1/K.S.**	50	16,7	12,5	20
G/2-4/S.Ç.	**G/2-4/K.S.**	0	45,5	31,3	36,4
B/2-4/S.Ç.	**B/2-4/K.S.**	0	0	0	33,3
Y/2-4/S.Ç.	**Y/2-4/K.S.**	25	16,7	33,3	16,7
GNa/1-2/S.Ç.	**GNa/1-2/K.S.**	33,3	38,2	38,1	20,7
BNa/1-2/S.Ç.	**BNa/1-2/K.S.**	28,6	30	34,6	16,7
YNa/1-2/S.Ç.	**YNa/1-2/K.S.**	50	50	44,4	18,5
GNa/0,5-1/S.Ç.	**GNa/0,5-1/K.S.**	35,7	38,2	38,6	22,2
GNa/2-4/S.Ç.	**GNa/2-4/K.S.**	53,8	47,1	50	29,6

Şekil 6.37'de Gördes yöresine ait olan orjinal formda 1-2 mm boyut aralığında hazırlanan klinoptilolitlerin yarışan iyonların bulunmadığı distile su ile hazırlanmış amonyum klorür çözeltisinde ve yarışan iyonların da bulunduğu gerçek evsel atıksuyu temsilen kanalizasyondan alınmış atıksuda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Düşük sıvı faz konsantrasyonlarında kanalizasyon suyundaki giderim amonyum klorür çözeltisindekinden %17 daha düşük olup bu düşüş 100 mg NH_4^+/Lsıvı faz konsantrasyonunda %35'lere ulaşmaktadır.

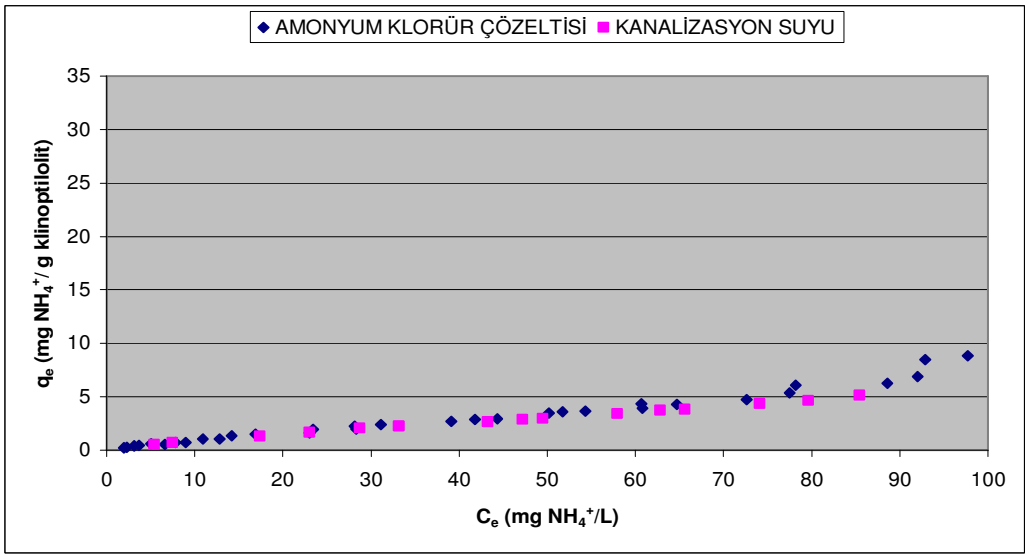
Şekil 6.38'de Bigadiç yöresine ait klinoptilolitlerin aynı koşullarda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Düşük sıvı faz konsantrasyonlarında kanalizasyon suyundaki giderim distile sudakiyle aynı iken 50 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonundan itibaren farklılaşma başlamakta ve 100 mg

NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda kanalizasyon suyundaki giderim amonyum klorür çözeltisindekinden %40 az olmaktadır.

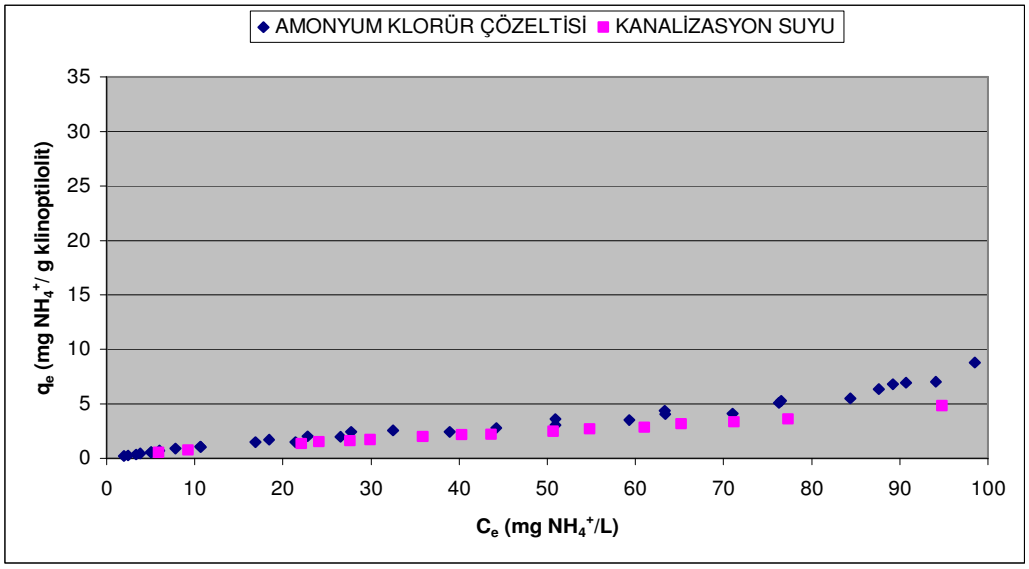
Şekil 6.39'da ise Yalova yöresine ait kinoptilolitlerin aynı şartlar altında gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Kanalizasyon suyundaki giderim ile amonyum klorür çözeltisindeki giderim 25 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonundan itibaren farklılaşmakta ve 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda kanalizasyon suyundaki giderim amonyum klorür çözeltisindekinden %39 az olmaktadır.



Şekil 6.37: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.38: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

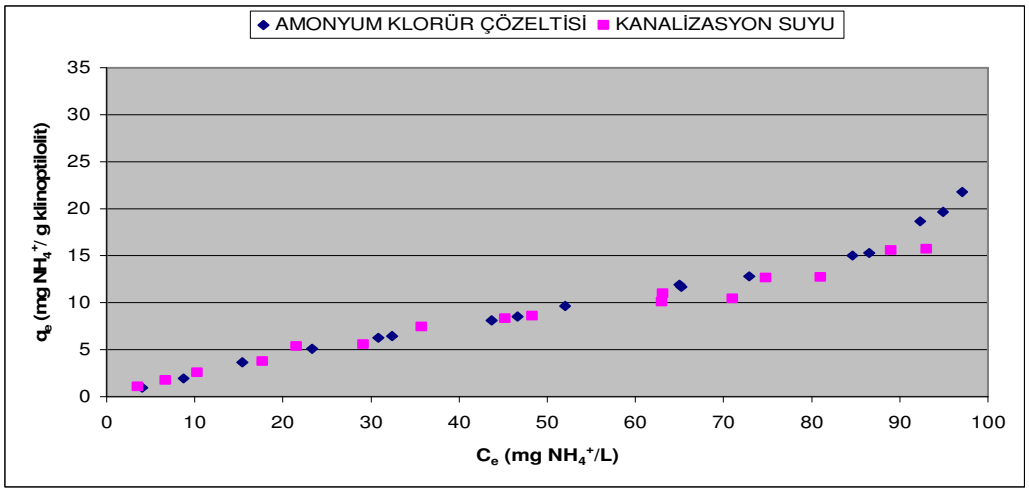


Şekil 6.39: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

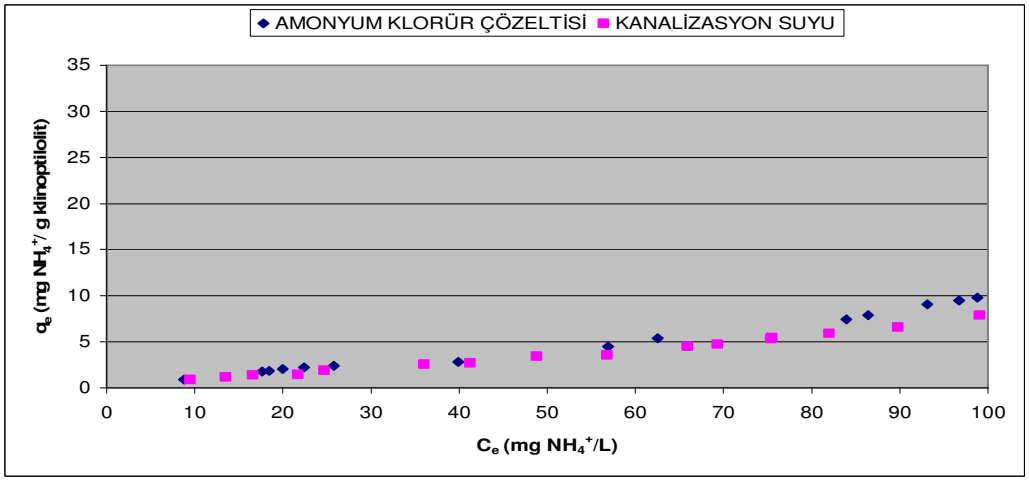
Şekil 6.40'ta Gördes yöresine ait olan orjinal formda 0,5-1 mm boyut aralığında hazırlanan klinoptilolitlerin yarışan iyonların bulunmadığı distile su ile hazırlanmış amonyum klorür çözeltisinde ve yarışan iyonların da bulunduğu gerçek evsel atıksuyu temsilen kanalizasyondan alınmış atıksuda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Kanalizasyon suyundaki giderim ile amonyum klorür çözeltisindeki giderim genellikle aynı seviyede olmakta, ancak 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda kanalizasyon suyundaki giderim distile sudakine nazaran %24'lük bir düşüş göstermektedir.

Şekil 6.41'de Bigadiç yöresine ait klinoptilolit numunelerinin aynı şartlar altında gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Kanalizasyon suyundaki giderim amonyum klorür çözeltisindeki giderime göre başlangıçta %33 daha düşükken 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda bu düşüş %15'e gerilemektedir.

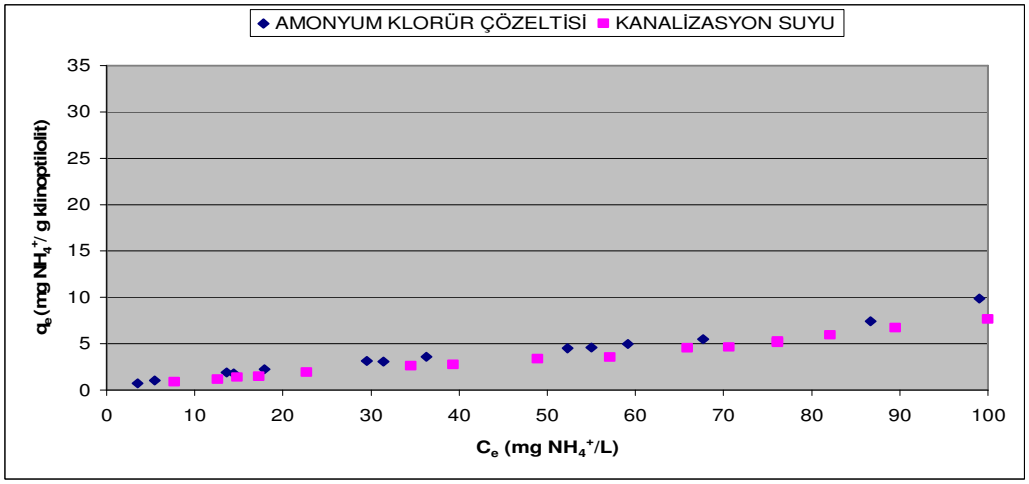
Şekil 6.42'de ise Yalova yöresine ait klinoptilolitlerin aynı koşullarda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Başlangıçta kanalizasyon suyundaki giderim amonyum klorür çözeltisindeki giderimin yarısı kadar olup artan sıvı faz konsantrasyonlarında performans düşüşü %13-20 mertebesinde değişmektedir.



Şekil 6.40: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.41: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

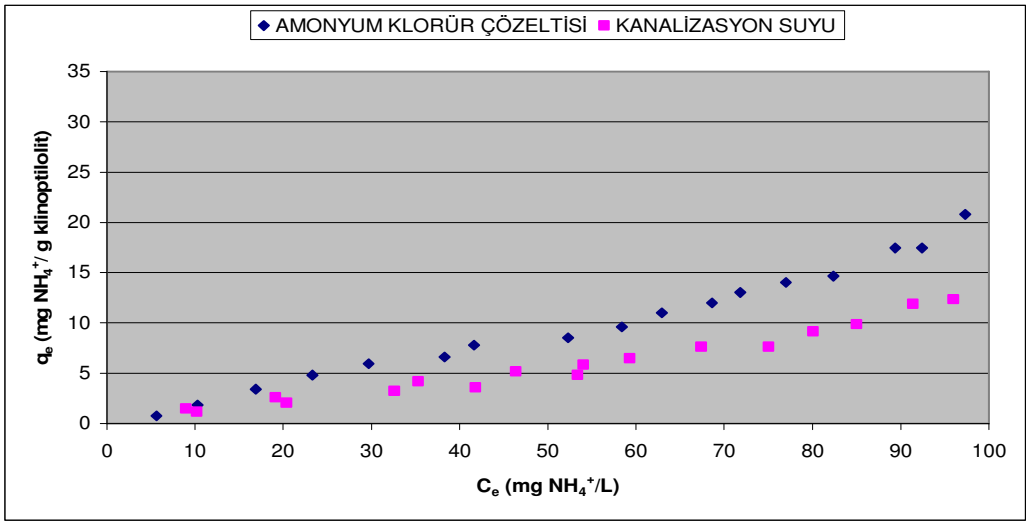


Şekil 6.42: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

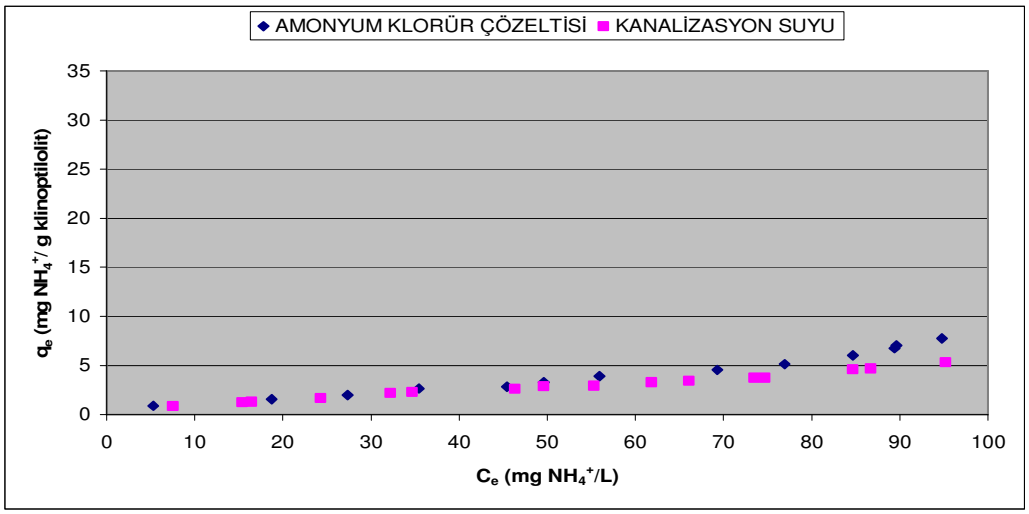
Şekil 6.43'te Gördes yöresine ait olan orjinal formda 2-4 mm boyut aralığında hazırlanan klinoptilolitlerin yarışan iyonların bulunmadığı distile su ile hazırlanmış amonyum klorür çözeltisinde ve yarışan iyonların da bulunduğu gerçek evsel atıksuyu temsilen kanalizasyondan alınmış atıksuda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Kanalizasyon suyundaki giderim ile amonyum klorür çözeltisindeki giderim daha düşük sıvı faz konsantrasyonlarında farklılaşma göstermekte ve 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar %30 ile %46 arasında değişen bir performans düşüklüğü gözlenmektedir.

Şekil 6.44'te Bigadiç yöresine ait klinoptilolitlerin aynı koşullarda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Kanalizasyon suyundaki giderim ile amonyum klorür çözeltisindeki giderim 50 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hemen hemen aynı olup bu seviyeden sonra farklılaşmakta ve 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonuna ulaşıldığında %33'lük bir performans düşüklüğü gözlenmektedir.

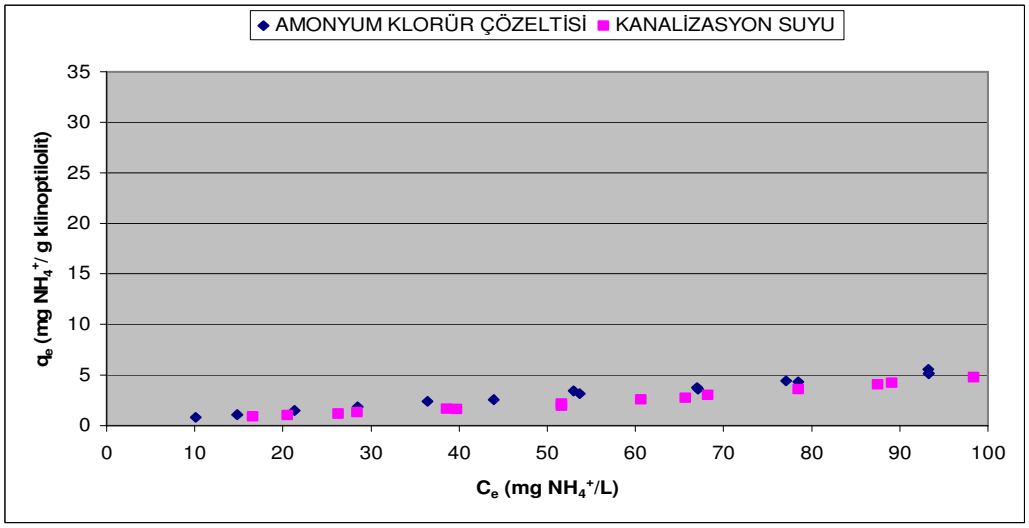
Şekil 6.45'te ise Yalova yöresine ait klinoptilolit numunelerinin aynı şartlar altında gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. 0-100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonu aralığında elde edilen amonyum giderimleri incelendiğinde kanalizasyon suyundaki giderimin amonyum klorür çözeltisindeki giderimden %17-33 oranında daha düşük olduğu gözlenmektedir.



Şekil 6.43: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.44: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.45: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

Şekil 6.46'da Gördes yöresine ait olan sodyum formunda 1-2 mm boyut aralığında hazırlanan klinoptilolitlerin yarışan iyonların bulunmadığı distile su ile hazırlanmış amonyum klorür çözeltisinde ve yarışan iyonların da bulunduğu gerçek evsel atıksuyu temsilen kanalizasyondan alınmış atıksuda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. 0-100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonu aralığında elde edilen amonyum giderimlerinin kanalizasyon suyunda amonyum klorür çözeltisindekine nazaran %21-38 oranında daha düşük olduğu gözlenmektedir.

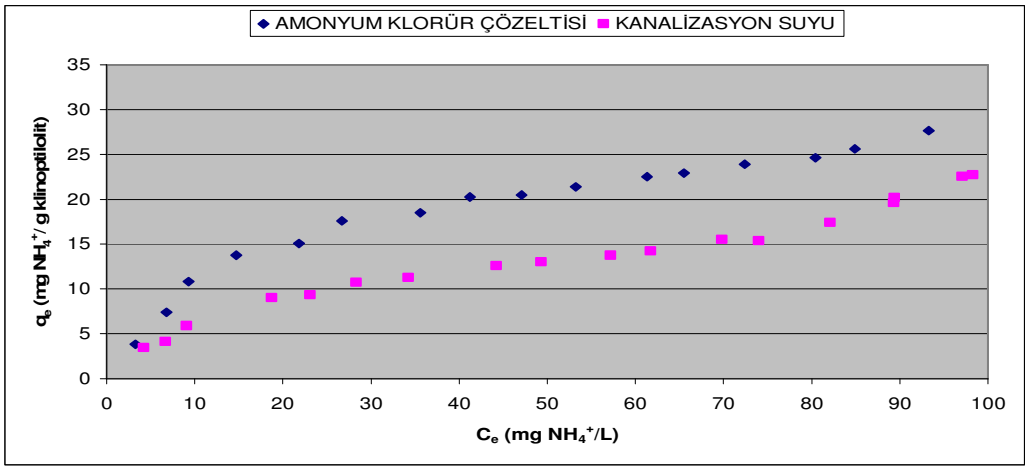
Şekil 6.47'de Bigadiç yöresine ait klinoptilolitlrin aynı şartlarda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. 0-100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonu aralığında elde edilen amonyum giderimlerinin kanalizasyon suyunda amonyum klorür çözeltisindekine nazaran %17-35 oranında daha düşük olduğu gözlenmektedir.

Şekil 6.48'de Yalova yöresine ait klinoptilolitlerin aynı koşullar altında gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Düşük sıvı faz konsantrasyonlarında kanalizasyon suyundaki amonyum giderimi amonyum klorür çözeltisindekinin yarısı kadarken 50 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonundan itibaren performans düşüşü azalmış ve 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda % 19'a kadar gerilemiştir.

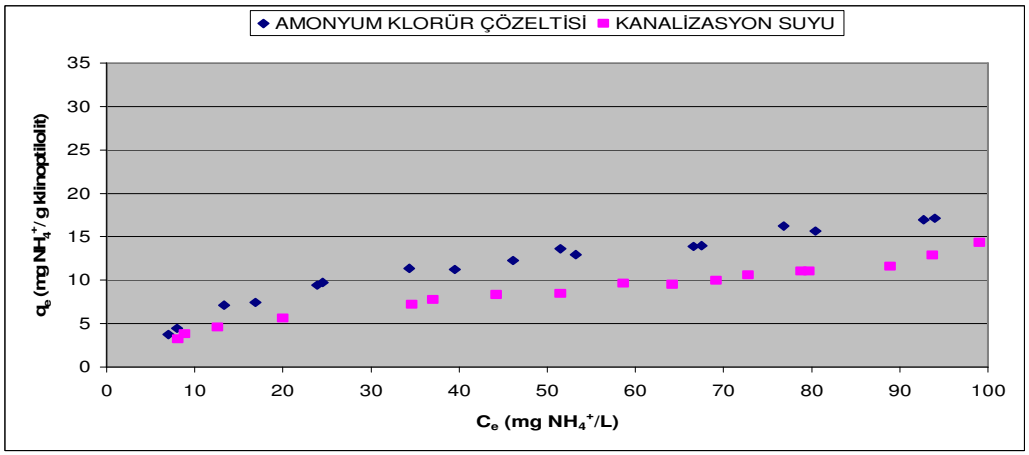
Şekil 6.49'da Gördes yöresine ait olan sodyum formunda 0,5-1 mm boyut aralığında hazırlanan klinoptilolitlerin yarışan iyonların bulunmadığı distile su ile hazırlanmış amonyum klorür çözeltisinde ve yarışan iyonların da bulunduğu gerçek evsel atıksuyu temsilen kanalizasyondan alınmış atıksuda gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Başlangıçtan 50 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar olan aralıkta %36-39 olan performans kaybı bu noktadan sonra azalarak 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda % 22'ye kadar düşmüştür.

Şekil 6.50'de Gördes yöresine ait olan sodyum formunda 2-4 mm boyut aralığında hazırlanan klinoptilolitlerin aynı şartlar altında gösterdikleri amonyum giderim kapasiteleri karşılaştırılmaktadır. Başlangıçta %53,8 olan amonyum giderimindeki düşüş yükselen sıvı faz konsantrasyonlarıyla birlikte azalmış ve 100 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonunda % 30'a kadar düşmüştür.

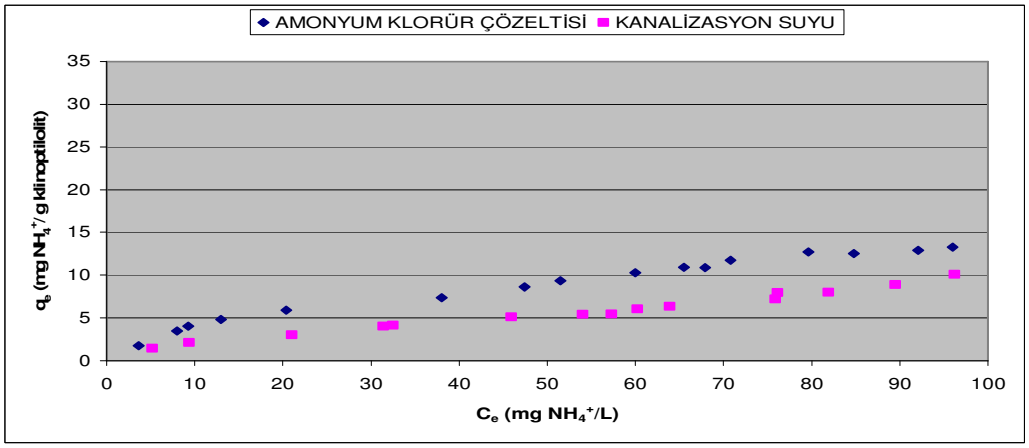
Tüm karşılaştırmalar birlikte değerlendirildiğinde klinoptilolit numunelerinin orjinal formlarının amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyunda benzer amonyum giderimi sağladıkları görülmektedir. Ancak numunelerin sodyum formlarının kanalizasyon suyundaki amonyum giderim performansları amonyum klorür çözeltisindekine nazaran daha düşük olmaktadır.



