

**YÜKSEK KONSANTRASYONDA AMONYUM
İÇEREN ATIKSULARDAN İYON DEĞİŞİMİ İLE
AMONYUM GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Ayşe Dudu ALLAR
(501021505)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Işık KABDAŞLI (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Semiha ARAYICI (İ.Ü.)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Üniversitedeki hayatım boyunca kendisinden çok şey öğrendiğim, beni destekleyen, her zaman yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen, tanımaktan ve birlikte çalışmaktan kıvanç duyduğum sevgili hocam Sayın Prof. Dr. Bilsen Beler Baykal'a,

Yardımlarını esirgemeyen, tanımaktan büyük mutluluk duyduğum ve her zaman danışabileceğimi bildiğim sevgili hocam Prof Dr. İlhan Talınlı'ya,

Tanımaktan mutlu olduğum Yrd. Doç. Melike Gürel'e ve Araş. Gör. Egemen Aydın'a,

Hayatımda büyük önemleri olan yardımlarını ve dostluklarını benden esirgemeyen arkadaşlarım Kerim Emek'e, Yük. Müh. Aslı Özabalı'ya, Çevre Yük. Müh. H. Serra Bayram'a, Çevre Müh. Hande Tezer'e ve Çevre Yük. Müh. E. Banu Gençsoy'a,

Tezimdeki yardımlarından dolayı Etibank Bigadiç Bor İşletmesi'ne,

Çalışmalarımdaki yardımlarından dolayı çevre mühendisliği laboratuvarı çalışanlarına,

Bugünlere gelmemi sağlayan sevgili hocalarıma,

Tezimde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen herkese teşekkür ederim.

Bu tezi her zaman yanımda olan ve her koşulda beni destekleyen aileme armağan ediyorum.

Haziran, 2006

Ayşe Dudu ALLAR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
2. İYON DEĞİŞİMİ VE İZOTERM MODELLERİ	5
3. ZEOLİTLER	11
3.1 Doğal Zeolitler	12
3.1.1 Klinoptilolit	12
3.1.2 Türkiye’de zeolit oluşumları	14
3.2 Dünya’da Mevcut Durum	14
3.2.1 Türkiye’de mevcut durum	16
4. AMONYUMUN KLİNOPTİLOLİT KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE GİDERİMİ	18
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
5.1 İyon değiştirici	39
5.2 Su Numuneleri	41
5.2.1 Distile su ile hazırlanan numuneler	41
5.2.2 Sentetik olarak hazırlanan numuneler	41
5.2.3 Atıksu numuneleri	41
5.3 Numuneleme ve Analiz Yöntemleri	43
5.3.1 Amonyum ölçümleri – amonyum elektrodu metodu	44
5.4 Deneysel Plan ve Gerçekleştirilen Deneyler	45
5.4.1 Kesikli deneyler	45
5.4.2 Sürekli sistem deneyleri	47
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	500
6.1 Kesikli Deneyler	522
6.2 Sürekli Sistem Deneyleri	76
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	82

KAYNAKLAR

86

ÖZGEÇMİŞ

93

KISALTMALAR

KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
BOİ₅	: 5 Günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
AKM	: Askıda Katı Madde
ISA	: İyonik Güç Ayarlayıcı
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Farklı klinoptilolit numunelerinin (TAM, SON1, SON2 ve SAL1) teorik katyon değiştirme yöntemi (Leyva-Ramos ve diğ., 2004)	10
Tablo 3.1 Ticari olarak kullanılan zeolit türleri (Çandar, 1986)	12
Tablo 3.2 Tortul kayaçlarda bulunan zeolit oluşumları (Erdem Şenatalar ve diğ., 199?).....	13
Tablo 3.3 Dünya’da zeolit oluşumları (Özdemir, 1999)	115
Tablo 3.4 Türkiye’de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri (Özdemir, 1999)	17
Tablo 4.1 Çeşitli klinoptilolit örneklerine ait kapasite değerleri	24
Tablo 5.1 Balıkesir-Bigadiç Bölgesi klinoptilolitine ait orijinal numunede yapılan konili kırıcı sonrası elek analizi sonuçları	39
Tablo 5.2 Balıkesir – Bigadiç klinoptilolitinin toplam kimyasal analizi (İnan, 2001)	40
Tablo 5.3 Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin değişebilir iyonlar bazında yapılan kimyasal analizi (Çınar, 2003b)	40
Tablo 5.4 Gübre endüstrisinde üretime bağlı amonyak konsantrasyonları	42
Tablo 5.5 Gübre endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu	43
Tablo 5.6 Farklı sızıntı sularının amonyak azotu konsantrasyonları.....	43
Tablo 5.7 Kemerburgaz/Odayeri katı atık düzenli depolama alanından alınan sızıntı suyu karakterizasyonu	44
Tablo 5.8 İzoterm deneyleri için deneysel şartlar.....	47
Tablo 5.9 Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi ile yapılan sürekli sistem deney şartları	48
Tablo 6.1 Farklı su numunelerinde 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izotermilerin denklemlerinin karşılaştırılması	74
Tablo 6.2 Farklı su numunelerinde elde edilen Langmuir izoterm modellerine göre seçilen sıvı faz amonyum konsantrasyonlarında hesaplanan Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasitesi	75
Tablo 6.3 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak distile su ile hazırlanan çözeltide konsantrasyon aralığına göre izoterm modellerinin sınanması	76
Tablo 6.4 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak şebeke suyu ile hazırlanan çözeltide konsantrasyon aralığına göre izoterm modellerinin sınanması	77
Tablo 6.5 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak sentetik gübre atıksuyunda konsantrasyon aralığına göre izoterm modellerinin sınanması	78

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 :Lineer izoterm modeli.....	6
Şekil 2.2 :Freundlich izoterm modeli.....	7
Şekil 2.3 :Langmuir izoterm modeli	8
Şekil 2.4 :BET izoterm modeli.....	9
Şekil 4.1 :pH'a bağlı amonyak – amonyum ilişkisi (Englert ve Rubio, 2005)	20
Şekil 4.2 :pH'ın amonyum tutma kapasitesine etkisi (Koon ve Kaufman, 1975)	20
Şekil 4.3 :1 – 2 mm boyut aralığı için suyun sertliğinin Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesine etkisi (Çınar, 2003a).....	22
Şekil 4.4 :Şartlandırmanın amonyum değişim kapasitesine etkisi (Hlavay ve diğ., 1982).....	25
Şekil 4.5 :Şartlandırılmanın klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine etkisi (Cincotti ve diğ., 2001).....	25
Şekil 4.6 :Beli Plast klinoptilolitinin amonyum izoterm eğrisi (Beler Baykal, 1998)	26
Şekil 4.7 :Çeşitli temas sürelerinde gerçekleştirilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri (Beler Baykal, 1998).....	27
Şekil 4.8 :5 dakikalık temas süresi için klinoptilolit tek başına ve filtre malzemesi ile birlikte kullanılması halinde elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri (Beler Baykal ve Akca Güven, 1997)	29
Şekil 4.9 :Pik yükler altında 120 g aktif karbon, 120 g iyon değiştirici, 20 mL/dak debi ile amonyum profili (Beler Baykal, ve diğ., 2004b)	29
Şekil 4.10 :Zamana bağlı olarak giriş ve çıkış amonyum konsantrasyonları (Gisvold, ve diğ., 2000b).....	30
Şekil 4.11 :Temas süresi 10 dakika olan evsel atıksu için değişik konfigürasyonlardaki kolonlarda pik çalışması.....	30
Şekil 4.12 :Farklı klinoptilolit örneklerinin pH 6 ve 25°C'de amonyum izotermi	33
Şekil 4.13 :Orta sert su için 1 – 2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi.....	34
Şekil 4.14 :Orta sert su için izoterm modelleri sınaması	35
Şekil 4.15 :0 – 50 mg NH ₄ ⁺ /L konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolite ait izoterm eğrisi.....	36
Şekil 4.16 :0 – 50 mg NH ₄ ⁺ /L konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolite ait izoterm modelleri	36

Şekil 4.17	:0 – 300 mg NH ₄ ⁺ /L konsantrasyon aralığında 2 – 4 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolite ait izoterm eğrileri.....	37
Şekil 4.18	:0 – 300 mg NH ₄ ⁺ /L konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 2 – 4 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolite ait izoterm modelleri	37
Şekil 5.1	:İki kolonun birlikte çalıştığı deney düzeneği.....	49
Şekil 6.1	:Distile su ile hazırlanan su numunesinde 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sinamaları	53
Şekil 6.2	:Distile su ile hazırlanan su numunesinde 2 – 4 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sinamaları	555
Şekil 6.3	:Distile su ile hazırlanan su numunesinde 1 – 2 mm ve 2 – 4 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırılması	577
Şekil 6.4	:Şebeke suyu ile hazırlanan su numunesinde 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sinamaları	588
Şekil 6.5	:Şebeke suyu ile hazırlanan su numunesinde 2 – 4 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sinamaları	60
Şekil 6.6	:Şebeke suyu ile hazırlanan su numunesinde 1 – 2 mm ve 2 – 4 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırılması	61
Şekil 6.7	:Distile su ve şebeke suyu ile hazırlanan numunelerde 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırmaları.....	62
Şekil 6.8	:Distile su ve şebeke suyu ile hazırlanan numunelerde 2 – 4 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırmaları.....	62
Şekil 6.9	:Sentetik gübre atıksuyunda 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sinamaları	64
Şekil 6.10	:Gübre atıksuyunda pH 9’da 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sinamaları	66
Şekil 6.11	:Gübre atıksuyunda 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sinamaları.....	68
Şekil 6.12	:Gübre atıksuyunda pH’ın Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesine etkisi	69
Şekil 6.13	:Gübre atıksuyu ile sentetik gübre atıksuyunda Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırması	70
Şekil 6.14	:Katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyunda 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sinamaları	71
Şekil 6.15	:Farklı su numunelerinde Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin karşılaştırılması	73
Şekil 6.16	:Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu yaklaşık 550 mg NH ₄ ⁺ /L olan sentetik olarak hazırlanan gübre numunesinde kırılma noktası eğrileri	79

Şekil 6.17 :Farklı temas süreleri için giriş konsantrasyonu yaklaşık 80 mg NH ₄ ⁺ /L olan sentetik olarak hazırlanan gübre numunesinde kırılma noktası eğrileri	80
--	----

SEMBOL LİSTESİ

R^-	: İyon değiştiricideki bağlı sabit yk
A^{n+}, B^+	: A ve B katyonları
q_e	: Birim ağırlıktaki iyon değiştirici başına adsorblanan iyon miktarı
C_e	: Sıvı faz denge konsantrasyonu
m	: Lineer izoterm modeline ait sabit
a	: Lineer izoterm modeline ait sabit
K_f	: Freundlich izoterm model sabiti
n	: Freundlich izoterm model sabiti
Q^0	: Langmuir izoterm inde yüzeydeki tek tabaka tamamlandığında birim ağırlıktaki iyon değiştiricinin adsorpladığı iyon miktarı
b	: Langmuir izoterm model sabiti
C_s	: Sıvı faz doğunluk konsantrasyonu
t_c	: Kolondaki suyun iyon değiştirici ile temas süresi
Q	: Debi
A	: Kolonun en kesit alanı
h	: Yatak yüksekliği
r	: Kolon yarıçapı
C_0	: Kolon giriş konsantrasyonu
C	: Kolon çıkış konsantrasyonu
C/C_0	: Kolon çıkışındaki giderilen iyon yüzdesi
t	: Zaman
V	: Hacim
M	: n değerliğindeki katyon
x	: Alüminyum oksit (AlO_2) mol sayısı
y	: Silisyum oksit (SiO_2) mol sayısı
z	: Suyun (H_2O) mol sayısı

YÜKSEK KONSANTRASYONDA AMONYUM İÇEREN ATIKSULARDAN İYON DEĞİŞİMİ İLE AMONYUM GİDERİMİ

ÖZET

Azot canlılar için önemli bir besi maddesi olmasına karşın, su ortamında fazla miktarda bulunması halinde ötrofikasyona, oksitlenmemiş azot bileşikleri ise ortamdaki çözünmüş oksijenin azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca amonyak sudaki canlılar için toksik etkiye sahiptir. Bu sebeplerden, azot su ortamında kontrol edilmesi gereken bir kirleticidir.

Atıksu arıtımında azot gideriminde kullanılan en yaygın yöntem nitrifikasyon/denitrifikasyon prosesidir. Bu prosesle sabit yükler altında başarılı sonuçlar elde edilmesine rağmen, değişken ve pik yükler altında sistem zaman zaman başarısız olabilmektedir. Azot gideriminde çeşitli fizikokimyasal prosesler de uygulanabilmektedir. Bunlar havayla sıyırma, kırılma noktası klorlaması ve iyon değişimi yöntemleri olabilmektedir.

İyon değişimi yöntemi ile amonyum gideriminde kullanılabilecek iyon değiştiricilerden biri doğal bir zeolit olan klinoptilolittir. Bu yöntemde klinoptilolit ile evsel atıksu mertebesinde ve daha düşük konsantrasyonlarda başarılı sonuçlar elde edildiği bilinmektedir.

İyon değişimi teorisine göre, sıvı faz konsantrasyonu arttıkça iyon değiştiricinin adsorplama kapasitesinin de artacağı beklenmektedir. Bu noktadan hareketle, bu çalışmada, amonyuma karşı yüksek seçiciliği olan klinoptilolitin evsel atıksu mertebesinde yüksek konsantrasyonlarda amonyum içeren sularda kapasite artış miktarının belirlenmesi ile izoterm modellerinin sınanması amaçlanmaktadır. Bu amaçla, hazırlanan sentetik ve gerçek atıksu numunelerinde Türkiye’de önemli rezerve sahip olan Bigadiç klinoptilolitin kapasitesi ve izoterm modelleri

irdelenmiştir. Çalışmalar ağırlı olarak kesikli deneylerden oluşmasına karşın, sentetik olarak hazırlanan gübre suyu numunesinde farklı temas süreleri ve giriş konsantrasyonları için sürekli sistem deneyleri de yapılmıştır.

Yapılan çalışma ile Bigadiç klinoptilolitinin sıvı faz amonyum konsantrasyonu arttıkça amonyum tutma kapasitesinin artmasına rağmen, belli bir sıvı faz konsantrasyonundan sonra kapasitenin bir limit değere ulaştığı görülmüştür. Başka bir ifadeyle, belli bir noktadan sonra sıvı faz amonyum konsantrasyonu arttırılsa bile Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesinde değişim olmadığı belirlenmiştir. Bütün su numuneleri birlikte incelendiğinde 200 mg NH_4^+/L 'den küçük sıvı faz konsantrasyonlarında, konsantrasyon artışı ile önemli yüzey kapasitesi artışına karşın 1500 mg NH_4^+/L 'den sonra bu artışın pratik olarak sonlandığı görülmektedir. Buna paralel olarak, söz konusu konsantrasyon aralığında kullanılan sentetik ve gerçek atıksu numunelerinin hepsinde en uygun izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu ortaya konmuştur. Çeşitli su numunelerinde Langmuir izoterm modeline göre Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi, distile su ile hazırlanan numunede 19.57 mg NH_4^+/g klinoptilolit, şebeke suyu ile hazırlanan numunede 17.51 mg NH_4^+/g klinoptilolit ve sentetik olarak hazırlanan gübre numunesinde 15.87 mg NH_4^+/g klinoptilolit olarak hesaplanmıştır.

AMMONIUM REMOVAL FROM HIGH STRENGTH AMMONIUM WASTEWATERS BY ION EXCHANGE

SUMMARY

Although nitrogen is an important nutrient for life forms of about all kinds, its presence in excess leads to the deterioration of water quality due to eutrophication in natural water bodies, depletion of oxygen and toxic effects on various kinds of fish. For this reasons, nitrogen is a pollutant which must be controlled.

