

**BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİTİ İLE SULARDAN
AMONYUM GİDERİMİ VE KALSİYUMUN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Seçil ÇINAR**

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2003

**BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİTİ İLE SULARDAN
AMONYUM GİDERİMİ VE KALSİYUMUN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Seçil ÇINAR
(501991063)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Haziran 2003**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Cumali KINACI (İ.T.Ü.)

Doç. Dr. Beyza ÜSTÜN (Y.T.Ü.)

HAZİRAN 2003

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca her an bana olan güvenini yanımda hissettiğim, zor anlarımda mutlaka bir çözüm bulan ve doğru yolu gösteren, her zaman sevgi ve saygı duyacağım Sayın Hocam Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL’a,

Laboratuvar sistemimin kurulması sırasında tecrübelerini benimle paylaşmaktan hiç bir zaman çekinmeyen ve yardımlarına her zaman teşekkür edeceğim çok sevdiğim hocam Yrd. Doç. Dr. Hatice İNAN’a,

Tez çalışmalarımın başından sonuna kadar hep yanımda olan ve bana destek veren, bütün içtenliğiyle her zaman yardıma koşan değerli arkadaşım Yük. Maden Müh. Aykut ENGİN’e,

Laboratuardaki çalışmalarım sırasında yardımlarını ve desteğini gördüğüm çalışma oda arkadaşım sevgili Araş.Gör. Çiğdem YANGIN GÖMEÇ’e,

Manevi desteğini yanımda hissettiğim dostlarım Yük. Çevre Müh. Beyza SAMUK ve Çevre Müh. A.Aylin BAYAR’a,

Araş.Gör. Tuğba ÖLMEZ’e ve Laboratuvar çalışanlarına,

Çevre Mühendisleri Esin AKKAYMAK ve Serra BAYRAM’a

ve her zaman eşsiz manevi desteklerini ve ilgilerini yanımda hissettiğim en değerli varlıklarım biricik anneme, babama ve abimlere...

sonsuz teşekkürler sunarım.

Haziran 2003

Seçil ÇINAR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. İYON DEĞİŞİMİNİN ESASLARI	4
2.1. Denge ve Adsorpsiyon İzotermi	8
2.2. İyon Değişim Kinetiği	11
2.3. Kırılma Noktası Analizleri	13
2.4. Temas Yöntemleri ve Tasarımı	15
3. ZEOLİTLER	17
3.1. Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflandırılması	18
3.2. Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları	21
3.3. Klinoptilolit Yapısı ve Özellikleri	25
3.4. Dünyada ve Türkiye'de Zeolit Yatakları	25
3.4.1. Türkiye'de Doğal Zeolit Yatakları	28
3.4.1.1. Bigadiç Klinoptiloliti	30
4. AMONYUMUN KLİNOPTİLOLİT İLE GİDERİLMESİ	32
4.1. Atıksulardan Klinoptilolitle Amonyak Giderimi	33
4.2. Sulardan Klinoptilolit ile Amonyum Giderimi	34
4.3. Amonyumun Klinoptilolit ile Giderimine Etki Eden Faktörler	35
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
5.1. İyon Değiştirici ve Su Numuneleri	42
5.1.1. İyon Değiştirici	42
5.1.2. Su Numuneleri	44
5.2. Analiz Yöntemleri	46
5.2.1. Amonyum Analizi	46
5.2.1.1. Amonyak Elektrodu Metodu	46

5.2.1.2. Fenat Metodu	48
5.2.2. Kalsiyum Analizi	49
5.2.3. Toplam Sertlik Analizi	49
5.2.4. Magnezyum Analizi	50
5.3. Deneysel Plan	50
5.3.1. Kesikli Deneyler	50
5.3.2. Sürekli Deneyler	52
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	54
6.1. Kesikli Deneyler	54
6.2. Sürekli Deneyler	76
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	92

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
BV	: Bed Volume
EBT	: Eriochrome Black T
EDTA	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
ISA	: Ionic Strength Adjuster
İ.T.Ü	: İstanbul Teknik Üniversitesi
SKKY	: Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TS	: Türk Standartları

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri	20
Tablo 3.2. Ticari bakımdan önemli olan bazı doğal zeolitlerin özellikleri.....	22
Tablo 3.3. Klinoptilolite ait bazı bilgiler	26
Tablo 3.4. Dünya zeolit oluşumları.....	27
Tablo 3.5. Doğal zeolit üretici ülkeler ve 1999 yılı tahmini üretim kapasiteleri	28
Tablo 3.6. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit türleri.....	30
Tablo 5.1. Balıkesir–Bigadiç klinoptilolite ait orjinal numunede yapılan konili kırıcı sonrası elek analizi.....	43
Tablo 5.2. Balıkesir – Bigadiç klinoptilolitinin kimyasal analizi.....	44
Tablo 5.3. Çalışmada kullanılan şebeke suyunun karakterizasyonu.....	45
Tablo 5.4. Su sertliğinin genel sınıflandırması.....	45
Tablo 5.5. Çalışmada yumuşak suyu temsilen kullanılan doğal kaynak suyunun karakterizasyonu.....	46
Tablo 5.6. İzoterm çalışmalarının planı.....	51
Tablo 5.7. Kırılma noktası (breakthrough) çalışmaları.....	53
Tablo 6.1. Çeşitli amonyum standartlarına karşılık 1-2 mm klinoptilolit boyutunda her bir su çeşidi izotermelerinin en uygun modelinde hesaplanan kapasite değerleri.....	67
Tablo 6.2. Farklı sertlikteki sularda 1-2 mm boyut aralığında klinoptilolit kullanılarak gerçekleştirilen amonyum izoterm denklemlerinin karşılaştırması.....	68
Tablo 6.3. Her bir su çeşidinin çift distile suyun kapasitesinden farkı.....	71
Tablo 6.4. İki farklı sertlikteki suda 0,5-1 mm boyut aralığında klinoptilolit kullanılarak gerçekleştirilen amonyum izoterm denklemlerinin karşılaştırması.....	72
Tablo 6.5. 24 saat sonunda sistemin amonyum ve kalsiyum giderim verimleri	81

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Kasyon değıştiricinin şematik görünümü..... 5
Şekil 2.2	Bir doğal reçine(zeolit) partikülünün, çözelti içindeki kasyon değışimi adımları..... 12
Şekil 2.3	Kırılma noktası (breakthrough)eğrisi..... 14
Şekil 4.1	Aerobik şartlarda, kirletilmiş sularda mevcut azot formlarında zamanla oluşan değışimler..... 32
Şekil 4.2	Şartlandırmanın amonyak tutma kapasitesine etkisi..... 36
Şekil 4.3	Dane boyutunun amonyak tutma kapasitesine etkisi..... 37
Şekil 4.4	Giriş amonyum konsantrasyonunun amonyak tutma kapasitesine etkisi..... 38
Şekil 4.5	Debinin amonyak tutma kapasitesine etkisi..... 39
Şekil 4.6	Temas süresinin amonyak tutma kapasitesine etkisi..... 40
Şekil 4.7	pH'nın amonyak tutma kapasitesine etkisi..... 41
Şekil 5.1	Balıkesir–Bigadiç klinoptilolite ait orjinal numunede yapılan konili kırıcı sonrası elek analizi..... 43
Şekil 5.2	pH'ya bağı amonyak-amonyum ilişkisi..... 47
Şekil 5.3	Sürekli sistem deney düzeneğı..... 53
Şekil 6.1	Yumuşak su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi..... 55
Şekil 6.2	Yumuşak su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Lineer izoterm modeli..... 56
Şekil 6.3	Yumuşak su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Freundlich izoterm modeli..... 57
Şekil 6.4	Yumuşak su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Langmuir izoterm modeli..... 57
Şekil 6.5	Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi 58
Şekil 6.6	Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Lineer izoterm modeli..... 59
Şekil 6.7	Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Freundlich izoterm modeli..... 60
Şekil 6.8	Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinopilolite ait Langmuir izoterm modeli..... 60
Şekil 6.9	Sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi..... 61
Şekil 6.10	Sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Lineer izoterm modeli..... 62
Şekil 6.11	Sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Freundlich izoterm modeli..... 62
Şekil 6.12	Sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinopilolite ait Langmuir izoterm modeli..... 63

Şekil 6.13	Çok sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi.....	64
Şekil 6.14	Çok sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Lineer izoterm modeli.....	64
Şekil 6.15	Çok sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Freundlich izoterm modeli.....	65
Şekil 6.16	Çok sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Langmuir izoterm modeli.....	65
Şekil 6.17	1-2 mm boyut aralığı için suyun sertliğinin Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesine etkisi.....	70
Şekil 6.18	0,5 –1 mm boyut aralığı için suyun sertliğinin Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesine etkisi.....	71
Şekil 6.19	Yumuşak su için dane boyut aralığının yüzey kapasitesine etkisi.....	73
Şekil 6.20	Orta sert su için dane boyut aralığının yüzey kapasitesine etkisi..	74
Şekil 6.21	1-10 mg/l amonyum başlangıç konsantrasyonu aralığında amonyum iyonunun kalsiyum giderimine etkisi.....	75
Şekil 6.22	Şebeke suyundan amonyum giderimi için kırılma noktası analizleri (breakthrough analysis).....	77
Şekil 6.23	Şebeke suyunda 3.5 dakika temas süresi için amonyum ve kalsiyum kırılma (breakthrough) eğrileri.....	78
Şekil 6.24	Şebeke suyunda 5 dakika temas süresi için amonyum ve kalsiyum kırılma (breakthrough) eğrileri.....	79
Şekil 6.25	Şebeke suyunda 10 dakika temas süresi için amonyum ve kalsiyum kırılma (breakthrough) eğrileri	80
Şekil 6.26	Şebeke suyunda farklı temas sürelerinde kalsiyum eğrileri.....	82

SEMBOL LİSTESİ

A^{n+}, B^{+}	: A ve B katyonları
R^{-}	: Reçineye bağlı fonksiyonel anyon grubu
a_A	: Çözeltideki A iyonu aktivitesi
a_B	: Çözeltideki B iyonu aktivitesi
a_{RB}	: Reçinedeki B iyonu aktivitesi
a_{RnA}	: Reçinedeki A iyonu aktivitesi
K_B^A	: Seçicilik katsayısı
q_e	: Birim adsorplayıcı başına adsorbant miktarı
C_e	: Çözeltideki denge konsantrasyonu
b	: Langmuir izoterm modeli sabiti
Q^0	: Birim ağırlıktaki adsorplayıcı maddenin maksimum adsorpladığı madde miktarı
K_f	: Freundlich izoterm modeli sabiti
n	: Freundlich izoterm modeli sabiti
C_0	: Kolon giriş konsantrasyonu
C	: Kolon çıkış konsantrasyonu
C/C_0	: Kolon çıkışındaki giderilen iyon yüzdesi
T_c	: Kolondaki suyun reçine ile temas süresi
V	: Hacim
Q	: Debi
h_{yatak}	: Reçine yatak yüksekliği
A	: Kolon kesit alanı
x	: Aluminyum oksit (AlO_2) mol sayısı
y	: Silisyum oksit (SiO_2) mol sayısı
z	: Suyun (H_2O) mol sayısı
M_1^{+}	: Tek değerlikli katyon
M^{++}	: Çift değerlikli katyon
$^{\circ}A$	: Angstron
M	: Zeolit miktarı

BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİTİ İLE SULARDAN AMONYUM GİDERİMİ VE KALSIYUMUN ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışma, düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan Balıkesir - Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak iyon değişimi yöntemiyle amonyum giderimi ve yarışan bir iyon olan kalsiyum iyonunun etkisinin ortaya konması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Klinoptilolitin amonyum iyonu seçiciliği Ca^{2+} iyonundan daha fazla olduğu halde, düşük amonyum konsantrasyonlu sert sularda Ca^{2+} iyonlarının amonyum ile yarışan iyon (competing ion) olması durumunda amonyum giderimini etkisinin ne boyutta olduğu tespit etmeyi amaçlamıştır. Ayrıca, literatürde kısıtlı sayıda olan klinoptilolitle düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan amonyum giderimi konusundaki başarı seviyesi belirlenmiştir.

Bu kapsamda kesikli ve sürekli sistemlerde çeşitli şartlarda deneyler yapılmıştır. Kesikli sistemlerde kapasite belirlemeleri ve yarışan iyon etkisinin ortaya konması amacıyla, izoterm deneyleri dört farklı sertlikteki (yumuşak, orta sert, sert ve çok sert) sularda gerçekleştirilmiştir. 20 °C 'de yapılan izoterm deneyleri ile denge sıvı faz konsantrasyonlarında yüzeyde tutunan amonyum miktarları, diğer bir ifade ile klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesi belirlenmiştir. Ayrıca dane boyutunun amonyum tutma kapasitesine etkisinin belirlenmesi amacıyla farklı dane boyutunda (0.5-1.0 ve 1.0-2.0 mm) izoterm deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sürekli sistem deneyleri 2,6 cm iç çapında pleksiglas kolonlar kullanılarak orta sert suda farklı temas süresi, debi ve yatak yüksekliğinde yürütülmüştür. Temas süresi olarak 3.5, 5, 7 ve 10 dakika temas süreleri kullanılmıştır. Sürekli sistem deneyleri yukarı akışlı olarak gerçekleştirilmiş ve belirli zaman aralıklarında rutin olarak kolon çıkışından otomatik numune alıcı ile numuneler alınarak amonyum ve kalsiyum ölçümleri yapılmıştır. Zamana karşı çıkış konsantrasyonları kullanılarak kırılma noktası eğrileri oluşturulmuştur.

Gerçekleştirilen kesikli deneyler sonucunda, düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan amonyum giderimi başarı ile gerçekleştirilmiş ancak, klinoptilolitin amonyağı tutma kapasitesi adsorpsiyon ve iyon değişimi teorisine uygun olarak atıksuya kıyasla düşük değerler göstermiştir. Suların sertliğinin artmasıyla yarışan iyon olan kalsiyumun klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesine önemli miktarda etkisi olduğu görülmüştür. Düşük amonyum konsantrasyonlu orta sert suda, kapasitenin yarısının kalsiyum tarafından tutulduğu belirlenmiştir. Kalsiyum iyonlarınca kullanılan kapasite miktarı, suyun sertliğinin artmasıyla daha yüksek değerler göstermiştir. Farklı dane boyut aralığında gerçekleştirilen deneylerde yumuşak su için küçük dane boyutunda iki kat daha fazla amonyum tutma kapasitesi elde edilmiştir. Sürekli sistem deneyleri ile gerçekleştirilen kırılma noktası analizleri sonucunda temas süresinin artmasıyla hem amonyum, hem de kalsiyum için işletim süreleri beklenildiği gibi artış göstermiştir.

Sonuç olarak Bigadiç klinoptilolitinin düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan amonyum giderim başarsının yüksek olduğu görülmüş ve ve kalsiyum ve sertlik giderimi konusunda önemli veriler elde edilmiştir.

REMOVAL OF AMMONIUM THROUGH THE USE OF BIGADIC CLINOPTILOLITE FROM WATER AND THE IMPACT OF CALCIUM IONS

SUMMARY

The objective of this study was to investigate ammonium removal from waters with low ammonium content through ion exchange by using Balıkesir-Bigadic clinoptilolite and to investigate the effect of calcium, the most abundant competing ion, in terms of ammonium removal. Furthermore, this work was also intended to quantify the effect of calcium ions, which are present in abundance in such types of water, on the characteristics of ammonium removal.

Within this content, several experiments were conducted either in the batch mode or in the flow mode. Four different types of water, namely, soft, moderately hard, hard, very hard, were used for isotherm experiments in order to investigate the capacity, and to observe the effect of competing ions. The experiments done at 20°C showed the ammonium removal capacity of clinoptilolite under equilibrium conditions. Hence, several isotherms with two different particle size ranges of the clinoptilolite were generated in order to investigate the effect of particle size on ammonium removal. Flow studies, which were run with various contact times, i.e., flowrates, bed volumes, and bed heights, were conducted in columns with a diameter of 2.6 cm. The contact times chosen for the flow studies were 3.5, 5, 7 and 10 minutes. Ammonium and calcium concentrations were measured in samples taken by the help of an auto-sampler, which was directly connected to the effluent of the to the column. The outlet concentrations were measured with time and breakthrough curves were generated.

The experiments in the batch mode showed that ammonium could be removed successfully from waters with low ammonium content, however, the ammonium removal capacity of clinoptilolite was rather small as compared to wastewater as would be expected through the adsorption and ion exchange theory. It was observed that calcium, the major competing ion, had a significant effect on the ammonium removal capacity of clinoptilolite. It was also observed that the higher the concentration of calcium, the lower the removal of ammonium from water under these conditions. Experiments done with various particle size ranges showed that ammonium uptake capacity of the smaller particle sized clinoptilolite was about two times higher with soft water. The breakthrough analysis done in the flow mode showed that contact time directly influenced the removal of both ammonium and calcium and the increase in the contact resulted in longer operational cycles of the system.

Finally, it was concluded that Balıkesir- Bigadic clinoptilolite has a significant potential for ammonium removal from waters with low ammonium content, and that the effect of calcium ions on the removal of ammonium ions under conditions investigated was obviously significant, while the presence of ammonium was not significantly effective for the removal of calcium ions. In addition, this study has given indications that calcium and hardness removal via ion exchange with clinoptilolite would be a worthwhile piece of research.

1. GİRİŞ

Azot, farklı oksidasyon seviyelerinde hemen tüm canlıların yaşamaları için gerekli bir besin maddesi olmasına rağmen, azot formlarının ortamda fazla miktarda bulunması, ortamın kalitesinin bozulması ve ötrofikasyona neden olmasından dolayı kontrol altında tutulması gereken bir kirleticidir. Azotun bir formu olan amonyak su ortamında bulunması durumunda, ortamdaki oksijenin kullanımı ile amonyak nitrifikasyona uğraması sonucu, sırasıyla nitrit ve nitrata dönüşmesi alıcı ortamda çözünmüş oksijen seviyesinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca amonyak, sudaki canlılara toksik etkisi olduğu bilinmektedir ve su ortamında balıkların canlılığını koruyabilmek için; pH'ın 8 ve daha yüksek değerlerinde sudaki amonyak azotunun 1,5 mg/l değerini aşmaması gerekmektedir (Mercer vd.,1970).

Türkiye’de su kalite sınıflandırılmasında, içme suyu temini için kullanılabilen birinci kalite ve ikinci kalite kıta içi yüzeysel su kaynakları için amonyum azotu değeri sırasıyla 0,2 mg $\text{NH}_4^+ \text{-N/l}$ ve 1 mg $\text{NH}_4^+ \text{-N/l}$ ’dir (SKKY, 1988). Avrupa Birliği ’nin içme suyu temini için kullanılabilir yüzeysel suların sınıflandırılmasında ise tavsiye edilen ve müsaade edilen amonyum değeri 1. kalite sularda sırasıyla 0,05 ve 0,5 mg/l, 2. kalite sularda 1 ve 1,5 mg/l , 3. kalite olan içme suyu temini için çok ileri derecede arıtım yapılması gereken sularda ise bu değerler 2 ve 4 mg/l olarak verilmiştir (Council Directive, 1975). Literatürde içme suları olarak kullanılan baraj sularında amonyak konsantrasyonlarının zaman zaman 10-15 mg/l seviyelerine kadar ulaştığı belirtilmiştir (Hlavay vd.,1983; Çelik vd.,2001).

Avrupa Birliği’nin içme sularında amonyum için koyduğu tavsiye edilen değer 0,05 mg/l, müsaade edilen değer ise 0,5 mg/l’dir (Council Directive, 1980). Türkiye ’de de içme sularında TS (266)’ya göre amonyum için tavsiye edilen değer ve müsaade edilen değer sırasıyla 0,05 ve 0,5 mg/l ’dir.

Su ve atıksu arıtımında amonyumun hava ile sıyırma ve kırılma noktası klorlaması gibi yöntemlerle giderimi kısmen mümkün olabilse de, bir takım problemlerle karşılaşabilmektedir. Bu yöntemlere alternatif bir yöntem doğal bir zeolit türü olan

klinoptilolit bu tip sularda kullanılmasıdır. Düşük miktarlarda amonyum içeren sularda, amonyum konsantrasyonunun klinoptilolit kullanılarak giderimi konusunda çalışmalar oldukça sınırlıdır. Literatürde içme suyu kaynaklarından ve balık çiftliklerinin yetiştirme havuzlarında amonyum giderimi konusunda yapılmış sınırlı sayıdaki çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Hlavay vd.,1983; Gaspard vd.,1983; Reynolds ve Williford, 1988). Bu yöntemin atıksulardaki başarısı çeşitli çalışmalardan bilinmektedir. Atıksularda amonyum konsantrasyonu yüksek değerlerdedir ve teorik olarak klinoptilolit amonyum tutma kapasitesi konsantrasyonla bağlantılıdır. Konsantrasyonun yüksek olması durumunda kapasite de yüksek değerler göstermesi beklenir. Literatürde yüksek konsantrasyonlarda kapasite değerleri ile ilgili çalışmalar yeterince mevcutken düşük konsantrasyon kapasiteleri ile ilgili bilgi üretimine gereksinim duyulmaktadır. Klinoptilolit amonyum seçiciliği yüksektir; ancak daha az tercih edilen kalsiyum iyonlarının suyun sertliğine bağlı olarak amonyum konsantrasyonunu çok fazla aşabilir. Bu durumda benzer konsantrasyon aralıklarında $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{++}$ şeklinde gerçekleşen seçicilik sırası değişme durumuna geçebilir. Bir başka ifade ile amonyuma göre çok yüksek konsantrasyonlarda bulunması halinde, kalsiyum amonyumdan daha fazla iyon değişimine uğrayabilir. Dolayısıyla düşük konsantrasyonlu sularda yarışan iyonların etkisinin belirlenmesi çok önemlidir.

Bu çalışmada, düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak iyon değiştirme yöntemi ile amonyum giderilebilirliği ve düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan yarışan iyon olarak Ca^{2+} iyonunun etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Böylelikle düşük amonyum konsantrasyonlarında sistem davranışı gözlenirken, Bigadiç klinoptilolitinin bu tip sulardaki kapasite belirlenmesi de yapılmıştır.

Çalışmanın kapsamında, kapasite belirlemeleri için kesikli deneylerle yumuşak, orta sert, sert ve çok sert sularda çok sayıda izoterm çalışması yapılmış, amonyum tutma kapasitesi belirlenirken kalsiyumun etkisi de irdelenmiştir. Ayrıca değişik amonyum konsantrasyonlarında kalsiyumun tutunması üzerine olan etkisi de incelenmiştir.

Sürekli deneylerde ise pratikte görülebilecek işletme koşullarını yansıtan kolonlarda çalışılmış, amonyum ve kalsiyum açısından sistem davranışı belirlenmiştir. Bu çerçevede çeşitli temas sürelerinde kırılma noktası çalışmaları yapılmıştır.

Çalışmanın sonuçları, ülkemizde önemli miktarda rezervi olan Bigadiç klinoptilolitinin doğal suların amonyak arıtımında potansiyel kullanım olabileceği ve bu şekilde atıl halde bulunan doğal zeolitin işlevselliğinin sağlanılarak ülke kaynaklarından yararlanılabileceğine işaret etmektedir.

2. İYON DEĞİŞİMİNİN ESASLARI

Esasen bir adsorpsiyon prosesi olan iyon değişimi, yüzeydeki yüklü gruplara elektrostatik güçlerle bağlanmış olan değiştirilebilir iyonların, çözeltideki benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanır. Van der Waals çekim kuvvetleri ile gerçekleşen *fiziksel adsorpsiyon* ve kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşen *kimyasal adsorpsiyon* dan farklı olarak *iyon değişimi*, elektrostatik güçlerle gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür. Bir yüzey prosesi olan adsorpsiyonda, adsorplanan madde *adsorbat*, adsorplayan madde ise *adsorbant* olarak ifade edilir (Weber, 1972).

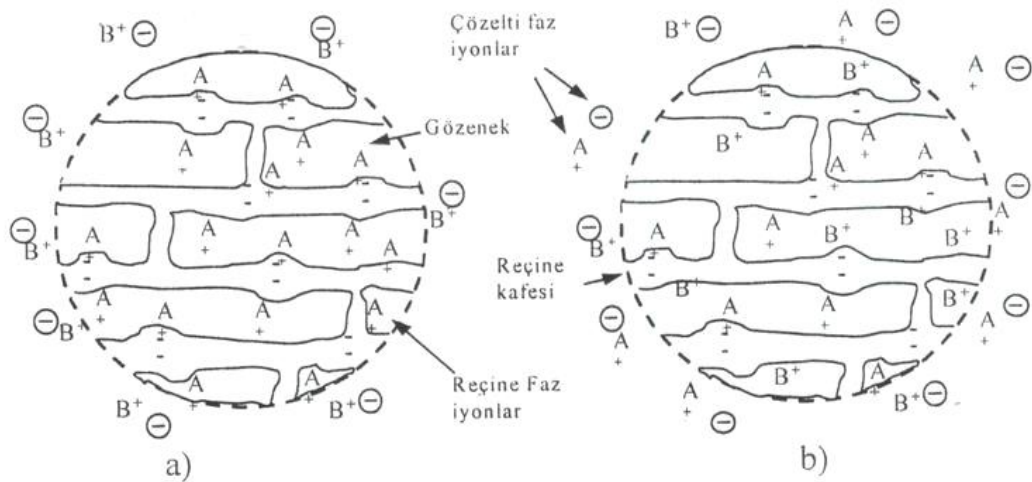
Tarihte, 19. yy'ın ikinci yarısına kadar iyon değişimi ile ilgili bir araştırmaya rastlanmamaktadır. 1850' de Thompson ve Way, ayrı ayrı yaptıkları çalışmalarda işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum veya magnezyum gibi iyonlarla yer değiştirebildikleri şeklindeki gözlemlerini yayımlamışlardır. Daha sonra Spence, laboratuvarında gerçekleşen ilk iyon değişimi çalışmasında, kolondan amonyum sülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yataktan su geçirmiştir ve sonrasında yatakta amonyum sülfat yerine alçı bulunduğunu görmüştür. Henneberger ve Stohmann bu değişimi kimyasal bir süreç olarak yorumlamışlardır ve bu süreçlerin tersinir olduğunu bulmuşlardır. 1870 yılında Lenberg bu olayların killer ve zeolitlerde de meydana geldiğini göstermiştir. Lenberg'in çalışması doğal aluminosilikatların (zeolitler) su yumuşatmada kullanılmasına öncülük etmiştir. Zeolitlerle ilgili bu bulgular suyun sertliğinin giderilmesi, diğer amaçlara hizmet edebilen bu tip malzemelerin kullanımı ve bu özellikleri gösteren ürünlerin sentezlenmesi konularına ışık tutmuştur. İlk iyon değişimi özelliklerine sahip sentetik reçineler ise 1935 yılında Adams ve Holmes tarafından sentezlenmiştir (Orhun, 1997).

İyon değişimi su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle su kaynağındaki kalsiyum ve magnezyum gibi sertlik iyonlarının giderilmesi ile yeraltı su kaynaklarından demir ve mangan gideriminde yaygın olarak uygulanmaktadır. Ayrıca iyon değiştiriciler evsel atıksulardan amonyum, nitrat ve fosfat giderimi ile

çeşitli endüstriyel atıkların arıtımında, değerli atık maddelerin ve ürünlerin özellikle uranyum, altın, gümüş gibi değerli metallerin iyonik formlarının geri kazanımında kullanılmaktadır. Atık arıtımında diğer bir uygulama ise laboratuvar ve hastane atıkları, nükleer reaktörlerden meydana gelen radyoaktif maddelerin giderimi ve geri kazanımıdır (Weber, 1972).

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir iyonik çözelti ile temasta iken, bu iyonlar, aynı yüke sahip diğer iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer miktarıyla yer değiştirebilir. Değişebilir katyonların taşıyıcıları *katyon değiştiriciler*, değişebilir anyonların taşıyıcıları *anyon değiştiriciler* adını almaktadır. Bazı maddeler de hem anyon, hem de katyon değişimi yeteneğine sahip olup *amfoterik iyon değiştiriciler* olarak adlandırılmaktadır (Orhun, 1997).

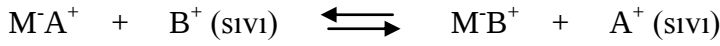
Katyon değiştirici bir reçinenin şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir. Görüldüğü gibi reçine, iyonik fonksiyonel gruplara bağlanmış moleküler bir çatıdan oluşmaktadır. Reçineye bu iyonik gruplar tarafından verilen yükler, elektronötralliyeti sürdürmek için zıt yüklü karşıt iyonlar tarafından dengelenirler. Eğer başlangıçta karşıt A iyonu içeren reçine, B katyonu içeren bir elektrolit çözeltisine konursa, reçinede ve çözeltide bulunan karşıt iyonların konsantrasyon farkları nedeniyle, A katyonu çözeltiye B katyonu ise reçineye geçmektedir. Bu değişim dengeye ulaşana kadar devam etmektedir.



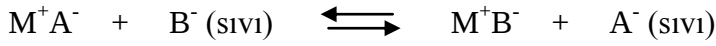
Şekil 2.1 Katyon değiştiricinin şematik görünümü a) B^+ katyonu ile değişim reaksiyonundan önceki başlangıç durumu b) Değişim reaksiyonundan sonraki denge durumu (Weber, 1972).

İyon değiştirici reçineler, kuvvetli asidik ve zayıf asidik iyon değiştiriciler ile kuvvetli bazık ve zayıf bazık anyon değiştiriciler olarak 4 ana sınıf oluşturmaktadır. Asidik katyon reçinenin değişebilir karşıt iyonu hidrojen yada bazı tek değerlikli sodyum gibi katyonlar olurken, bazık bir anyon değiştiricinin değişebilir karşıt iyonları hidroksit veya diğer bazı tek değerlikli anyonlar olabilir. Reçinelerin rejenerasyonu için reçine türüne uygun asit, baz veya tuz kullanılmaktadır. (Weber, 1972).

Tipik bir katyon değişimi:



olup, tipik bir anyon değişimi ise



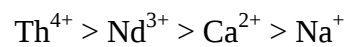
şeklinde gerçekleşmektedir.

Benzer yüklü karakteristik iyon sınıfları için, iyon değiştirici reçinelerin izlenmiş olan tercihleri değişim reaksiyonlarının belirlenmesinde önemli bir yer tutar. Reçinenin seçiciliğine bağlı olarak iyon değişiminin belli bir iyonun lehine olup olmadığı belirlenebilmektedir.

Genellikle iyon değişimi için reçine seçiciliği, iyonik yük ve boyutuna bağlıdır. İyon seçiciliğinde en önemli etken iyon yüküdür (Weber, 1972). Sentetik bir iyon değiştirici reçine çözeltideki yüksek değerlikli iyonları, doğal reçine ise tek değerlikli iyonları birinci sırada tercih etmektedir. Böylece su ve atıksu arıtımında kullanılan reçinenin senetik ve doğal olma özelliği ile katyonik ve anyonik olma özelliğine göre iyon tercih sırası oluşmaktadır (İnan, 2001). Bu durumda su ve atıksu arıtımında bir takım seri anyonlar için tercih sırası;

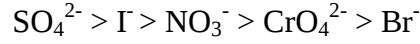


benzer biçimde bir seri katyonlar için;



şeklinde sıralanmaktadır.

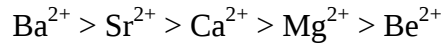
İyonların çekildiği kuvvet iyonik yükü doğru orantılıdır ve bu yüzden yüksek değerlikli iyon, değiştiriciye daha büyük bir kuvvetle çekilir. Çözeltideki çok yüksek çözelti konsantrasyonlarında (genellikle 3 mol/l' nin üzerinde) farklı yükteki iyonların değişim potansiyellerindeki farklar kaybolur ve bazen değiştirici reçineler düşük yüklü iyonlara daha fazla ilgi duyarlar. Dolayısıyla genelde yüksek yüklü iyonlar tercih edilse de, aşağıdaki dizide görüldüğü gibi bazı istisnalar olmaktadır (Weber, 1972).