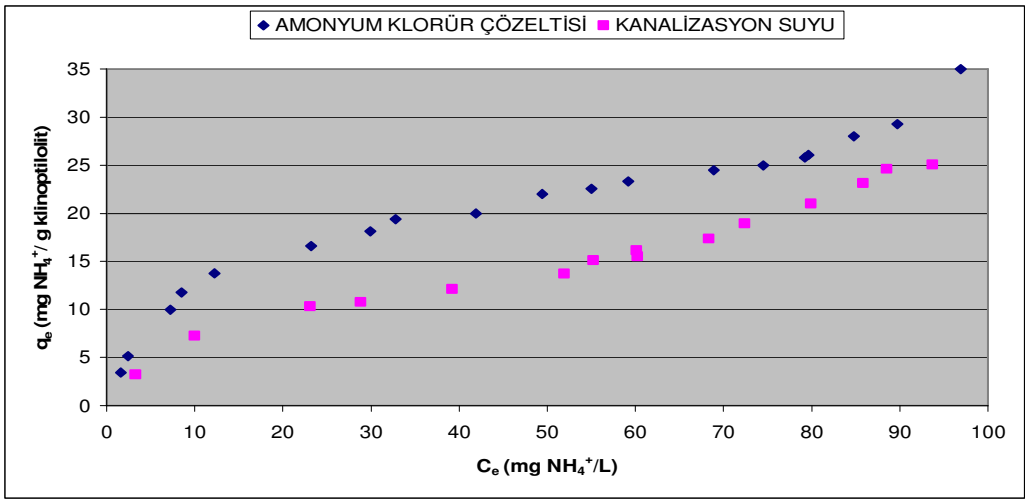
Şekil 6.46: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



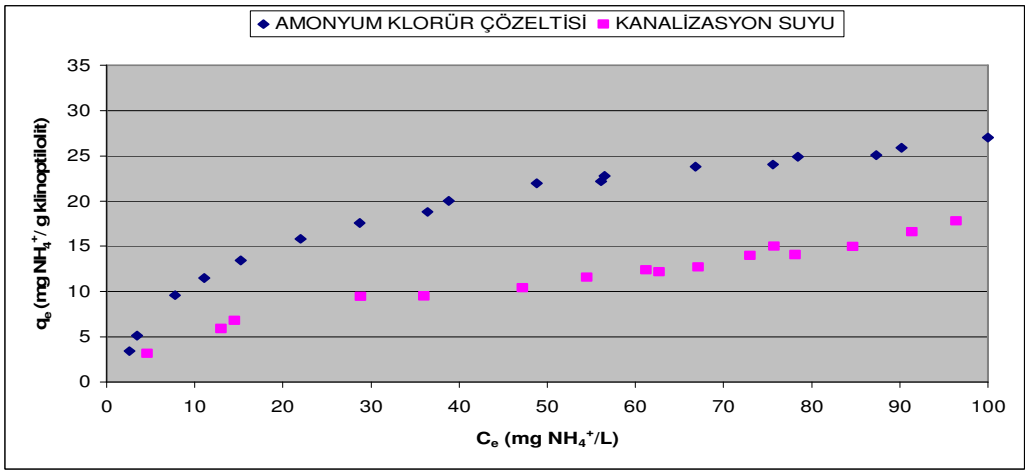
Şekil 6.47: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.48: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Yalova klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



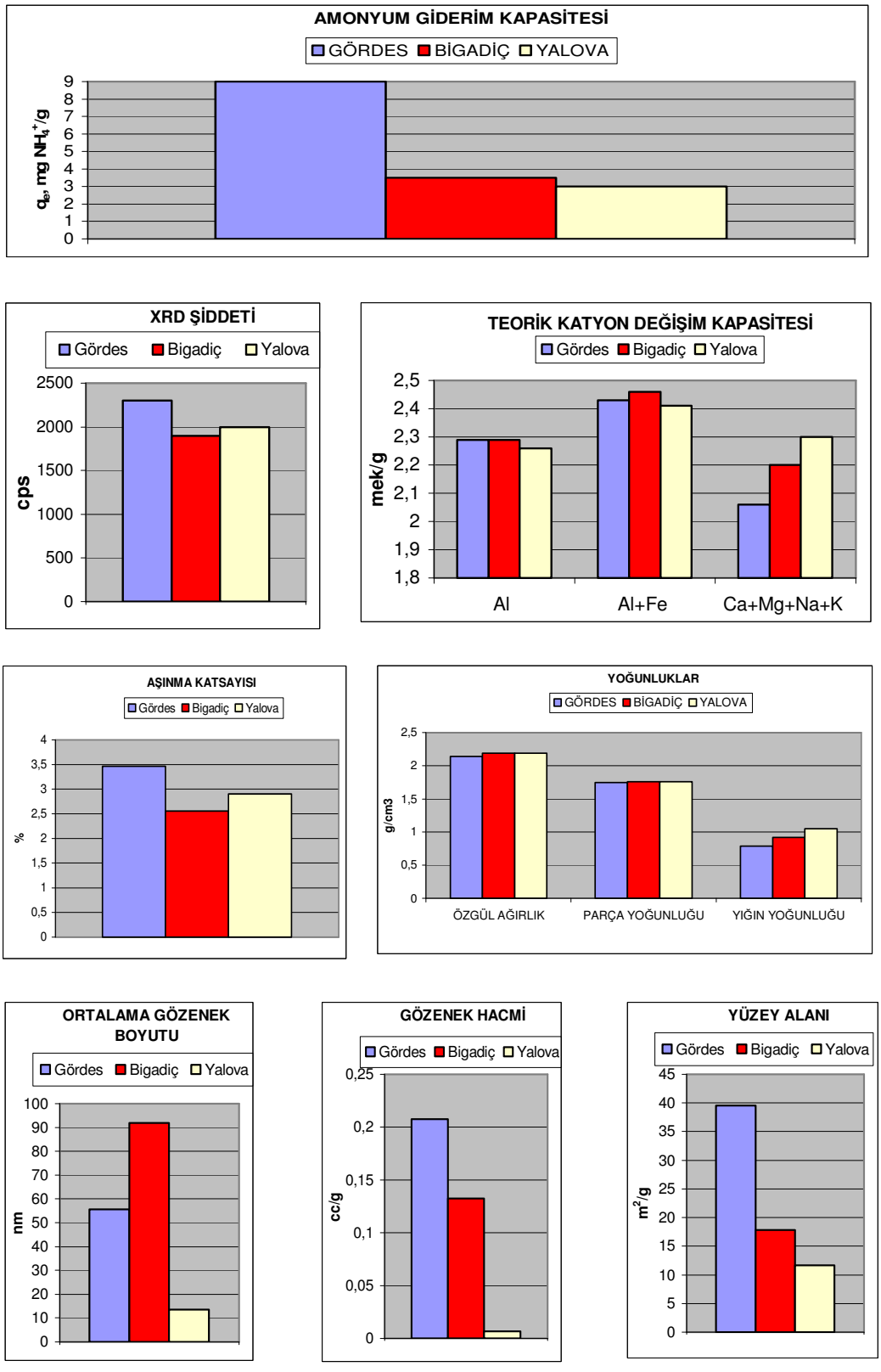
Şekil 6.49: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları



Şekil 6.50: Amonyum klorür çözeltisi ve kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptilolitlerinin kapasite karşılaştırmaları

6.5. Mineralojik Özellikler ve İyon Değiştirme Kapasitesi Bağıntısı

Bu bölümde klinoptilolit numunelerinin amonyum giderim performansları ile mineralojik özellikleri arasındaki bağıntı irdelenmiştir. Gördes, Bigadiç ve Yalova numunelerinin amonyum giderim kapasitesi sıralaması ile mineralojik özelliklerinin değerleri grafik olarak Şekil 6.51'de verilmiştir.



Şekil 6.51: Gördes, Bigadiç ve Yalova numunelerinin 50 mg NH_4^+/l sıvı faz denge konsantrasyonuna karşılık gelen katı faz denge konsantrasyonları ile mineralojik özelliklerinin değerleri

6.5.1. X-ışınları kırınımı (X-ray difraction-XRD)

Daha önce de belirtildiği gibi, XRD grafiklerinde 2Θ=22° civarında görülen pik klinoptilolit mineraline aittir. Yansıma yüksekliği en fazla olan Gördes klinoptilolitlerinin 2Θ=22° civarında verdiği ana pikin I/I_0 değeri orginal numunede 2250 cps, sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş numunede ise 2500 cps'dir.

Yansıma yüksekliği en düşük olan Bigadiç klinoptilolitlerinin 2Θ= 22° civarındaki ana pik I/I_0 değeri hem orginal numunede hem de sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş numunede 1900 cps'dir.

Yalova klinoptilolitleri ise 2Θ= 22° civarında hem orginal numunede hem de sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş numunede ana pik için I/I_0=2000 cps değerini vermiştir.

Pik yükseklikleri numunedeki klinoptilolit minerali içeriğiyle doğru orantılıdır. Klinoptilolit içeriği daha yüksek olan numunenin ise daha iyi giderim yapması beklenir. Bu durum pik yüksekliği en fazla olan Gördes numunesinin aynı zamanda en iyi giderim yapan numune olması ile doğrulanmaktadır. Ancak Yalova numunesinin pik yüksekliği, dolayısıyla klinoptilolit içeriği Bigadiç numunesininkinden daha yüksek olduğu halde amonyum giderimi Bigadiç numunesininkiyle genellikle benzer hatta daha az olmuştur. Bu durum Bigadiç numunesinin amonyum giderim performansını etkileyen ve yalova numunesine göre avantaj sağlayan başka bir parametre olduğu düşündürmektedir.

Orjinal klinoptilolit numuneleriyle sodyum formları arasında ise pik yüksekliği açısından Bigadiç ve Yalova numunelerinde herhangi bir fark görülmemektedir. Çünkü sodyum şartlanmasında klinoptilolitin sadece tipi kalsiyumdan sodyuma dönüşmekte olup numunedeki miktarı değişmemektedir.

6.5.2. Kimyasal analizler

Ca+Mg+Na+K (mek/g) toplamına dayalı olarak hesaplanan teorik iyon değişim kapasiteleri orjinal numunelerde Gördes numunesinde en düşük Yalova numunesinde ise en yüksektir. Ancak amonyum giderim kapasitelerinde durum tam tersidir. Bu durum Gördes numunesi için klinoptilolit içeriğinin daha yüksek olmasıyla açıklanabilir. Ancak Bigadiç numunesinin klinoptilolit içeriği de daha düşük olduğundan bu sonucu açıklamak için etkin olan başka bir parametrenin mevcut olmalıdır.

Numunelerin sodyum formları incelendiğinde ise en düşük teorik iyon değişim kapasitesi yine Gördes yöresinde, en yüksek değeri ise bu kez Bigadiç numunesi vermektedir. Bu sonuçlar amonyum giderim kapasitesinde görülen etkinlik sıralaması (Gördes>Bigadiç>Yalova) ile örtüşmemektedir.

6.5.3. Aşınma katsayısı

İyon değişimi prosesinde hem malzeme kaybı hem de yük kaybına yol açan aşınma katsayısı incelendiğinde, amonyum giderim performansı en yüksek olan Gördes numunesinin aşınma katsayısı da en fazla iken amonyum giderim performansı daha düşük olan Bigadiç numunesinin aşınma katsayısının daha az olduğu görülmektedir. Bu yüzden klinoptilolit kullanımında hem yüksek bir amonyum giderim kapasitesi hem de düşük aşınma istendiğinde bu durumun göz önünde bulundurulması gerecektir. Yalova numunesinin aşınma katsayısı Bigadiç'e göre daha yüksekken amonyum giderim kapasitesi bazı yerlerde daha düşüktür. Dolayısıyla yalnız bu parametre göz önünde bulundurulduğunda Bigadiç numunesi Yalova numunesine göre işletme açısından daha avantajlı görünmektedir.

6.5.4. Yoğunluklar (Özgül Kütle/ Hacim Kütlesi/ Yığın Yoğunluğu)

Gördes numunesi hem gerçek hem de parça yoğunluğunda en düşük değerleri almıştır. Bu da söz konusu numunenin diğerlerine nazaran daha boşluklu bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum daha fazla yüzey alanına sahip olan numunenin daha yüksek amonyum giderimi sağlayacağı düşüncesini doğrulamaktadır.

Bigadiç ve Yalova numuneleri ise hem gerçek hem de parça yoğunluğunda aynı sonucu verdiğinden amonyum giderim performanslarını bu parametrelere dayanarak açıklamak mümkün değildir.

Yığın yoğunluğunda en yüksek değer Yalova en düşük değer ise Gördes yöresine aittir. Yığın yoğunluğu taşıma maliyetini ve klinoptilolitin paketlenme özelliklerini ortaya koyar. Yığın yoğunluğu klinoptilolitin yapısındaki boşluk oranı ile olduğu gibi tane şekli ile de ilintilidir. Farklı kırma prosesleri ile farklı tane şekillerinin elde edilmesi mümkündür.

Yığın yoğunluğunun düşük olması taşıma maliyetini artıran bir unsurdur. Ayrıca yığın yoğunluğu belli bir hacimdeki kolona ne kadar klinoptilolit konabileceğini de

belirlemektedir. Ancak düşük yoğunluk nedeniyle taşıma maliyeti daha fazla olan ve kolona ağırlıkça nispeten daha az miktarda konabilen ürünün başta gözeneklilik olmak üzere diğer parametreler açısından daha üstün olabileceği ve bu avantajlarının dezavantajlarını fazlasıyla tolere edebileceği unutulmamalıdır.

6.5.5. Gözenek boyut dağılımı

Hem orjinal hem de sodyum form klinoptilolitler için en yüksek ortalama gözenek çapı Bigadiç numunesine en düşüğü ise Yalova numunesine aittir. Bu durum XRD ve teorik iyon değiştirme kapasitesinde Yalova lehine olan sonuçların neden amonyum giderim kapasitesinde kendini göstermediğini ortaya koymaktadır. Yani Yalova numunesinde klinoptilolit içeriği ve teorik katyon değişim kapasitesi daha yüksek olduğu halde amonyum iyonları gözeneklerden içeri kolaylıkla giremediğinden amonyum giderim kapasitesi pratikte, teorikte beklenen değerin altında olmaktadır.

Aksine Bigadiç numunesinin XRD ve teorik katyon değişim kapasitesi sonuçları Yalova'nınkilerden düşük olmakla birlikte mevcut klinoptilolit içeriği ve katyon değişim kapasitesi gözenek açıklıkları geniş olduğundan etkin bir şekilde kullanılarak Yalova numunesinden daha iyi amonyum giderim performansı göstermektedir.

Gördes numunesi bu parametrede ortalama bir değer vermektedir. Dolayısıyla diğer numunelere -özellikle Bigadiç numunesine- nazaran sahip olduğu yüksek amonyum giderim kapasitesinin gözenek boyutundan farklı parametrelerden kaynaklandığı ortaya çıkmaktadır.

6.5.6. Gözenek hacmi

Gözenek hacmi değerleri Gördes numunesinde en yüksek iken Yalova numunesinde en düşüktür. Bu durum amonyum giderim kapasitesindeki sıralamayla (Gördes>Bigadiç>Yalova) uyum göstermektedir.

Numunelerin sodyum formlarının toplam gözenek hacimleri orjinal numuneye göre bir miktar artış göstermiştir. Bunun nedeni şartlandırma işlemi esnasında gözeneklerden geçen suyun klinoptilolit yapısında bir miktar aşınmaya neden olması ve bu suretle gözeneklerin büyümesidir.

6.5.7. Spesifik yüzey alanı

Amonyum giderim kapasitesine en doğrudan etki eden parametre spesifik yüzey alanıdır. Zira adsorpsiyon prosesinde amonyum iyonları ancak yüzeydeki iyonlarla yer değiştirebileceklerinden yüzey ne kadar fazla olursa proseste kullanılabilen iyon yeri de o kadar fazla olacaktır. Spesifik yüzey alanı sonuçları incelendiğinde bu parametredeki sıralamanın (Gördes>Bigadiç>Yalova) amonyum giderim kapasitesinde de aynı şekilde karşımıza çıktığını görmekteyiz.

Gördes ve Yalova numunelerinin sodyum formlarının spesifik yüzey alanı değerlerinin orjinal formlarına göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni şartlandırma prosesi esnasında gözeneklerden geçen suyun aşınmaya neden olması ve bu aşınmanın belli bir yere kadar hem gözenek hacmi hem de spesifik yüzey alanı parametrelerinde artışa neden olması ancak bir yerden sonra gözenekler arasındaki duvarların da yıkılmasına sebep olarak hacim de artışa karşın spesifik yüzey alanında düşüşe neden olmasıdır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gördes, Bigadiç ve Yalova yörelerine ait olan, 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm boyut aralıklarında hazırlanmış, orjinal ve sodyum form bentonitlerin, amonyum klorür çözeltisi ve evsel atıksu kullanılarak gerçekleştirilen kesikli deneyleri, mineralojik analizleri ve elde edilen verilerin karşılaştırmalı değerlendirmeleri neticesinde aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin orjinal formlarının değişebilir iyonlar olan kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum içerikleri esas alınarak yapılan hesaplamaya göre teorik katyon değişim kapasiteleri sırasıyla 2,06 mek/g, 2,20 mek/g, 2,30 mek/g olarak hesaplanmıştır.
- İyon değişim teorisine göre sıvı fazdaki amonyum konsantrasyonu arttıkça klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesinin de artması beklenmektedir. Bu teorinin geçerliliği Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitleri için 0-100 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyon aralığında kantitatif olarak ortaya konmuştur.
- Orjinal formdaki numunelerde yapılan aşınma testleri neticesinde en yüksek aşınma Gördes numunesinde en düşük aşınma değeri ise Bigadiç numunesinde elde edilmiştir.
- Orjinal numunelerde en yüksek ortalama gözenek boyutu Bigadiç, en düşüğü ise Yalova numunesine aittir. Gözenek hacmi ve yüzey alanı ölçümlerinde ise Gördes numunesi en yüksek değeri, Yalova numunesi en düşük değeri almıştır.
- Yapılan yoğunluk testlerinin sonuçlarına göre Gördes klinoptiloliti diğerlerine nazaran daha boşluklu bir yapı sergilemektedir.
- Sodyum formuna dönüşüm için kritik süre Gördes klinoptiloliti için ilk 6, Bigadiç klinoptiloliti için ilk 6, Yalova klinoptiloliti için ilk 11 saattir. Klinoptilolitlerin etkin kullanımı için sodyum şartlandırması en az belirtilen süreler kadar sürdürülmelidir.

- Kimyasal analizler incelendiğinde, aynı koşullarda yapılan sodyum şartlandırma işlemi neticesinde en yüksek sodyum ve en düşük kalsiyum değerleri Gördes numunesinde elde edilmiş olduğu, Yalova numunesi için bu durumun tam tersinin geçerli olduğu görülmektedir.
- Tüm yörelerin orjinal formları 2-4 mm boyut aralığında Freundlich izoterm modeline uyum gösterirken, sodyum formdaki numuneler amonyum klorür çözeltisinde Langmuir izoterm modeliyle daha iyi korelasyon katsayısı vermişlerdir.
- Kanalizasyon suyuyla yürütülen deneylerde ise Gördes numunesinin orjinal form 1-2 mm boyut aralığı ile sodyum form 0,5-1 mm boyut aralığı dışındaki tüm numuneler Freundlich izoterm modeline uyum göstermişlerdir.
- Deiyonize suda hazırlanan amonyum klorür çözeltisi ile yarışan iyonların bulunduğu durumu temsil eden kanalizasyon suyunda amonyum giderim farkı incelendiğinde, orjinal numunelerde Bigadiç ve Yalova numunelerinin her iki suda benzer giderim sağladıkları, ancak Gördes numunesinin daha iri boyutlar olan 1-2 mm ve 2-4 mm boyut aralıklarında gerçekleştirilen deneylerde kanalizasyon suyunda giderim veriminin daha düşük olduğu görülmektedir. Şartlandırılmış numunelerde ise tüm yörelere ait numuneler iki su tipinde farklı performans göstermişler ve kanalizasyon suyuyla yapılan deneylerin sonuçları deiyonize suda amonyum çözerek hazırlanan sudakine nazaran % 50'ye varan oranlarda daha düşük olmuştur.
- Numunelerin orjinal formları ile sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş formları karşılaştırıldığında, sodyum formunun 0-50 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonlarında daha fazla avantaj sağladığı görülmektedir. Şartlandırılmış numunelerde Bigadiç yöresine ait klinoptilolitlerin performans artışı diğer yörelere nazaran daha fazladır. Tüm yöreler için kanalizasyon suyuyla yapılan deneylerdeki performans artışı deiyonize su ile hazırlanan amonyum çözeltisi kullanılarak yapılanlardan daha azdır.
- 0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm olarak seçilen farklı boyut aralıklarında yapılan deneyler incelendiğinde, çalışılan şartlarda genel olarak boyut değişikliğinin kayda değer bir farklılık yaratmadığı, ancak Gördes numunesinin hem orjinal hem de sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş formunda kanalizasyon suyuyla

yapılan deneylerin sonuçlarında farklılaşma olduğu ve tane boyutu küçüldükçe amonyum giderim performansının arttığı ortaya konmuştur.

- Farklı yörelerden alınan klinoptilolit numunelerinin amonyum giderim performansları karşılaştırıldığında, hem deiyonize suda hazırlanan amonyum çözeltisi hem de kanalizasyon suyuyla yapılan deneylerde, Bigadiç ve Yalova numunelerinin benzer performanslar gösterdikleri Gördes numunesinin ise diğer numunelerin 2-3 katına varan oranlarda daha yüksek performans gösterdiği görülmektedir. Şartlanmış numunelerde ise yine Gördes numunesi en yüksek amonyum giderimini sağlamakta ancak Bigadiç ve Yalova numunelerinin performansları farklılaşarak Bigadiç numunesi lehinde sonuçlar elde edilmektedir.
- Elde edilen amonyum giderimlerinin ne kadarının iyon değişimi mekanizmasından kaynaklandığını tespit etmek amacıyla yapılan incelemelerde, deiyonize suda hazırlanan amonyum klorür çözeltisi ile yapılan deneylerde giderimin minimum %70, ortalama %86 oranında iyon değişim mekanizmasından kaynaklandığı ortaya konmuştur.
- Numunenin klinoptilolit içeriğini gösteren XRD piklerine göre klinoptilolit içeriği en yüksek numune Gördes en düşüğü ise Yalova yörelerine aittir. Buna göre XRD analiz sonuçları Gördes numunesi için amonyum giderim kapasitesi ile uyum göstermekte ancak Bigadiç ve Yalova numuneleri için kapasite üzerinde daha etkin başka faktörlerin olduğu ortaya konmaktadır.
- Değişebilen katyonlar olan Na, K, Ca, Mg iyonlarının toplamına dayalı olarak hesaplanan teorik katyon değişim kapasitesi ile amonyum giderim kapasitesi sonuçları birbirinin tam tersidir. Dolayısıyla amonyum giderim kapasitesi bu parametre ile açıklanamamaktadır.
- Amonyum giderim kapasitesi en yüksek olan Gördes numunesinin aşınma katsayısı da en yüksek iken aşınma katsayıları daha düşük olan Bigadiç ve Yalova numunelerinin aşınma katsayıları daha düşüktür. Dolayısıyla amonyum giderimi amaçlı numune seçiminde bu durumun göz önünde bulundurulması gerekecektir.
- Gördes numunesi hem gerçek hem parça yoğunluğunda diğerlerinden daha düşük sonuçlar vermiştir. Bu durum Gördes numunesinin daha boşluklu bir yapıya

sahip olduğunu, dolayısıyla daha fazla yüzey alanına sahip olabileceğine işaret etmekte ve amonyum giderim kapasiteleri ile uyum göstermektedir.

- Yığın yoğunluğunda en yüksek değer Yalova en düşük değer ise Gördes yöresine aittir. Dolayısıyla en yüksek taşıma maliyeti Gördes yöresine en düşüğü ise Yalova yöresine aittir. Ayrıca belli bir hacimdeki kolona daha çok Bigadiç klinoptiloliti, daha az Gördes klinoptiloliti yerleştirilebilmektedir.
- Yalova numunesinin XRD ve teorik katyon değişim kapasitesi parametrelerinde sahip olduğu avantajın, amonyum giderim kapasitesinde kendini göstermemesi, gözenek boyut dağılımının Bigadiç numunesinde Yalova numunesinden daha yüksek olması ile açıklanabilir.
- Gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı parametrelerindeki sıralama ile amonyum giderim kapasitesindeki sıralama (Gördes>Bigadiç>Yalova) bire bir uyum göstermektedir.
- Diğer mineralojik özellikler ile amonyum giderim kapasitesi arasında net bir bağıntı bulunamamıştır. Ancak mineralojik özelliklerin amonyum giderimini tek tek değil, birlikte etkilediği göz önünde bulundurulmalıdır.

Çevre mühendisliği ve maden mühendisliği nosyonlarının birlikte değerlendirildiği ve disiplinlerarası çalışmalara temel oluşturması amaçlanan bu çalışmadan sonra yapılacak araştırmalara ilişkin öneriler aşağıda verilmiştir.

- Mineralojik özellikler ile amonyum giderim kapasitesi arasındaki bağıntının irdelenmesi amacıyla benzer çalışmalar hem aynı yörelerden alınan farklı numuneler hem de farklı yörelere ait klinoptilolitler ile tekrarlanmalıdır.
- Yüksek amonyum kapasitesi ve düşük aşınma için pratikte uygulamaya yönelik olarak iki ürünün kombine kullanımı gibi alternatif çözümler geliştirilmelidir.
- İyon değişiminden kaynaklanmayan amonyum gideriminde etkin olan mekanizmalar irdelenmelidir.
- Klinoptilolitlerin sodyum şartlanmasına tabi tutulmuş formları orjinal formlarına göre çok daha yüksek amonyum tutma kapasitesine sahiptir. Dolayısıyla endüstriyel kullanımda bu formun tecih edilmesi avantaj sağlayacaktır.

- Kesikli deneylerde başarılı sonuçlar veren Gördes klinoptilolitlerinin sürekli sistemdeki davranışlarının da belirlenmesi için gerekli kolon çalışmaları yapılmalıdır. Ayrıca endüstriyel kullanımda hakettiği yere gelmesi için gerekli çalışmalar yapılmalıdır.
- Sodyum formundaki klinoptilolitlerin amonyum gideriminde iyon değişimi mekanizmasının ne kadar etkili olduğunu belirlemek için bu çalışmada kullanılan, giderilen amonyuma karşı salınan katyonlara dayanan yaklaşım dışında yeni bir yaklaşım geliştirilmelidir.