The most widely used method for nitrogen removal is nitrification/denitrification in wastewater treatment systems. However under some conditions, this method by itself may not be sufficient to attain target effluent levels. A typical example is the event of variable and peak loads. Other methods including physicochemical processes may be also used for nitrogen control like air stripping, break-point chlorination and ion exchange.

One successful physicochemical process for ammonium removal is ion exchange with the natural zeolite, clinoptilolite. Clinoptilolite is a natural aluminosilicate which is highly selective for ammonium. The success of ammonium removal through ion exchange with clinoptilolite had been demonstrated at concentrations representing domestic wastewater. However, research devoted to high strength nitrogenous wastewater is very limited.

Ammonium removal capacity of clinoptilolite is expected to increase with increasing ammonium concentration in the liquid phase in accordance with the ion exchange theory. Ion exchange capacity of the Bigadic clinoptilolite and the most suitable isotherm models were determined for higher ammonium concentrations in comparison to domestic wastewater. For this aim, ion exchange capacities of Bigadic clinoptilolite and isotherm models were determined for different water/wastewater

samples. Although runs were predominantly made as batch experiments, continuous system experiments in the form of breakthrough analyses were also made for synthetic fertilizer wastewater specifically focusing on the effect of contact time and influent concentration.

This work showed that although ammonium capacity of clinoptilolite increases with increasing ammonium concentrations in the liquid phase, it reaches a limit value at higher concentrations. This means, capacity of clinoptilolite does not change after a point regardless of ammonium concentration at higher levels. Paralleling these observations it was demonstrated that the Langmuir isotherm model was the most suitable model for all kinds of water. Ammonium removal capacities of Bigadic clinoptilolite were calculated from Langmuir isotherm models for different water/wastewater samples as 19.57 mg NH_4^+ /g clinoptilolite for distilled water, 17.51 mg NH_4^+ /g clinoptilolite for tap water and 15.87 mg NH_4^+ /g clinoptilolite for synthetic fertilizer wastewater.

1. GİRİŞ

Azot canlılar için önemli bir besi maddesi olmasına rağmen, azot türlerinin ortamda fazla miktarda bulunması sonucu sebep olduğu olumsuz etkiler ve bunların kontrolü çevre mühendisliğinin önemli konularından biridir. Azotun su yaşamında fazla miktarda bulunması durumunda ortaya çıkan en önemli sorunlardan biri, su kalitesinin bozulmasına sebep olan ötrofikasyondur. Yeterli miktarda fosforun olması halinde, azotun herhangi bir formunun su ortamında fazla miktarda bulunması durumunda ötrofikasyon oluşabilmektedir.

Azotun su ortamında bulunan formlarından biri olan amonyak/amonyum, ötrafikasyona neden olması yanında, nitrifikasyona uğraması nedeniyle nitrit ve nitrata dönüşüp ortamdaki çözünmüş oksijeni kullanmakta ve alıcı ortamdaki oksijen miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca amonyak, sudaki canlılar için toksik etkiye sahiptir.

Su temininde klorlama prosesinde klor ihtiyacını arttırdığı ve kloramin gibi kansorejen etkisi olan maddelerin oluşmasına sebep olduğundan insan sağlığına zararlı etkilere sahiptir. Bu sebeplerden mühendislikte amonyak/amonyum kontrol edilmesi gereken bir kirleticidir.

Atıksu arıtımında azot gideriminde kullanılan en yaygın yöntem, nitrifikasyon – denitrifikasyon prosesidir. Bu yöntemle amonyak/amonyum nitrifikasyonla iki kademedeki nitrata ve denitrifikasyonla azot gazına dönüştürülerek su ortamından giderilmektedir. Bununla birlikte bu biyolojik yöntemle, sabit yüklemeler altında başarılı sonuçlar elde edilmesine karşın, değişken ve pik yüklemeler altında istenilen deşarj standartları sağlanamayabilmektedir. Bu prosesin uygulandığı tesislerde standartların sağlanması için ek proseslere ihtiyaç duyulabilmektedir.

Amonyakın gideriminde havayla sıyırma ve kırılma noktası klorlamasının yanında fizikokimyasal yöntemlerden iyon değişimi prosesi de başarıyla kullanılabilir. Bu yöntemde amonyuma karşı yüksek seçiciliğe sahip doğal bir zeolit olan

klinoptilolit hem tek başına kullanıldığı durumlarda hem de biyolojik arıtmadan sonra iyileştirme birimi olarak kullanılması durumunda başarılı sonuçlar alındığı görülmekte ve uygulamada da kullanılması teklif edilmektedir (Mercer ve diğ., 1970; Liberti ve diğ., 1981; Beler Baykal ve diğ., 1996a; Nguyen ve Tanner, 1998; McVeigh ve Weatherley, 1999).

Doğal bir zeolit olan klinoptilolit, amonyum gideriminde 1960'lı yılların sonlarında kullanılmaya başlamıştır. Bu çalışmalar genellikle evsel atıksu mertebesinde amonyum içeren atıksularda yapılmış ve içme suyu, yüzeysel veya yeraltı suyu gibi nispeten kirlenmemiş sularda kullanımı az sayıda denemeye konu olmuştur. Yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksularda ise sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda, Macaristan, ABD, Avustralya, Güney Afrika, Bulgaristan, Kore, Romanya, Yeni Zelanda ve Türkiye gibi değişik ülkelerin klinoptilolitlerinin amonyum giderme başarısı sınanmıştır.

Önemli bir klinoptilolit rezervine sahip olan Türkiye'de klinoptilolit rezervinin önemli bir kısmı Balıkesir – Bigadiç Bölgesi'nde bulunmaktadır. Bu bölgede bor çıkarımı sırasında elde edilen klinoptilolit, genelde değerlendirilecek bir malzeme olarak görülmemektedir.

Bu çalışmada, yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulardan amonyum giderimi için Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesinin ve uygun izoterm modellerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Bu bağlamda, “yüksek konsantrasyon” ifadesi ile evsel atıksu mertebesinde (50 mg NH₄⁺/L) daha fazla olan konsantrasyon değerleri kastedilmektedir ve “yüksek konsantrasyon” terimi çalışmanın ilerleyen bölümlerinde bu amaçla kullanılmıştır.

Bu çalışmanın çıkış noktasını, 2005 yılında bitirilen “Bigadiç klinoptilolitinin iyon değişimi yoluyla sulardan amonyum giderim potansiyelinin değerlendirilmesi” adlı TÜBİTAK projesi (Belir Baykal, ve diğ., 2005a) oluşturmaktadır. Bu proje içerisinde kirlenmemiş su (içme suyu temin edilen su kaynakları) ve evsel atıksu numunelerinde izoterm deneyleri ve sürekli sistem deneyleri yapılmış ayrıca pik yüklemeler altında sistem davranışı ile kirlenmemiş sularda yarışan iyonların etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada amonyum konsantrasyon aralığına göre uygun izoterm modelinin değişebileceği görülmektedir. Elde edilen sonuçlarda kirlenmemiş

sular gibi amonyum konsantrasyonu düşük olan sularda, Bigadiç klinoptilolitinin izoterm eğrisinin, lineer izoterm modeline uymasına karşın amonyum konsantrasyonu kirlenmemiş sulardan yüksek olan evsel atıksu ile izoterm deneyleri yapıldığında, uygun izoterm modelinin genelde Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir. Evsel atıksuyun amonyum konsantrasyonu artırılarak yapılan çalışmalarla elde edilen izoterm eğrisinde ise, bir çok tabakalı izoterm modeli olan BET izoterm modeline doğru bir geçişin söz konusu olabileceği gözlenmiştir. Bu proje ile elde edilen veriler ışığında ve amonyum konsantrasyonu arttıkça klinoptilolit amonyum tutma kapasitesinin artacağından da hareketle, bu yüksek lisans çalışması sıvı fazda yüksek amonyum konsantrasyonlarına karşı gelen yüzey kapasitesinin, izoterm modelinin ve bu konsantrasyonlardaki yüzey kapasitesinin sınır değerinin belirlenmesi hedeflenerek yapılmıştır.

Bu kapsamda, yüksek amonyum konsantrasyonlu sentetik olarak hazırlanan su numunelerinde ve gerçek atıksu örneklerinde kesikli deneylerle kapasite belirlemeleri ve izoterm model sınamaları yapılmıştır.

Çalışmanın başlangıcında distile su ile hazırlanan numunelerde, ortamda yarışan iyonların bulunmaması durumunda Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderme kapasitesinin limit değerleri belirlenmiştir. Ortamda yarışan iyonların bulunması durumundaki kapasite ve izoterm modellerine örnek olarak şebeke suyu ile hazırlanan numuneler ile çalışılmıştır. Çalışmada sentetik olarak hazırlanan bir diğer numune de, yüksek konsantrasyonda amonyum içerdiği bilinen atıksulara örnek olarak seçilen gübre endüstrisi atıksuyudur. Çeçen ve diğ. (1995)'nin makalesinde şebeke suyuna amonyum nitrat gübresi ilave edilerek hazırlanan sentetik numunenin gübre endüstrisi atıksuyunu temsil edeceğinin belirtilmesinden hareketle, sentetik olarak hazırlanan gübre numunelerinde de izoterm kapasitesi ve uygun izoterm modeli belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulara örnek olarak seçilen gübre endüstrisi atıksuyu ve katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyunda deneyler tekrarlanmıştır. Bu çalışma ile amonyum konsantrasyonu arttıkça klinoptilolit amonyum tutma kapasitesinin artışının kantitatif olarak incelenmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmada ayrıca izoterm eğrisinde amonyum konsantrasyon aralığına göre model ve/veya katsayıların değişebileceği beklenildiğinden, izoterm eğrileri konsantrasyon aralıklarına ayrılarak veri değerlendirilmesi de yapılmıştır.

Ayrıca sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi için sürekli sistem deneyleri de yapılmıştır. Kırılma noktası (breakthrough) analizleri ile farklı temas sürelerinde ve giriş konsantrasyonlarında sistem davranışı incelenmiştir.

Kesikli olarak yapılan izoterm çalışmalarında, çalkalayıcıda denge değerlerine ulaşan numunelerin sıvı faz konsantrasyonları ölçülmüş ve buradan katı faz konsantrasyonları hesaplanarak izotermeler elde edilmiştir. Sürekli sistem deneylerinde ise otomatik numune alıcı ile kolon çıkışından sürekli numune alınmış ve zamana göre sıvı faz konsantrasyonları belirlenerek amonyum kırılma noktası (breakthrough) eğrileri çizilmiştir.

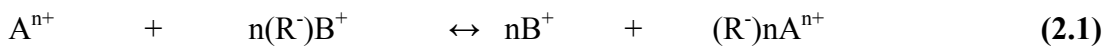
2. İYON DEĞİŞİMİ VE İZOTERM MODELLERİ

Bir adsorpsiyon prosesi olan iyon değişimi, katı faz yüzeyindeki fonksiyonel gruplara elektrostatik güçlerle bağlı değişebilir iyonların sıvı fazdaki benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanmıştır. Bu proses bir denge olayıdır.

İyon değişimi, su ve atıksu artımında, su kaynaklarından sertlik giderimi, yüzeysel su kaynaklarından demir ve mangan giderimi, endüstriyel atıklarda gümüş, altın ve uranyum gibi değerli metallerin iyonik formlarının geri kazanımı gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca nükleer reaktör, hastane ve laboratuvar atıklarından radyoaktif maddelerin gideriminde ve geri kazanımında uygulanmaktadır.

İyon değişimi prosesinin uygulama alanında sentetik iyon değiştiriciler kullanılmasına rağmen iyon değişimi toprak, selüloz, aktif karbon ve kömür gibi birçok doğal materyallerle de gerçekleştirilmektedir.

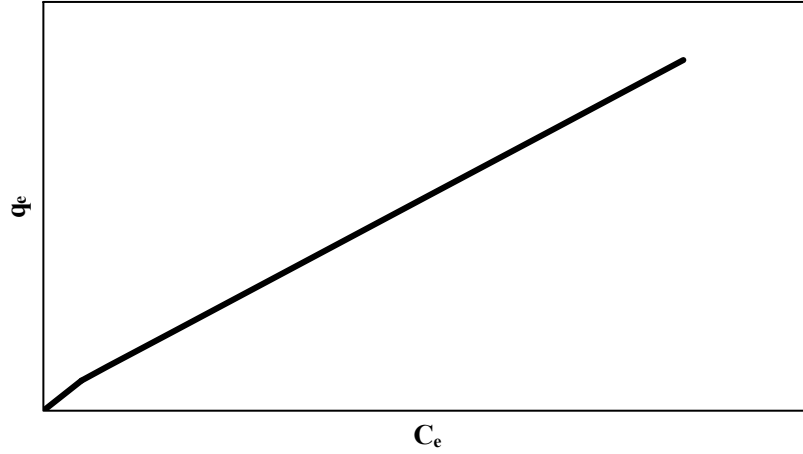
İyon değişimi prosesi katı ve sıvı fazdaki iyonlar dengeye ulaşana kadar devam etmektedir. Katyon değişimi sırasında gerçekleşen reaksiyon Denklem 2.1’de verilmektedir.



(çözelti) (iyon değiştirici) (çözelti) (iyon değiştirici)

(R⁻) iyon değiştiricideki sabit yükü, Aⁿ⁺ ve B⁺ iyon değişimi sırasında değişen iyonları göstermektedir. Denklemde de görüldüğü gibi, iyon değişimi tersinir bir reaksiyondur. Sistemde reaksiyona bağlı net değişim, denge durumuna kadar devam etmektedir.

İyon değişimi prosesinde, dengedeki katı ve sıvı fazdaki iyon dağılımı iyon değişimi izotermi ile tanımlanır. İyon değişimi izotermi farklı modellerle temsil edilebilir. Bunlardan bir tanesi Şekil 2.1’de gösterilen lineer izoterm modelidir. Bu modelde



Şekil 2.1: Lineer izoterm modeli

yüzey konsantrasyonu sıvı faz konsantrasyonun lineer bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir ve Denklem 2.2’de verilen eşitlikle

$$q_e = mC_e + a \quad (2.2)$$

tanımlanmaktadır. Burada

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

C_e : sıvı faz denge konsantrasyonu, kütle / hacim

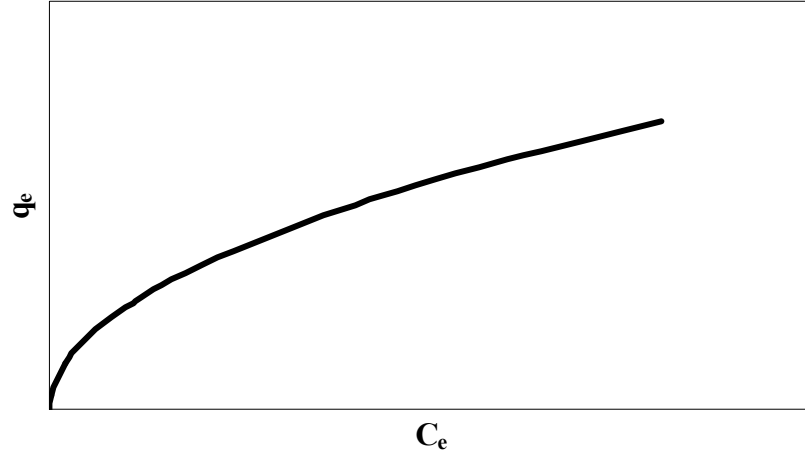
m, a : sabittir.