Değişim reaksiyonunun seçiciliğini etkileyen ikinci bir faktör ise, reçinedeki partikülün şişme basıncı derecesidir. Su gibi polar çözücünde, reçinedeki sabit iyonlar ve hem reçinedeki ve hem de çözeltideki serbest iyonlar kendilerini su molekülleri ile çevrelemek isterler. Bunun sonucunda reçinede şişme basıncı oluşur. Sudaki reçine ve elektrolit sistemde, basınç hidrate yarı çapın azalmasına etki eder ve reçine hidrate yarı çapı en küçük olan iyonu tercih eder. Genellikle çok değerlikli hidrate iyonları daha küçük değerlikli ve eş yüklü iyonlardan daha küçüktür ve bu yüzden tercih edilirler. Çözeltideki eş yüklü iyonlar arasında, en küçük hidrate yarı çaplı iyon reçine tarafından daha tercih edilir. Hidrate çaplı iyonlar genellikle hidrate olmamış iyonik çapları ile ters orantılıdır. Böylece alkali metaller için iyon değişimi tercih sırası;

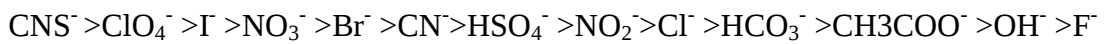


ve toprak alkali metaller için;



şeklindedir.

Bazı tek değerlikli anyonlar için değişim tercih sırası;



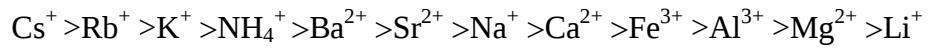
şeklinde verilmektedir (Weber, 1972).

Seçiciliği belirlemede önemli olan diğer bir faktör ise, iyon değiştirici ve çözeltideki iyonların etkileşimidir. Kural olarak iyon değiştiricinin kendi sabit iyonik grupları ile

en kuvvetli ilişkideki iyonları tercih etmektedir. Yapıca benzer gruplar özel bir iyonla kompleks oluştursa reçine o iyonu tercih eder.

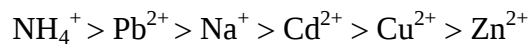
Reçinenin elek özelliği seçicilik üzerine etkili olan diğer önemli bir faktördür. Reçinenin gözenek yapısı, değişebilir iyonların serbest hareketini engellemeyecek kadar büyük olmalıdır. İyon değişimi olabilmesi için iyonlar, reçine içine ve dışına rahatça difüze olabilmelidirler (Weber, 1972).

Amonyum iyonu için yüksek seçiciliği olan klinoptilolit için çeşitli inorganik katyonlar için benzer konsantrasyonlardaki seçiciliği Ames tarafından aşağıdaki sırada belirlenmiştir (Koon ve Kaufman, 1975).



Bu sıralamaya göre, amonyum sularda yaygın olarak bulunabilecek katyonlar arasında en yüksek seçiciliğe sahip iyonlardan biridir. Bir çok katyonda olduğu gibi Na^+ ile birlikte benzer konsantrasyonlarda bulunması halinde, amonyum tercihlili olarak tutulması beklenir. Kalsiyum iyonunun seçiciliği ise, amonyum iyonuna göre düşük olmakla beraber, magnezyum iyonuna göre daha yüksektir.

Ayrıca Langella vd. (2000), Sardunya klinoptiloliti ile yaptıkları çalışmada, klinoptilolit NH_4^+ ve Pb^{2+} iyonları için yüksek seçicilik gösterdiğini, Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için ise oldukça düşük bir seçicilik gösterdiğini ifade etmişlerdir ve katyon seçiciliğini



şeklinde belirlemişlerdir.

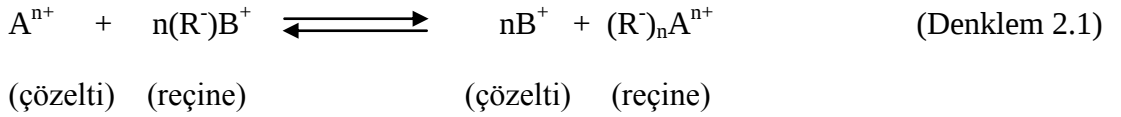
2.1 Denge ve Adsorpsiyon İzotermi

Bir katı-sıvı sisteminde çözünmüş halde bulunan belli bir iyonun sıvı ortamdan uzaklaştırılması sırasında çözelti içinde kalan ve katı faz tarafından adsorplanan iyonlar dinamik bir denge içinde bulunmaktadır. Diğer bir deyişle dengede çözünen maddenin belirli oranlarda katı ve sıvı faz arasındaki dağılımı söz konusudur.

Çözeltideki iyonlar ve reçine matrisine bağlı iyonlar arasındaki denge değişim reaksiyonları kural olarak Denklem 2.1 'de görüldüğü gibi, tersinir bir reaksiyondur. İyon değişimi reaksiyonunda, sabit reçine matrisine bağlı yüzey fonksiyonel gruplar,

iyonları seçicilik sırasına göre tutmaktadır. İyon değişimi dengesinin niteliksel tanımı birkaç yoldan yapılabilir, en çok bir kimyasal reaksiyona benzerlik olayına yakınlığı kullanılmaktadır. Denge, basit bir kimyasal reaksiyon gibi görülürse; kütle dengesi, reçine fazı ve çözelti fazındaki iyonların dağılımını tamamlamada kullanılabilir (Weber, 1972).

Değişim basit bir stokiometrik reaksiyon olarak kabul edilirse o zaman katyon değişimi, Denklem 2.1'deki gibi olmaktadır.



Buradaki (R⁻) iyon değiştirici reçineye bağlı fonksiyonel anyon grubunu göstermektedir. Kütle dengesine göre Denklem (2.1) ile tanımlanan reaksiyon için denge ilişkisi Denklem (2.2)'de verilmiştir.

$$K_B^A = \frac{(a_B)^n (a_{R_nA})}{(a_A)(a_{RB})^n} \quad (\text{Denklem 2.2})$$

Burada a_B ve a_A sırasıyla B ve A iyonlarının çözeltideki aktivitesidir. a_{RB} ve a_{RnA} ise iyonların reçinedeki aktivitesidir. Denklem (2.2)'de K_B^A terimi, seçicilik katsayısı aslında sabit olmayıp deneysel durumlara bağlıdır.

Seyreltik çözeltilerde (esasen tüm doğal tatlı sular ve çoğu atıksular) çözeltideki iyonlar için aktivite katsayıları konsantrasyonla ilişkili birimlerdir ve a_B ve a_A molar konsantrasyonlar olan [B⁺] ve [Aⁿ⁺] ile değiştirilebilir. Ancak reçine fazının aktivite katsayılarının birimsel kullanıldığı sıradan seyreltik çözeltiler gibi muamele göremeyeceği önemlidir. Bu durumda aktivite, a_i = f_ix_i olarak ifade edilir. Burada a_{RB} ve a_{RnA} x_i fonksiyonları ve f aktivite katsayılarıdır. Bir iyonun iyonik fraksiyonunun eşdeğeri (çözelti veya reçine fazında); o türlerin eşdeğerinin verilen fazdaki karşı iyon türlerine oranıdır. Böylece Denklem 2.3. ;

$$K_B^A = \frac{[B^+]^n (x_{R_nA})(f_{R_nA})}{[A^{n+}](x_{RB})^n (f_{RB})^n} \quad (\text{Denklem 2.3.})$$

şeklinde yazılabilmektedir.

$[B^+]^n(x_{R_nA}) / [A^{n+}](x_{RB})^n$ ’ın miktarı deneysel bir bulgudur ve K^0 “görünen denge sabiti” olarak gösterilebilir. K^0 ’ın Denlem 2.4.’deki sunumu aşağıdaki şekildedir.

$$K^0 = K_B^A \cdot \frac{(f_{RB})^n}{(f_{R_nA})} \quad (\text{Denkem 2.4.})$$

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta denge halinde bir adsorbatın katı faz ile sıvı faz arasındaki dağılımını göstermektedir. Genel olarak birim ağırlıktaki adsorplayıcı malzeme tarafından adsorplanan madde miktarı, bu maddenin çözeltideki konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. Genellikle, iyon değişimi prosesi, adsorpsiyon türlerinden biri olduğu için reçine fazı ve çözelti fazı arasındaki iyonların denge dağılımı geleneksel adsorpsiyon model ifadelerinden biriyle tanımlanabilir. Bu tip denge durumundaki maddenin dağılımı için geliştirilmiş iki yaygın tek tabaka modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir.

Langmuir izoterm modeli;

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Denklem 2.5.})$$

Q^0 , yüzeydeki tek tabakanın tamamlandığında birim ağırlıktaki adsorplayıcının adsorpladığı madde miktarı olarak ifade edilmektedir. b adsorpsiyon enerjisi veya net entalpi ile ilgili bir sabittir. Denklem 2.5.’in lineer hale getirilmesi ile Langmuir eşitliği;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left(\frac{1}{bQ^0}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{Denklem 2.6.})$$

şeklinde olur.

Freundlich ifadesi temelinde ampirik bir denklem olup çoğu adsorpsiyon verisini doğru bir şekilde tanımlayabilen bir ifadedir. Bu izoterm modeli Denklem 2.7. ile ifade edilmekte ve

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Denklem 2.7.})$$

lineer hale getirilmesi ile Freundlich eşitliği;

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e \quad (\text{Denklem 2.8.})$$

halini almaktadır.

Burada;

q_e : Birim ağırlıktaki adsorplayıcının adsorpladığı madde miktarı, kütle adsorplanan madde / kütle adsorplayıcı malzeme

C_e : Denge konsantrasyonu, kütle/hacim veya mol/hacim

K_f ve n : Sabitler

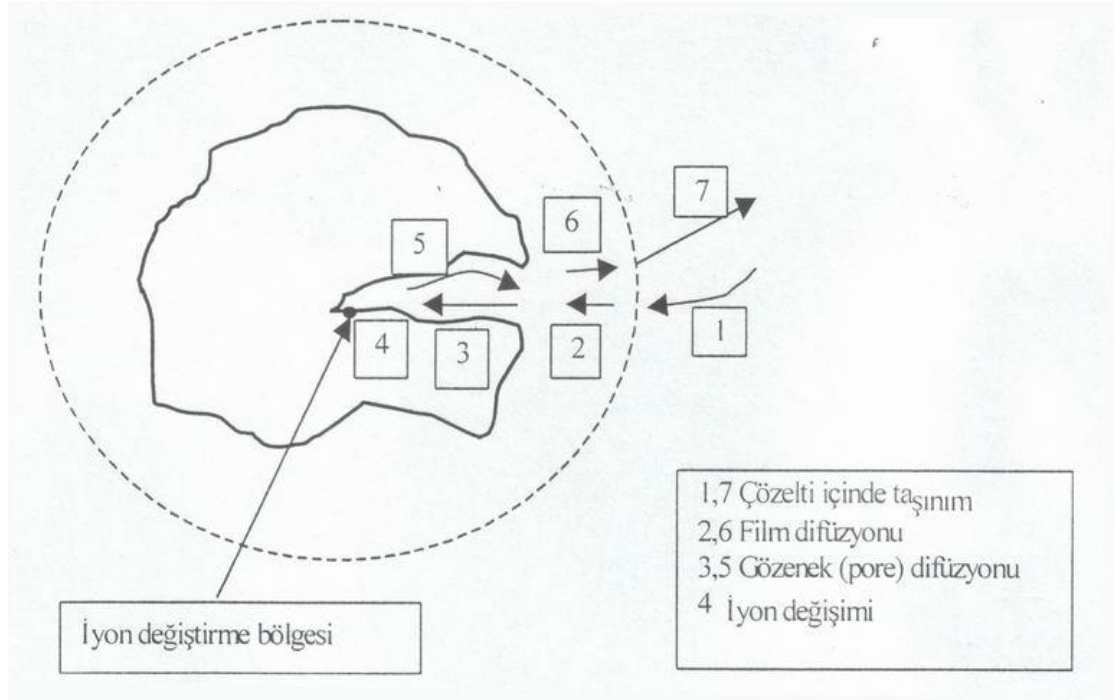
Freundlich izoterminde K_f sabit adsorplayıcının adsorplanan madde üzerindeki adsorplama miktarı ile ilgilidir. $1/n$ adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonudur. C_e ve $1/n$ sabit tutulduğunda K_f ne derece fazla ise q_e de o oranda yüksek çıkmaktadır. K_f ve C_e sabit tutulduğunda, $1/n$ ne kadar küçük ise o derece güçlü adsorpsiyon bağları oluşmaktadır. $1/n$ çok küçük olurken kapasite C_e 'den bağımsız hale gelme eğilimindedir ve izoterm doğrusu eğimi yatay hale yaklaşmaktadır. Bu durumda q_e sabittir ve izoterm geri dönüşsüz olarak ifade edilir. Eğer $1/n$ büyük ise adsorpsiyon bağları zayıftır ve q_e değerleri C_e 'de meydana gelen küçük değişimlerde önemli derecede değişmektedir (Weber, 1972).

2.2 İyon Değişim Kinetiği

İyon değişim reaksiyonlarında yer alan klasik işlemler, aktif karbon ile çözeltiden madde adsorpsiyonundaki işlemlere benzemektedir. Şekil 2.2 'de aşağıda belirtilen adımların şematik gösterimi verilmiştir. İyon değişim hızı şu maddelere bağlıdır.

- ✓ Çözeltiden film tabakası yüzeyine çözeltideki iyonların taşınım hızına,
- ✓ Film tabakasından katı faz yüzeyine taşınım hızına,
- ✓ İyonların değişim bölgelerine olan gözenek taşınım hızına,
- ✓ Gerçek değişim işleminin reaksiyonunun hızına,
- ✓ Yüzeyden ayrılan iyonların aktif değişim bölgelerinden film tabakasına doğru gözenek taşınım hızına,
- ✓ Yüzeyden ayrılan iyonların film tabakasından çözeltiliye taşınım hızına,
- ✓ Değişim iyonunun çözeltiliye doğru taşınım hızına

İyon değişimi mekanizmasından farklı olarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda bu hız kısıtlayıcı adımların ilk dördü söz konusudur. Bu da adsorpsiyon ile iyon değişimi mekanizması arasındaki farkı göstermektedir. Bu adımlardan en yavaş olanı hız kısıtlayıcı adım olmaktadır ve bu adım iyon değişim hızının belirleyicisidir. Değişim reaksiyonunun denge durumuna yaklaşma hızı, nadiren gerçek değişim işlemine bağlıdır. Tipik su ve atıksu arıtma debisinde işletilen tam karışımli kesikli bir sistemde değişim kinetiği genellikle iki hız işleminden biriyle belirlenmektedir. Bu hız işlemlerinin esaslarını difüzyon oluşturmaktadır. Bunlardan biri iyonların film tabakasından difüzyonu, diğeri de iyonların reçine parçacığının iç gözeneklerinde olan difüzyondur. İlk işlem genellikle film difüzyonu, diğeri de gözenek difüzyonu olarak bilinmektedir. Ancak kolon sistemlerinde genellikle film difüzyonu etkilidir (Weber, 1972).



Şekil 2.2 Bir doğal reçine(zeolit) partikülünün, çözelti içindeki katyon değişimi adımları. Burada noktalı çizgi, partikül üzerindeki sabit film tabakasını göstermektedir (Semmens, 1984).

Film difüzyonu ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen iyon değişimi reaksiyonları arasında pratikte ve uygulamada farklar mevcuttur (Weber, 1972). Buna göre etkili faktörler ve ilgili sonuçlar aşağıda sıralanmaktadır.

Debi ve Karışım : Film difüzyon işlemleri karışım hızı veya debiye bağlıdır. Debi veya karışım hızı arttıkça değişim hızı artar. Gözenek difüzyonu işlemleri karışım hızı ve debi işlemlerinden etkilenmemektedir.

Reçine Parçacık Büyüklüğü : Film difüzyonu kontrolündeki işlemler için değişim hızı parçacık büyüklüğüyle, gözenek difüzyonu işlemleri için ise parçacık büyüklüğünün karesi ile ters orantılıdır.

Çözeltilerin Konsantrasyonu : Film difüzyon kontrolü iyonun çözeltideki düşük konsantrasyonlarında, gözenek difüzyonu kontrolü ise yüksek konsantrasyonlarında baskın olmaktadır.

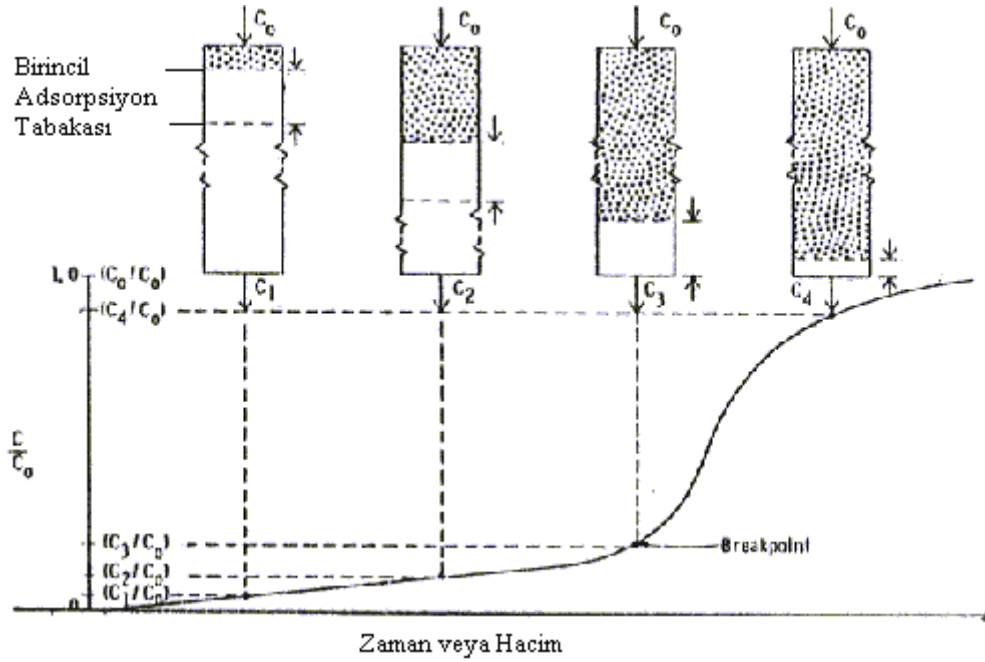
Reçinenin Yapısı : Değişim hızında reçine yapısının etkisi film difüzyonu işlemlerinden daha çok gözenekli difüzyon işlemleri için önemlidir.

2.3 Kırılma Noktası Analizleri

Sabit yataklı iyon değişimi işlemlerinde arıtılacak su veya atıksu reçine yatağından geçirilir. Bu işlemin ilk aşamalarında ayrılması istenen iyon, reçinenin ilk temas ettiği kısım tarafından en hızlı ve verimli bir şekilde tutulur. Reçinenin bu ilk kısmı suyun en yüksek konsantrasyonu olan C_0 ile temastadır. Yeterli yatak yüksekliğinin bulunması halinde, bu ilk tabakada tutunamayan ve ayrılması hedeflenen iyon varsa, reçinenin alttaki diğer tabakalarında tutulmakta ve sudan ayrılması istenen iyonun konsantrasyonu sıfıra kadar indirilebilmektedir. Birincil adsorpsiyon tabakası (primary adsorption zone), suyun girişine yakın bir yerdedir. Adsorpsiyon olaylarının ilk gerçekleştiği bölgeye birincil adsorpsiyon tabakası denilmektedir. Su iyon değiştirici içerisinde ilerlediği sürece suyun ilk temas ettiği bölge iyon ile dolmakta ve daha sonraki iyon değişimi için verimsiz hale gelmektedir. Böylece birincil adsorpsiyon tabakası (primary adsorption zone) kolonun sonraki hiç kullanılmamış bölgelerine doğru ilerlemektedir. Bu bölgenin dalga benzeri hareketi, ilk C_0 konsantrasyonunun hareketi eşliğindedir ve genelde suyun lineer hızından daha yavaş bir şekilde gerçekleşir.

Birincil adsorpsiyon tabakası suyun kolona giriş yönünden çıkışı yönüne hareket ettikçe zamanla kolon çıkışında, ayrılması istenen iyon konsantrasyonunun arttığı görülmeye başlar. Sabit akımda, çıkış (C) ve giriş (C_0) konsantrasyonlarının izlenmesi ile zamana veya kolondan geçen suyun hacmine göre C/C_0 değerlerinin

çizimiyle oluşturulan eğriye “kırılma noktası (breakthrough) eğrisi” adı verilmektedir. Şekil 2.3 'de örnek bir kırılma noktası (breakthrough) eğrisi verilmiştir. Burada, kullanılan iyon değiştirici kısmı ve birincil adsorpsiyon tabakası ilk olarak kolonun ilk kısmında oluşmakta ve kolonun alt bölgelerine doğru hareket etmektedir. İyon değişiminin olduğu bölge aşağıya doğru hareket ettikçe, çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna yaklaştığı görülmektedir. Çıkış suyu konsantrasyonunun önceden istenilen değeri aşması halinde “kırılma noktası (breakthrough)” gerçekleşmektedir. Su ve atıksu arıtımı için uygulanan adsorpsiyon işlemlerinde karşılaşılan kırılma noktası (breakthrough) eğrisi şekli genellikle “S” şeklindedir. Kırılma noktası (breakthrough) hem giriş suyu karakterine hem de iyon değiştirici yatağına bağlı olarak gerçekleşen bir olaydır. Kırılma noktasına varış kirletici konsantrasyonuna, pH, denge şartları, iyon değişimi mekanizması, rakip iyonların varlığı, iyon değiştirici boyutu, yatak yüksekliği, temas süresi, kolon çapı, debi gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir (Weber, 1972).



Şekil 2.3 Kırılma noktası (breakthrough) eğrisi

İyon değişimi uygulamalarındaki proses tasarımı, kolon ve izoterm çalışmaları önemli belirleyicilerdir. Kolon çalışmalarında oluşturulan kırılma noktası (breakthrough) eğrileri sistemin arıtma verimini, istenen çıkış suyu konsantrasyonunun hangi noktaya kadar sağlandığını, sistemin ne zaman servis dışı bırakılması ve rejenere edilmesi gerektiğini ve sistemin çeşitli durumlar için

performansını göstermektedir. Reçinelerin değişebilir iyonları doyum (exhaustion) derecesine kadar değiştiğinde reçine güçlü bir çözelti ile rejenerasyona tabi tutulur.

Kırılma noktası (breakthrough), hem giriş suyu karakterine hem de iyon değiştirici yatak özelliklerine bağlı olarak gerçekleşen bir olaydır. Farklı kirleticilerin ve farklı iyon değiştirici yatakların çizeceği kırılma noktası (breakthrough) eğrisi de birbirlerinden farklı olması beklenir.

2.4 Temas Yöntemleri ve Tasarımı

Su ve atıksu arıtımında iyon değişim prosesinin kesikli ve sürekli sistemler olmak üzere iki ana şekilde uygulaması bulunmaktadır. Kesikli sistemler bir miktar reçinenin suya ilavesi ve değişim reaksiyonundaki denge durumuna erişinceye kadar karıştırılması işleminden oluşmaktadır. İyon değiştiricinin iyon tutma kapasitesinin belirlenmesi için adsorpsiyon izotermi kesikli sistemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu tip kesikli sistemlerde çözeltideki iyon konsantrasyonu iyon değişim prosesi ile zamanla azaldığından, reçinenin iyon giderme etkisi de düşmektedir. Ayrıca bu sistemlerde, reçine çözelti ile karışmış halde olduğundan iki fazı birbirinden ayırma zorluğuyla karşılaşmaktadır. Uygulamalarda genellikle kolon tipindeki sürekli sistemler seçilmektedir. Kolon tipindeki sürekli sistemlerde iyon değiştirici reçine, sürekli olarak yüksek konsantrasyonda çözelti ile temas ettiğinden çok daha verimli ve dolayısıyla kesikli sistemlere göre daha avantajlı olmaktadır. Ancak kesikli sistemler kullanılarak oluşturulan adsorpsiyon izotermi reçinenin kapasitesini belirleyerek sistem seçimi ve tasarımında yol gösterici olmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, sudan giderilmesi istenen kirleticinin etkili bir biçimde ayrılıp ayrılmayacağı, bu kirletici için bu yöntemin kullanılmasının ekonomik olup olmayacağı ve maliyeti, bu yöntemle sudan giderilebilecek maksimum kirletici miktarını ve reçinenin ömrünü tahmin etme ve belirleme bakımından son derece önemlidir.

İyon değişiminde sürekli sistemlerde yaygın olarak sabit yataklı reaktör tipleri kullanılmaktadır. Bu tür reaktörlerde arıtımı yapılan suyun askıda katı madde miktarının düşük olması gerekmektedir. Kolon giriş suyunda askıda katı maddelerin yüksek konsantrasyonda bulunması, iyon değiştirici kolonun boşluklarının dolması ile sistemde aşırı derecede yük kayıplarının oluşmasına ve ileriki aşamada tıkanmalara sebep olmaktadır. Diğer yandan reçinenin parçacık büyüklüğü de yük

kayıplarının oluşumunda önemli bir faktördür. Çoğu iyon değişimi ve adsorpsiyon proseslerinde çok küçük boyutta reçine büyük yük kayıplarına sebep olduğu için tercih edilmemektedir (Weber, 1972).

Temas Süresi

Adsorpsiyon kolonlarının tasarımında temas süresi en önemli parametrelerden biridir. Temas süresi (Empty Bed Contact Time, EBCT), kolondaki iyon değiştirici yatak hacminin kolon giriş debisine oranı olarak ifade edilebilir. Sabit debide kolon yatak yüksekliğinin veya sabit yatak yüksekliğinde giriş debisinin artırılıp azaltılması ile temas süresinin (t_c) değiştirilmesi mümkündür. Temas süresi;

$$t_c = \frac{V}{Q} \quad (\text{Denklem 2.9})$$

şeklinde ifade edilmektedir.

$V = (h_{yatak}) \times A$ olduğundan temas süresinin diğer bir ifade şekli

$$t_c = \frac{h_{yatak}}{Q / A} \quad (\text{Denklem 2.10})$$

Denklemde;

t_c : Temas süresi

V : Kolon yatak hacmi

Q : Kolon besleme debisi

h_{yatak} : Kolon yatak yüksekliği

A : Kolon kesit alanı

olmaktadır.

Temas süresindeki değişiklikler kolon kırılma noktası analizleri ile izlenebilmektedir. Kısa temas süreleri çok çabuk kırılma noktasına ulaşılmasına neden olurken uzun temas süreleri ise tam tersine kırılma noktasına ulaşma zamanının ötelenmesi şeklinde kendini göstermektedir. Temas süresinin arttırılması ile belli bir noktaya kadar kırılma noktasının geciktirilmesi ile kolon servis süresi arttırılmaktadır (İnan, 2001).

3. ZEOLİTLER

Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır (Breck, 1974). Zeolitler, doğal ve sentetik olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Doğada genellikle volkanik kökenli sedimanter kayalarda ve bazalt türü derinlik kayalarında çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit minerallerine “Doğal Zeolitler”, labarutar şartlarında silika ve alümina tozlarının çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuaterner amin bileşikleri ile tesbit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine “Sentetik Zeolitler” denir (Flanigen, 1991). Şu ana kadar bilinen 50 adet doğal zeolit ve 200 kadar sentetik zeolit minerali vardır (Gottardi and Galli, 1985)

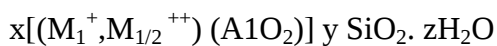
“Zeolit” terimi ilk defa 1756 yılında İsveçli mineralog Crönstedt tarafından kullanılmıştır. Zeolit Yunanca’da kaynayan taş anlamındadır. Crönstedt doğada bulmuş olduğu ilk zeolit minerali olan stilbit’i ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit (zo:kaynama, lithos:taş) ifadesini kullanmıştır (Gottardi and Galli,1985). Zeolitler üzerine yapılmış ilk çalışmalar aşağıda sıralanmıştır (Flanigen, 1991). 1840 yılında Damour zeolitin, kristal yapıda bir değişiklik olmadan tersinir olarak dehidrate olduğunu bulmuştur. Eichorn 1858 yılında zeolitlerin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. 1896 yılında Friedel, dehidrate zeolitin alkoller, Granjen 1909 yılında dehidrate şabazitin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını göstermişlerdir. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, dehidrate şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını; fakat aseton, eter ve benzeri kristal bünyenin dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında X ışınlarının, minarallerin tesbitinde kullanılmaya başlanmasından sonra 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitin (analsim) kristal yapısı belirlenmiştir. 1920-1935 yılları arasında yapılan çalışmalarda ısıtılarak suyu giderilmiş zeolitlerin kanal çaplarına daha küçük boyutlu olabilen molekülleri adsorpladığı görülmüş, zeolitlerin

moleküler özelliği ortaya çıkmıştır (İnan, 2001). 1932 yılında ilk kez Mc Bain tarafından, zeolitler için “moleküler elek” terimi kullanılmıştır. Böylece 1930’lu yılların ortalarında bilim dünyasının, zeolitlerin iyon değiştirici, adsorbant ve moleküler elek olarak yapısal özelliklerini tanıdığı görülmektedir. Adsorpsiyon, iyon değiştirme ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin, o yıllarda sadece volkanik kayaç çatlak ve oyuklarında varolduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu nedenle de sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. Daha sonra ilk sentez ve adsorpsiyon çalışması Barrer’in öncülüğünde 1940’lı yıllarda başlamıştır. 1949-1954 yılları arasında Union-Carbide (ABD) firmasının Linde bölümünde R.M.Milton ve D.W.Bereck, ticari öneme sahip zeolit-A, zeolit-Y ve zeolit-X olarak bilinen sentetik zeolitleri sentezlemişlerdir. 1954’de Union-Carbide firması keşfettiği bu sentetik zeolitleri gaz ayırımları ve saflaştırılmasında kullanılabilecek yeni bir endüstriyel malzeme olarak düşünmüş ve ilk kez soğutucu gaz ve doğal gazların kurutulmasında kullanmışlardır (Ersoy, 2000).

Zeolit minerallerinin öneminin anlaşılması ve sentetik zeolitlerin maliyetinin çok yüksek olması 1950’li yıllarda jeologların konuyu yeniden ele almasına neden olmuştur. Özellikle de zeolitlerin tanımlanmasında X ışınları kırınımı, elektron rezonans, elektron spin rezonans, gibi tekniklerin geliştirilmesi ile de zeolitler hakkında daha kapsamlı çalışmaların yapılabilmesi sağlanmıştır (Baysal vd.,1986).

3.1 Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflandırılması

Zeolitler üç boyutlu kristal yapıya sahip silikatlar olan tekto silikatlar grubuna dahil ve yapısında alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Mg, Ca, Ba, St. vb.) elementler bulunan kristal yapıda sulu alümina silikatlarıdır (Ersoy, 2000). İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarında ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Fakat zeolitler genel olarak aşağıdaki formülle temsil edilebilmektedirler.



Bu formülde M_1^+ , Na^+ ya da K^+ gibi tek değerlikli bir alkali katyon, M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerlikli bir katyondur. SiO_2 / AlO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne göre değişmektedir (Yücel, 1987). y/x oranı kristal yapıya bağlı olarak genellikle 1-5 arasında değer almaktadır. Yüksek silika içerikli zeolitlerde bu oran 10-100 arasındadır (Flanigen, 1991).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi, SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da aluminyum iyonu ve dört köşesinde de oksijen iyonları bulunmaktadır. Silisyum iyonu +4; aluminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerlikliğini karşılamaktadır.

Böylece her oksijen iyonunun -1 değerlikliği kalmaktadır ve başka bir silisyum iyonu (ya da aluminyum iyonu) ile birleşebilmektedir. Bu şekilde dörtyüzlülerin uzayda zincirleme birleşmelerinden, zeolit bir bal peteğine benzer gözenek ve kanallar içeren kristal yapısı oluşmaktadır.

Silisyum iyonunun yerine aluminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir artı yüke ihtiyaç duyulur. Bu ek artı yük, değişebilir katyonlarca (Na^+ , K^+ , Ca^{++}) sağlanır (Yörükoğulları, 1997).

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapısına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapısı, Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit, pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda aluminyum ya da silisyum iyonu) içerir.

Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8,10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6, 7 Å⁰ dolayındadır. Dört ya da altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar, çünkü altı elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2,5 Å⁰ kadardır ve ancak su gibi çok küçük moleküller bu pencereden geçebilir (Yörükoğulları, 1997).

