



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİT SÜSPANSİYONUNUN FARKLI DEĞERLİKLİ KATYONLARA SAHİP İNORGANİK TUZLAR İLE KOAGÜLASYONU

Ayşe Gül ŞENER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Nisan-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZEOLİT SÜSPANSİYONUNUN FARKLI DEĞERLİKLİ KATYONLARA SAHİP İNORGANİK TUZLAR İLE KOAGÜLASYONU

Ayşe Gül ŞENER

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Alper ÖZKAN

2013, 58 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Alper ÖZKAN
Prof. Dr. Yaşar EREN
Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

Bu çalışmada, inorganik tuzlar olarak magnezyum, bakır, alüminyum ve demir iyonlarının zeolit mineralinin elektrokinetik ve koagülasyon davranışları üzerine olan etkileri pH ve katyon konsantrasyonuna bağlı olarak araştırılmıştır. Zeolit minerali pH 4-11 aralığında negatif bir yüzey şarjına sahiptir. Ancak, magnezyum, bakır, alüminyum ve demir iyonları pH ve katyon konsantrasyonuna bağlı olarak zeolit mineralinin zeta potansiyelini değiştirmiştir.

Zeolit mineralinin koagülasyon deneyleri içerisinde dört adet bariyer bulunan 300 cm^3'lük silindirik bir beherde gerçekleştirilmiştir. Genelde, bu katyonların 10^{-3} M konsantrasyonu ile elde edilen koagülasyon verim değerlerinin 10^{-4} M katyon konsantrasyonu ile elde edilenlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Zeolit süspansiyonunun koagülasyonu magnezyum ve bakır iyonlarının 10^{-3} M konsantrasyonuyla pH 11-11.5 aralığında en yüksek seviyelere ulaşmıştır. Bununla birlikte, alüminyum iyonları pH 7'de ve demir iyonları ise pH 7-11 aralığında zeolitin süspansiyonunun koagülasyonunda etkili olmuşlardır. Zeolit süspansiyonu için en yüksek koagülasyon değerleri, yani % 93'lük bir koagülasyon verimi 5×10^{-3} M bakır iyonu konsantrasyonu ile pH 9'da elde edilmiş ve % 80-87'lik koagülasyon verimi ise 10^{-3} M demir iyonu konsantrasyonu ile pH 7-11'de başarılmıştır. Ayrıca, inorganik tuzlar varlığında zeolit süspansiyonunun koagülasyon davranışının elektrokinetik karakteristikleri ile iyi bir uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Koagülasyon, zeolit, zeta potansiyeli, inorganik tuz.

ABSTRACT

MSc THESIS

COAGULATION OF ZEOLITE SUSPENSION WITH INORGANIC SALTS HAVING CATIONS OF DIFFERENT VALANCE

Ayşe Gül ŞENER

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE
OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN MINING ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Alper ÖZKAN

2013, 58 Pages

Jury
Prof. Dr. Alper ÖZKAN
Prof. Dr. Yaşar EREN
Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

In this study, the effects of magnesium, copper, aluminium and ferric ions as inorganic salts on the coagulation and electrokinetic behaviours of zeolite mineral have been investigated in relation to pH and cation concentration. Zeolite mineral had a negative surface charge in the pH range of 4-11. However, magnesium, copper, aluminum and ferric ions changed the zeta potential of zeolite mineral depending on pH and cation concentration.

The coagulation experiments of zeolite mineral were carried out in a 300cm³ cylindrical cell with four buffles. Generally, it was determined that the coagulation recovery values obtained with 10^{-3} M concentration of these cations were higher than those obtained with 10^{-4} M cation concentration. The coagulation of zeolite suspension reached maximum levels with 10^{-3} M concentration of magnesium and copper ions in the pH range 11-11.5. However, aluminum and ferric ions were effective on the coagulation of zeolite at pH 7 and in pH range of 7-11, respectively. The maximum values of coagulation for the zeolite suspension, i.e. a coagulation recovery 93% was obtained with 5×10^{-3} M concentration of copper ion at pH 9 coagulation recoveries of 80-87 % were also achieved with 10^{-3} M concentration of ferric ion at pH 7-11. It was also found that the coagulation behaviour of the zeolite suspension in the presence of inorganic salts was in good agreement with its electrokinetic characteristics.

Keywords: Coagulation, zeolite, zeta potential, inorganic salt.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitiminde danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım da her türlü yardım ve ilgisini gördüğüm, büyük bir sabır göstererek beni destekleyen ve yönlendiren, değerli hocam Prof. Dr. Alper ÖZKAN'a,

Tez çalışmam sürecinde bilgilerini, desteğini, ilgisini ve yardımlarını hiçbir zaman benden esirgemeyen ve çalışmalarımın her aşamasında tecrübelerinden yaralandığım çok değerli arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY'a

Bugüne kadar her konuda maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen ve her zaman yanımda olup çalışmalarım boyunca benim için her türlü fedakarlığı yapan kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI……...….i

TEZ BİLDİRİMİ……..……...ii

ÖZET.....iii

ABSTRACT.....iv

ÖNSÖZ.....v

İÇİNDEKİLER.....vi

SİMGELER VE KISALTMALAR…….viii

ÇİZELGELER DİZİNİ……..……....ix

ŞEKİLLER DİZİNİ…….……x

DENKLEMLER…….……...xi

1. GİRİŞ.....1

2. GENEL BİLGİLER.....3

2.1. Zeolitler.....3
2.1.1. Zeolitlerin tanımı ……..…….…3
2.1.2. Zeolit mineralinin oluşumu……..……...…….....4
2.1.3. Zeolitin yapısı……...……..…5
2.1.4. Zeolitlerin sınıflandırılması..……....7
2.1.4.1. Doğal zeolitler……..…….……7
2.1.4.2. Yapay zeolitler…….……...……8
2.1.5. Zeolitlerin özellikleri……..……..……8
2.1.5.1. Zeolitlerin fiziksel özellikleri...……..……8
2.1.5.2. Zeolitlerin kimyasal özellikleri.…..……...……..…9
2.1.5.2.1. Zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri.…..…….....9
2.1.5.2.2. Zeolitlerin iyon değiştirme özellikleri.…..…….....11
2.1.5.2.3. Zeolitlerin katalizör özellikleri.……..……..12
2.1.5.2.4. Zeolitlerin dehidrasyon ve dehidroksilayon özellikleri.....13
2.1.6. Zeolitin kullanım alanları……..…..…….……13
2.1.7. Dünya'da ve Türkiye'de zeolit rezervleri.....16
2.1.7.1. Dünya' da mevcut durum.……..……..16
2.1.7.2. Türkiye'de mevcut durum..... ..……17
2.2. Koagülasyon...……19
2.2.1. Koagülasyonun tanımı...……..19
2.2.2. Koagülasyon işleminde kullanılan kimyasallar 20
2.2.3. Koagülasyonun mekanizması.…..……...……....21
2.2.3.1. Kolloid sistemlerde kararlılık.…..……....21
2.2.3.2.Yüzey şarjının etkisi…….....22
2.2.3.3. Flok oluşum mekanizması.....24
2.2.3.3.1 Partiküller arası çarpışmalar…...…....……..….....24

2.2.3.3.2. Elektrik şarjların azaltılması.....24
2.2.3.4. Koagülantların hidrolizi..... 26
2.2.3.5. Yük nötralizasyonu.....27
2.2.4. Koagülasyonu etkileyen faktörler.....27
2.2.5. Salkımlaştırma işleminin amacı.....31
2.2.6. Bazı iyonların zeolit minerali üzerine etkileri.....31

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....33

3.1. Materyal 33
3.2. Yöntem.....33

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....35

4.1. Farklı değerlikli katyonlara sahip inorganik tuzlar ile zeolit mineralinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi.....35
4.2. Zeolit süspansiyonunun koagülasyon özelliklerinin belirlenmesi.....37
4.2.1. Magnezyum iyonunun etkisi.....37
4.2.2. Bakır iyonunun etkisi.....40
4.2.3. Alüminyum iyonunun etkisi.. 43
4.2.4. Demir iyonunun etkisi.....46
4.2.5. Zeolit minerali için zeta potansiyeli ve koagülasyon sonuçlarının genel değerlendirilmesi..... 49

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 51

5.1. Sonuçlar.....51
5.2. Öneriler.....52

KAYNAKLAR 53

ÖZGEÇMİŞ 58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Å : Angstrom

VdW : Van Der Walls çekim kuvveti

e.d.l. : Elektriksel çift tabaka

PAK : Polialüminyum klorit

SMZ : Sürfaktan modifiye zeolitler

HDTMA : Hegzadesiltrimetilamonyum-bromür

i.e.p. : İzo elektrik noktası

p.d.i. : Potansiyeli tayin eden iyon

NTU : Nephelometric turbidity unit

ξ : Zeta potansiyeli

ψ_0 : Katı parçacığın yüzeyindeki maksimum elektriksel yük

M : Molarite

°C : Santigrat derece

cm^3 : Santimetre küp

μm : Mikrometre

dak : Dakika

dev : Devir

HCl : Hidroklorik asit

NaOH : Sodyum hidroksit

cm : Santimetre

gr : Gram

sn : Saniye

gr/cm^3 : Yoğunluk

ppt : Part per trillion (1 trilyon gr çözeltideki gr çözünmüş madde)

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Doğal zeolitin oluşumları …….....	5
Çizelge 2.2.	Zeolitlerin fiziksel özellikleri …….....	8
Çizelge 2.3.	Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri.....	18
Çizelge 4.1.	Zeolit süspansiyonu için optimum koagülasyon şartları…….....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Doğal zeolit ve değişik tane boyutlu ürünler.....	3
Şekil 2.2	SiO_2 tetrahedralarından oluşan zeolit kafesi.....	6
Şekil 2.3	Zeolitlerin basitleştirilmiş kimyasal şekilleri.....	7
Şekil 2.4	Klinoptilolitin temsili kanal yapısı.....	11
Şekil 2.5	Bir süspansiyondaki disperse partiküllerin koagülasyonu.....	19
Şekil 2.6	Kolloaidal patikülün Brown hareketi ile yer değiştirmesi.....	22
Şekil 2.7	Bir sıvı içindeki mineral partikülü etrafında meydana gelen..... elektriksel şarj.....	22
Şekil 2.8	Kolloidal bir parçacığın elektro kimyasal özellikleri.....	23
Şekil 3.1	Koagülasyon deneylerinde izlenen akım şeması.....	34
Şekil 4.1	Zeolitin pH'a göre zeta potansiyel değişimi.....	36
Şekil 4.2	10^{-3} M Mg^{+2}, Cu^{+2}, Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunda zeolitin pH'a bağlı olarak zeta potansiyelinin değişimi.....	37
Şekil 4.3	Mg^{+2} iyonu ile zeolitin koagülasyonu üzerine pH'ın etkisi.....	38
Şekil 4.4	10^{-4} M Mg^{+2} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramı.....	39
Şekil 4.5	pH 11'de Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunun zeolitin koagülasyonuna etkisi.....	40
Şekil 4.6	Cu^{+2} iyonu ile zeolitin koagülasyonu üzerine pH'ın etkisi.....	41
Şekil 4.7	2×10^{-5} M Cu^{+2} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramı.....	41
Şekil 4.8	Farklı pH'larda Cu^{+2} iyonu konsantrasyonunun zeolit koagülasyona etkisi.....	42
Şekil 4.9	Al^{+3} iyonu ile zeolitin koagülasyonunu üzerine pH'ın etkisi.....	44
Şekil 4.10	10^{-4} M Al^{+3} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramı.....	45
Şekil 4.11	Farklı pH'larda Al^{+3} iyonu konsantrasyonunun zeolit koagülasyona etkisi.....	46
Şekil 4.12	Fe^{+3} iyonu ile zeolitin koagülasyonu üzerine pH'ın etkisi.....	47
Şekil 4.13	10^{-4} M Fe^{+3} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramı.....	48
Şekil 4.14	Farklı pH'larda Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunun zeolit koagülasyona etkisi.....	49

DENKLEMLER

$$\% \text{ Koagülasyon verimi} = [(T_0 - T_f) / T_0] \times 100 \quad (3.1)$$

1. GİRİŞ

İlkçağlardan beri yapılan madencilik çalışmaları endüstrileşme ile oluşan enerji ve hammadde talebiyle hızla gelişmiştir. Gerek geçmişte gerekse gelecekte sanayinin vazgeçilmezi olan madencilik, günümüz yaşam standartlarına ulaşılmasında tartışılmaz bir öneme sahiptir.

21. Yüzyıl teknolojisinin giderek artan hammadde gereksiniminin en çok yansıdığı alanlardan biride endüstriyel hammadde olan zeolitlerdir. Zeolitler mikro gözenekli kristal yapısı, yüksek iyon değiştirme ve absorplama kapasitesi, moleküler elek, ince kristalli ve silikat bileşiminde oluşları nedeniyle yapı taşı, yapı malzemesi, su/ gaz arıtımı ve tarım alanları gibi pek çok alanda başarıyla kullanılmaktadır (Flanigan ve Mumpton, 1981; Tsitsishvili ve ark., 1992).

Doğada yüksek tenörlü rezervlerin azalması ile ince boyutlarda serbestleşen ve daha düşük tenörlü cevherlerin gün geçtikçe önemi artmaktadır. Dolayısıyla yapılan çalışmalarla bu potansiyellerin ekonomiye kazandırılması hedeflenmektedir. Cevher hazırlama ve diğer endüstriyel tesislerin en büyük sorunlarından biri de proses sonrası ortaya çıkan ve süspansiyon halinde ince tanecikler içeren artıklardır. İnce taneli özellikle 50 μm altı katı taneciklerden katı-sıvı ayrımında yüksek çökelme hızı ve dolayısıyla yüksek katı oranı elde etme açısından normal sedimantasyon yöntemleri ile istenilen başarı elde edilememektedir. Bunun nedenleri olarak; % katı oranı, tane şekli, yüzey özellikleri ve yoğunluk gibi katının özellikleri ile sıvının viskozite ve yoğunluğudur (Mpofu ve ark., 2005). Böyle sorunların çözümünde koagülasyon ve flokülasyon başarı ile kullanılabilmektedir.

Cevher hazırlamada tane boyutları çeşitli isimler alırlar. Buna göre ; –10 +1 μm tanelere ultra ince taneler, –1 μm'den küçük tanelere ise kollaidal taneler adı verilmektedir. Öğütme işlemleri sırasında oluşan ve yavaş çökelme özelliğine sahip ultra ince tanelerin karışımına ise şlam denir (Somasundaran, 1980). Dünya mineral kaynaklarının önemli bir kısmının cevher hazırlama işlemleri sırasında oluşan şlam olarak atılması ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Mineral tanelerin köpük flotasyonu ile kazanımı, şlam boyutu taneler için zorlaşmaktadır (Trahar ve Warren, 1976). Şlam içerisinde önemli miktarlarda değerli mineral bulunabilir ve ekonomik bir işlem geliştirilebilirse, şlamlar potansiyel bir kaynak olabilir (Patil ve ark., 2001).

Zeolit gibi doğal killer genellikle negatif yüzey yüküne sahiptir. Bu yüzey yükünden dolayı, su içinde kil tanecikleri genellikle kararlı haldedirler ve birleşmeye

dirençlidirler. Bu nedenle koagülantlar, taneciklerin kararlılığını bozmak için gereklidirler. Stabilizasyon bozulması; itme kuvvetlerinin, zeta potansiyelinin azaltılması veya zayıflatılması ve dolayısıyla elektriksel çift tabakadaki difüzyon tabakasının kalınlığının azalması ile parça yükünün nötralleşmesi için karşı yüklü veya ters yüklü iyonların spesifik adsorpsiyonuyla sağlanabilir (Balja, 2005).

Amaç:

İnce boyutlu mineral tanelerini içeren süspansiyonların katılarından ayrılması amacıyla çökeltme tanklarında (tikiner) çökeltilmesi çok yavaş olmaktadır. Bu da gerekli tikiner boyutlarını arttırmakta veya mevcut tikiner için kapasitenin azalmasıyla sonuçlanmaktadır. Çökelme işlemine yardımcı olarak, işlem sırasında koagülantların kullanılması çökelme işleminin etkinliğini arttırmakta ve böylelikle daha etkin bir katı-sıvı ayrımı ince boyutlu taneler için sağlanabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, bir kil minerali olan zeolitin koagülasyon özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu özellikleri literatürde sınırlı bilininen zeolitin, farklı değerlikli katyonlara sahip inorganik tuzların koagülant olarak kullanımı ile zeolit süspansiyonunun koagülasyon davranışının belirlenmesi ve bu davranış değişimlerinin zeta potansiyeli ölçümleri ile açıklanması ile literatüre katkı sağlanması hedeflenmiştir. Ayrıca, böylelikle elde edilecek bilgilerin endüstriyel alanda bu mineral süspansiyonunun susuzlandırılması için de fayda sağlaması umut edilmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Zeolitler

2.1.1. Zeolitin tanımı

Zeolitler alkali ve toprak alkal elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatları olup, son 30 yıldır katalizör, absorban ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Uygulama alanının genişliği, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapısı, moleküler elek işlevi yapabilmesi, düzenli kristal yapısı, bünyesine su alabilmesi ve kurutulduğunda bu suyun örgü yüzey yapısındaki katyonları bırakarak uzaklaştırabilmesi gibi özelliklerine bağlıdır. Bunlara ilaveten zeolitlerin düşük yoğunluklu olmaları, absorplayıcı olarak kullanılabilmeleri, silis bileşimine sahip olmaları nedeniyle özellikle çevre analitik kimyasında kullanım alanı bulmalarına olanak sağlamıştır (Öter, 2002). Şekil 2.1'de farklı tane boyutlarında doğal zeolit ürünleri gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Doğal zeolit ve değişik tane boyutlu ürünler

Bugüne kadar doğada 35 tür zeolit minerali tespit edilmesine karşın sadece 7 türü (mordenit, klinoptilolit, şabazit, erionit, ferrierit, filipsit ve analsit) yeterli miktarda ve saflıkta bulunabilmektedir. Ancak bazalt kayaçların oyuklarında bulunan bu mineraller, geçmişte nadir mineraller arasında yer almışlar ve endüstriyel uygulamalar için gerekli miktarlarda üretimleri yapılamamıştır. Bu nedenle zeolitlerin yapay olarak üretilmesi düşünülmüştür (Mumpton, 1978).

Böylece en önemlileri zeolit A, X ve Y olmak üzere yaklaşık 150 zeolit türü sentez edilmiştir. Fakat zamanla doğal zeolitlerin Kuzey ve Orta Amerika, Orta ve Güney Afrika, Rusya, Japonya, Kore ve Yeni Zelanda'da önemli rezervleri bulunmuş olup, maliyeti oldukça yüksek olan yapay zeolitlerin yerine daha ucuz olan doğal zeolitlerin kullanımı yeniden önem kazanmıştır (Mumpton, 1978).

2.1.2. Zeolit mineralinin oluşumu

1950'li yıllarda yerbilimciler tortul kayaçları oluşturan ince kristalli zeolitlerin gerçekten ender bulunan mineraller olup olmadığını X-ışını tekniğini kullanarak araştırmışlardır. Bu sayede bir çok zeolit yatağı bulunabilmiştir (Hay, 1978). Düşük dereceli metamorfik ve tortul kayaçların önemli mineralleri olan zeolitleri çok ince kristalli olduklarından, tortul kayaçları oluşturan diğer minerallerden ayırt etmek güçtür. Bu nedenle tortul kayaçlardaki zeolitler görünümleri ile tanınamazlar. Union Carbide firmasında çalışan yerbilimciler, 1958'de ticari amaçla kullanılabilecek sedimanter (tortul) kayaçlarda ilk doğal zeolit yataklarını bulmuşlardır. Yerbilimciler petrografik mikroskopla baktıklarında gözlenebilir boyutta kristaller içermediğini gördükleri "tüf", "volkanik kül" veya "cam" olarak adlandırılan örneklerin bir bölümünün klinoptilolit, eronit, mordenit, hölandit, filipsit, analsim, şabazit ve diğer zeolitler bakımından zengin olduğunu bulmuşlardır. 10-20 yıl öncesinde nadir bulunan minerallerden sayılan klinoptilolit, tortul kayaçlarda bulunan en yaygın silikat bileşiğidir. Tortul kayaçlardaki zeolitlerin çoğu, tortulların gömülmesinden sonra alüminosilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Oluşum ortamlarına göre altı çeşit zeolit yatağı bulunmaktadır. Bunlar (Aydın, 2007) :

1) Tuzlu göllerde ve kapalı ortamda göl suyu ile volkanik malzemelerin kimyasal tepkimesi sonucu oluşan zeolit yataklar,

2) Kıyı veya derin deniz ortamlarında,

3) Tatlı veya az tuzlu göl sularında,

4) Hidrotermal sularda Al-Si'lu malzemelerin bozunmasından,

5) Düşük ısı gömülme metamorfizması ile

6) Göl ve deniz ortamlarında oluşmuş fakat kökeni kayacın volkanik malzemeden olduğunu belirleyici kanıtları olmayan zeolit yatakları, şeklinde sınıflandırılır.