İyon değişimi izotermelerini ifade etmekte kullanılan tek tabakalı modellerden biri Şekil 2.2’de gösterilmekte olan Freundlich izoterm modelidir. Bu model Denklem 2.3’de verilen eşitlikle

$$q_e = K_f \ln C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

gösterilir. Burada

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



Şekil 2.2: Freundlich izoterm modeli

n : adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonu olan sabittir.

Denklem 2.3'ün lineerleştirilmiş hali ise Denklem 2.4'de verilen

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

ifadedir.

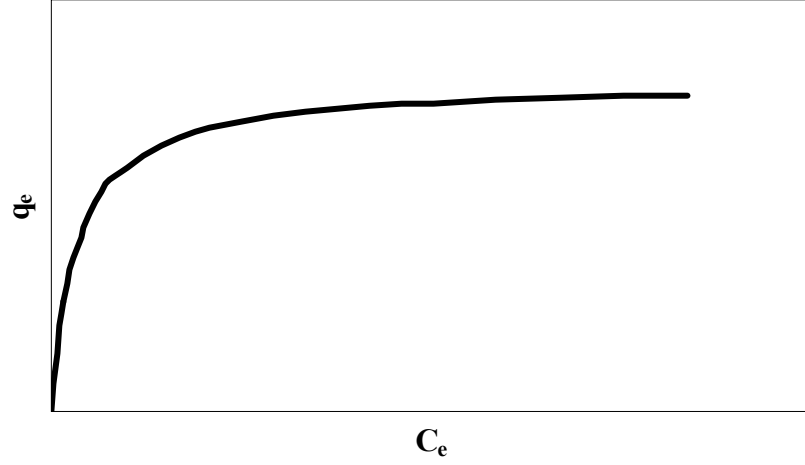
İyon değişimi izotermelerini göstermekte kullanılan bir diğer tek tabakalı izoterm modeli Langmuir izoterm modelidir. Bu modelde, Şekil 2.3'de de görüldüğü gibi, katı faz konsantrasyonu belli bir sıvı faz konsantrasyonundan sonra limit değere ulaşmaktadır. Langmuir izoterm modeli Denklem 2.5'de verilen eşitlikle

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

ifade edilmektedir. Burada

Q^0 : yüzeydeki tek tabakanın tamamlandığında birim ağırlıktaki iyon değiştiricinin adsorpladığı madde miktarı, kütle adsorplanan madde / kütle iyon değiştirici

b : adsorpsiyon enerjisi veya net entalpi ile ilgili bir sabittir.



Şekil 2.3: Langmuir izoterm modeli

Denklem 2.5'in lineerleştirilmiş hali ise Denklem 2.6'da verilen

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

ifadedir.

İyon değişimi izotermi, sık kullanılsa da çok tabakalı bir izoterm modeli olan BET (Brunauer, Emmett, Teller) izoterm modeli ile de gösterilebilmektedir. Bu modelde katı fazdaki birinci tabaka ile birlikte ikinci tabaka ve diğer tabakalarda tutulma devam etmektedir. Şekil 2.4'de BET izoterm modeli gösterilmektedir. Bu model Denklem 2.7'de verilen eşitlikle

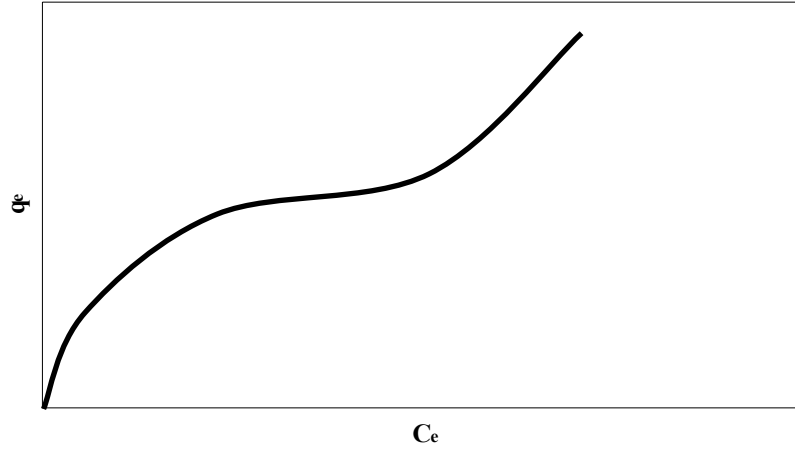
$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{(C_s - C_e)[1 + (b - 1)(C_s / C_e)]} \quad (2.7)$$

ifade edilmektedir. Burada

C_s : sıvı faz doygunluk konsantrasyonunu, kütle / hacim

göstermektedir.

Denklem 2.7'nin lineerleştirilmiş hali ise Denklem 2.8'de verilen



Şekil 2.4: BET izoterm modeli

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{bQ^0} + \left(\frac{b-1}{bQ^0} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (2.8)$$

ifadedir.

İyon değişiminde çok önemli bir diğer konu iyon değiştiricinin seçiciliğidir. Seçicilik, iyon değiştiricinin sıvı fazda bulunan iyonları hangi sırayla tuttuğunu göstermektedir.

İyon değişimi prosesinde kullanılan iyon değiştiricinin katyon değiştirme kapasitesi çeşitli yöntemlerle hesaplanabilmektedir. Klinoptilolit teorik katyon değiştirme kapasitesinin 3 değişik yöntemle belirlenebileceği Leyva-Ramos ve diğ. (2004) tarafından gösterilmektedir. Birinci yöntemde zeolitin Al^{3+} içeriği, 2. yöntemde Al^{3+} ve Fe^{3+} içeriği, 3. yöntemde ise Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} esas alınarak hesaplama yapılmaktadır. Hesaplamada kimyasal analizi yapılan klinoptilolitlerin içerdikleri iyonların yüzdesi kullanılarak teorik katyon değiştirme kapasitesi, iyonların ekivalan cinsinden klinoptilolit içindeki miktarlarının, kütle cinsinden klinoptilolit miktarına oranı, mek iyon/g klinoptilolit, olarak hesaplanmaktadır. Birinci yöntemde sadece alüminyum miktarı, ikinci yöntemde alüminyum ve demir miktarı toplamı ve üçüncü yöntemde ise değişebilir iyonlar olan kalsiyum, sodyum, potasyum ve magnezyum miktarlarının toplamı klinoptilolit miktarına bölünerek hesaplanma yapılmaktadır. Leyva-Ramos ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada kullanılan Meksika'nın iki farklı bölgesinden alınan TAM2, SAL2, SON1 ve SON2 adını verdikleri

klinoptilolitlerin teorik katyon değiştirme kapasiteleri üç değişik hesap içinde Tablo 2.1’de verilmektedir.

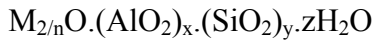
Inglezakis (2005), teorik katyon değiştirme kapasitesini klinoptilolit üzerindeki değişebilir iyonları (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ve Mg^{2+}) esas alarak hesaplamaktadır ve birim hücre formülünden klinoptilolit için hesaplanan teorik katyon değiştirme kapasitesini 2.16 mek/g olarak vermektedir. Aynı kaynakta içeriği % 100 klinoptilolit olan zeolitler için bu değer 2.32 ± 0.12 mek/g olarak verilmektedir.

Tablo 2.1: Farklı klinoptilolit numunelerinin (TAM, SON1, SON2 ve SAL1) teorik katyon değiştirme yöntemi (Leyva-Ramos ve diğ., 2004)

Klinoptilolit	TAM	SON1	SON2	SAL1
Teorik katyon değiştirme kapasitesi (mek Al/g)	1.88	2.23	2.26	2.49
Teorik katyon değiştirme kapasitesi [mek (Al + Fe)/g]	2.00	2.29	2.33	2.78
Teorik katyon değiştirme kapasitesi [mek (K+Na+Ca+Mg)/g]	2.26	2.31	2.32	2.52

3. ZEOLİTLER

Zeolitler, alkali ve toprak alkali katyonlar içeren kristal yapılu üç boyutlu alüminasilikatlardır. Zeolitlerin birim hücre formülü,



şeklinde yazılabilir. Burada M, n değerliğindeki katyonu, z su molekülü sayısını, (x – y) de birim hücre başına dörtyüzlüler toplamını göstermektedir (Çandar, 1986).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde silisyum ya da alüminyum atomu, köşelerde de oksijen atomu bulunur.

Silisyum +4, alüminyum +3 ve oksijen -2 değerlikli olduğundan bir silisyum kendini çevreleyen dört oksijen atomunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijenin -1 değerliği kalır ve bu da her oksijenin bağlı bulunduğu ikinci dörtyüzlü merkezindeki silisyum ile dengelenir. Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur (Özdemir, 1999).

Zeolitler, geniş yüzey alanları, % 50'ye yaklaşan boşluk hacimleri ve yüzey özellikleri nedeniyle adsorbalayıcı, düzenli ve dar gözenek dağılımı nedeniyle adsorbalayıcı/moleküler elek, yine yüzey özellikleri ve geniş yüzey alanları dolayısıyla birçok hidrokarbon dönüştürme reaksiyonlarında katalizör, seçici iyon değiştirme özellikleri dolayısıyla iyon değiştirici, gaz kurutucu gibi çok çeşitli yerlerde kullanılmaktadır. Ticari olarak kullanılan zeolit türleri Tablo 3.1'de verilmektedir (Çandar, 1986).

Tablo 3.1: Ticari olarak kullanılan zeolit türleri (Çandar, 1986)

Sentetik zeolitler		Zeolit mineralleri
A	Na, K, Ca tipleri	Mordenit
X	Na, Ca, Ba tipleri	Çabazit
Y	Na, Ca, NH ₄ , nadir toprak elementleri tipleri	Eriyonit
L	K, NH ₄ tipleri	Klinoptilolit
Omega	Na, H tipleri	
Zeolon, Mordenit	H, Na tipleri	
ZSM-5	Çeşitli tipleri	
F	K tipi	
W	K tipi	

3.1 Doğal Zeolitler

Zeolit olarak bilinen alüminasilikatlar oksijen atomunu komşu dörtyüzlü ile paylaşıldığı üç boyutlu bir SiO₄ dörtyüzlü ağ yapısından oluşan kafes biçimindeki kristal yapılardır. Zeolitler, $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ ampirik formülü ile gösterilirler. Bu formülde M, K, Na, Ca, Mg ve Ba gibi alkali ve toprak alkali metalleri; n, bu katyonların değerliğini, y 2 ile 10 arasında değişen bir rakamı, z ise 2 ile 7 arasında değişen bir rakamı ifade eder.

Farklı jeolojik çevrelerde 40'tan fazla doğal zeolit minerali mevcut olup, bunların en önemlileri analsim, şabazit, klinoptilolit, mordenit, eriyonit, ferriyerit, hölandit, lomontit ve filipsittir.

Zeolitler değişik türde jeolojik yapılarda ve çeşitli kayalar içinde oluşabilirler. Özellikle X-ışını kırınım tekniğinin uygulanması ile geniş çapta zeolit minerallerinin sedimanter (tortul) kayalarda ve volkanosedimanter bölgelerde bulunduğu anlaşılmıştır (Özdemir, 1999). Tortul kayalarda bulunan zeolitler Tablo 3.2'de verilmektedir (Erdem Şenatalar ve diğ., 1997).

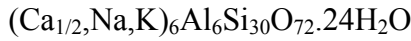
3.1.1 Klinoptilolit

Tortul kayalarda en yaygın bulunan doğal zeolitlerden biri olan klinoptilolit, büyük ve yüzeye yakın rezervler halinde bulunması, düşük maliyetli madencilik faaliyetleriyle işletilebilen rezervler şeklinde ortaya çıkması ve birçok faydalı özellikler göstermesi açısından en önemli doğal zeolittir.

Tablo 3.2: Tortul kayalarda bulunan zeolit oluşumları (Erdem Şenatalar ve diğ., 199?)

Doğal zeolit türü	Birim hücre formülü
Analsim	$\text{Na,Al,Si}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$
Çabazit	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Klinoptilolit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Epistilbit	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_4\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Eriyonit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_{4.5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Fojasit	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_{1.75}\text{Al}_{3.5}\text{Si}_{8.5}\text{O}_{24}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Ferrierit	$(\text{Na},\text{K})_2(\text{Ca},\text{Mg})_2\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Gismondin	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Gonnardit	$\text{Na}_2\text{CaAl}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Harmatom	$(\text{Na}_2,\text{Ba})_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Hölandit	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Lomontit	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Natrolit	$\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_2\text{Al}_{14}\text{Si}_{12}\text{O}_{32}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Skolesit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Stilbit	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Thompsonit	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Wairakit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Yugawarakit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Klinoptilolitin birim hücre formülü genel olarak,



olarak verilmektedir (Erdem Şenatalar ve diğ., 199?).

Klinoptilolitte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı genellikle 8.5 ile 10.5 arasında değişmektedir. Zeolitlerde silika/alümina oranı arttıkça termal, hidrotermal ve asit kararlılığın arttığı bilinmektedir. Klinoptilolit silika bakımından zengin bir zeolittir ve asit muamelesi ile adsorpsiyon özelliklerinin değiştirilmesi mümkündür (Dindisyan, 1995).

Doğada en yaygın bulunan zeolit minerallerinden biri olan klinoptilolit kapalı, açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Açık sistemlerde klinoptilolit, yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Klinoptilolit oluşum sistemlerinin en yaygınlarından biri olan deniz dibi birikimlerde, klinoptilolit,

riyolitik volkanik camların yüksek basınç altında dönüşmesi sonucu oluşmaktadır (Erdem Şenatalar ve diğ., 199?).

3.1.2 Türkiye’de zeolit oluşumları

Kuzeybatı Anadolu ve Ege’de, tersiyer yaşlı ve özellikle Neojen çökeltiler içerisinde analsim ve klinoptilolit, bulundukları kayaçların esas bileşenlerinden biri durumundadır. Bilhassa analsimin binlerce kilometrekarelik bir alanda ana bileşen olarak bulunması, analsimin zeolitler içerisinde termodinamik açıdan en kararlı mineral oluşuna, ayrıca çeşitli zeolit minerallerinin zamanla ve gömülmenin etkisiyle analsime dönüşmesine bağlanabilir.

Batı Anadolu’da zeolit oluşumları klinoptilolit, bazen klinoptilolit – analsim türünde olup daha doğuda, kuzeybatı Anadolu ve Ankara yöresinde analsim türündedir.

Türkiye’de klinoptilolitler yaşlı tortul kayaçlarda saptanmış olup zeolitleşmelerinde rol oynayan ilkel malzemeler tuf, kil gibi volkanik türevlerdir. Özellikle Batı Anadolu neojen göllerine gelen bu volkanik maddelerden asit tüflerin hidrolizinden oluşan çözeltilerle, volkanik faaliyetlerin ürünleri olan sıcak su ve çamurlardan oluşmaktadırlar. Sedimentasyon ortamına gelen hidrotermal çözeltilerin taşıdığı Si(OH), K, Li ve borat iyonları içeren çözeltiler klinoptilolit yapısının oluşumu sırasında belirleyici olurlar (Özdemir, 1999).

3.2 Dünya’da Mevcut Durum

Dünya zeolit rezervlerinin tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünya’da zeolit oluşumları 1950’lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayaçlarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, eriyonit ve analsim mineralleri de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünya’daki zeolit oluşumları Tablo 3.3’de verilmiştir (Özdemir, 1999).