Zeolitlerin benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayıran en önemli özelliklerden birisi de yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Yapıda bu su moleküllerinin yer alabileceği bir kaç boşluk vardır. Bu boşluklarda Na^+ , K^+ ve Ca^{++}

su molekülleri ile çevrilir ve su molekülleri zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapıya bağlıdır. Genellikle kalsiyumlu zeolitler diğerlerinden daha fazla su içerirler. Şabazit, höylandit ve stilbit yapısı içindeki su molekülleri potasyumdan daha çok kalsiyum katyonu ile bağlantılıdır.

Son otuzbeş yıl içinde 150'nin üstünde zeolit, laboratuvarlarda sentezlenmiş ve 7 tür zeolit mineralinin doğada bol miktarda ve oldukça saf olarak bulunduğu anlaşılmıştır. Bu zeolit türlerinden şimdilik 12-14 tanesinin endüstriyel önemi vardır. Bu zeolit türleri ve bazı özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir (Yörükoğulları, 1997).

Tablo 3.1 Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri (Yörükoğulları, 1997).

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu (Å)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ Mol Oranı
<u>Doğal Zeolitler</u>		
Mordenit	(6,7 x 7,0)	8,2 - 10
Şabazit	(3,6 x 3,7)	3,2 - 6,0
Eriyonit	(3,6 x 5,2)	5,8 - 7,4
Klinoptilolit	(4,4 x 7,2)(4,1 x 4,7)	8,5 - 10,5
<u>Yapay Zeolitler</u>		
KA	3	2,0
NaA (Kristal yapıları	4	2,0
CaA aynıdır)	5	2,0
X (Kristal yapıları	7,4	
Y aynıdır)	7,4	
Mordenit		
(Zeolan)	(6,7 x 7,0)	10
ZSM	(5,4 x 5,6)	30
Omega	?	3,8

Doğal Zeolitler

Doğal zeolitlerin, Crönsted'in 1756 yılında stilbil mineralini keşfetmesinden itibaren 1,5 asırı aşkın bir süre boyunca doğada sadece volkanik tür bazaltik kayaçların çatlak ve oyuklarında varolduğu sanılmıştır. Fakat zeolit oluşumunun sadece buralarda değil, aynı zamanda volkanik kökenli sedimanter kayaçlarda da bulunduğu ilk defa 1928 yılında Ross tarafından tesbit edilmiştir (Breck, 1974).

Zeolitleri oluşum bakımından iki ana gruba ayrılabilir;

I) Volkanik Zeolitler

II) Sedimanter Zeolitler

I) Volkanik Zeolitler: Bazaltların oyuklarında ve çatlaklar boyunca yerleşmiş zeolitler, mağmatik aktivitelerin son aşamasını temsil eden sıvı çözeltilerin etkisiyle kristal hale gelmişlerdir. İrlanda'daki antrim bazaltları üzerine yapılan çalışmada zeolit minerallerinin lav tabakasıyla yatay bir zonlama meydana getirdiği görülmüştür. Antrim bazaltlarının derinliği yaklaşık 800 m'dir ve burada en çok bulunan zeolit minerali şabazitdir. Diğer mineraller filipsit, stilbit ve levinittir.

II) Sedimanter Zeolitler: Sedimanter kayaçlarda genelde volkanik esaslı sedimanların göl suyu veya yüzey suyu ile değişime uğraması sonucu oluşmuş önemli zeolit mineralleri analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, erionit, lömontit, şabazit, wairakit ve ferrierit'dir. Sedimanter kayaçlardan zeolit minerallerinin oluşumu ana kayanın kimyasal kompozisyonuna, yataklanma sırasında ve sonrasındaki suyun kimyasına, jeolojik yaşa, gömülme derinliğine, ortam sıcaklığına ve basınca bağlıdır. Ayrıca mineral içeriği de pH'ya, tuzluluk oranına, sudaki çözünmüş iyon kompozisyonuna bağlıdır (Breck, 1974).

Ticari bakımından önemli olan bazı doğal zeolitlerin özellikleri Tablo 3.2 'de verilmiştir.

3.2 Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanda kullanılabildiği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilimsel olarak bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950 'li yıllardan sonra denizsel ve göl sel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla doğal

Tablo 3.2 Ticari bakımdan önemli olan bazı doğal zeolitlerin özellikleri (DPT, 1996)

İsim	Formül	Boşluk Kısım (%)	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (A)	Isıl Kararlılık	İyon Değişirme Kapasitesi (meq/g)	Özgül Ağırlık
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	2.6	Yüksek	4.54	2.24-2.29
Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	47	3.7x4.2	“	3.84	2.05-2.10
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	34	3.9x5.4	“	2.18	2.16
Erionit	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	35	3.6x5.2	“	3.12	2.02-2.08
Fojasit	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	47	7.4	“	3.39	-
Ferrierit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	28	4.3x5.5 3.4x4.8	“	2.33	-
Hölandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	4.0x5.5 4.4x7.2 4.1x4.7	Düşük	2.91	2.18-2.20
Lamontit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	34	4.6x6.3	Düşük	4.25	2.20-2.30
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2.9x5.7 6.7x7.0	Yüksek	2.29	2.12-2.15
Filipsit	$(\text{NaK})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	31	4.2x4.4 2.8x4.8 3.3	Orta	3.31	2.15-2.20
Natrolit	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	23	2.6x3.9	Düşük	5.26	2.20-2.26
Stilbit	$\text{Ca}_5(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	39	4.1x6.2	“	-	2.10-2.20
Linda A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	47	4.2	Yüksek	5.48	1.99

zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişimi yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımlarına neden olmuştur. Doğal zeolitlerin adsorpsiyon ve iyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak kirlilik kontrolü amacıyla kullanımı oldukça yaygındır. Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotoplar zeolitlerce tutunabilmektedir ve atıksudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilebilmektedir. Su ortamından amonyum giderimi için klinoptilolit kullanılmaktadır ve ABD’ de bu yöntemle %99 giderim sağlanabilmektedir. Ayrıca

atıksularda bulunan bazı ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak giderimi söz konusudur (DPT, 1996). Chelishchev vd. (1974), endüstriyel atıksulardan Pb, Cu, Cd, Zn ve Co gibi metal iyonlarının giderilmesinde klinoptilolit iyon değiştirici olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bunların yanında balık çiftliklerinde, suyun arıtılmasında doğal zeolitlerden yaygın şekilde yararlanılmaktadır (Orhun, 1997). Amonyum, balıklar ve sudaki canlılar için toksik etki göstermesinin yanında, alglerin hızla büyümesine uygun bir ortam oluşturarak, göller ve akarsulardaki doğal yaşam dengesinin alt üst olmasına yol açmaktadır. 1971' de bu soruna bir çözüm bulmak amacı ile Tahoe gölünde hareketli bir iyon değişim ünitesi inşa edilmiştir (Orhun, 1997).

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂ ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (DPT, 1996).

Kirlilik kontrolü uygulamalarında, yeni gelişen petrol sızıntılarının temizlenmesi aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde bulunmaktadır. Özgül ağırlığı 0,5 gr/cm³ ve yağ adsorplama kapasitesi 0,97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır.

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı, kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır.

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir (DPT,1996).

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler

tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pışme ve sertleşmeyi de önlemektedir (DPT, 1996).

Doğal zeolitlerden iyon değıştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır (DPT, 1996).

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değıştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyo aktif kirlenmenin sökonusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan S^{90} miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır (DPT, 1996).

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve modernittir (DPT, 1996).

Organik atıkların muamelesi için, doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır (DPT, 1996).

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşturulan zeolitler, cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya’da tüflü kum taşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Türkiye’de ise zeolit tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir (DPT, 1996).

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla olarak kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır (DPT, 1996).

Puzzolan çimento ve beton malzemesi olarak ve hafif agregat olarak inşaat sektöründe doğal zeolitler kullanılabilmektedir.

Ayrıca doğal zeolitlerden klinoptilolit diş macunlarında parlatici katkı maddesi olarak kullanılabilmektedir.

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak zeolitler fosfatların yerine kullanılmaktadır (DPT, 1996).

3.3 Klinoptilolit'in Yapısı ve Özellikleri

Klinoptilolit doğada yaygın olarak bulunan mineraldir. Daha çok kapalı, açık ve deniz birikimlerinin en başta gelen mineral bileşenidir. Kapalı sistemde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camsı bileşenler ile reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Bu tür sistemlerde klinoptilolit'in yanı sıra alkali feldsparlar, kil mineralleri, camsı malzeme ve analsim de oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camsı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Volkanik camların yüksek basınç altında dönüşmesi sonucu, deniz dibi birikimlerinde en yaygın biçimde klinoptilolit oluşumlarına rastlanmaktadır.

Klinoptilolit, Hoylandit ile eş kristal yapıdadır. Fakat dehidrasyona karşı kararlılığı, H_2O ve CO_2 'i hemen adsorplaması, Si/Al oranının yüksekliği, değişebilen katyon içeriği ve havada termal kararlılığını $700\ ^\circ C$ ye kadar korumasıyla Hoylandit'ten farklılıklar göstermektedir. Klinoptilolit morfolojik olarak lamelar yapıya sahip yedinci grup zeolitlerindendir (İnan, 2001). Klinoptilolit ile ilgili bazı bilgiler Tablo 3.3 'de verilmiştir.

3.4 Dünyada ve Türkiyede Zeolit Yatakları

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünya zeolit oluşumları Tablo 3.4 'de verilmiştir (DPT, 1996).

Tablo 3.3 Klinoptilolite ait bazı bilgiler (www.mam.gov.tr)

Kimyası	$(\text{Na,K,Ca})_2-3\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum aluminosilikat
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tekno silikat
Grubu	Zeolit (Heulandite)
Renk	renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarısaydam
Kristal sistemi	monoklinik 2 / m
Sertliği	3.5 – 4 (yüzeyde daha yumuşak)
Özgül ağırlığı	2.2 (çok hafif)
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma
Birlikte olduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit, hektorit, kuvars apofilite, opal, kil, pirit, halit, mordenit, heulandit, şabazit, analsim, erionit, terrerit, harmotome, dachiardite, filipsit ve çeşitli borat mineralleri
Bulunduğu yerler	Arizona, Nevada, Washington, Kaliforniya, Avusturya, Bulgaristan, Kolombiya, Kanada, Almanya, İtalya, Japonya, Yeni Zelanda, Çin, Hindistan

Dünyada, toplam doğal zeolit rezervi tam olarak bilinmemektedir. Dünyadaki doğal zeolit üretimi 1997 yılında 3.6 milyon ton olmuştur. Bu üretimin 2.5 milyon tonu Çin’de gerçekleşmiştir. Çin’de günümüzde bilinen doğal zeolit rezervleri 950 milyon tondur. Çin’in doğusunda 100 000 ton/yıl kapasitenin üzerinde 50 adet maden vardır. Çin’deki doğal zeolit üretiminin büyük bir kısmı çimento katkı maddesi olarak tüketilmektedir. Dünya doğal zeolit üreticilerinin başında Çin ’den sonra (eski Sovyetler hariç), üretimin % 60’ına sahip Küba gelmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G. Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya’dır (www.mam.gov.tr). Doğal zeolit üreten ülkeler ve 1999 yılı tahmini üretim kapasiteleri Tablo 3.5 ’de gösterilmiştir.

Tablo 3.4 Dünya zeolit oluşumları (DPT, 1996)

ÜLKE	TÜRÜ	MADEN	OLUŞUM SAYISI	ÜLKE	TÜRÜ	MADEN	OLUŞUM SAYISI
AVRUPA				ASYA VE AVUSTRALYA			
Belçika	Lamontit		1	İran	Klinoptilolit	1	
Bulgaristan	Klinoptilolit	2	3	İsrail	Klinoptilolit		2
	Mordenit		1	Pakistan	Analsim		1
	Analsim		1	Avustralya	Klinoptilolit		2
	Natrolit		1		Analsim		1
Çekoslovakya	Klinoptilolit	1	1	Çin	Klinoptilolit	2	1
Danimarka	Klinoptilolit		1	Formoza	Klinoptilolit	1	
Finlandiya	Lamontit		1		Lamontit		1
Fransa	Klinoptilolit		3		Analsim		1
Almanya	Şabazit	2	1	Japonya	Klinoptilolit	3	3
İngiltere	Analsim		1		Mordenit	3	3
	Klinoptilolit		1		Analsim		2
Macaristan	Lamontit		1		Lamontit		3
	Klinoptilolit	2	1	Kore	Klinoptilolit	2	2
	Mordenit	1		Yeni Zelanda	Analsim		2
İtalya	Şabazit	3	3		Klinoptilolit	2	2
	Filipsit	3	3		Mordenit	1	2
	Analsim		1		Lamontit	1	2
Polonya	Klinoptilolit	2			Erionit	1	1
Romanya	Klinoptilolit	2		Okyanusya	Lamontit		1
Eski Rusya	Klinoptilolit	3	3		Klinoptilolit		1
	Mordenit	2	2	GÜNEY AMERİKA			
	Şabazit		1	Arjantin	Klinoptilolit	2	2
	Analsim		1		Analsim		2
	Lamontit		2		Lamontit		1
İspanya	Klinoptilolit		1	Şili	Klinoptilolit		1
	Mordenit		1	KUZEY AMERİKA			
İsviçre	Klinoptilolit		1	ABD	Klinoptilolit	12	
	Lamontit		1		Şabazit	4	
Yugoslavya	Klinoptilolit	3	2		Erionit	2	
	Analsim	3	1		Mordenit	1	
	Mordenit	1	1	Kanada	Lamontit		2
	Erionit		1		Klinoptilolit		1
AFRİKA				Küba	Klinoptilolit	2	1
Angola	Klinoptilolit		1		Mordenit	1	
Botswana	Klinoptilolit		1	Guatemala	Klinoptilolit	1	1
Kongo	Analsim	1		Meksika	Klinoptilolit	2	3
Mısır	Holandit		1		Mordenit	1	1
Kenya	Filipsit	1	1		Analsim		1
	Erionit	1	1		Erionit		1
K. Afrika	Analsim	1	1		Filipsit		1
	Mordenit			Panama	Klinoptilolit		1
	Klinoptilolit	1		Batı Hint Adaları	Warakit		1
G. Afrika	Klinoptilolit	2			Klinoptilolit		1
	Analsim		1	ANTARKTİKA	Lamontit		1
Tanzanya	Erionit	1			Filipsit		1
	Şabazit		1				
	Filipsit	1					
	Analsim		1				
	Klinoptilolit	1	1				

Tablo 3.5 Doğal zeolit üretici ülkeler ve 1999 yılı tahmini üretim kapasiteleri (www.mam.gov.tr)

Ülkeler	Üretim Kapasitesi (ton/yıl)
Çin Halk Cumhuriyeti	2 500 000
Küba	500 000-600 000
Japonya	140 000-160 000
ABD	43 000
Macaristan	10 000-20 000
Slovakya	12 000
Gürcistan	6 000
Yeni Zelanda	5 000
Yunanistan	5 000
Kanada	4 000
İtalya	4 000
Rusya	4 000
Avusturya	3 800
Bulgaristan	2 000
Güney Afrika	2 000
Türkiye	1 000

3.4.1 Türkiye’ de Doğal Zeolit Yatakları

Türkiye doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına rağmen, ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volcano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır. 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 tuf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye’nin en önemli zeolit yatakları tespit edilmiş olup 1995 yılında kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar

ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir (DPT, 1996). Ülkemizde kesin doğal zeolit rezerv tespit çalışması bulunmamaktadır. Bunun başlıca nedeni, henüz bilinen zeolit oluşumlarının birçoğunda volkanikler içerisindeki zeolitik zonların sınırlarının belirlenmemiş olmasıdır. Ancak, Gördes, Bigadiç, Emet, Kırka ve Karamürsel gibi bazı bölgeler için gerek zeolitli zonlar gerekse kayaç içerisindeki zeolit oranları ile ilgili yapılan ayrıntılı çalışmalar milyarlarca ton zeolitli tüf rezervini ortaya koymuştur. Özellikle Gördes ve Bigadiç’de kayaç içerisindeki zeolit oranı ortalama % 80 civarındadır. Bilindiğı gibi zeolit minerallerinin çok değişik türleri vardır. Bunların bazıları, eriyonit ve mordenit gibi lifsi, çubuksu ve iğnemsî yapılı zeolit mineralleridir ve akciğer zarında kanser yapıcı mezotelyome hastalığına neden olurlar. Orta Anadolu ve Ege bölgelerinde bu tür zeolit oluşumlarına rastlanmıştır. Yörelere göre Türkiye ’deki mevcut zeolit türleri Tablo 3.6 ’da gösterilmiştir.

Türkiye’deki yatakların büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır. Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi hızla gelişmekte ise de ülkemizde henüz çok azdır. 1995 yılına kadar Türkiye’de doğal zeolit üretiminin 1 000 ton/yılın altında olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3.6 Yörelere göre Türkiye'deki zeolit türleri (www.mam.gov.tr)

Yörelere	Zeolit Türü
Göğdes, Manisa	Holandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit, Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit, Filipsit
MustafaKemalPaşa, Bursa	Holandit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne	Mordenit, 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, Eriyonit, Mordenit
Çankırı-Çorum-Şabanözü	Analsim
Kalecik-Ankara	Analsim
Polatlı-Ayaş-Nallıhan-Çayırhan	Analsim
Sandıklı, Afyon	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Yağmurlu, Manisa	Klinoptilolit, Holandit, Kuvarts, Mikroklin, Kalsit
Foça, İzmir	Klinoptilolit, Holandit, Mikroklin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çeşme, İzmir	Klinoptilolit, Holandit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Holandit, Mikroklin, Eriyonit, Mordenit

3.4.1.1 Bigadiç Klinoptiloliti

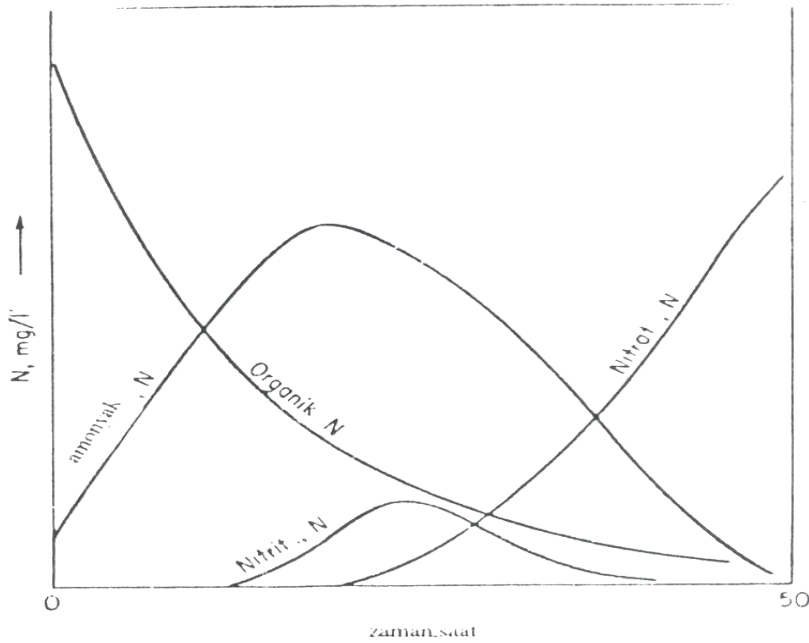
2 milyar ton görünür klinoptilolit rezerviyle iki borat tabakası arasında zengin zeolit oluşumları ile 300 km² 'lik bir alana yayılmış olan Bigadiç havzası en önemli zeolit yataklarındandır. Yer yer 250 m kalınlığa ulaşan tabaka, tanecik boyutu farklılaşması göstermektedir. Bu bölgedeki volkanosedimenter tabaka, üstte makroskopik olarak hiç bir bileşeni gözlenemeyen ince taneli camı toz tüflerden, altta ise gözle görünebilecek tipte bileşenlere, örneğin pumis parçalarına sahip kaba taneli camı

kül tüflerden oluşmaktadı. Rezervde ayrıca kaba taneli zon içinde ince, ince taneli zon içinde ise kaba taneli b lgelenmelere de rastlanılmaktadır. Rezervden alınmış adresli örneklerin klinoptilolit içeriklerinin, sınır bölgeler dışında % 55 'in altına dışmediği, büyük kısmının ise % 80 'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. İnce taneli ve kaba taneli t f tabakalarının kalınlıkları sırasıyla 45 - 140 ve 110 - 220 m aralıklarında değişmektedir (Sirkecioğlu ve şenatalar, 1994; Sirkecioğlu, 1993). Bigadiç bölgesinde elde edilen zeolit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen katyon analizleri sonucunda ince taneli tüflerin kalsiyum açısında, kaba taneli tüflerin ise potasyum açısından zengin olduğu belirlenmiştir. Katyon içeriklerindeki bu farklılık zeolitlerin ısıl kararlılığında da kendini göstermektedir. İnce taneli tüflerin 550  C'a kadar kristal yapılarını korurken, 700  C sıcaklıkta kristal yapıda bozulmalar saptanmıştır. Buna karşın kaba taneli tüflerin kristal yapılarını 700  C sıcaklıkta dahi korudukları belirlenmiştir (Sirkecioğlu, 1993).

Bigadiç klinoptilolitinin sulardan amonyak giderimi ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar literatürde mevcuttur. Sirkecioğlu ve Erdem şenatalar (1995), Bigadiç klinoptiloliti ile yürüttükleri kolon çalışmalarında amonyum değişim kapasitesini 0,53 meq/g olarak bulmuşlardır. Beler Baykal vd. (1996a), Bigadiç ve Beli Plast (Bulgaristan) klinoptiloliti için eş zamanlı yürüttükleri kırılma noktası analizlerinde sırasıyla kullanılan kapasite değerlerini 2,27 mg NH₄-N/g klinoptilolit ve 2,64 mg NH₄-N/g klinoptilolit elde etmişler ve Bigadiç klinoptilolitinin amonyak giderimi için önemli bir potansiyel oluşturabileceği sonucuna varmışlardır. Kurama ve Kaya (1998), şartlandırılmamış Bigadiç klinoptilolitinin amonyum iyonu için iyon değişim kapasitesini izoterm ve kırılma noktası çalışmaları ile sırasıyla 1,20 meq/g ve 1,10 meq/g olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca İnan (2001), Bigadiç klinoptiloliti ile atıksuda gerçekleştirdiği izoterm çalışmalarında 5 mg/l amonyak konsantrasyonu için 3,8 mg/g (0,22 meq/g) ve 20 mg/l amonyak konsantrasyonunda ise 8,0 mg/g (0,47 meq/g) kapasite değerlerinin beklendiğini belirtmiştir.

4. AMONYUMUN KLİNOPTİLOLİT İLE GİDERİLMESİ

Azot, esasen tüm canlılar için gerekli bir besin maddesi olmasına rağmen, su ortamlarında fazla miktarda bulunması durumunda kontrol altında tutulması gereken önemli bir kirleticidir. Yeni kirlenmiş bir suda daha çok organik azot formunda olan azot bileşikler, aerobik şartların sürmesi durumunda zamanla Şekil 4.1’de görülen dönüşümlere uğramaktadır. Organik azot öncelikle amonyak azotuna dönüşmekte daha sonra ise ortamda nitrit ve nitrat hakim olmaktadır. Azotun bir formu olan amonyağın su ortamında bulunması durumunda, ortamdaki oksijenin kullanımı ile amonyağın nitrifikasyona uğraması sonucunda sırasıyla nitrit ve nitrata dönüşmesi alıcı ortamda çözünmüş oksijen seviyesinin düşmesine neden olabilmektedir. Su ortamında fazla miktarda olması durumunda alg büyümesine sebep olmakta ve ötrofikasyon gerçekleşebilmektedir. Ayrıca amonyağın, sudaki canlılara toksik etkisi olduğu bilinmektedir ve su ortamında balıkların canlılığını koruyabilmek için; pH’ın 8 ve daha yüksek değerlerinde sudaki toplam amonyak azotunun 1,5 mg/l değerini aşmaması gerektiği belirtilmektedir. (Mercer vd.,1970).



Şekil 4.1 Aerobik şartlarda, kirlenmiş sularda mevcut azot formlarında zamanla oluşan değişimler

4.1 Atıksulardan Klinoptilolitle Amonyak Giderimi

Atıksulardan amonyak giderimi için bir çok yöntem mevcuttur. Bu yöntemler

Biyolojik amonyak giderimi (Aktif çamur nitrifikasyon –denitrifikasyon üniteleri, Sabit film nitrifikasyon – denitrifikasyon üniteleri)

Fiziksel ve kimyasal amonyak giderimi (Amonyak sıyırma, İyon değişimi, Kırılma noktası klorlaması)

Doğal sistemler

gibi çeşitlilik göstermektedir.

Nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri biyolojik prosesler olduğundan sıcaklık değişimlerinden ve toksik maddelerden çok etkilenirler. Kontrolü zor ve alan ihtiyacı fazladır.

Amonyakla sıyırma, düşük konsantrasyonları sağlayabilen bir yöntemdir. Fakat düşük sıcaklıklara çok duyarlılık gösterir ve pH'nın kontrolü için kireç kullanılmasının gerekliliğinden dolayı pahalı bir yöntemdir. Ayrıca karbonat borularda kireçlenmeye sebep olmaktadır.

Kırılma noktası klorlaması, amonyak azotunun tümünü oksitliyeabilmektedir. Aynı zamanda çıkış suyunun dezenfeksiyonu yapılmış olmaktadır. Dıcaklıktan ve toksik maddelerden etkilenmemektedir. Kimyasal madde gerekliliğinden dolayı maliyeti yüksektir ve ortamda artık klor kalması durumunda toksik etkisi olan THM'leri ve azotaminleri oluşturabilmektedir.

İyon değişimi sıcaklık koşullarının biyolojik aktiviteyi inhibe ettiği yerlerde, sıkı standartların olduğu yerlerde ve pik amonyak girişlerinde kullanılır. Limitlerin altında çıkış konsantrasyonları sağlanabilmektedir. Çıkış suyu kalitesinin kontrolü kolaydır. Bu tip sistemlerde atıksularda askıda katı maddelerin bulunmasıyla yük kayıpları oluşmaktadır ve reçinenin dolması durumunda rejenere edilmesi gerekmektedir (Metcalf and Eddy ,1991)

Sıkı standartlar konusunda oldukça başarılı bir yöntem olan iyon değişimi yöntemi, iyon değiştirici olarak doğal zeolitlerin kullanılmasıyla üzerinde çok çeşitli alanlarda çalışılan ve aranan bir yöntem olmuştur. Doğal zeolitlerin bir türü olan

klinoptilolitlerinde bu konuda oldukça başarılı sonuçlar verdiği literatürde çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur.

Klinoptilolit kullanarak atıksulardan amonyum giderimi konusunda Ames (1967), Mercer (1970) çalışma alanının öncüleri olmuşlardır. Daha sonra bu konuda çalışmalar yapan McLaren ve Farquahar (1973), Semmens vd (1977), Semmens ve Porter (1979) bu konuda oldukça başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Bu çalışmaların bir bölümünde çeşitli ülkelerden elde edilen farklı iyon değiştiricilerin amonyak ayırım kapasiteleri incelenmiştir (Hlavay vd., 1982; Schoeman, 1986; Chmielewska Horvathova vd.,1992; Beler Baykal vd., 1994; Booker vd., 1996; Komarowski ve Yu, 1997; Nguyen vd., 1998). Son yıllarda, klinoptilolit çok amaçlı filtrelerde ve biyofiltrelerde kullanımı incelenmiştir (Oldenburg ve Sekoulov,1995; Beler Baykal vd., 1994; Beler Baykal vd.,1996b; Beler Baykal and Akca Guven, 1997; Beler Baykal, 1998; Chung vd., 1999; Gisvold vd., 2000a, 2000b). Klinoptilolit ile amonyak giderimi konusunda pik yüklemelerde oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

4.2 Sulardan Klinoptilolit ile Amonyum Giderimi

Su kalitesi sınıflandırmasında içme suyu temini için uygun sınıflar olarak belirtilen birinci kalite ve ikinci kalite su kaynaklarında amonyum azotu değeri 0,2 mg/l ve 1 mg/l 'dir (SKKY, 1988). Avrupa Birliğinin içme sularında koyduğu hedef değer 0,05 mg NH_4^+ /l ve maksimum müsaade edilen değer ise 0,5 mg NH_4^+ /l'dir(Council Directive,1980). Su ortamında ve içme sularında bu kadar düşük standartlara sahip amonyumun, bu konsantrasyonlara indirilmesi, tipik amonyak giderim yöntemleriyle pek mümkün olamamaktadır. Sulardan amonyum giderimine alternatif olarak düşünülen doğal zeolitle amonyak giderimi sıkı standartlara uyum açısından iyi sonuçlar vermesi ile bu konuda büyük önem taşımaktadır.

Çalışmaların çoğu amonyak konsantrasyonunun genellikle yüksek olduğu atıksularda yapılmış olup, içme ve kullanma suları ve örneğin balık çiftlikleri gibi özel kullanımlardaki çok düşük amonyak konsantrasyonları için literatürde yapılan çalışmalar son derece kısıtlıdır. Amonyanın düşük konsantrasyonlarında klinoptilolit amonyum için daha seçici olmakla birlikte yarışan iyonların (competing ion), örneğin Ca^{2+} iyonları girişim yaparak amonyak tutma kapasitesine etki yapabilme özelliği vardır. Bu konudaki literatür de son derece sınırlıdır(Gaspard vd., 1983; Hlavay vd.,

1983; Reynolds ve Williford,1988; Hodi vd., 1995; Turan vd., 1999; Çelik vd., 2001).

Kalsiyumun amonyum tutma kapasitesine etkisi olduğunun bilindiği düşük amonyum konsantrasyonlu sularda, literatürde önemli derecede bir eksiklik sözkonusudur.

Hlavay vd. (1983), doğal sularda 10,2 mg NH₃-N/l giriş konsantrasyonunda yaptıkları kolon çalışmalarında amonyak giderimini 0,5 mg/l'nin altında tutabilmişler ve bu çalışmada suyun sertliğinin yüksek olmadığı için başarılı olduklarını, her içme suyunda bu başarının sağlanamayabileceğini belirtmişlerdir. Dolayısıyla suyun kalsiyum içeriği 100 mg Ca²⁺/l konsantrasyonundan fazla olduğunda iyon değişim kapasitesinin, servis süresinin ve rejenerasyon süresinin düşebileceğini belirtmişlerdir. Dolayısıyla amonyum miktarı giderilecek olan doğal suda sertliğin tespitinin önemli olduğunu ve tespit edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Reynolds ve Williford (1988) 'de balık üretimi havuzlarında oluşan amonyağın zeolitle giderimini araştıran çalışmalarında, suda bulunan yarışan iyonların(Ca²⁺ ve Mg²⁺) amonyak tutma kapasitesini önemli miktarda etkilediğini savunmuşlardır. Ayrıca iyon değişim prosesinde diğer yarışan iyonların bulunması durumunda optimum bir debinin belirlenmesi gerekliliğini vurgulamışlardır.

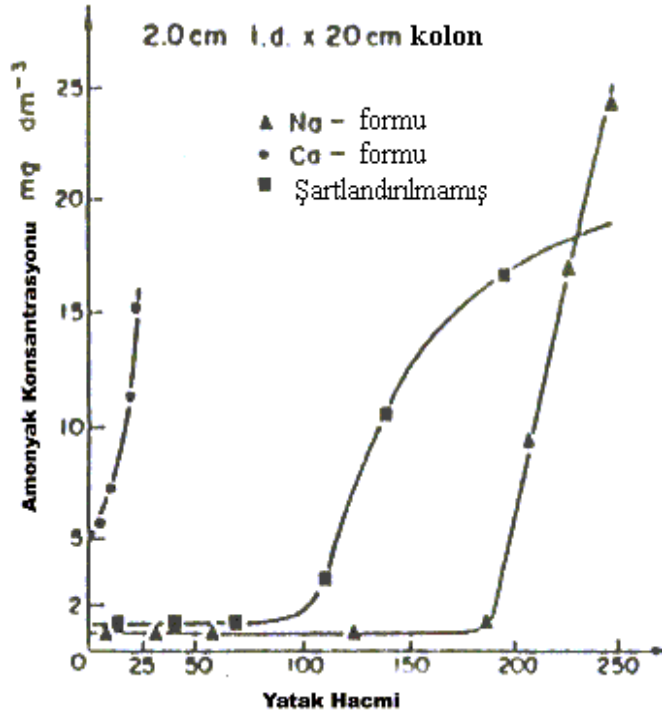
Dolayısıyla yapılan bu tez çalışmasıyla bu konuda literatürde mevcut olan eksikliği gidermek çalışmanın başka bir amacını oluşturmaktadır.