KAYNAKLAR

Ackley, M.W. ve Yang, R.T., 1991. Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolites, *AIChE Journal ,***37**, no. 11,1645-1656

Alietti, A., Brigatti, M.F. ve Poppi, L., 1977. Natural Ca-Rich Clinoptilolite (Heulandites of Group 3), New Data and Review, *N.Jb. Min. Mh.,* **11**, 493-501

Allar, A.D., 2006. Yüksek Konsantrasyonda Amonyum İçeren Atıksulardan İyon Değişimi İle Amonyum Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ames L.L., 1967. Zeolite Removal Of Ammonium İons From Agricultural And Other Wastewaters, *Proc. 13th Pacific Northwest Ind. Waste Conference,* Washington State Univercity, Pullman, Washington.

Armbruster, T. ve Gunter, M.E., 1991. Stepwise Dehydration Of Heulandite-Clinoptilolite From Succer Creek, 0regon, U.S.A: A Single Crystal X-Ray Study At 100 K, *Am. Min.,* **76**,1872-1883

Barrer, R.M. ve Makki, M.B., 1964. Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite, *Can. Jn. Of Chemistry,* **42**, 1481-1487.

Beler Baykal, B.,1998. Clinoptilolite And Multipurpose Filters For Upgrading Effluent Ammonia Quality Under Peak Loads, *Water Science and Technology,* **37,** 235-242.

Beler Baykal, B. ve Akça Güven, D., 1997. Performance Of Clinoptilolite Alone And In Combination With Sand Filters For The Removal Of Ammonia Peaks From Domestic Wastewater, *Water Science and Technology,* **35**, 47-54.

Beler Baykal, B., Akça Güven, D., Yalçin, Ç. ve Günez, Ş., 1996b. Klinoptilolit Kullanımı İle Atıksulardan Amonyak Giderimi, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi,* **6,** 25-32.

Beler Baykal, B., Allar, A. ve Çınar, S., 2005b. An Appraisal Of The Possible Use Of Clinoptilolite As A Biofilm Support Medium, *1st' IWA-ASPIRE (Asia Pacific Regional Group) Conference and Exhibition,* Singapur, 10-15 July.

Beler Baykal, B., Allar, A., İnan, H. ve Çınar, S., 2005c. A preliminary appraisal of simultaneous use of ion exchange and biological activity for the control of nitrogen discharges under peak loads, *Nutrient Management in Wastewater Treatment,* Krakow, Polonya, 18-21 September.

Beler Baykal, B., Balkanay, C., Bayram, S. ve Büker, G., 2005d. Preliminary Investigations For The Indirect Use Of Human Urine For Agricultural Purposes,*1st Iwa-Aspire (Asia Pacific Regional Group) Conference & Exhibition,* Singapur, 10-15 July, 138-144.

Beler Baykal, B., Bayram, S., Akkaymak, E. ve Çınar, S., 2004a. Removal Of Ammonium From Human Urine Through Ion Exchange With Clinoptilolite And Its Recovery For Further Reuse, *Water Science and Technology,* **50**, 149-156.

Beler Baykal, B., Çınar, S. ve Allar, A., 2003. An Appraisal Of Ion Exchange With Clinoptilolite At Higher Ammonia Concentrations, *6th IWA International Specialty Symposium on Strong Nitrogenous and Agro Waste-water,*Seul-G.Kore.

Beler Baykal, B., Çınar, S. ve Allar, A.D., 2005a. Bigadiç Klinoptlolitinin İyon Değişimi Yoluyla Sulardan Amonyum Giderim Potansiyelinin Belirlenmesi, *TÜBİTAK projesi,* **MİSAG-204,** İstanbul, Türkiye.

Beler Baykal, B., Oldenburg, M. ve Sekoulov, L, 1994. Post Equalization Of Ammonia Peaks, *Water Research,* **28**, 2039-2042.

Beler Baykal, B., Oldenburg, M. ve Sekoulov, L, 1996a. The Use of Ion Exchange in Ammonia Removal Under Constant and Variable loads, *Environmental Technology,* **17**, 111-726.

Beler Baykal, B. ve Sekoulov, L, 1993. Upgrading Wastewater Treatment Plants Using Filters With Biological Activity, 2nd International Specialized Conference On Upgrading Of Wastewater Treatment Plants, Technical University of Berlin, Germany.

Beler Baykal, B., Witte, G. ve Sekoulov, I., 2004b. Upgrading Of A Nitrification/Denitrification Unit Through Activated Carbon Adsorption, Ion Exchange And Residual Nitrification, *IWA 6th Small Water and Wastewater Systems Conference,* Perth - Avustralya.

Bish, L.D., 1984. Effects Of Exchangeable Cation Composition On The Thermal Expansion/Contraction Of Clinoptilolite, *Clays and Clay Min.,* **32**, 444-452.

Boles, J.R., 1972. Composition, Optical Properties, Cell Dimensions and Thermal Stability of Some Heulandhe Group Zeolites, *Am. Min.,* **57**,1463-1493.

Booker, N.A., Cooney, E.L. ve Priestly, A.J., 1996. Ammonia Removal From Sewage Using Natural Australian Zeolite, *Water Science and Technology,* **34(9)**, 17-24.

Breck, D. W., 1974. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York, 771.

Büyük, E., 2004. Kanal Sistemlerinde Atıksu Arıtma Prosesinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Carey, W.L. ve Bısh, D.L., 1997. Calorimetric Measurement Öf The Enthalpy Of Hydration Of Clinoptilolite, *Clays and Clay Min.,* **45**, 826-833.

Channon, Y.M, Catlow, C.R.A., Jackson, R.A. ve Owens, S.L., 1995. Loading and Location of Water Molecules in The Zeolite Clinoptilolite, in: *Zeolites: A Refined Tool For Designing Catalytic Sites, Studies In Surface Science and Catalysis,* **97**, 117-124, B.V., Amsterdam.

Chmielewska-Horvathova, E., Konecny, J. ve Bosan, Z., 1992. Ammonia Removal From Tannery Wastewaters By Selective Ion Exchange On Slovak Clinoptilolite, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica.,* **20,** 260-272.

Chung, Y.C., Son, D. H., Ahn, D.H. ve Kim, D.W., 1999. Nitrogen Removal In Wastewater Using Natural Zeolite Powder As Biofilm Media, *Proceedings of Conference on Biofilm Systems,* New York - USA.

Cincotti, A., Lai, N., Orru, R. ve Cao, G., 2001. Sardinian Natural Clinoptilolites For Heavy Metals And Ammonium Removal: Experimental And Modeling, *Chemical Engineering Journal,* **84**, 275-282.

Çetinel, G., Esenli, F. Ve Baş, H, 1996. Diğer Endüstri Mineralleri, *DPT Özel ihtisas Komisyonu Raporu,* Cilt l, 178-199, Ankara.

Çınar, S., 2003a. Bigadiç Klinoptiloliti İle Sulardan Amonyum Giderimi ve Kalsiyumun Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Dimova, G., Mihailov, G. ve Tzankov, Tz., 1999. Combined Filter For Ammonia Removal - Part I: Minimal Zeolite Contact Time And Requirements For Desorption, *Water Science and Technology,* **39**, 123-129.

Englert, A.H. ve Rubio, J., 2005. Characterization and Environmental Application Of A Chilean Natural Zeolite, International Journal of Mineral Processing, **75**, 21-29.

Esenli, F., 1992. Gördes Çevresindeki Neojen Serilerin ve Zeolitleşmenin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ersoy, B., 2000. Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması, *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gaspard, M., Neveu, A. ve Martin, G., 1983. Clinoptilolite In Drinking Water Treatment For $\mathbf{NH_4^+}$ Removal, *Water Research,* **17**, 279-288.

Gisvold, B., Ödegard, H. ve Föllesdal, M., 2000a. Enhanced Removal Of Ammonium By Combined Nitrification/Adsorption In Expanded Clay Aggreate Filters, *Water Science and Technology,* 41, 409-416.

Gisvold, B., Ödegard, H. ve Föllesdal, M., 2000b. Enhancing The Removal Of Ammonia In Nitrifiying Biofilters By The Use Of A Zeolite Containing Expanded Clay Aggreate Filtermedia, *Water Science and Technology,* **41**, 107-114.

Goto, Y., 1977. Synthesis Of *Cllnoptuotite, Am. Min.,* **62,** 330-332.

Gottardi, G. ve Galli, E, 1985. Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin.

Griffiths, J., 1987. Zeolites Cleaning Up, *Industrial minerals,* January, 19-33.

Hedstrom, A., 2001. Ion Exchange Of Ammonium In Zeolites: A Literature Review, *Journal of Environmental Engineering,* August, 673-681.

Hlavay, J., Vigh, Gy., Olaszi, V. ve Inczedy, J., 1982. Investigations On Natural Hungarian Zeolite For Ammonia Removal, *Water Research,* **16**, 417-420.

Hlavay, J., Vigh, G., Olaszi, V. ve Inczedy, J., 1983. Ammonia And Iron Removal From Drinking Water With Clinoptilolite Tuff, *Zeolites,* 3, July, 188-190.

Hodi, M., Polyak, K. ve Hlavay, J., 1995. Removal of Pollutants from Drinking Water by Combined Ion Exchange and Adsorption Methods, *Environment International,* **21**, 325-331.

Inglezakis, V. J., Hadjiandreou K. J., Loizidou M. D. ve Grigoropoulou H. P., 2001. Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed, *Water Research*, **35**, 2161-2166.

İnan, H., 2001. Atıksulardan İyon Değişimi İle Amonyak/Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç Klinoptilolitinin Kullanımı, *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,.

İnan, H. ve Beler Baykal, B., 2005. Clinoptilolite: A Possible Support Material for Nitrifying Biofilms for Effective Control of Ammonium Effluent Quality? *Water Science and Technology,* **51,** 63-70.

Jorgensen, S.E., Libor, O., Graber, K.L. ve Baraks, K., 1976. Ammonia Removal by Use Of Clinoptilolite, *Water Research,* **10**, 213-224.

Klieve, J.R. ve Semmens, M.J., 1980. An Evaluation of Pretreated Natural Zeolites for Ammonium Removal. *Water Research,* **14,** 161-168.

Knowlton,G.D., White T.R., Mckague, H.L., 1981. Thermal Study Of Types Of Water Associated With Clinoptilolite, *Clays andClay Min.,* **29**, 403-411.

Komarowski, S. ve Yu, Q., 1997. Ammonium Ion Removal From Wastewater Using Australian Natural Zeolite: Batch Equilibrium and Kinetic Studies, *Environmental Technology,* **18**, 1085-1097.

Koon, J.H. ve Kaufman, W.J., 1975. Ammonia Removal from Municipal Wastewater by Ion-Exchange, *Journal WPCF,* **47,** 448-465.

Kuleyin, A. ve Ergun, O.N., 2004. Doğal Çankırı-Çorum Zeoliti Kullanılarak Sulu Ortamdan Amonyak-Azotunun Gideriminin İncelenmesi, *I. Ulusal Çevre Kongresi,* Sivas, Türkiye, 13-15 Ekim, 487-494.

Kurama, H. ve Kaya, M., 1998. Atıksu Arıtımında Ca^{++}/NH_4^+ Dengesi ve Endüstriyel Kullanim Parametrelerinin Belirlenmesi, *Kayseri L Atıksu Sempozyumu,* Kayseri, 396-400.

Lahav, O. ve Green, M., 1998. Ammonium Removal Using Ion Exchange and Biological Regeneration, *Water Research,* **32**, 2019-2028.

Langella, A., Pansini, M., Cappeletti, P., Gennaro, B., Gennaro, M., Colella, C., 2000. NlV, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} Exchange for Na^+ in a Sedimentary Clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Microporous and Mesoporous Materials,* **37**, 337-343.

Leyva-Ramos., R., Aguilar-Armenta, G., Gonzalez-Gutierrez, L.V., Guerrero-Coronado, R.M. ve Mendoza-Barron, J., 2004. Ammonia Exchange on Clinoptilolite from Mineral Deposit Located in Mexico, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology,* **79**, 651-657.

Liberti, L., Boari, G. ve Passino, R., 1979. Phosphates and Ammonia Recovery from Secondary Effluents by Selective Ion Exchange with Production of A Slow Release Fertilizer, *Water Research,* **13**, 65-73.

Liberti, L., Boari, G., Petruzzelli, D ve Passino, R., 1981. Nutrient Removal and Recovery from Wastewater by Ion Exchange, *Water Research,* **15**, 337-342.

Liberti, L., Limini. N., Lopez, A., Passino, R. ve Boari, G., 1986. The 10 m^3h-l RIM-NUT Demonstration Plant at West Bari for Removing and Recovering N and P from Wastewater, *Water Research,* **20**, 735-739.

Linne, R.S. ve Semmens, M.J., 1985. Studies on the Ammonium Removal and Filtration Performance and Regeneration of Clinoptilolite, *Proceedings of the 39. Industrial Waste Conference,* Purdue University, 757-770.

Mason, B. ve Sand, L.B., 1960. Clinoptilolite From Patagonia: The Relationship Between Clinoptilolite and Heulandhe, *Am.Min.,* **45**, 341-350.

McVeigh, R. ve Weatherley, L., 1999. Ammonium Ion Removal from Secondary Effluent Through Ion Exchange: The Effect of Biological Activity and the Presence of Other Cations, *Water Science and Technology,* **40,** 143-149.

Meier, W.M., 1968. Zeolite Structures, in Molecular Sieves, *Society Of Chemical Industry,* pp. 10-27, London.

Mercer, B.W., Ames, L.L., Thouhill, C.J., Vanslyke, W. J., ve Deau, R.B.,

1970. Ammonium Removal from Secondary Effluents by Selective Ion Exchange, *Journal of WPCF,* **42**, 95-107.

Metcalf & Eddy, 2003, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, Fourth Edition

Mortier, W. J. ve Pearce, J.R, 1981. Thermal Stability Of The Heulandite Type Framework: Crystal structure Of The Calcium/Ammonium Form Dehydrate At 483 K, *AmMin,* **66**,309-314.

Mumpton, F.A., 1978. Natural Zeolites : A New Industrial Mineral Commodity, in: *Natural Zeolites : Occurence,Properties and Use* (eds:L.B. Sand and F.A. Mumpton), pp. 1-27, Pergamon Press,Oxford.

Mumpton, F.A., 1960. Clinoptilolite Redefined, *The Am. Min.,* 45, March-April, 351-369.

Nguyen, M.L. ve Tanner, C.C., 1998. Ammonium Removal from Wastewaters Using Natural New Zealand Zeolites, *New Zealand Journal of Agricultural Research,* **41,** 427-446.

Oldenburg, M. ve Sekoulov, L, 1995. Multipurpose Filters with Ion Exchanger for the Equalization of Ammonia Peaks, *Water Science and Technology,* **32**, 199-206.

Sarioglu, M., 2005. Removal of Ammonium from Municipal Wastewater Using Natural Turkish (Dogantepe) Zeolite, *Separation and Purification Technology,* **41(1)**, 1-11.

Schoeman, J.J., 1986. Evaluation of a South African Clinoptilolite for Ammonia-Nitrogen Removal from an Underground Mine Water, *Water SA,* **12**, 73-82,.

Semmens, M.J. ve Porter, P.S., 1979. Ammonium Removal by Ion Exchange: Using Biologically Restored Regenerant, *Journal of WPCF,* 51(12), 2928-2940.

Semmens, M.J., Wang, J.T. ve Booth, A.C., 1977. Nitrogen removal by Ion Exchange: Biological Regeneration of Clinoptilolite, *Journal of Water Pollution Control Federation,* December 1977, 2431-2444.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998. 20th Edition.

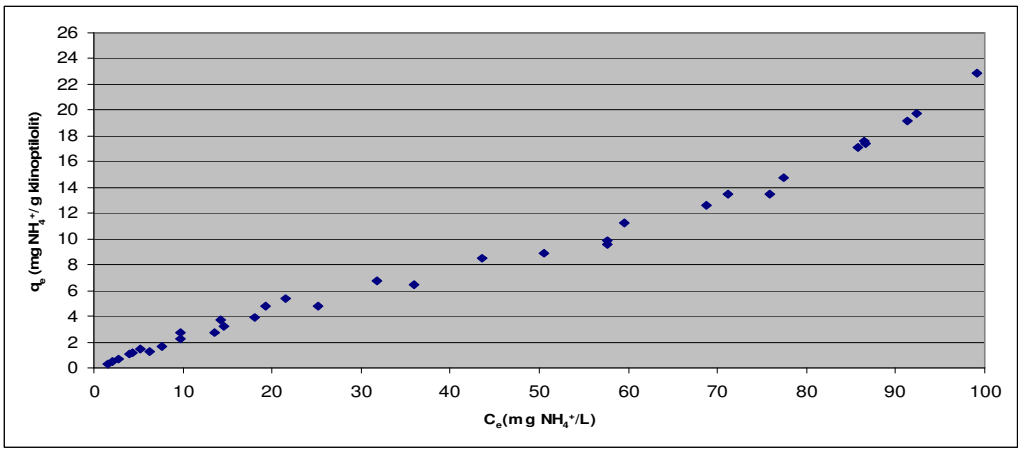
TS 699, Tabii Yapı Taşları-Muayene ve Deney Metotları, 1987.

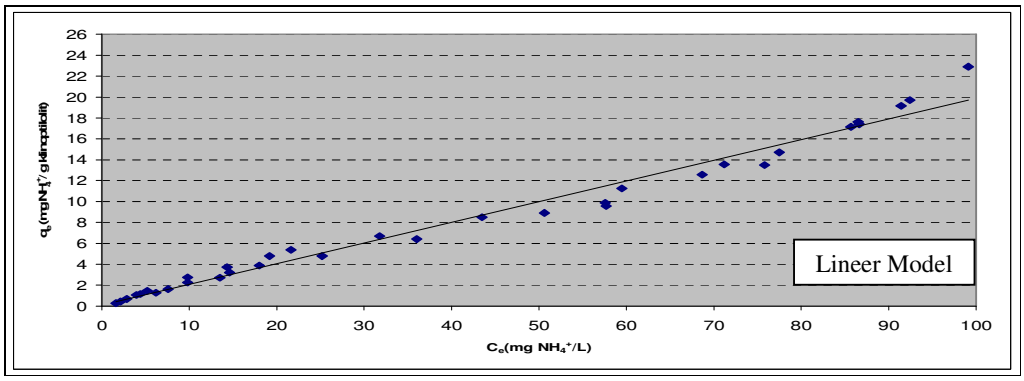
TS EN 1097-3, Agregaların Fiziksel ve Mekanik Özellikleri için Deneyler Bölüm 3: Gevşek Yığın Yoğunluğunun ve Boşluk Hacminin Tayini, 1999.

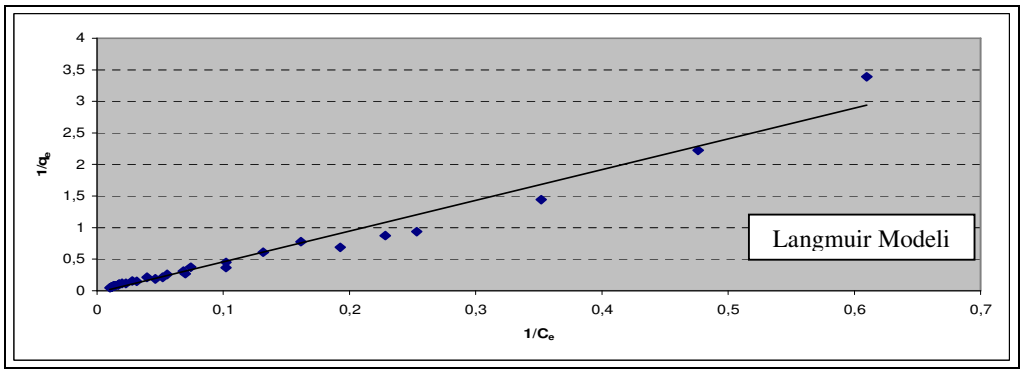
Weber, W.J., 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience, New York.