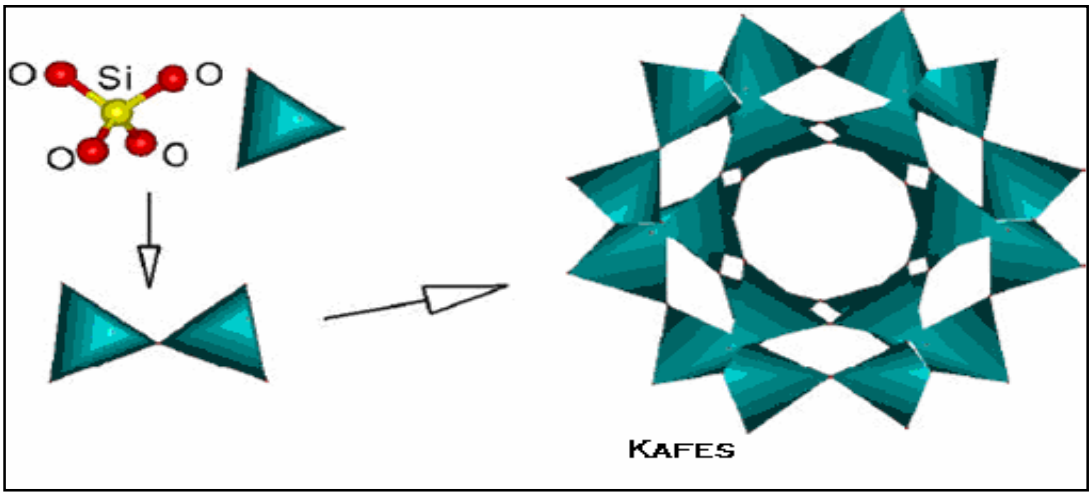
Tabiatta en çok rastlanan zeolit mineralleri; analsim, filipsit, şabazit, hölandit, lömantit, nötralit, stilbit, erionit, klinoptilolit, epistilbit, faujasit, ferrierit, gismondin, gonardit, harmatom, mordenit, skolesit, stilbit, tomsonit, warakit ve yogovralittir (Hay, 1978). Zeolit mineralinin oluşum tipleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Doğal zeolitin oluşumları (İnan, 2002)

Oluşum tipi	**Sıcaklık (°C)**	**Mineral tipi**
Derin deniz çökelekleri	4-50	Filipsit, Klinoptilolit, Analsim
Bozunma Filipsit		Klinoptilolit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve tuzlu göller	20-50	Gismondin, Fojasit, Gonardit, Nötralit, Analsim
Süzülen yer altı suları (bazik tefra)		Hölandit
Süzülen yer altı suları (asidik tefra)		Filipsit, Şabazit, , Erionit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Sığ gömülme diyajenezi	25-100	Skolesit, Hölandit, Stilbit
Derin gömülme diyajenezi	100	Lömantit, Analsim
Düşük metamorfizma	>200	Warakit, Yugovaralit, Analsim
Primer magmatik		Analsim

2.1.3. Zeolitin yapısı

Zeolitlerin yapısı ve formülü karmaşık görünmekle birlikte özünde basit bir örgü yapısı bulunmaktadır. Bu basit örgü SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral birimlerden oluşmaktadır. Şekil 2.2'de zeolitin kafes yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.2. SiO_2 tetrahedralarından oluşan zeolit kafesi

Zeolitlerin genel yapısal formülleri asağıdaki şekildedir:

$x[(M^+,M^{++}).(AlO_2)].ySiO_2.zH_2O$

Burada;

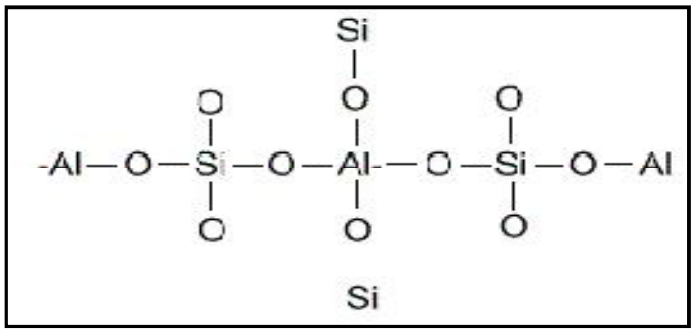
M^+= Na^+ ya da K^+ gibi tek değerlikli bir katyondur (Alkali metal).

M^{++}= Ca^{++}, Mg^{++}, Ba^{++} gibi iki değerlikli bir katyondur (Toprak alkali metal)

Mineral türü olarak 1750'lerden beri bilinesine rağmen kristal yapıları, X ışınları kırınımı, infared adsorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde son elli yılda çözümlenmiştir.

Zeolitlerin temel yapı birimleri; küçük silisyum ve alüminyum atomlarını çevreleyen dört oksijen atomu dörtyüzlüsüdür; $[SiO_4]^{-4}$ ve $[AlO_4]^{-5}$ dört yüzlülerini içermektedir (Şekil 2.3). Her bir oksijen atomu iki dörtyüzlü arasında paylaşılmaktadır (Gottardi, 1978). Bu çok yüzlü ve ikincil yapı ünitelerinin uzayda değişik şekillerde bir araya gelmesi ile mikrogözenekli zeolit iskeleti ortaya çıkmaktadır. Çok yüzlüler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturmaktadır (DPT, 1996). Yapısal olarak metal katyonları ve su molekülleriyle işgal edilen 3-5 Angstrom (Å) kadar pencere boyutlarına sahiptirler (Cotton ve Wilkinson, 1980).

Zeolitler bu boşluk sistemleri ve toprak alkali iyonlar sayesinde, içinde kolayca giren ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz moleküller için bir çeşit "moleküler süzgeç" görevi yapmaktadır.



Şekil 2.3. Zeolitlerin basitleştirilmiş kimyasal şekilleri

Çok yüzlü ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekiller oluşturması değişik kristal yapıda zeolit türlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu sebeple aynı içeriğe sahip farklı zeolit kristallerinin farklı fizikokimyasal özellikleri ortaya çıkmaktadır ve 60 civarında doğal zeolit minerali olduğu bilinmektedir (DPT, 1996; Sherman, 1999). Bu mineraller kristal yapıları içerisinde pozitif iyonlar içerirler ve boşluk kılcal damarlar içerisinde tutulan değişebilir iyonlar tarafından dengelenen negatif yüke sahiptirler (Reynolds, 1982). Yapıdaki bu negatif yükler, zeolitin temas edeceği bir sıvı fazdaki pozitif metal iyonları ile dengelenebilirler. Bu yapısal özellikleri nedeniyle zeolitler iyon değiştirici olarak da kullanılabilmektedirler (Ergun ve Kuleyin, 1996).

2.1.4. Zeolitlerin sınıflandırılması

2.1.4.1. Doğal zeolitler

Doğal zeolitler milyonlarca yıl evvel, volkanların patlaması ile ortaya çıkan kül ve lavların, göl veya deniz suları ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu olarak meydana gelir. Damarlarda ve boşluklarda sıcak veya soğuk çözeltilerden itibaren çökelirler. Bilinen bütün zeolit cevheri çökelleri camsı tüflerden gelmektedir. Doğada yaygın olarak bulunan zeolit mineralleri; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, mordenit ve filipsittir (Sherman, 1999).

Doğal zeolitler yaygın kullanım alanlarının varlığı ve büyük pazar potansiyeline rağmen birçok pazar alanında daha yeni yeni kabul görmeye başlamıştır. Doğal zeolitlerin, tabiatta büyük rezervler halinde bulunup, işletilmesi diğer madenlere göre

daha kolay ve ucuzdur. Buna rağmen doğal zeolitlerin istenilen saflık ve gözenek çaplarında olmamaları nedeniyle dünya pazarında tam yerini alamamıştır. Bu nedenle, yapay zeolitin kullanım alanı daha geniştir.

2.1.4.2. Yapay zeolitler

Yapay (sentetik) zeolitler yüksek derecede reaktif alüminosilikat jeli veya hidrojellerinin oda sıcaklığından 200 °C'a kadar olan sıcaklıklarda atmosfer basıncı veya kapalı sistemin otojen basıncında kristallenmesi ile oluşurlar. Çeşitli parametrelerin denetimi ile farklı zeolitler üretilmektedir (İleri, 1978).

Ticari olarak değerli olan yapay zeolitler Linde tipi A, Linde tipi X veY (Al ve Si'den zengin foyasit benzeri), silikalit-1, ZSM-5'dir. Diğerleri Linde tipi F, tip L ve tip W gibi zeolitlerdir. Son zamanlarda alüminosilikat olmayan moleküler elekler olan alüminofosfatlar kullanıma girmiştir (Sherman, 1999).

2.1.5. Zeolitlerin özellikleri

2.1.5.1. Zeolitlerin fiziksel özellikleri

Zeolitlerin büyüklükleri birkaç santimetreden 15-20 cm'ye kadar olabilmektedir. Zeolitlerin boşluk boyutları ve kanal bağlantıları gibi kristal yapı geometrileri, önemli fiziksel özelliklerini oluşturmaktadır. Çizelge 2.2'de zeolitlerin fiziksel özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.2. Zeolitlerin fiziksel özellikleri

Özellik	**Aralık**
Kanallar	2.2-8 Å
Boşluklar	6.6-11.8 Å
Isıl Kararlılık	500-1.000 °C
İyon Değişimi Kapasitesi	700 miliekivalan/100 gr'a kadar
Yüzey Alanı	900 m²/gr'a kadar
Su Kapasitesi	< % 1- ağırlığın ~ % 25
Su Afinitesi	Hidrofilik- Hidrofobik
Yoğunlukları	1.9-2.3 gr/cm³
Sertlikleri	3.5-5.5

Zeolitler düşük kırılma indislidir. Bu nedenle renksiz, beyaz, bazen sarı kahverengi ya da demir hidroksit kirliliğine bağlı olarak kırmızı renkte olabilirler. Her zeolit için değişebilir iyonlarına bağlı olarak farklı renkler söz konusu olabilmektedir. Örneğin birçok kobalt zeoliti kuru iken mavi, ısıtılınca ise leylak-kırmızı renktedir (Tsitsishvili ve ark., 1992).

Zeolitlerin yoğunlukları, yapılarında bulunan katyona göre farklılık göstermektedir ve genellikle 1.9- 2.3 g/cm^3 arasında değişmektedir. Adsorbent olarak kullanılan zeolitlerin yüzey seçiciliği Si/Al oranına dayanmaktadır. Alüminyum ağırlıklı zeolitler tercih edilen kuvvetli polar molekülleri adsorplanmaktadır. Yapıda silisyum içeriğinin artması ise hidrofobik karakterin öne çkmasına neden olmaktadır. Hidrofilik davranıştan hidrofobik davranışa geçiş de Si/Al oranına dayanmakta olup, bu oran bu geçiş için 20 civarındadır (Dikmen, 2008).

2.1.5.2. Zeolitlerin kimyasal özellikleri

Zeolitler alümino-silikat yapısında olup kuvars ve feldspat gibi tektosilikat ailesinin bir üyesidir. Zeolitlerin bazı dört yüzlerinde (+4) değerlikli Si yerine (+3) değerlikli Al vardır ve bu yüzden bir pozitif yük eksiktir. Bu eksiklik kanallarla giren Na^+, K^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Sr^{+2} ve Ba^{+2} gibi alkali ve toprak alkali katyonlarla dengelenir (Flanigan ve Mumpton, 1981). İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarılarındaki bazı farklılıklara rağmen zeolitlerin ampirik olarak;

$M_{a/n}[(AlO_2)_a.(SiO_2)]_b.wH_2O$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada M bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ nadiren lityum olmaktadır. M (+2) değerlikli ise bir toprak alkali olup genellikle Ca^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+2} nadiren Ba^{+2} veya Si^{+2} ' dir. a ve b ise birimde bulunan $(AlO_4)^{-3}$ ve $(SiO_4)^{-4}$ dörtyüzlülerinin miktarını belirtmektedir (Flanigan ve Mumpton, 1981).

Sedimanter kayaçlardaki zeolitlerle, hidrotermal zeolitlerin kimyasal bileşimleri farklıdır. Mikrokristalin sedimanter klinoptilolitler, boşluklardaki höylanditlerden alkali ve silis bakımından daha zengindir (Gottardi, 1986).

2.1.5.2.1. Zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri

Adsorban iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha fazla olan gözenekli katılar olup, gözenek (por) boyutlarına göre üç ana grupta toplanabilmektedir:

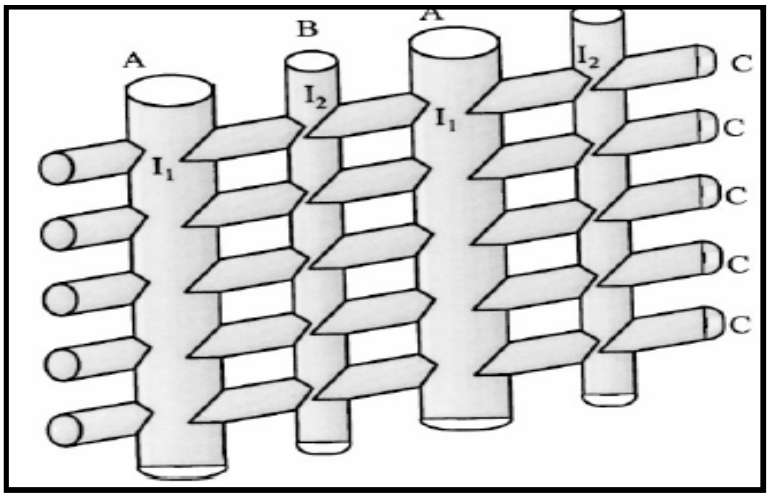
a) Mikropor < 20 Å
b) Mezopor ~ 20-500 Å
c) Makropor > 500 Å

Mikropor adsorbanler endüstride yüksek adsorplama kapasiteleri sebebiyle tercih edilmektedir. Mikrogözenekler mikropencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri oluştururlar. Bazı zeolitler ise boşluk sistemleri kanallar biçimindedir. Zeolitlerin mikro gözeneklerinde kristal suyu bulunmaktadır, ısıtılınca yapılarındaki su uzaklaşır, fakat bu olay kristal yapılarının bozulmasına yol açmaz. Buharlaşan suyunun geride bıraktığı boşluklar uygun büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilirler. Zeolitler tekdüze pencere yapısına sahip oldukları için herhangi bir karışım içinde sadece bu pencerelerden geçebilen moleküller adsorplanır, bu yüzden zeolitlere moleküler elek de denmektedir (Ülkü ve Turgut, 1991).

Zeolit kristalinin dış yüzeyine tutunan molekül miktarı kristal yapıdaki boşlukların içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarına göre çok düşük olduğundan zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurmak şeklinde değerlendirilebilir. Çünkü, zeolitin dış yüzeyine tutunan moleküllerin miktarı, boşlukları dolduran moleküllerin %1'i kadardır. Bir gaz ya da sıvı ile temas ettirilen kuru zeolitin gözenekleri bu moleküller tarafından hızla doldurulmakta ve gözenekler tamamen dolunca adsorplama olayı durmaktadır (Ucun, 1996).

Zeolitin diğer adsorbenlere göre tercih edilmesindeki etmenlerden birisi de düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için sahip oldukları yüksek adsorplama yetenekleridir. Adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbanlara göre yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerinin olmasıdır (Ülkü ve Turgut, 1991).

Klinoptilolit içeren tüfler, mikroporlu zeolitlerin asıl kaynaklarını temsil etmekte, gaz ve sıvı sistemler için adsorben olarak genellikle kullanılmaktadırlar. Adsorban olarak klinoptilolit, sulu çözeltilerden radyoaktif sezyum (Cs^{137}) iyonlarını adsorplama gücü anlaşıldıktan itibaren dikkat çekmişlerdir. Ayrıca, azot gazının adsorpsiyonu içinde kullanılmaktadırlar (Tsitsishvili ve ark., 1992).



Şekil 2.4. Klinoptilolitin temsili kanal yapısı (Hernandez ve Corona, 2000).

2.1.5.2.2. Zeolitlerin iyon değiştirme özellikleri

Doğal zeolitlerdeki iyon değişimi, bir çözelti veya eriyikteki iyonlarla, zeolitin alüminosilikat yapısındaki katyonların yer değiştirmesi işlemidir. Örnek olarak;

$Na^+ + K^+ \Leftrightarrow Na^+ + K^+$

$2Na^+ + Ca^{++} \Leftrightarrow Ca^{++} + 2Na^+$

verilebilir. Burada Na^+ çözeltideki, Na^+ zeolitteki sodyum iyonlarını temsil etmektedir.

Zeolitin dörtyüzlü yapısına zayıf bağlı değişebilir katyonlar, başka bir iyon içeren çözelti ile zeolitin yıkanması sonucu, çözeltideki iyonlarla yer değiştirebilmektedir. Zeolitin yapısındaki silika dörtyüzlülerindeki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli alüminyumun girmesi, elektriksel nötürlüğün bozulmasına ve negatif yük oluşmasına neden olmaktadır. Nötrlüğü tekrar sağlamak için pozitif yüklü katyonlar yapıya girmektedirler. Bu hareketli katyonların Van der Waals kuvveti ile yapıya zayıf bağlı olduklarından çözeltideki katyonlarla kolayca yer değiştirebilirler. Bu yer değişim işlemi hem yüzeyde hem de taneciğin iç kısmında oluşmaktadır. Zeolitin katyon değiştirme kapasitesi, birim hacim veya birim ağırlığındaki yer değiştirebilen katyon sayısıdır. Katyon değiştirme kapasitesi, aynı zamanda katyonun doğasına (büyüklüğüne, yüküne), sıcaklığına, çözeltideki katyon derişimine ve zeolitin yapısal özelliğine bağlıdır (Çulfaz ve Baş, 1991).

2.1.5.2.3. Zeolitlerin katalizör özellikleri

Zeolitler, *Brönsted-Lowry ve Lewis asidi* özelliği gösterirler. Zeolitler alkanların parçalanması ve izomerleşmesi ile aromatik hidrokarbonların alkillenmesi gibi karbonyum iyonunun oluştuğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Çoğunlukla katalitik etkinlik gösteren merkezler, yapıdaki katyonların bulunduğu yerler olarak gösterilebilmektedir. Çoğu tepkimelerde, ancak zeolitin boşluk ve kanalarından geçen moleküller katalitik etkinlik gösteren yere ulaşabilmektedirler.

İki fonksiyonlu zeolit katalizörler, zeolit katyonlarının metal iyonları ile yer değiştirilip, bu metal iyonlarının bu elemental metale indirgenmesi ile hazırlanmaktadır. Bunun bir örneği, hidrokraking katalizörü olarak kullanılan platinli zeolit Y'dir. En önemli endüstriyel uygulaması ise petrol arıtımında akışkan yataklı katalitik parçalanma birimidir (Ucun, 1996).

Brönsted- Lowry ve Lewis asitleri

Brönsted- Lowry tarafından yapılan tanıma göre; proton verebilen maddelere asit, proton alabilen maddelere ise baz denir. Bir Brönsted-Lowry asit-baz tepkimesi,

$$\underset{\text{asit1}}{H\text{-}A} + \underset{\text{baz2}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{asit2}}{[\,H\text{-}B\,]^+} + \underset{\text{baz1}}{A^-}$$

şeklinde gösterilir.

Amonyum klorür, alüminyum tuzları, demir (III) tuzları, krom tuzları, bakır tuzları ve çinko tuzları suya hidrojen iyonu verdiklerinden Brönsted-Lowry tanımına göre birer asittir.

Lewis tarafından yapılan tanıma göre bir çift serbest elektronu bulunan ve bunu başka bir atom, molekül veya iyonla ortaklaşa kullanılabilen maddeye baz, bazın bir çift elektronunu alarak ortaklaşa kullanabilen maddeye de asit denir. Kısaca söylemek gerekirse, Lewis tanımına göre bir kimyasal tepkime sırasında bir çift elektron veren baz bu elektronları alan ise asittir. Örneğin;

$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$

denklemini bu tanıma göre incelersek, amaonyak bir çift serbest elektrona sahiptir. Bu elektronlarını, hiç elektronu olmayan protona vererek NH_4^+ iyonunu oluşturmuştur. Buna göre NH_3 elektron çifti verdiği için baz, H^+ ise bu elektronu aldığı için asittir (Demir, M. ; Öztürk, İ.İ).

2.1.5.2.4. Zeolitlerin dehidrasyon ve dehidroksilasyon özellikleri

Zeolitler ısıtıldıklarında yapılarındaki suyu verebilmekte (dehidrasyon) ve soğutulduklarında bu suyu geri alabilmektedir (rehidrasyon). Zeolitler 100 °C'nin üzerindeki dehidrasyon işlemindeki davranışlarına göre ikiye ayrılmaktadır:

a) Kristal yapı değişikliği göstermeyen sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sürekli ağırlık kaybeden zeolitler

b) Kristal yapı değişikliği ile birlikte sıcaklığa bağlı olarak sürekli ağırlık kaybı gösteren zeolitler

Bunlardan birinci grupta, 700-800 °C'ye kadar kristal yapısında önemli değişiklikler göstermeyen sentetik zeolit-A ve –X ile doğal zeolitlerden şabazit, mordenit, eriyonit ve klinoptilolit bulunmaktadır. Bu mineraller yukarıda belirtilen sıcaklıklara kadar dehidrasyon- rehidrasyon özelliklerini korumaktadırlar (Flanigan ve Mumpton, 1981). Nötralit grubu zeolitlerin oluşturduğu ikinci grup, sadece düşük sıcaklıklarda (örneğin 300 °C'nin altında) dehidrate edildiklerinde kaybettikleri su moleküllerini tekrar adsorbe edebilmektedirler. Daha yüksek sıcaklıklarda ise zeolitik özellikler kaybolmaktadır (Flanigan ve Mumpton, 1981).

Yapısal hidroksil (OH^-) grupları zeolitlerin ya katyon hidrolizi ya NH_4 deaminizasyonu ile sokulabilmektedir. Normal dehidrasyon su moleküllerinin birleşik katyonlarının elektrostatik alanı ile ilişkisini kesmektedir. Zeolitlerde bu hidroksil iyonlarının bulunması özellikle katalizör olarak kullanılmasında önem taşır. Hidrokarbon değişiminin ve diğer katalitik reaksiyonların aktif parçaları asidik protonlardır (H^+) ve bunlar yapısal hidroksil grupları ile ilgilidir. Yukarıda izah edilen reaksiyonlar 500 °C'den az sıcaklıklarda oluşmakta olup, daha yüksek sıcaklıklarda ise dehidroksilasyon gerçekleşmektedir (Flanigan ve Mumpton, 1981). Bu yüzden, bu özelliklerden yararlanılan teknolojik uygulamalarda, bu minerallerin ısıl kararlılıklarının bilinmesi önem taşımaktadır.