4.3 Amonyumun Klinoptilolit ile Giderimine Etki Eden Faktörler

Klinoptilolit Şartlandırılması

Zeolitlerin şartlandırılması, doğal zeolitin iyon değiştirme kapasitesini arttırmak için yüzeyinin, sudan arıtılması istenenen iyondan daha az seçiciliğe sahip iyonla yüklenmesi ile gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla klinoptilolit amonyum gideriminde klinoptilolit, amonyumdan daha düşük seçiciliğe sahip sodyum, kalsiyum ve magnezyum iyonları ile şartlandırma işlemine tabi tutulmaktadır. Literatürde birçok araştırmacı kimyasal olarak doğal reçinelerin kapasitesini arttırmak için çalışmalar yapmıştır (Koon and Kaufman, 1975; Klieve and Semmens, 1980; Hlavay vd., 1982).

Hlavay vd. (1982), şartlandırmanın klinoptilolit in amonyum tutma kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla şartlandırılmamış doğal klinoptilolit ile klinoptilolit in sodyum ve kalsiyum formunun aynı şartlardaki sürekli sistemde kırılma noktası eğrilerini çıkarmışlardır. Şekil 4.2 'den de görülebileceği üzere 2 mg NH₃-N/l çıkış konsantrasyonuna, sodyum formunda 190 BV 'da ulaşılırken, şartlandırılmamış doğal klinoptilolitte ise 70 BV 'da ulaşılmıştır. Kalsiyum formunda ise limitlere ulaşamadığı görülmüştür. Bu durumda NH₄⁺ - Na⁺ değişim kinetiğinin, NH₄⁺ - Ca⁺⁺ değişim kinetiğinden daha üstün olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.2 Şartlandırmanın amonyak tutma kapasitesine etkisi (Hlavay vd., 1982)

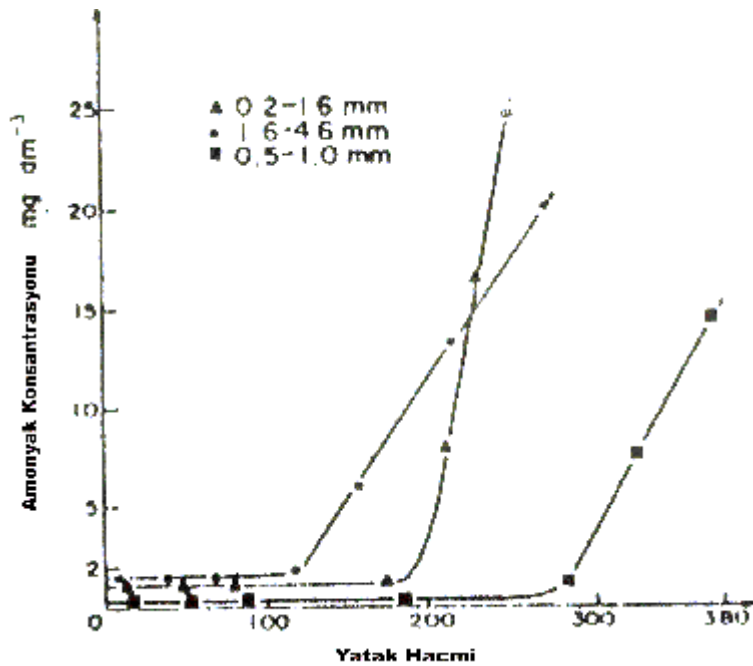
Bu durumun, sodyum iyonlarının kalsiyum iyonlarına göre klinoptilolit tarafından daha seçici olmasının yanında, sodyum iyonlarının kalsiyum iyonlarına göre daha küçük boyutta olması ve zeolit in kanallarında daha kolay hareket edebilmesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir.

Literatürdeki daha başka çalışmalarda da klinoptilolit in sodyum formunun en verimli yüzeyi oluşturduğu ve sodyum formunun amonyum tutma kapasitesinin , kalsiyum ve magnezyum formuna göre daha yüksek bir değer gösterdiği belirtilmiştir.

Dane Boyutu

Dane boyut dağılımının zeolitin amonyum iyonu değişim kapasitesine önemli bir etkisi bulunmaktadır. İyon değişim kapasitesi dane boyutunun küçük olması ile artmaktadır. Aynı miktar klinoptilolitte küçük dane boyutunda daha fazla yüzey alanı olduğundan büyük dane boyutuna göre daha yüksek amonyum tutma kapasitesi elde edilmektedir.

Hlavay vd. (1982), 0,5-1 mm, 0,2-1,6 mm ve 1,6-4,6 mm boyut aralığındaki Macaristan klinoptiloliti ile aynı giriş konsantrasyonu (25 mg NH₃-N/l) ve debide (10 BV/h), aynı miktar klinoptilolit ile yürüttükleri çalışmada partikül boyut dağılımının küçük olduğu durumda amonyak değişim kapasitesinin arttığı ve operasyon süresinin daha uzun olduğunu belirtmişlerdir. Şekil 4.3 'de klinoptilolitın dane boyutunun amonyak tutma kapasitesine etkisi verilmiştir. Bu durumda en iyi performans 0,5-1 mm boyut aralığı dağılımında gözlenmiştir.

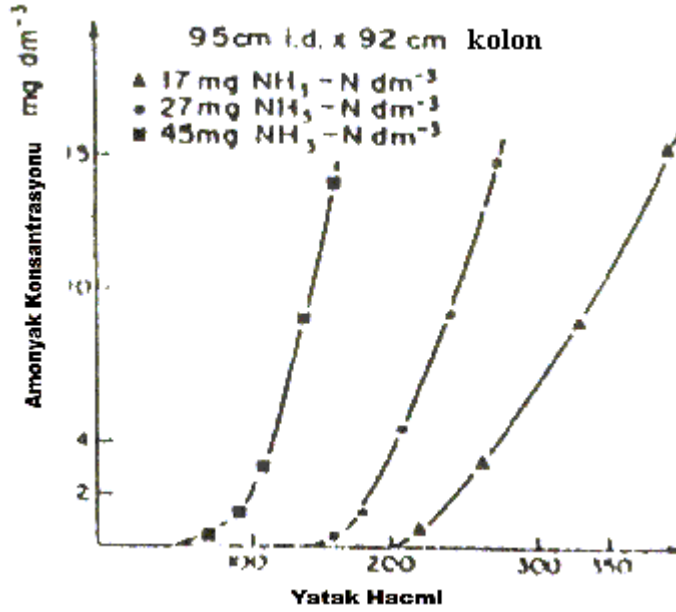


Şekil 4.3 Dane boyutunun amonyak tutma kapasitesine etkisi (Hlavay vd., 1982)

Ames (1960), dane boyutunun 1,0 mm değerinden büyük olması durumunda amonyum değişim kapasitesinin azaldığını belirtmiştir. Bunun yanında küçük dane boyutunda kolondaki yük kayıpları artmaktadır. Hedström (2001), Odegard'ın 1992 yılında yaptığı çalışmasında, minimum dane boyutu olarak 0,4-0,5 mm boyutunu tavsiye ettiğini belirtmiştir.

Giriş Amonyum Konsantrasyonu

Hlavay vd. (1982), Şekil 4.4 'de görüldüğü üzere 17, 27 ve 45 mg $\text{NH}_3\text{-N/l}$ giriş amonyak konsantrasyonları için işlettikleri aynı şartlardaki kolon çalışmalarında kırılma noktasına, yüksek giriş konsantrasyonunda daha çabuk ulaşıldığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda, yüksek amonyak giriş konsantrasyonunda klinoptilolitin amonyak değişim kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.



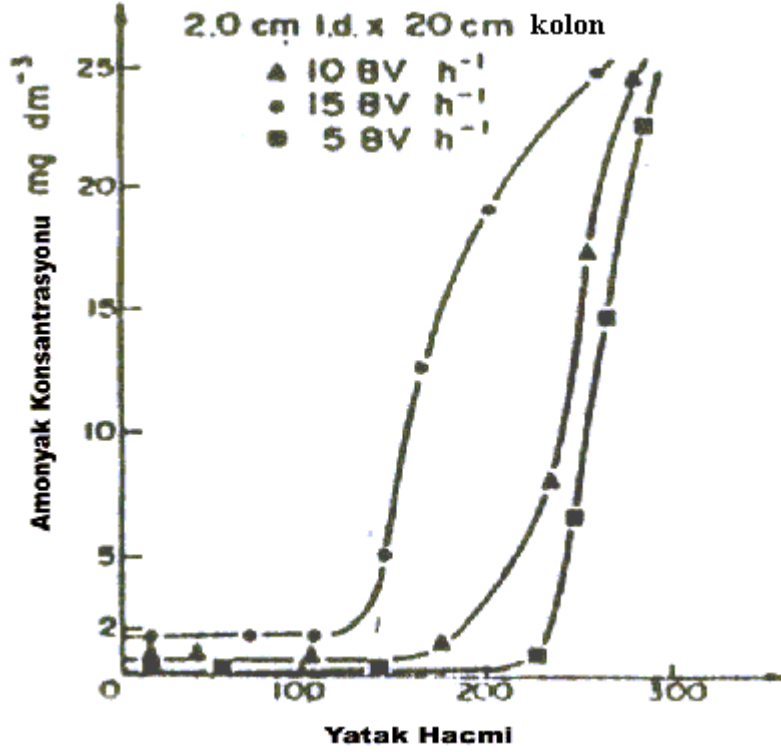
Şekil 4.4 Giriş amonyum konsantrasyonunun amonyak tutma kapasitesine etkisi (Hlavay vd., 1982)

Debi ve Temas Süresi

Debi, hidrolik yükleme ve temas süresi birbiri ile doğrudan ilişkili işletme parametreleridir. Kolon debisinin, dolayısıyla hidrolik yüklemenin artmasıyla, kolondan geçen suyun iyon değiştirici ile temas süresi azalmaktadır. Bu durum ise sistemin işletim performansının ve süresinin düşmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla kolon dizaynında sistemin en iyi performans gösterdiği optimum hidrolik yükleme ve temas süresi belirlenmelidir.

Dimova vd. (1999), arıtılacak su ve iyon değiştirici arasındaki temas süresinin iyon değişimi uygulamalarında çok önemli bir dizayn parametresi olduğunu vurgulamışlar ve performansın verimli olmamasının ve kısa operasyon süresinin temel nedeninin temas süresi olduğunu belirtmişlerdir.

Hlavay vd. (1982), Şekil 4.5 'de görüldüğü üzere aynı şartlar altında farklı debilerde (5, 10, 15 BV /h) suyu kolondan geçirerek debi değişiminin kırılma eğrisine olan etkisini belirlemişlerdir. Çalışmada debinin 10 BV/h 'den 5 BV/h 'e indirilmesi ile amonyak brekthrough kapasitesinin % 35 artış gösterdiğini tespit etmişlerdir.

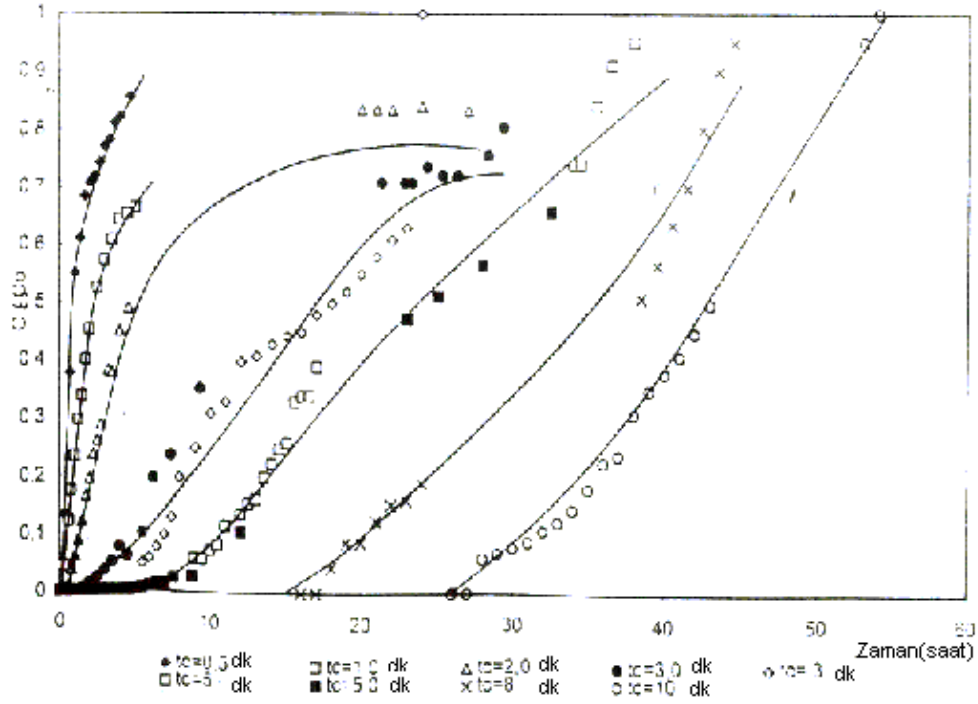


Şekil 4.5 Debinin amonyak tutma kapasitesine etkisi (Hlavay vd., 1982)

Temas süresinin amonyak giderim kapasitesine etkisini Beler Baykal vd. (1996b), Beler Baykal ve Akça Güven (1997) ve Beler Baykal (1998) yürüttükleri çalışmalarla ortaya koymuşlardır.

Belir Baykal (1998), temas süresinin 0,5 – 10 dakika aralığında olduğu kolon çalışmalarında, 3 dakika ve altındaki temas süresi ile işletilen kolonların çok çabuk dolduğunu ve işletim süresinin çok kısa olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 4.6). Bu çalışmada kullanılan temas süreleri incelendiğinde kolon çalışmalarında, kolon işletimi açısından uygun temas süresinin 5 dakika seçilmesini uygun bulunmuştur.

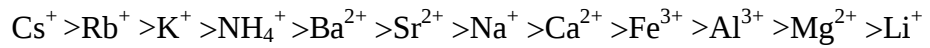
Hedström (2001), Booker vd. 1996'daki deneysel çalışmaları neticesinde temas süresinin 6 dakikadan (10 BV/h) küçük olması durumunda kırılma eğrisinin daha çabuk gerçekleştiğini belirtmişlerdir



Şekil 4.6 Temas süresinin amonyak tutma kapasitesine etkisi (Beler Baykal, 1998)

Yarışan İyon (Competing Ion)

Klinoptilolitin amonyum seçiciliği suda bulunan diğer iyonlara göre daha yüksek olmasına rağmen, diğer yarışan iyonların amonyum değişim kapasitesine negatif bir etkisi olmaktadır. İlk olarak Ames tarafından ortaya konulan klinoptilolitin sudaki benzer konsantrasyondaki katyonları seçicilik sırası;



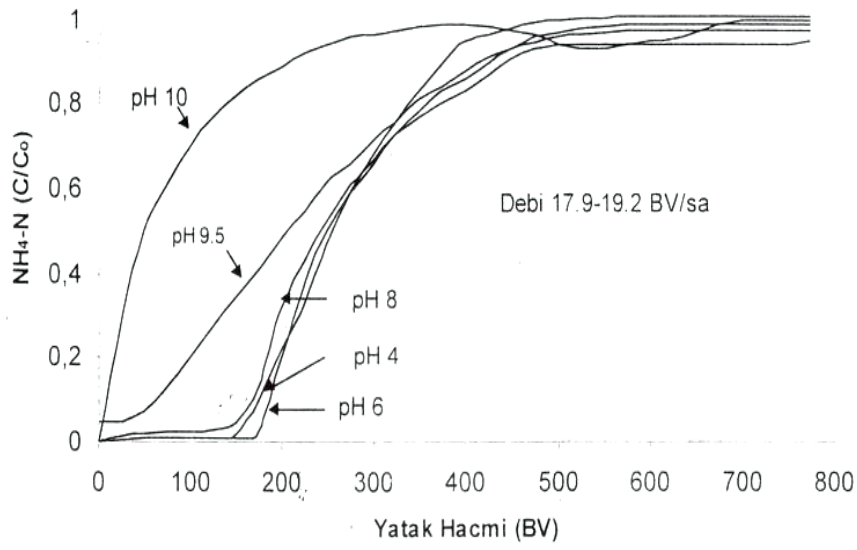
şeklinde. Ancak sudaki diğer iyonların konsantrasyonunun amonyum iyonunundan daha fazla olması durumunda amonyumun gideriminin önemli derecede azaldığı görülmüştür. Hedström (2001), Jorgensen vd., 1976 yılındaki çalışmalarında, şebeke suyunda amonyum değişim kapasitesinin distile sudakine göre daha düşük olmasının nedeninin şebeke suyundaki yarışan iyonlardan kaynaklandığını belirttiklerini ifade etmiştir.

pH

Sudaki $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ dengesi suyun pH'sı ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.

pH 7 civarına kadar amonyak suda amonyum iyonu halinde bulunur. pH 'nın artmasıyla sudaki amonyum iyonu oranı azalarak serbest amonyak haline

dönüşmektedir. pH'nın kırılma noktası kapasitesine etkisini Koon ve Kaufman (1975), yürüttükleri farklı pH lardaki kolon çalışmaları ile belirlemişlerdir. Farklı pH'larda yürüttükleri kırılma noktası eğrileri Şekil 4.7 'de verilmiştir. pH'nın 4, 6, 8, 9.5 ve 10 değerlerinde gerçekleştirdikleri kolon çalışmalarında optimum pH aralığını 4-8 olarak belirlemişlerdir. En yüksek kapasite ise pH 6 da gözlenmiştir. pH 4 de değişim yüzeylerinde amonyum iyonlarının hidrojen iyonları ile yarışır halde olmasından, pH 8 de ise amonyumun serbest amonyağa dönüşmesinden dolayı kapasitelerinin düşük olduğunu ifade etmişlerdir. Optimum pH aralığı dışında amonyum değişim kapasitesinde büyük düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.7 pH'nın amonyak tutma kapasitesine etkisi (Koon ve Kaufman, 1975)

Kolon Çapları

Hlavay vd. (1982), 9,5 cm iç çapında, 92 cm yüksekliğindeki kolonda yaptıkları kırılma noktası çalışmalarında, 2 cm iç çapında ve 20 cm yüksekliğindeki küçük kolonun kapasitesinin % 60'ından fazla olmayan bir breakthrough kapasitesi elde etmişlerdir. Bu durumun büyük kolonlarda kanallaşmanın daha çok olması ve suyun iyon değiştirici yüzeylere ulaşamaması ile ifade edilebileceğini belirtmişlerdir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma, düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak, iyon değiştirme yöntemi ile amonyum giderilebilirliğini ortaya koymak için yapılmıştır. Bu çerçevede ayrıca, düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan amonyum gideriminde, suda amonyuma göre yüksek konsantrasyonda yarışan bir iyon olan kalsiyumun, klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine olan etkisi izoterm çalışmaları ile belirlenmiştir. Çalışma iki farklı dane boyutunda tekrarlanmıştır. Ayrıca düşük amonyum konsantrasyonlu suların çeşitli temas sürelerinde (debi ve yatak yüksekliğinde) amonyum ve kalsiyum için kırılma noktası (breakthrough) analizleri yapılarak sürekli sistem davranışı incelenmiştir.

5.1 İyon Değiştirici ve Su Numuneleri

5.1.1 İyon Değiştirici

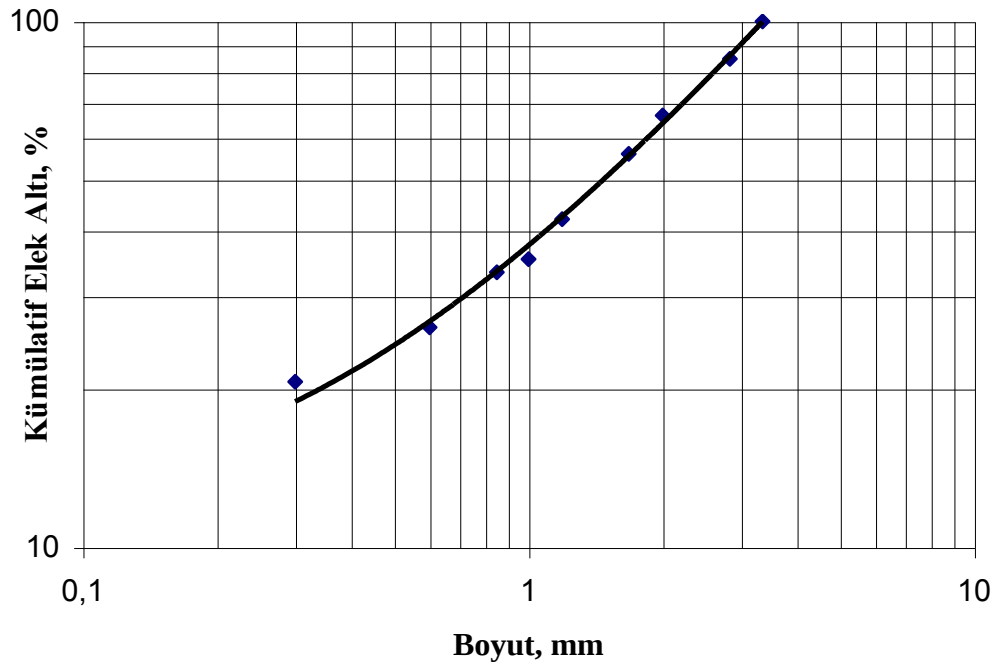
Çalışmada iyon değiştirici reçine olarak kullanılan klinoptilolit, Balıkesir – Bigadiç ilçesindeki Etibank Bigadiç Bor İşletmesi'nin Yeniköy yolu üzeri Tülü Açık Ocağı, 130-135 m kotlu ince - orta kaba taneli üst tuf biriminden temin edilmiştir.

Tülü açık ocağından alınan zeolit İTÜ Maden Fakültesi laboratuvarlarında çeneli kırıcı ile önce 25 mm boyutu altına, daha sonra konili ve merdaneli kırıcılar kullanılarak 4 mm altı boyuta kırılmıştır. Konili kırıcı sonrası ise çeşitli aralıktaki eleklerle malzemenin elek analizi yapılmıştır. Kullanılan klinoptilolit elek analizi Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'de verilmiştir.

İyon değiştirme kapasitesinin düşük çaplarda daha yüksek olacağı noktasından hareketle, deneysel çalışmalarda klinoptilolit, 0,5-1,0 mm ve 1,0-2,0 mm olmak üzere iki grup dane boyut aralığında kullanılmıştır. Dane çapı aralığının Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesine etkisinin araştırılması amacıyla yukarıda verilen iki değişik boyut aralığında çalışılmıştır.

Tablo 5.1 Balıkesir–Bigadiç klinoptilolitine ait orjinal numunede yapılan konili kırıcı sonrası elek analizi

Boyut (mm)	Miktar %	Toplam Elek Altı (%)
-3,35+2,83	15,08	100,00
-2,83+2	18,65	84,92
-2+1,68	10,32	66,27
-1,68+1,19	13,89	55,95
-1,19+1	6,75	42,06
-1+0,85	1,98	35,32
-0,85+0,6	7,14	33,33
-0,6+0,3	5,56	26,19
-0,3	20,63	20,63
Toplam	100,00	



Şekil 5.1 Balıkesir–Bigadiç klinoptilolitine ait orjinal numunede yapılan konili kırıcı sonrası elek analizi

Bigadiç klinoptilolitinin kimyasal analizi Tablo 2 (İnan, 2001)'de verilmiştir.

Deneylerde kullanılan klinoptilolit, kırma işleminden sonra distile / deiyonize su ile iyice yıkanarak tozdan arındırılmış ve oda şartlarında kurutulmuştur.

Tablo 5.2 Balıkesir – Bigadiç klinoptilolitinin kimyasal analizi (İnan, 2001)

Bileşen	% Ağırlık
SiO ₂	80,19
Al ₂ O ₃	11,2
CaO	3,46
K ₂ O	2,37
FeO	1,79
MgO	0,79
Na ₂ O	0,2
Toplam	100

Bölüm 4 'de açıklandığı üzere klinoptilolit sodyum formunun amonyak gideriminde kullanılabilecek en uygun form olduğu literatürdeki çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada da Bigadiç klinoptilolitinin sodyum formunun kullanılması tercih edilmiştir.

Klinoptilolit, Na formuna dönüştürülmek amacı ile NaCl (sofra tuzu) çözeltisi ile şartlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Şartlandırma işlemi sürekli sistemde yukarı akışlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için 55-60 cm yatak yüksekliğindeki klinoptilolit hava boşluğu kalmayacak şekilde, 2,6 cm iç çapındaki pleksiglas kolona doldurulmuş ve distile / deiyonize su ile hazırlanan 1M NaCl (iyotsuz sofr tuzu) çözeltisi 2 gün boyunca 5 ml/dk (1 BV/saat) debi ile kolondan peristaltik pompa ve hortumlar vasıtasıyla geçirilmiştir. Bu işlemin sonucunda kolondan alınan klinoptilolit üzerinde tuz kalmayınca kadar distile / deiyonize su ile yıkanmış ve oda şartlarında kurutularak deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır. Deneylerde kullanılacak miktar her deney öncesinde 1 saat süre ile 105°C etüvde kurutulmuş daha sonra 1 saat desikatörde bekletilerek nemi giderildikten sonra kullanıma uygun hale getirilmiştir.

5.1.2 Su Numuneleri

Deneylerde su numunesi olarak İTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarındaki şebeke suyu kullanılmıştır. Şebeke suyunun farklı zamanlarda amonyum, toplam sertlik, kalsiyum ve pH açısından karakterizasyonu yapılmış ve sonuçlar Tablo 5.3 'de verilmiştir.

Su sertliğinin sınıflandırılması Tablo 5.4'de verilmektedir (Şengül ve Müezzinoğlu, 1995) .

Tablo 5.3 Çalışmada kullanılan şebeke suyunun karakterizasyonu

Su Numunesi	T.Sertlik (mg CaCO ₃ /l)	Ca ²⁺ (mg CaCO ₃ /l)	Mg ²⁺ (mg CaCO ₃ /l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	pH
I	119,02	100,87	18,15	<0,05	7,656
II	121,04	102,88	18,16	<0,05	7,417
III	127,09	106,92	20,17	<0,05	7,53

Tablo 5.4 Su sertliğinin genel sınıflandırması

Su Sertliği (mg CaCO ₃ /l)	Sertlik Sınıfı
0-75	Yumuşak Su
75-150	Orta Sert Su
150-300	Sert Su
300 ve üzeri	Çok Sert Su

Tablo 5.3 'den görüleceği üzere kullanılan şebeke suyu orta sert su sınıfına girmektedir ve suyun toplam sertliği 119-127 mg CaCO₃/l olarak izlenmiştir. Yapılan analizler, toplam sertliğin yaklaşık % 85'inin Ca²⁺ iyonlarına bağlı olduğunu, sertlikte Mg²⁺ iyonlarının etkisinin düşük seviyede bulunduğunu göstermektedir. Dolayısıyla Mg²⁺ iyonunun, klinoptilolit tarafından seçiciliğinin Ca²⁺ iyonuna göre oldukça düşük olması ve kullanılan suyun sadece % 15 'lik bir kısmını oluşturmasından dolayı yarışan iyonları temsilen kalsiyum iyonunun seçilmesi uygun görülmüştür.

Ayrıca deneylerde yumuşak suyu temsilen, şişelenmiş doğal kaynak suyu kullanılmıştır ve bu suyun karakterizasyonu Tablo 5.5 'de verilmiştir.

Tablo 5.5 Çalışmada yumuşak suyu temsilen kullanılan doğal kaynak suyunun karakterizasyonu

Su Numunesi	T.Sertlik (mg CaCO ₃ /l)	Ca ²⁺ (mg CaCO ₃ /l)	Mg ²⁺ (mg CaCO ₃ /l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	pH
I	36,41	29,74	6,67	<0,05	7,05
II	36,46	29,74	6,72	<0,05	7,01

Doğal kaynak suyunun toplam sertliğinin de yaklaşık % 82 'si Ca²⁺ iyonlarından oluşmaktadır ve bu numunelerde de yarışan iyon olarak Ca²⁺ iyonu tercih edilmiştir.

Deneylerde gerek görüldüğü durumlarda kalsiyum konsantrasyonu şebeke suyuna CaCl₂, amonyum konsantrasyonu ise NH₄Cl ilavesi ile ayarlanmıştır.

5.2 Analiz Yöntemleri

Çalışmalarda rutin olarak amonyum ve kalsiyum, zaman zaman da toplam sertlik deneyleri yapılmıştır.

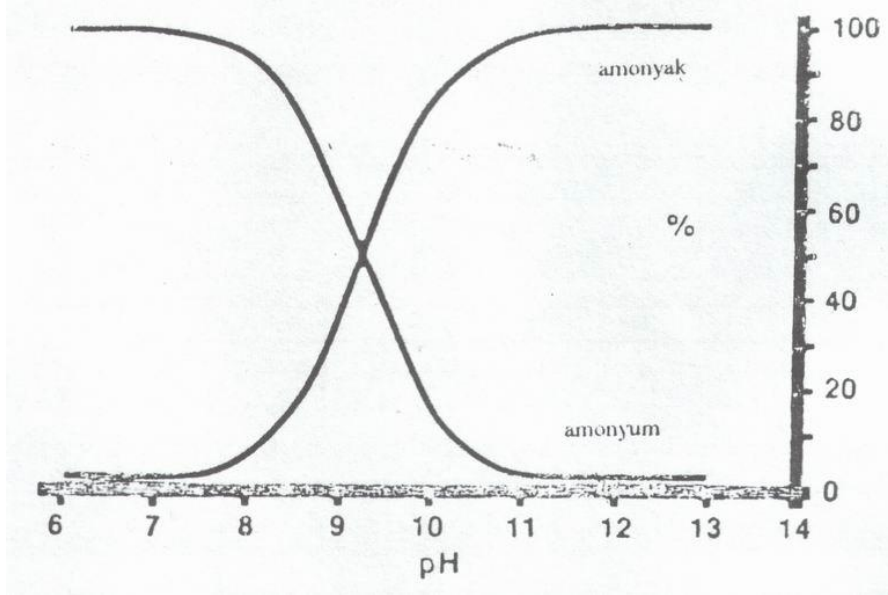
Amonyum miktarı Orion model 720A iyonmetre ve 95-12 amonyak elektrodu kullanılarak belirlenmiştir. Amonyum konsantrasyonunun 0,2 mg/l değerinden düşük olduğu bazı durumlarda farklı olarak Standard Methods uyarınca Fenat metodu da kullanılmıştır. Kalsiyum ve toplam sertlik miktarları ise yine Standard Methods uyarınca EDTA titrimetrik metodu ile belirlenmiştir.

5.2.1 Amonyum Analizi

5.2.1.1 Amonyak Elektrodu Metodu

Elektrodun ölçüm prensibi: Amonyum iyonu yüksek pH 'larda Şekil 5.2'de görüldüğü üzere serbest amonyağa dönüşmektedir. Amonyak elektrodu, numune çözeltisini elektrodun iç çözeltisinden ayırmak için hidrofobik gaz geçirgen bir membrana sahiptir. Çözünmüş olan amonyak, membranın her iki tarafında da kısmi basınçlar birbirine eşit oluncaya kadar membran içinde difüze olur. Bir çözeltideki amonyağın kısmi basıncı, amonyağın o çözeltideki konsantrasyonu ile doğru

orantılıdır. Membrandan difüze olan amonyak, elektrodun iç çözeltisinde çözünür ve bir kısmı bu çözeltideki su ile Denklem (5.1)'deki tersinir bir reaksiyona girer.



Şekil 5.2 pH'ya bağlı amonyak-amonyum ilişkisi

Amonyak, amonyum iyonu ve hidroksit arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$([\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-]) / [\text{NH}_3] = \text{Sabit} \quad (\text{Denklem 5.2})$$

Elektrod iç çözeltisi yüksek konsantrasyonda amonyum klorür içerdiğinden bu eşitlikteki amonyum iyonu konsantrasyonu ihmal edilirse,

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3] \times \text{Sabit} \quad (\text{Denklem 5.3})$$

olarak yazılabilir. Böylece çözeltideki amonyak konsantrasyonu elektrot içindeki referans element ile hassas element arasındaki potansiyel farkı iyon metrede okunur. Potansiyel farkı ile amonyak konsantrasyonu arasında logaritmik bir fonksiyon olduğundan okunan potansiyel farkı konsantrasyon birimine dönüştürülebilir (Instruction manuel ammonia electrode, 1997).