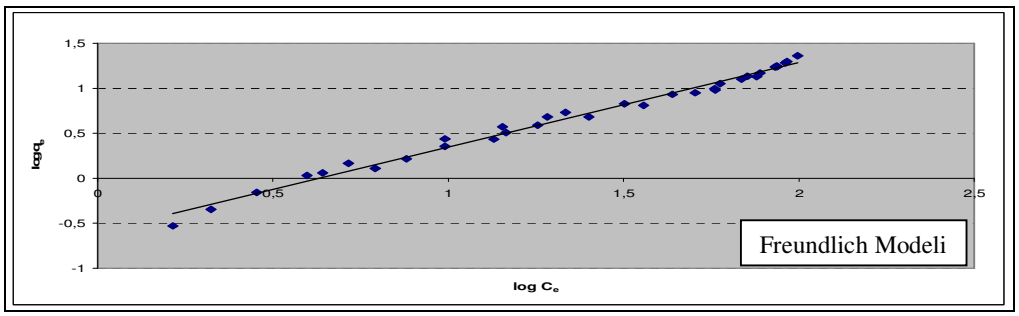
EKLER

A. İZOTERM VE İZOTERM MODELLERİ

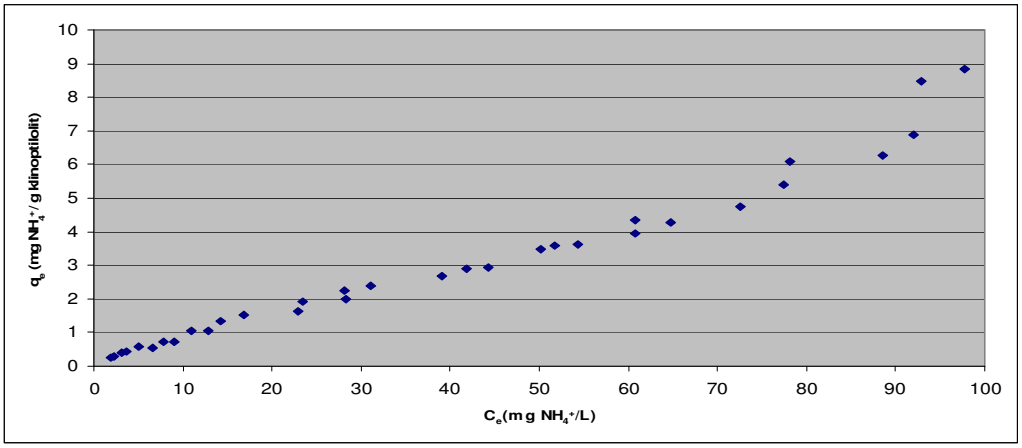


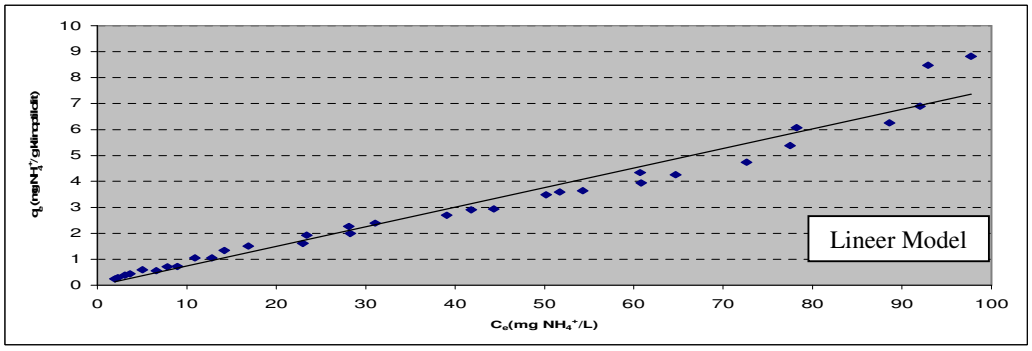


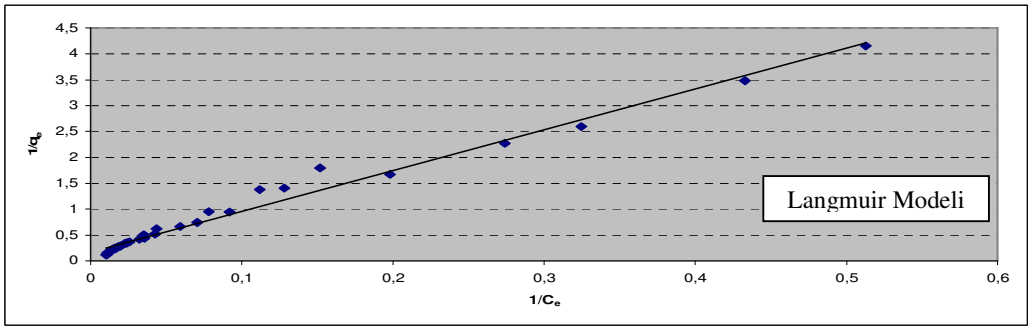


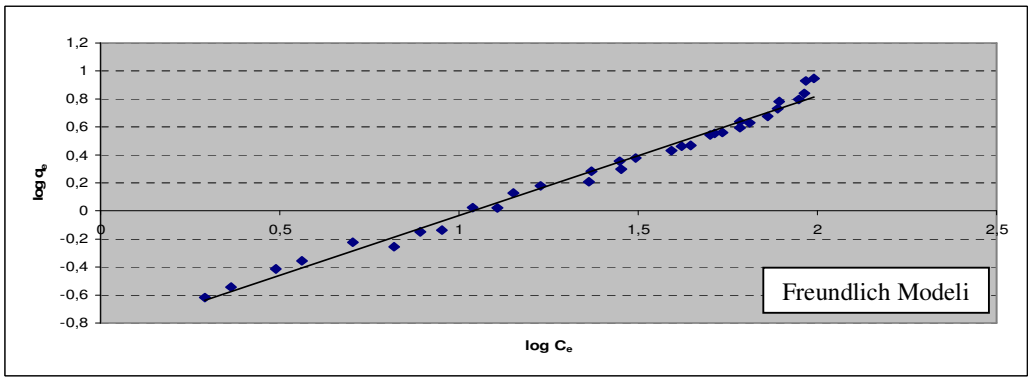


Şekil A. 1: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

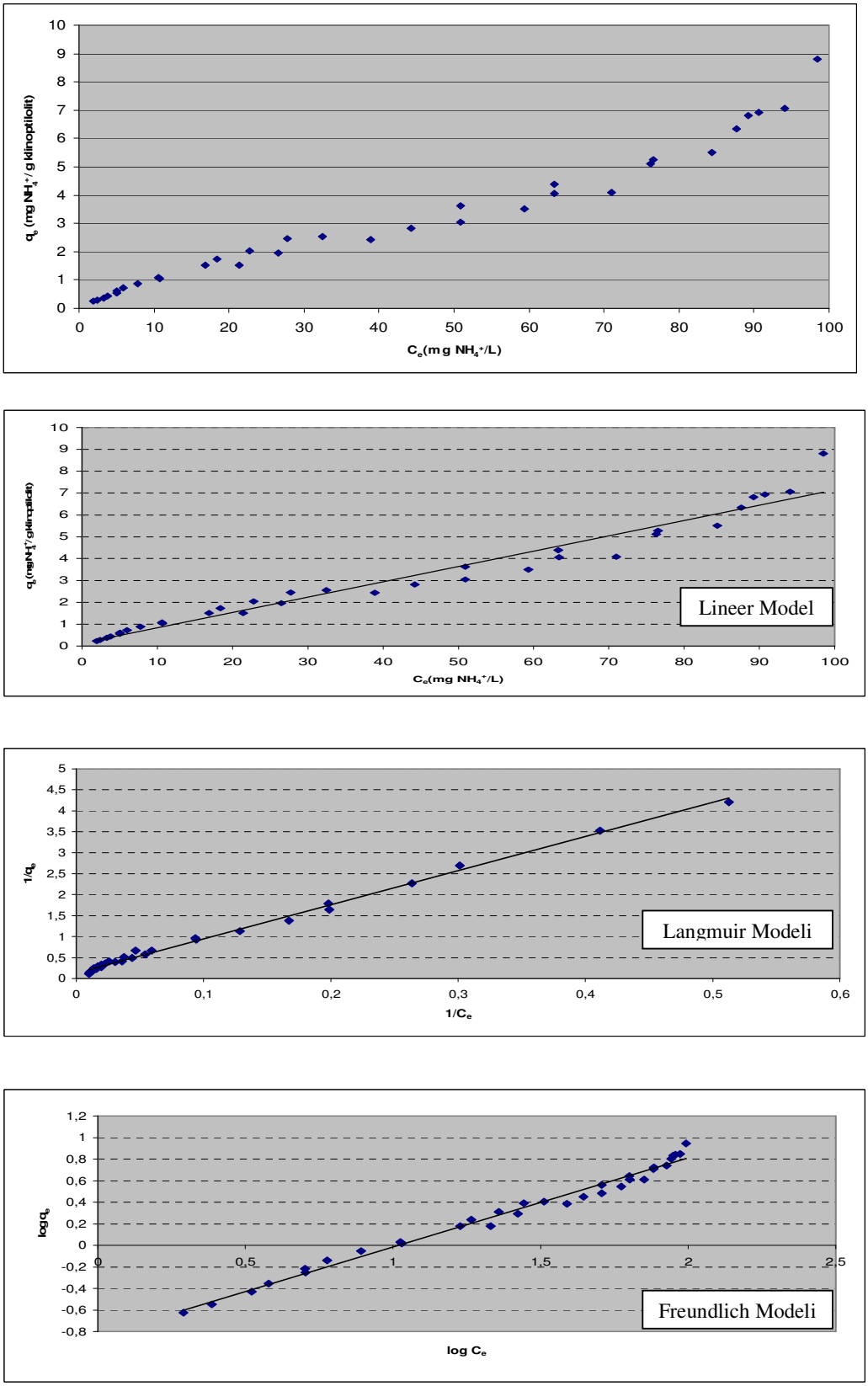




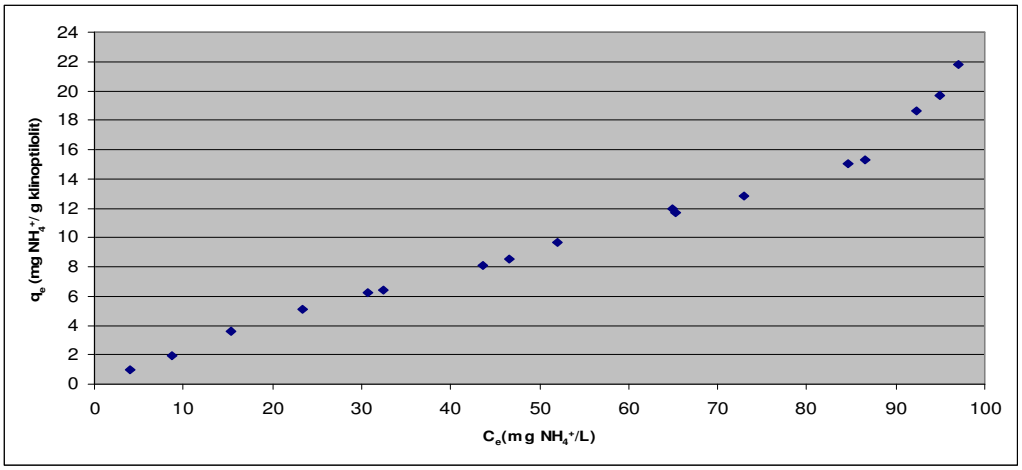


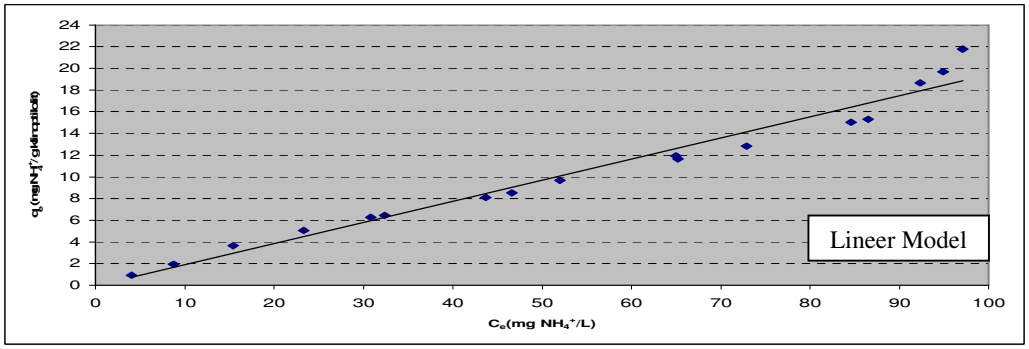


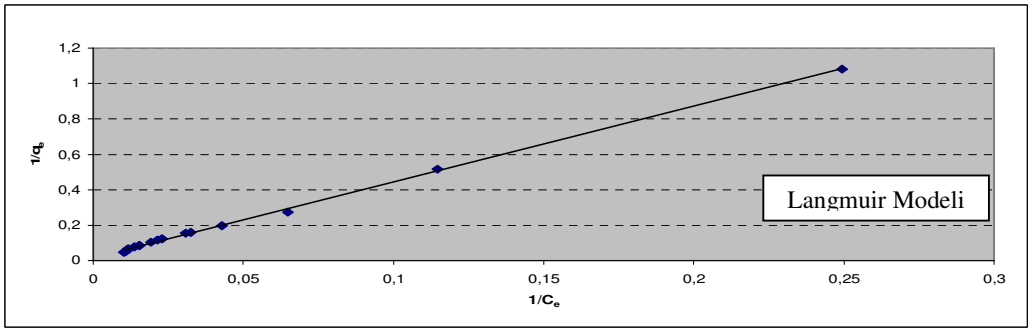
Şekil A. 2: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