2.1.6. Zeolitin kullanım alanları

Doğal zeolitlerin başlıca kullanım alanları aşağıda verilmiştir (Çalış, 2003; İnan, 2002; Özbayrak, 2004).

- Endüstri tipi adsorbanlar

- Puzolanik çimento ve yapı malzemeleri
- Toksik atıkların tutulması
- Büyük ve küçükbaş hayvan ağıllarının temiz ve sağlıklı tutulması (koku ve nem kontrolü)
- Golf, futbol vb. çim sahalarının oluşturulması, bakımı ve yüksek kaliteli olmasının sağlanması
- Park vb. alanlarının ıslahı ve kalitesinin yükseltilmesi
- Kültür balıkçılığı ve havuzların işletilmesi
- Atık ve kullanım suyunun arıtılması
- Ağır metallerin toprak ve sudan uzaklaştırılması
- Hava ve su filtrasyonu
- Radyoaktif iyonların, atıklardan temizlenmesi
- Seçici gaz adsorpsiyonu ile doğal gaz ve metanın SO_2 gibi istenmeyen gazlardan temizlenmesi ve zenginleştirilmesi
- Havadan azot tutarak, havuzların havalandırılmasında oksijence zengin hava elde edilmesi
- Koku kontrolü ve giderilmesi
- Hayvan yemi katkısı

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde olarak önem kazanan zeolitlerin kullanım alanlarını kısaca açıklamak gerekirse;

1) Çevre kirliliği kontrolünde

- Atık sularda bulunan ağır metaller ve azot, suda yaşayan canlılara toksik etki yapmaktadır. Metallerin ayrılıp geri kazanılması, azotun tutulması, zeolit kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sulu ortamda bulunan amonyum iyonları zeolit kullanımı ile %99 oranında uzaklaştırılabilmektedir.
- Atmosfer kirliliğine neden olan petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2, SO_2 ve diğer kirletici gazlar zeolitler tarafından adsorplanabilmektedir.
- Bazı radyoaktif atıkların giderilmesi işleminde nükleer atık olan ve çevre sağlığını olumsuz etkileyen $_{90}Sr$, $_{137}Cs$, $_{60}Co$ ve $_{45}Ca$ gibi radyoaktif izotoplar zeolitler tarafından tutulabilmektedir. Bu alanda en çok yapısal kararlılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.
- Petrol sızıntılarının kontrolünde, zeolitin sahip olduğu düşük yoğunluk nedeniyle su yüzeyinde kalabilmekte ve yüzeydeki petrolü absorplayabilmektedir. Bu işlem için

aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tatarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcı ile paketlenmiş halde kullanılır.

- Zeolitler azot gazının seçimli olarak adsorplayabildikleri için zeolit kullanımı ile oksijence zenginleştirilmiş hava sağlayabilmektedir.
- Suni böbrek suyunun yenilenmesi işleminde de zeolitler kullanılabilmektedir.

2) Tarım ve hayvancılık alanında

- Mineral bakımından zengin olduğundan hayvansal yemlerde besin değerini arttırma ve yemin nem değerini kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır. Tavuk, domuz ve geviş getiren hayvan besiciliğinde yemlere eklenen zeolitin, hayvanların sağlıklarını bozmadan ağırlıklarını arttırdığı görülmüştür.
- Gübrelerin kötü kokusunu giderme, gübre tasarrufu ve depolama esnasında oluşan pişme ve sertleşmeyi önlemektedir. Genellikle kil bakımından fakir topraklarda su tutma ve iyon değiştirme özellikleri sebebiyle toprağın tarıma hazırlanmasında kullanılmaktadır.
- İyon değiştirme ve adsorplama kapasitelerinin yüksek olmasından dolayı zeolitler, ilaç olarak tarımsal mücadelede kullanılır.
- Göl ve göletlerdeki biyolojik atıkların ve hayvan dışkılarının kötü kokusunun giderilmesi işlemlerinde ve hayvan barınaklarının nem dengesini sağlamak amacıyla klinoptilolit kullanılmaktadır.
- Asidik özelliği fazla toprakların asitliğini gidermede, besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında, beslenme zincirinde, Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen ağır metal katyonların tutulmasında doğal zeolitler kullanılmaktadır.

3) Enerji sektöründe

- Zeolitler, kirli veya saf olmayan doğal gazlardan CO_2 ve su buharı gibi gazların tutulmasında kullanılır.
- Kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilebilmesinde kömür yeraltında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Kömürün yeraltında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesi (kömürün gazlaştırılması) ve bu sırada oluşan azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde zeolitler kullanılmaktadır.
- Petrol ve gaz içeren alanların saptanması ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak sentetik zeolitler kullanılır.
- Güneş enerjisi üretiminde, güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılır.

4) Yapı Sektöründe

- Kolayca genleştirilebilir bir yapıya sahip olduklarından dolayı zeolitlerden ısı ve ses yalıtımına duyarlı hafif yapı malzemeleri üretilebilir (hafif agregat).
- Betonun katılaşması sırasında açığa çıkan kireci nötürleştirme amacıyla puzolanik hammadde olarak kullanılır.
- Hafif olan zeolitler, kolayca kesilip işlenebilen yapı taşı (boyutlandırılmış taş) olarak kullanılırlar.

5) Madencilik ve metalurjide

- Volkanik malzemenin hidrolizi ile oluşan zeolitler, cevher yataklarının belirlenmesinde ve oluşumlarının açıklanmasında kullanılır.
- Doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanalarak madencilik ve metalurji faaliyetlerinden oluşan atık suları arıtılabilmektedir.
- Yüksek parlaklığa sahip zeolitler, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılır.

6) Deterjan sektöründe

- Deterjan sektöründe fosfat kullanımı çevre kirliliğine sebep olduğundan kısıtlanmaktadır. Bu nedenle, deterjan katkı maddesi olarak fosfatların yerine zeolitler kullanılmaktadır.

7) Sağlık sektöründe

- Zeolit sağlık sektöründe florürlü diş macunlarında parlatıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

2.1.7. Dünya'da ve Türkiye'de zeolit rezervleri

2.1.7.1. Dünya'da mevcut durum

Dünya zeolit rezevlerini kesin rakamlarla belirtmek imkansız olmakla beraber 1756 yılından bu yana zeolitlerin varlığı bilinmektedir. Zeolit rezervleri ancak 1950'lerden sonra belirlenmeye başlamıştır. Avrupa kıtasında; Almanya, İngiltere, İtalya, İspanya, Belçika, Bulgaristan, Danimarka, Fransa ve İsviçre'de, Afrika kıtasında; Mısır, Kenya, Angola, Kango, K. Afrika'da, Asya ve Avusturalya kıtasında; İran, İsrail, Pakistan, Çin, Kore, Yeni Zelanda, Güney Amerika kıtasında; Arjantin ve Şili, Kuzey Amerika kıtasında; ABD, Kanada, Küba, Meksika, Panama ve Antartika kıtasında zeolit oluşumları görülmektedir. Bu ülkelerin çoğunda zeolit üretimi yapılmaktadır ve %

60'lık bir üretim payı ile Küba başta gelmektedir. Özellikle klinoptilolit, analsim, mordenit, lamondit, şabazit, filipsit, türlerinin üretildiği Japonya, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'da önemli üreticilerdendir (İnan, 2002; Özbayrak, 2004).

2.1.7.2. Türkiye'de mevcut durum

Türkiye doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahiptir ve ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Ülkemizde büyük yataklanmalara sahip doğal zeolit rezervi olduğu, fakat kesin tespit çalışması bulunmadığı araştırmacılarca belirtilmektedir. Toplam rezervin 50 milyar ton civarında olabileceği tahmin edilmektedir (İnan, 2002). Çizelge 2.3'de Türkiye'deki mevcut zeolit mineralleri ve bulunduğu yöreler verilmiştir.

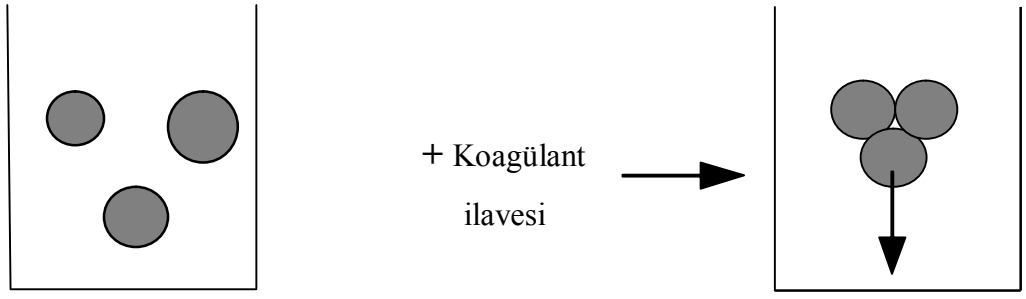
Çizelge 2.3. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri (Özbayrak, 2004)

Yöreler	Mineral Bileşimler
Gördes, Manisa	Holandit, Kuvars, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit Kuvars, Muskovit, Şabazit Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit, Filipsit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Holandit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel-Yalova, Yalova	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, Wairakit, Şabazit
Gediz, Kütahya	Analsim, Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya	Klinoptilolit
Urla, İzmir	Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit
Çankırı-Çorum-Şabanözü	Analsim
Kalecik-Ankara	Analsim
Polatlı-Ayaş-Nallıhan-Çayırhan	Analsim
Sandıklı-Afyon	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Yağmurlu-Manisa	Holandit, Kuvars, Mikroklin, Kalsit Klinoptilolit
Foça, Çeşme, İzmir, Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Holandit, Mikroklin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit

2.2. Koagülasyon

2.2.1. Koagülasyonun tanımı

Bir sıvı içerisinde disperse halinde bulunan katı taneleri genellikle belirli bir yüzey elektrik yüküne ve zeta potansiyeline sahiptir (Çelik ve Ersoy, 2004). Aynı elektrik yükünü taşıyan taneler, elektrostatik olarak birbirini itmekteler ve böylece çökmeden askıda durabilmektedirler. Tanelerin bir araya gelmesine diğer bir engel ise tanelerin yüzeyine adsorplanmış su tabakasıdır. Bu su tabakası da tanelerin birbirlerine iyice yaklaşmasına engel olmakta ve taneler arasındaki Van der Waals (VdW) çekim kuvvetlerinin etkinliğini azaltmaktadır (Gregory, 1989). Ortama ilave edilecek bir kısım inorganik elektrolitler yani $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Ca(OH)_2$ ve $Mg(OH)_2$ gibi koagülantlar yardımıyla katı tanelerinin zeta potansiyelleri sıfıra veya sıfıra yakın bir değere indirilerek, taneler arasındaki elektriksel çift tabaka itme kuvvetleri (yani elektrostatik itme kuvvetleri) azaltılabilir. Böylece taneler arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri egemen hale gelerek taneleri bir araya getirir ve bu işleme de koagülasyon denir (Şekil 2.5). Koagüle olmuş yani topaklanmış bu taneler ise yerçekimi kuvvetinin etkisiyle daha etkin çöktürülebilmektedir.



Şekil. 2.5. Bir süspansiyondaki disperse partiküllerin koagülasyonu

Bir katının su içerisindeki yüzey yükü dolayısıyla zeta potansiyeli şu sebeplerden kaynaklanabilir (Çelik ve Ersoy, 2004).

1) Tane yüzeylerindeki karboksil (-COOH), hidroksil (-OH), amin ($-NH_2$) gibi fonksiyonel grupların iyonizasyonundan (dissosiasyonunda),

2) Katının kristal yapısını oluşturan latis iyonlarının tercihli çözünmesinden,

3) Boyut küçültme işlemleri (kırma-öğütme) sırasında meydana gelen bağ kırılmalarında ve kristal yapı kusurlarından.

4) Süspansiyondaki bir kısım iyonların tercihli adsorpsiyonundan (spesifik adsorpsiyonundan).

2.2.2. Koagülasyon işleminde kullanılan kimyasallar

Koagülasyon işleminde kullanılan çeşitli kimyasallar vardır ve bunlara ‘‘Koagülant” denilmektedir. Bunlar, inorganik (suda çözülebilen metal tuzları), katyonik organik polimerler ya da polielektrolitlerdir. Alüminyum ve demir gibi hidrolize olabilen metal tuzları, su arıtımlarında koagülant olarak sıkça kullanılmaktadır. ‘‘Alüm” ya da diğer adıyla alüminyum sülfat su arıtma işlemlerinde çok eski zamanlardan beri kullanılmaktadır. Hidrolize olabilen metal tuzları 20. Yüzyılın başlarından beri kullanılmakta ve sulardan atıkların uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır (Duan ve Gregory, 2003).

En yaygın olarak kullanılan koagülantlar; alüm ($Al(SO_4)_3.16H_2O$), demir klorür ($FeCl_3.6H_2O$) ve alüminyum klorür ($AlCl_3$) olup, bunlardan başka sönmüş kireç $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Mg(CO_3)$, sodyum alüminat ($NaAlO_2$) ve $FeSO_4$’dır. Bunlardan en yaygın kullanılanları aşağıda kısaca tanıtılmaktadır:

Alüm: Kısaca alüm olarak ifade edilen bileşiğin kimyasal formülü $Al(SO_4)_3.16H_2O$’dur. Suda kolayca çözünebilir. Alüm ile orta veya nötral pH’a yakın pH’larda (pH:6-8) sıyırma (sweep) mekanizmasıyla koagülasyon gerçekleşmektedir. Çünkü düşük pH’larda süspansiyonda bol miktarlarda serbest Al^{+3} iyonları bulunurken orta ve yüksek pH’larda hidroksit Al bileşiği olan $Al(OH)_3$ çökeleği oluşur (Gregory, 1989; Zeta-Meter Inc., 1993). Diğer yandan süspansiyona giren alüm dozajının da süspansiyon pH’ı üzerinde ve dolayısıyla da çökelek oluşumunda etkili olduğu ve 30 mg/l’den daha yüksek dozajlarda genellikle sıyırma mekanizmasının etkili olduğu ifade edilmektedir (Zeta-Meter Inc., 1993).

Polialüminyum klorit: Polialüminyum klorit (PAK) alüminyum kloritin kontrollü şartlar altında kısmi nötralizasyonu ve polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Gregory, 1989).

Demir III klorür ve demir sülfat: Klorürlü bileşikleri $FeCl_3$ veya $FeCl_3.6H_2O$ ve sülfatlı olanları ise $FeSO_4.7H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir ve genellikle granül halde üretilir. Alüme oranla kullanımı daha azdır.

2.2.3. Koagülasyonun mekanizması

Koagülasyonun amacı, partikülleri kararsız hale getirerek çökmelerini kolaylaştırmaktadır. Kimyasal koagülasyon uzun yıllardır sıkça kullanılmasına rağmen mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak temel olarak koagülasyonun açıklanabilmesi için kararlılık faktörleri üzerinde durulmuştur.

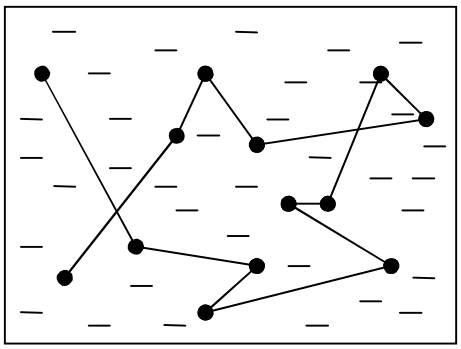
2.2.3.1. Kolloidal sistemlerde kararlılık

Kolloidlerin kararlılığı çok karmaşık bir olaydır. Kolloid sistemlerde etkili olan kuvvetlerin bir kısmı çekici, diğerleri ise itici karakterdedir. Kolloid maddelerde denge hali, kolloid maddelerin üzerine etki eden çekme ve itme kuvvetlerine bağlıdır. Taneler arası çekme kuvvetleri iki türlüdür. Bunlar; Van der Waals kuvvetleri ve Brown (Brownian) hareketlerinden doğan kinetik enerjidir. Van der Waals kuvvetlerinin kararlılık üzerine etkisi tam olarak anlaşılamamıştır. Bu kuvvetler dipol özelliğe sahip tanelerin, dizilirken kendi aralarında karşılıklı tesirlerinden doğmaktadır. Brown hareketi ise ortamın mutlak ısı derecesi ile orantılı olup, tanelerin çeşitli yönlerde hareket etmesini sağlayan kinetik enerji ile tarif edilir. Brown hareketlerinde, sıvı içerisindeki partiküller zigzag biçiminde hareket ederler (Şekil 2.6). Bu olay, kolloid partiküllerin sıvı molekülleri tarafından bombardıman edilmesi sonucu oluşur. Partiküllerin miktar ve boyutunun artması ile Brown hareketi azalır. Brown hareketi, kolloidal partikülleri yer çekimine karşı tutar fakat bu hareket esnasında partiküller arasında çarpışmalar meydana gelir (Gölhan ve Aksoğan, 1970; Geçkinli, 1991).

Kolloidal maddelerin kararlılığını sağlayan bir diğer etken de itme kuvvetleridir. İtme kuvveti, kolloidal partiküller tarafından taşınan elektrik yükünden kaynaklanır. Kolloidal sistemlerde tanecikler aynı elektrik yükünü taşıdıklarında, tanecikler arasında meydana gelen itme sonucu çökelme önlenmiş/geciktirilmiş ve böylece sistem kararlılığını korumuş olur.

Yüzey yükünün kolloidal sistemlerin kararlılığında büyük önemi vardır. Birçok katı yüzeyle; -OH, -COOH, -SOH, -NH gibi hemen iyonize olabilen fonksiyonel

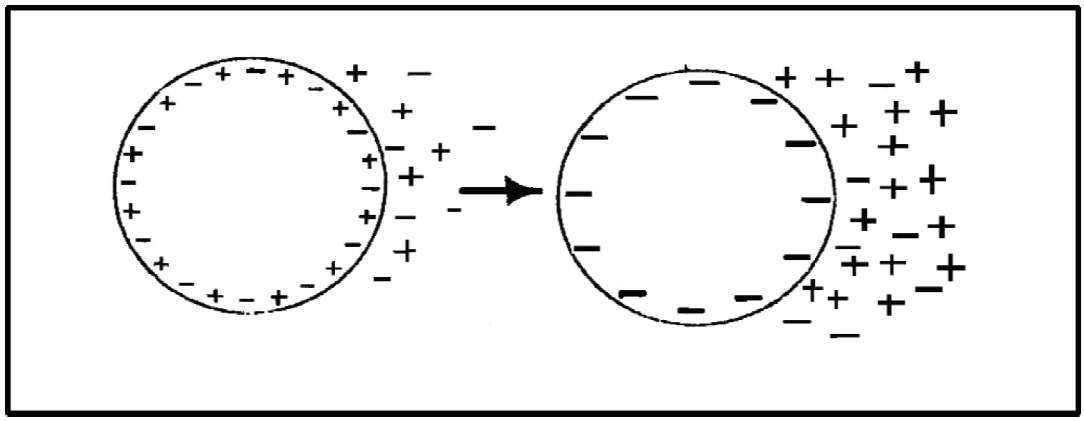
gruplar içerirler. Böyle yüzeyli parçacıkların yükü, iyonizasyon derecesine ve aynı zamanda ve çözeltinin pH'sına bağlıdır (Geçkinli, 1991).



Şekil 2.6. Kolloidal patikülün Brown hareketi ile yer değiştirmesi

2.2.3.2. Yüzey şarjının etkisi

Bir mineral partikülü su içine konulduğu zaman, katı yüzeyinden bazı iyonlar sıvı faza geçerek katı yüzeyinin bir eletrik şarjı kazanmasına neden olurlar. Genel olarak pozitif iyonlar daha kolaylıkla sıvı faza geçebildiklerinden pek çok endüstriyel pülp içindeki katı partiküller negatif şarj taşırlar.



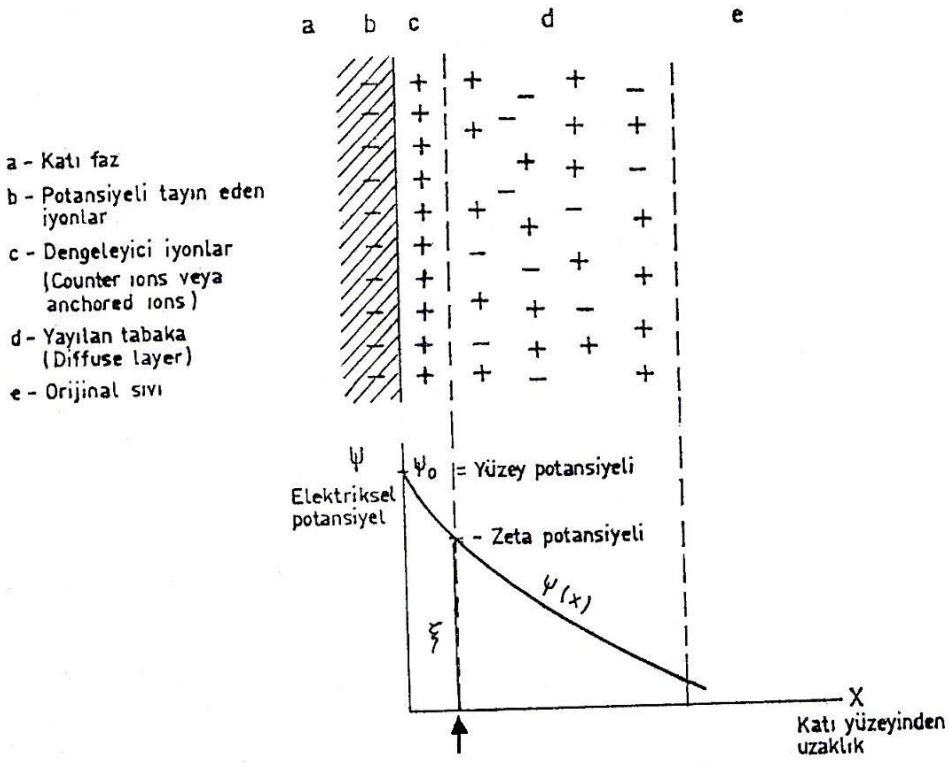
Şekil 2.7. Bir sıvı içindeki mineral partikülü etrafında meydana gelen elektriksel şarj

Böylece katı partiküllerini çevreleyen su hem kendisini meydana getiren H^+ ve OH^- iyonları ve hem de katı yüzeyinden gelen iyonlar nedeniyle çeşitli iyonlardan meydana gelen bir çözelti durumuna gelir.