Elektrod ile ölçüm: Elektrodun membranı takılıp, iç referans çözeltisi doldurulup ve iyonmetre bağlantıları yapıldıktan sonra elektrod kullanıma hazır hale gelir. Ancak

elektrodun ölçüm yapabilmesi için kalibrasyonunun yapılması gerekir. Elektrodun kalibrasyonu için 0,1 M NH_4Cl stok çözeltisinden, ölçülecek olan numunenin konsantrasyonuna yakın aralıkta standartlar hazırlanır. Kalibrasyon kendi aralarında 1/10 seyreltme yapılarak hazırlanmış, en az iki veya üç 100 ml'lik standartlarla yapılır. Bu standartlar 150 ml'lik beherlerin içine konulduktan sonra distile su ile yıkanır, kurulanmış elektrod, en küçük konsantrasyona sahip standarda daldırılır ve 5 M ISA (Ionic Strength Adjustor) çözeltisinden suyun pH'sın 11-14 arasında bir değere çıktığını gösteren mavi renk belirene kadar ilave edilir. Bu miktar genellikle 2 ml civarındadır. Bu durumda çözeltide bulunan tüm amonyum iyonları amonyak gazına dönüşür. İyonmetre ölçümünü yaptıktan sonra standardın gerçek değerini ister ve bu değer iyonmetreye kaydedilir. Aynı işlem diğer standart numunelere de uygulanır. Kalibrasyon sonucunda iyonmetre otomatik olarak kalibrasyon eğrisinin eğimini hesaplar. Kalibrasyonun doğru olarak kabul edilmesi için bu eğimin – 54-60 mV değerleri arasında olması gerekir. Elektrod ile amonyak ölçümünde, her 10 numunenin ölçümü yapıldıktan sonra değeri bilinen bir standartla elektrodun kalibrasyonu kontrol edilir, sapma görüldüğü durumlarda tekrar kalibrasyonu yapılır.

5.2.1.2 Fenat Metodu

Fenat metodu, amonyak konsantrasyonun 0,02 - 2,0 mg $\text{NH}_3\text{-N/l}$ gibi çok düşük konsantrasyonlarda olduğu durumlarda uygulanabilen, spektrofotometrik bir yöntemdir.

Gerekli çözeltiler :

- ✓ Fenol Çözeltisi: 11,1 ml %89 'luk sıvı fenol çözeltisinin %95 'lik etil alkol ile 100 ml 'ye tamamlanması ile oluşur ve haftalık olarak hazırlanır.
- ✓ Sodyum nitroprusside: 0,5 g sodyum nitroprusside 'in 100 ml deiyonize suda çözünmesi ile hazırlanır ve bir ay içinde koyu renk şişede saklanır.
- ✓ Alkalın sitrat: 200 g trisodyum sitrat ve 10 g sodyum hidroksitin deiyonize suda çözünüp 1000 ml 'ye seyreltilmesi ile hazırlanır.
- ✓ Sodyum hipoklorit
- ✓ Oksidasyon çözeltisi: 100 ml alkalın sitrat çözeltisinin 25 ml sodyum hipoklorit ile karıştırılması ile günlük olarak hazırlanır.

25 ml numune 50 ml 'lik erlene dökülür. Fenol çözeltisinden 1 ml, sodyum nitroprusside çözeltisinden 1 ml ve oksidasyon çözeltisinden 2,5 ml sırasıyla ilave edilerek karıştırılır. Stok amonyum çözeltisinden hazırlanan, konsantrasyonu bilinen en az iki standarda ve distile suya da aynı işlem uygulanır. Numunelerin ağzı kapatılarak oda sıcaklığında karanlık bir ortamda en az 1 saat bekletilir. Renk 24 saat özelliğini koruyabilmektedir. 640 nm dalga boyuna ayarlanan spektrofotometreye distile su ve standartlar okutulur. Spektrofotometrenin absorbans değerleri kaydedilir. Konsantrasyona karşılık absorbans değerleri verilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Numunelerin okunan absorbans değerleri kalibrasyon eğrisinde yerine konularak amonyak konsantrasyonları belirlenir (Standard Methods, 1998).

5.2.2 Kalsiyum Analizi

50 ml veya 50 ml 'ye tamamlanmış belli hacimdeki numune hazırlanır. Numunenin pH 'ı 2 ml 1N NaOH ilave edilerek 12-13 arasına getirilir ve 0,1-0,2 g mureksit ilave edilir. Renk pembeden menekşe rengine dönünceye kadar 0,01 M EDTA çözeltisi ile titrasyon yapılır. Kalsiyum sertliği;

$$\text{Kalsiyum Sertliği (mgCa}^{2+}\text{/l)} = \frac{A \times B \times 400,8}{\text{numune(ml)}} \quad (\text{Denklem 5.4})$$

$$\text{Kalsiyum Sertliği (mg CaCO}_3\text{/l)} = \frac{A \times B \times 1000}{\text{numune(ml)}} \quad (\text{Denklem 5.5})$$

A = Harcanan EDTA çözeltisi miktarı(ml)

B = EDTA çözeltisinin faktörü

şeklinde hesaplanır (Standard Methods, 1998).

5.2.3 Toplam Sertlik Analizi

25 ml numune alınarak distile su ile 50 ml'ye tamamlanır. 1-2 ml sertlik tampon çözeltisi ilave edilerek pH 10-10,1 arasına ayarlanır. 1-2 damla EBT (Eriochrome Black T) indikatörü ilave edilir. Renk mordan laciverte dönene kadar 0,01 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Toplam sertlik Denklem (5.6) kullanılarak elde edilir. (Standard Methods, 1998).

$$\text{Toplam Sertlik (mg CaCO}_3\text{/l)} = \frac{A \times B \times 1000}{\text{numune(ml)}} \quad (\text{Denklem 5.6})$$

5.2.4 Magnezyum Analizi

Magnezyum miktarı toplam sertlik ve kalsiyum sertliğinin farkından aşağıda gösterildiği şekilde hesaplanmaktadır (Standard Methods, 1998).

$$\text{Magnezyum Sertliği (mg CaCO}_3\text{/l)} = (\text{Toplam Sertlik} - \text{Kalsiyum Sertliği})$$

$$\text{Magnezyum Sertliği (mg Mg}^{2+}\text{/l)} = [\text{Magnezyum Sertliği (mg CaCO}_3\text{/l)}] \times 0,243$$

5.3 Deneysel Plan

Deneysel çalışmalar kesikli ve sürekli deneyler olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Tüm deneylerde kullanılan klinoptilolitlerin örnekleri Bölüm 5.1.1’de açıklandığı üzere sodyum formuna getirilerek kullanılmıştır.

5.3.1 Kesikli Deneyler

Deneylerin bu bölümünde Balıkesir - Bigadiç klinoptilolitinin düşük amonyum konsantrasyonu içeren sulardan amonyum giderimi incelenmiştir. Bu anlamda, düşük amonyum konsantrasyonlu sularda izoterm çalışmaları yapılarak klinoptilolit bu tip sulardaki amonyum tutma kapasitesi belirlenmeye çalışılmıştır.

Amonyum iyonunun düşük miktarda bulunduğu sert sularda, suyun sertliğini oluşturan başlıca iyon olan kalsiyum iyonu, yüksek konsantrasyonlarda bulunmakta ve bu durumunda klinoptilolit yüzeyinde tutunmak için, amonyumla yarışmaktadır. Esasen benzer konsantrasyonlarda amonyum iyonunun klinoptilolit tarafından seçiciliğinin kalsiyum iyonuna göre çok daha fazla olmasına rağmen, sert sular gibi kalsiyum iyonunun konsantrasyonunun yüksek olduğu sularda az miktarda bulunan amonyum iyonunun yüzeyde tutunmasının ne derece etkilendiği araştırılmıştır. Bu anlamda, dört değişik sertlikteki (yumuşak, orta sert, sert, çok sert) sularda izoterm deneyleri yapılmıştır. Yumuşak su için şişelenmiş doğal kaynak suyu ve orta sert su için şebeke suyu kullanılmış, sert ve çok sert su için ise şebeke suyuna CaCl_2 ilave edilmiştir.

Ayrıca klinoptilolit farklı çaplarındaki amonyum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla deneyler 1-2 mm ve 0,5-1 mm dane boyut aralığında gerçekleştirilmiştir.

Kesikli deneyler kapsamında gerçekleştirilen izoterm çalışmalarının planı Tablo 5.6’da verilmiştir.

Tablo 5.6 İzoterm çalışmalarının planı

Dane Boyutu	1 – 2 mm				0,5 – 1 mm		
Su Çeşidi	Başlangıç Amonyum Konsantrasyonu (mg NH ₄ ⁺ /l)				Başlangıç Amonyum Konsantrasyonu (mg NH ₄ ⁺ /l)		
	1	5	10	25	1	5	10
Yumuşak Su		+	+				+
Orta Sert Su	+	+	+	+		+	+
Sert Su	+	+	+	+			
Çok Sert Su	+	+	+				
Çift Distile Su				+			

İzoterm deneylerinde 250 ml’lik şilifli kapaklı erlenler kullanılmıştır. pH değeri ile NH₄⁺ ve Ca²⁺ konsantrasyonları bilinen 250 ml hacmindeki su numuneleri ile 0,2-4,5 gr aralığında tartılan Bigadiç klinoptilolitli erlenlere konulmuştur.

20 ± 2 °C sabit sıcaklıkta Gallenkamp marka çalkalayıcıda (shaker) 150 rpm (dev/dak) ile, 24 saat süre çalkalanarak erlenlerdeki amonyumun denge konsantrasyonuna ulaşması sağlanmıştır. Sabit sıcaklıkta yapılan çalkalama işlemi sonucunda erlenlerdeki sıvı ve katı faz ayrılarak çözeltilerdeki amonyum denge konsantrasyonları ölçülmüştür. Çözeltinin başlangıç ve nihai NH₄⁺ miktarları farkından, birim ağırlıktaki klinoptilolit tarafından adsorplanan miktar;

$$q_e = ((C_o - C_e) \cdot V) / M \quad (\text{Denklem 5.7})$$

denkleminde hesaplanmıştır. Burada ;

q_e : Birim adsorplayıcı başına adsorbant miktarı (mg/g)

C_o : Numunenin başlangıçtaki konsantrasyonu (mg/l)

C_e : Numunenin dengedeki konsantrasyonu (mg/l)

V : Numune hacmi (l)

M : Erlendeki zeolit miktarı(g)

ifade etmektedir.

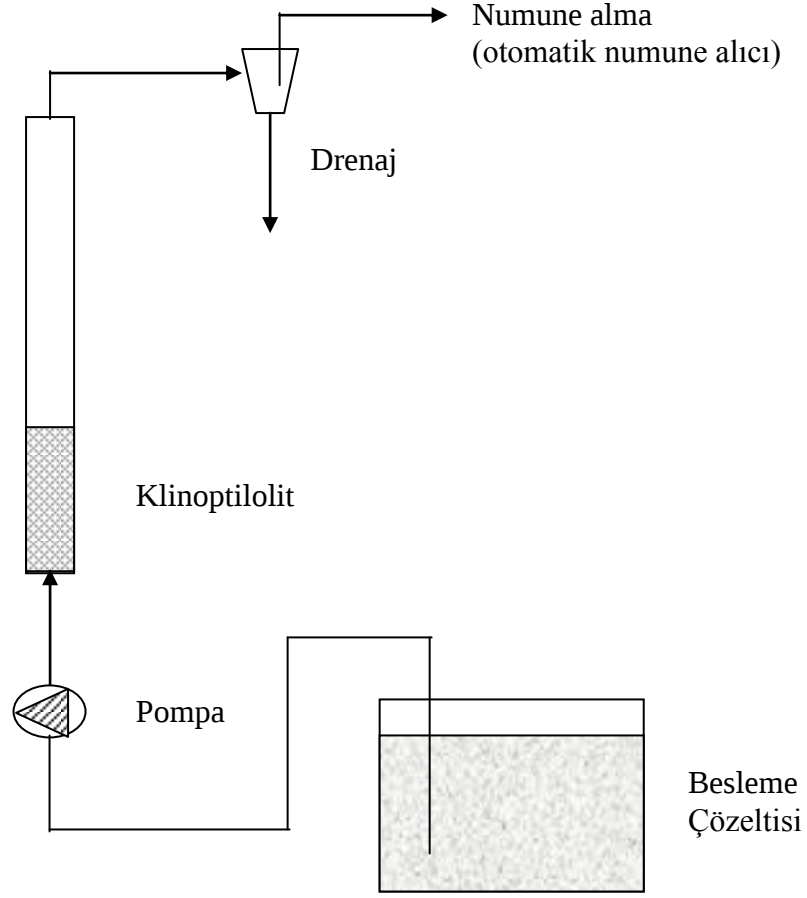
Aynı işlem ve hesaplamalar amonyum dengesi sağlandığında kalsiyum içinde tekrarlanmıştır.

İzoterm çalışmaları ile elde edilen eğrilerin, Langmuir, Freundlich ve Lineer izoterm modellerine uygunluğu sınanmış ve düşük konsantrasyon izotermelerini temsil eden model belirlenmeye çalışılmıştır.

5.3.2 Sürekli Deneyler

Çalışmanın bu bölümünde kırılma noktası (breakthrough) çalışmaları yapılmıştır. Yapılan temel kolon deneylerinde orta sert su sınıfına giren İTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarındaki şebeke suyu kullanılmıştır. Deneylerde giriş suyu $5 \pm 0,5$ mg NH_4^+ /l olacak şekilde NH_4Cl ilave edilmiştir ve 1-2 mm klinoptilolit dane boyutu kullanılmıştır. Çalışmalarda 2 adet 100 cm boyunda ve 2,6 cm iç çapında pleksiglass kolon ve 1 adet Masterflex peristaltik pompa kullanılmış, eş zamanlı çalışmalarda gerektiğinde pompaya ikinci bir pompa kafası bağlanarak, her bir kolonun aynı şartlarda beslenmesi sağlanmıştır. Ayrıca sistemde 2 adet 20 l'lik besleme bidonu ve buzdolaplı bir otomatik numune alıcı (auto sampler) mevcuttur. Kolon çalışmalarında, kolonun hatalı doldurulmasından kaynaklanabilecek işletim sorunlarına neden olmamak için reçine arasında hava kabarcığı kalmayacak şekilde dikkatlice doldurulmuştur. Hava kabarcığının oluşmaması için kolona önce bir miktar distile su doldurulmuş, daha sonra azar azar klinopilolit eklenerek reçinenin kolon içinde eşit dağılması için kolona hafifçe vurulmuştur. Sistem yukarı akışlı olarak işletilmiştir. Çıkış numuneleri sürekli ve düzenli olarak otomatik numune alıcı ile, giriş numuneleri ise elle alınarak takibi yapılmıştır. Laboratuarda kullanılan sistemin şematik gösterimi Şekil 5.3 'de verilmiştir.

Kırılma noktası çalışmalarında 3,5 – 5 – 7 – 10 dk temas süreleri için kolon çalışmaları yapılmış, bu şartlarda işletim süreleri içinde sistem performansları incelenmiştir. Yapılan kırılma noktası çalışmalarının planı Tablo 5.7'de gösterilmektedir.



Şekil 5.3 Sürekli sistem deney düzeneği

Tablo 5.7 Kırılma noktası (breakthrough) çalışmalarının planı

Kolon Çapı (cm)	Dane çapı (mm)	Q (ml/dk)	EBCT t_c (dk)	Hidrolik Yükleme (m^3/m^2dk)	h_{yatak} (cm)	Zeolit Miktarı (g)
2,6	1 – 2	15	3,5	0,028	10	42,1
		10	5	0,019	9,5	40
		15	7	0,028	20	84,2
		10	10	0,019	19	80

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma Bigadiç klinoptiloliti ile düşük konsantrasyonlarda amonyum içeren sulardan amonyum giderim kapasitesinin ve kalsiyum iyonlarının iyon değişim prosesine olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Birinci grup kesikli deneylerle Bigadiç klinoptilolitinin düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan amonyum giderme kapasitesi, çeşitli sertlikteki sularda mevcut kalsiyum iyonunun bu kapasiteye etkisinin ne olduğu ve klinoptilolit dane çapının kapasiteyi nasıl etkilediği irdelenmiştir.

İkinci grup kolon deneyleri ise, sürekli sistemlerde Bigadiç klinoptilolitinin amonyum ve kalsiyum giderimi çerçevesinde davranışının belirlendiği kırılma noktası (breakthrough) analizlerini içermektedir. Bu çerçevede, kolon temas süresi, debi ve h_{yatak} yüksekliği gibi parametreler incelenmiştir.

6.1 Kesikli Deneyler

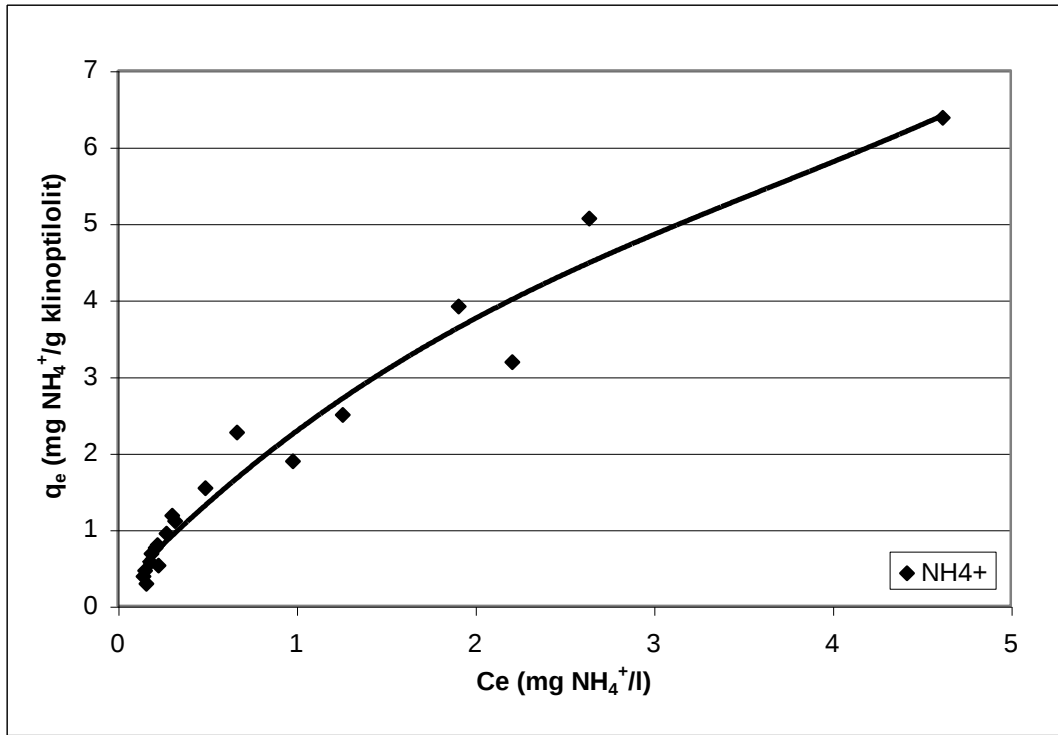
Düşük amonyum konsantrasyonunda Bigadiç klinoptilolitinin kapasite belirlemeleri ve bu tip sularda yarışan iyon etkisinin ortaya konması amacıyla farklı sertlikteki sularda ve klinoptilolit farklı dane boyut aralığında deneyler yapılarak izoterm eğrileri oluşturulmuştur. Ayrıca amonyum iyonunun denge durumunda, kalsiyum iyonları da ölçülerek izlenmiş, kalsiyum iyonunun sıvı ve katı faz konsantrasyon dağılımları belirlenmiştir.

İzoterm eğrileri 0 -7 mg NH_4^+ /l denge konsantrasyonu aralığında oluşturulmuştur. Bunun bir nedeni içme suyu barajlarında ve yeraltı sularında zaman zaman içme suyu için oldukça yüksek amonyum konsantrasyonlarının görülebilmeleridir. Hlavay vd. (1983), Macaristan'da 10 mg NH_3 -N/l konsantrasyonları görülen içme suyu kaynakları olduğunu belirtmişlerdir. Elmalı baraj suyunda da 15 mg/l amonyak konsantrasyonuna rastlanmıştır (Turan vd.,1999; Çelik vd.,2001).

Oluşturulan izoterm eğrilerinin Lineer, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygunluğu açısından irdelenmesi yapılmış ve en uygun model belirlenmiştir.

Kalsiyum sertliğinin 29 mg CaCO₃/l ve pH 'ın 7 civarında olduğu, şişelenmiş doğal kaynak suyunun temsil ettiği yumuşak su ve 1-2 mm dane çapındaki klinoptilolit kullanılarak, iki seri izoterm deneyinden elde edilen izoterm eğrisi Şekil 6.1 'de verilmiştir.

Eğriden de görüleceği üzere, klinoptilolitın amonyum tutma kapasitesi, düşük amonyum denge konsantrasyonlarında beklenildiği gibi oldukça düşük değerler göstermektedir. Bu durumda, adsorpsiyon / iyon değişimi teorisiyle uygun olarak yüksek sıvı faz denge konsantrasyonlarına göre yüzeyde daha az miktarda amonyum tutunmaktadır. Elde edilen izoterm eğrisinde en yüksek kapasite değeri 4,7 mg/l sıvı faz konsantrasyonuna karşılık gelen 6,3 mg NH₄⁺/g klinoptilolit değeri olarak izlenmiştir. Yumuşak su izoterminden görüldüğü üzere Avrupa Birliği'nin içme suları için koyduğu sınır değer olan 0,5 mg NH₄⁺/l sıvı faz konsantrasyonu için yüzeyde 1,4 mg NH₄⁺/g klinoptilolit tutunabilmektedir. 0,2 mg NH₄⁺/l konsantrasyonu için ise bu değer yaklaşık 0,8 mg NH₄⁺/g klinoptilolit'tir. Hodi vd. (1995), Macaristan klinoptiloliti ile yaptıkları çalışmada, yumuşak su ile benzer karakterdeki içme suyunda 0,2 mg NH₄⁺/l konsantrasyonu için amonyum tutma kapasitesini 0,35-0,47 mg NH₄⁺/g klinoptilolit olarak bulmuşlardır. Buradan anlaşılabacağı üzere Bigadiç



Şekil 6.1 Yumuşak su (şişelenmiş doğal kaynak suyu) için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi

klinoptiloliti Macaristan klinoptiloliti ile kıyaslandığında düşük konsantrasyonlarda daha iyi sonuç vererek yaklaşık iki misli daha fazla amonyum tutma kapasitesi göstermiştir..

İzoterme uygun modelin belirlenmesi amacıyla sınanan, lineer model Şekil 6.2 de, Freundlich ve Langmuir izoterm modellerinin lineerleştirilmesi ile elde edilen model eğrileri de Şekil 6.3 - 6.4’de verilmiştir.

İzotermin lineer izoterm modeline uygunluğu, belirlenen C_e ve q_e değerlerinden en uygun doğrunun geçirilmesi ile sınanmıştır. Çizilen eğrinin regresyon analizi sonucunda $R^2 = 0,9392$ olarak tespit edilmiş ve lineer izoterm denklemi;

$$q_e = 1,4077C_e + 0,5396 \quad (\text{Denklem 6.1})$$

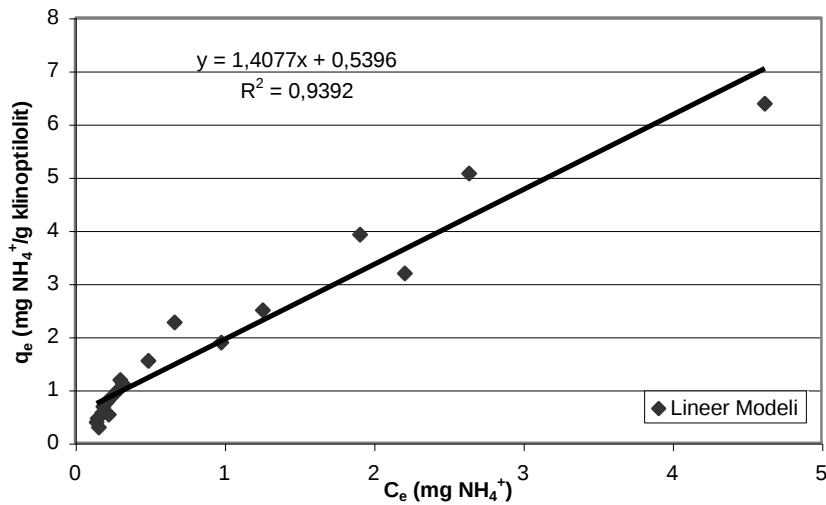
olarak belirlenmiştir.

Freundlich izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali Denklem (2.8)’ de verilmiştir. Deney bulgularından elde edilen $\log C_e$ ve $\log q_e$ değerleri ile çizilen doğru, Şekil 6.3’ de gösterilmektedir ve doğrunun regresyon katsayısı $R^2 = 0,9318$ olarak tespit edilmiştir.

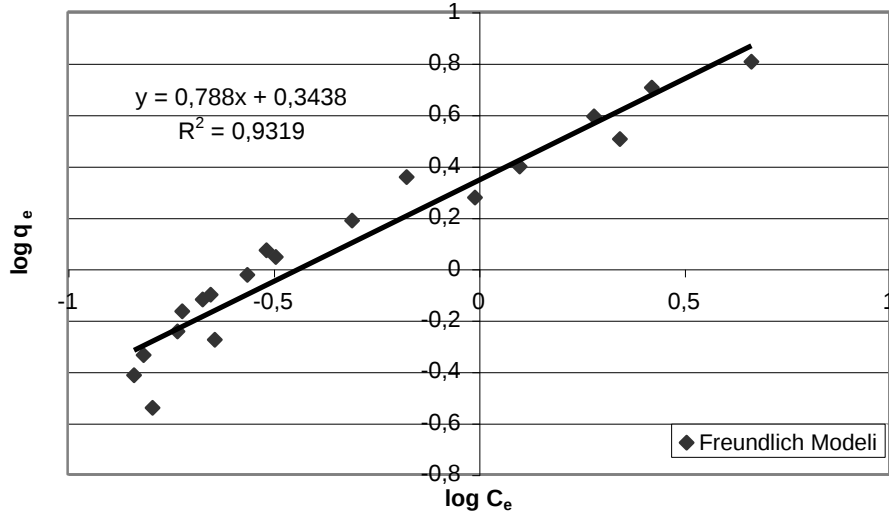
Buna göre, freundlich izoterm modeli katsayıları $K_f = 2,207$ ve $1/n = 0,7888$ olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak elde edilen Freundlich izoterm denklemi Denklem 6.2’de gösterilmiştir.

$$q_e = 2,207C_e^{0,7888} \quad (\text{Denklem 6.2})$$

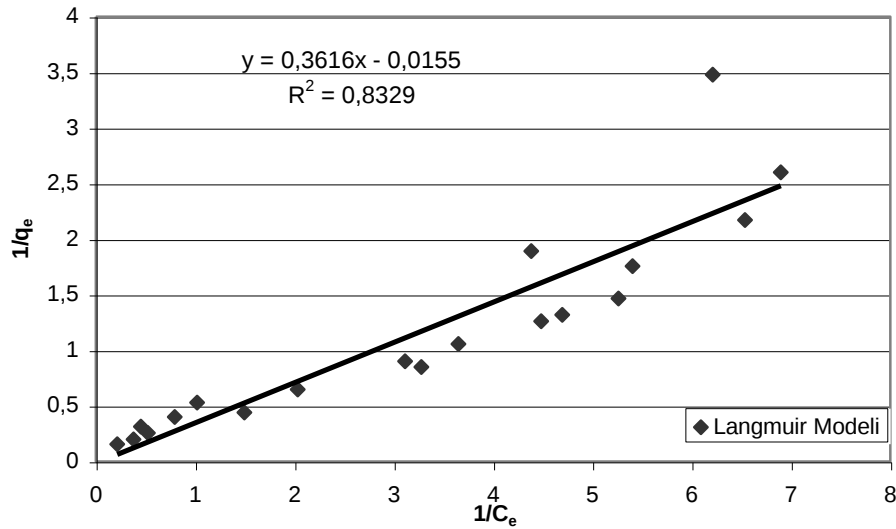


Şekil 6.2 Yumuşak su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Lineer izoterm modeli



Şekil 6.3 Yumuşak su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Freundlich izoterm modeli

Langmuir izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali Denklem (2.6)'da gösterilmiştir. Bu doğru $1/C_e$ ve $1/q_e$ değerleri kullanılarak çizilmiş ve Şekil 6.4'de gösterilmiştir. Çizilen doğrunun regresyon katsayısı $R^2 = 0,8329$ olarak belirlenmiştir. Bu katsayı Langmuir modelinin, Lineer ve Freundlich modeline göre daha yetersiz bir seçim olduğuna işaret etmektedir. Dolayısı ile Langmuir modelinin, deney sonuçlarını başarı ile temsil etmediği sonucuna ulaşılmıştır. Benzer izoterm modeli irdelemeleri, orta sert, sert ve çok sert su için de aynı şekilde tekrar edilmiştir.

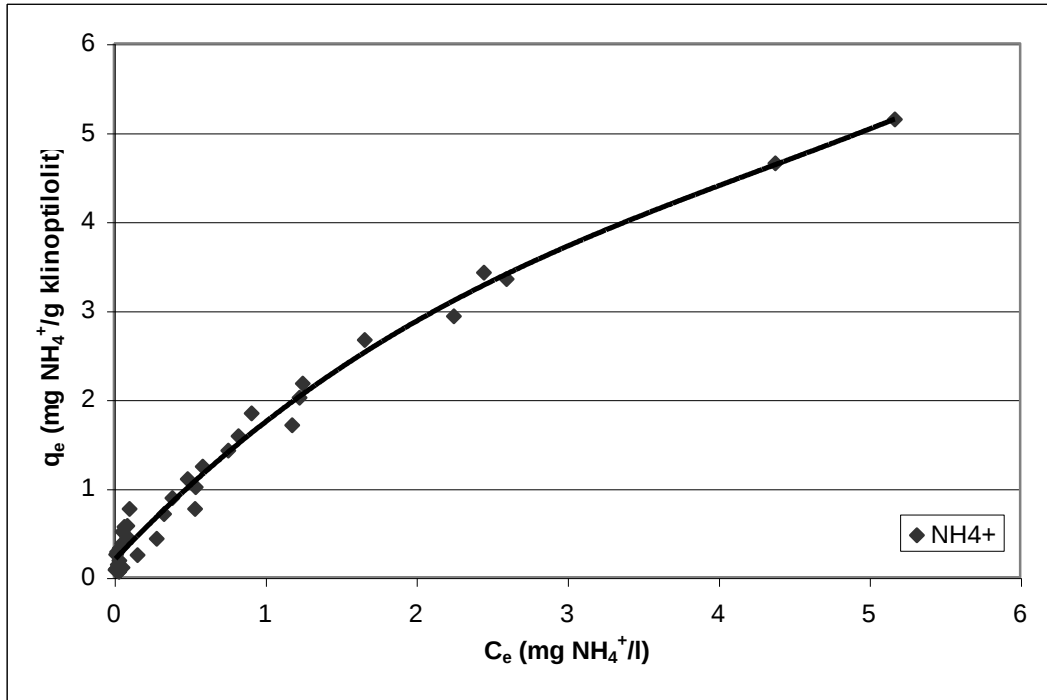


Şekil 6.4 Yumuşak su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinopilolite ait Langmuir izoterm modeli

Yapılan izoterm modeli incelemelerinden görüldüğü üzere düşük amonyum konsantrasyonlu yumuşak sularda tek tabaka izoterm modellerinden Langmuir modelinin, Lineer ve Freundlich modeline göre oldukça düşük bir regresyon katsayısı gösterdiği görülmektedir. Bu tip suların Lineer ve Freundlich modelinin her ikisine de uyduğu söylenebileceği gibi Lineer biraz daha iyi bir değer göstermiştir.