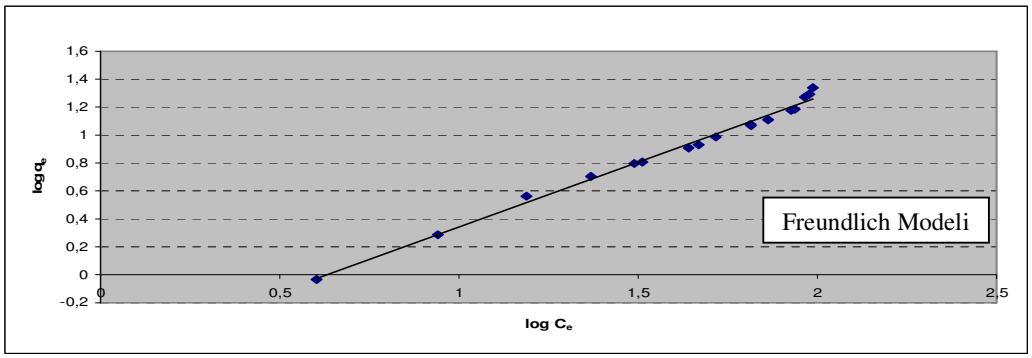


Şekil A. 3: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

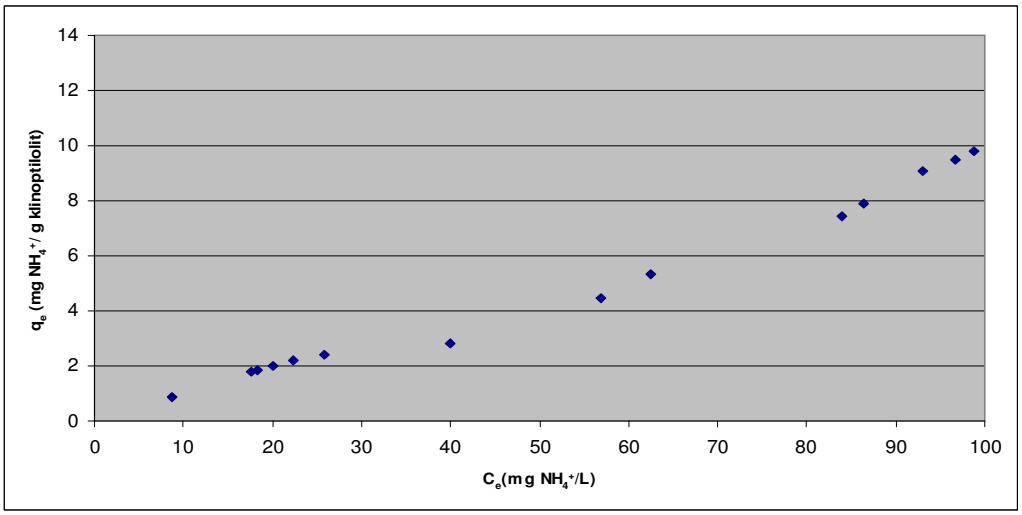


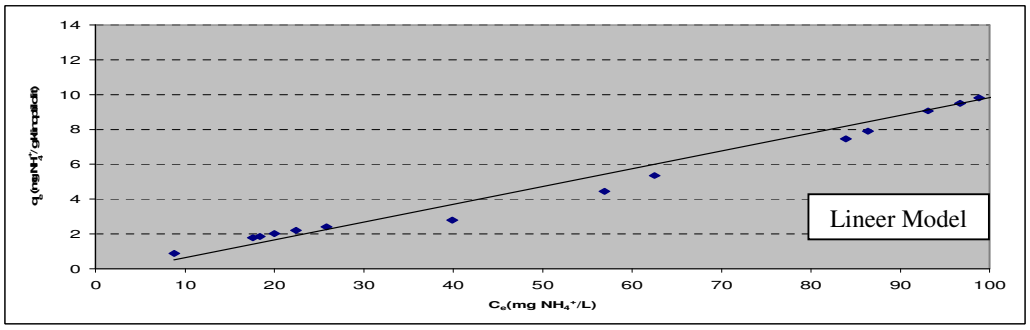


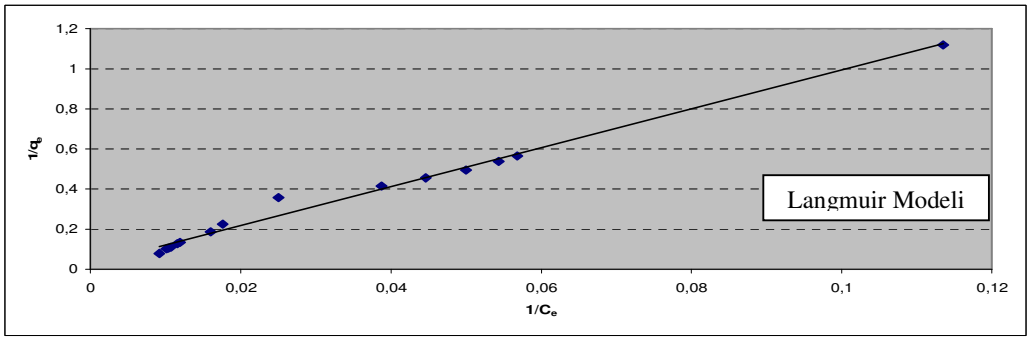


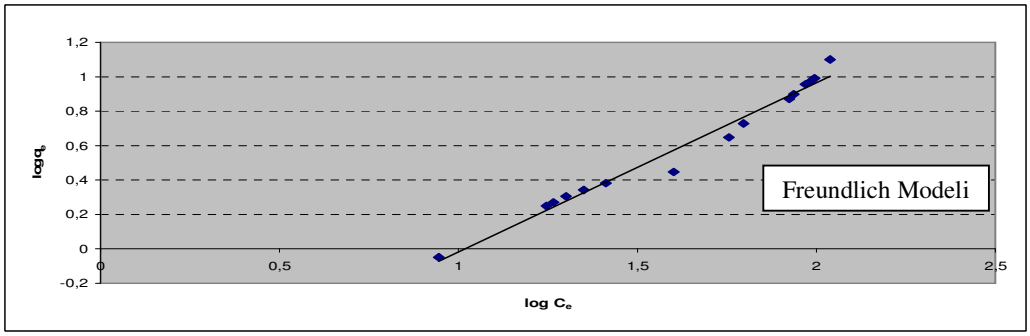


Şekil A. 4: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

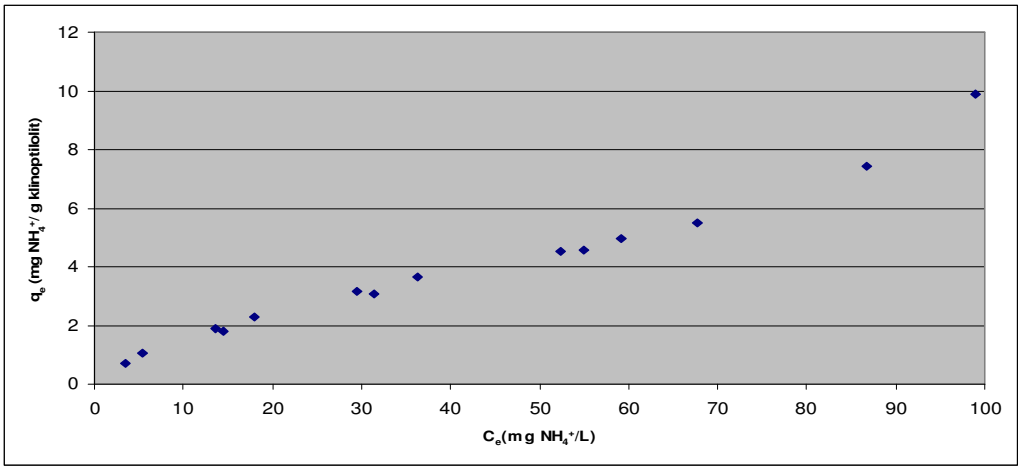


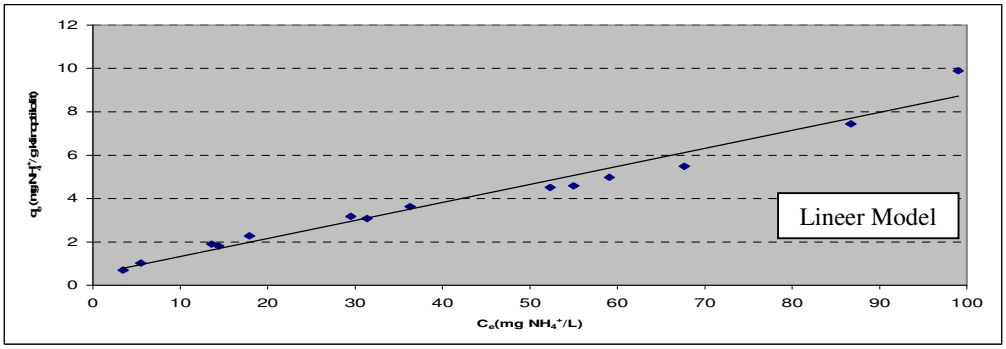


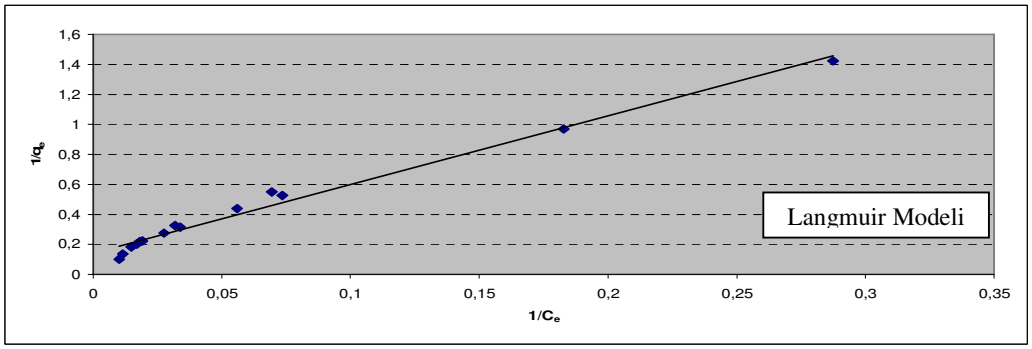


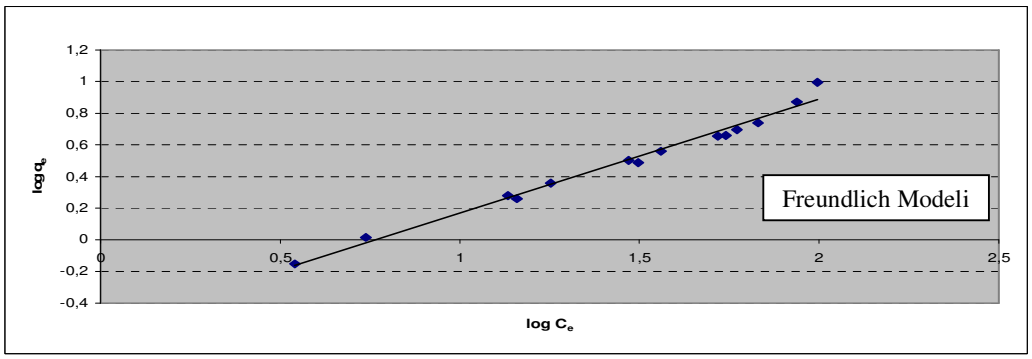


Şekil A. 5: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

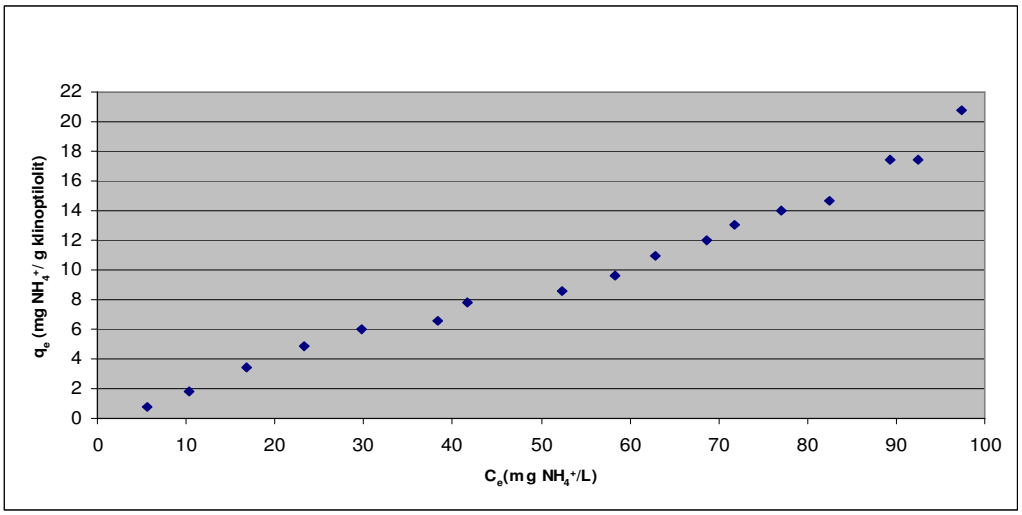


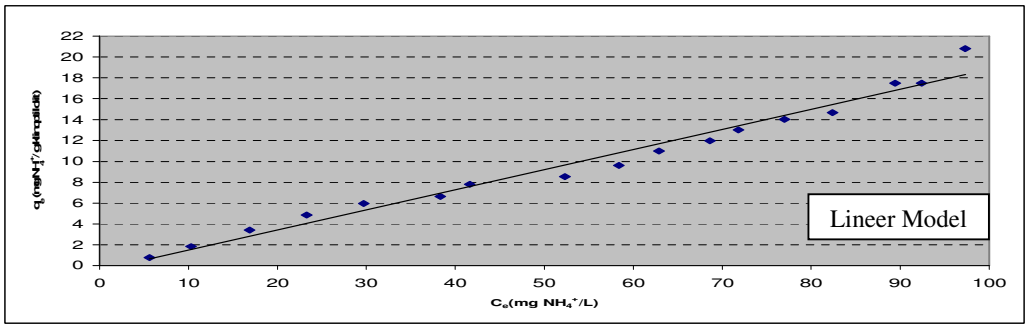


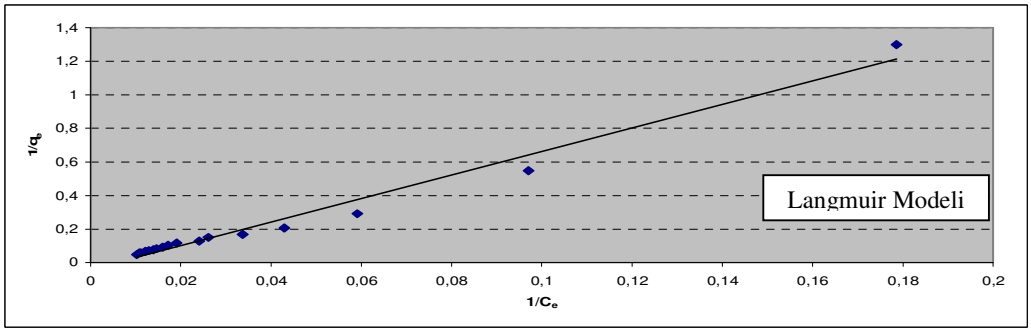


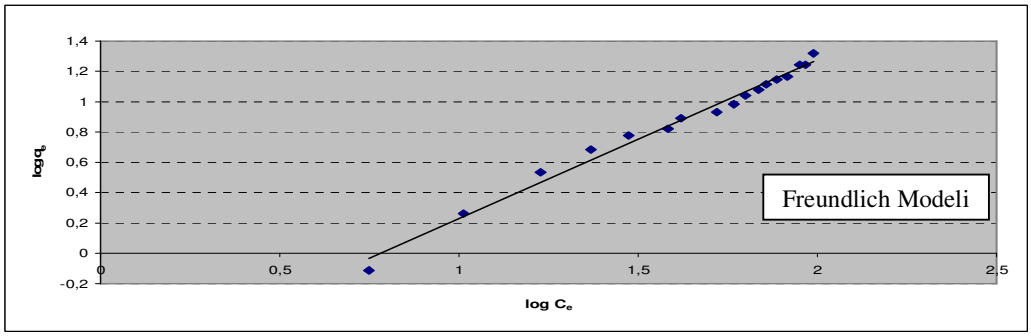


Şekil A. 6: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

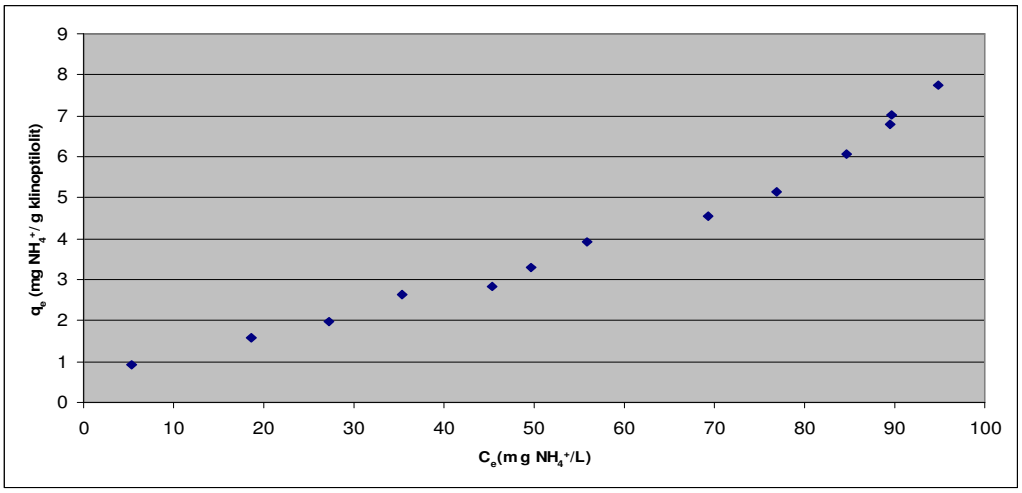


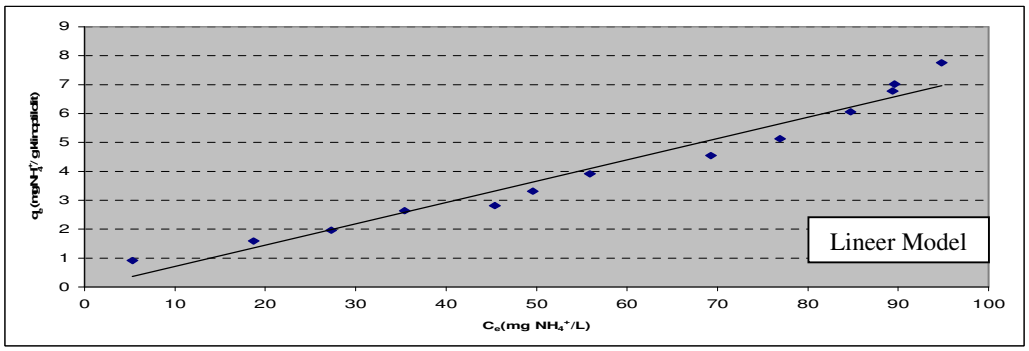


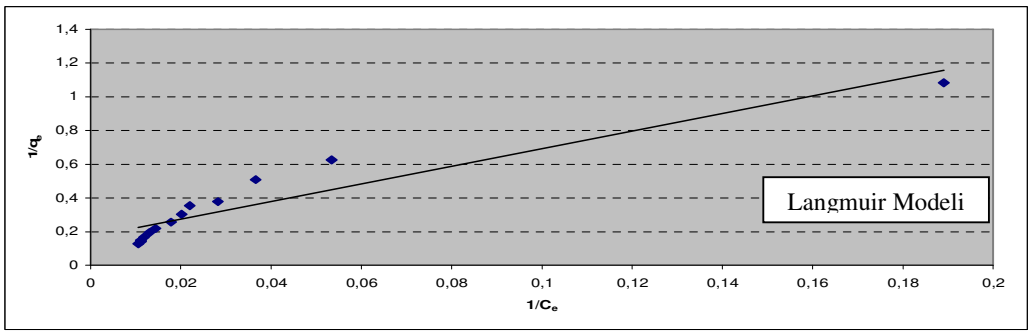


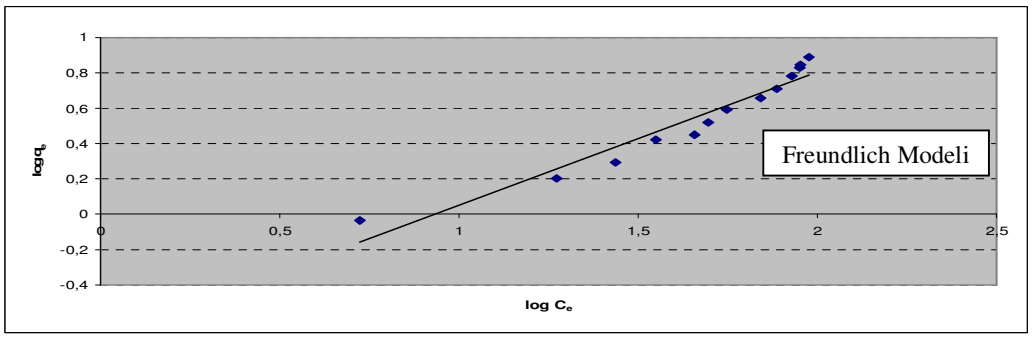


Şekil A. 7: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

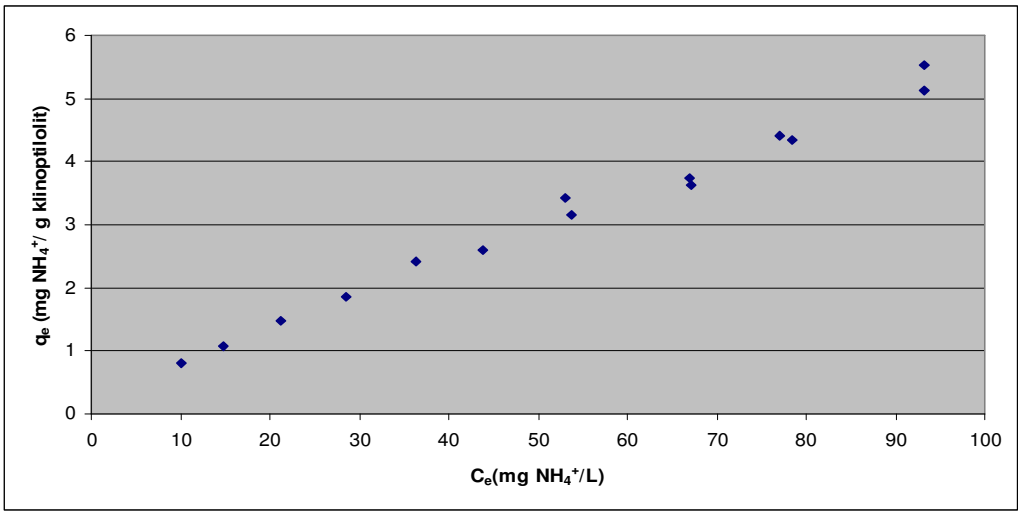


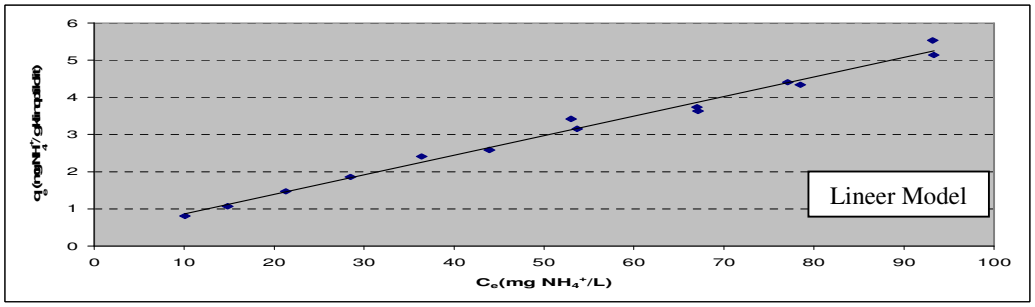


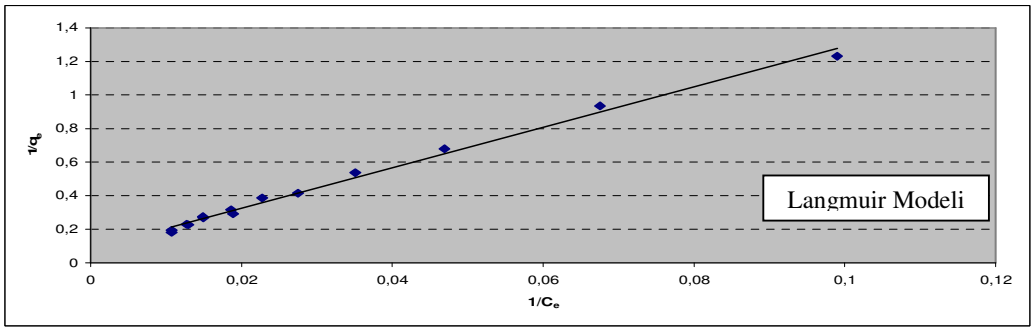


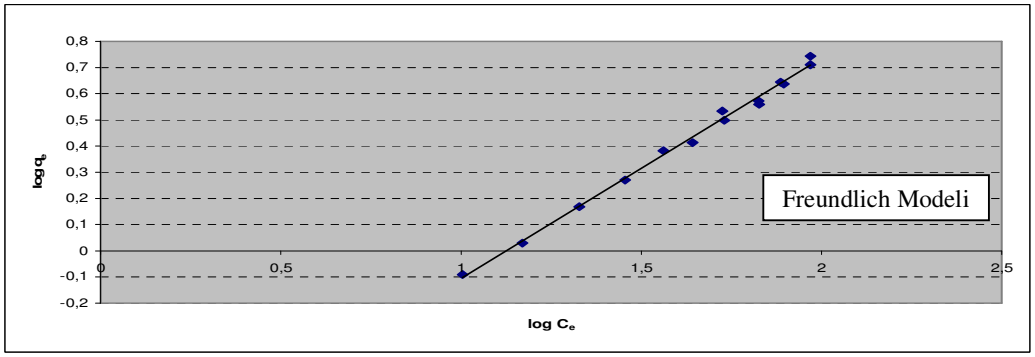


Şekil A. 8: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

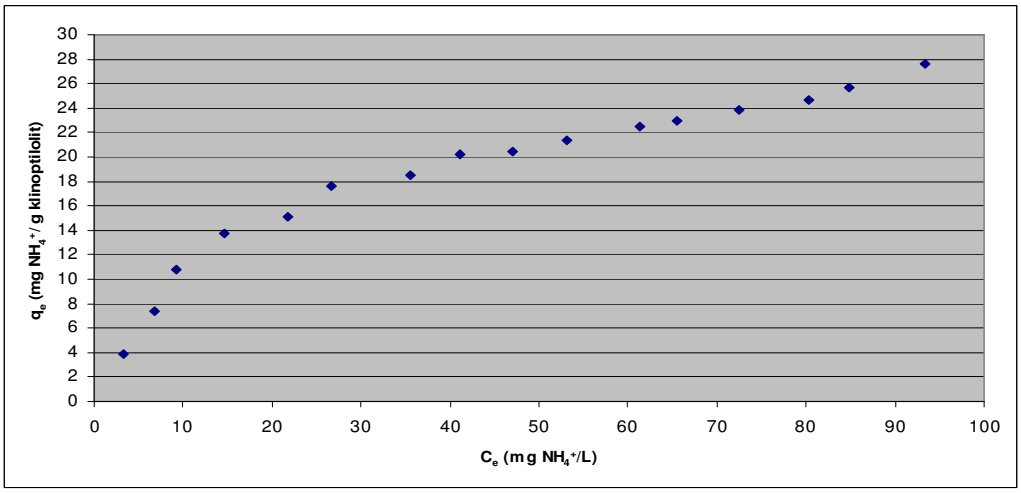


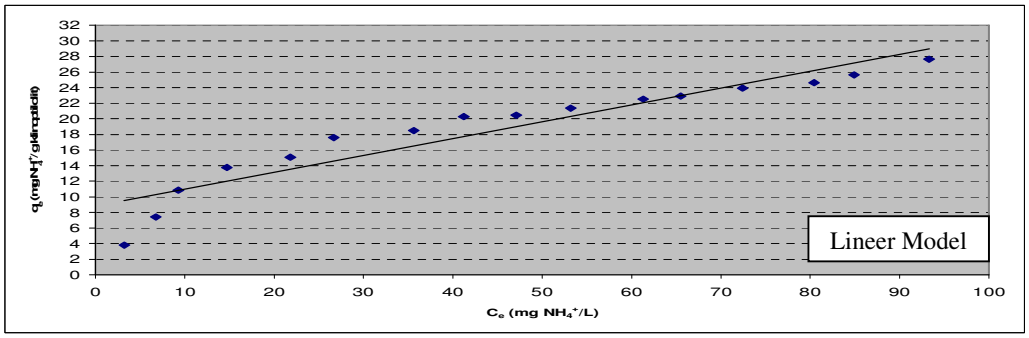