Dünyada, toplam doğal zeolit rezervinin ne kadar olduğu tam olarak bilinmemektedir, ancak dünyanın en büyük zeolit üreticisi Çin’dir. Dünyadaki doğal

Tablo 3.3: Dünya’da zeolit oluşumları (Özdemir, 1999)

ÜLKE	TÜRÜ	MADEN	OLUŞUM SAYISI
AVRUPA			
Belçika	Lamontit		1
Bulgaristan	Klinoptilolit Mordenit Analsim Natrolit	2	3 1 1 1
Çekoslovakya	Klinoptilolit	1	1
Danimarka	Klinoptilolit		1
Finlandiya	Lamontit		1
Fransa	Klinoptilolit		3
Almanya	Şabazit	2	1
İngiltere	Analsim Klinoptilolit		1 1
Macaristan	Lamontit Klinoptilolit Mordenit	2 1	1 1
İtalya	Şabazit Filipsit Analsim	3 3	3 3 1
Polonya	Klinoptilolit	2	
Romanya	Klinoptilolit	2	
Eski Rusya	Klinoptilolit Mordenit Şabazit Analsim Lamontit	3 2	3 2 1 1 2
İspanya	Klinoptilolit Mordenit		1 1
İsviçre	Klinoptilolit Lamontit		1 1
AFRİKA			
Angola	Klinoptilolit		1
Botswana	Klinoptilolit		1
Kongo	Analsim	1	
Mısır	Hölandit		1
Kenya	Filipsit Eriyonit	1 1	1 1
Kuzey Afrika	Analsim Mordenit Klinoptilolit	1 1	1
Güney Afrika	Klinoptilolit Analsim	2	1
Tanzanya	Eriyonit Şabazit Filipsit Analsim Klinoptilolit	1 1 1 1	1 1 1 1
ASYA AVUSTRALYA			
İran	Klinoptilolit	1	
İsrail	Klinoptilolit		2
Pakistan	Analsim		1
Avustralya	Klinoptilolit Analsim		2 1
Çin	Klinoptilolit	2	1
Formoza	Klinoptilolit Lamontit Analsim	1	1 1
Japonya	Klinoptilolit Mordenit Analsim Lamontit	3 3	3 3 2 3
Kore	Klinoptilolit	2	2

Yeni Zelanda	Analsim		2
	Klinoptilolit	2	2
	Mordenit	1	2
	Lamontit	1	2
	Eriyonit	1	1
Okyanusya	Lamontit		1
	Klinoptilolit		1
GÜNEY AMERIKA			
Arjantin	Klinoptilolit	2	2
	Analsim		2
	Lamontit		1

zeolit üretimi 1997 yılında 3.6 milyon ton olmuş, bu üretimin 2.5 milyon tonu Çin’de gerçekleşmiştir. Dünya doğal zeolit üreticilerinin başında Çin’den sonra, eski Sovyetler Birliği hariç, Küba gelmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G. Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya’dır (www.mam.gov.tr).

3.2.1 Türkiye’de mevcut durum

Türkiye’deki zeolit oluşumları ilk olarak Ataman ve çalışma arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmalarda Türkiye’nin özellikle Batı Anadolu Bölgesi’nin zeolit oluşumları bakımından zengin kaynaklara sahip olduğu saptanmıştır. Genellikle klinoptilolit, analsim, mordenit, eriyonit ve çabazit saptanan zeolit oluşumlarıdır. Bunlar arasında klinoptilolit ve analsim en yaygın oluşumlardır (Erdem Şenatalar ve diğ., 199?).

Batı Anadolu’da ekonomik olarak değerlendirilebilecek zeolitçe zengin yirmiden fazla neojen bölge bulunmaktadır. Şaphane, Gediz, Gördes ve Bigadiç havzaları bunlara örnek olarak verilmektedir. Bunlardan Bigadiç havzası 2 milyar ton görünür klinoptilolit rezerviyle en zenginlerindendir (Erdem Şenatalar ve diğ., 199?).

Türkiye’de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri Tablo 3.4’de verilmiştir (Özdemir, 1999).

Türkiye’de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa – Gördes civarındaki M.T.A. ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir – Bigadiç Bölgesi’nde ise, Türkiye’nin en önemli zeolit yatakları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde

Tablo 3.4: Türkiye’de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri (Özdemir, 1999)

Zeolit yatakları	Türleri
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihaliç	Analsim
Kalecik, Çandır, Çabanözü, Hasayaz	Analsim
Balıkesir – Bigadiç	Klinoptilolit
Emet – Yukarı Yonca ağaç	Klinoptilolit
Kütahya – Şaphane	Klinoptilolit
Gediz, Hisarcık	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
İzmir – Urla	Klinoptilolit
Kapadokya yöresi (Tuzköy – Karain)	Klinoptilolit – Şabazit – Mordenit – Eriyonit

detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir (Özdemir, 1999).

Bigadiç Bölgesi’ndeki iki borat tabakası arasında bulunan klinoptilolitçe zengin zeolit oluşumları, 300 kilometre karelik bir alana yayılmış durumdadır. Yer yer 250 m kalınlığa ulaşan tabaka, tanecik boyutu farklılaşması göstermektedir. Bu bölgedeki volkanaosedimanter tabaka üstte ince taneli camsı toz tuf ve altta kaba taneli camsı kül tüften oluşmuştur.

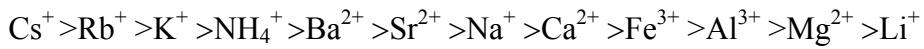
Bigadiç Bölgesi’nden elde edilen zeolit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen katyon analizleri sonucunda ince taneli tüflerin kalsiyum açısından, kaba taneli tüflerin ise potasyum açısından zengin olduğu belirlenmiştir. Katyon içeriklerindeki bu farklılık zeolitlerin ısıl kararlılığında da kendini göstermektedir. İnce taneli tüfler 550°C’ye kadar kristal yapılarını korurken, 700°C sıcaklıkta kristal yapıda bozulmalar saptanmıştır. Buna karşın kaba taneli tüflerin kristal yapılarını 700°C sıcaklıkta dahi korudukları belirlenmiştir (Erdem Şenatalar ve diğ., 199?).

4. AMONYUMUN KLİNOPTİLOLİT KULLANILARAK İYON DEĞİŞİMİ YÖNTEMİYLE GİDERİMİ

Canlılar için önemli bir besi maddesi olmasına karşın azot, su ortamında fazla miktarda bulunması durumunda kontrol edilmesi gereken bir kirleticidir. Su ortamına girdiğinde genellikle organik azot formunda olan azot bileşikleri, aerobik şartlar altında zamanla amonyak/amonyum formuna daha sonra da nitrit ve nitrata dönüşmektedir.

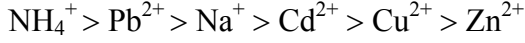
Azotun bir formu olan amonyum, su ortamında nitrifikasyona uğraması sonucu nitrit ve nitrata dönüşerek alıcı ortamdaki çözünmüş oksijenin azalmasına, suda fazla miktarda bulunması sonucunda alg çoğalmasına ve ötrofikasyona neden olmaktadır. Amonyak ayrıca sudaki canlılar için toksik etkiye sahiptir. Bu sebeplerle kontrol altında tutulması gereken bir kirleticidir.

Amonyum gideriminde kullanılan fizikokimyasal yöntemlerden biri iyon değişimi yöntemidir. Doğal bir zeolit olan ve esas yapısını alüminosilikatların oluşturduğu klinoptilolitin amonyuma karşı yüksek seçiciliği olduğu bilinmektedir. Ames tarafından klinoptilolitin iyon seçiciliği benzer konsantrasyondaki çeşitli katyonlar için aşağıdaki sırada verilmektedir (Koon ve Kaufman, 1975).



Bu sıralamaya göre klinoptilolitin, sularda ve atıksularda bulunması beklenen katyonlarla kıyaslandığında amonyuma karşı yüksek seçiciliğe sahip olduğu görülmektedir. Suda benzer konsantrasyonlarda amonyum ve sodyum iyonlarının bulunması durumunda klinoptilolitin amonyumu tutması beklenmektedir.

Langella ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada kullanılan Sardunya klinoptilolitininin amonyumu kurşun, kadmiyum, çinko ve bakır gibi ağır metallerden daha çok tercih ettiğini ifade edilmiştir ve seçicilik sıralaması



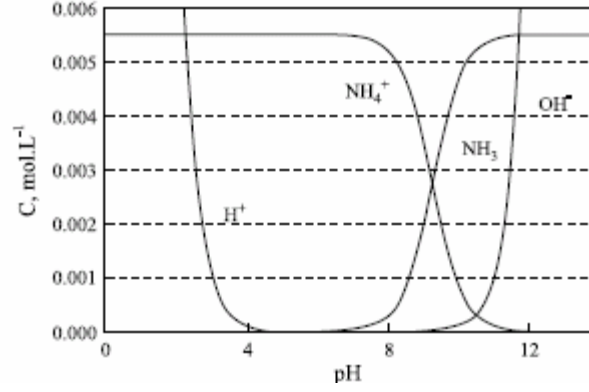
şeklinde belirtilmiştir.

İyon değişiminin teorisi, sıvı faz konsantrasyonu arttıkça katı faz konsantrasyonunun artacağı, yani iyon değiştiricinin belli bir hedef iyon için kapasitesinin artacağını işaret etmektedir. Bir başka ifade ile yüksek sıvı faz konsantrasyonunda iyon değiştiricinin kapasitesi, düşük sıvı faz konsantrasyonundakinden daha fazladır. Bu noktada, yüksek konsantrasyonda çalışılırken dengeye ulaşmış bir sistem düşük konsantrasyona maruz kaldığında yüzeyde tutulan iyonları salarak yeni bir dengeye ulaşana kadar desorpsiyon prosesi gerçekleşecektir.

İyon değişim dengesine ve kapasitesine etki eden faktörler dane boyutu, pH, sıcaklık, yarışan iyonların varlığı ve miktarı olarak verilmektedir (Weber, 1972). Sürekli sistemlerde bunlara ilave olarak temas süresi, giriş konsantrasyonu, besleme programı ve yükü gibi işletme ve dizayn parametreleri de önemlidir.

İyon değiştiricinin dane boyutu iyon değişimine etki eden önemli bir parametredir. İyon değişimi kapasitesi, dane boyutu ile ters orantılıdır. İyon değiştiricinin dane boyutu küçüldükçe, yüzey alanı arttığından, iyon değiştirme kapasitesi artmaktadır. Klinoptilolitle amonyum gideriminde, aynı miktarda klinoptilolit farklı iki dane boyut aralığı seçilirse, bunlardan dane boyutu küçük olanda amonyum giderimi daha fazla olacaktır. Bu konuda yapılan çalışmalara örnek olarak Kuleyin ve Ergun (2004)'un çalışmasında, dane boyutunun iyon değişimine etkisini görebilmek için 8 ile 65 mesh (2.36 – 0.212 mm) dane boyutu aralığındaki Çankırı-Çorum klinoptiloliti ile amonyum giderim verimi incelenmiştir. Klinoptilolit veriminin dane boyutu 65 mesh (0.212 mm) iken % 80, 20 mesh (0.850 mm) dane boyutunda % 50 ve 8 mesh (2.36 mm) dane boyutunda % 40 civarında olduğu görülmüştür.

İyon değişiminde pH'ın etkisine bakıldığında, klinoptilolitle amonyum gideriminde pH, iki açıdan önemlidir. Genel iyon değişimi proseslerinde pH ile iyon değişim kapasitesinin ters orantılı olmasının yanında, pH amonyum/amonyak dengesi açısından da önemlidir. İyon değişiminde klinoptilolitle amonyağın iyon formu olan amonyum formu giderildiğinden pH'a dikkat edilmelidir. Şekil 4.1'e (Englert ve Rubio, 2005) bakıldığında düşük pH'larda amonyum formu baskın olmasına karşın,

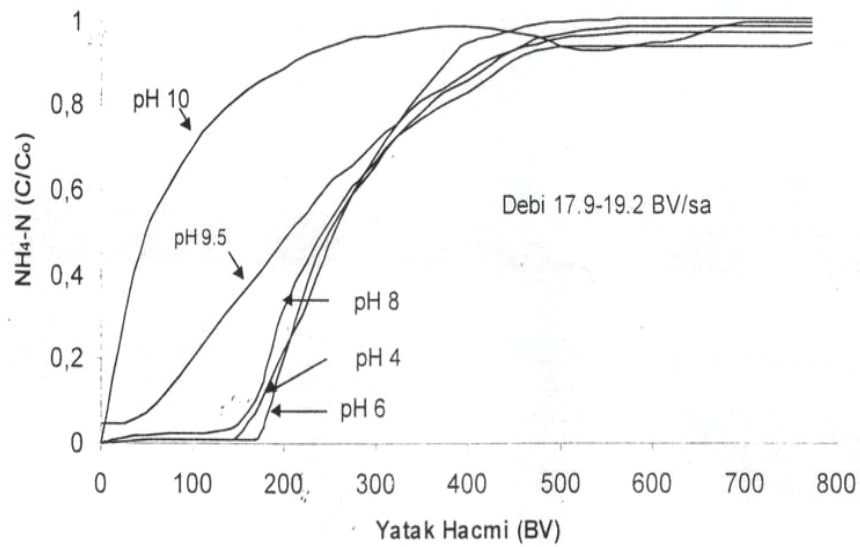


Şekil 4.1: pH'a bağlı amonyak – amonyum ilişkisi (Englert ve Rubio, 2005)

pH 8'den itibaren amonyum formunun konsantrasyonu düşmekte ve amonyak formunun konsantrasyonu yükselmeye başlamaktadır. Bu sebeple yüksek pH'larda iyon değişimi etkisini kaybedecektir.

pH etkisi açısından yapılmış olan çalışmalarda klinoptilolitle amonyum gideriminde en iyi sonuçların, Şekil 4.2'deki örnekte de görüldüğü gibi, maksimum giderim pH 6'da olmak üzere 4 – 8 arasında alındığı, 8'in üzerindeki pH'larda iyon değişim kapasitesi ve verim beklendiği gibi hızla düşmektedir (Koon ve Kaufman, 1975; İnan, 2001; Englert ve Rubio, 2005).

Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesinin pH'a bağlı olarak değişimi İnan (2001) tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir. Bu çalışmada pH 3, 4, 6,



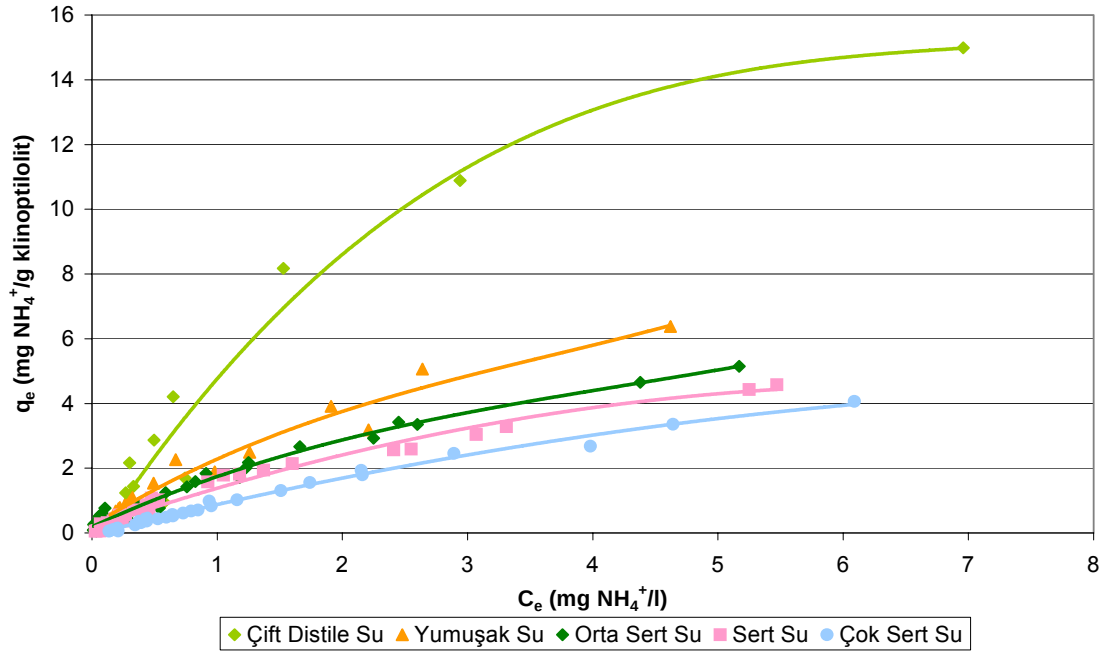
Şekil 4.2: pH'ın amonyum tutma kapasitesine etkisi (Koon ve Kaufman, 1975)

8, 9 ve atıksuyun kendi pH değeri olan 7.1 gibi farklı pH'larda kapasitedeki değişim incelenmiştir. Gerçek evsel nitelikli atıksu kullanımı ile gerçekleştirilmiş olan deneylerde amonyum giderme kapasitesi açısından en iyi sonuçlar pH 3 ile pH 8 aralığında elde edilmiştir. pH 8'in üzerindeki değerlerde kapasitenin önemli ölçüde düştüğü ve pH 9'da pH 7'ye göre oldukça azaldığı görülmüştür. Çözeltideki 20 mg/L denge konsantrasyonu için atıksuyun doğal pH'ında amonyum tutma kapasitesi 8.0 mg/g iken pH 9'da bu değer 5 mg/g değerine düşmektedir. Elde edilen izoterm eğrilerine göre pH 6 ile pH 8 arasında kapasitede önemli bir farklılık görülmemektedir.