Kalsiyum sertliğinin ortalama 108 mg CaCO_3/l ve pH 'ın 7-7,5 civarında olduğu, orta sert suyu temsil eden ve 1-2 mm dane çapındaki klinoptilolit kullanılarak dört seri izoterm deneyinden elde edilen izoterm eğrisi Şekil 6.5 'de verilmiştir.

Orta sert suda gerçekleşen izotermde ulaşılan en yüksek kapasite yaklaşık 5,15 mg NH_4^+/g civarındadır. Bu izotermde 0,5 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonunda, katı fazda 1 mg NH_4^+/g klinoptilolit tutulmaktadır. Gaspard vd. (1983), kalsiyum iyonunun 35-50 mg/l olduğu benzer sertlikteki içme suyunda gerçekleştirdikleri çalışmada 5 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonu için katı fazda 0,27 meq/g klinoptilolit amonyum tutunduğunu tespit etmişlerdir. Bigadiç klinoptiloliti ile söz konusu sıvı faz konsantrasyonu için katı fazda, yaklaşık 0,28 meq/g (5 mg NH_4^+/g klinoptilolit) gibi bir değer gözlenmiştir ve bu sonuç diğer çalışma ile paralellik göstermektedir.



Şekil 6.5 Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi

Orta sert suda gerçekleştirilen amonyum izotermi için izoterm modeli irdellemeleri yumuşak su için özetlendiği şekilde yapılmıştır. Şekil 6.6 lineer izoterm modelini göstermektedir. Lineer izoterm denkleminin regresyon katsayısı $R^2 = 0,9492$ olarak tespit edilmiştir.

Orta sert su izotermi için lineerleştirilmiş Freundlich izoterm modeli Şekil 6.7’de verilmiştir. Freundlich model denkleminin lineerleştirilmesi ile, daha önce ifade edildiği şekilde izoterm katsayıları belirlenmiştir. Freundlich izoterm katsayıları;

$$K_f = 1,6978$$

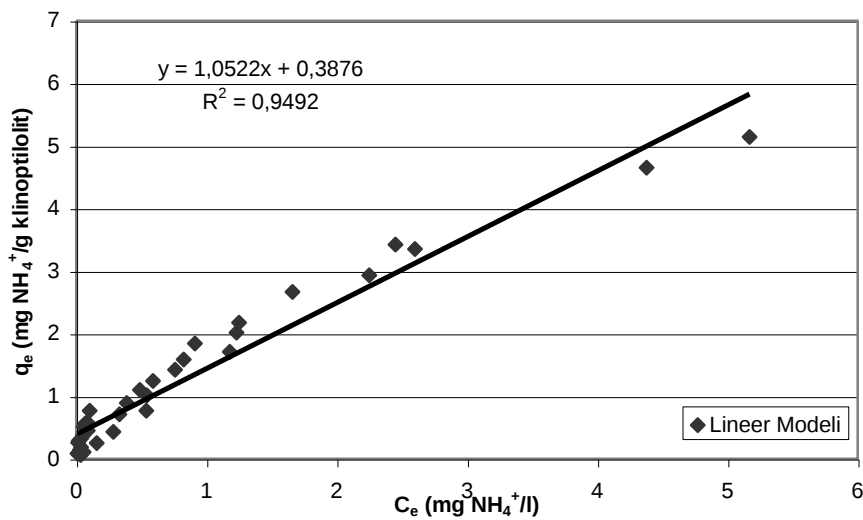
$$1/n = 0,6427$$

olarak bulunmuştur. Denklemin regresyon katsayısı ise $R^2 = 0,8645$ olarak çıkmıştır.

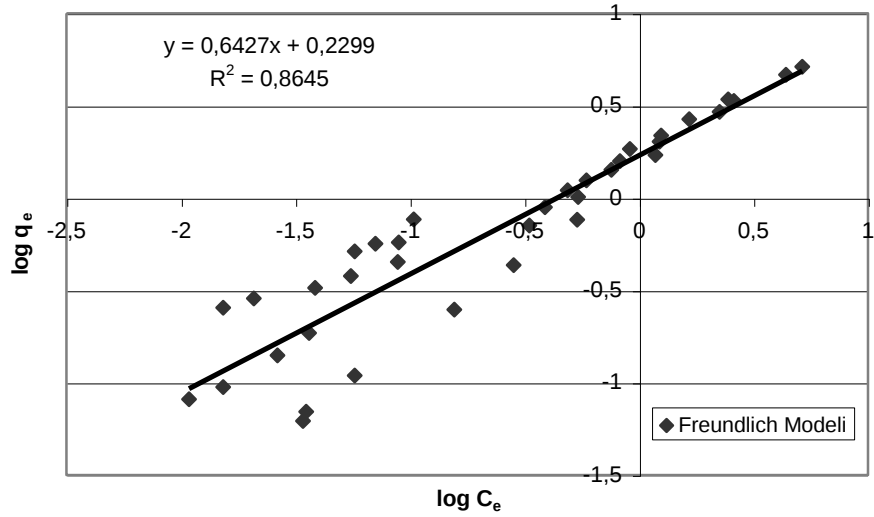
Orta sert su için Langmuir izoterm modelinin doğrusu Şekil 6.8 ’de gösterilmiştir.

Langmuir modelinin regresyon katsayısı $R^2 = 0,4786$ olarak bulunmuş ve Langmuir modelinin deneysel verileri anlamlı olarak yansıtamadığı belirlenmiştir.

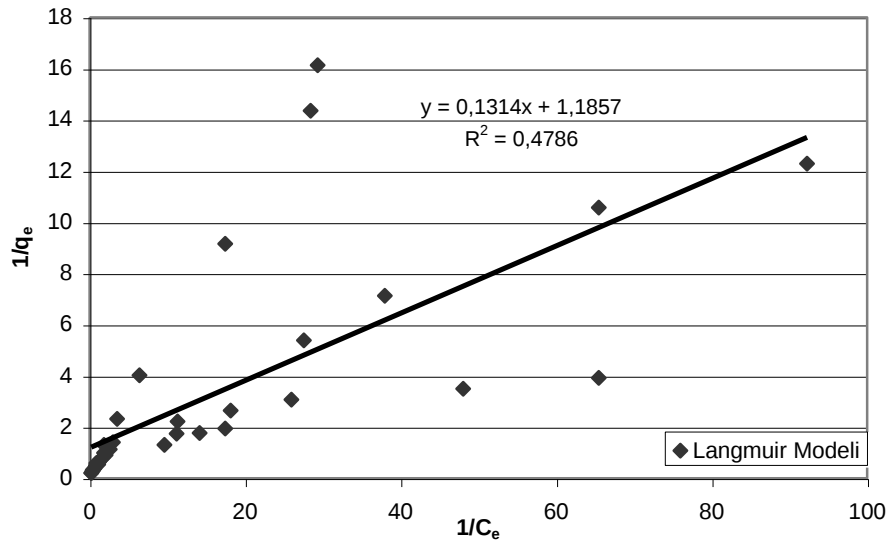
Orta sert suda amonyum izotermi için uygun olduğu model en büyük $R^2 = 0,9492$ değerini gösteren lineer izoterm modelidir. Langmuir izoterm modelinin çok düşük bir regresyon katsayısı sergilemiş olmasından dolayı izoterm modeli olarak kullanılması uygun değildir. Langmuir modeline göre nispeten daha iyi olmasına rağmen, Freundlich izoterm modeli de $R^2 = 0,8645$ değeri ile lineer modele oranla başarısız bir tutum segilemektedir.



Şekil 6.6 Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Lineer izoterm modeli



Şekil 6.7 Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Freundlich izoterm modeli



Şekil 6.8 Orta sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinopilolite ait Langmuir izoterm modeli

Kalsiyum sertliğinin 188,2-193,66 mg CaCO₃/l değerinde olduğu sert suyu temsil eden su numuneleri şebeke suyuna CaCl₂ ilavesi ile elde edilmiştir. 1-2 mm klinoptilolit dane boyutunda ve pH'nın ortalama 7,5 olduğu sert suda belirlenen amonyum izotermi Şekil 6.9'da verilmiştir. Yine tipik olarak içme suyunda 0,5 mg NH₄⁺/l sıvı faz denge konsantrasyonuna bakıldığında yüzeyde 0,8 mg NH₄⁺/g klinoptilolit değerinde tutunma söz konusudur. İzoterm eğrisinden görüleceği üzere sert suda bu aralıktaki sıvı faz denge konsantrasyonlarında ulaşılabilen en yüksek

kapasite 5,5 mg NH_4^+ /l sıvı faz konsantrasyonunda 4,4 mg NH_4^+ /g klinoptilolit değeridir.

Sert suda gerçekleştirilen amonyum izoterminin hangi izoterm modeline uygun olduğunu tespit etmek için lineer izoterm modeli Şekil 6.10 'da, Freundlich izoterm modeli Şekil 6.11 'de ve Langmuir izoterm modeli sınamaları Şekil 6.12 'de verilmiştir.

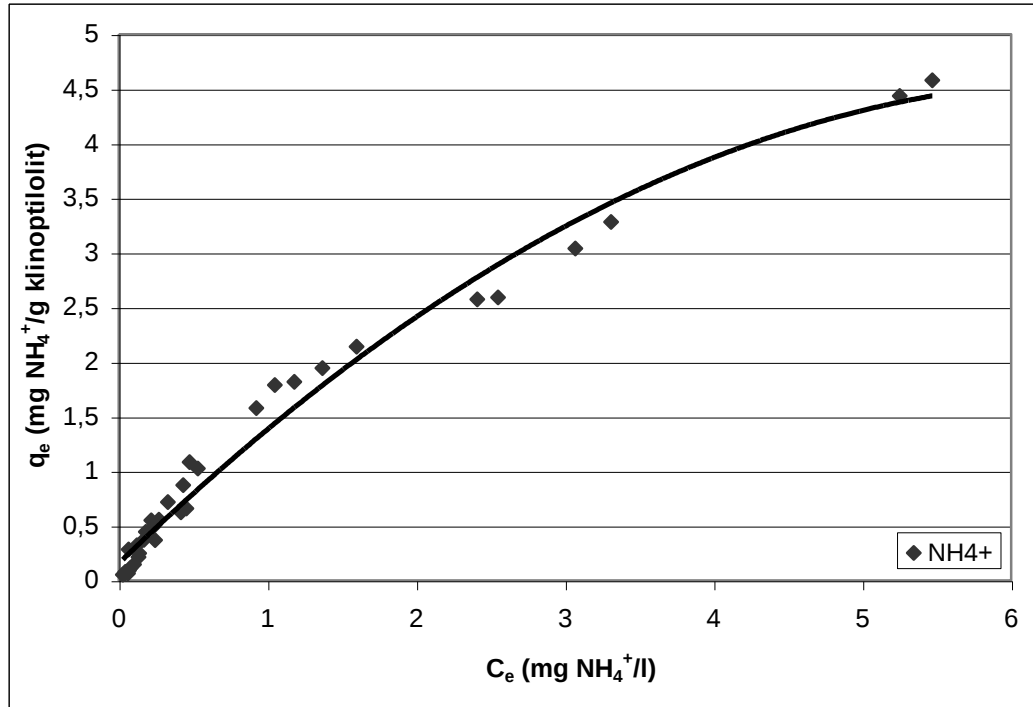
Lineer izoterm modeli incelendiğinde regresyon katsayısının $R^2 = 0,9514$ olduğu görülmektedir.

Freundlich izoterm modelinden Freundlich izoterm katsayıları;

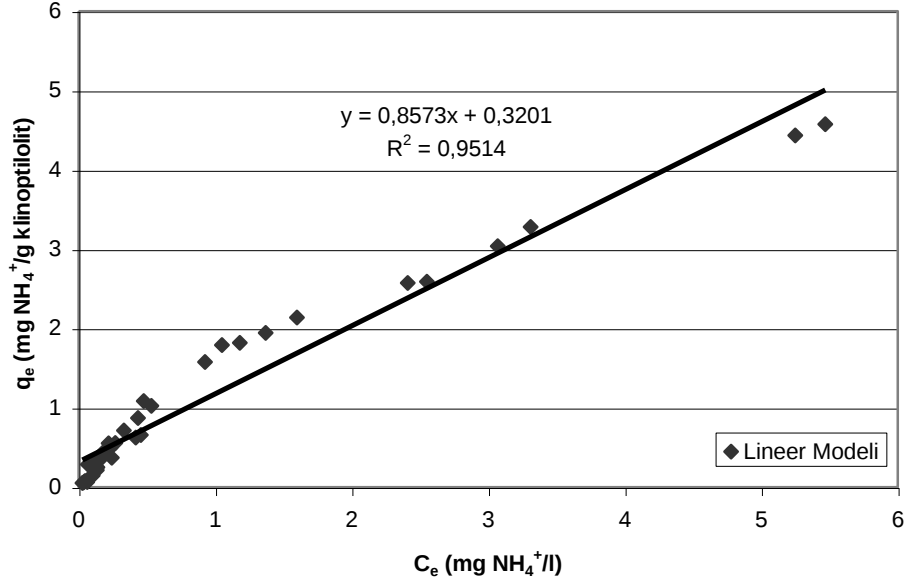
$$K_f = 1,4022$$

$$1/n = 0,8641$$

olarak elde edilmiş ve regresyon katsayısı $R^2 = 0,9506$ olarak hesap edilmiştir.



Şekil 6.9 Sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi



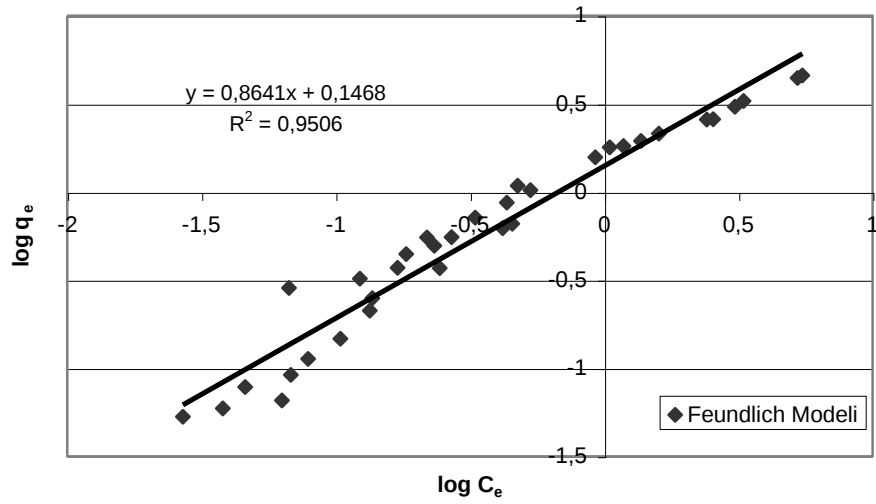
Şekil 6.10 Sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Lineer izoterm modeli

Langmuir izoterm modelinin katsayıları;

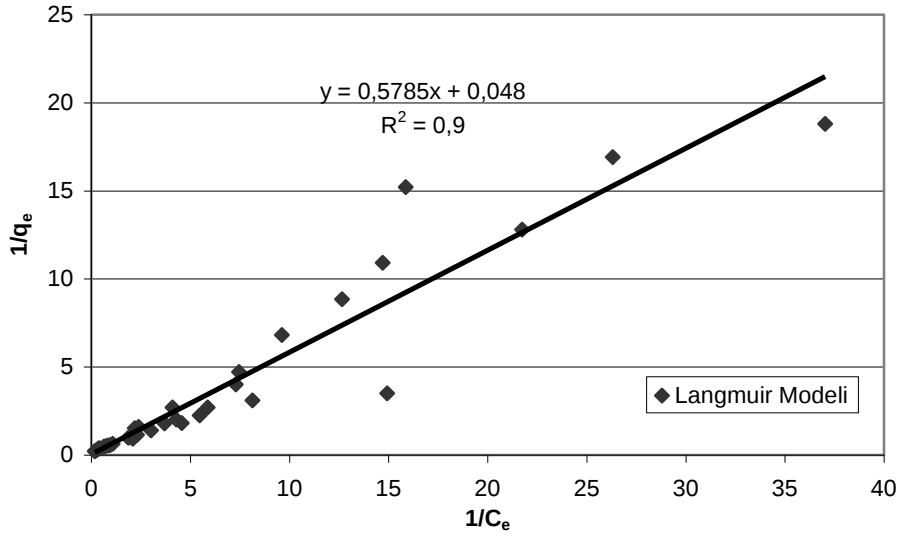
$$Q^0 = 20,8333$$

$$b = 0,0829$$

olarak belirlenmiştir ve $R^2 = 0,9$ değerindedir.



Şekil 6.11 Sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Freundlich izoterm modeli



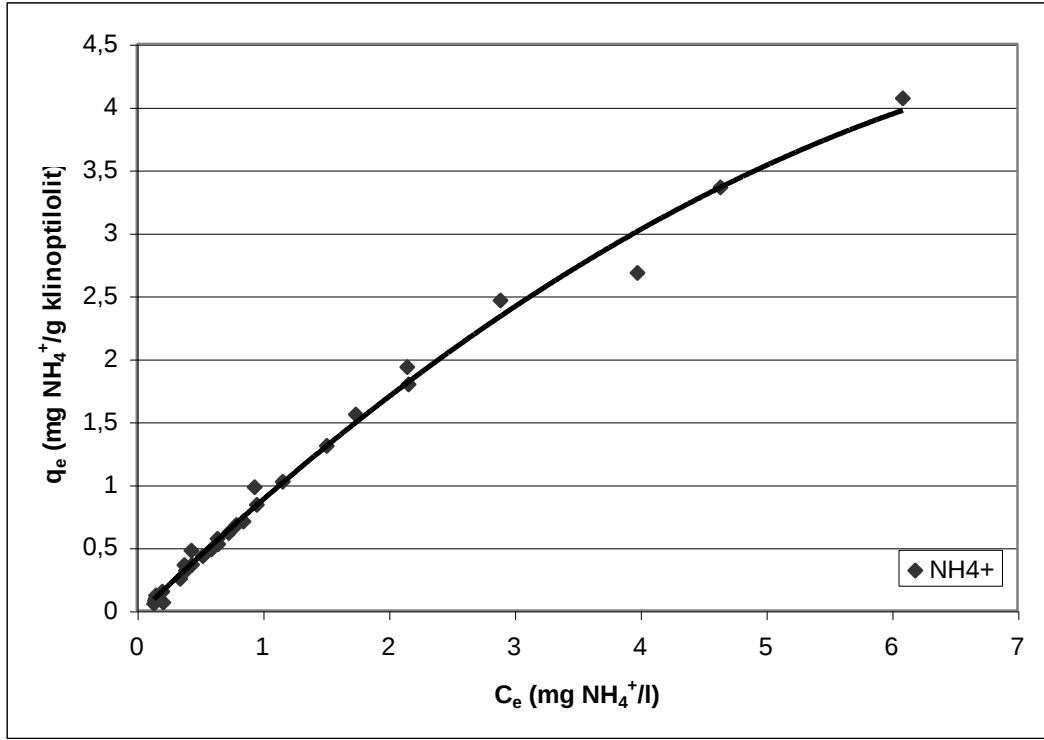
Şekil 6.12 Sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinopilotite ait Langmuir izoterm modeli

Üç izoterm modeli de sert suda amonyum izotermine, 0,90 ve üzerideki regresyon değeri ile uygunluk gösterse de Langmuir modeli yine diğer iki modele göre düşük bir değer göstermiştir. Lineer ve Freundlich modelleri hemen hemen aynı değerlerde olsalar da Lineer daha uygun bir özellik göstermektedir.

Kalsiyum sertliğinin 605-676 mg CaCO₃/l değerinde olduğu çok sert suyu temsil eden su numuneleri şebeke suyuna CaCl₂ ilave edilerek oluşturulmuştur. 1-2 mm dane boyut aralığında klinoptilolit kullanılarak, pH'ın 7,5 civarlarında olduğu su numuneleri ile gerçekleştirilen çok sert suda amonyum izotermi Şekil 6.13'de verilmiştir.

Çok sert suda gerçekleşen amonyum izotermine bakıldığında yine 0,5 mg NH₄⁺/l sıvı faz konsantrasyonuna karşılık yaklaşık 0,43 mg NH₄⁺/g klinoptilolit yüzey konsantrasyonu gözlenmiştir. En yüksek kapasite değeri, 6,1 mg NH₄⁺/l sıvı faz konsantrasyonuna karşılık 3,95 mg NH₄⁺/g klinoptilolit olarak elde edilmektedir.

Çok sert su için lineer izoterm modeli Şekil 6.14 'de, Freundlich izoterm modeli Şekil 6.15 ve Langmuir izoterm modeli Şekil 6.16 'da gösterilmiştir. Lineer izoterm modelinin diğerlerine göre daha iyi bir regresyon katsayısı $R^2 = 0,9785$ sergilediği ve yine Freundlich izoterm modelinin lineere yakın bir özellik gösterdiği görülmektedir. Langmuir izoterm modeli ise, daha önceki izotermelerde de olduğu gibi bu iki modele göre amonyum izotermine daha az bir uyum sergilemiştir.



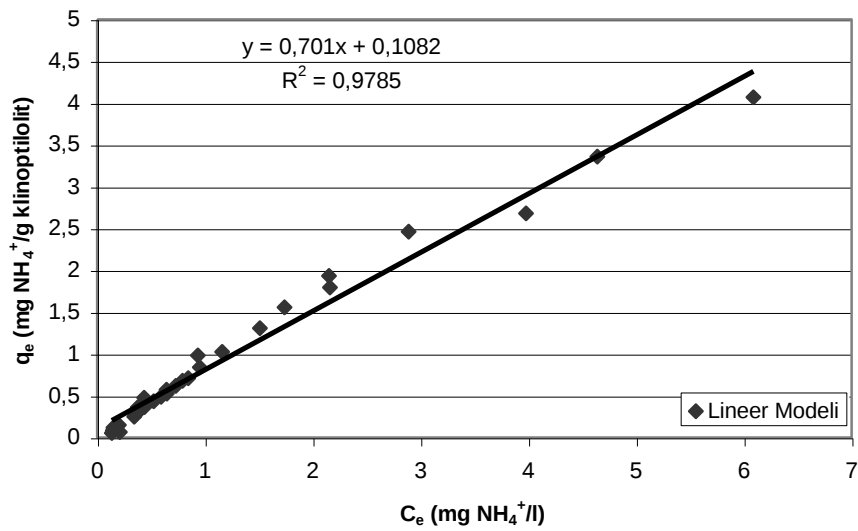
Şekil 6.13 Çok sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi

Freundlich izoterm modeli katsayıları

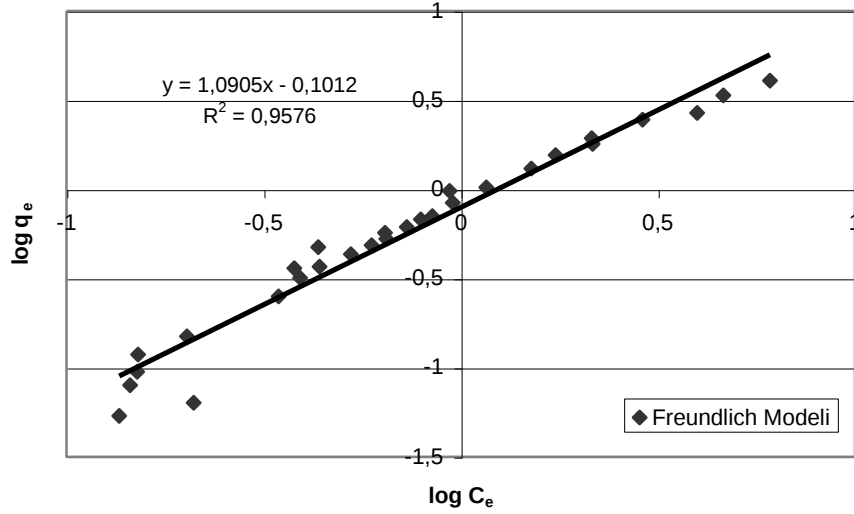
$$K_f = 0,7921$$

$$1/n = 1,0905$$

şeklindedir ve $R^2 = 0,9576$ 'dır.



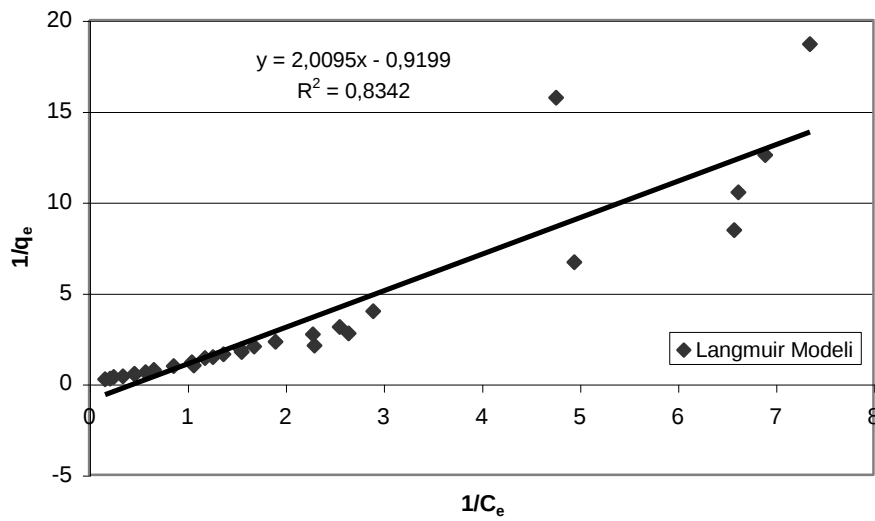
Şekil 6.14 Çok sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Lineer izoterm modeli



Şekil 6.15 Çok sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Freundlich izoterm modeli

Langmuir Modelinde ise $R^2 = 0,8342$ olarak belirlenmiştir ve modelin katsayılarını belirlemek anlamlı değildir.

Yüzey konsantrasyonu yumuşak su izotermine Avrupa Birliği standartlarınca maksimum kabul edilebilir değer olan 0,5 mg NH_4^+ /l sıvı faz konsantrasyonunda elde edilen 1,4 mg NH_4^+ /g klinoptilolit değerine göre çok düşük bir değerdir ve buradan suyun sertliğinin %85'ini oluşturan başlıca iyon olan kalsiyum iyonunun düşük amonyum konsantrasyonlarında amonyumla çok önemli miktarda yarış halinde olduğunu söylemek mümkündür. Dolayısıyla aynı sıvı faz konsantrasyonu



Şekil 6.16 Çok sert su için 1-2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait Langmuir izoterm modeli

için çok sert suda yumuşak suya göre yüzeyin $\sim$ % 70 'lik kısmının kalsiyum iyonları tarafından kullanıldığı söylenebilmektedir ve bu kısım klinoptilolit yüzey kapasitesinin çok önemli bir miktarını oluşturmaktadır.

Avrupa Birliği standartlarının ve TSE (266)'nın içme sularında hedeflenen 0,05 mg NH_4^+ /l ve maksimum kabul edilebilir değer olan 0,5 mg NH_4^+ /l konsantrasyonları ile Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre amonyak azotunun içme suyu kaynağı için kullanılabilmesine müsaade edilen değer olan 1 mg/l ve AB'nin içme suyu kaynağı olarak kullanılabilmesi için 3. kalite sularda maksimum izin verilen değer olan 4 mg/l değeri her bir izotermin en uygun model denkleminde yerine konulduğunda elde edilen kapasite değerleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1'den görüleceği üzere içme suları ve yüzeysel sular için amonyum standartlarının yüzey kapasite değerleri suların sertliğine göre önemli derecede değişiklik göstermektedir ve yumuşak su ile çok sert su arasında önemli kapasite farklılıklarına yol açmaktadır. Bu fark içme suyu standartlarında 0,05 mg/l sıvı faz konsantrasyonu için kapasitede % 77'lik bir azalmayı gösterirken, 0,5 mg/l sıvı faz konsantrasyonunda ise % 63'lük bir azalma görülmektedir. İçme suyu olarak kullanılacak yüzeysel su kaynakları standartlarına göre ise 1 mg NH_4^+ -N/l (1,28 mg NH_4^+ /l) sıvı faz konsantrasyonunda yumuşak su ile çok sert su arasındaki kapasite farkı % 58 iken, 4 mg amonyum/ l sıvı faz konsantrasyonunda ise bu kapasite farkı % 53 olarak belirlenmiştir.

Dört çeşit sertlikteki sularda yapılan izoterm eğrilerinin hepsinde lineer izoterm modeli en iyi sonucu göstermiştir. Bu sonuçlara göre düşük sıvı faz konsantrasyon aralığında izoterm eğrilerinin en iyi lineer izoterm modeli ile ifade edilebileceği belirlenmiştir.

1-2 mm dane boyutu aralığında dört farklı sertlikteki sularda gerçekleştirilen izoterm eğrilerinin izoterm denklemleri Tablo 6.2 'de gösterilmiştir.

Tablo 6.1 Çeşitli amonyum standartlarına karşılık 1-2 mm klinoptilolit boyutunda her bir su çeşidi izotermlerinin en uygun modelinde hesaplanan kapasite değerleri

Su Çeşidi	İçme suyu standartları				İçme suyu kaynağı olarak kullanabilecek yüzey su standartları			
	TSE (266) ve Avrupa Birliği Standartlarına göre				SKKY'ne göre		AB standartlarına göre	
	C(0,05 mg/l)	q _e (mgNH ₄ ⁺ /g)	C(0,5 mg/l)	q _e (mgNH ₄ ⁺ /g)	C (1,28 mg/l)	q _e (mgNH ₄ ⁺ /l)	C (4 mg/l)	q _e (mgNH ₄ ⁺ /l)
Yumuşak su	0,05	0,61	0,5	1,24	1,28	2,34	4	6,17
Orta sert su	0,05	0,44	0,5	0,91	1,28	1,73	4	4,60
Sert su	0,05	0,36	0,5	0,75	1,28	1,42	4	3,75
Çok sert su	0,05	0,14	0,5	0,46	1,28	1,00	4	2,91

Tablo 6.2 Farklı sertlikteki sularda 1-2 mm boyut aralığında klinoptilolit kullanılarak gerçekleştirilen amonyum izoterm denklemlerinin karşılaştırması

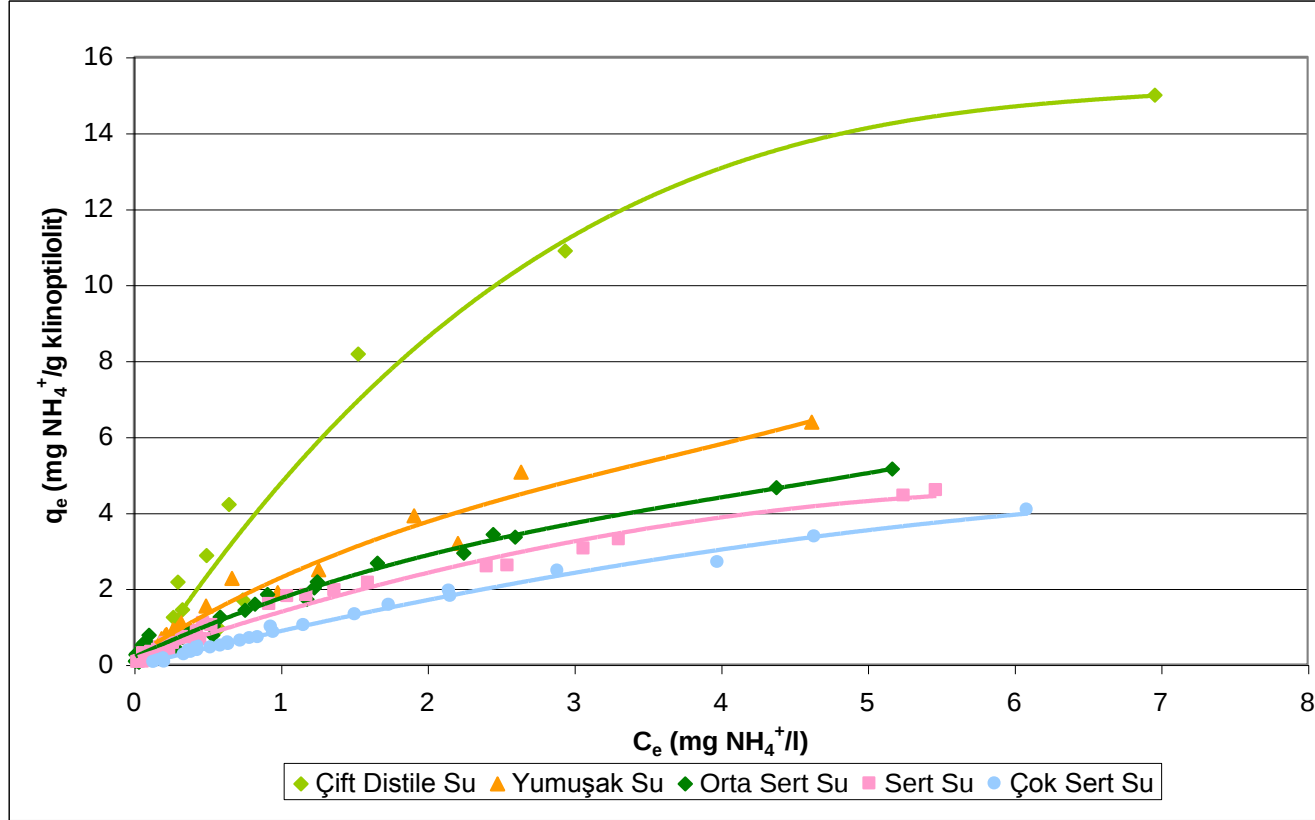
Su Çeşidi	Lineer İzoterm Modeli		Freundlich İzoterm Modeli		Langmuir İzoterm Modeli	
	Denklem	R ²	Denklem	R ²	Denklem	R ²
Yumuşak	$q_e = 1,4077C_e + 0,5396$	0,9392	$q_e = 2,207C_e^{0,7888}$	0,9319		0,8329
Orta Sert	$q_e = 1,0522C_e + 0,3876$	0,9492	$q_e = 1,6978C_e^{0,6427}$	0,8645		0,4786
Sert	$q_e = 0,8573C_e + 0,3201$	0,9515	$q_e = 1,4022C_e^{0,8641}$	0,9506	$q_e = \frac{1,7286C_e}{1 + 0,0829C_e}$	0,9
Çok Sert	$q_e = 0,701C_e + 0,1082$	0,9785	$q_e = 0,7921C_e^{1,0905}$	0,9576		0,8342

Şekil 6.17 , yumuşak, orta sert, sert ve çok sert olmak üzere dört değişik sertlik derecesindeki sudan amonyum giderim özelliklerinin belirlenmesi amacıyla oluşturulmuş izotermi karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Ayrıca karşılaştırma amacıyla aynı şekil üzerine Bigadiç klinoptilolitin çift distile sudan amonyum ayırma kapasitesi de ilave edilmiştir. Çeşitli sertlikteki sularla, çift distile su ile hazırlanmış NH_4Cl çözeltisinden amonyum giderimi karşılaştırıldığında, her bir izotermin çift distile izoterminden farkı esasen yarışan iyonların kullandığı kapasitenin bir göstergesidir.