Katı yüzyinde meydana gelen potansiyele "yüzey potansiyeli" denir. Yüzeyin elektrik yükünü tayin eden ve değiştiren iyonlara "potansiyeli tayin eden iyonlar " denilir (Şekil 2.7). Bu durumda, su içindeki mineral yüzeyi ile zıt işaretli olan iyonlar katı yüzeyine doğru çekilir ve yüzeydeki elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar. Katı

ile sıvının ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara "dengeleyici iyonlar " adı verilir. Bu iyonlardan itibaren çözeltinin içine doğru yayılan başka bir iyon tabakası bulunmaktadır. İyonların yüzey civarında artan konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak sonunda çözeltinin normal konsantrasyonuna erişilir. Kimyasal dengeye gelindiğinde, katı yüzeyinde maksimum olan elektriksel yüzey potansiyeli (ψ_0), sıvı içine dağılmış olan iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş ve sıfıra inmiş olacaktır. Bir sıvı içindeki katı etrafında meydana gelen bu elektriksel tabakaya, bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek, "Elektriksel Çift Tabaka" adı verilmektedir (İpekoğlu, 1985).

Katı ve sıvı arasında relatif bir haraket sözkonusu olduğunda c tabakasındaki iyonlar katı yüzeyi ile beraber hareket ederler ve bu hareket düzlemindeki katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeline "zeta potansiyeli (ζ) " adı verilir. Zeta potansiyeli partiküller arası itme kuvvetlerini ve dolayısıyla mineral süspansiyonlarının dengesini etkileyen önemli bir faktördür. Zeta potansiyelinin azaltılması flokülasyona (koagülasyon), arttırılma ise dispersiyona neden olur (İpekoğlu, 1985).



Şekil 2.8. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli (İpekoğlu, 1985)

Kolloid kararlılık hakkındaki klasik yorumlara bakılarak, kararsızlaştırma işlemi, iyonik kuvvetin artması, zeta potansiyelinin düşmesini ve elektriksel çift tabakanın kalınlığının düşmesini sağlayabilir ya da karşıt iyonların adsorpsiyonu sonucu partikül yükünün nötralleşmesi sağlanabilir. Her iki durumda da yüksek derecede yüklü katyonları içeren tuzlar, negatif yüklü partiküller için etkilidir. Yeterli miktarda iyonik kuvvetin artması, kararsızlaştırma metodu için pratik bir çözüm olsa da karşıt iyonların adsorpsiyonu daha iyidir. Çünkü düşük miktarlarda koagülant kullanmak yeterli olmaktadır. Alüminyum ve demir tuzları, katyonik hidroliz ürünleri oluşturmaktadır ve bu ürünler negatif partiküller üzerine adsorbe olmakta ve böylelikle etkili bir kararsızlaştırma işlemi gerçekleşmektedir (Cheng ve Chi, 2002; Duan ve Gregory, 2003).

2.2.3.3. Flok oluşum mekanizması

Bir süspansiyon içindeki katı mineral parçalarının koagülasyonu çeşitli yöntemlerle gerçekleşebilir.

2.2.3.3.1. Partiküller arası çarpışmalar

Süspansiyon içindeki katı yüzeyleri birbirlerine yeterli derecede yaklaştıkları zaman (örneğin 0.01 mikrometre veya daha az) London- Van der Waals çekim kuvvetleri itme kuvvetlerinden daha etkin duruma geçerler. Süspansiyonun karıştırılması, partiküllerin birbirine çok yaklaşmasına ve hatta çarpışmasına neden olur. Bunun sonucu doğal koagülasyon meydana gelir. Fazla karıştırma salkımlar (floklar) arasındaki oldukça zayıf olan bağları koparabileceğinden zararlıdır. Karıştırmanın uygun bir hızda olması gereklidir. Bu şekilde meydana gelen koagülasyon sınırlı bir derecede gerçekleşmektedir (Atak, 1982).

2.2.3.3.2. Elektriksel şarjların azaltılması

Elektrik şarjlarının, yani zeta potansiyelinin düşürülmesi, itme kuvvetlerinin azaltılması ve dolayısıyla daima ileri derecede bir koagülasyonun gerçekleşmesine neden olur. Bu yöntemde, süspansiyon içindeki minerallerin taşıdıkları elektriksel şarjlara zıt işaretli iyonlar ilave edilerek yüzey şarjları nötralize edilmeye çalışılır. Bu görev genellikle NaCl, $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, vs. gibi inorganik tuzlar vasıtası ile yapılmaktadır. Bunların ilavesi, süspansiyon içinde Na^+, Ca^{++}, Al^{+++} gibi katyonların artmasına sebep olmaktadır. Bunlar negatif elektrik yükü taşıyan partiküller üzerine

adsorbe olarak sistemin zeta potansiyelini sıfıra doğru azaltmakta ve koagülasyona sebep olmaktadırlar. Bu tip pozitif iyonların koagüle etme özellikleri değerlikleri ile orantılı olarak artmaktadır. Bunun nedeni yüksek değerlikli katyonların düşük konsantrasyonlarda dahi mineral yüzeylerine daha kolaylıkla adsorbe olabilmeleridir. Süspansiyon içine ilave edilerek elektrolit miktarının optimum bir dozajda olması gerekir. Aksi halde fazla miktar pozitif şarj oluşmasına sistemin dengesini tersine çevirebilir. Aynı zamanda çeşitli katyonların süspansiyon içinde daha etkin oldukları pH dereceleride gözönünde bulundurulmalıdır. Örneğin Al^{+++} için pH = 5.5 – 7, Fe^{+++} için pH = 4.0 – 6.0 değerleri daha uygundur (İpekoğlu, 1985).

Bu tip koagülasyon çok ince öğütülmüş mineral partiküllerinin süspansiyonları için uygun olmaktadır. Elde edilen salkımlar küçük ve kompakt, sonuçta elde edilen sedimantasyon hızları düşük ve elde edilen çökelek filtrasyon işlemi için yeteri kadar poroz olmamaktadır. Aynı zamanda meydana gelen salkımlar zayıf ve kesme kuvvetleri etisiyle kolayca parçalanabilir karakterde olmaktadır.

Bu tür koagülasyon işlemi için en çok kullanılan reaktifler inorganik elektrolitler alüminyum sülfat [$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$], alüminyum klorit [$AlCl_3.6H_2O$], ferrik klorür [$FeCl_3$ veya $FeCl_3.6H_2O$], ferro sülfat [$FeSO_4.7H_2O$], polialüminyum klorittir [$Al(OH)_{15}\ (SO_4)_{0.125}\ Cl_{1.25}]_n$.

Koagülant olarak kullanılan diğer organik tuzlar sodyum alüminat $NaAlO_2$, sönmüş kireç $Ca(OH)_2$, magnezyum karbonat $MgCO_3$ ve bunların çeşitli kombinasyonlarıdır. Ayrıca sodyum silikatın ($Na_2.SiO_3$) alkali solüsyonundan hazırlanan SiO_2'nin polimetrik bir şekli olan aktive edilmiş silis-SiO_2- yardımcı inorganik koagülant olarak kullanılabilir.

Edzwald ve Kelley (1998), yaptıkları çalışma sonucunda, alüminyum-hidrokso komplekslerinin maksimum kararsızlaştırma (destabilizasyon) kapasitesine, koagülant eklendikten 0.1 sn sonra ulaştığını ve ilk 6 sn boyunca düşüp sonra sabit kaldığını belirtmişlerdir (Edzwald ve Kelley, 1998).

Hahn ve Stumm (1968), ise yaptıkları çalışmada, koagülasyon sırasında olan reaksiyonların oluşum sürelerini incelemişlerdir. Buna göre monomerlerin oluşumunun 10^{-10} sn, polimerlerin oluşumunun 10^{-2} sn, polimerlerin adsorpsiyonunun 10^{-4} sn ve daha büyük maddelerin adsorpsiyonunun ise birkaç saniye içinde olduğunu belirlemişlerdir (Hahn ve Sstumm 1968).

2.2.3.4. Koagülantların hidrolizi

Bütün metal katyonları suda hidrate olmaktadır. Su moleküllerinin direkt olarak merkezi metal iyonu ile teması sonucu oluşan, birinci hidratasyon kabuğundan ve daha gevşek bir şekilde su molekülünü tutan ikincil bir hidratasyon kabuğundan bahsedilebilir. Birinci hidratasyon kabuğunda, altı adet su molekülü oktahedral koordinat şeklinde bulunmaktadır. Metal iyonlarındaki yüksek yük nedeniyle birincil hidratasyon kabuğundaki su molekülleri polarize olmaktadır ve bunun sonucunda, ortamın pH değerine de bağlı olarak bir ya da daha fazla protonunu kaybetmektedir. Yani hidratasyon tabakasındaki su molekülleri, hidroksil iyonları ile yer değiştirmekte ve aşağıda görüldüğü gibi daha düşük bir pozitif yük vermektedir.

$$\xleftarrow{\text{pH}}$$

$$Me^{+3} \rightarrow Me(OH)^{+2} \rightarrow Me(OH)_2^{+} \rightarrow Me(OH)_3 \rightarrow Me(OH)^{-}_4$$

$$\xrightarrow{\text{pH}}$$

Yukarıda verilen hidroliz basmakları, pH artıkça soldan sağa doğru kaymakta, ilk olarak çift ve tek yüklü katyonlar oluşmakta ve daha sonra da yüksüz metal hidroksit $Me(OH)_3$ oluşmaktadır. Hem alüminyum hemde demir tuzlarının oluşturdukları metal hidroksit çökeleklerinin suda çok az bir çözünürlüğü vardır ve amorf bir yapıdadır. Fe^{+3} tuzları da suda çözündükleri zaman, metal iyonu altı su molekülü ile hidrate olur ve $Fe(H_2O)_6^{+3}$ sıvı metal iyonunu oluştururlar. Oluşan bu sıvı-metal iyonu daha sonra tekrar hidrolize olarak monomerik ve polimerik ferik türlerini oluşturur. Oluşan bu türler, çözelti pH'ı ile doğrudan iligilidir. Pozitif birçok yükten bahsetmek mümkündür. Bunlar Fe^{+3} için; $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe_2(OH)_2^{+4}$, $Fe_3(OH)_4^{+5}$ ve yüksüz $Fe(OH)_3$ ve negatif yüklü $Fe(OH)_4^{-}$ iyonlarıdır (Ching ve ark., 1994; Duan ve Gregory, 2003).

Oluşan bu yüksüz amorf yapılı metal hidroksit $Me(OH)_3$, koagülasyon ve flokülasyon işleminde çok önemli rol oynamaktadır. Pozitif yüklü çöken partiküller, kirletici üzerinde de birikebilir ve yük nötralizasyonu ile kararsızlaştırılma meydana gelebilir. Diğer bir ihtimal de oluşan metal hidroksitin çökelmesidir (Ching ve ark., 1994; Duan ve Gregory, 2003).

2.2.3.5. Yük nötralizasyonu

Yük nötralizasyonu, metal hidroksit (MeOH), çökeleğinin oluşumunun minimum olduğu ve daha pozitif yüklü katyonların Me^{+3}, $Me(OH)^{+2}$, $Me(OH)_2^+$ oluştuğu özellikle düşük pH değerlerindeki çalışma koşullarında, tanelerin çökelerek uzaklaştırılmasını açıklayan bir mekanizmadır. Hidrate olmuş metal iyonu ve diğer hidrolize olmuş türlerin varlığı ortamın pH değerine bağlıdır. $Me(OH)^{+2}$ gibi hidrolize olmuş katyonlar, serbest haldeki hidrate olmuş metal iyonlardan daha kuvvetli bir şekilde negatif yüklü iyonları adsorplar. Adsorplanan metal iyonları komplekslerin iç ya da dış cephelerinde bulunabilirler. Bilindiği gibi koagülantlar, killer de olmak üzere birçok yapının yüzey yükünü nötralize edebilmektedir (Gregor ve ark., 1997; Duan ve Gregory, 2003).

Kil taneleri su içerisinde negatif yüzey yüküne ve zeta potansiyele sahiptir. Ortama bir koagülant, mesela alüm ($Al_2(SO_4)_3.18H_2O$) ilave edildiğinde süspansiyonun pH'sına bağlı olarak ortaya çıkan serbest haldeki Al^{+3} iyonları hem tane yüzeyindeki negatif yük merkezlerine adsorplanarak (yük nötralizasyonuyla) ve hem de tanenin elektriksel çift tabakasını bastırarak tanenin zeta potansiyelini düşürür. Zeta potansiyeli değeri azalan veya sıfır olan tanelerin itme gücü de azalacağından taneler arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri baskın hale gelecek ve böylece taneler topaklanabileceklerdir.

Genellikle alüminyum tuzları kullanılarak yapılan nötralleşme reaksiyonları, nötr pH civarında düşük metal konsantrasyonlarında gerçekleşmektedir. Eğer yük nötralizasyonu kararsızlaştırma mekanizmasının baskın mekanizması ise, partikül konsantrasyonu ve koagülant miktarı arasında bir ilişkiden bahsetmek gereklidir. Düşük partikül konsatrasyonları için düşük miktarlarda koagülant gereklidir. Bu koşullar altında koagülasyon verimi çok düşük olmaktadır ve su arıtım işlemlerinde problemler meydana gelmektedir. Diğer bir zorluk ise optimum koagülant miktarı çok dar bir aralıkta verimli olabilmektedir. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için yüksek koagülant miktarlarında çalışarak geniş bir metal hidroksit çökelmesi meydana getirilebilir (Duan ve Gregory, 2003).

2.2.4. Koagülasyonu etkileyen faktörler

Koagülasyon işlemi, çözelti pH'ı ve sıcaklığı, çözeltideki kolloid ve minerallerin türleri, suyun kimyasal bileşimi, alkalinite, kullanılan koagülantların türleri ve

miktarları, karıştırma hızı, ortamdaki organik ve inorganik maddelerin türü ve konsantrasyonu, partikül boyutu, koagülant yardımcıları ve ortamdaki tuzlar gibi bir çok faktörden etkilenmektedir (Hammer ve Hammer, 1996 ; Kim ve Walker, 2001).

pH'ın etkisi

pH, koagülasyonu etkileyen en önemli parmetrelerden biridir. Her koagülant belli bir pH aralığında etkindir. Dolayısıyla ince boyutlu mineral tanelerini içeren süspansiyonların katılarından ayrılması amacıyla kullanılacak koagülantların etkin pH aralığının önceden bilinmesi, kullanılacak koagülant miktarı ve verim açısından faydalı olacaktır (Duan ve Gregory, 2003; Gölhan ve Aksoğanlı,1970).

Partiküllerin yumaklaşabilmeleri için, yüzey yüklerinin sıfır veya sıfıra yakın olması gerekmektedir. Yüzey yükünün sıfır olduğu noktaya izoelektrik nokta (i.e.p.) denir. Eğer çözeltinin pH'ı metal hidroksitin izoelektrik noktasının altında ise, katı yüzeyi (+) işaretli, üzerinde ise (-) işaretlidir. Eğer pH, izoelektrik noktanın üzerinde ise anyonik polimerler baskın halde olur ve kararsızlaşma mekanizması, adsorpsiyon ve bağ oluşumu ile gerçekleşmektedir (Kim ve ark., 2004). Bazı minerallerin yüzey şarjını sıfır yapan pH değerleri şu şekildedir; SiO_2 – pH=3, Al_2O_3 – pH= 6.9, Fe_2O_3 – pH= 8.5, SnO_2 – pH= 4.5-7.3

Sıcaklığın etkisi

Genel olarak sıcaklığının artması koagülasyonu olumlu yönde etkileyeceği düşünülürse de bunun her zaman doğru olduğu ifade edilemez. Çünkü sıcaklıktaki değişmeler çeşitli sistemleri farklı şekilde etkilemektedir. Koagülantın süspansiyon içinde yayılma hızı ve partiküllerin çarpışma hızları artan sıcaklıkla artmalıdır. Fakat koagülantın mineral yüzeyine adsorplanması ekzotermik bir reaksiyon olduğu için artan sıcaklıkla olumsuz yönde etkilenmektedir (İpekoğlu, 1985).

Sıcaklığın artması ile çökme oranı ve arıtma veriminin arttığı yapılan deneylerde gözlenmiş, sıcaklığın artışı ile daha büyük flokların oluştuğu gözlenmiştir (Özbelge ve ark., 2002). Düşük sıcaklıklarda, yüksek sıcaklıklardaki verimi elde edebilmek için daha fazla koagülant miktarında çalışmak gerekmektedir. Düşük sıcaklıklarda, suyun viskozitesi arttığından dolayı, oluşan floklar daha geç çökmektedir. Bu arıtım işlemlerinde bir problem olarak ortaya çıkmaktadır.

Karıştırmanın etkisi

Bir süspansiyon içinde koagülant kullanılarak meydana getirilen bütün salkımlar fazla karıştırma sonucunda koparak parçalanabilirler ve bundan sonra tekrar floküle vaziyete geçemezler. Optimum dozajın üzerinde koagülant kullanılarak meydana

getirilmiş salkımlar karıştırmaya tabi tutulduğunda bunların daha kolaylıkla bozulup parçalandıkları bilinmektedir (Kan ve ark., 2002).

Koagülasyonda genel olarak koagülantların katılması ile ilk önce hızlı karıştırma, daha sonra yavaş karıştırma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, yük nötralizasyonu ve adsorpsiyon olmak üzere, her iki koagülasyon mekanizmasında da hızlı karıştırmanın önemli bir faktör olduğu tespit edilmiştir (Kan ve ark., 2002).

Pülp yoğunluğunun etkisi

Pülp yoğunluğu arttıkça, tanelerin birbirine çarpışma ihtimali de artar. Bu nedenle daha kolaylıkla ve süratle koagülasyon meydana gelmesi doğaldır. Salkımların oluşum hızı partikül konsantrasyonun karesiyle doğru, koagülasyon süresi ise başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılıdır. Salkımların karıştırmaya karşı gösterdikleri denge de pülp yoğunluğu ile artmaktadır. Karıştırma sonunda parçalanan bir salkımın tekrar meydana gelmesi bir partikülün diğer bir partiküle değmesi için geçen süreye bağlı olmaktadır. Düşük pülp yoğunluğunda bu süre uzun olmakla ve koagülant tekrar aynı partikül üzerine yapışmaya çalışmakta ve böylece sistem içinde koagülasyon kabiliyeti azalmaktadır (İpekoğlu, 1985) .

Konsantasyonun etkisi

Herhangi bir süspansiyonun koagülasyon kabiliyeti belli bir optimum dozaj üzerinde koagülant ilavesi ile arttırılamaz ve bundan sonra ilave edilen miktar koagülasyon veriminin düşmesine neden olur. Optimum dozaj, maksimum koagülant miktarı olarak tariflenebilir. Bu miktar genellikle ilgili süspansiyon ile yapılan laboratuar çökelme testleri ile saptanır. Optimum dozaj koagülantın iyonik karakteri ve bunun derecesi, aynı zamanda molekül ağırlığına bağlı olarak değiştiğinden tayin edilmesi pek kolay olmamaktadır (İpekoğlu, 1985).

Partikül boyutunun etkisi

Partikül boyutlarının azalması ile tanelerin birbirine çarpma olasılıkları artmaktadır. Küçük partiküllerde Brown hareketi, büyük partiküllere oranla daha etkilidir. Dolayısıyla partikül boyutu direkt olarak koagülasyon oranını etkilemektedir. Düşük boyutlu partiküller, su içinde daha geniş alana yayılacağından dolayı koagülasyon oranı artar ve oluşan flokların boyutu artar. Bununla birlikte daha büyük partiküllerde gerekli koagülant miktarı da azalmaktadır (Kim ve Ludwid, 1965; Geçkinli, 1991).

Koagülant yardımcıları

Koagülant yardımcıları, daha çabuk ve yoğun oluşan ve daha çabuk çökelebilen floklar oluşturarak, en verimli şekilde koagülasyonun gerşekleşmesinde kullanılırlar. Bu maddeler, kendileri aslında koagülant olmadıkları halde, koagülantlar ile birlikte kullanıldıklarında, onların koagülasyon faaliyetlerine yardımcı olurlar (Özbelge ve ark., 2002).

Tuzların etkileri

Çözelti kimyasının hidrolize olan metal iyonları ile yapılan koagülasyon işleminde önemli etkileri vardır. Doğal sular hiçbir zaman saf değildir. Değişik konsantrasyonlar da ve bileşimler de inorganik tuzlar içermektedirler. Bu tuzların koagülasyon prosesleri üzerine etkileri, iyonların özelliğine ve konsantrasyonlarına bağlıdır ve koagülasyon da optimum pH alanı, optimum koagülant miktarı, koagülasyon zamanı ve koagülasyondan sonra geriye kalan koagülant miktarı üzerine etkileri vardır. Genel olarak bikarbonat (HCO_3^-), sülfat (SO_4^{-2}) ve klorun (Cl^-) iyonlarının, koagülantlar ile yapılan çöktürmede pek etkileri yoktur. Ancak yumakların hangi pH aralığında, çökebilen floklara dönüşeceği konusunda büyük etkileri vardır (Öztürk, 1985).