İyon değiştiricilerin değişim kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biri de çözeltide yarışan iyonların mevcudiyetidir. Saf suyla hazırlanan çözeltiler haricindeki çözeltilerde bu etki önem kazanmaktadır. Özellikle son derece kompleks ve bireysel safsızlıklar açısından tanımlanması zor bir yapıya sahip olan atıksularla, içinde önemli miktarda değişik iyonlar bulundurabilen doğal sularda yarışan iyonlar kapasiteyi ciddi olarak etkilemekte ve iyon değişim kapasitesi hedef iyonlardan yarışan diğer iyonlara doğru kaymak sureti ile kullanılabilmektedir. Klinoptilolitinin amonyum seçiciliği suda bulunan diğer iyonlara göre daha yüksek olmasına rağmen, diğer yarışan iyonların amonyum değişim kapasitesine negatif bir etkisi olmaktadır.

Özellikle su ya da atıksudaki diğer iyonların konsantrasyonunun amonyum iyonundan belirgin miktarda fazla olması durumunda amonyumun giderimi önemli derecede azalabilmektedir (Jorgensen ve diğ., 1976). İçme sularında bulunması beklenen düşük miktardaki amonyum konsantrasyonuna karşın sertliği yüksek olan sulardaki yüksek kalsiyum ve magnezyum konsantrasyonları bu duruma çok tipik bir örnektir. İçme suyu temin edilen yerler için yapılan çalışmalarda suyun sertliğine göre amonyum tutma kapasitesinin değiştiği, sertlik arttıkça klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin azaldığı görülmüştür (Beler Baykal ve diğ., 2005a).

Şekil 4.3'de Çınar (2003a) tarafından yapılan çalışmada suyun sertliğinin amonyum giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Suyun sertliği arttıkça, yani su içerisindeki kalsiyum konsantrasyonu arttıkça, klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinde önemli ölçüde azalma görülmektedir.



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

Sürekli sistemler ele alındığında en önemli parametre temas süresidir. Temas süresi, yatak hacminin debiye oranı olarak ifade edilmektedir. Yatak hacmi ise yatak yüksekliğine ve kolonun en kesit alanına göre değişmektedir. Yatak yüksekliği de kolona konulan iyon değiştirici miktarına bağlıdır. Bu durumda temas süresi (t_c) Denklem 4.1’de verilen eşitlikle

$$t_c = \frac{V}{Q} = \frac{A \times h}{Q} = \frac{\pi \times r^2 \times h}{Q} \quad (4.1)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Burada,

V : yatak hacmini

Q : debiyi

A : kolon en kesit alanını

h : yatak yüksekliğini

r : kolon yarıçapını

göstermektedir.

Çevre mühendisliğinde klinoptilolit in amonyum giderme amaçlı kullanımı ile ilgili çalışmalar 1960'lı yılların sonunda Ames ile Mercer ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Ames, 1967; Mercer ve diğ., 1970). Bu çalışmalarda klinoptilolit in amonyum gideriminde kullanılabilirliği sınanmıştır. Bunu takiben adsorpsiyon/iyon değişiminde birincil öneme sahip olan rejenerasyonla ilgili çalışmalar yapılmış, bu konuda kimyasal ve biyolojik rejenerasyon kapasite ve yöntemleri üzerinde yoğunlaşmıştır (Semmens ve diğ., 1977; Semmens ve Porter, 1979; Linne ve Semmens, 1985). Özellikle son yıllarda kimyasal olarak etkin bir şekilde rejenere edilebilen iyon değiştiricilerin biyolojik rejenerasyonu ile ilgili önemli bilgiler üretilmiştir (Lahav ve Green, 1998).

Aynı yıllarda amonyuma doymuş klinoptilolit in kullanım alternatifleri üzerinde durulmuş, Liberti ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda özellikle gübre olarak amonyumun geri kazanılarak değerlendirilme olanakları araştırılmıştır (Liberti ve diğ., 1979, 1981, 1986). Son yıllarda aynı paralellikte Bigadiç klinoptiloliti ile yapılan çalışmalar bulunmaktadır (Beler Baykal ve diğ., 2004a, 2005d).

Takip eden yıllardaki çalışmalar, Macaristan, Güney Afrika, Slovakya, Bulgaristan, Avustralya, Yeni Zelanda gibi değişik ülkelerden temin edilen klinoptilolitlerin amonyum giderimindeki başarılarını araştırmaya yönelik olmuştur (Hlavay ve diğ., 1982; Schoeman, 1986; Chmielewska-Horvatova ve diğ., 1992; Beler Baykal, 1996b, 1998; Booker ve diğ., 1996; Komarowski ve Yu, 1997; Nguyen ve Tanner, 1998; Mc Veigh ve Weatherly, 1999; Kuleyin ve Ergun, 2004; Sarioglu, 2005; Englert ve Rubio, 2005). Tablo 4.1'de bu çalışmalarda elde edilen kapasite değerlerine bazı örnekler sunulmaktadır.

Klinoptilolit in yüzey formunun iyon değişim kapasitesi ve amonyum giderim verimi üzerine etkileri çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu kapsamda kimyasal şartlandırma sonucu yüzey, klinoptilolit in amonyuma göre daha az seçici olduğu iyonlarla donatılmış ve her yüzey formunun kapasitesi belirlenmiştir. Bu çerçevede yapılan farklı çalışmalarda klinoptilolit in homoiyonik olmayan doğal formu ile homoiyonik sodyum, kalsiyum ve magnezyum gibi değişik formları karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmaların tümünde sodyum formunun amonyum

Tablo 4.1: Çeşitli klinoptilolit örneklerine ait kapasite değerleri

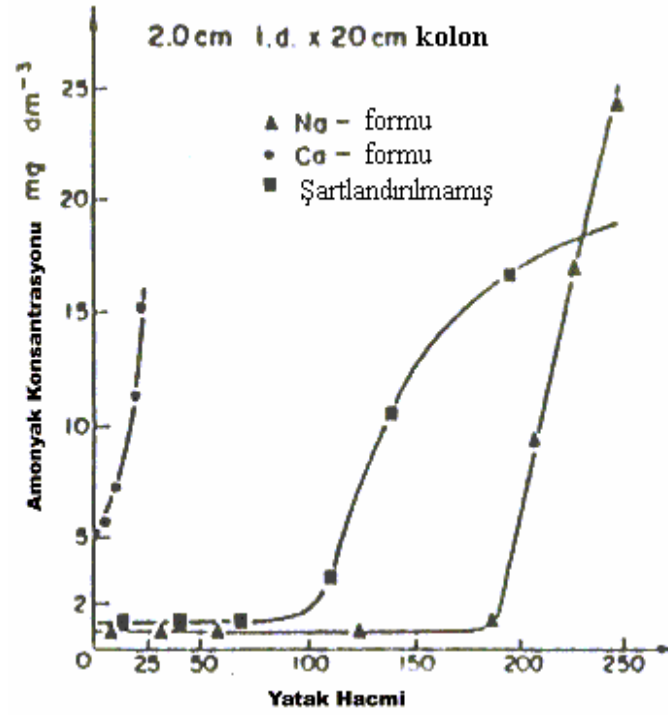
Klinoptilolit	Yüzey kapasitesi	Açıklama	Kaynak
Avustralya	4.5 mg NH ₄ -N/g klinoptilolit	25 – 50 mg/L sıvı faz konsantrasyonunda	Scheoeman, 1986
Güney Afrika	1.6 mek/g	Toplam kapasite	Booker ve diğ., 1996
Bulgaristan	11 mg/g	0 – 50 mg/L sıvı faz konsantrasyonunda	Belç Baykal, 1998
Çankırı- Çorum klinoptiloliti	1.42 mek/g klinoptilolit	% 97 klinoptilolit	Kuleyin ve Ergun, 2004
Amasya klinoptiloliti	1.65 mek NH ₄ ⁺ /g	% 45 klinoptilolit	Sarioglu, 2005
Çin	1.02 mek NH ₄ ⁺ /g klinoptilolit		Englert ve Rubio, 2005

giderimi açısından en verimli form olduğu konusunda fikir birliğine varılmıştır (Koon ve Kaufman, 1975; Klieve ve Semmens, 1980; Hlavay ve diğ., 1982, Booker ve diğ., 1996).

Şekil 4.4’de bu amaçla yapılan çalışmalardan bir örnek sunulmaktadır. Hlavay ve diğ. (1982), şartlandırmanın klinoptilolitin amonyum tutma performansına etkisini belirlemek amacıyla, şartlandırılmamış doğal klinoptilolit ile klinoptilolitin sodyum ve kalsiyum formunun aynı şartlardaki sürekli sistemde kırılma noktası (breakthrough) eğrilerini çıkarmışlardır. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi, sodyum formu klinoptilolitin doğal haline göre çok daha iyi sonuçlar verirken, kalsiyum formu amonyum giderimi açısından yetersiz kalmaktadır.

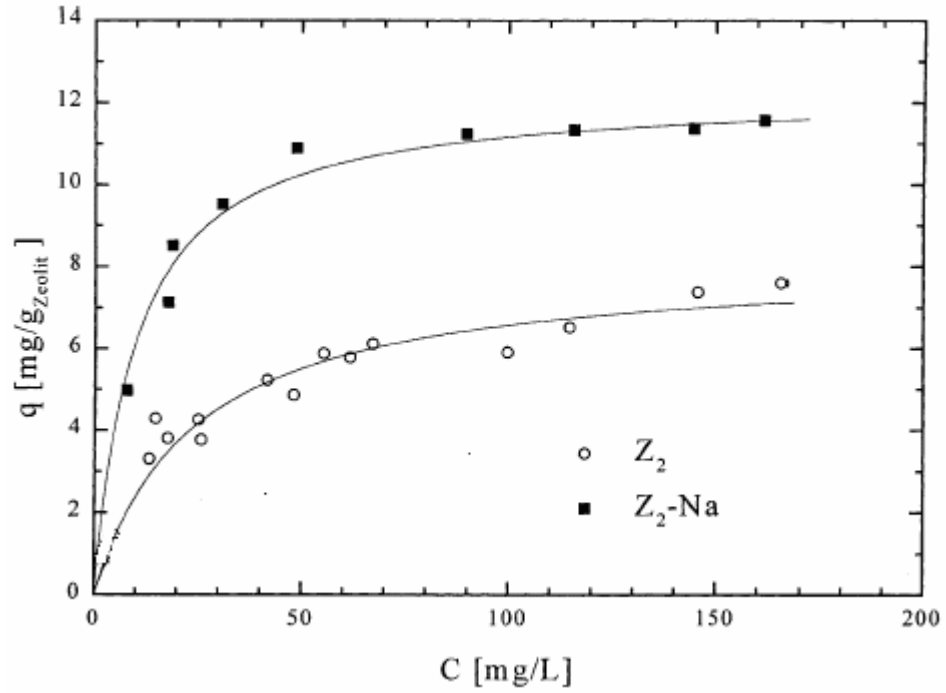
Bu konuda yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ışığında klinoptilolitle amonyum gideriminde en uygun formun zeolitin homoiyonik sodyum formu olduğu görülmektedir. Bu form, klinoptilolitin yeterli bir zaman süresinde molaritesi 1 M’nin üstünde olan sodyum klorür çözeltisi ile temas ettirilerek şartlandırma (conditioning) yoluyla elde edilebilmektedir.

Cincotti ve diğ. (2001) tarafından yapılmış olan Sardunya klinoptilolitinin iyon değişimi ile ağır metallere kurşun, bakır, çinko, kadmiyumun ve amonyum giderim kapasitesinin incelendiği çalışmada, Şekil 4.5’de görüldüğü gibi klinoptilolitin sodyum formuna çevrilmesi durumunda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.4: Şartlandırmanın amonyum değişim kapasitesine etkisi (Hlavay ve diğ., 1982)

1990'lı yıllardan başlayarak, klinoptilolitin evsel atıksulardan amonyum giderimi için iyon değiştirici olarak kendi başına, çok amaçlı filtrelerde ve biyofiltrelerde

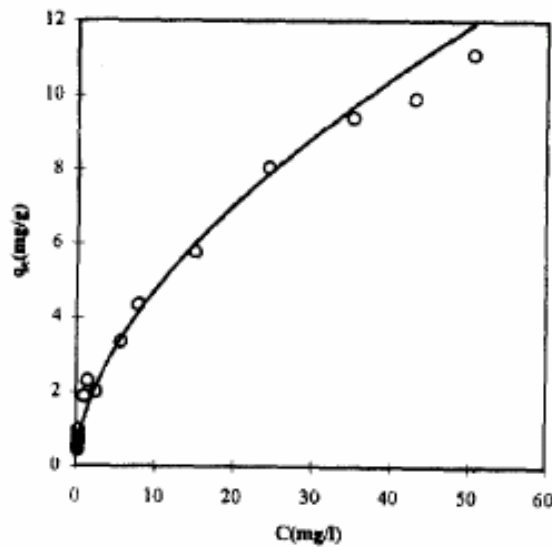


Şekil 4.5: Şartlandırılmanın klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesine etkisi (Cincotti ve diğ., 2001)

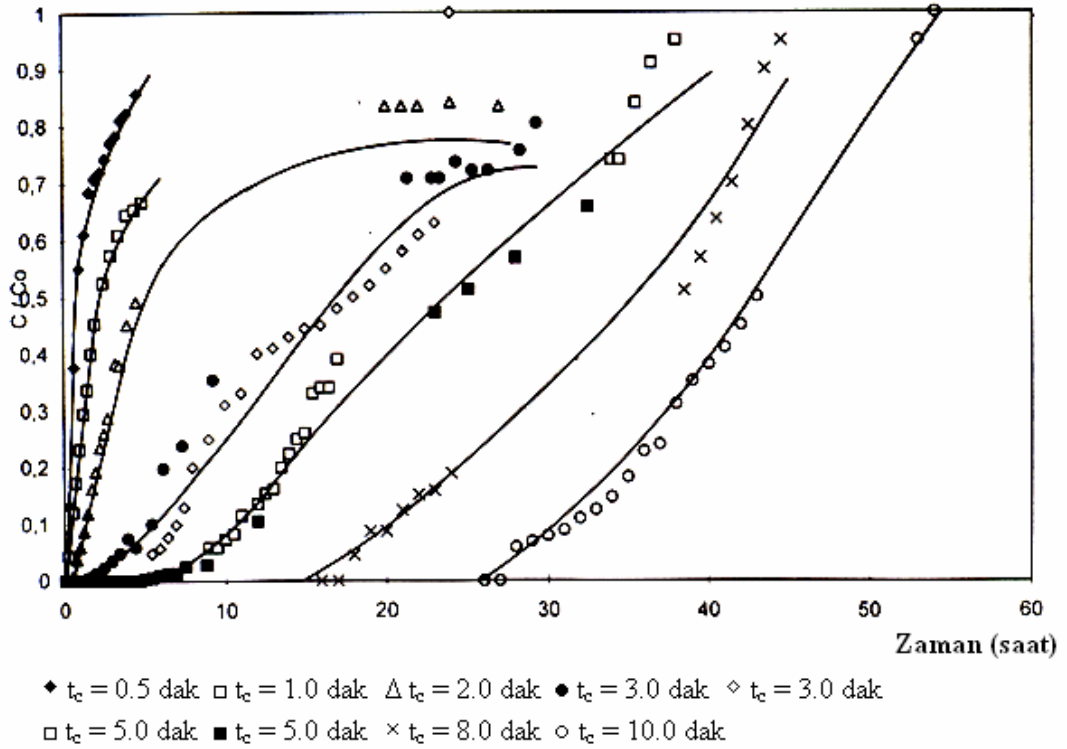
kullanımı çeşitli çalışmalara konu olmuş ve bahse konu çalışmalar başarı ile sonuçlanmıştır (Belir Baykal ve diğ., 1994; Oldenburg ve Sekoulov, 1995; Belir Baykal ve diğ., 1996b; Belir Baykal ve Akca Güven, 1997; Belir Baykal, 1998; Chung ve diğ., 1999; Gisvold ve diğ., 2000a, 2000b; İnan ve Belir Baykal, 2005; Belir Baykal, 2005b,c).