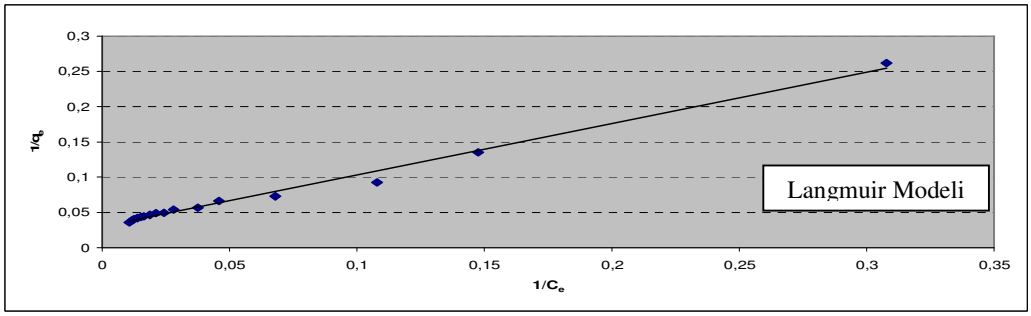


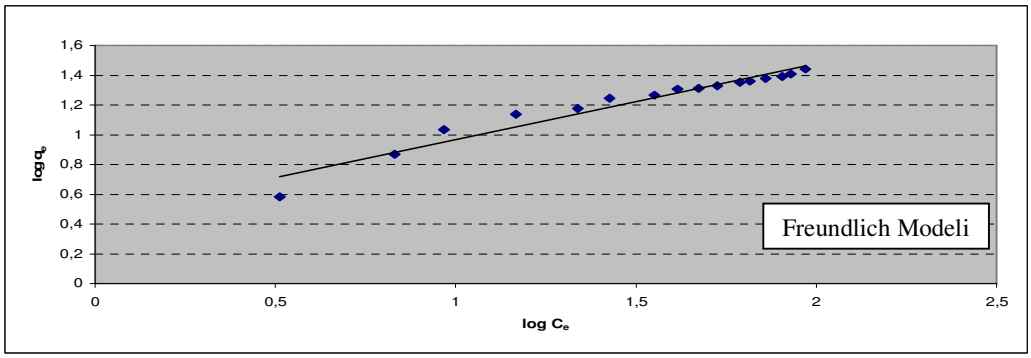


Şekil A. 9: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

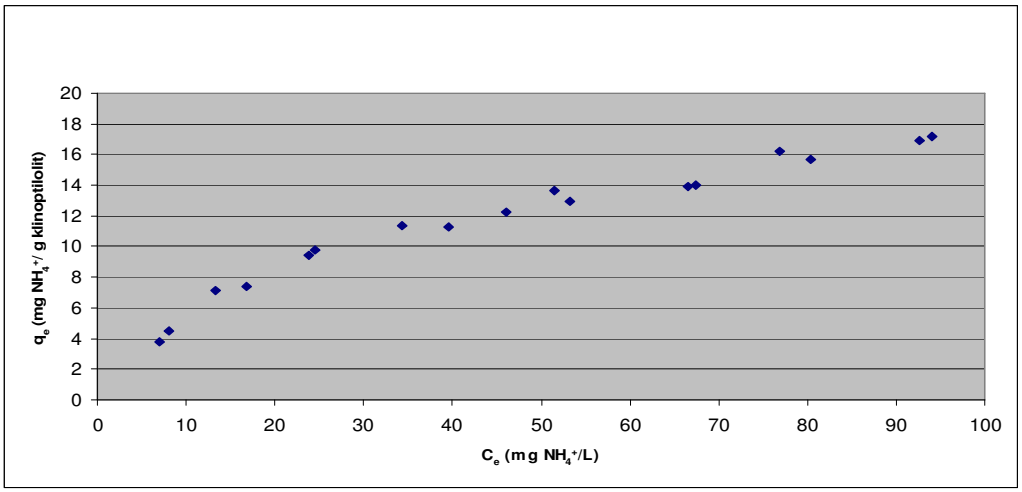


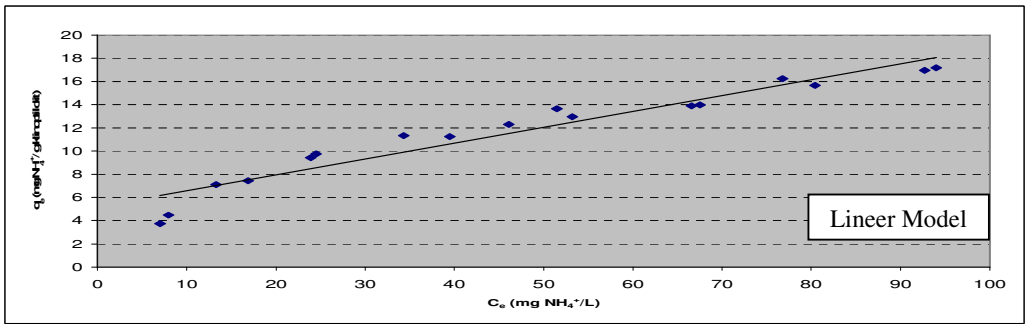


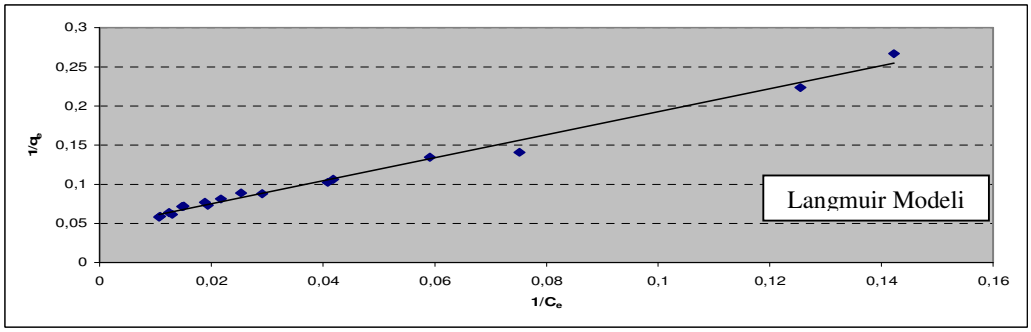


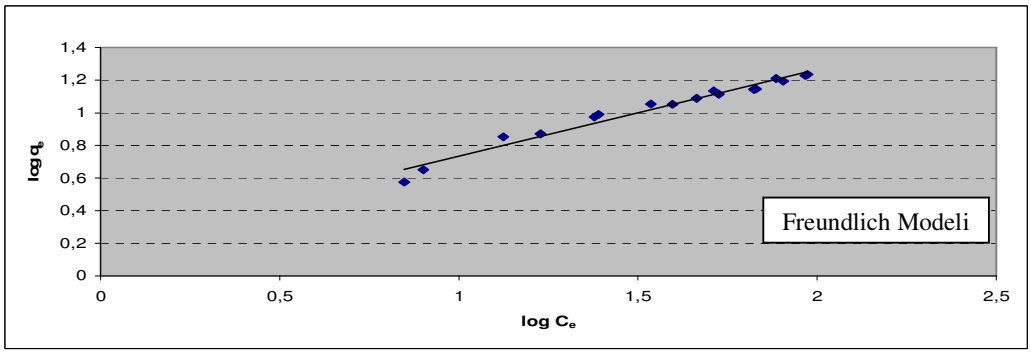


Şekil A. 10: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

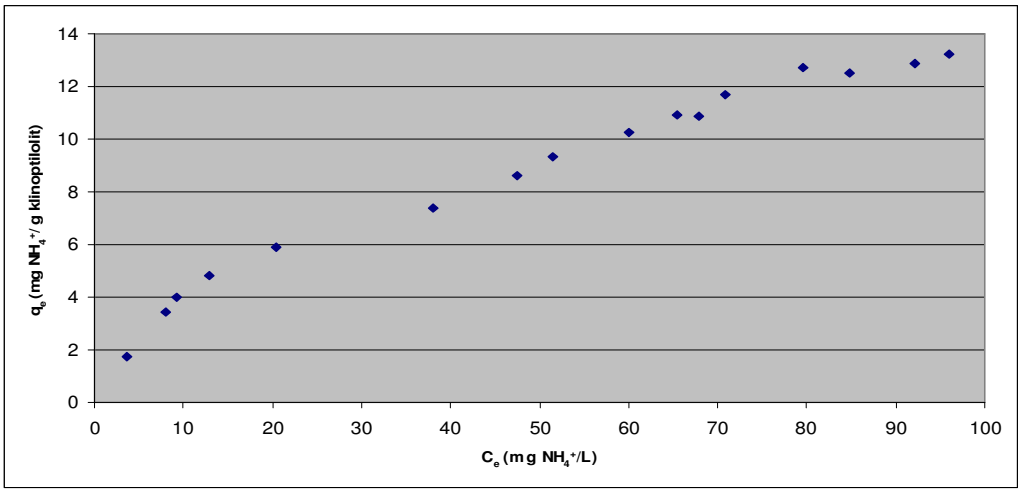


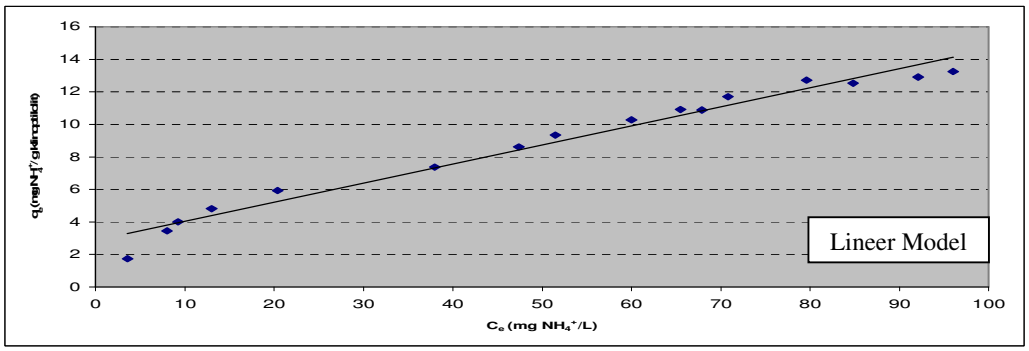


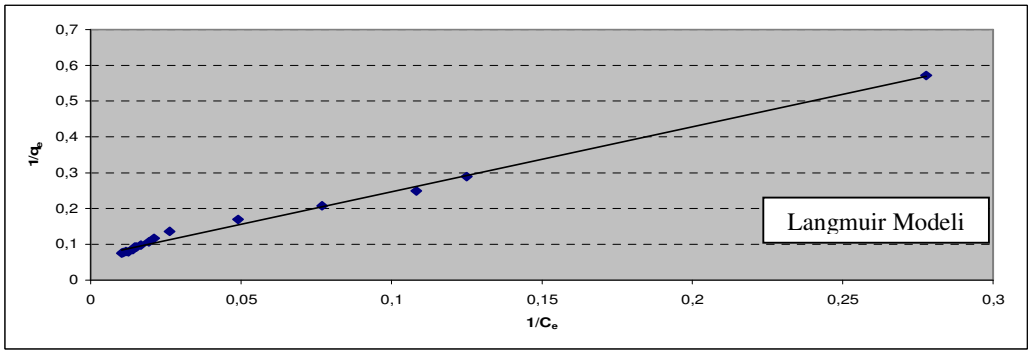


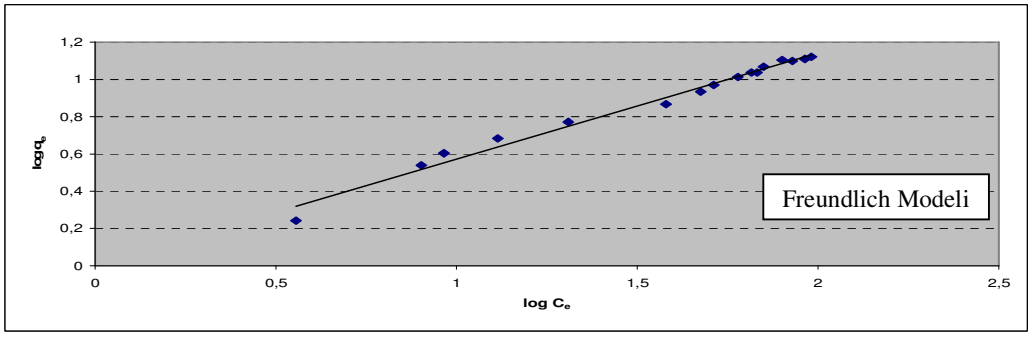


Şekil A. 11: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

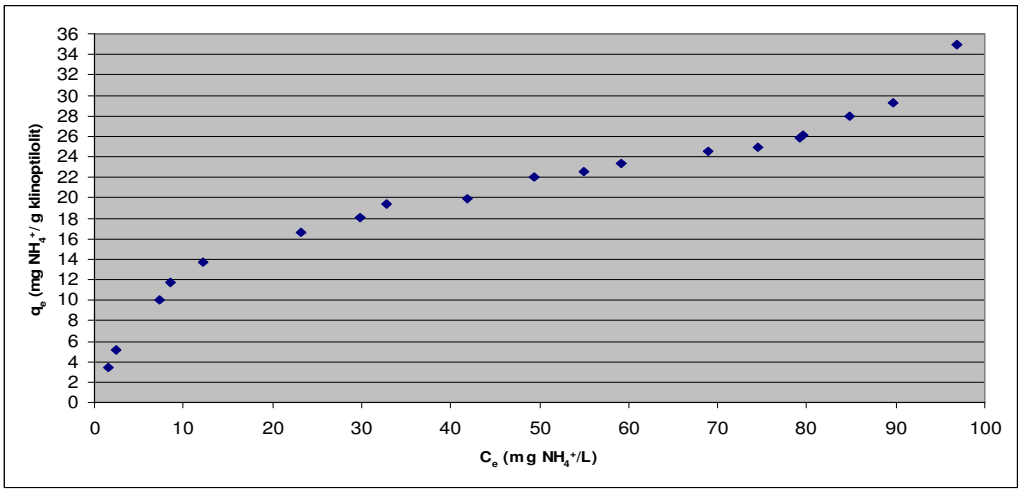


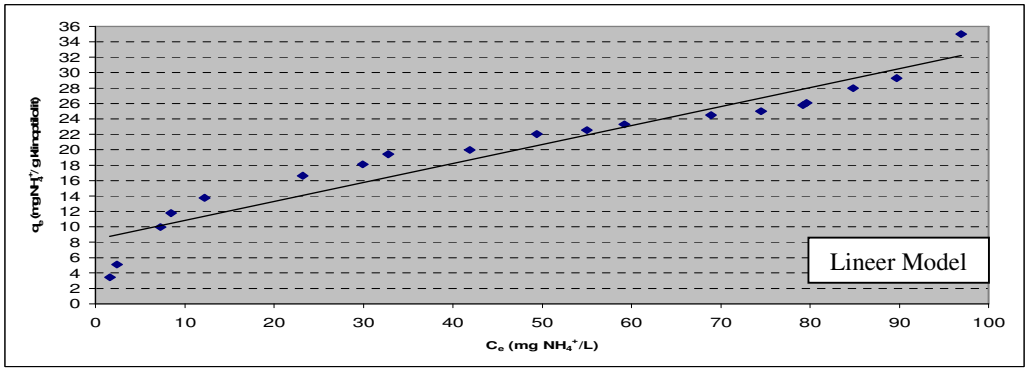


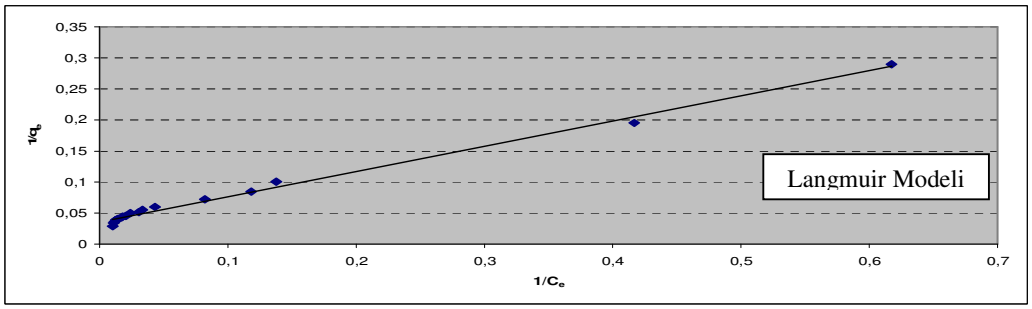


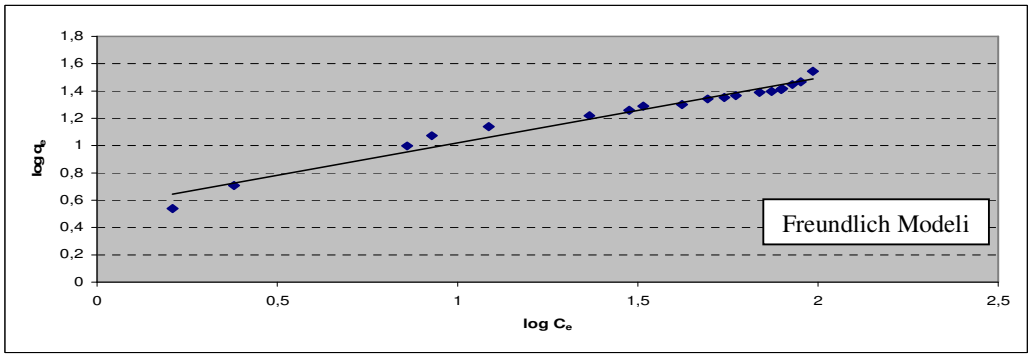


Şekil A. 12: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

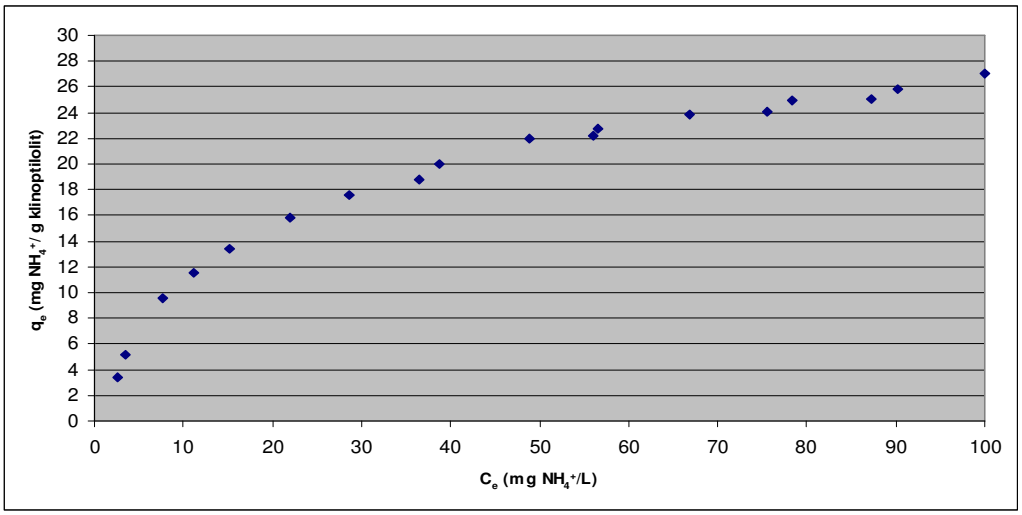


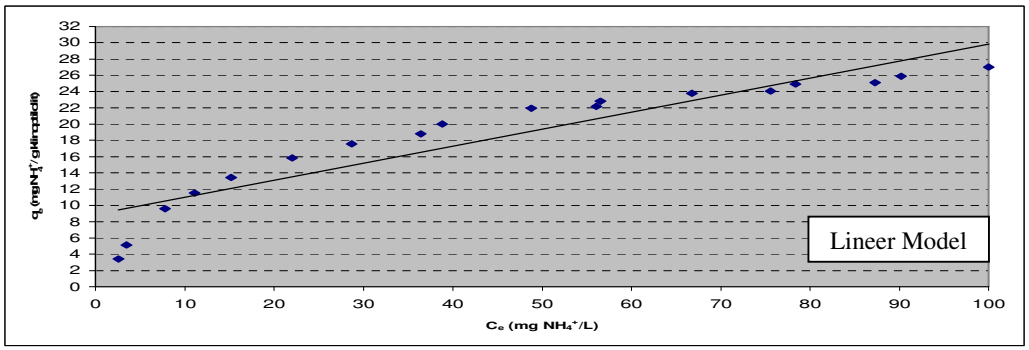


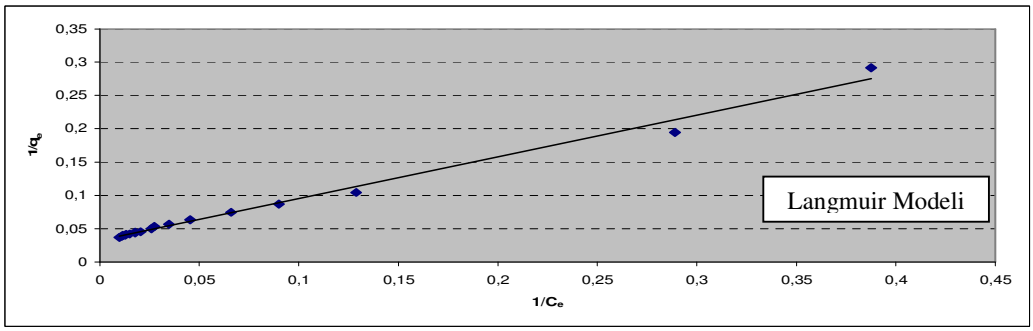


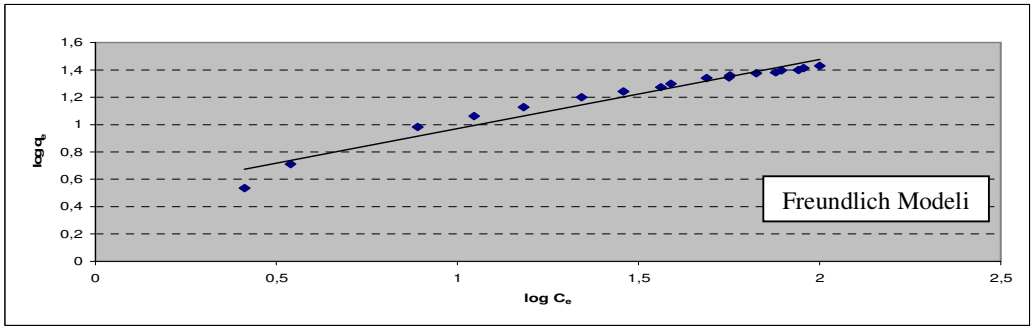


Şekil A. 13: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

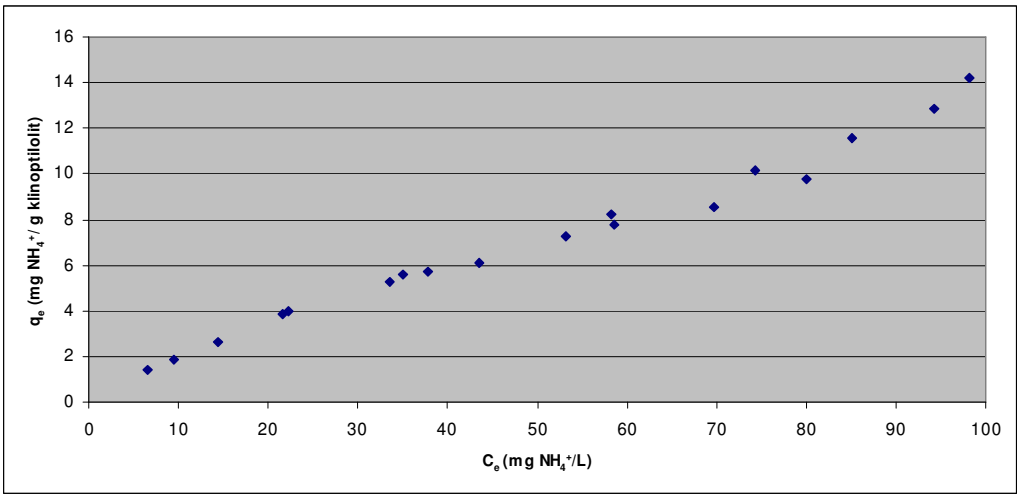


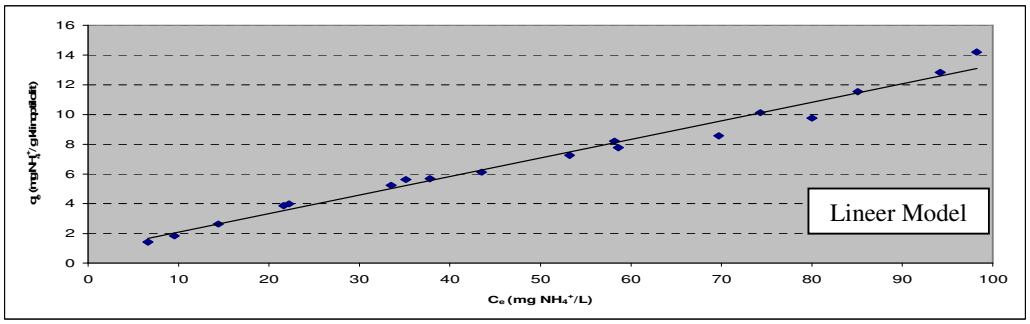


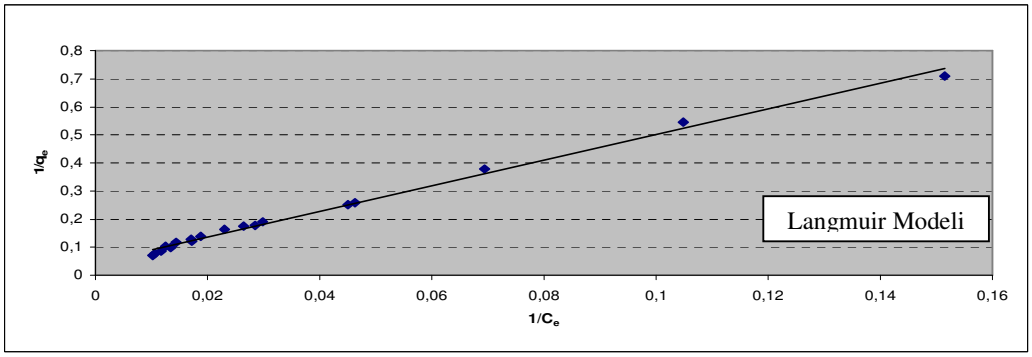


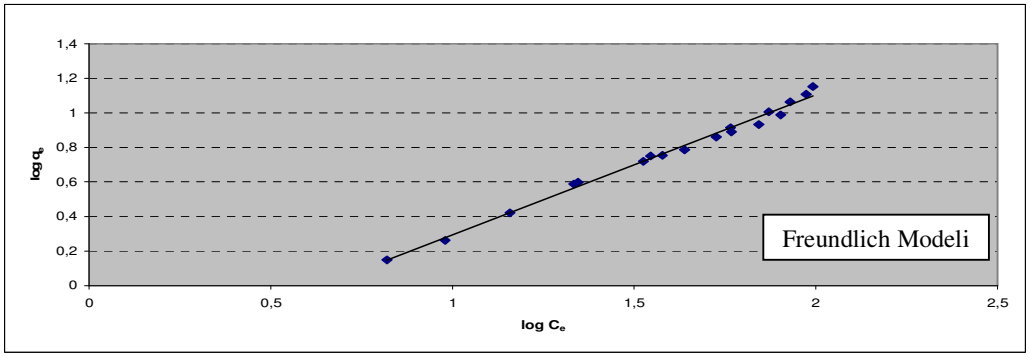


Şekil A. 14: Amonyum klorür çözeltisi numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