Koagülasyon oranı, Mg^{+2}, Ca^{+2} ve Ba^{+2} gibi iki değerlikli katyonlarda belirli bir artma göstermekle birlikte, Cl^- gibi anyonlara bağlı değildir. İki değerlikli katyonlar, koagülasyon pH'ında, negatif yüklü aktif komponente adsorplanmaktadır. Aktif komponenet, diğer yapılara iki değerli katyonlarla bağlanıp, ağ şeklinde suda çözünmeyen maddeler oluştururlar. Diğer taraftan, tek yüklü katyonlar iki tane aktif komponent bağlayamazlar çünkü sadece bir valansları vardır. Ca^{+2}, Mg^{+2}'a göre daha etkili bir katyondur. Ancak, Ca^{+2} iyonlarının koagülasyon kuvveti, iyonik kuvvetin artmasıyla azalmaktadır. Çünkü Ca^{+2} ve Na^+ arasında, kolloid maddenin çift tabakası için bir çekişme olur. Yüksek iyonik kuvvetlerde, Na^+ iyonunun kararlılık özellikleri Ca^{+2} iyonuna göre fazladır (Grace ve ark., 1997; Okuda ve ark., 2001; Wall ve Choppin, 2003).

Anyonların etkisi, metal hidroksit komplekslerindeki hidroksit iyonlarının yerine geçecek farklı kompleksler oluşturmalarından ileri gelir. Nitratın metal iyonlarıyla koordinasyon yapma eğilimi daha azdır ve metal koagülantlar ile yapılan kararsızlaştırma işleminde belirli bir etkileri yoktur. Nitrat ve klorür gibi tek değerli anyonlar, -2 değerli sülfat ve -3 değerli fosfattan daha az etkilidir. Alüminyum ile yapılan koagülasyon deneylerinde, SO_4^{-2} iyonlarının etkisi, flokülasyonun olduğu pH aralığını genişletmektedir (Öztürk, 1985; Duan ve Gregory, 2003).

2.2.5. Salkımlaştırma işleminin amacı

Birçok endütriyel alanda, su ve atık su arıtım tesislerinde kullanılan salkımlaştırmanın amacı; su veya atık suya ilave edilen kimyasal maddelerin yardımıyla kendiliklerinden çökelmeyen askıdaki maddelerin birbirleriyle birleşerek daha büyük parça oluşturmalarını ve dolayısıyla daha kolay çökelmelerini sağlamaktır. Ancak salkım oluşumu için her zaman kimyasal madde ilavesine gerek olmayıp, sudaki katı parçacıkların birbirleriyle birleştirilmesi de mümkündür.

Küçük katı maddelerin birleşmesi ile meydana gelen büyük katı parçacıkların çökme hızları daha büyük olacağından salkımlaşma sonunda askıdaki katı maddeler daha kısa zamanda daha kolay çökeceklerdir. Bu nedenle salkımlaşma, kısaca çöktürmeyi kolaylaştıran ve hızlandıran bir işlem olarak tanımlanabilir (Oğuz, 1986).

2.2.6. Bazı iyonların zeolit minerali üzerine etkileri

Dikmen (2007) tarafından yapılan, sürfaktan modifiye zeolitlerle (SMZ), sulardan nitrat (NO_3^-) giderimi üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışmalarda doğal zeolit olarak Gördes (Manisa) yöresine ait klinoptilolit kullanılmıştır. Bu minerallerin yüzeylerini modifiye etmek için ise düz hidrokarbon zincirli kuaterner amin grubu sürfaktan olan hegzadesiltrimetilamonyum-bromür (HDTMA) tuzu kullanılarak HDTMA'nın zeolit üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla zeta potansiyeli ölçüm tekniği kullanılarak HTDMA adsorpsiyonunun iyon değiştirme ve elektrostatik etkiler ile meydana geldiği belirlenmiştir. Zeolitin zeta potansiyeli üzerine farklı tür ve değerlikte elektrolitlerin (NaCl, KCl, LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_3$ ve $Al(NO_3)_3$ etkisi incelenmiş ve sadece $FeCl_3$ ve $Al(NO_3)_3$ çözeltileri içerisinde zeta potansiyelinin negatiften pozitife dönüştüğü görülmüştür (Dikmen, 2007).

Çelik ve Ersoy (2002), yapmış olduğu çalışmada doğal zeolit olan klinoptilolitin elektrokinetik özelliklerini belirlemiştir. Klinoptilolitin, NH_4Cl, $CaCl_2$, $Al(NO_3)_3$ bu gibi tuzlarla, tek ve çoklu iyonların etkilerini belirlemek için zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Klinoptilolit suda negatif yüzey yükü sergilemekte ve pH 2-3'te asidik koşullarda bile bu karakteri korumaktadır. Buda klinoptilolitin pH 2-12 arasında şarjın sıfır noktasına (i.e.p.) sahip olmadığını ortaya koymaktadır. H^+ ve OH^- iyonları klinoptilolit için potansiyeli tayin eden (p.d.i.) iyonlardır. +3 değerlikli Al^{+3} katyonu hariç, tek ve çift katyonlar klinoptilolit yüzeyine ters etki göstermemektedir. Bu Al^{+3}'ün

kuvvetli adsorsiyonuna ve klinoptilolitin iyon değiştirmesine bağlanabilir. Tek değerlikli katyonlar yalnızca zeta potansiyelini düşürebilir ve elektriksel çift tabakayı azaltabilir. İki değerlikli iyonlar elektriksel çift tabakada spesifik adsorpsiyon dahil edilebilmesine rağmen iyon değiştirebilme yeteneği çok yüksek olduğu için zeolitin yüzey şarjında ters etki görülmemektedir. Bu çalışma elektriksel çift tabakada, tekli ve çoklu iyonları sağlamada bir örnek olarak gösterilebilir (Çelik ve Ersoy, 2002).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, Sivas yöresine ait zeolit minerali örneği kullanılmıştır. Temin edilen yüksek saflıktaki numuneler laboratuar tipi seramik bilyalı değirmen kullanılarak –38 μm tane boyutuna öğütülmüştür. Bu mineralin koagülasyonu için, koagülant olarak; $MgCl_2.6H_2O$ (Merck), $CuCl_2$ (Merck), $AlCl_3.6H_2O$ (Merck) ve $FeCl_3.6H_2O$ (Merck) kullanılmıştır. Süspansiyonların pH ayarı ise hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) %1 ve %5'lik çözeltilerinden yapılmıştır. Tüm deneyler distile su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Karıştırma düzeneği olarak Heidolph RZR 2021 marka karıştırma hızı ayarlanabilir mekanik bir karıştırıcı, pH ayarlamalarında JENCO marka 6230 pm/m V/TEMPT METER model bir dijital pH metre, numunenin ağırlığını ölçmek için RADWAG WPS marka 4000/C/2 model bir dijital tartı, zeta potansiyeli ölçümleri için BTC (Brookhaven Instruments Coorperation) marka bir cihaz kullanılmıştır. Koagülasyon deneyleri sonrası bulanıklık ölçümleri ise TB1 Portable Turbidimeter VELP SCIENTIFICA marka bir turbidimetre ile yapılmıştır.

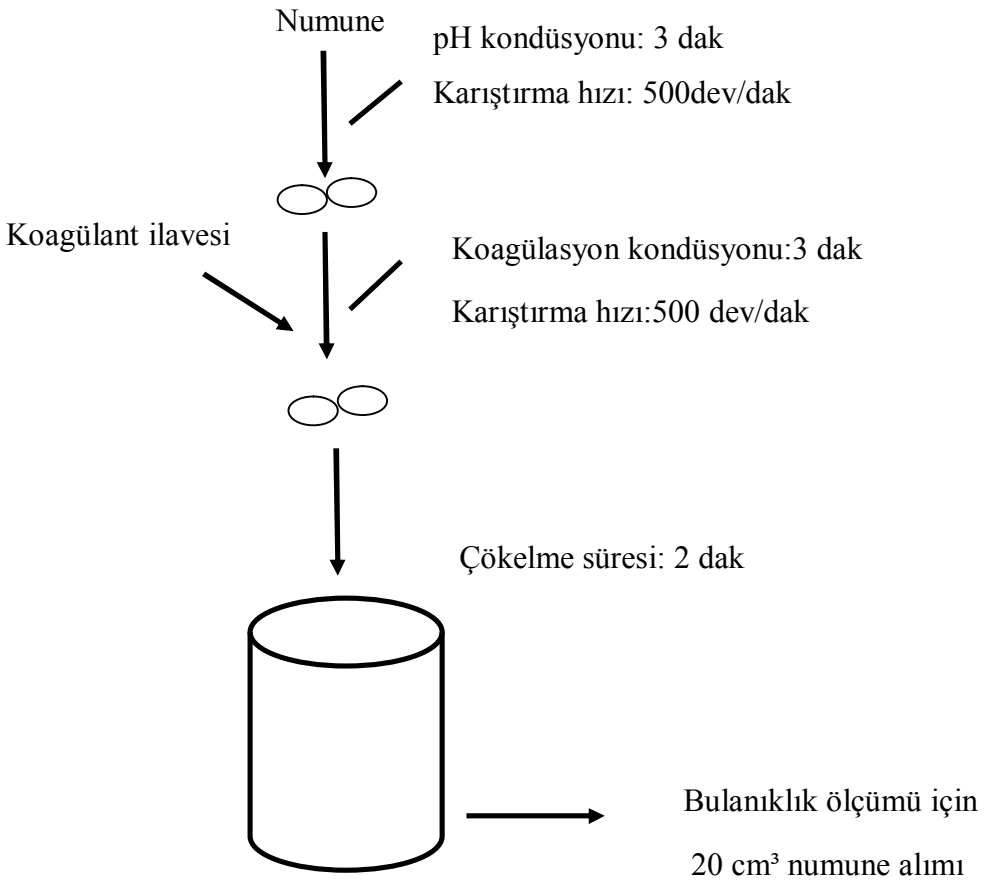
3.2. Yöntem

Koagülasyon deneyleri Şekil 3.1'de verilen akım şemasına göre 300 cm^3'lük ve içerisinde dört adet bariyer bulunan bir cam beherde yürütülmüştür. Deneylerde 1 gr katı numune ve 300 cm^3 distile su kullanılmıştır. Süspansiyona 500 dev/dk karıştırma hızında ilk olarak 3 dakikalık bir pH kondüsyonu ve daha sonra koagülant ilavesi yapılarak 3 dakikalık kondüsyon verilmiştir. Sonra sistem durdurulmuş ve 2 dakikalık bir çökelme süresinden sonra hava-su ara yüzeyinin 5 cm'lik bir mesafe altından özel bir sistemle bulanıklık ölçümü için 20 cm^3 numune süspansiyon alınmıştır. Alınan bu numune süspansiyon 80 cm^3 distile su ile seyreltilerek bulanıklılık değeri, türbidimetre ile belirlenmiş ve deneyin başarısı aşağıdaki formül ile tespit edilmiştir.

$$\% \text{ Koagülasyon verimi} = [(T_0 - T_f)/ T_0] \times 100 \quad (3.1)$$

T_0: Süspansiyonun koagülasyon öncesi bulanıklık değeri (NTU: Nephelometric Turbidity Unit).

T_f: Süspansiyonun koagülasyon sonrası bulanıklık değeri (NTU: Nephelometric Turbidity Unit).



Şekil 3.1. Koagülasyon deneylerinde izlenen akım şeması

Zeta potansiyeli ölçümlerinde ise 1 gr zeolit (-38 µm boyutlu) 300 cm³ distile su içinde ölçüm yapılmak istenen pH, koagülant tipi ve derişiminde 10 dak karıştırıldıktan sonra nispeten iri tanelerin çökelmesi için 5 dak beklenmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri için hazırlanan süspansiyonların sürekli olarak pH kontrolü yapılmış ve süspansiyon sıcaklığı oda sıcaklığında sabit tutulmuştur. Hazırlanan süspansiyondan yaklaşık 20 cm³ numune alınarak, plastikten imal edilmiş hücrelere konularak, ortalama 10 ölçüm yapılmış ve cihaz tarafından belirlenen ortalama değer ve standart sapma kaydedilmiştir. Standart sapmanın %2'nin üzerinde olması durumunda ölçümler tekrarlanmıştır. Böylelikle, zeolit mineralinin pH, katyon tipi ve konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyeli değerleri belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

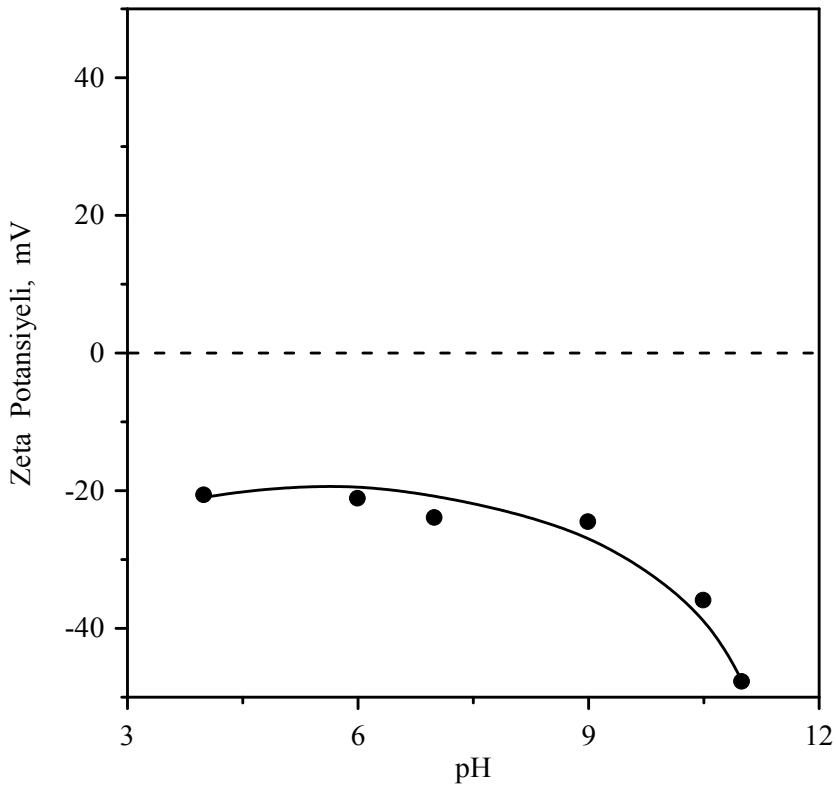
4.1. Farklı Değerlikli Katyonlara Sahip İnorganik Tuzlar ile Zeolit Mineralinin Elektrokinetik Özelliklerinin Belirlenmesi

Zeolit mineralinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla farklı değerlikli katyonlar kullanılarak, bunların pH ve katyon konsantrasyonu bağlı olarak etkileri araştırılmıştır.

Zeolit mineralinin herhangi bir katyon yokluğunda pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, zeolit minerali pH 4-11 aralığında negatif yüzey yüküne sahip olup, pH arttıkça negatif değerlerde bir artış gözlemlenmiştir. Ayrıca çalışılan pH aralığında zeolit mineralinin i.e.p. değeri tespit edilmemiştir.

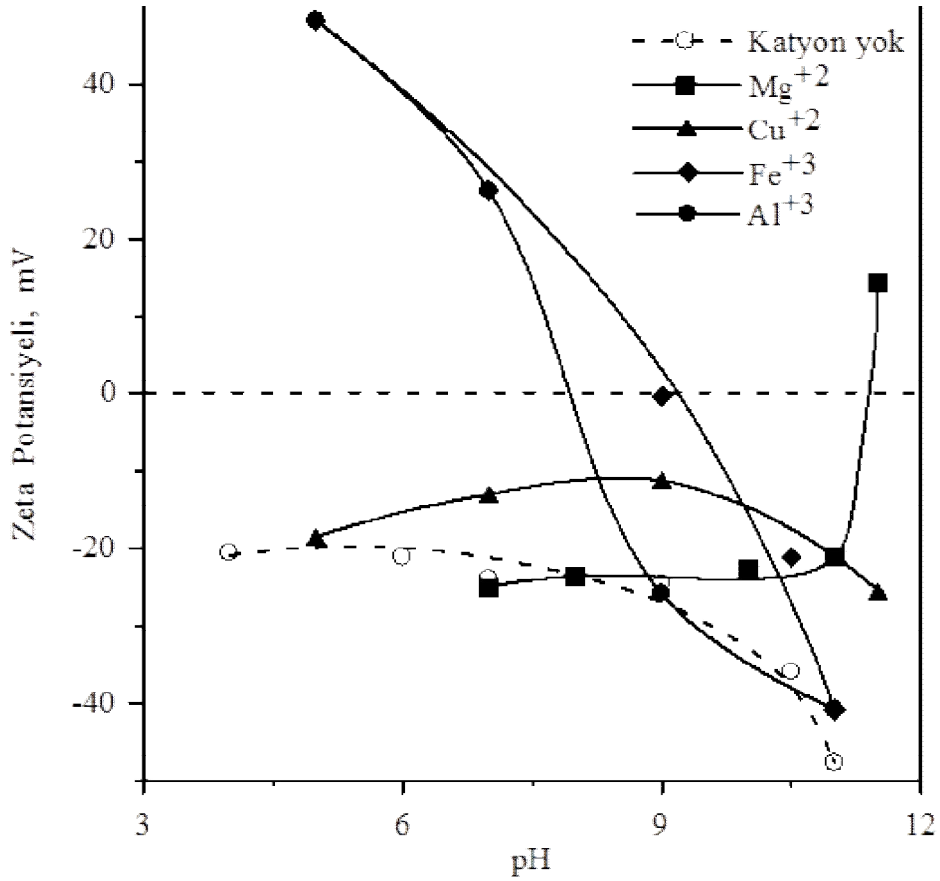
Dikmen (2007), tarafından yapılan çalışmada, zeolitin zeta potansiyeli üzerine farklı tür ve değerlikte katyonların etkisini incelemiştir. Zeolitin i.e.p. değerinin tespiti için pH 2-12 aralığında zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda çalışılan pH aralığında zeolite ait i.e.p değeri olmadığı tespit edilmiş ve bütün pH'larda negatif yüzey şarjına sahip olduğu ifade edilmiştir (Dikmen, 2007).

Ayrıca, Çelik ve Ersoy (2002), tarafından yapılan bir diğer çalışmada doğal haldeki zeolit olan klinoptilolitin elektrokinetik özelliklerini belirlemiştir. Klinoptilolitin suda negatif yüzey yükü sergilediği ve pH 2-3 gibi kuvvetli asidik koşullarda bile bu karakterini koruduğu ifade edilmiştir (Çelik ve Ersoy, 2002).



Şekil 4.1. Zeolitin pH'a bağlı olarak zeta potansiyelinin değişimi.

Mg^{+2}, Cu^{+2}, Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları varlığında zeolit mineralinin zeta potansiyelinin pH'a bağlı olarak değişimleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, Cu^{+2} iyonu varlığında çalışılan pH'larda zeolit minerali yüzeyi negatif potansiyele sahiptir. Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları varlığında ise sırasıyla yaklaşık pH 8 ve 9'un altında zeolit yüzeyinin pozitif potansiyel sergilediği, bu pH'ın yukarısında ise negatif şarja sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan, Mg^{+2} iyonu ile ise pH 11'in üzerinde yine pozitif potansiyel zeolit yüzeyi için tespit edilmiştir.



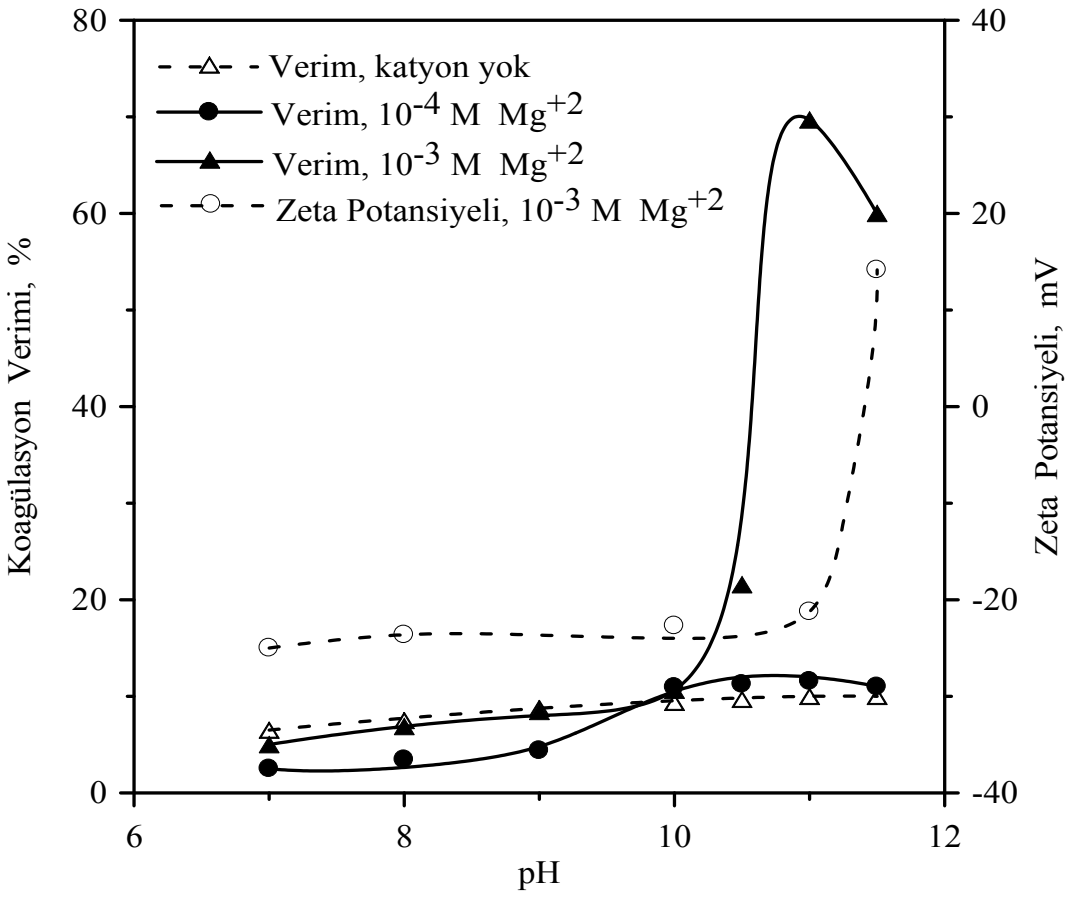
Şekil 4.2. 10^{-3} M Mg^{+2}, Cu^{+2}, Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunda zeolitin pH'a bağlı olarak zeta potansiyelinin değişimi.