Belir Baykal ve diğ. (1996a, 1996b), Belir Baykal ve Akça Güven (1997) ve Belir Baykal (1998) tarafından Bulgaristan Beli Plast klinoptiloliti kullanılarak yapılan temel deneylerde elde edilen iyon değişim izotermi ile kırılma noktası analizi çalışmalarından örnekler Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de sunulmaktadır. Bekleneceği gibi sürekli sistemlerde temas süresi arttıkça sistem performansı yükselmekte, yani kırılma noktasına ulaşım ve rejenerasyona alma süresi uzamaktadır.

Temas süresinin amonyum giderim verimine olan etkisi Belir Baykal ve diğ. (1996b), Belir Baykal ve Akça Güven (1997) ve Belir Baykal (1998) tarafından yürütülen çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur. Şekil 4.7’de de görüldüğü üzere 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. Bu çalışmada kullanılan temas süreleri incelendiğinde kolon çalışmalarında, kolon işletimi açısından uygun temas süresinin 3 dakikadan büyük seçilmesi uygun bulunmuştur.



Şekil 4.6: Beli Plast klinoptilolitinin amonyum izoterm eğrisi (Belir Baykal, 1998)



Şekil 4.7: Çeşitli temas sürelerinde gerçekleştirilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri (Belir Baykal, 1998)

Dimova ve diğ. (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 servis süresinin temel nedeninin temas süresi olduğunu belirtmişlerdir.

Booker ve diğ. (1996) deneysel çalışmaları neticesinde temas süresinin 6 dakikadan (10 BV/h) küçük olması durumunda kırılma noktasının daha çabuk gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

İnan (2001), Bigadiç klinoptiloliti kullanarak amonyum giderimini incelediği sabit yataklı kolonlarda, temas süresi ile temas süresini etkileyen bireysel parametreler bazında yapmış olduğu irdelemede, temas süresinin belirleyici parametre olduğunu ve boyut büyütmede esas alınması gerektiğini teyit etmiştir.

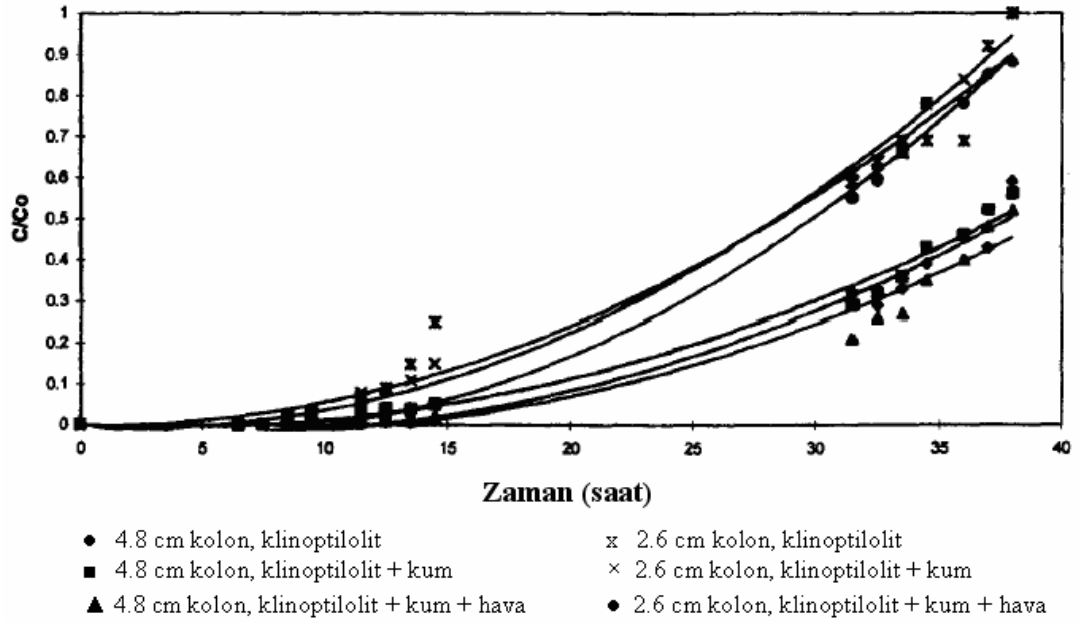
1990'lı yıllarla başlayan dönemde yapılan çalışmaların bir kısmında değişken ve pik yükler altında amonyum giderimi ele alınmış ve bu durum için de klinoptilolitle iyon değişimi yöntemi ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında pik amonyum yükleri ve sistemi iyileştirmek (upgrade) amacıyla zeolit kullanımı ile

ilgili ön çalışmaların Baykal ve Sekoulov (1993) tarafından başlatıldığı ve gerçek evsel atıksu kullanarak yapılan ilk çalışmaların Beler Baykal ve diğ. (1994) tarafından gerçekleştirildiği anlaşılmaktadır. Laboratuvar ölçekli olarak Beler Baykal ve diğ. (1994, 1996a) tarafından yapılan çalışmalara ek olarak Oldenburg ve Sekoulov (1995), klinoptilolit pilot ölçekli olarak çok amaçlı filtrelerde pik yüklemeler altında kullanımını gerçekleştirmişlerdir.

Bu çalışmalarda, klinoptilolit kendi başına bulunduğu veya çok amaçlı filtrelerde, pik yüklemeler durumunda ikinci kademe filtre olarak kullanımı ile Avrupa Birliğinin hassas bölgeler için yayınladığı sıkılaştırılmış deşarj standartlarının sağlanabileceği ve tesis içi iyileştirmesinin (upgrade) ilave alan ihtiyacı duymadan ya da küçük bir ilave alanda gerçekleştirilebileceğine dair önemli veri ve bilgi üretimi yapılmıştır. Aynı dönemde yapılan diğer araştırmalarda ise sistem özellikleri ve en uygun işletme şartlarının belirlenmesi yönünde çeşitli çalışmalar devam etmiştir (Belir Baykal ve Akça Güven, 1997; Belir Baykal, 1998; Belir Baykal ve diğ., 2004b). Anılan çalışmaların tümü esas olarak Bulgaristan Beli Plast klinoptiloliti ile yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen iki önemli sonuç, klinoptilolit on defa rejenere edilmesi sonucunda yaklaşık % 10 gibi küçük bir kapasite kaybına uğradığı ve Şekil 4.8’de görüldüğü gibi klinoptilolit filtrelerde filtre malzemesi ile birlikte kullanımı durumunda amonyum giderim kapasitesinin kayda değer bir kayba uğramadığıdır.

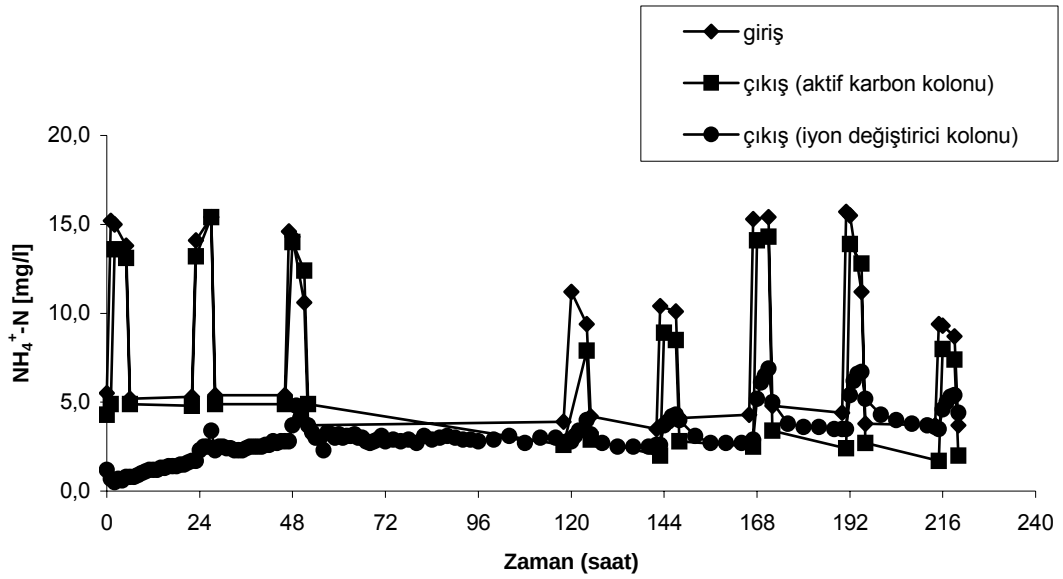
Bu çalışmaların sonucunda elde edilen amonyum piklerinin Bulgaristan Beli Plast klinoptiloliti kullanılarak giderimindeki giriş ve çıkış amonyum profilleri Şekil 4.9’da verilmektedir (Belir Baykal ve diğ., 2004b). Görüldüğü gibi klinoptilolit ile amonyum giderimi özellikle pik yüklerin giderimi açısından başarılı bir yöntemdir ve aktif karbonun amonyum gideriminde etkisi bulunmamaktadır.

Gisvold ve diğ. (2000a, 2000b) tarafından yürütülen benzer bir çalışmada doğal zeolit ve kilin bütünleştirilmesi ile üretilmiş Filtralite ZL adlı özel bir biyofiltre malzemesi kullanarak da pik amonyum yüklemeleri altında başarıya ulaşılabileceği ve bu tür bir filtrenin uzun zaman süresince, aylar mertebesinde, rejenere edilmeden kullanılabileceği saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara bir örnek Şekil 4.10’da sunulmaktadır.



Şekil 4.8: 5 dakikalık temas süresi için klinoptilolit ve filtre malzemesi ile birlikte kullanılması halinde elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri (Belir Baykal ve Akca Güven, 1997)

Ayrıca Bigadiç klinoptilolitinin sabit ve pik yükler altında biofilm malzemesi olarak kullanılabilirliği de incelenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (İnan ve Belir Baykal, 2005; Belir Baykal ve diğ., 2005b,c). Şekil 4.11’de pik yükler altında



Şekil 4.9: Pik yükler altında 120 g aktif karbon, 120 g iyon değiştirici, 20 mL/dak debi ile amonyum profili (Belir Baykal, ve diğ., 2004b)

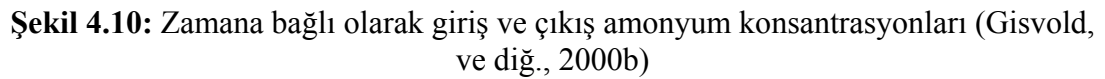


Figure 10: The effect of the adsorption of NH_4^+ on the adsorption of NH_4^+ in the clinoptilolite + sand + air system. The graph shows the concentration of NH_4^+ (mg/L) over time (saat) for three different media: giriş (input), klinoptilolit (clinoptilolite), and klinoptilolit + kum + hava (clinoptilolite + sand + air). The y-axis ranges from 0 to 30 mg NH_4^+/L , and the x-axis ranges from 0 to 312 hours. The 'giriş' series (black diamonds) shows a constant concentration of approximately 10 mg/L. The 'klinoptilolit' series (green squares) shows a gradual increase from 0 to about 10 mg/L, with a sharp peak of approximately 15 mg/L around 168 hours. The 'klinoptilolit + kum + hava' series (blue squares) shows a similar trend but with a lower peak of approximately 10 mg/L around 168 hours and a more pronounced decrease after 192 hours.

30

Özellikle 1990'lerden bu yana hızlandığı ve çeşitlendiği izlenen arıtma amaçlı klinoptilolitle iyon değişimi yoluyla amonyum giderimi çalışmalarının toparlanarak değerlendirildiği bir literatür taraması 2001 yılında Hedström (2001) tarafından yayımlanmıştır.

Çalışmaların çoğu amonyum konsantrasyonunun genellikle evsel atıksu mertebesinde olduğu numunelerle yapılmış olup, içme ve kullanma suları ve örneğin balık çiftlikleri gibi özel kullanımlardaki çok düşük amonyum konsantrasyonları için literatürde yapılan çalışmalar son derece kısıtlıdır. Literatürde içme suyu kaynaklarından ve balık çiftliklerinin yetiştirme havuzlarında klinoptilolitle amonyum giderimi konusunda yapılmış sınırlı sayıdaki çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Hlavay ve diğ., 1983; Gaspard ve diğ., 1983). Bu yöntemin atıksulardaki başarısı çeşitli çalışmalardan bilinmektedir, ancak bu durumunda atıksularda amonyum konsantrasyonu içme suyundan yüksek değerlerdedir ve teorik olarak klinoptilolit amonyum tutma kapasitesi konsantrasyonla doğru orantılıdır. Konsantrasyonun yüksek olması durumunda kapasitenin de yüksek değerler göstermesi beklenmektedir. Literatürde evsel atıksu mertebesindeki konsantrasyonlarda kapasite değerleri ile ilgili çalışmalar yeterince mevcut olmasına karşın düşük konsantrasyondaki sularda kapasite çalışmalarının daha kısıtlı olduğu görülmektedir.

Klinoptilolit amonyum seçiciliği yüksektir; ancak içme ve doğal sular söz konusu olduğunda daha az tercih edilen kalsiyum ve magnezyum iyonlarının konsantrasyonu, suyun sertliğine bağlı olarak amonyum konsantrasyonundan çok fazla olabilmektedir. Bu durumda benzer konsantrasyon aralıklarında $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$ şeklinde gerçekleşen seçicilik sırası değişebilmekte, bir başka ifade ile kalsiyumun amonyuma göre çok yüksek konsantrasyonlarda bulunması halinde, klinoptilolit kalsiyumu amonyumdan daha fazla tercih edebilmektedir. Sonuç olarak düşük amonyum konsantrasyonlu sularda yarışan iyonların etkisinin belirlenmesi uygulamadaki başarı açısından birinci derecede önem taşımaktadır. Bu konudaki literatür de son derece sınırlıdır (Gaspard ve diğ., 1983; Hlavay ve diğ., 1983; Hodi ve diğ., 1995, Beler Baykal ve diğ. 2005a).