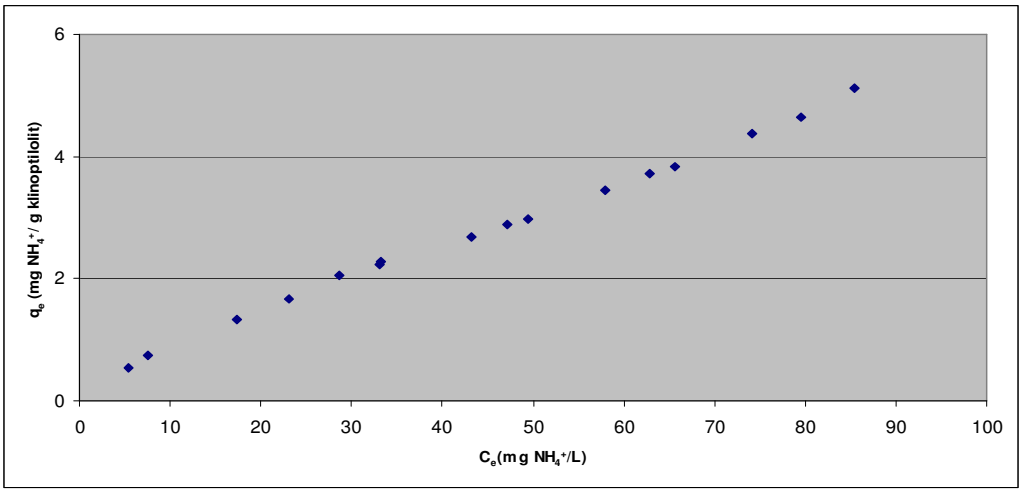


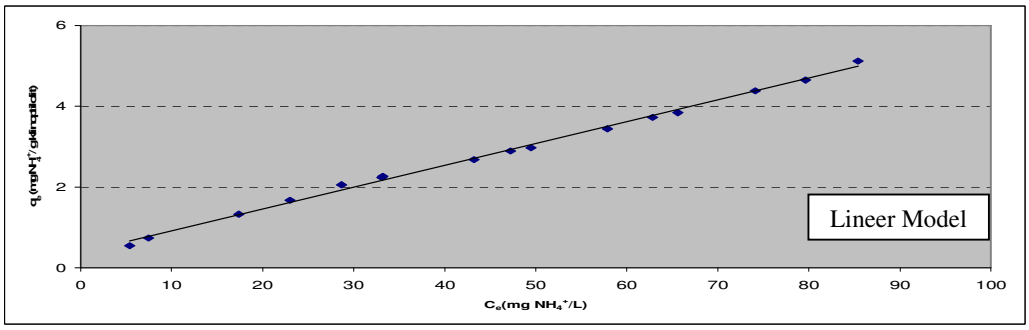


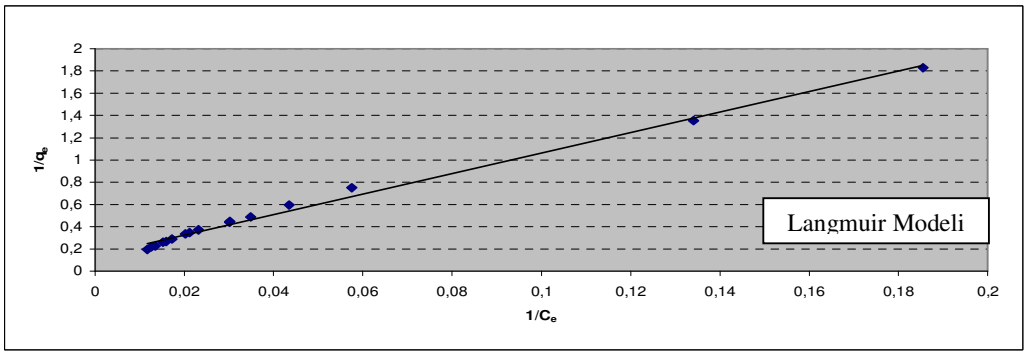


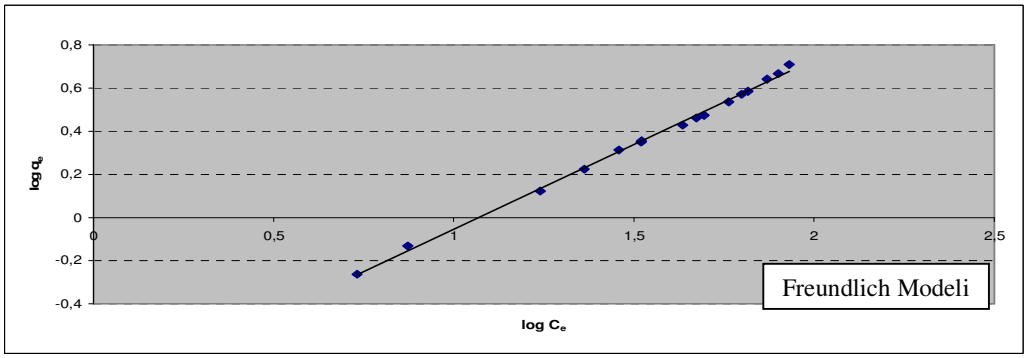


Şekil A. 15: Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

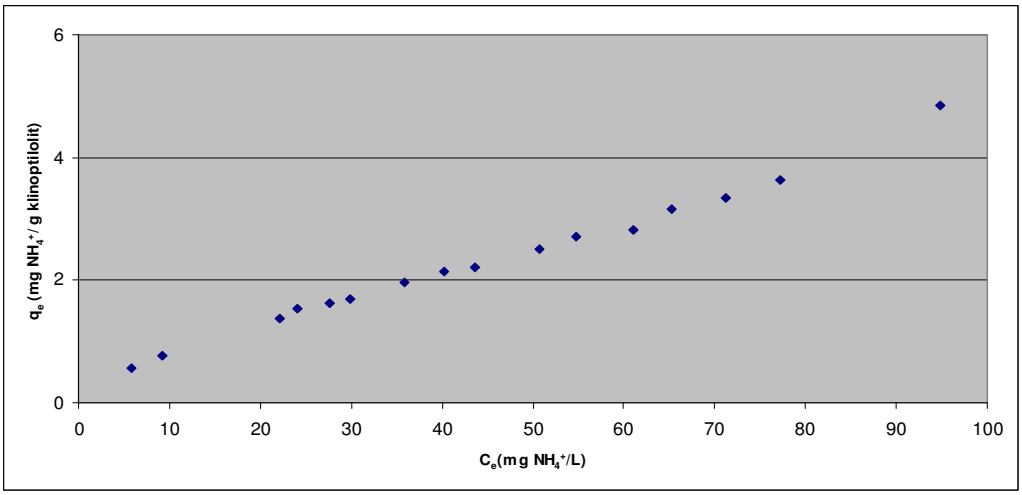


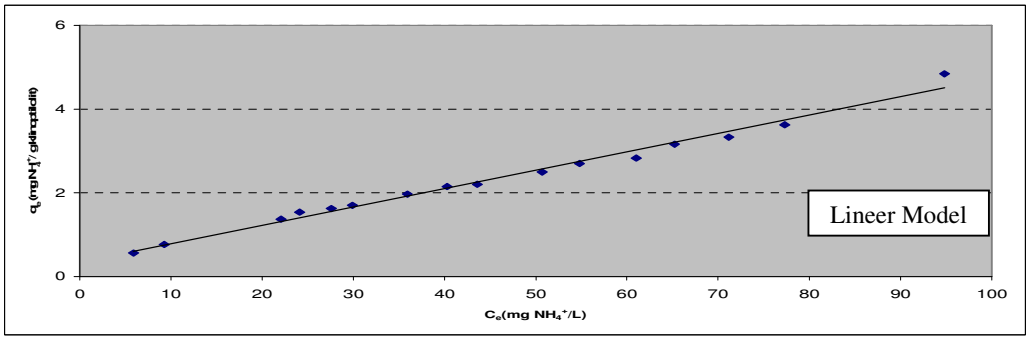


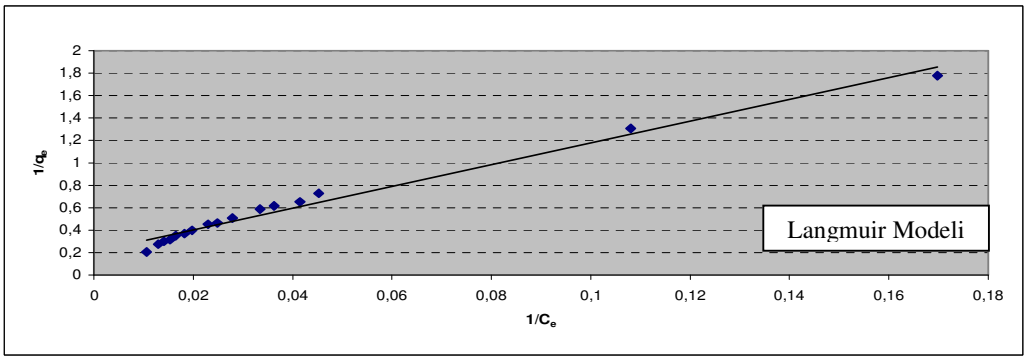


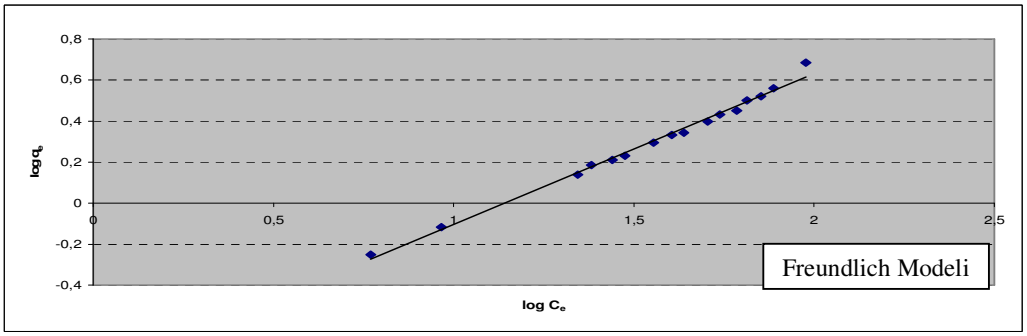


Şekil A. 16: Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

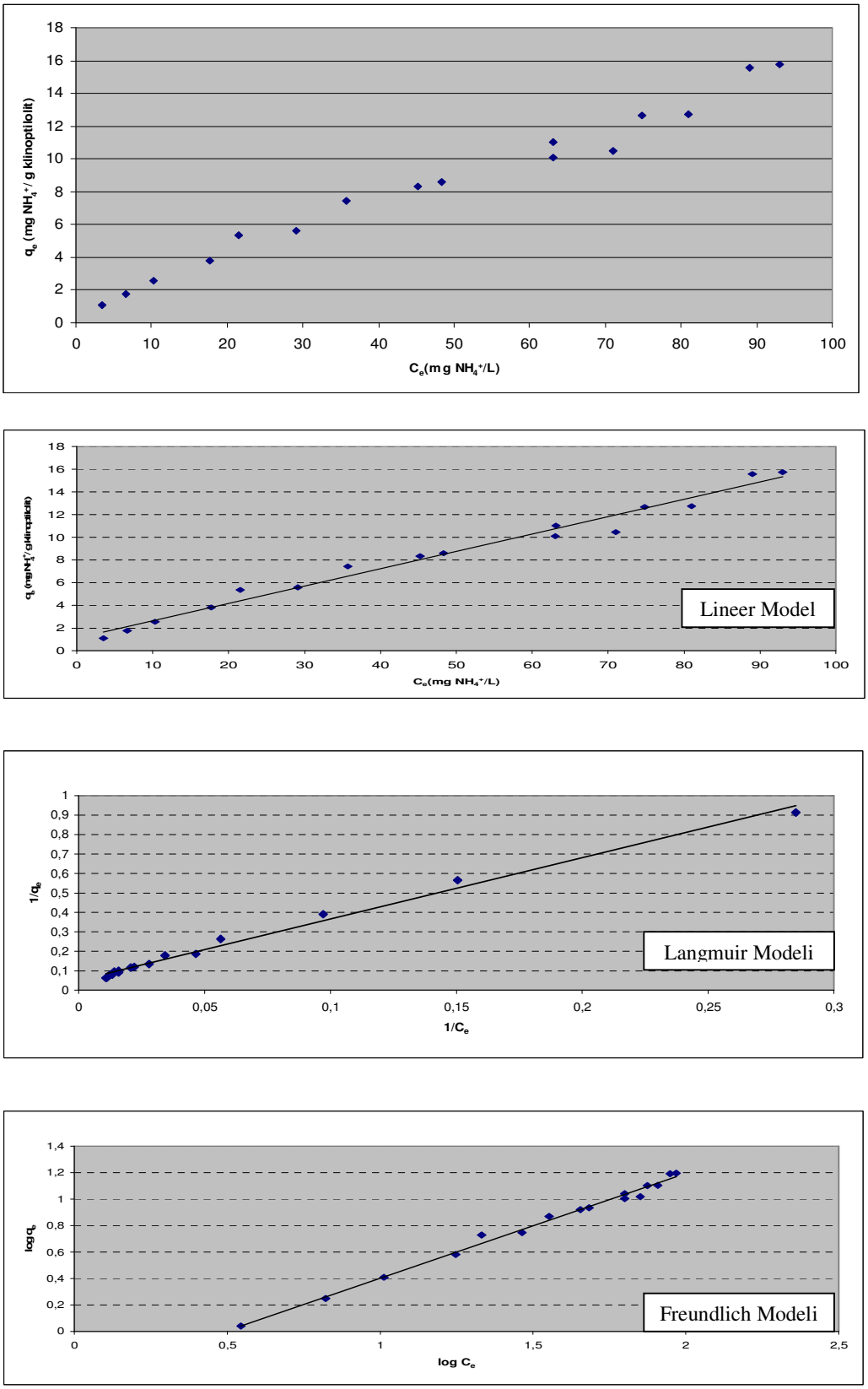




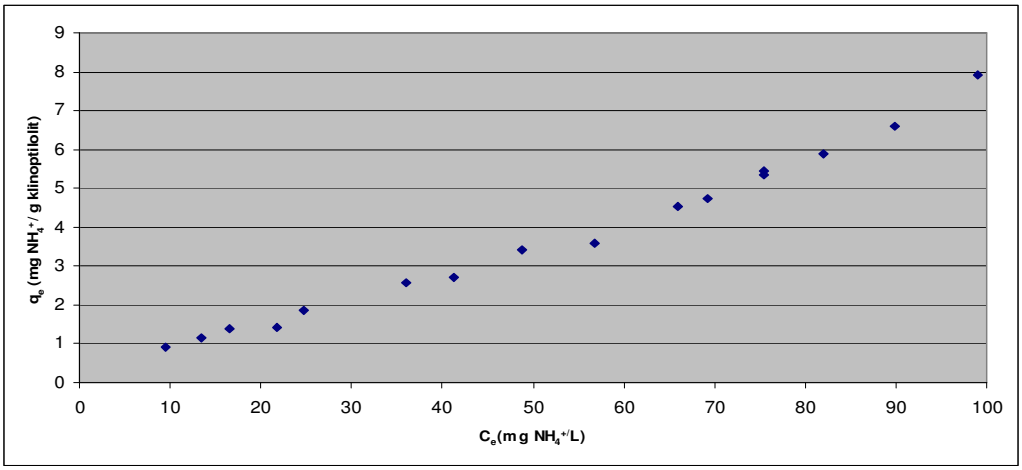


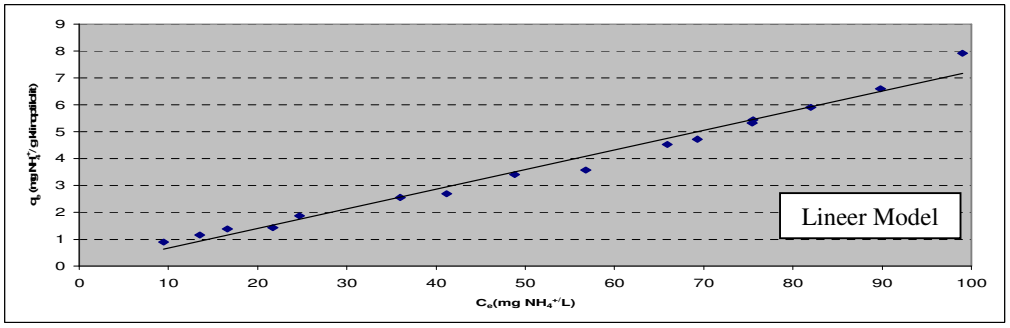


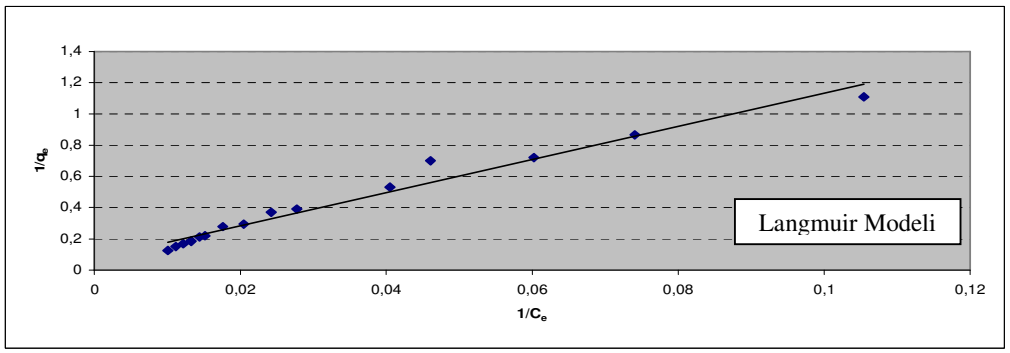
Şekil A. 17: Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