Şekil 6.17’de görüldüğü gibi, beklendiği üzere sertlik, dolayısı ile kalsiyum iyonu arttıkça, aynı sıvı konsantrasyonunda amonyum yüzey kapasitesinin düştüğü izlenmektedir. Bu kapsamda, katı faz amonyum konsantrasyonunun yumuşak sudan giderimde en yüksek olurken, çok sert su için en düşük olduğu görülmektedir. Örnek olarak 4 mg NH_4^+ /l sıvı konsantrasyonunda 13 olan çift distile sudan giderim kapasitesinin yumuşak su için 5,8, orta sert su için 4,5, sert su için 4, çok sert su için ise 3 mg NH_4^+ /g dolaylarına düştüğü görülmektedir. Bu karşılaştırmadan da görüldüğü üzere Ca^{2+} iyonlarının, amonyum iyonlarının yüzeyde tutunmasını önemli derecede engellediği görülmektedir.

Tablo 6.3’de her bir su çeşidinin 0,5 mg NH_4^+ /l konsantrasyonundaki kapasitesinin distile suyun kapasitesinden farkı verilmektedir. Bu tablo kalsiyumdan kaynaklanan kapasite azalışını göstermektedir.

0,5 –1 mm dane boyut aralığında klinoptilolit kullanılarak yumuşak ve orta sert su için gerçekleştirilen amonyum izotermi Şekil 6.18 ’de verilmiştir. Gerçekleştirilen izoterm deneylerinde yumuşak suyun kalsiyum sertliği 30 mg CaCO_3 /l ve orta sert suyun kalsiyum sertliği ise 96 mg CaCO_3 /l civarlarında ve pH 7-7,5 arasındadır.



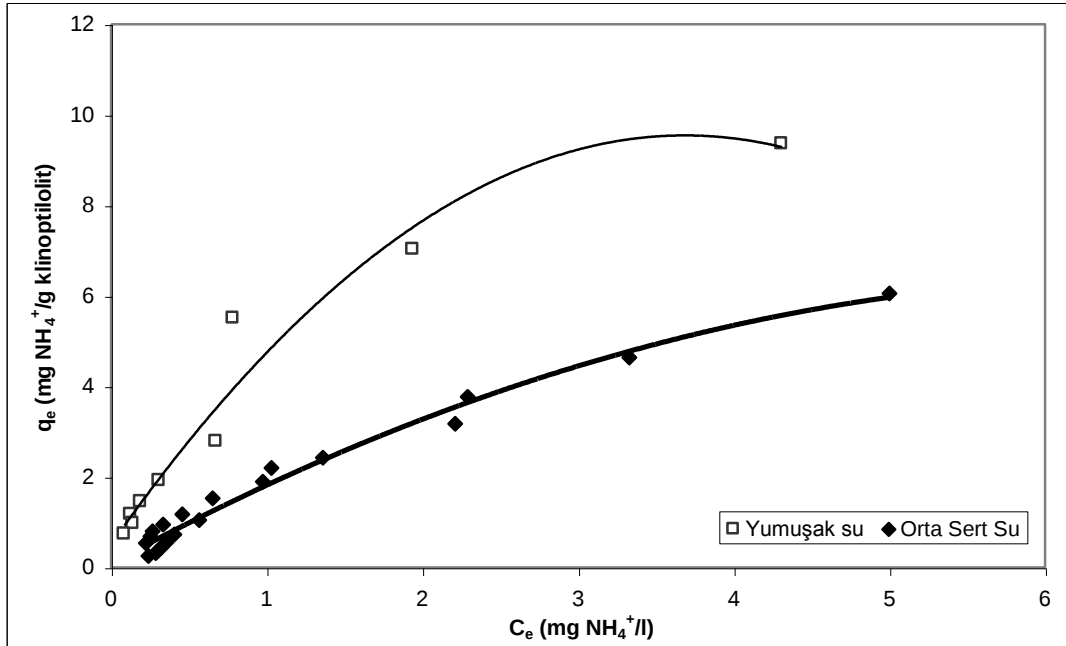
Şekil 6.17 1-2 mm boyut aralığı için suyun sertliğinin Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesine etkisi

Tablo 6.3 Her bir su çeşidinin çift distile suyun kapasitesinden farkı

	Yumuşak su	Orta sert su	Sert su	Çok sert su	% fark
Çift Distile	X				39
Çift Distile		X			56,5
Çift Distile			X		65,2
Çift Distile				X	81,3

İzoterm eğrilerinden görüldüğü üzere tipik olarak $0,5 \text{ mgNH}_4^+/\text{l}$ sıvı faz konsantrasyonlarına bakıldığında, yumuşak su için katı faz konsantrasyonu $3 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ klinoptilolit iken, orta sert suda ise bu değerin $1 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ klinoptilolit olduğu görülmektedir.

$0,5 - 1 \text{ mm}$ boyut aralığında gerçekleştirilmiş olan izotermelerin lineer, Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri açısından incelenmesi Tablo 6.4 'de gösterilmiştir.



Şekil 6.18 $0,5 - 1 \text{ mm}$ boyut aralığı için suyun sertliğinin Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesine etkisi

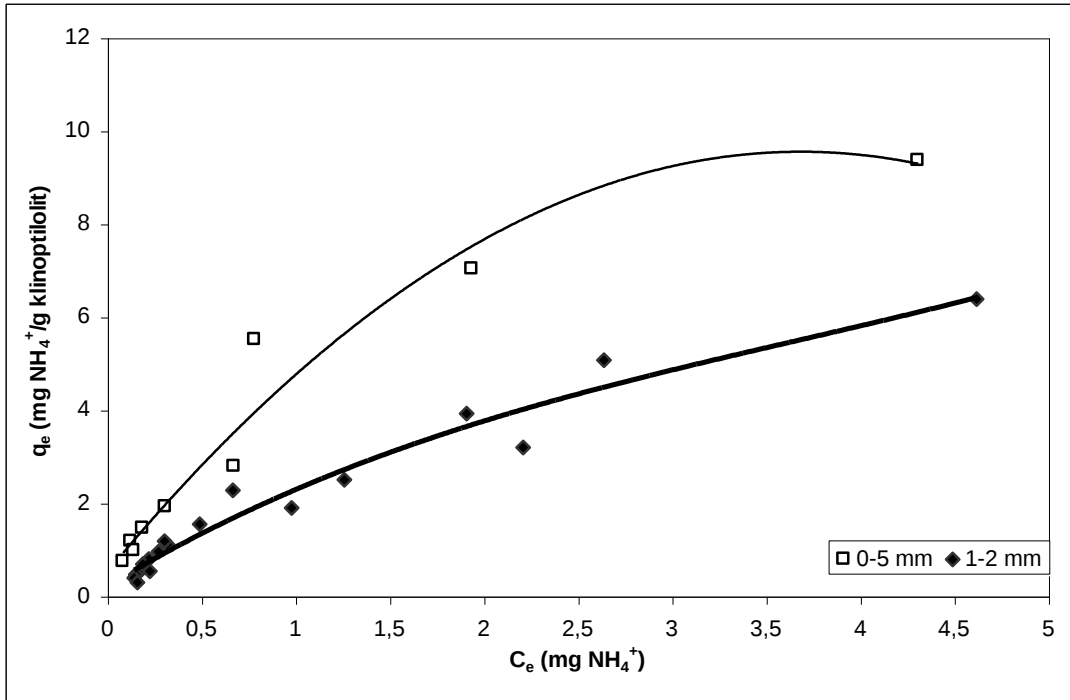
Tablo 6.4 İki farklı sertlikteki suda 0,5-1 mm boyut aralığında klinoptilolit kullanılarak gerçekleştirilen amonyum izoterm denklemlerinin karşılaştırması

Su Çeşidi	Lineer İzoterm Modeli		Freundlich İzoterm Modeli				Langmuir İzoterm Modeli			
	Denklem	R ²	Denklem	K _f	1/n	R ²	Denklem	Q°	b	R ²
Yumuşak	$q_e=2,0702C_e+1,4617$	0,8548	$q_e= 4,2452C_e^{0,6747}$	4,2452	0,6747	0,9569	$q_e = \frac{9,1487C_e}{1+1,0649C_e}$	8,5911	1,0649	0,9666
Orta Sert	$q_e= 1,2464C_e+0,3763$	0,958	$q_e= 1,7033C_e^{0,91}$	1,7033	0,91	0,8866				0,6584

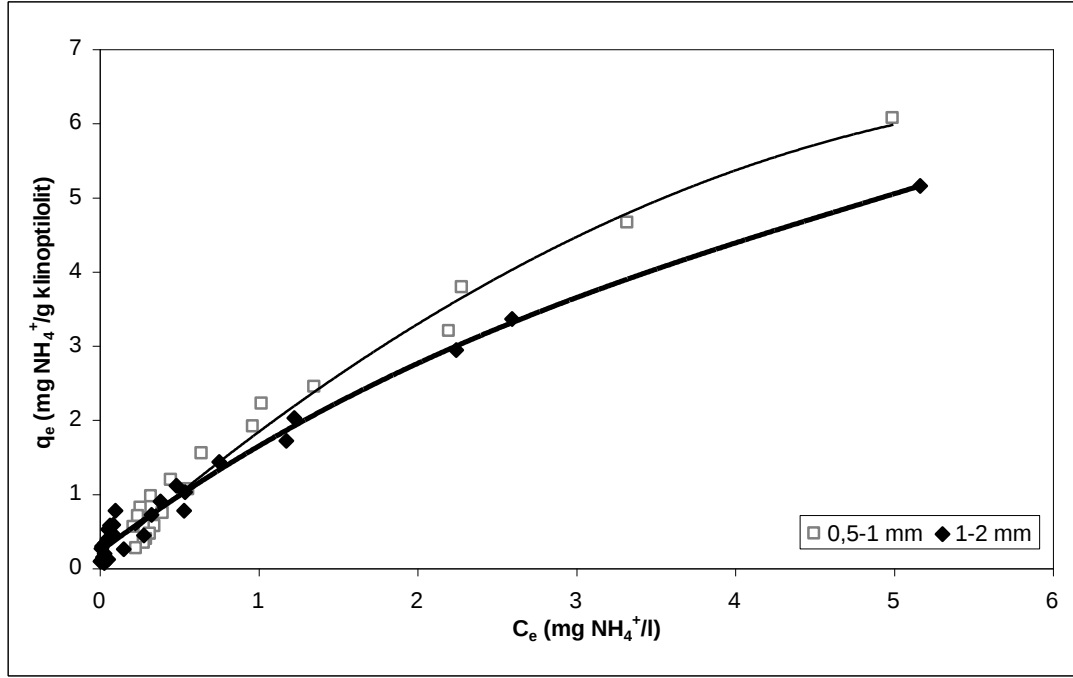
Farklı sertlikte yapılan izoterm deneylerinde küçük dane çapı ve en az miktarda yarışan iyon içeren, dolayısıyla en yüksek kapasitenin beklendiği yumuşak su izotermine tek tabaka modellerinden biri olan Langmuir izoterm modeline uygunluğu daha iyi çıkmıştır. Orta sert su için, 1-2 mm boyut aralığındaki izotermelerde de gözlemlendiği gibi lineer izoterm modeli daha uygundur.

Şekil 6.19 ve Şekil 6.20 yumuşak su ve orta sert su için iki değişik dane boyutu aralığında oluşturulan amonyum izotermlerinin karşılaştırmalarını vermektedir. Her iki durumda da beklendiği gibi küçük dane boyutu aralığında klinoptilolit yüzey kapasitesi daha yüksek olmaktadır. Bu durum küçük dane çapındaki klinoptilolit daha fazla yüzey alanına sahip olmasındandır.

Yumuşak suda sıvı faz konsantrasyonunun 4 mg NH_4^+ /l değerinde, 0,5-1,0 mm boyut aralığı için amonyum tutma kapasitesi 9,5 mg NH_4^+ /g klinoptilolit iken, 1-2 mm boyut aralığında yaklaşık 6 mg NH_4^+ /g klinoptilolit olarak gözlenmektedir. Bu durumda 4 mg NH_4^+ /l konsantrasyonunda iki dane boyutunun yumuşak suda kapasite farkı %36 civarlarındadır. 0,5 mg NH_4^+ /l konsantrasyonunda 0,5-1mm boyutunda 2,4 mg NH_4^+ /g klinoptilolit iken, 1-2 mm boyut aralığında ise 1,4 mg NH_4^+ /g klinoptilolit değerindedir.



Şekil 6.19 Yumuşak su için dane boyut aralığının yüzey kapasitesine etkisi

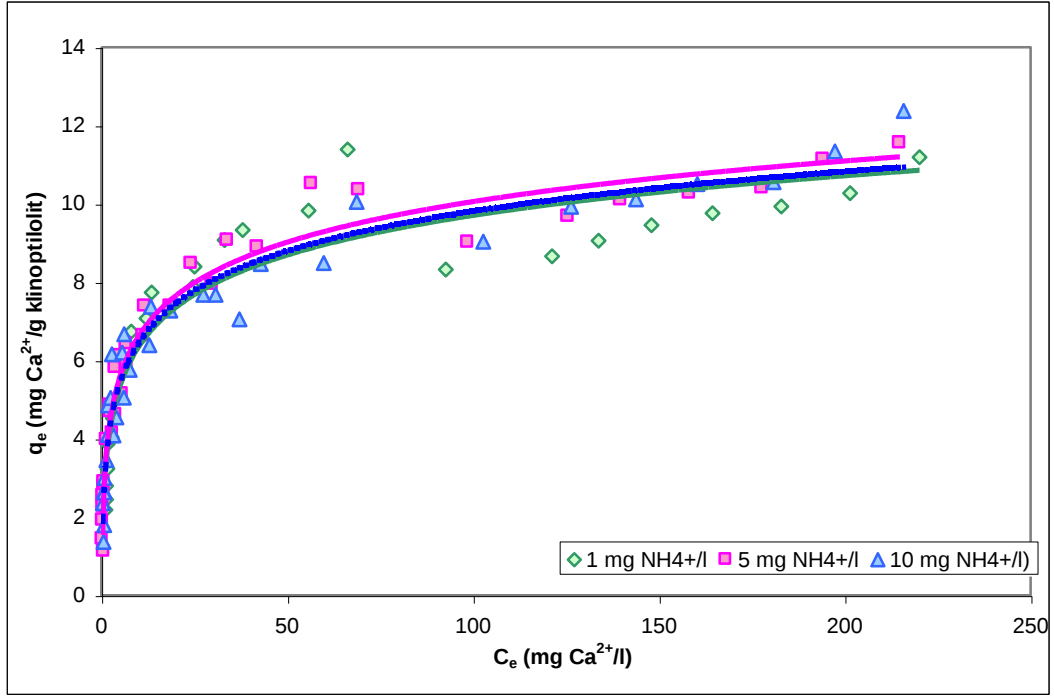


Şekil 6.20 Orta sert su için dane boyut aralığının yüzey kapasitesine etkisi

Şekil 6.20 'den de görüleceği gibi orta sert suda farklı dane boyutlarında yine sıvı fazda 4 mg NH₄⁺/l değerine bakıldığında giderim kapaiteleri 0,5-1 mm boyut aralığı için yaklaşık 5,5 mg NH₄⁺/g klinoptilolit iken, 1-2 mm boyut aralığında bu değer 4,5 mg NH₄⁺/g klinoptilolit gibi bir değere düşmektedir. Yine 0,5 mg NH₄⁺/l değeri için iki boyut arasındaki farklılık çok belirgin olmamış ve her iki boyut için kapasite 1 mg NH₄⁺/g klinoptilolit civarında bulunmuştur.

Çeşitli sertliğe sahip sularda yapılan deneylerde, amonyum dengesi sağlandıktan sonra, sıvı faz amonyum konsantrasyonları yanında ölçülen sıvı faz kalsiyum iyonlarından, katı faz kalsiyum konsantrasyonları hesaplanmış ve elde edilen kalsiyumla ilgili sonuçlar çizilmiştir.

Paralel yürütülen deneylerde, amonyum dengesi sağlandığında yüzey kalsiyum değerleri ile 1-10 mg/l amonyum başlangıç konsantrasyonu aralığında amonyum iyonunun kalsiyum giderimine etkisi, tüm su sertliklerinde elde edilen sonuçları içerecek şekilde ve 0–200+ mg Ca²⁺/l aralığında Şekil 6.21 'de verilmektedir. Bu şekil incelendiğinde, belirtilen amonyum konsantrasyon aralığında, amonyumun yüzeyde tutulan kalsiyum iyonlarına önemli bir etki yapmadığı görülmektedir.



Şekil 6.21 1-10 mg/l amonyum başlangıç konsantrasyonu aralığında amonyum iyonunun kalsiyum giderimine etkisi

Şekil 6.17 ve 6.21 birlikte değerlendirildiğinde, yüksek konsantrasyonda kalsiyum iyonlarının düşük konsantrasyondaki amonyum gideriminde belirgin ve önemli bir etkisi bulunmasına karşın, düşük konsantrasyondaki amonyum iyonlarının yüksek konsantrasyondaki kalsiyum iyonları üzerinde önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmaktadır.

Ayrıca Şekil 6.21’de orta sert su sınıfına giren şebeke suyunun, yaklaşık 105 mg CaCO_3/l kalsiyum sertliğinin kalsiyum iyonu olarak ifade edildiğindeki değeri olan 42 mg Ca^{2+}/l sıvı faz konsantrasyonunda, 5 mg NH_4^+/l başlangıç konsantrasyonunda yüzeyde 9 mg Ca^{2+}/g klinoptilolit (0,225 meq/g) tutulduğu görülmektedir. Bu durumda, orta sert su izotermi temsil eden Şekil 6.5’e bakıldığında orta sert suda 5 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonunda yüzeyde 5 mg NH_4^+/g klinoptilolit (0,278 meq/g) amonyum tutunduğu görülmektedir. Bu belirlemelere göre klinoptilolit kapasitesi kabaca amonyum ve kalsiyum iyonları arasında yarı yarıya paylaşılmaktadır.

6.2 Sürekli Deneyler

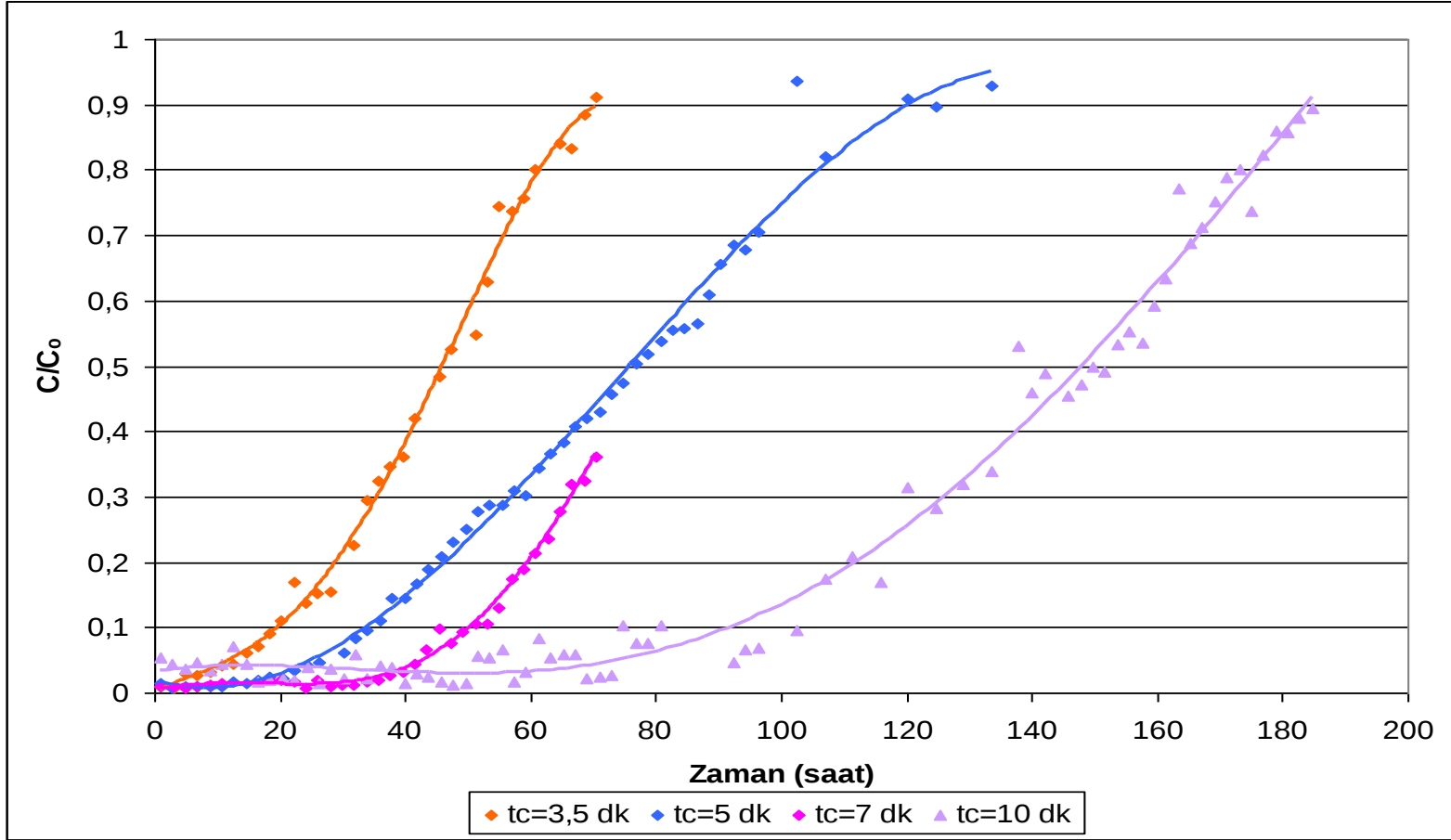
Sürekli sistem deneyleri kırılma noktası (breakthrough) analizlerinin yapıldığı kolon deneylerinden oluşmaktadır. Sürekli, deneylerin tümü orta sertliği temsil eden İTÜ şebeke suyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kolon çıkışından her bir deney için otomatik numune alıcı ile sürekli numune alınmıştır. Bu kapsamda çeşitli temas sürelerinde sistem davranışı irdelenmiş, zamana karşı sıvı faz çıkış konsantrasyonları ölçülmüştür. Ölçümler amonyum odaklı olmakla birlikte, hem amonyum, hem de kalsiyum konsantrasyonları için yapılmıştır.

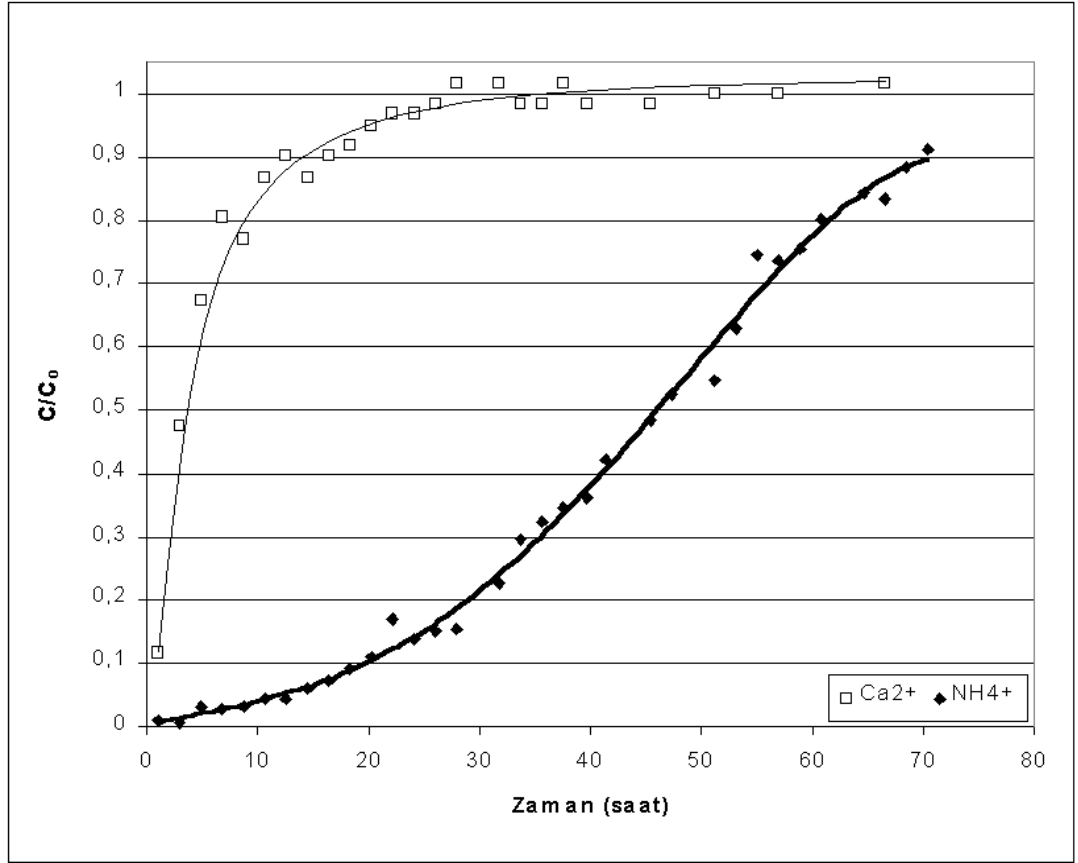
5 mg/l amonyum giriş konsantrasyonunda yapılan kolon deneylerinde, debi, klinoptilolit miktarı ve h_{yatak} yüksekliği değiştirilerek dört değişik temas süresi elde edilmiştir. 3,5 – 5 – 7 ve 10 dk temas süreleri için yapılan amonyum kırılma noktası analizleri topluca Şekil 6.22’de gösterilmektedir.

Şekil 6.22’den görüldüğü üzere, beklenildiği gibi temas süresi arttıkça kolonun servis süresi artmakta ve rejenerasyona kadar olan süre gecikmektedir. Örnek olarak 0,5 mg NH_4^+/l çıkış konsantrasyonunun sağlandığı C/C_0 oranının 0,1 değeri olan %90 giderim esas alındığında, 3,5 dakikalık temas süresinde sistem 20 saat servis verebilirken, 5 dakika temas süresi için 35 saat, 7 dakika temas süresi için 50 saat ve 10 dk temas süresi için ise 90 saat olarak sürebilmektedir. Bir başka ifade ile, 3.5 dakika temas süresi ile kolonun % 90 verimle çalıştırılması için 20 saat sonunda rejenerasyon gerekirken, 5 dakikalık temas süresi için kolon aynı verimle bir buçuk gün, 7 dakikalık temas süresi için 2 günden fazla ve 10 dakikalık temas süresi için ise yaklaşık 4 gün çalıştırılabilir.