4.2. Zeolit Süspansiyonunun Koagülasyon Özelliklerinin Belirlenmesi

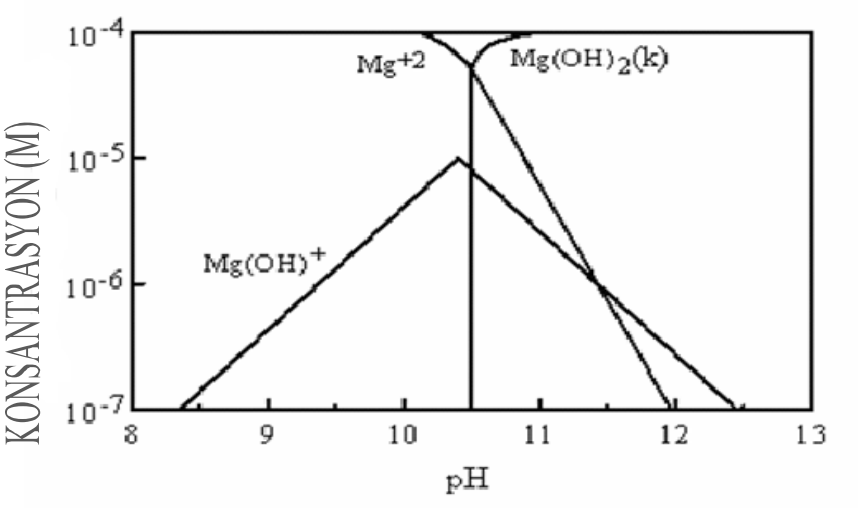
4.2.1. Magnezyum iyonunun etkisi

10^{-4} ve 10^{-3} M konsantrasyonlarında zeolit süspansiyonunun koagülasyonu üzerine pH'ın etkisinin araştırıldığı deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, pH 7-11 aralığında 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu derişiminin zeolitin koagülasyonunda olumlu bir etkisi olmamıştır. Ancak, 10^{-3} M konsantrasyonundaki magnezyum iyonu, zeolit süspansiyonunun koagülasyonunu yaklaşık pH 10.5'in üzerinde hızla artırmaya başlamış, pH 11 civarında en yüksek seviyeye ulaştırmış, ancak bunun üzerinde ise azalan bir eğilim göstermesine neden olmuştur. Ayrıca, Şekil 4.3'te zeolitin zeta potansiyelinin 10^{-3} M Mg^{+2} iyonu varlığında değişimi de verilmektedir. Buna göre, magnezyum iyonu varlığında yüksek koagülasyon verim değerlerinin elde edildiği pH aralıklarında (pH 10.5-11) zeolitin yüzeyindeki negatif şarjın büyüklüğü de azalmış ve hatta zayıfta olsa pozitif bir değere geçmiştir. Artan pH ile Mg^{+2} iyonlarının hidrolize oldukları ve bu hidroliz ürünlerinin

oldukça yüzey aktif oldukları bilinmektedir (Somasundaran, 1980; Klimpel, 1997; Hogg, 2000). Dolayısıyla, artan pH ile bu katyonun hidroliz ürünü olan $MgOH^{+}$'nın zeolit yüzeyine adsorbe olabildiği ve koagülasyona neden olduğu söylenebilir. Şekil 4.4'te verilen 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramından Mg^{+2} iyonu pH 8.4'ün üzerinde hidrolize uğradığı ve magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$ pH 10.5'ten sonra çökelmeye başladığı anlaşılmaktadır Magnezyum hidroksitin i.e.p. değeri 12-12.5 civarındadır (Iwasaki ve ark., 1980). Diğer taraftan, zeta potansiyeli ölçümleri ile elde edilen sonuçlar ile koagülasyon deney sonuçlarının biribirleriyle büyük ölçüde uyumlu olduğu yine ifade edilebilir.

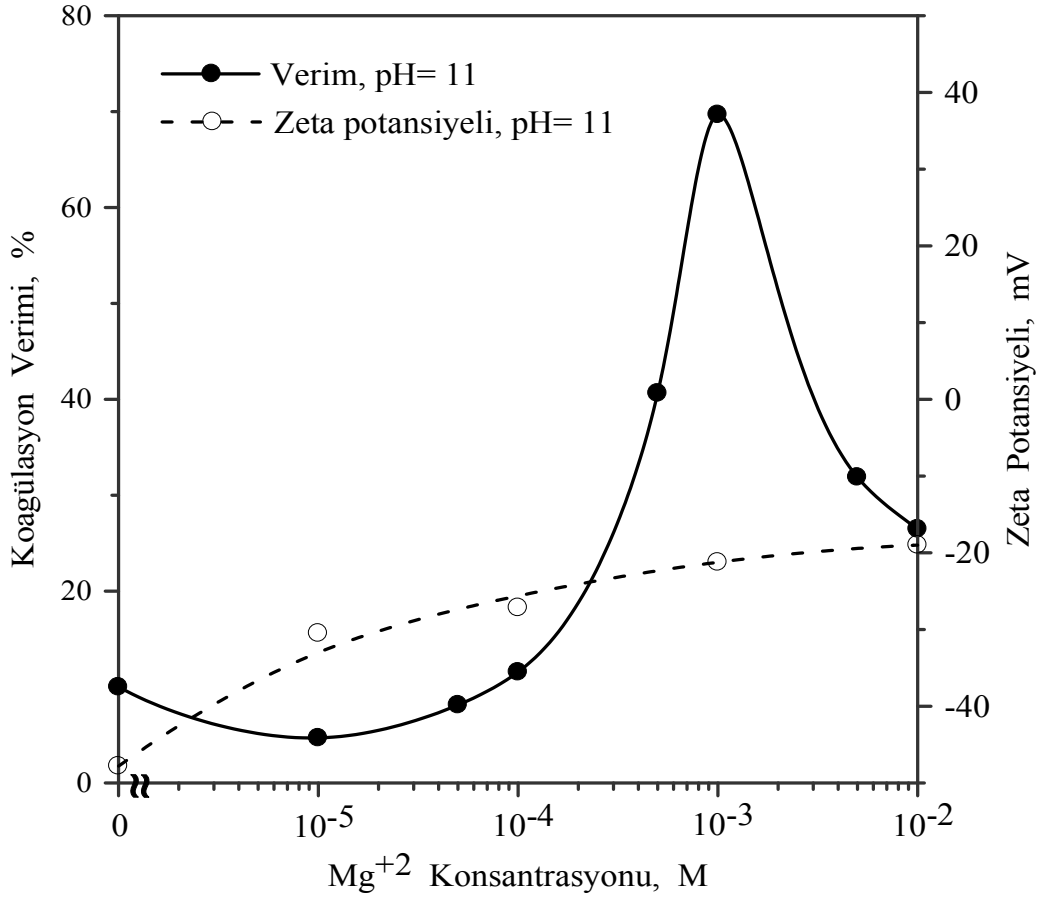


Şekil 4.3. Mg^{+2} iyonu varlığında zeolitin koagülasyonu üzerine pH'ın etkisi.



Şekil 4.4. 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramı (Butler, 1964).

Zeolit mineralinin koagülasyonu üzerine Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunun etkisi ise Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi, pH 11'de zeolit mineralinin koagülasyonu 10^{-3} M magnezyum iyonu konsantrasyonuna kadar hızla artmakta ve sonrasında ise azalmaktadır. 10^{-3} M derişiminde zeolit süspansiyonu yaklaşık %70 verimle koagüle edilebilmektedir. Daha yüksek Mg^{+2} iyonu konsantrasyonlarında zeolitin koagülasyonundaki azalmanın katyon konsantrasyonu artışı ile süspansiyondaki $Mg(OH)_2$ oluşumunun artması neticesinde olduğu söylenebilir. (Iwasaki ve Ark., 1980; Hogg, 2000; Özkan ve Yekeler, 2004) Magnezyum iyonu konsantrasyonunun artışına bağlı olarak zeolit mineralinin negatif zeta potansiyeli değerlerin de azaldığı yine şekilde görülmektedir.

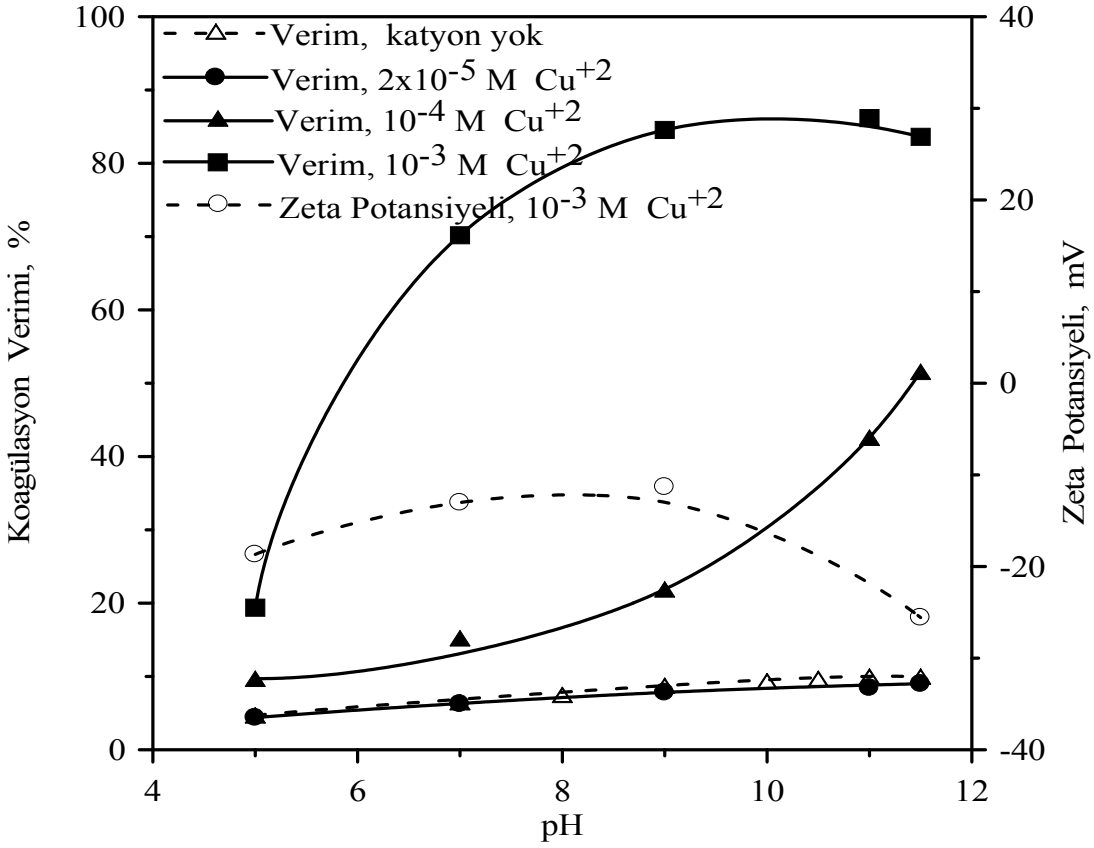


Şekil 4.5. pH 11'de Mg^{+2} iyonu konsantrasyonun zeolitin koagülasyonuna etkisi

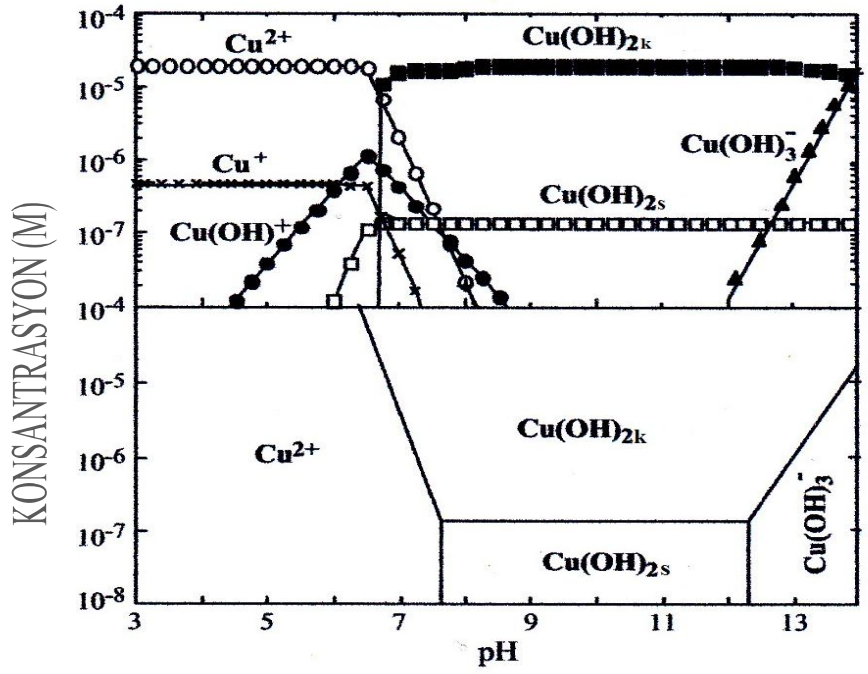
4.2.2. Bakır iyonunun etkisi

Zeolit süspansiyonunun pH'a bağlı olarak Cu^{+2} katyonu ilavesiyle koagülasyonunun araştırılmasında pH 5-11.5 aralığında $2.5x10^{-5}$, 10^{-4} ve 10^{-3} M Cu^{+2} iyonu derişimleri kullanılmıştır. Şekil 4.6'dan da anlaşılacağı gibi, pH'ın $2.5x10^{-5}$ M bakır konsantrasyonunda zeolitin koagülasyonu üzerine olumlu bir etkisi görülmemiştir. Ancak, 10^{-4} M ve özellikle 10^{-3} M Cu^{+2} iyonu varlığında artan pH ile zeolitin koagülasyon verimi de artış göstermiştir. pH 11'de 10^{-3} M Cu^{+2} iyonu varlığında % 86 'lık bir koagülasyon verimi elde edilmiştir. Yine Şekil 4.6'da, 10^{-3} M Cu^{+2} iyonu varlığında zeolitin pH ile zeta potansiyelinin değişimi görülmektedir. Şekil 4.6' da görüldüğü gibi, Cu^{+2} iyonu varlığında zeolit süspansiyonunun negatif yüzey şarjı pH 9'a kadar bir miktar azalmakta, pH 9'un üzerinde ise negatiflik artmaktadır. Şekil 4.7'de verilen 10^{-4} M Cu^{+2} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramına göre, Cu^{+2} iyonu pH 4.5'in üzerinde hidrolize uğramakta ve yaklaşık pH 7'de ise bakır hidroksit çökelmeye

başlamaktadır. Bakır hidroksitin i.e.p. değeri ise 9.4'tür (Parks, 1965). Zeolit mineralinin 10^{-3} M Cu^{+2} iyonu varlığında zeta potansiyeli ise pH 4-11.5 arasında negatif olmaktadır.



Şekil 4.6. Cu^{+2} iyonu varlığında zeolitin koagülasyonu üzerine pH'ın etkisi.

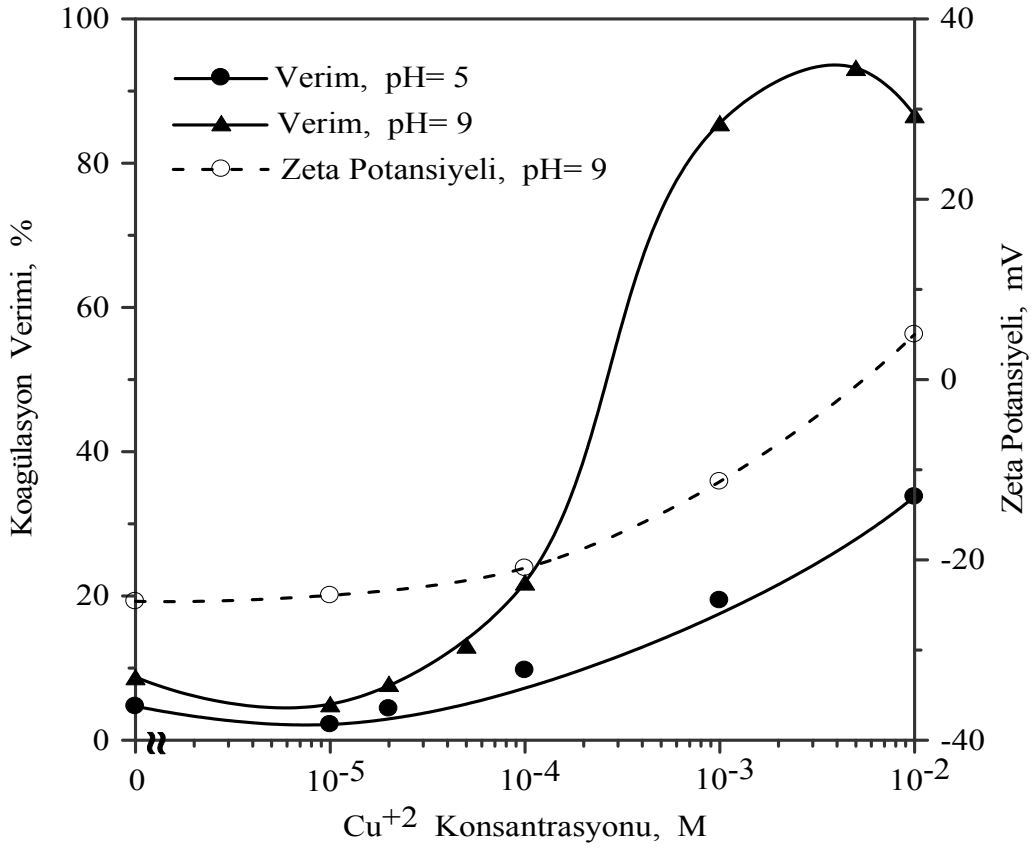


Şekil 4.7. 2×10^{-5} M Cu^{+2} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramı (Pugh ve Tjus, 1987).

pH 5 ve pH 9'da zeolitin koagülasyonu üzerine Cu^{+2} iyonu konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, zeolit mineralinin koagülasyonu pH 5'te 10^{-2} M bakır iyonu konsantrasyonunda yaklaşık %34 verimle sağlanırken, pH 9'da ise 5×10^{-3} M konsantrasyonundaki bakır iyonu varlığında %93'lik bir verim elde edilmiştir. Ayrıca, artan konsantrasyon varlığında zeolit minerali yüzeyinin negatif şarj büyüklüğü azalmakta ve yaklaşık 5×10^{-3} M konsantrasyonundan itibaren negatiften zayıfta olsa pozitife geçmiştir.

Yükselen ve Kaya (2003), yapmış olduğu çalışmada, pH 9-10 aralığında negatif şarjlı kaolin mineralinin, Cu^{+2} iyonları varlığında pH 10'larda pozitif bir şarja sahip olduğu ifade etmişlerdir(Yükselen ve Kaya, 2003).

Fornasiero ve Ralston (2005), tarafından ise negatif şarjlı kuvars mineralinin pH 9-10 aralığında ve yüksek Cu^{+2} iyonu konsantrasyonu varlığında yüzey şarjının pozitif olduğunu ifade etmişlerdir (Fornasiero ve Ralston, 2005).



Şekil 4.8. Farklı pH'larda Cu^{+2} iyonu konsatrasyonunun zeolitin koagülasyonuna etkisi.