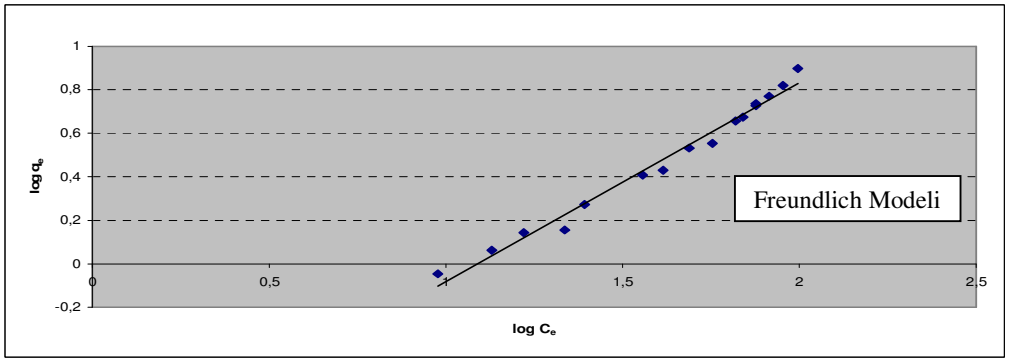


Şekil A. 18: Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

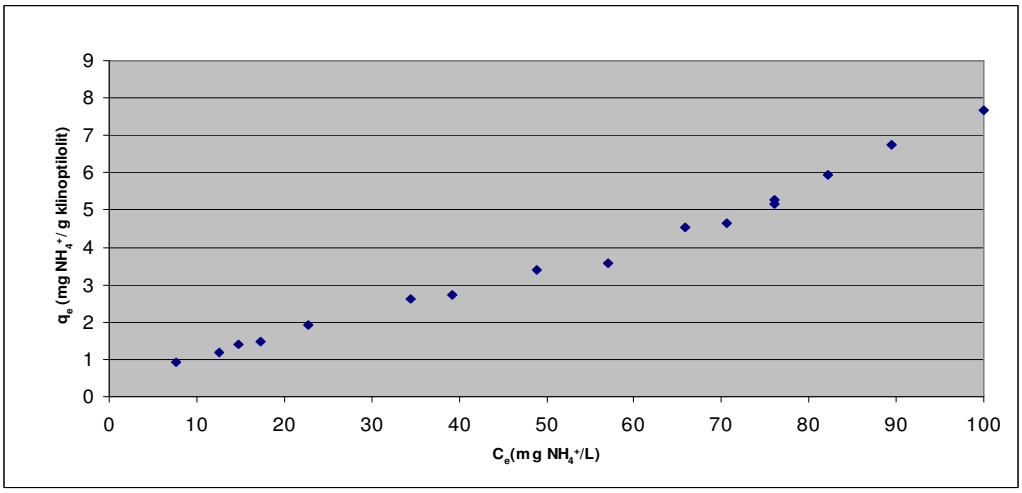


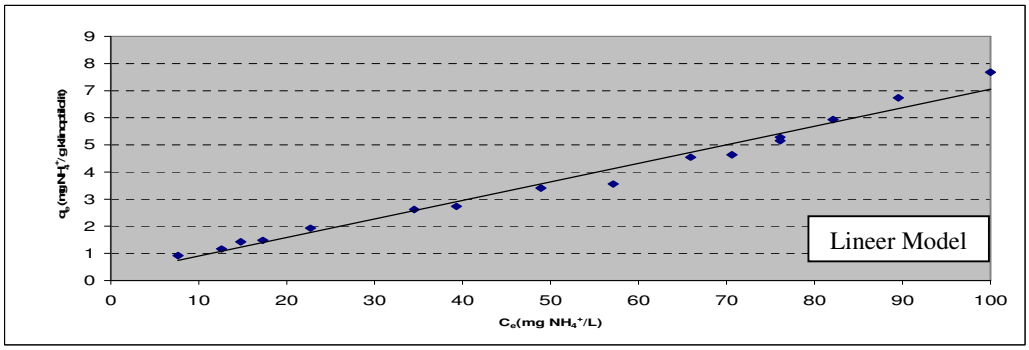


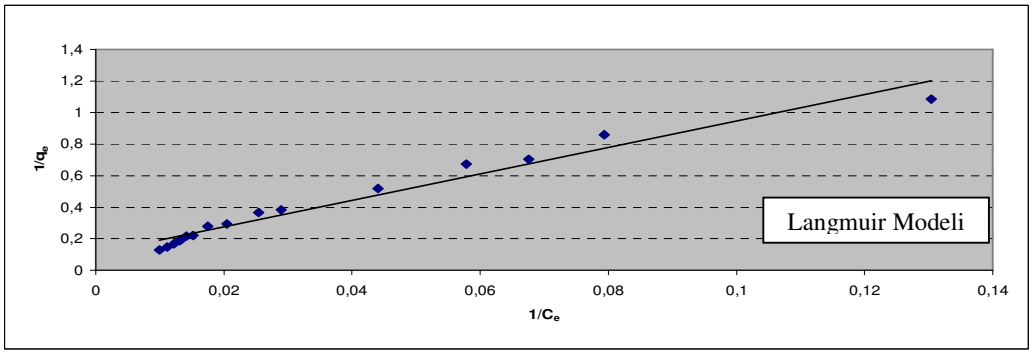


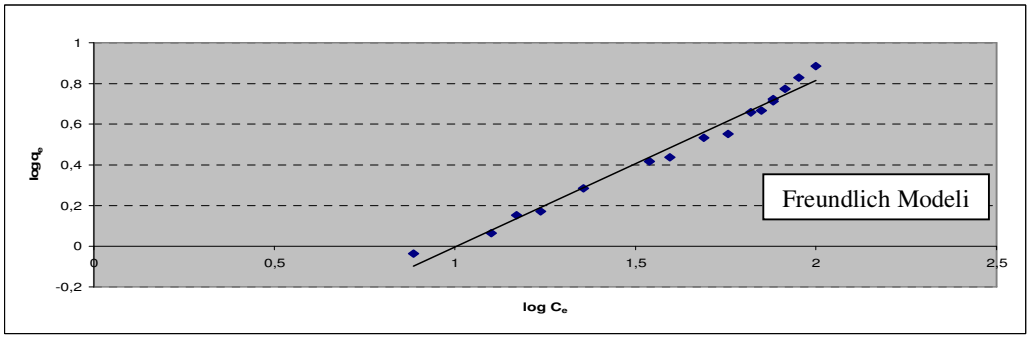


Şekil A. 19: Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

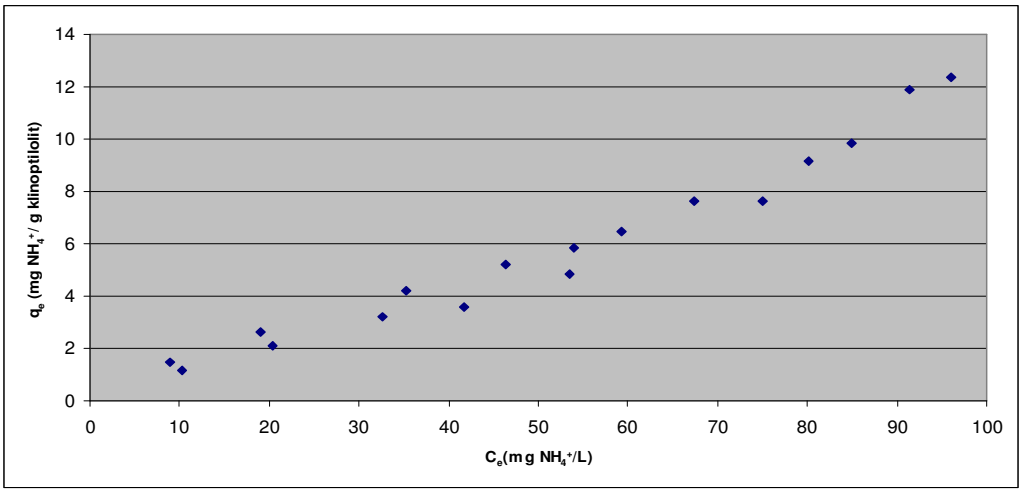


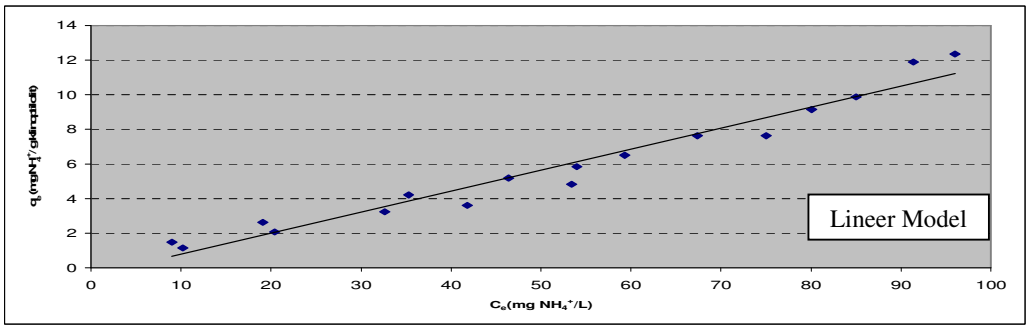


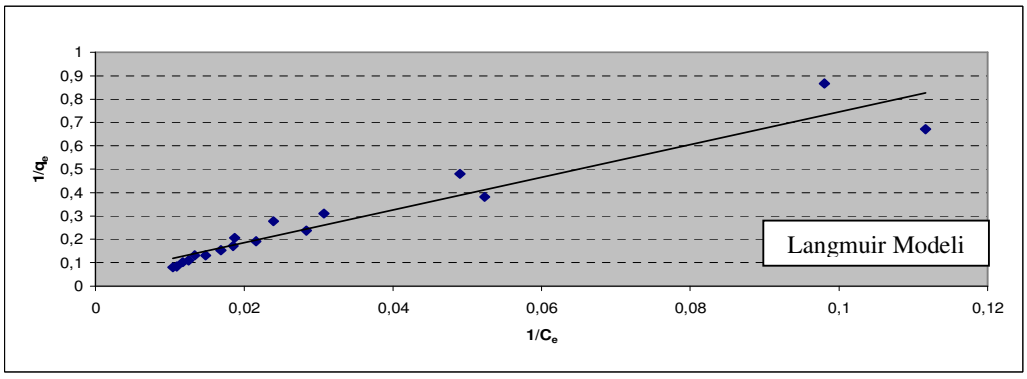


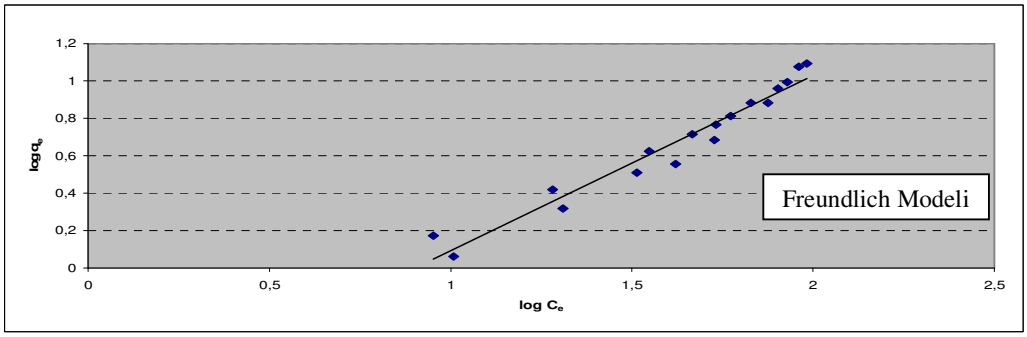


Şekil A. 20: Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

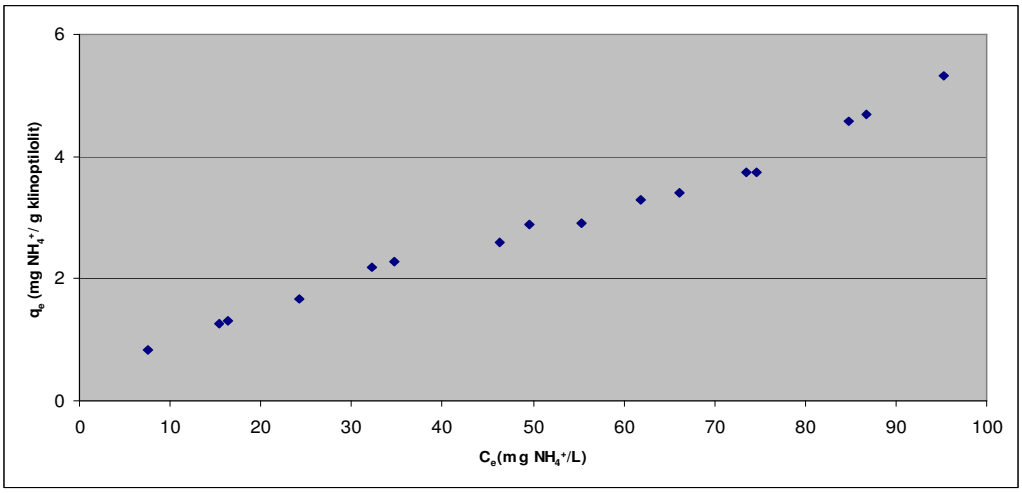


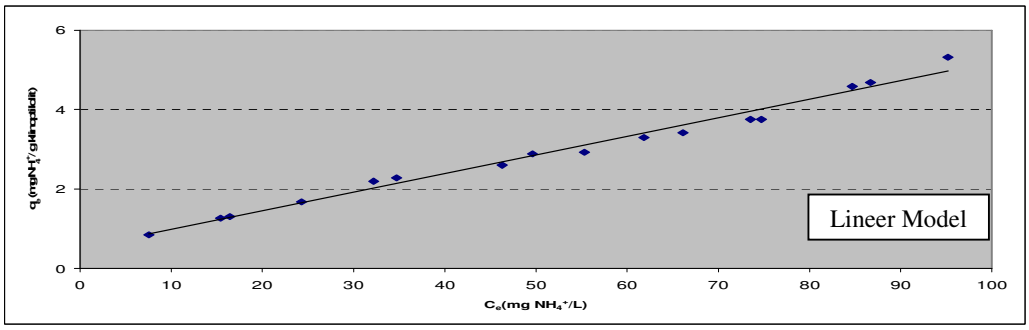


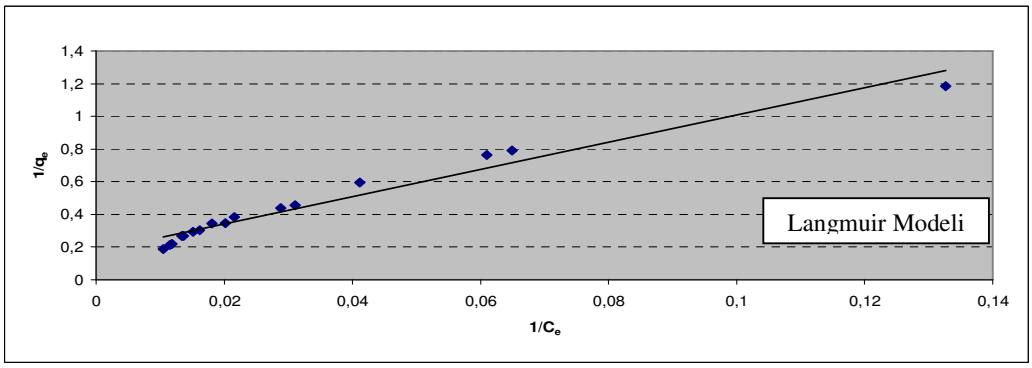


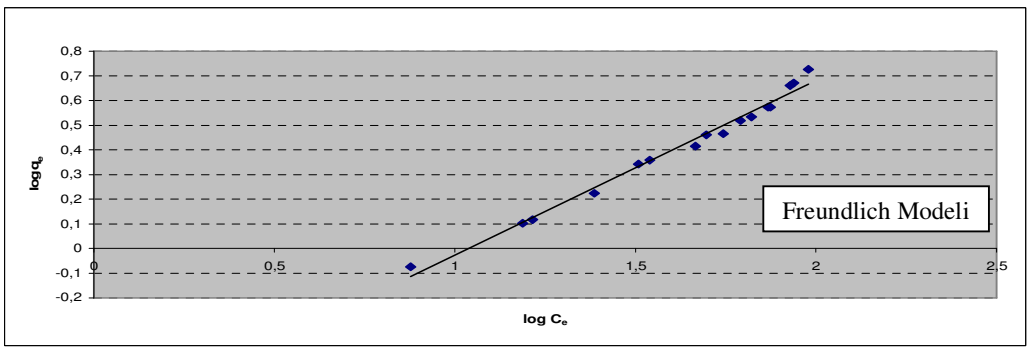


Şekil A. 21: Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

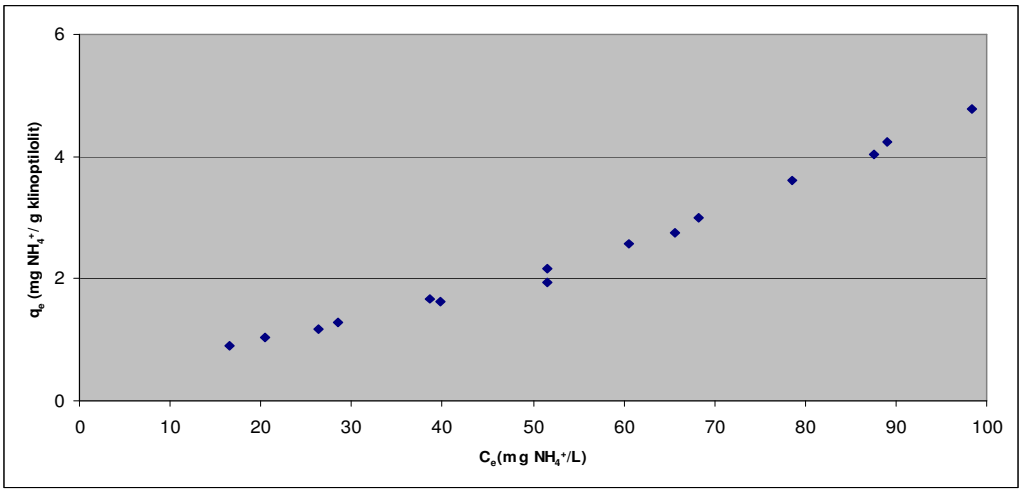


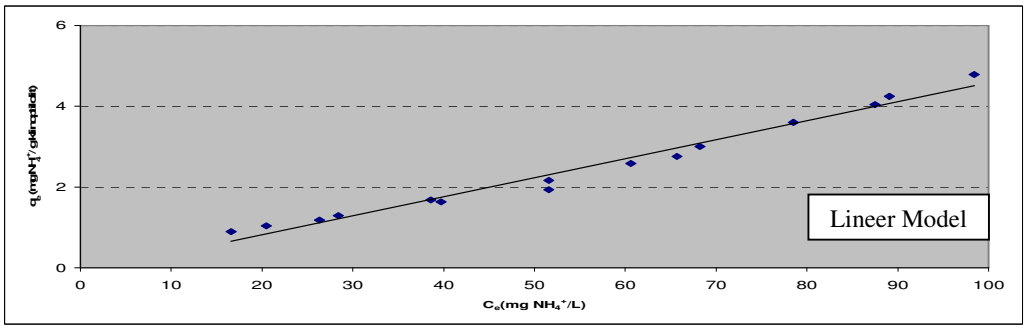


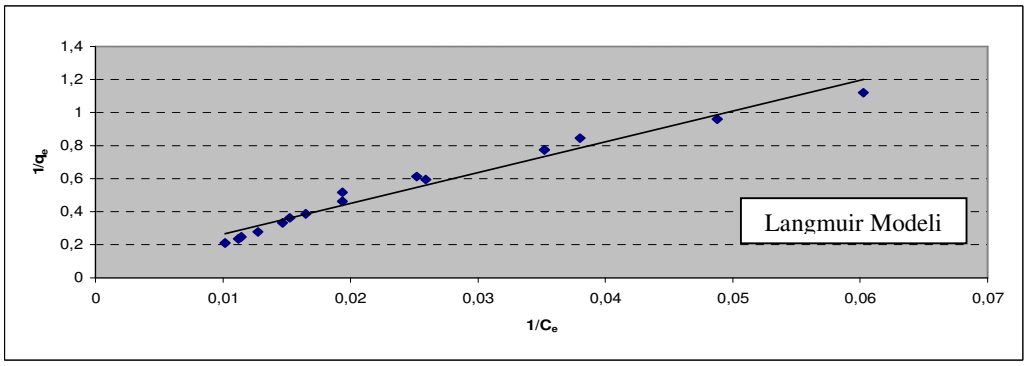


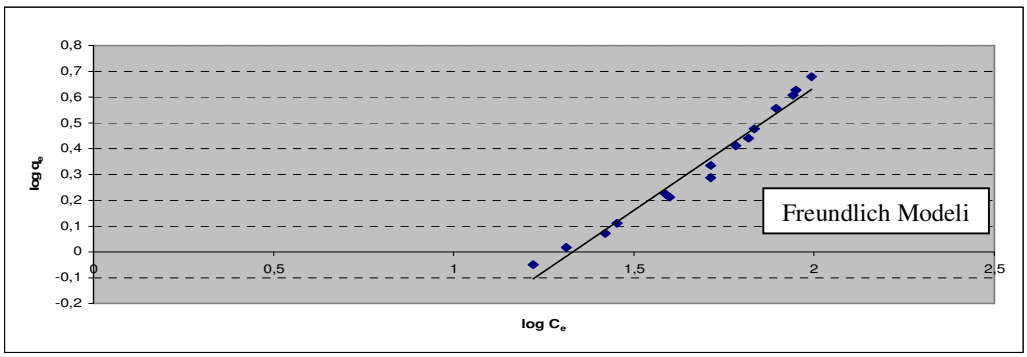


Şekil A. 22: Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

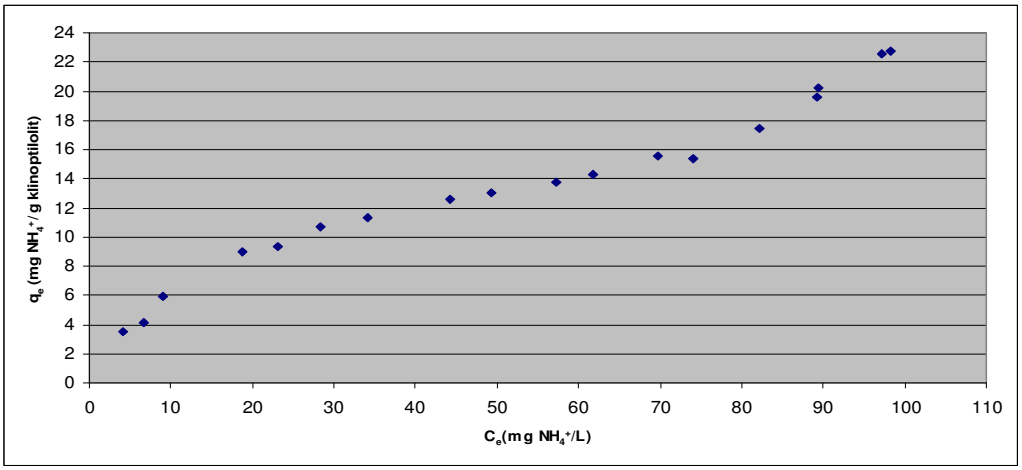


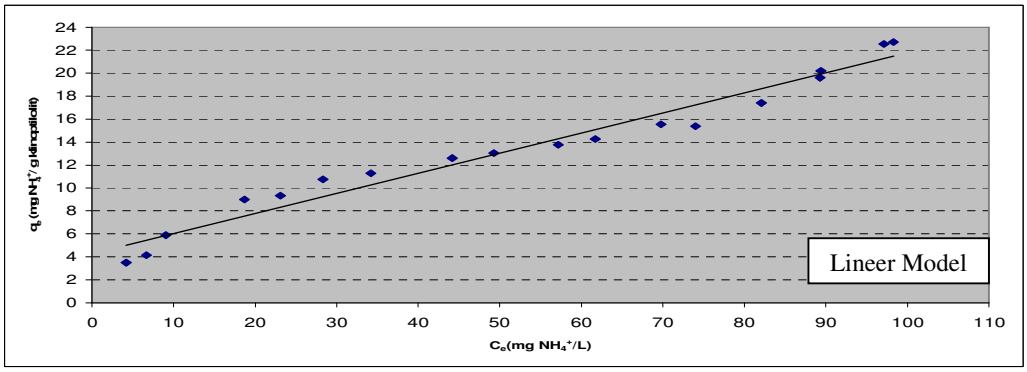


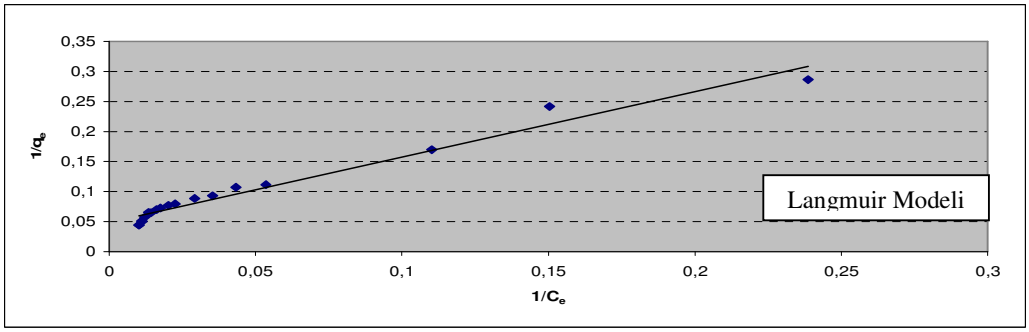


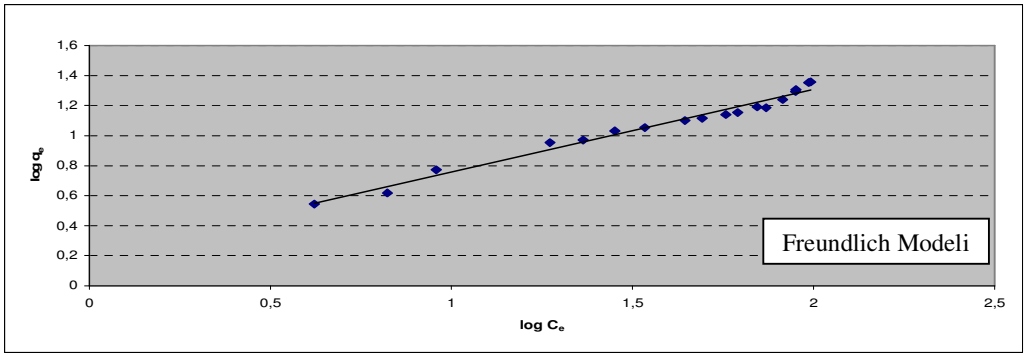


Şekil A. 23: Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki orjinal form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

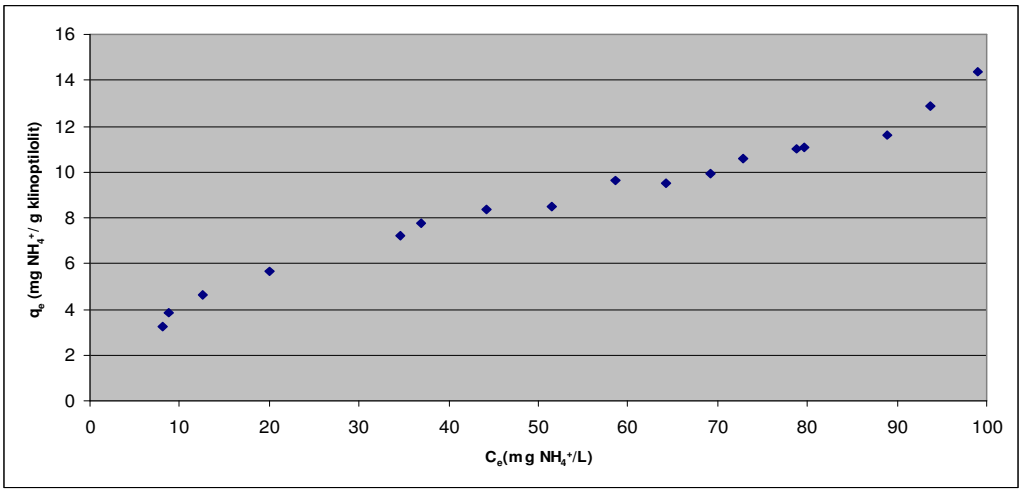


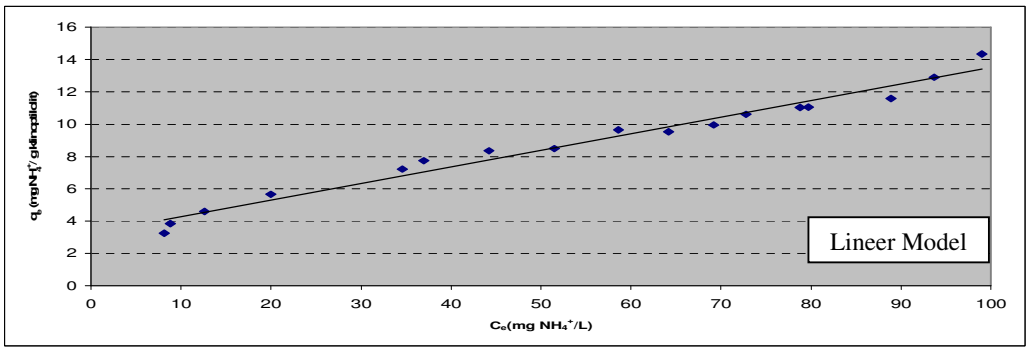


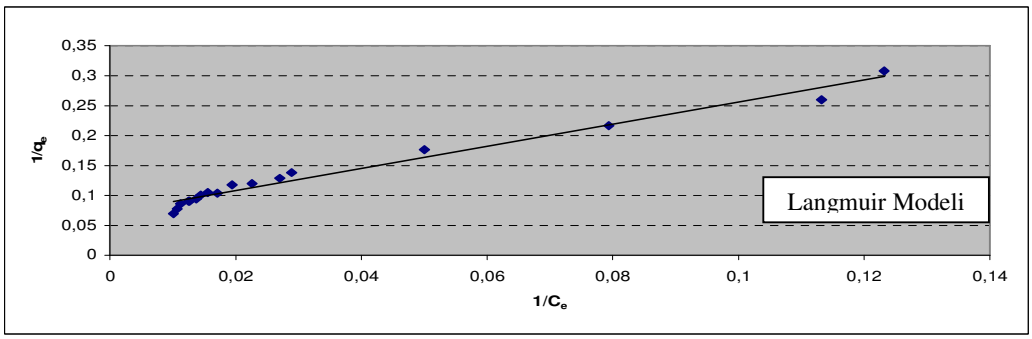


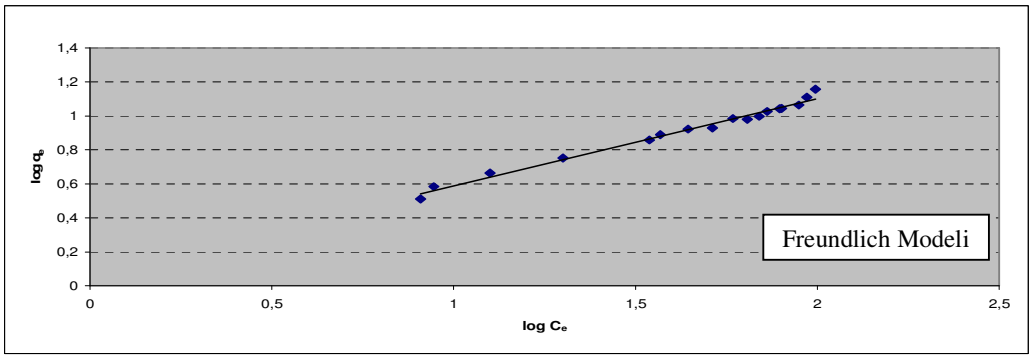


Şekil A. 24: Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

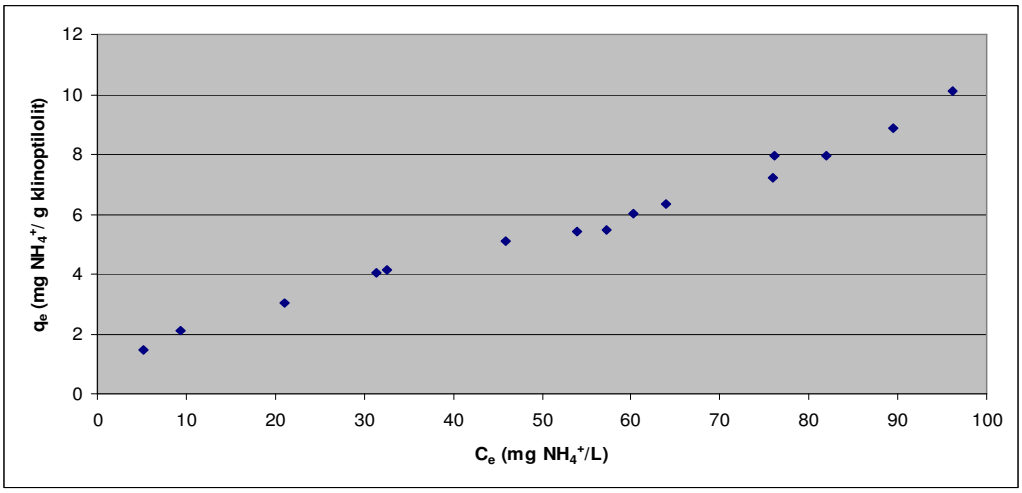


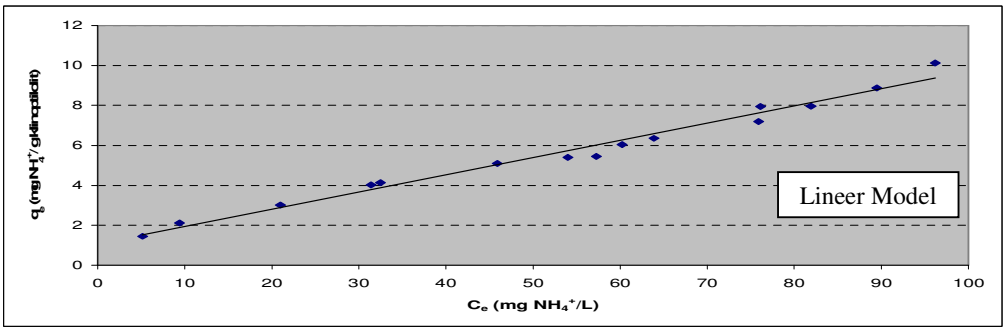


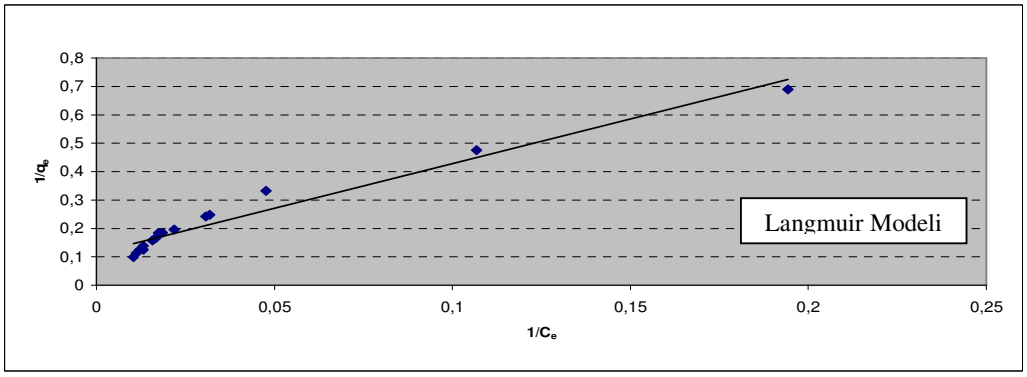


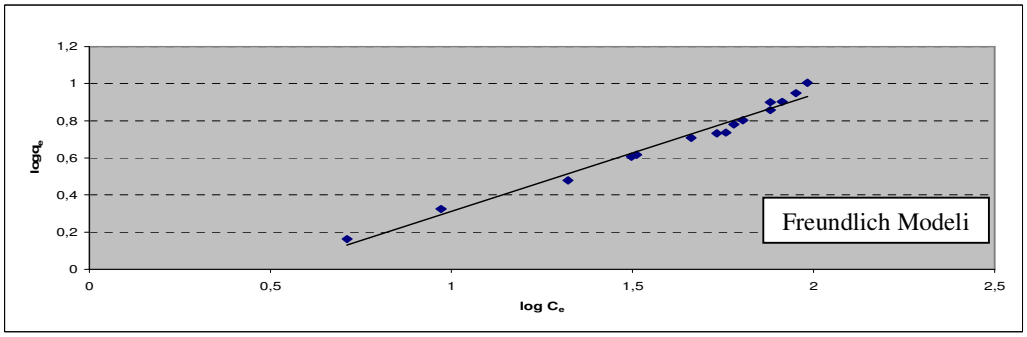


Şekil A. 25: Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

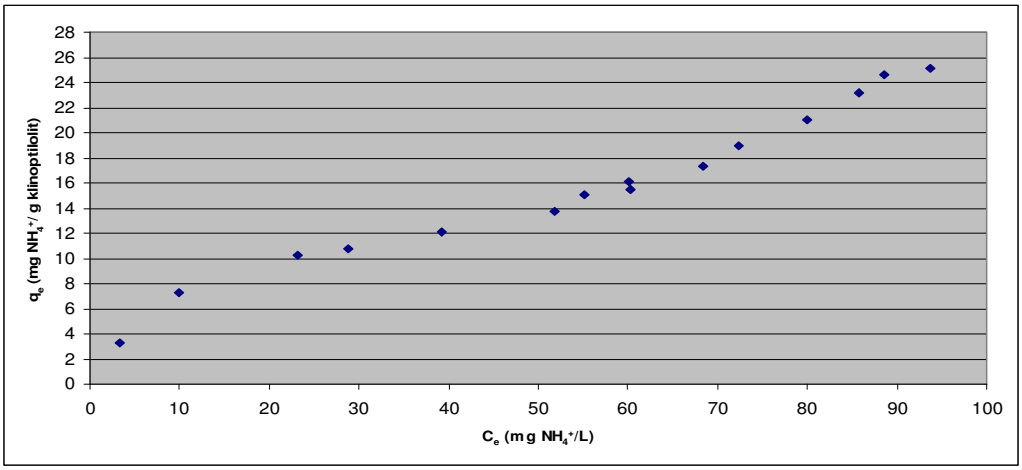


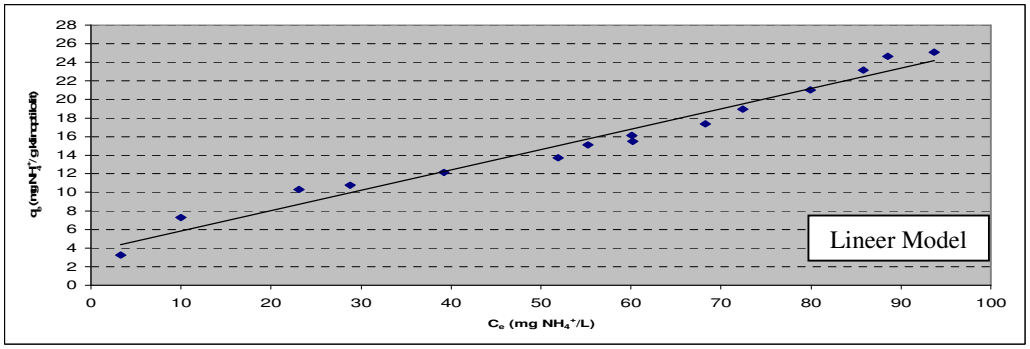


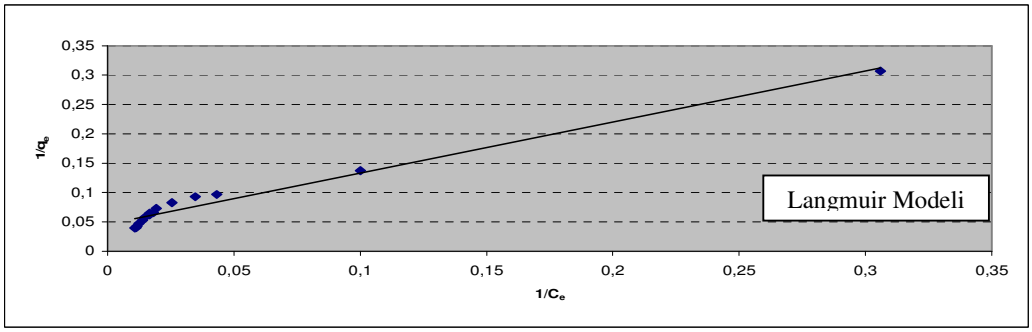


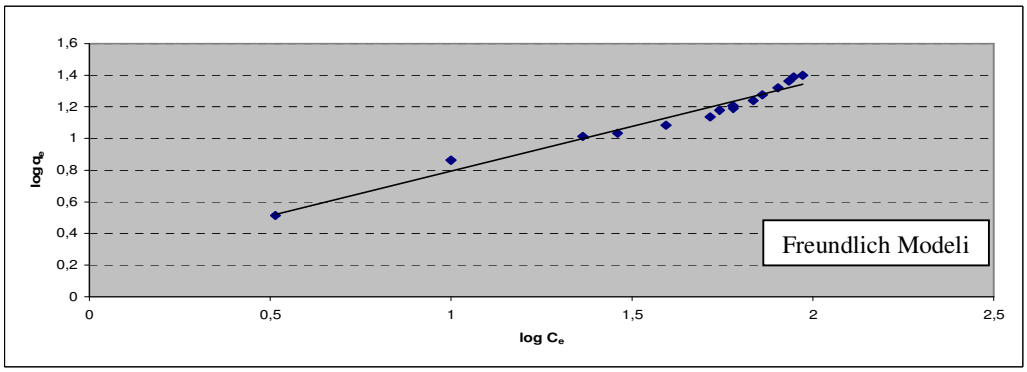


Şekil A. 26: Kanalizasyon suyu numunesinde 1-2 mm tane boyutundaki sodyum form Yalova klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

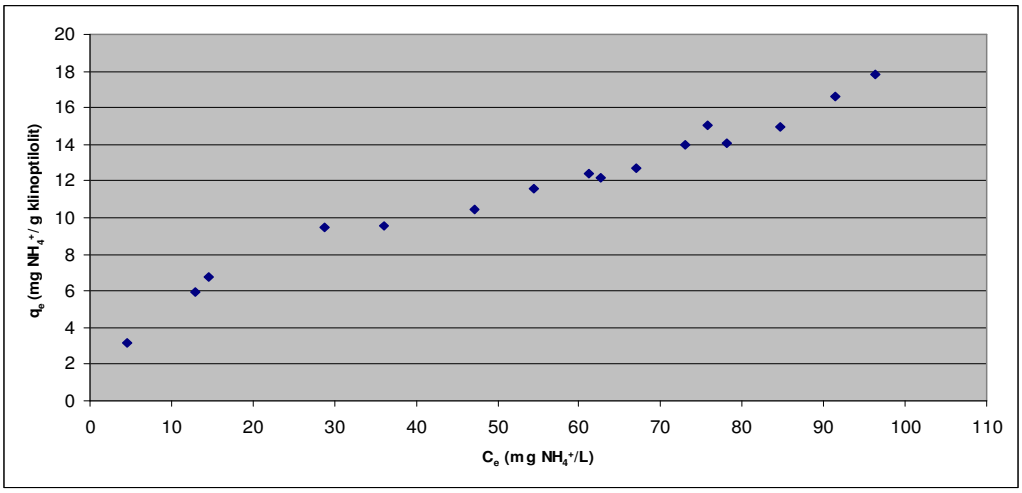


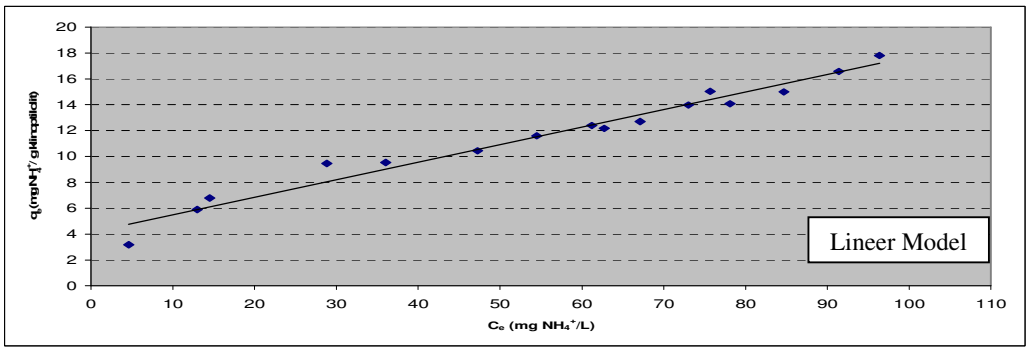


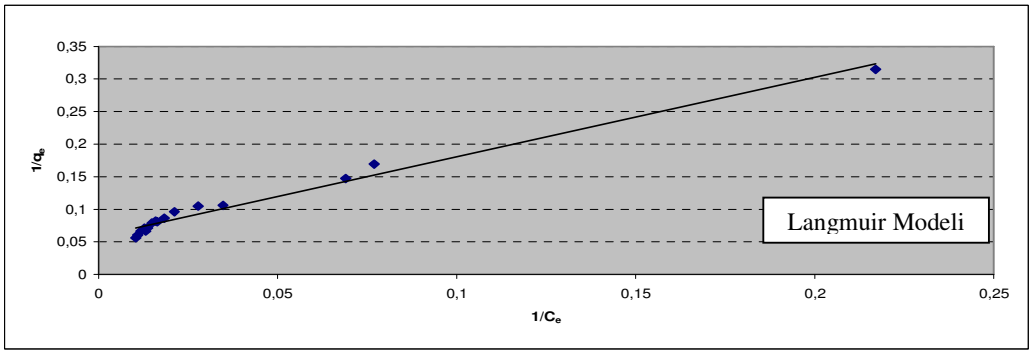


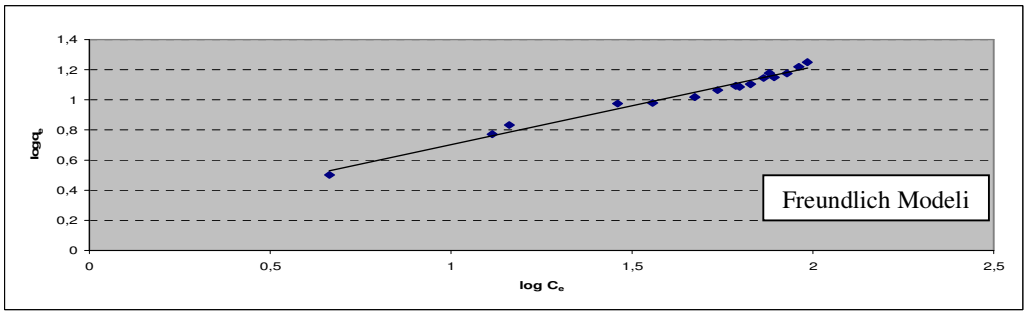


Şekil A. 27: Kanalizasyon suyu numunesinde 0,5-1 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları









Şekil A. 28: Kanalizasyon suyu numunesinde 2-4 mm tane boyutundaki sodyum form Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

ÖZGEÇMİŞ

Ahu YURTOĞLU 1978 yılında İstanbul'da doğdu. 1997 yılında Saint-Benoît Fransız Lisesi'nden mezun oldu. 2003 yılında İ.T.Ü. Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2003 yılından bu yana İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı'nda öğrenimine devam etmektedir. Daha önce Türkiye Madenciler Derneği, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Genç Maden İşletmecileri Derneği'nde çeşitli görevlerde yer almış olup halen Esan Eczacıbaşı End. Ham. San. Tic. A.Ş. firmasında İş Geliştirme Uzman Yardımcısı olarak çalışmaktadır.