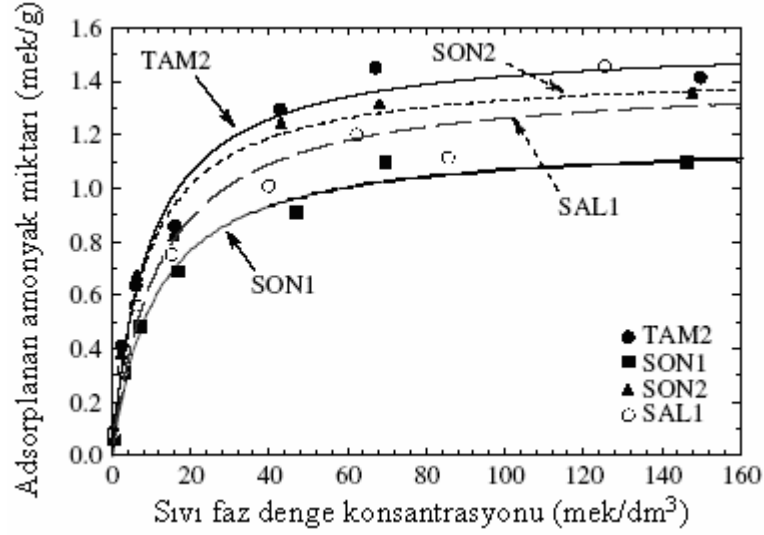
Hlavay ve diğ. (1983), doğal sularda 10.2 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ giriş konsantrasyonunda yaptıkları kolon çalışmalarında amonyum giderimini 0.5 mg/L'nin altında

tutabilmişler ve bu çalışmada suyun sertliği yüksek olmadığı için başarılı olduklarını, her içme suyunda bu başarının sağlanamayabileceğini belirtmişlerdir. Dolayısıyla suyun kalsiyum içeriği 100 mg Ca^{2+} /L konsantrasyonundan fazla olduğunda iyon değişim kapasitesinin, servis süresinin ve rejenerasyon süresinin düşebileceğini belirtmişlerdir. Bu durumda amonyum miktarı giderilecek olan doğal suda sertliğin tespitinin önemli olduğunu ve tespit edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır.

Bigadiç klinoptilolitinin sulardan amonyum giderimi ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar literatürde mevcuttur. Saf NH_4Cl çözeltisi ile çalışan Sirkecioğlu ve Erdem Şenatarlar (1995), Bigadiç klinoptiloliti ile yürüttükleri çalışmalarında kullanılan kapasite 1.52 mek/g, kolon çalışmalarında ise amonyum değişim kapasitesini 0.53 mek/g olarak bulmuşlardır. Beler Baykal ve diğ. (1996a), şartlandırılmış Bigadiç ve Beli Plast (Bulgaristan) klinoptiloliti için eş zamanlı yürüttükleri kırılma noktası analizlerinde sırasıyla kullanılan kapasite değerlerini 2.27 mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ klinoptilolit ve 2.64 mg $\text{NH}_4\text{-N/g}$ klinoptilolit elde etmişler ve Bigadiç klinoptilolitinin amonyum 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 mek/g ve 1.10 mek/g olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca İnan (2001), Bigadiç klinoptiloliti ile evsel atıksuda gerçekleştirdiği izoterm çalışmalarında 5 mg/L amonyum konsantrasyonu için 3.8 mg/g (0.22 mek/g) ve 20 mg/L amonyum konsantrasyonunda ise 8.0 mg/g (0.47 mek/g) kapasite değerlerinin beklendiğini belirtmiştir.

Leyva-Ramos ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada dört farklı Meksika klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesi incelenmiştir. Kullanılan klinoptilolitlerden TAM2 ve SAL1'in potasyum, SON1 ve SON2'nin kalsiyum içeriği fazladır. Bu klinoptilolitlerle elde edilen izoterm eğrisi Şekil 4.12'de verilmektedir. Buna göre amonyum tutma kapasitesi TAM2 klinoptiloliti için 1.55 mek/g, SAL1 klinoptiloliti için 1.41 mek/g, SON1 için 1.19 mek/g ve SON2 klinoptiloliti için ise 1.44 mek/g olarak hesaplanmıştır.

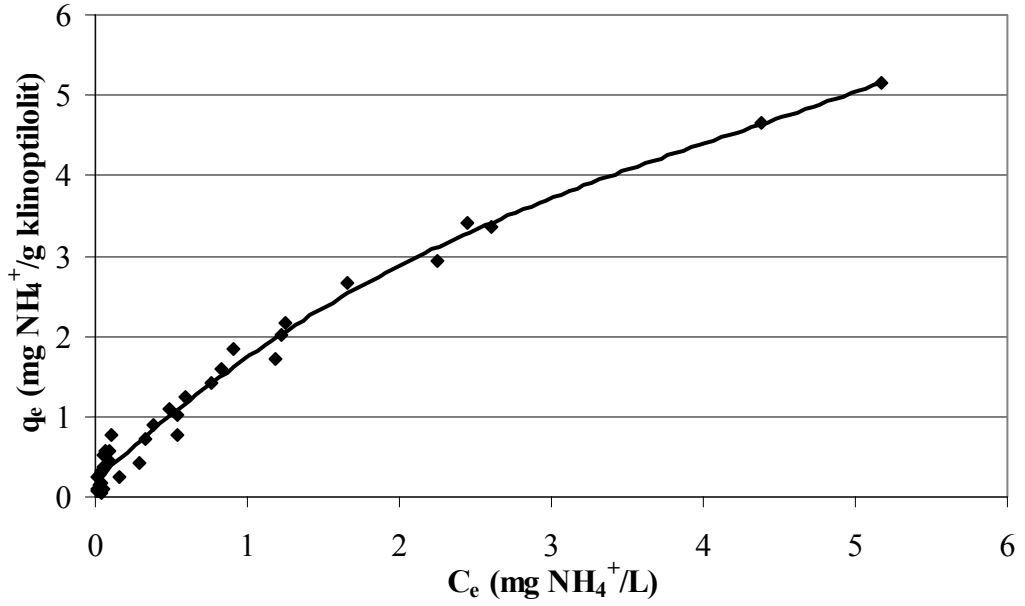
Literatürde Bigadiç klinoptilolitinin gerçek atıksularda ve düşük amonyum konsantrasyonlu sularda arıtma amaçlı kullanım potansiyeli ile ilgili bilgi sınırlıdır



Şekil 4.12: Farklı klinoptilolit örneklerinin pH 6 ve 25°C'de amonyum izotermi

(İnan 2001, Beler Baykal ve diğ., 2003, 2004b). Ayrıca klinoptilolit yüksek konsantrasyonda amonyum içeren sularda kullanıldığı çalışmalar da sınırlı kalmaktadır (Belir Baykal ve diğ., 2005a).

2005 yılında bitirilen “Bigadiç klinoptilolitinin iyon değişimi yoluyla sulardan amonyum giderim potansiyelinin değerlendirilmesi” adlı TÜBİTAK projesinde (Belir Baykal ve diğ. 2005a), iyon değişimi yöntemiyle amonyum gideriminde seçilen amonyum konsantrasyon aralığı çok geniş bir aralığa yayılarak incelenmiştir. Bu proje iki değişik su numunesi grubunda yapılan çalışmaları içermektedir. Düşük konsantrasyonda amonyum içeren nispeten kirlenmemiş sular ve yüksek konsantrasyonda amonyum içeren evsel atıksularda deneyler yapılmıştır. Düşük konsantrasyonda amonyum içeren sulardaki çalışmalar, içme suyu temininde amonyum sorununa çözüm önermek amacıyla yapılmıştır ve değişik sertlikteki sularla yarışan iyonların klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine etkisi de irdelenmiştir. Yapılan izoterm deneyleri ile düşük konsantrasyonda amonyum içeren sularda genelde uygun izoterm modelinin lineer izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de bu çalışmada kalsiyum sertliği ortalama 108 mg CaCO₃/L aralığında olan orta sert suyu temsil eden şebeke suyunda elde edilen izoterm eğrisi ve izoterm model sınamaları görülmektedir. Regresyon katsayısı 0.9492 olan lineer izoterm modelinin diğer modellere göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.



Şekil 4.13: Orta sert su için 1 – 2 mm dane boyut aralığındaki klinoptilolite ait izoterm eğrisi

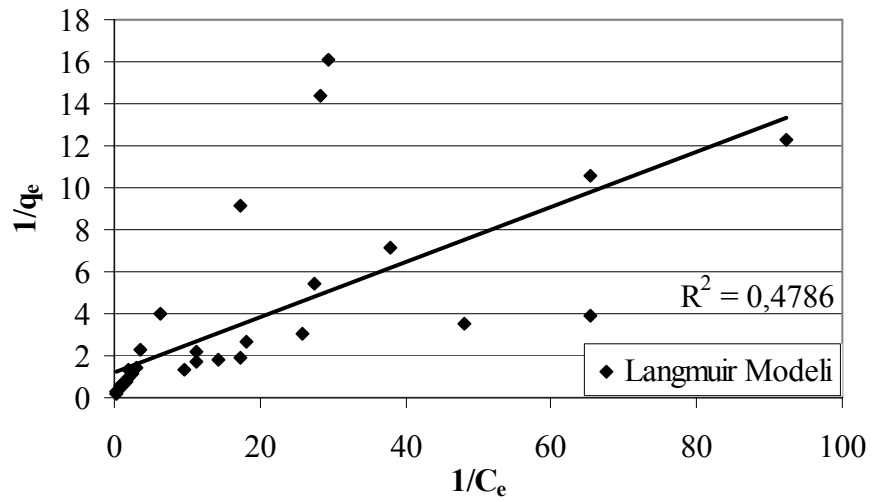
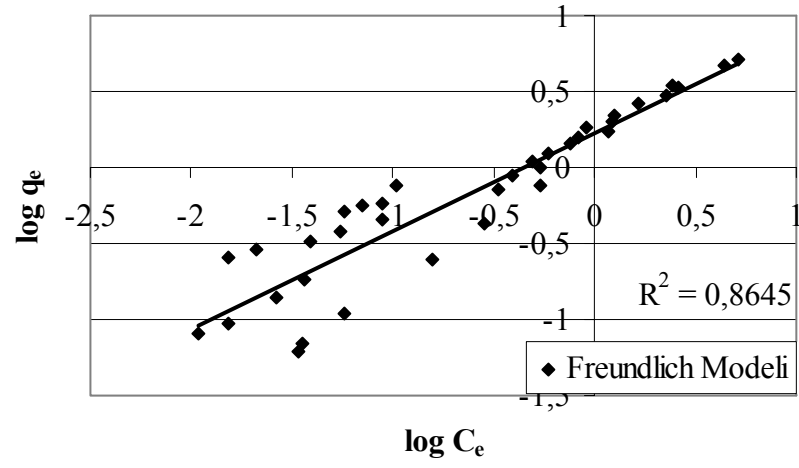
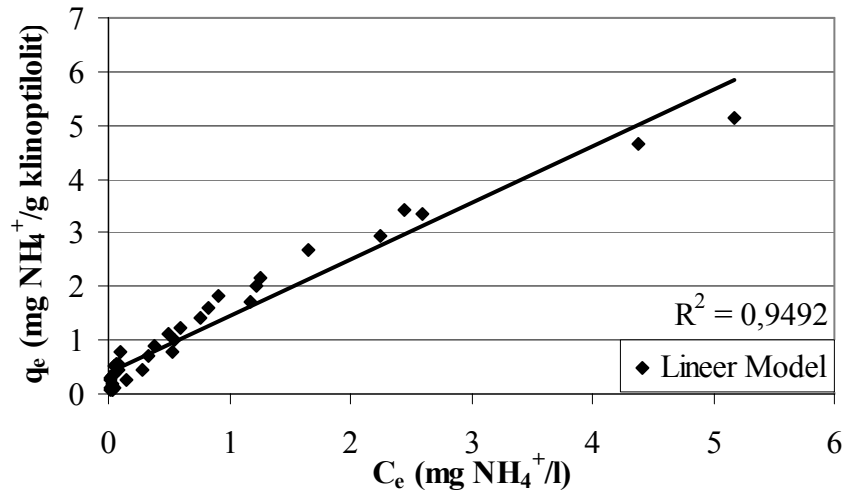
İkinci su numunesi grubu olarak evsel atıksu seçilmiş ve kirlenmemiş sularla yapılan çalışmalara benzer şekilde, atıksu izoterm modelleri incelenmiştir. Evsel atıksularda amonyum konsantrasyonunun kirlenmemiş sulara göre daha yüksek olacağı noktasından hareketle, izoterm için, ancak düşük konsantrasyonlarda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

Evsel atıksu numunesi ile yapılan deneylerle elde edilen izoterm eğrisi ve izoterm modelleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da verilmektedir. 0 – 50 mg/L amonyum konsantrasyon aralığında en uygun izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir. Regresyon katsayısı 0.9951 olan Langmuir izoterm modeli, Q^0 değeri 10.8108 ve b değeri 0.0711 olmak üzere Denklem 4.2’de verilen eşitlikle

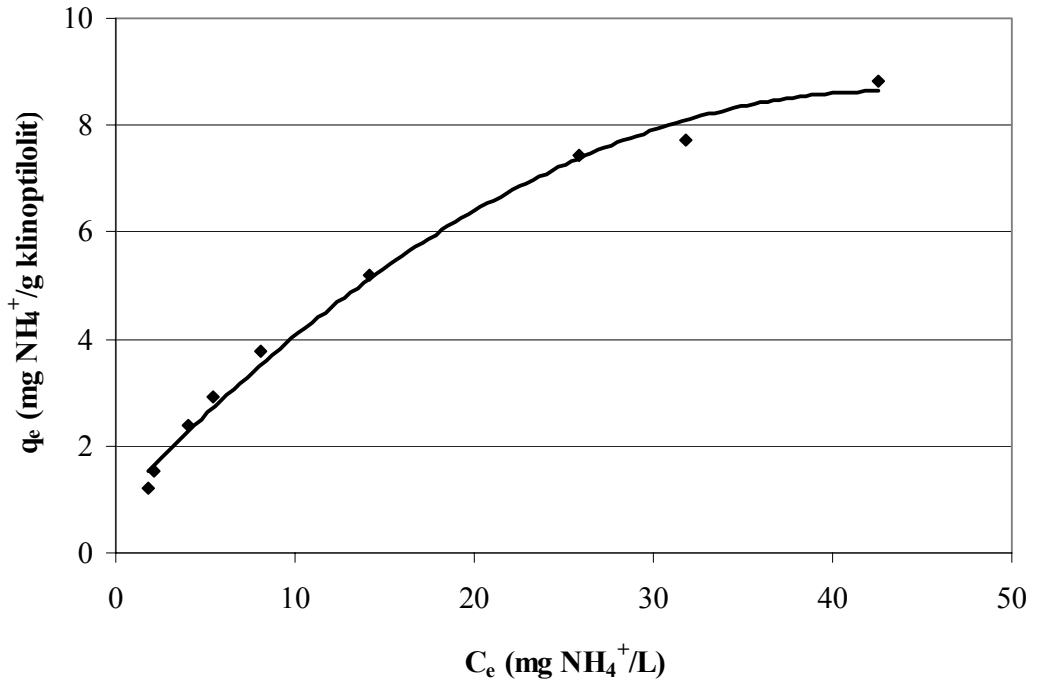
$$q_e = \frac{0.7686C_e}{1 + 0.0711C_e} \quad (4.2)$$

gösterilmektedir.