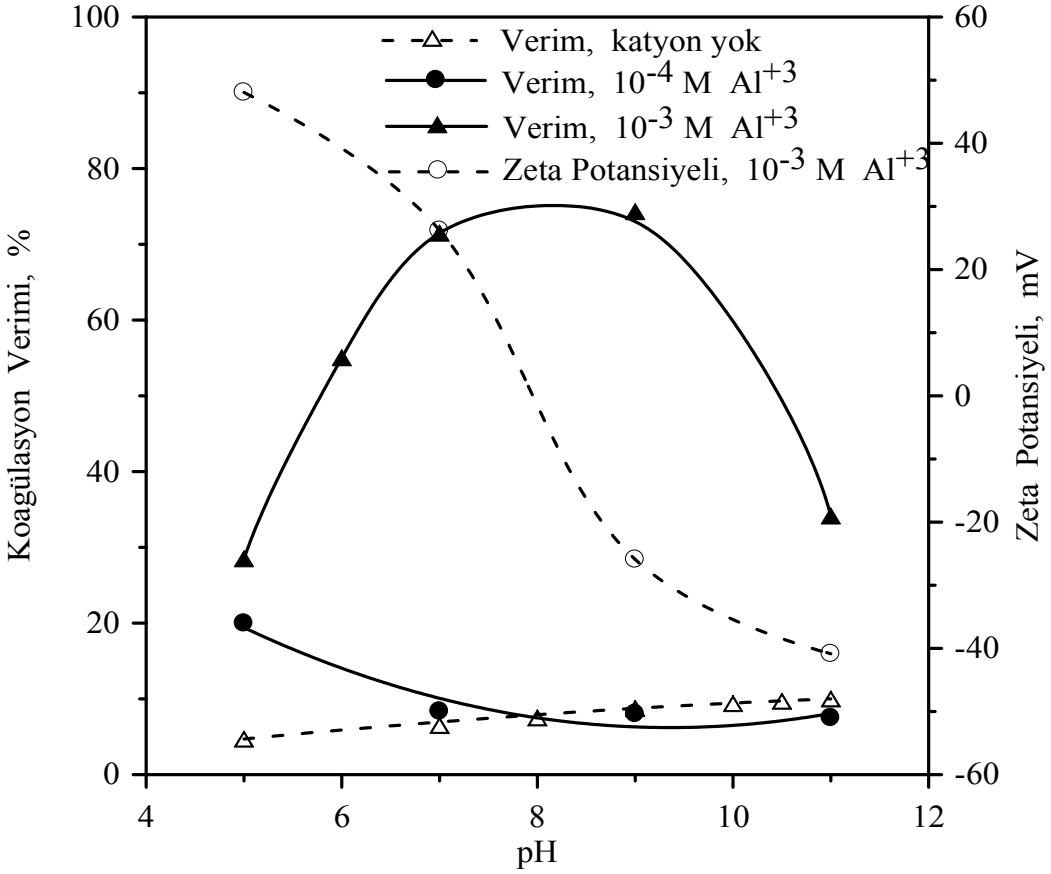
4.2.3. Alüminyum iyonunun etkisi

Zeolit süspansiyonunun Al^{+3} iyonu varlığında koagülasyonuna pH'ın etkisi Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, çalışılan pH aralığında 10^{-4} M alüminyum iyonu varlığında zeolitin koagülasyonu sağlanamamıştır. 10^{-3} M alüminyum iyounu varlığında ise zeolit süspansiyonunun koagülasyonu pH 9' a kadar artmış, yaklaşık %70'lik bir verim elde edilmiştir. Zeolitin 10^{-3} M Al^{+3} iyonu varlığında zeta potansiyel değerlerinin pH ile değişimi yine Şekil 4.9'da görülmektedir. Buna göre, yaklaşık pH 8'in altındaki pH değerlerinde Al^{+3} iyonları zeolit yüzeyinin şarjını pozitif yapmakta, ancak artan pH ile önce bu pozitif potansiyel azalmakta ve pH 8'den sonra ise negatife dönmektedir. Alüminyum iyonu varlığında zeolitin şarjın sıfır noktasına yaklaşık pH 8'de ulaşılmıştır. Zeta potansiyelinin nispeten düşük olduğu (zeta potansiyeli < ±15 mVolt) pH 6-9.5 aralığında koagülasyonda maksimum seviyelere ulaşmış olup, zeta potansiyel ölçümleri ile koagülasyon sonuçları birbirleriyle uyumludur. Şekil 4.10'da Al^{+3} iyonunun pH'a bağlı tür diyagramı verimektedir. Bu tür diyagramına göre Al^{+3} iyonu pH 2.4'ün üzerinde hidrolize olmaya başlamakta ve alüminyum hidroksit $Al(OH)_3$ pH_{PPT} 4.4' de çökelmeye başlamakta olup ayrıca alüminyum hidroksitin i.e.p değeri ise 9.3 civarındadır (Kragten, 1978).

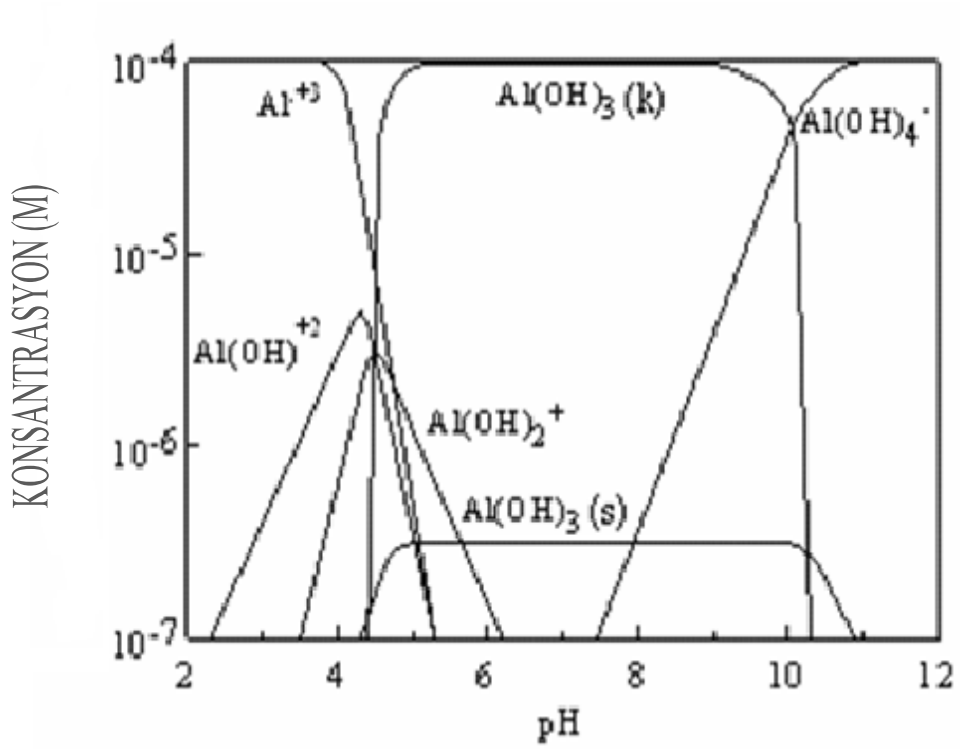
Alptekin (2006), traventen tozu süspansiyonunun koagülasyonunda pH'ın koagülasyona etkisini araştırmak amacıyla $AlCl_3$ koagülantı ile bir dizi çalışma yapmıştır. $AlCl_3$ ile yapılan koagülasyon çalışmasında pH'ın azalmasıyla bulanıklığında azaldığı ve bulanıklık için en iyi sonucun pH 6'da elde edildiği görülmektedir. Bu durum pH 6'da pozitif yüke sahip bulk çözeltide oluşan $Al(OH)_3$ çökeleğinin (Kusaka ve ark., 1997) veya olası artı yük kompleks Al-hidroksil bileşiklerinin aynı pH'ta negatif yüke sahip traverten üzerine adsorplanmasıyla (veya depolanmasıyla) oluştuğu düşünülmektedir ve hem de $Al(OH)_3$ çökeleğinin oluşması sırasında meydana gelen süpürme yönteminin bir arada etkin olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. pH 7.5 ve 9'daki koagülasyonlarda ise süpürme yönteminin çok daha egemen olduğu ve yük nötralizsyonunun etkinliğinin azaldığı ve özellikle pH 9'da bunun tamamen kaybolduğu söylenmiştir. Çünkü $Al(OH)_3$ sıfır yük noktası pH 9.3 (Kragten, 1978; Kusaka ve ark., 1997) olup, $Al(OH)_3$ yüzey yükü (veya zeta potansiyeli) pH 9'da sıfıra çok yakın olduğundan eksi yüzey yüklü traventen ile elektrostatik etkileşim zayıflayacak ve dolayısıyla kümeleşme ihtimali azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca pH 9'da ortamda kısmende olsa bulunabilecek $Al(OH)_4^-$ kompleksi nedeniyle traventen

süspansiyonundaki dispersiyonun artmasına yani koagülasyon şartlarının bozulmasına neden olduğu ifade edilmiştir. Benzer bulgular zeolit süspansiyonunun alüminyum iyonu ile koagülasyonunda da gözlenmiştir (Alptekin, 2006).

Uçbeyiay (2010), yaptığı çalışmada 10^{-4} M ve 10^{-2} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonu varlığında pH'ın kolemanit koagülasyonuna etkisini araştırmıştır. 10^{-2} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonunda, kolemanit süspansiyonunun pH 9-11 aralığında sağlanmış olup, sonrasında artan pH ile süspansiyonun dispersiyon kabiliyeti oldukça artarak güçlü bir stabilizasyon gerçekleştirmiştir. 10^{-4} M Al^{+3} konsantrasyonu varlığında ise, pH 9-11.5 aralığında kolemanit süspansiyonunun koagülasyonu meydana gelmektedir, ancak sonrasında koagülasyon başarısı azalmaktadır (Uçbeyiay, 2010).

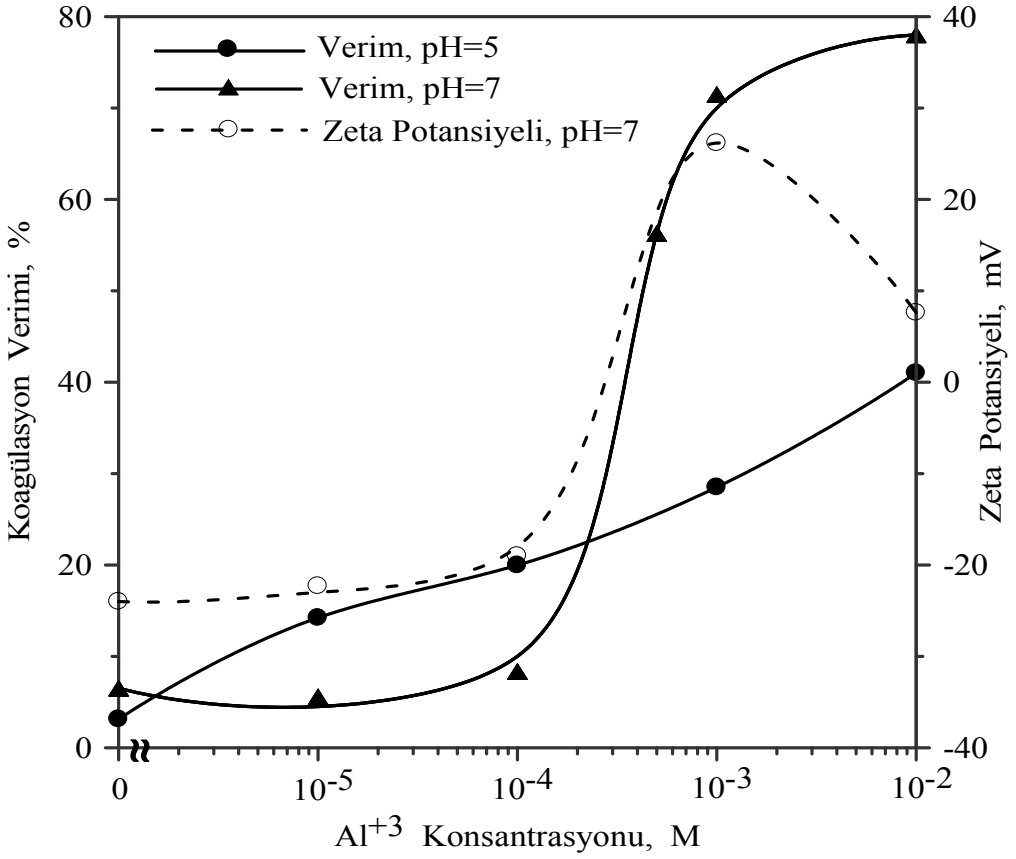


Şekil 4.9. Al^{+3} iyonu varlığında zeolitin koagülasyonunu üzerine pH'ın etkisi.



Şekil 4.10. 10^{-4} M Al^{+3} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramı (Kragten, 1978).

Al^{+3} iyonu konsantrasyonunun zeolit süspansiyonunun koagülasyonuna olan etkisi Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.11'den de anlaşılacağı gibi, zeolit mineralinin koagülasyonu pH 5'te ve 10^{-2} M katyon konsantrasyonunda %41 verimle, pH 7'de ve 10^{-3} M katyon konsantrasyonunda %71 verim sağlanabilmektedir. Zeolitin pH 7'de zeta potansiyeli, 2×10^{-4} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonunda yüzey şarjı negatiften pozitife geçiş göstermiştir. Daha yüksek iyon konsantrasyonlarında ise zeolit mineralinin pozitif yüzey şarjı önce artmış, 10^{-3} M derişiminden sonra ise azalma göstermiştir.

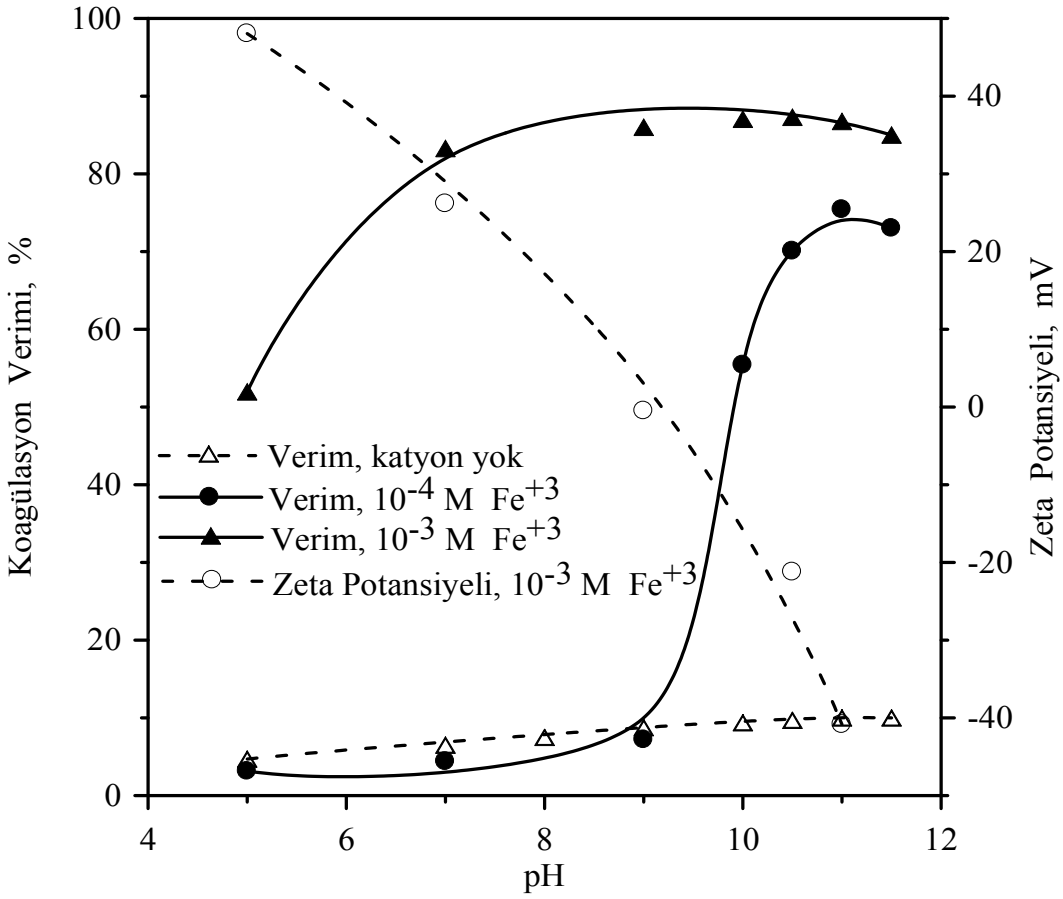


Şekil 4.11. Farklı pH'larda Al^{+3} iyonu konsatrasyonunun zeolitin koagülasyonuna etkisi.

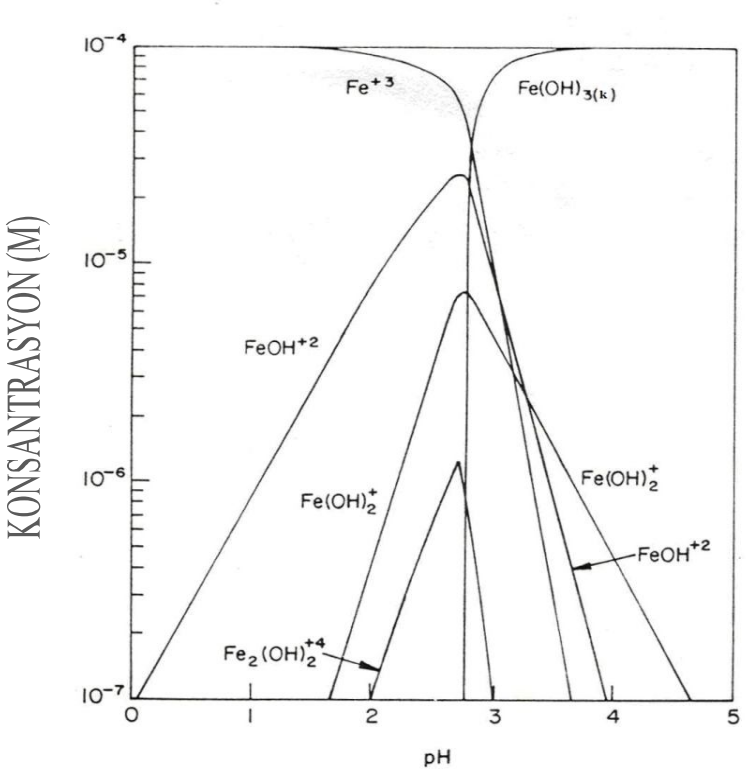
4.2.4. Demir iyonunun etkisi

Fe^{+3} iyonu varlığında pH'ın zeolit süspansiyonunun koagülasyonuna etkisi Şekil 4.12'de verilmiştir. 10^{-4} M konsantrasyonundaki Fe^{+3} iyonu varlığında zeolitin koagülasyonu pH 9-11.5 aralığında sağlanmıştır. 10^{-3} M Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunda ise tüm pH'larda koagülasyon oluşurken, koagülasyon verimi pH 8'e kadar artmış daha yüksek pH'larda önemli bir değişiklik görülmemiştir. 10^{-3} M Fe^{+3} iyonları varlığında zeolitin zeta potansiyeli pH 9.2'in altındaki pH'larda pozitif olup, pH arttıkça pozitiften negatife sürekli azalan bir eğilim göstermiştir. Demir iyonu varlığında zeolitin şarjın sıfır noktasına yaklaşık pH 9.2'dir. Yani, Şekil 4.13'te demirin pH'a bağlı tür diyagramından da görüldüğü gibi demir iyonunun $Fe(OH)_3$ olarak çökelmesi yaklaşık pH 2.8'dir. $Fe(OH)_3$ sıfır yük noktası pH 8 olduğu ifade edilmiştir (Kosmulski, 2009). Bu yüzden de zeolit mineralinin yüksek pH'larda demir iyonu varlığında negatif yüzey şarjına sahip olması zeolit yüzeyi $Fe(OH)_3$ ile kaplandığı için ve demir hidroksitin i.e.p değerinin pH 8 olması ile ifade edilebilir.

Alptekin (2006), traventen tozu süspansiyonunun koagülasyonunda pH'ın koagülasyona etkisini araştırmak amacıyla hafif asidik (pH 6), bazik (pH 9) ve doğal pH'larda (pH 7.5) $FeCl_3$ koagülantı ile bir dizi çalışma yapmıştır. $FeCl_3$ koagülantı ile yapılan çalışmada pH arttıkça çökelme hızında bir azalma ve hafif asidik pH'da (pH 6) en iyi koagülasyon verimi elde etmiştir. Dolayısıyla pH 6'da negatif yüke sahip olan traventen üzerine depolanan (çökelen) artı yüklü $Fe(OH)_3$ bileşiklerinin sağladığı yük nötralizasyonu mekanizmasının koagülasyonda da etkili olmasıdır. pH 7.5'te oluşan $Fe(OH)_3$'in çok düşük zeta potansiyeline sahip olması ve pH 9'da oluşan $Fe(OH)_3$'in ise negatif yüzey yüküne sahip olması bu sebeple koagülasyon için gereken tane-tane etkileşiminin yeterli olmaması veya tam tersi bu etkileşimin koagülasyona ters yönde etki etmesinden kaynaklandığını ifade etmiştir (Alptekin, 2006).

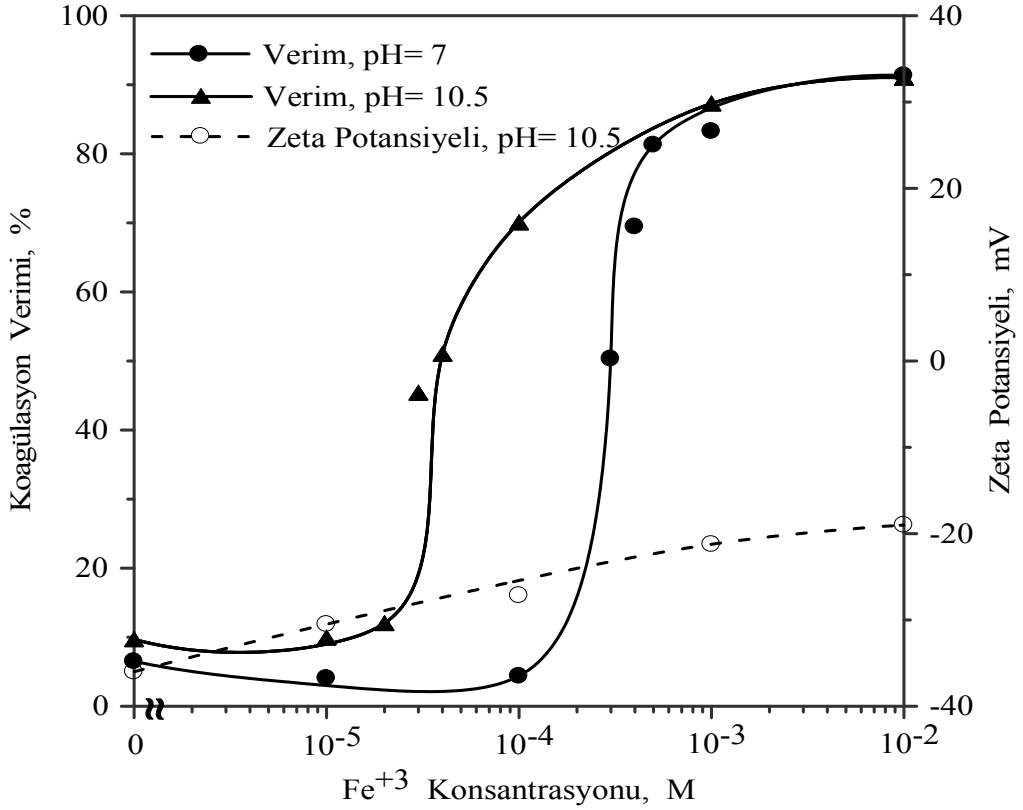


Şekil 4.12. Fe^{+3} iyonu varlığında zeolitin koagülasyonunu üzerine pH'ın etkisi.