Şekil 6.23 ’de 3,5 dakika temas süresi için kolon çıkışından eş zamanlı olarak izlenen amonyum ve kalsiyum konsantrasyonlarından elde edilen kalsiyum ve amonyum kırılma noktası analizleri verilmiştir. Şekil 6.23’den anlaşılağı üzere kalsiyum verimli olarak tutulamamakta ve çok kısa bir süre içinde % 90 verimden 5 saat gibi bir süre içinde % 40 verime düşmektedir. Kalsiyum iyonları yaklaşık bir gün içinde çıkışta giriş konsantrasyon değerine ulaşmaktadır. Bu durumda, 3,5 dakika temas süresinin yüksek konsantrasyondaki kalsiyum iyonunun tutulması için yeterli olamadığı düşünülmektedir. Öte yandan düşük konsantrasyonlardaki amonyum tutulması çok daha verimli olarak değerlendirilmekte ve yaklaşık 20 saat sonunda



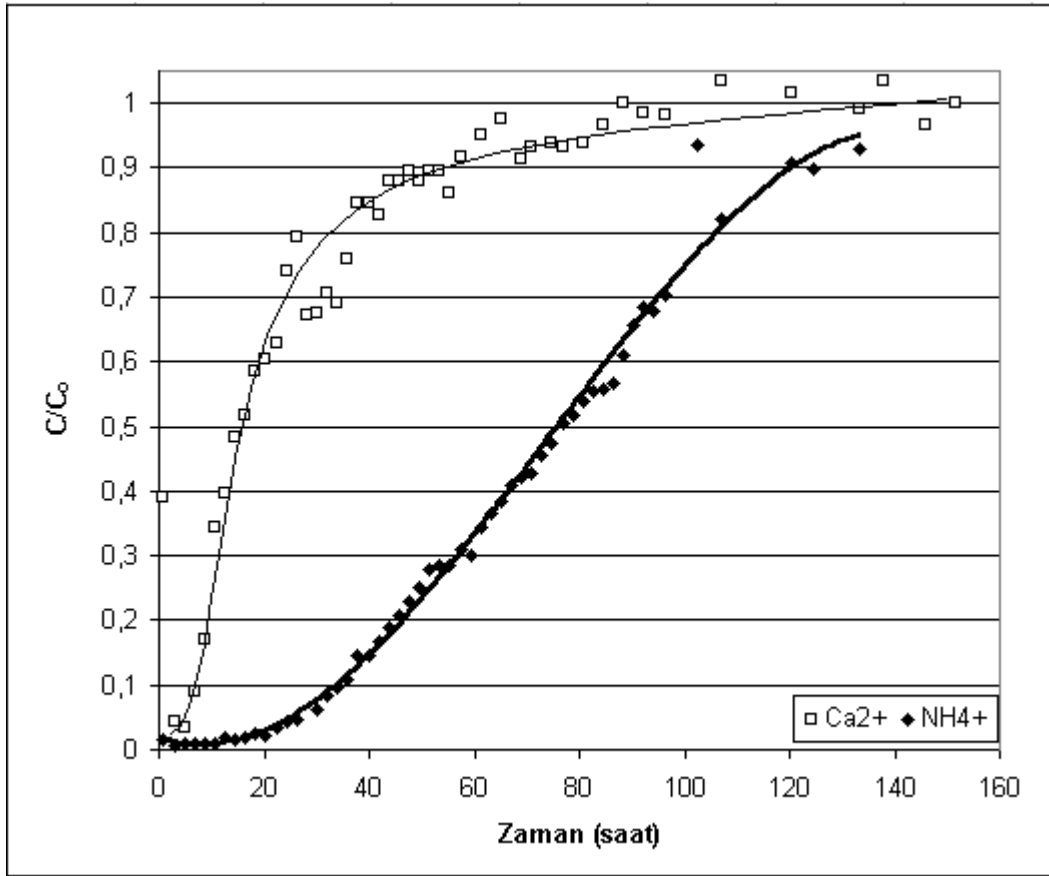
Şekil 6.22 Şebeke suyundan amonyum giderimi için kırılma noktası analizleri (breakthrough analysis)



Şekil 6.23 Şebeke suyunda 3.5 dakika temas süresi için amonyum ve kalsiyum kırılma (breakthrough) eğrileri

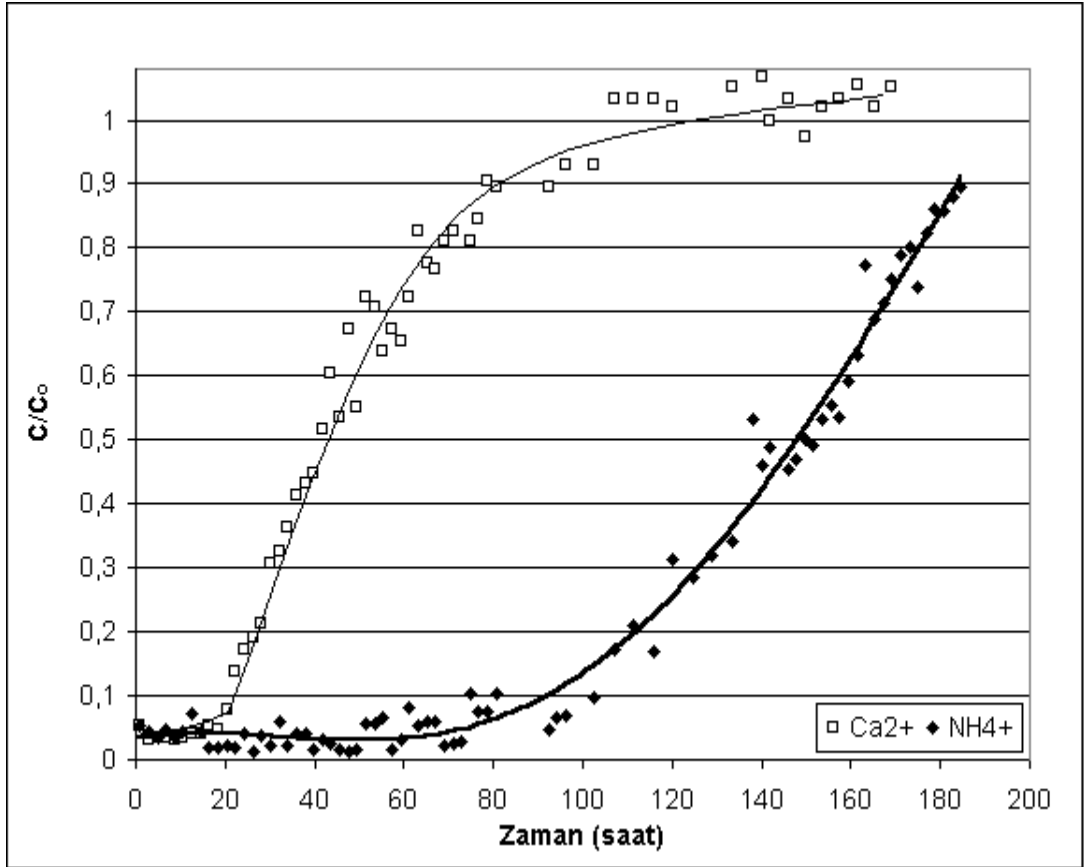
dahi % 90 'ı aşan verim elde edilmekte ve amonyumun giriş konsantrasyonuna ulaşması üç günü aşkın bir sürede gerçekleşmektedir.

Şekil 6.24 temas süresinin 5 dakika olduğu kolon çalışmasında belirlenen kalsiyum ve amonyum kırılma analizlerini göstermektedir. Bu temas süresindeki kalsiyum verimi 3,5 dakika temas süresine göre daha yüksek olmuştur ve ilk saatlerde görülen hızlı verim kaybının şiddeti azalmıştır. Sistemin kalsiyum giderimi açısından % 90 verimle 5 saat kadar çalışabildiği görülmektedir. 5 dakikalık temas süresinde kalsiyum iyonlarının tutunması 45 saat gibi bir sürede tamamlanıp, giriş konsantrasyonuna yaklaşırken, amonyum iyonunun giriş konsantrasyonuna ulaşması yaklaşık 5 günü bulmuştur.



Şekil 6.24 Şebeke suyunda 5 dakika temas süresi için amonyum ve kalsiyum kırılma (breakthrough) eğrileri

Temas süresinin 10 dakika olduğu kalsiyum ve amonyum kırılma noktası analizleri Şekil 6.25 'de gösterilmiştir. Temas süresinin 10 dk gibi yüksek bir değer olması durumunda kalsiyum iyonlarının çıkış konsantrasyonlarında 20 saate yakın önemli bir değişkenlik göstermeyen bir çıkış değeri gözlenirken, kalsiyum için % 90 verim yaklaşık 20 saat sürmüştür. Verimdeki düşüşün ise diğer denenen temas sürelerine göre daha da yavaşladığı izlenmektedir. Kalsiyum için % 90 verim yaklaşık 20 saat sürerken, amonyum kırılma eğrisi amonyum çıkış konsantrasyonunun ufak dalgalanmalarına rağmen % 90 verimle diğer temas sürelerinden daha da uzun bir sürede, 90 saat boyunca çalışmasını sürdürmüştür. Bu durum, temas süresinin yüksek olduğu durumlarda kalsiyum iyonunun daha iyi tutunduğuna işaret etmektedir. Şekilden de görüleceği üzere, reçinenin % 90 'ının kalsiyum iyonlarınca doldurulması 80 saatte gerçekleşirken, amonyum iyonlarında ise reçinenin aynı miktarının dolması 180 saati aşmıştır.



Şekil 6.25 Şebeke suyunda 10 dakika temas süresi için amonyum ve kalsiyum kırılma (breakthrough) eğrileri

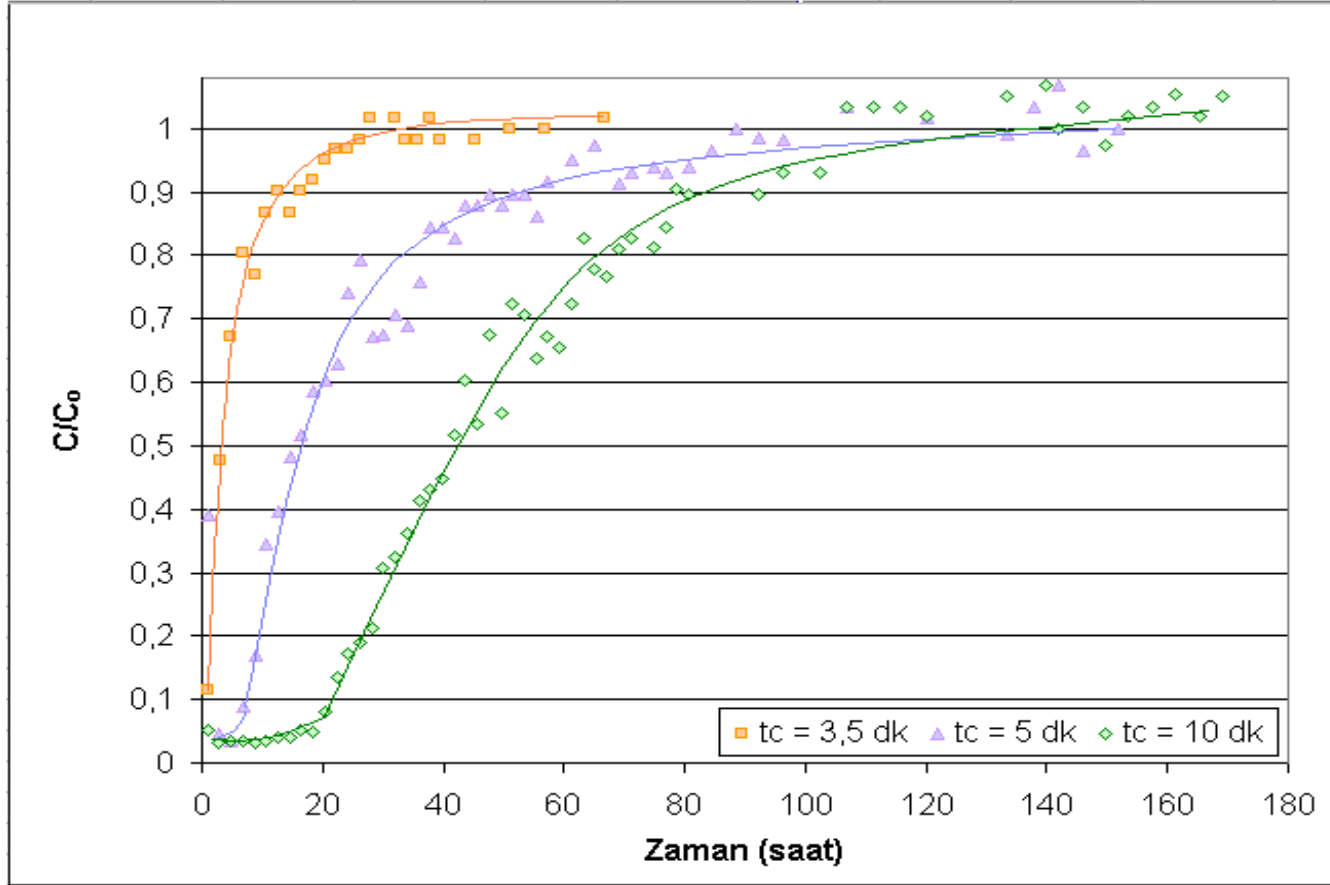
Karşılaştırma amacıyla ayrıca, amonyum ve kalsiyum kırılma eğrilerinin bir günlük çalışma süresinde her bir temas süresi için amonyum ve kalsiyum giderim verimleri Tablo 6.5’de gösterilmiştir. Buradan 24 saat çalışma süresi sonunda sistemin amonyum ve kalsiyum açısından giderim verimliliğine bakıldığında, amonyum için 3,5 dakika temas süresinde verim % 86 iken, 5, 7, 10 dakika temas sürelerinde % 96-99 dolaylarında olduğu görülmektedir. Amonyum gideriminde 3,5 dakika ile işletilen sistem bir gün sonunda % 86’nın altında kalmakla birlikte diğer temas süreleri % 95’in üzerinde giderim sağlayabilmektedirler. Denenen bu temas sürelerinde bir gün için önemli artım verim elde edildiği görülmektedir. Kalsiyum giderimi açısından bakıldığında ise temas süresinin 3,5 dakika olması durumunda, verim oldukça başarısız olup % 4 gibi bir değer sergilemektedir. Ancak tablodan görüleceği üzere temas süresinin artması durumunda kalsiyum gideriminin çok önemli derecede artış gösterdiği izlenmektedir. 5 dakika için % 26 gibi bir verim elde edilirken 10 dakika temas süresinde verim % 83 gibi oldukça başarılı bir değer göstermektedir. Temas süresinin 10 dakika ve daha yüksek değerlerinde klinoptilolitle kalsiyum

Tablo 6.5 24 saat sonunda sistemin amonyum ve kalsiyum giderim verimleri

Temas Süresi (dk)	Amonyum Giderimi (%)	Kalsiyum Giderimi (%)
3,5	86	4
5	96	26
7	99	-
10	96	83

gideriminin oldukça yüksek verimlilik gösterebileceğine işaret etmektedir. Bu durumun klinoptilolitle su yumuşatma konusunda önemli bir veri oluşturduğu düşünülmektedir. Ayrıca temas süresinin artmasıyla amonyum tutulmasının kalsiyum tarafından az bir miktarda da olsa olumsuz yönde etkilenebileceği düşüncesi oluşmaktadır.

Farklı temas sürelerinde kalsiyum kırılma noktası analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.26'da verilmiştir. Bu şekilden de görüleceği üzere temas süresi arttıkça kalsiyum iyonunun tutunması da belirgin miktarda artış göstermiştir.



Şekil 6.26 Şebeke suyunda farklı temas sürelerinde kalsiyum eğrileri

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Atıksulardan amonyum gideriminde oldukça başarılı olduğu bilinen klinoptilolit düşük amonyum içeren sularda kullanıldığında başarılı ile ilgili bilginin çok sınırlı olduğu görülmektedir. Kesikli deneylerle literatürde önemli derecede eksikliği görülen düşük amonyum konsantrasyonlu sular kullanılarak Bigadiç klinoptilolitinin iyon değişimi yoluyla amonyum tutma kapasitelerinin ve yarışan iyon olarak kalsiyumun etkisi belirlenen, sürekli sistemlerde ise sistem davranışının izlendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- ✓ Yapılan çalışmada düşük amonyum konsantrasyonlu sularda klinoptilolit başarılı bir giderim sağladığı, ancak beklenildiği gibi düşük amonyum konsantrasyonu içeren suların amonyum tutma kapasitesinin de adsorpsiyon / iyon değişimi teorisine uygun olarak yüksek amonyum içeren atıksulara göre daha düşük değerler sergilediği görülmüştür.
- ✓ Şebeke suyunun dahil olduğu orta sert su sınıfı için 1-2 mm klinoptilolit boyutunda 0,5 mg NH_4^+/l , 1mg $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{l}$ (1,28 mg NH_4^+/l) ve 4 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonları için Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesi en uygun izoterm modelinde sırasıyla 0.91, 1.73 ve 4.60 mg NH_4^+/g klinoptilolit olarak belirlenmiştir.
- ✓ Yumuşak suda 0,2 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonunda Macaristan klinoptiloliti 0,35-0,47 mg NH_4^+/g kapasite değerini gösterirken, Bigadiç klinoptiloliti ile 0,8 mg NH_4^+/l kapasite değeri gibi 2 kat fazla kapasite değeri elde edilmesi ile Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin oldukça yüksek olduğu söylenebilmektedir. Yine Gaspard vd. (1983) 'nin orta sert suda yaptıkları çalışmalarında 5 mg NH_4^+/l sıvı faz konsantrasyonu için 0,27 mg NH_4^+/g kapasite değeri elde ederlerken Bigadiç klinoptiloliti ile de aynı şartlarda 0,28 mg NH_4^+/g kapasite değeri elde edilmesi Bigadiç klinoptilolitinin düşük konsantrasyonda amonyum gideriminde de diğer

lkelerle kıyaslandığında benzer veya daha iyi sonuçlar gösterdiği görülmektedir.

- ✓ İzoterm eğrilerinin model irdelemeleri sonucunda, düşük amonyum konsantrasyonlarındaki izoterm eğrilerinin tek tabaka izoterm modellerinden Lagmuir izoterm modeline uygun olmadığı, Freundlich ve lineer izoterm modelinin birbirine yakın değerler göstermesine rağmen genellikle lineer izoterm modeli ile temsil edilebileceği belirlenmiştir.
- ✓ Klinoptilolitın küçük dane boyut aralığında yüzey alanının artmasından dolayı beklenildiği gibi, daha yüksek kapasite değerleri elde edilmiş ve yumuşak su izoterminde 0,5 mg NH₄⁺/l sıvı faz konsantrasyonu için küçük dane boyutunda iki kat (% 53,5) daha fazla kapasite değeri belirlenmiştir. Suyun sertliğini oluşturan başlıca iyon olan kalsiyumun, düşük amonyum konsantrasyonlu sularda, yüzeydeki değiştirilebilir iyon için önemli derecede rekabet ettiği çeşitli kalsiyum sertliğindeki sularda yapılan izoterm deneyleri ile ortaya konulmuştur.
- ✓ Yarışan iyon etkisinin belirlenmesi amacıyla aynı sıvı faz konsantrasyonunda (0,5 mg NH₄⁺/l) eşitli sertlikteki sularla çift distile sudan amonyum giderimi karşılaştırıldığında, yarışan iyonun;

Yumuşak suda	% 39,0
Orta sert suda	% 56,5
Sert suda	% 65,2
Çok sert suda	% 81,3

toplam amonyum tutma kapasite değerlerini kullandığı tespit edilmiştir.

- ✓ Orta sert su da 5 mg NH₄⁺/l sıvı faz konsantrasyonunda yüzeyde 9 mg Ca²⁺/ g (0,225 meq/g) tutunurken yine orta sert su da aynı sıvı faz konsantrasyonunda yüzeyde 5 mg NH₄⁺/g (0,278 meq/g) tutunması yarışan iyon etkisinin önemli diğer bir boyutunu göstermektedir.
- ✓ En uygun izoterm modelinde hesaplanan kapasite değerlerine yumuşak su ve çok sert su için bakıldığında, düşük amonyum sıvı faz konsantrasyonunda, klinoptilolit yüzeyinin yarışan iyon tarafından daha fazla kullanıldığı

görülmektedir. Ayrıca yarışan iyonun kapasiteye etkisinin dane boyutunun etkisinden çok daha fazla olabileceği ortaya konulmuş olmaktadır.

- ✓ Düşük konsantrasyonda amonyum ve göreceli olarak yüksek konsantrasyonda kalsiyum içeren sular söz konusu olduğunda, kalsiyum iyonlarının amonyum iyonlarının yüzeyde tutunmasına önemli bir etkisi olmasına karşın, amonyum iyonlarının kalsiyum iyonlarının yüzeyde tutunmasına belirgin bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.
- ✓ Sürekli sistem deneyleri ile yapılan amonyum kırılma noktası (breakthrough) analizlerinde, beklenildiği gibi temas süresinin sistem verimliliğini önemli miktarda etkileyen bir parametre olduğu farklı temas sürelerinde gerçekleştirilen kolon çalışmaları ile gözlenmiştir. Temas süresinin artmasıyla servis süresi artmakta ve rejenerasyona kadar olan süre gecikmektedir.
- ✓ Amonyum kırılma eğrilerinde, temas süresinin 3,5 dk olması halinde sistem % 90 verimle 1 günden az çalışırken temas süresinin 5 dk, 7 dk ve 10 dk olması durumunda sırasıyla 35 saat, 50 saat ve yaklaşık 4 gün civarında olan 90 saat gibi işletim süreleri elde edilmiştir.
- ✓ Kalsiyum kırılma noktası eğrilerinin de temas süresinin değişmesinden etkilendiği gözlenmiş ve temas süresinin artmasıyla servis süresinin de uzadığı belirlenmiştir.
- ✓ Kalsiyumun düşük temas süreleri için önemli bir tutunma değeri göstermediği fakat temas süresinin 10 dk olması durumunda belirli bir süre (yaklaşık 1 gün) deneylerde kullanılan şartlar altında sabit bir çıkış değeri gözlenmiş olması kalsiyumun yüksek temas sürelerinde tutunmasının daha iyi olduğuna işaret etmektedir. Bigadiç klinoptilolitinin kalsiyum ve sertlik giderim potansiyelinin incelenmesinin yararlı olacağı görüşüne varılmıştır.

Sonuç olarak; bu çalışma ile literatürde eksikliği duyulan düşük amonyum konsantrasyonlu sulardan klinoptilolit ile amonyum giderimi konusunda oldukça önemli sonuçlar elde edilmiştir. Bu konuda Türkiye’de önemli bir klinoptilolit rezervi olan ve literatürdeki kapasitelerden yüksek amonyum tutma kapasitesi gösteren Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin değerlendirilmesi ile ilgili olumlu göstergeler ortaya çıkmıştır. Ayrıca sürekli sistemlerde amonyum ve kalsiyum

giderim performansları ortaya konmuş ve Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderimi yanında su yumuşatma konusunda da bazı temel verileri elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkan öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- ✓ Düşük amonyum konsantrasyonlarının gideriminde Bigadiç klinoptiloliti yapılan çalışma ile önemli bir başarı göstermiştir ve bu yöntemin içme suyu kaynaklarında belirli dönemlerde meydana gelen amonyum artışlarında devreye geçirilebilecek ilave bir sistem olarak iyi bir başarı sağlanacağı düşünülmektedir.
- ✓ Bu tip düşük konsantrasyonda amonyum içeren sulardan amonyum gidermek için kurulacak klinoptilolitle iyon değiştirme sistemlerinde, suyun sertliğinin karakterize edilmesi ve sistemin yarışan iyonlar göz önünde tutularak dizayn edilmesi arıtma verimliliği açısından dikkat edilmesi gereken önemli bir durumdur.
- ✓ Ayrıca ileriki çalışmalar için temas süresinin daha yüksek değerlerinde amonyum ve kalsiyum için kırılma noktası analizlerinin gerçekleştirilmesinin ve klinoptilolit ile su yumuşatma konusunda Bigadiç klinoptilolitinin başarısının detaylı bir çalışma ile belirlenmesinin uygun olacağı düşünülmektedir.
- ✓ Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderimi ve su yumuşatma konusunda başarısının varolan sonuçlar ve detaylı yapılacak diğer incelemelerle ortaya konulması durumunda önemli miktarda rezerve sahip, atıl halde bulunan doğal bir kaynaktan yararlanılmış olunacaktır.

KAYNAKLAR

- Ames L.L.**, 1967. Zeolite Removal of Ammonium Ions from Agricultural and Other Wastewaters, *Proc. 13th Pacific Northwest Ind. Waste Conf.*, Washington State University, Pullman, Washington.
- Baysal, O., Gündoğdu, N., Temel, A. ve Öner, F.**, 1986. Bigadiç Zeolit oluşumlarının ekonomik jeolojik incelenmesi projesi, Proje kodu: Yuvam/85-2, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ankara.
- Belir Baykal, B.**, 1998. Clinoptilolite and Multipurpose Filters for Upgrading Effluent Ammonia Quality Under Peak Loads, *Water Science & Technology*, **37(9)**, 235-242.
- Belir Baykal, B. and Akça Güven, D.**, 1997. Performance of Clinoptilolite Alone and in Combination with Sand Filters for the Removal of Ammonia Peaks from Domestic Wastewater, *Water Science & Technology*, **35(7)**, 47-54.
- Belir Baykal, B., Akça Güven, D., Yalçın, Ç. ve Güneş, Ş.**, 1996a. Klinoptilolit Kullanımı ile Atıksulardan Amonyak Giderimi, *SKKD*, **6(1)**, 25-32.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I.**, 1994. Post Equalization of Ammonia Peaks, *Water Research*, **28 (9)**, 2039-2042.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I.**, 1996b. The Use of Ion Exchange In Ammonia Removal Under Constant and Variable Loads, *Environmental Technology*, **17**, 717-726.
- Booker, N.A., Cooney, E.L. and Priestly, A.J.**, 1996. Ammonia Removal from Sewage Using Natural Australian Zeolite, *Water Science & Technology*, **34(9)**, 17-24.
- Breck, D. W.**, 1974. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York, p.771.
- Chelischev, N.F., Martynova, N.S., Fakina, L.K. and Berenshtein, B.G.**, 1974. Ion Exchange of Heavy Metals On Clinoptilolite, *Dokl. Akad. Nauk. SSR*, **217**, 1140-1141.
- Chmielewska-Horvathova, E., Konecny, J. and Bosan, Z.**, 1992. Ammonia Removal from Tannery Wastewaters by Selective Ion Exchange on Slovak Clinoptilolite, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica.*, **20(5)**, 260-272.

- Chung, Y.C., Son, D.H., Ahn, D.H. and Kim, D.W.,** 1999. Nitrogen Removal in Wastewater Using Natural Zeolite Powder as Biofilm Media, *Proceedings of Conference on Biofilm Systems*, New York, USA.
- Council Directive,** 1975. Concerning the Quality Required of Surface Water Intended for the Abstraction of Drinking Water in the Member States (75/440/EEC), *Official Journal of European Communities*, NoL194/29, 16 June 1975.
- Council Directive,** 1980. Relating to the Quality of Water Intended for Human Consumption (80/77/EEC), *Official Journal of European Communities*, NoL229/11, 15 July 1980.
- Çelik, M.S., Özdemir, B., Turan, M., Koyuncu, I., Atesok, G. and Sarikaya, H.Z.,** 2001. Removal of Ammonia by Natural Clay Minerals Using fixed and Fluidised Bed Column Reactors, *Water Science and Technology: Water Supply*, **1(1)**, 81-88.
- Dimova, G., Mihailov, G. and Tzankov, Tz.,** 1999. Combined Filter for Ammonia Removal – Part I: Minimal Zeolite Contact Time and Requirements for Desorption, *Water Science & Technology*, **39(8)**, 123-129.
- DPT,** 1996. Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt-1, Lületaş Tabakalı Sepiyolit-Atapulgit (Paligorskit), Grafit, Mika, Barit, Talk, Alunit, Zeolit, T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yayın No: DPT:2421-ÖİK:480, Mart.
- Ersoy, B.,** 2000. Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Flanigen, M.,** 1991. Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective, in: Introduction to Zeolite Science and Practices (eds: H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen), pp. 13-35, Elsevier, Amsterdam.
- Gaspard, M., Neveu, A. and Martin, G.,** 1983. Clinoptilolite in Drinking Water Treatment for NH_4^+ Removal, *Water Research.*, **17(3)**, 279-288.
- Gisvold, B., Ödegard, H. and Föllesdal, M.,** 2000a. Enhanced Removal of Ammonium by Combined Nitrification / Adsorption in Expanded Clay Aggregate Filters, *Water Science & Technology*, **41(4-5)**, 409-416.
- Gisvold, B., Ödegard, H. and Föllesdal, M.,** 2000b. Enhancing The Removal of Ammonia in Nitrifying Biofilters by the Use of a Zeolite Containing Expanded Clay Aggregate Filtermedia, *Water Science & Technology*, **41(9)**, 107-114.

- Gottardi, G. and Galli, E.,** 1985. Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin.
- Hedström, A.,** 2001. Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: A Literature Review, *Journal of Environmental Engineering*, August, 673-681.
- Hlavay, J., Vigh, G., Olaszi, V. and Inczedy, J.,** 1982. Investigations on Natural Hungarian Zeolite for Ammonia Removal, *Water Research*, **16**, 417-420.
- Hlavay, J., Vigh, G., Olaszi, V. and Inczedy, J.,** 1983. Ammonia and Iron Removal from Drinking Water with Clinoptilolite Tuff, *Zeolites*, **3**, July, 188-190.
- Hodi, M., Polyak, K. And Hlavay, J.,** 1995. Removal of Pollutants from Drinking Water by Combined Ion Exchange and Adsorption Methods, *Environment International*, **21(3)**, 325-331.
- Instruction Manual Ammonia Electrode,** 1997. Model 95-12, Orion Research, USA.
- İnan, H.,** 2001. Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyak/Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç Klinoptilolitinin Kullanımı, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Jorgensen, S.E., Libor, O., Graber, K.L. and Baraks, K.,** 1976. Ammonia Removal by Use of clinoptilolite, *Water Research*, **10(3)**, 213-224.
- Klieve, J.R. and Semmens, M.J.,** 1980. An Evaluation of Pretreated Natural Zeolites for Ammonium Removal, *Water Research*, **14**, 161-168.
- Komarowski, S. and Yu, Q.,** 1997. Ammonium Ion Removal from Wastewater Using Australian Natural Zeolite: Batch Equilibrium and Kinetic Studies, *Environmental Technology*, **18**, 1085-1097.
- Koon, J.H., ve Kaufman, W.J.,** 1975. Ammonia Removal From Municipal Wastewater by Ion-Exchange, *Journal WPCF*, **47(3)**, 448-465.
- Kurama, H. ve Kaya, M.,** 1998. Atıksu Arıtımında $\text{Ca}^{++}/\text{NH}_4$ Dengesi ve Endüstriyel Kullanım Parmetrelerinin Belirlenmesi, *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 22-24 Haziran, 396-400.
- Langella, A., Pansini, M., Cappeletti, P., Gennaro, B., Gennaro, M., ve Colella, C.,** 2000. NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a Sedimentary Clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**, 337-343.
- McLaren, J.R. and Farquahar, G.J.,** 1973. Factors Affecting Ammonia Removal by Clinoptilolite, *Journal of the Environmental Engineering Division ASCE*, August'73, 429-446.

- Mercer, B.W., Ames L.L., Thouhill, C.J., Van Slyke, W.J., Dean R.B.,** 1970. Ammonia Removal from Secondary Effluents by Selective Ion Exchange, *J. Water Pollution Control Federation*, **42**, 2/2, R95-R107.
- Metcalf and Eddy,** 1991. Wastewater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse, Third Edition, McGraw-Hill Inc., Singapore.
- Nguyen, M.L. and Tanner, C.C.,** 1998. Ammonium Removal from Wastewaters Using Natural New Zealand Zeolites, *New Zealand Journal of Agricultural Research*, **41**, 427-446.
- Odegard, H.,** 1992. Rensing av avlopsvann, Tapir forlag, Trondheim, Norway (in Norwegian).
- Oldenburg, M. and Sekoulov, I.,** 1995. Multipurpose Filters with Ion Exchanger for the Equalization of Ammonia Peaks, *Water Science & Technology*, **32 (7)**, 199-206.
- Orhun, Ö.,** 1997. Zeolitlerde İyon Değişimi, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir.
- Reynolds, W.R. and Williford, C.W.,** 1988. Zeolite Ammonia Removal from Catfish Pond Waters, *Technical Completion Report*, Project Number **G1431-05**, Water Resources Research Institute, Mississippi State University.
- Schoeman, J.J.,** 1986. Evaluation of a South African Clinoptilolite for Ammonia-nitrogen Removal from An Underground Mine Water, *Water SA*, **12(2)**, 73-82.
- Semmens, M.J. and Porter, P.S.,** 1979. Ammonium Removal by Ion Exchange: Using Biologically Restored Regenerant, *Journal of WPCF*, **51(12)**, 2928-2940.
- Semmens, M.J., Wang, J.T. and Booth, A.C.,** 1977. Nitrogen Removal by Ion Exchange: Biological Regeneration of Clinoptilolite, *Journal of Water Pollution Control Federation*, Dec.'77, 2431-2444.
- Semmens, M.J.,** 1984. Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, in *Zeoagriculture Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, pp. 623-671, Eds. Pon, W.G and Mumpton, F.A.
- Sirkecioğlu, A.,** 1993. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH_4^+ Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sirkecioğlu, A. and Erdem Şenatalar, A.,** 1994. Bigadiç Klinoptilolit Rezervi için Örneklerin Zeolit İçeriklerini Belirlemekte Kullanılabilecek Pratik bir Yöntem,

Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, ODTÜ, Ankara, 13-16 Eylül, 491-499.

Sirkecioğlu, A. and Erdem Şenatalar, A., 1995. Removal of Ammonium Ions from Wastewaters by Bigadic Clinoptilolite, *Tr .J. of Engineering and Environmental Sciences*, **19**, 399-405.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 1988.

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

Şengül, M. ve Müezzinoğlu, A., 1995. Çevre Kimyası, 2. Baskı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, No: 228, İzmir.

TS (266), İçme ve Kullanma Suyu Standartları, Türk Standartları Enstitüsü.

Turan, M., Uzun, Ü., Çiçek, H., Arslan, F. ve Çelik, M.S., 1999. Zeolit Kolon Reaktörü Kullanarak İSKİ Elmalı Baraj Suyundan Amonyakın Giderilmesi, *Kent Yönetimi İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu'99*, 17-19 Şubat, İstanbul, Cilt 3, 105-114.

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

Yörükoğulları, E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir.

Yücel, H., 1987. Zeolitler ve Uygulama Alanları, *III. Ulusal Kil Sempozyumu*, 21-27 Eylül, Bildiriler, 391-402.

ÖZGEÇMİŞ

Seçil Çınar 26.12.1977 İstanbul’da doğdu. Orta öğrenimini Beşiktaş Kız Lisesi ’nde tamamladı. 1999 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 1999-2000 öğretim yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında Çevre Mühendisliği Yüksek Lisans programına kayıt oldu. Halen aynı bölümde eğitimine devam etmektedir.