Şekil 4.13. 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu için pH'a bağlı tür diyagramı (Butler, 1964).

Zeolit mineralinin koagülasyonu üzerine demir iyonu konsantrasyonunun etkisi ise Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.14'te görüldüğü gibi, zeolit minerali pH 7'de 10^{-2} M demir iyonu konsantrasyonunda %91 verimle, pH 10.5'te ise 10^{-3} M konsantrasyonunda %87 verimle koagüle edilebilmiştir. Ayrıca, zeolitin yüzey şarjı 10^{-5} -10^{-2} M demir iyonu konsantrasyon aralığında negatiftir ve artan iyon konsantrasyonu ile negatif yüzey şarjının büyüklüğü de azalmaktadır.



Şekil 4.14. Farklı pH'larda Fe^{+3} iyonu konsatrasyonunun zeolitin koagülasyonuna etkisi.

4.2.5. Zeolit minerali için zeta potansiyeli ve koagülasyon sonuçlarının genel değerlendirilmesi

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, 10^{-3} M Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları varlığında zeolit mineralinin pH'a bağlı zeta potansiyel değişimleri birbirlerine benzerlik göstermektedirler. Yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde 10^{-3} M Al^{+3} ve Fe^{+3} varlığında düşük pH'larda zeolitin yüzey şarjı pozitif iken pH arttıkça pozitiften negatife sürekli azalan bir eğilim göstermiştir. Zeolitin alüminyum ve demir iyonları varlığında yüksek pH'larda negatif yüzey şarjına sahip olması, demir ve alüminyumun tür diyagramında görüldüğü gibi yüksek pH'larda zeolit yüzeyinin $Al(OH)_3$ veya $Fe(OH)_3$ ile kaplamasıyla ve alüminyum hidroksitin i.e.p. değeri pH 9.3, demir hidroksitin ise i.e.p. değeri pH 8 olmasıyla açıklanabilir. Yani, bu bileşiklerin belirtilen i.e.p değerlerinin üzerindeki pH'larda negatif potansiyele sahip olmaları neticesinde bu bileşiklerle kaplı zeolit mineralinin de negatif potansiyel sergilediği ifade edilebilir. Ayrıca, 10^{-3} M Mg^{+2} ve Cu^{+2} iyonları varlığında zeolit mineralinin koagülasyonun her iki iyon için nispeten yüksek pH'larda sağlandığı belirlenmiştir. pH 11'de Mg^{+2} ve pH 9'da Cu^{+2} iyonu

konsantrasyonunun zeolitin koagülasyona etkisi, artan konsantrasyon ile belirli bir derişime kadar artış yönünde olmuş ve zeta potansiyeli ölçümlerine göre artan konsantrasyon varlığında negatif yüzey şarjının büyüklüğü azalmaktadır.

Zeolit süspansiyonunun magnezyum klorür, bakır II klorür, alüminyum klorür ve demir III klorür varlığında koagülasyon özellikleri genel olarak değerlendirildiğinde en yüksek koagülasyon değerlerinin elde edildiği pH ve katyon konsantrasyonları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'den anlaşılacağı gibi, koagülasyon verim değerleri magnezyum ve bakır iyonları varlığında daha yüksek pH'larda, demir ve alüminyum iyonları varlığında ise nispeten daha düşük pH'larda yüksek değerlere ulaşmaktadır. Ayrıca genel olarak değerlendirildiğinde Mg^{+2} ile Cu^{+2} ve Al^{+3} ile Fe^{+3} iyonları birbirleriyle benzerlik gösterdiği söylenebilir. Buna ilaveten, pH 9'da 5×10^{-3} M bakır iyonu konsantrasyonunda %93'lük koagülasyon verimi ile en yüksek verime ulaşılmıştır.

Çizelge 4.1. Zeolit süspansiyonu için optimum koagülasyon şartları

Katyon Konsantrasyonu	pH	Koagülasyon Verimi,%
10^{-3} M Mg^{+2}	11	70
10^{-3} M Cu^{+2}	9-11	80-86
10^{-3} M Al^{+3}	7-9	70-73
10^{-3} M Fe^{+3}	7-11	80-87

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, zeolit minerali süspansiyonun farklı değerlikli katyonlara sahip inorganik tuzlar (magnezyum klorür, bakır II klorür, alüminyum klorür ve demir III klorür) ile koagülasyon özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışılmıştır.

Yapılan zeta potansiyeli ölçümlerine göre zeolit minerali pH 4-11 aralığında negatif yüzey yüküne sahip olup, pH arttıkça negatif değerlerde bir artış gözlemlenmiştir. Ayrıca çalışılan pH aralığında zeolit mineralinin i.e.p. değeri tespit edilememiştir.

pH 7-11 aralığında 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu derişiminin zeolitin koagülasyonunda olumlu bir etkisi olmamıştır. pH 10.5-11 aralığında 10^{-3} M Mg^{+2} iyonu zeolit süspansiyonunu yaklaşık %70 verimle koagüle edilebilmektedir. 10^{-3} M Mg^{+2} iyonu varlığında yaklaşık pH 10.5-11 aralığında zeolitin yüzeyindeki negatif şarjın büyüklüğü de azalmış ve hatta zayıfta olsa pozitife bir değere sahip olmuştur. 10^{-3} M Mg^{+2} iyonu varlığında ve yaklaşık pH 11.5'te ise zeolit minerali için şarjın sıfır noktasına ulaşılmıştır.

pH'ın $2.5x10^{-5}$ M Cu^{+2} iyonu konsantrasyonunda zeolitin koagülasyonu üzerine olumlu bir etkisi görülmemiştir. pH 5'te 10^{-2} M bakır iyonu varlığında yaklaşık %34, pH 11'de 10^{-3} M Cu^{+2} iyonu varlığında % 86 'lık bir koagülasyon verimi ve pH 9'da ise 5×10^{-3} M konsantrasyonundaki bakır iyonu ile %93'lik bir verim elde edilmiştir. Artan bakır konsantrasyonu ile zeolit mineralinin yüzeyinin negatif şarjının büyüklüğü azalmakta, 5×10^{-3} M konsantrasyonundan itibaren ise zeolitin yüzey şarjı negatiften zayıfta olsa pozitife geçmiştir.

10^{-4} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonunda artan pH ile zeolitin koagülasyonu sağlanamamıştır. pH 5'te ve 10^{-2} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonunda %41 verimle, pH 7'de ve 10^{-3} M konsantrasyonunda ise %71 verimle koagülasyon sağlanabilmektedir. Zeta potansiyelinin nispeten düşük olduğu (zeta potansiyeli < ±15 mVolt) pH 6-9.5 aralığında koagülasyonda maksimum seviyelere ulaşmaktadır. Yaklaşık pH 8'de zeolit minerali için 10^{-3} M Al^{+3} iyonu varlığında şarjın sıfır noktasına ulaşılmıştır. Yaklaşık pH 8'in altındaki pH değerlerinde Al^{+3} iyonları zeolit yüzeyinin şarjını pozitif yapmakta, ancak artan pH ile önce bu pozitif potansiyel azalmakta ve pH 8'den sonra ise negatife dönüşmektedir.

10^{-4} M konsantrasyonundaki Fe^{+3} iyonu varlığında zeolit süspansiyonunun koagülasyonu pH 9-11.5 aralığında sağlanırken, 10^{-3} M Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunda ise tüm pH'larda koagülasyon sağlanmıştır. Zeolit süspansiyonu pH 7'de 10^{-2} M demir iyonu konsantrasyonunda %91 verimle, pH 10.5'te ise 10^{-3} M konsantrasyonunda %87 verimle koagüle edilebilmiştir. 10^{-3} M Fe^{+3} iyonları varlığında zeolitin zeta potansiyeli pH 9.2'in altındaki pH'larda pozitif olup, pH arttıkça pozitiften negatife sürekli azalan bir eğilim göstermiştir. pH 10.5'te ise artan iyon konsantrasyonu ile negatif yüzey şarjının büyüklüğü de azalmaktadır. 10^{-3} M Fe^{+3} iyonları varlığında zeolit minerali için şarjın sıfır noktası yaklaşık pH 9.2'dedir.

İnorganik tuzların minerallerin elektrokinetik özelliklerine etkisi, onların pH, konsantrasyon ve kimyasal yapılarına bağlı olarak sulu çözeltilerdeki hidroliz olma ve çökelme karakteristikleri dikkate alınarak açıklanabilir. Zeolit süspansiyonunun koagülasyonunda 10^{-3} M Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları ile nispeten düşük pH'larda koagülasyon gerçekleşirken, Mg^{+2} ve Cu^{+2} iyonları ile ise daha yüksek pH'larda koagülasyon sağlanmıştır. pH 9'da Cu^{+2}, pH 7'de Al^{+3} ve pH 10.5'de Fe^{+3} iyonları varlığında artan iyon konsantrasyonu ile koagülasyon verimi de artmıştır. pH 11'de ise artan Mg^{+2} iyonu konsantrasyonu ile koagülasyon verim artmış, ancak 10^{-3} M iyon konsantrasyonun üzerinde ise koagülasyon verimi azalma göstermiştir.

5.2. Öneriler

Uygulamada pek çok koagülant türü mevcuttur ve bunların özellikleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle, zeolit minerali üzerine farklı katyonlara sahip inorganik tuzlar ile yapılan koagülasyon çalışmalarında, zeolitin uygun koagülant ile muamele edilmesi ve çeşitli çalışma faktörlerinin belirlenmesi bu bakımdan önemlidir. Bu çalışmada, endüstriyel bir mineral olan zeolitin koagülasyon özellikleri incelenerek ortaya konulmuş ve bu mineral için uygun koagülant tipi ve koagülasyon koşulları belirlenmiştir. Bu bilgiler sayesinde endüstriyel susuzlandırma işlemlerinin önemli bir aşaması olan tikinerlerdeki çökeltme sırasında ince boyutlu zeolit tanelerinin daha etkin bir şekilde çökeltilmesi sağlanabilir. Uygun pH ve konsantrasyon kullanılması ile magnezyum klorür, bakır II klorür, alüminyum klorür ve demir III klorür gibi koagülantlarla ince boyutlu zeolit tanelerinin çökelmesi hızlandırmakta, dolayısıyla daha etkin bir katı–sıvı ayrımı yapılarak susuzlandırma işlemi gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

Alptekin, A.,M., 2006, Doğal taş atık sularının flokülasyon/koagülasyon yöntemiyle arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Afyon, 54-55-56.

Atak, S., 1982, Flotasyon ilkeleri ve Uygulaması, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul

Aydın, F., 2007, Katı atık sızıntı sularının adsorpsiyon yöntemi ile arıtımının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Samsun, 140.

Balja, Z., 2005, Influence of different concentrations of Al:(SO_4 and anionic polyelectrolytes on tannery wastewater floccülation, *Desalination*, 171, 13, 21.

Butler, J.N., 1964, Ionic equilibrium, *Addison-Wesley*, USA, 280-283,.

Cheng, W., P. and Chi, F. H., 2002, A study of coagulation mechanisms of polyferric sulphate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method, *Water Research*, 4583 – 4591.

Ching, H., Tanaka, T., Elimelech, S. M., 1994, Dynamics of coagulation of kaolin particles with ferric chloride, *Water Research*, 28(3), 559 – 569.

Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1980, Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text, *Wiley-Interscience Publication*, New York.

Çalış N., 2003, Manisa-Gördes Bölgesi Zeolitlerinin Zenginleştirilmesinde Yapısal Özelliklerin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir*, 44-51

Çelik, M. ve Ersoy, B., 2004, Mineral Nanoparticles Electrokinetics, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnolog*y, 207-216.

Çelik, M. ve Ersoy, B., 2002, Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes, *Mıcroporus and Mesoporous Materials,* 55, 305-312

Çulfaz, M. ve Baş, B., 1991, Zeolit X'de Na-Mg ikili iyon değişim dengesi, *Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 15,54-65.

Dikmen, S., 2007, HDTMA-Zeolitin hazırlanması ve sulu çözeltiden nitrat adsorpsiyonu, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir, 83.

Demir, M., Asit ve Baz Kavramları, http://web.adu.edu.tr/user/mdemir/K213/04-asitvebazkavramlari.pdf, [14 Mayıs 2013].

DPT, 1996, VII. BeşYıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Diğer Endüstri Mineralleri, *Cilt-1, No: DPT:2421-ÖİK:480, Ankara*.

Duan, J. and Gregory, J., 2003, Coagulation by hydrolysing metal salts, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100 – 102; 475 – 502.

Edzwald, J.and Kelley, M., 1998, Control of Cryptosporidium: From reservoirs to clarifiers to filters, *Water science and technology,* 37, 1-8.

Ergun, O.N. ve Kuleyin, A., 1996, Zeolitize volkanik tüf (klinoptilolit) kullanılarak sudan kurşun giderimi, IX Mühendislik Sempozyumu, Çevre Bildirileri Kitabı*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Isparta,* 13-16.

Flanigan, E.M. and Mumpton F.A., 1981, Commercial Properties of Natural Zeolites, In Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, *Book Crafters Inc*, 165-174.

Fornasiero, D. and Ralston, J., 2005, Cu(II) and Ni(II) Activation in The Flotationof Quartz, Lizardite and Chlorite, *International Journal of Mineral Processing*, 76, 75-81.

Geçkinli, A. E., 1991, İleri Teknoloji Malzemeleri , *Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul*, 10-15.

Grace, M. R., Hislop, T. M., Hart, B. T., Beckett, R. 1997, Effect of saline ground water on aggregation and settling of suspended particles in a turbid Australian river, Colloids and Surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects*, 120 (1-3), 123 – 141.

Gregory, J., 1989, Fundamental of Flocculation, Critical Reviews in Environmental Controls, *J.Colloid Interface Sci.,* 19(3), 185-230.

Gregor, J., E., Nokes, C. J., Fenton, E., 1997, Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation, *Water Research*, 31, 2949 – 2958.

Gottardi, G., 1978, Mineralogy and Crystal Chemistry of Zeolites, Natural Zeolites:*Occurrence, Properties, Use, Eds.Sand, L.B.,* Mumpton, F.A.,Pergamon Press, 31-44.

Gottardi, G., 1986, The Crystal Chemistry of Natural Zeolites, *Pure & Appl. Chem*., 58, 10, 316-366.

Gölhan, M. ve Aksoğan, S., 1970, Suların Arıtılması, Cilt I, *Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul*, 93 – 100, 119 – 126.

Hahn, H. and Stumm, W.,1968, Kinetics of coagulation with hydrolyzed AI (III): The rate-determining step, *Journal of colloid and interface science,* 28, 134-144.

Hammer, M. J., Hammer Jr. M. J., 1996, Water and Wastewater Technology, 3rd Edition, *Prentice Hall,* New Jersey, 21 – 22.

Hay, L,R., 1978**,** Geologic Occurrence Of Zeolites, *Department Of Geology And Geophysics Universty Of California*, 35.

Hernandez, M.A. and Corona, L., 2000, Adsorption Characteristics of Natural Erionite,

Clinoptilolite and Mordenite Zeolites from Mexico, *Adsorption*, 6, 33–45.

Hogg, R., 2000, Flocculation and dewatering. Int. J., *Miner. Process*., 58, 223-236.

Iwasaki, I., Smith, K.A., Lipp,R.J., Sato, H.,1980, Effect of calcium andmagnesium ion on selectivedeslimingandcationic flotation of quartz fromironores, in: Somasundaran, P. (Ed.), *Fine Particle Processing* 2 , 1057−1082.

İleri, S., 1978, Zeolitler, *Hacettepe Üniversitesi Yer Bilimleri Enstitüsü Yayını*, *Ankara,* 40-44.

İnan Z., 2002, Klinoptilolit bakımından zengin doğal batı anadolu zeolitlerinin toryum, kadmiyum ve krom sorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 7

İpekoğlu, Ü., 1985, Susuzlandırma (Katı-Svı Ayrımı) ve Yöntemleri, Maden Mühendisliği Bölümü, *D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi*, İzmir.

Kan, C., Huang, C., Pan, J. R., 2002, Time requirement for rapid – mixing in coagulation, Colloidsand Surfaces A: *Physicochemical and Engineering Aspects,* 203, 1 – 9.

Kim, T., Park, C., Shin, E., Kim, S., 2004, Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride, *Desalination*, 161, 49 – 58.

Kim, W. and Ludwid, H. F., 1965, Cation-exchange capacity and pH in coagulation process, *Journal of American Water Works Association,* 57, 327 – 348.

Klimpel, R. R., 1997, Introductıon to chemıcals used in particle systems, *ERC Particle Secience & Technology*, Florida, 10-13.

Kosmulski, M., 2009, Compilation of PZC and IEP of Sparingly Soluble Metal Oxides and Hydroxidesfrom Literature, *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, 14-25.

Kragten, J., 1978, Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution, *Ellis Horwood*, Chichester, 16-27.

Kusaka, E., Kamata, Y., Fukunata, Y. and Nakahiro, Y., 1997, Effect of Hydrolysed Metal Cations on the Liquid- Liquid Extraction of Silica Fines with Cetyltrimethylammonium Chloride, *Colloids and surfaces*, 139, 155-162.

Mpofu, P., Addai-Mensah, J., and Ralston, John., 2005, Interfacial chemistry, particle interactions and improved dewatering behaviour of smectite clay dispersions, *International Journal of Mineral Processing,* 75, 3-4.

Mumpton A. F., 1978, Natural Zeolites: A New Industrial Mineral Commodity. Department Of The Earth Sciences*, State University College, Brockport*, 4,421.

Oğuz, M., 1986, Fizikokimyasal Arıtım, *TMMOB Kimya Müh. Odası*, Ankara.

Okuda, T., Baes, A. U., Nishijima, W., Okada, M., 2001, Coagulation Mechanism of salt solution extracted active component in Moringa Oleiferaseeds, *Water Research*, 35 (3), 830 – 834.

Öter, Ö., 2002, Zeolitin asit-baz modifikasyonu ve modifiye zeolitin çevre koruma uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, *DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 4, 5, 20, .

Özbayrak Ö., 2004, Dogal zeolitlerin pestisit gideriminde kullanılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü,* İzmir, 75.

Özbelge, T. A., Özbelge, Ö. H., Başkaya, S. Z., 2002, Removal of phenolic compounds from rubber – textile wastewaters by physico – chemical methods ,*Chemical Engineering and Processing*, 41, 719 – 730.

Öztürk, A., 1985, Koagülasyon proseslerinde koagülant dozunun çeşitli faktörlere göre değişimi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5 – 25.

Öztürk, İ. İ., ASİTLER ve BAZLAR, http://euniversite.nku.edu.tr/kullanicidosyalari/file/ASITLERVEBAZLAR.pdf, [14 Mayıs 2013].

Özkan, A. and Yekeler, M., 2004, Coagulation and flocculation characteristics of celestite with different inorganic salts and polymers, *Chem Eng. Process.*, 43, 873-879.

Parks, G. A., 1965, The soelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *Chemical Reviews,* 65, 177-198.

Patil, D.P., Andrews J.R.G. and Uhlherr P.H.T. 2001, Shear flocculation - kinetics of floc coalescence and breakage, *International Journal of Mineral Processing*, 61, 172.

Pugh, R.J. and Tjus, K., 1987, Electrokinetic studies on Cu(II) hydroxy coated zinc sulfide particles, *Journal of Colloid and İnterface Science,*117, 231-241.

Reynolds, T.D., 1982, Unit Operations and Processes in Environmental Engineering, *PWS-Kent Publishing Company*, 576.

Sherman, J.D., 1999, Synthetic Zeolites and Other Microporous Oxide Molecular Sieves, (NAS Colloquium) Geology, Mineralogy, and Human Welfare, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 3471-3478.

Somasundaran, P., 1980, Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing, *Somasundaran (ed.). Fine Particle Processing, P. Somasundaran (ed.),* 2, 947.

Trahar, W. J. and Warren L. J., 1976, The flotability of very fine particles, *International Journal of Mineral Processing*, 3, 103,131.

Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D., 1992, Natural Zeolites, *Simon and Schuster Internation Group,* 101-204.

Ucun, F., 1996, Bazı moleküller adsorplatılmış ve iyon değiştirilmiş zeolitlerin EPR ile incelenmesi, Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 36-37.

Uçbeybeyiay, H., 2010, Kolemanit içeren ince boyutlu bor cevheri ve artığının zenginleştirilmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 59-60.

Ülkü, S. ve Turgut, F., 1991, Zeolitler ve uygulama alanları, *Ulusal Kil Sempozyumu Teblğleri,* 387-389.

Wall, N. A. and Choppin, G. R., 2003, Humic acids coagulation: influence of divalent cations, *Applied Geochemistry*, 18(10), 1573 – 1582.

Yükselen, Y. ve Kaya, A., 2003, Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, *Alkaline Earth and Hydrolyzable Metal Ions, water, air, and Soil Pollution*, 145, 155-168.

Zete-Meter Inc., 1993, *Everything You Want to Know About Coagulation & Flocculation, Fourth Edition*, Virginia.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşe Gül ŞENER
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Kulu 1980
Telefon : 0544 274 78 32
e-mail : aysegul265235@ hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Rauf Denktaş Lisesi, Keçiören, Ankara	1997
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2003

YABANCI DİLLER

İngilizce