Çalışmada ayrıca Bigadiç klinoptilolitinin arıtma kapasitesinin belirlenmesi amacıyla, evsel atıksularda beklenen konsantrasyonların önemli ölçüde aşıldığı



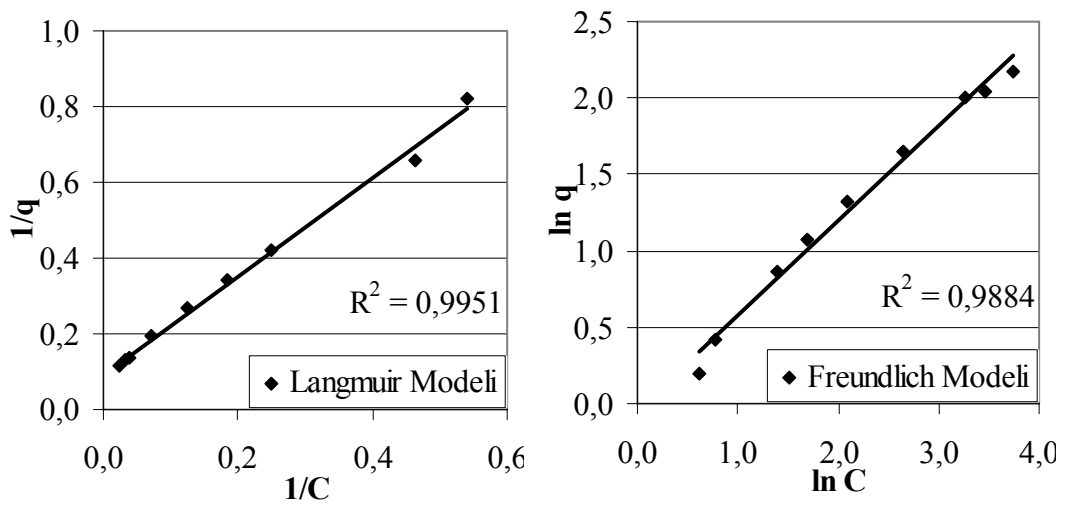
Şekil 4.14: Orta sert su için izoterm modelleri sınaması



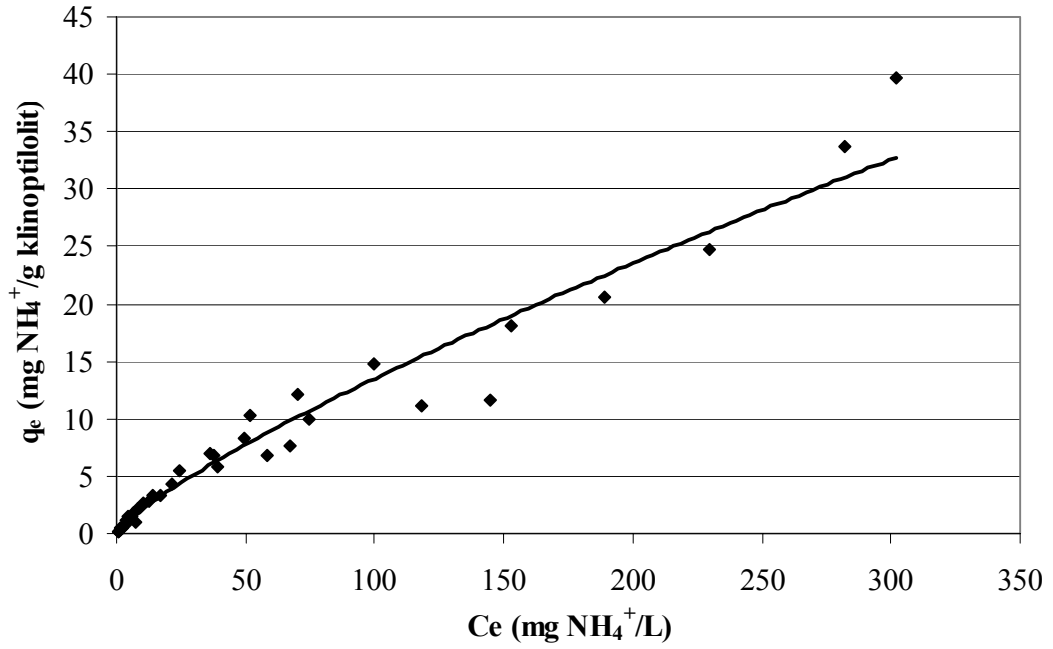
Şekil 4.15: 0 – 50 mg NH_4^+ /L konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm eğrisi

durumlar için bir ön çalışma yapılmıştır. Bu çerçevede evsel atıksu numunesi amonyum açısından NH_4Cl ile zenginleştirilerek 300 mg NH_4^+ /L'ye kadar çıkarılmıştır.

Amonyum konsantrasyonu artırılmış evsel atıksu numunesinde 2 – 4 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.17'de

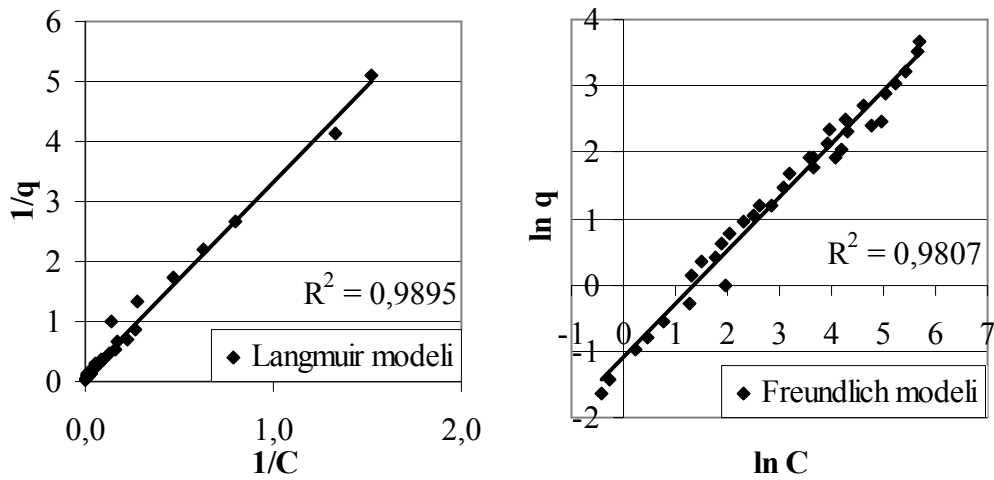


Şekil 4.16: 0 – 50 mg NH_4^+ /L konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm modelleri



Şekil 4.17: 0 – 300 mg NH₄⁺/L konsantrasyon aralığında 2 – 4 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm eğrileri

gösterilmiştir. Bu numune için yapılan model sınamaları da Şekil 4.18’de verilmektedir. İzoterm modellerinden, regresyon katsayısı 0.9895 olan Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir. Elde edilen izoterm eğrisi ile yüksek konsantrasyonlarda, daha yüksek kapasite değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Bu konsantrasyonlardaki izoterm eğrilerinde BET izoterm modeline doğru eğilim olabileceği dikkat çekmektedir.



Şekil 4.18: 0 – 300 mg NH₄⁺/L konsantrasyon aralığında evsel atıksu numunesinde 2 – 4 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptilolitine ait izoterm modelleri

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma, yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksularda klinoptilolit in iyon değişimi yöntemiyle amonyum giderim kapasitesini ve uygun izoterm modellerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu çerçevede, evsel atıksu mertebesinde amonyum içeren atıksulardan amonyum gideriminde başarılı sonuçlar veren Bigadiç klinoptilolit inin amonyum konsantrasyonu evsel atıksulardakinden yüksek olan atıksular söz konusu olduğunda performansının ortaya konması hedeflenmektedir. Bu amaçla, distile su ve şebeke suyuyla hazırlanmış sentetik su numuneleri ile deneyler yapılmış elde edilen sonuçlar ışığında gerçek atıksularda deneyler tekrarlanmıştır. Gerçek atıksular için gübre endüstrisi atıksuyu ve katı atık düzenli depolama alanından alınan sızıntı suyu kullanılmıştır.

Bu çalışma,

- distile su ile hazırlanan amonyum klorür çözeltisi ile yapılan deneyleri
- şebeke suyu ile hazırlanan amonyum klorür çözeltisi ile yapılan deneyleri
- şebeke suyuna amonyum-nitrat gübresi eklenerek hazırlanan sentetik gübre numuneleriyle yapılan deneyleri
- gübre endüstrisi atıksuyu ile yapılan deneyleri
- katı atık düzenli depolama alanından alınan sızıntı suyu ile yapılan deneyleri

içermektedir.

Deneysel çalışmalar içerisinde ağırlıklı olarak kesikli deneyler yapılmasına karşın seçilmiş bir su numunesi için sürekli sistem deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kesikli deneylerle Bigadiç klinoptilolit inin bu numunelerdeki amonyum giderim kapasitesi, sürekli sistem deneyleriyle de farklı temas sürelerinde ve giriş konsantrasyonlarında sistem davranışı incelenmiştir.

5.1 İyon değiştirici

İyon değiştirici olarak kullanılan doğal bir zeolit olan klinoptilolit, Balıkesir-Bigadiç Bölgesi'ndeki Etibank Bigadiç Bor İşletmesi'nin Yeniköy Yolu üzeri Tülü Açık Ocağı'dan temin edilmiştir.

Tülü Açık Ocağı'ndan alınan klinoptilolit, deneysel çalışmalarda kullanılacak boyutlara getirilmesi için İTÜ Maden Fakóltesi laboratuarlarında öncelikle çeneli kırıcı ile 25 mm boyutu altına, daha sonra konili ve merdaneli kırıcılar ile 4 mm boyutunun altına getirilmiştir. Kullanılan klinoptilolitin elek analizi sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan klinoptilolit 1 – 2 mm dane boyutu arasında seçilmiştir. Bazı deneyler karşılaştırma amacıyla 2 – 4 mm dane boyutundaki klinoptilolit kullanılarak tekrarlanmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarda aynı bölgeden farklı zamanlarda alınan klinoptilolit numunelerinin birinde toplam kimyasal analiz ve ikincisinde sadece değişebilir iyonlar bazında bir karakterizasyon yapılmış ve bunlar Tablo 5.2 (İnan, 2001) ve Tablo 5.3 (Çınar, 2003b)'de verilmiştir.

Kullanılacak olan klinoptilolit kırma işleminden sonra distile su ile iyice yıkanarak tozdan arındırılmış ve oda şartlarında kurutulmuştur.

Tablo 5.1: Balıkesir-Bigadiç Bölgesi klinoptilolitine ait orijinal numunede yapılan konili kırıcı sonrası elek analizi sonuçları

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	

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

Bileşen	% Ağırlık
SiO ₂	80.19
Al ₂ O ₃	11.2
CaO	3.46
K ₂ O	2.37
Fe ₂ O ₃	1.79
MgO	0.79
Na ₂ O	0.2
Toplam	100

Deneysel çalışma öncesi yapılan literatür araştırmalarında klinoptilolit için sodyum formunun en uygun form olduğu görüldüğünden (Koon ve Kaufmann, 1975; Semmens ve Linne, 1985), bu çalışmada Bigadiç klinoptiloliti şartlandırma yapılarak sodyum formuna çevrilip kullanılmıştır.

Klinoptiloliti sodyum formuna çevirmek için distile su ile hazırlanan NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Şartlandırma işlemi sürekli sistemde yukarı akışlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için klinoptilolit, pleksiglas kolonlara hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuş ve peristaltik pompa kullanılarak iyotsuz sofr tuzu ile hazırlanmış 1 M NaCl çözeltisi 2 gün boyunca 5 mL/dak (1 BV/saat) debi ile kolondan geçirilmiştir. Bu işlem bittikten sonra kolon boşaltılmış ve klinoptilolit distile su ile yıkanıp oda şartlarında kurutularak kullanılacağı zamana kadar saklanmıştır. Klinoptilolit deneylerde kullanılmadan önce 1 saat süreyle 105°C etüvde kurutulmuş ve sabit tartıma getirilmiştir. Bir saat desikatörde bekletildikten sonra desikatörden alınan klinoptilolit tartılarak deneylerde kullanılmıştır.

Tablo 5.3: Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin değişebilir iyonlar bazında yapılan kimyasal analizi (Çınar, 2003b)

Bileşen	% Ağırlık
CaO	2.49
K ₂ O	3.68
Fe ₂ O ₃	1.07
MgO	0.91
Na ₂ O	0.67
TiO ₂	0.095

5.2 Su Numuneleri

Bu çalışma içerisinde su numuneleri üç grup altında ele alınmıştır.

5.2.1 Distile su ile hazırlanan numuneler

Birinci grup olarak yüksek konsantrasyonda amonyum içeren sularda yarışan iyonların ortamda bulunmaması durumunu temsil eden su numunesi olarak distile su ile hazırlanmış amonyum klorür çözeltisi, Bigadiç klinoptilolitin limit amonyum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Daha sonra sentetik olarak hazırlanan numunelerde ve atıksularda deneyler tekrarlanmıştır.

5.2.2 Sentetik olarak hazırlanan numuneler

Çalışmada sentetik olarak hazırlanan iki değişik numune kullanılmıştır. Ortamda klinoptilolit tarafından tutulan kalsiyum ve magnezyum gibi yarışan iyonların bulunması durumundaki kapasiteyi belirlemek için, ilk olarak şebeke suyuna amonyum klorür ilave edilerek hazırlanan numuneler deneylerde kullanılmıştır.

İkinci olarak Çeçen ve diğ. (1995) tarafından gübre endüstrisi atıksuyunu temsilen şebeke suyunda amonyum nitrat gübresi çözülerek elde edilen numunenin kullanılabileceği ifade edildiği noktasından hareketle, şebeke suyuna amonyum nitrat gübresi eklenerek hazırlanan sentetik gübre numunelerinde deneyler yapılmıştır.

5.2.3 Atıksu numuneleri

Atıksu numunesi olarak evsel atıksu mertebesinde yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulardan gübre endüstrisi atıksuyu ile daha yüksek amonyum konsantrasyonlarını temsil etmek üzere katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyu örnek olarak seçilmiştir.

Gübre endüstrisinde üretilen gübreye göre atıksu karakterizasyonu değişmektedir. Bu endüstri türünde yüksek amonyum konsantrasyonu, amonyak, amonyum nitrat ve üre üretiminden kaynaklanmaktadır. Atıksular proses kondensatları, kaçak ve sızmalardan kaynaklanmaktadır. Üretime ve tesis içi kontrole bağlı olarak atıksudaki amonyak konsantrasyonları değişebilmektedir. Altkategori bazında atıksudaki

amonyak konsantrasyonları Tablo 5.4’de verilmiştir (Atasoy, 1984). Azot üreten gübre endüstrisi atıksularının alıcı ortama deşarj edilirken amonyum azotu 50 mg N/L’yi geçmemesi koşulu vardır (SKKY, 2004). Bu durumda gübre endüstrisi atıksuları deşarj edilmeden önce arıtılması gereken atıksulardır.

Gübre endüstrisi atıksuyunun arıtımı ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Çeçen ve diğ. (1995) aktif çamur ve biofilm reaktörleri kullanarak gübre endüstrisi atıksuyunun arıtılabilirliğini incelemiştir. Bu çalışmada kullanılan gübre atıksuyunun 550 mg/L amonyum konsantrasyonuna sahiptir ve şebeke suyuna amonyum nitrat eklenmesi halinde gübre endüstrisi atıksuyunu temsil edebilecek sentetik olarak hazırlanan numunenin kullanılabileceğini söylenmektedir. Ayrıca sudaki KOİ miktarının çok düşük olması sebebiyle ihmal edilebileceğini ve suyun pH’ının 9’dan büyük olduğu belirtilmektedir.

Bu çalışmada, gübre endüstrisi atıksuyu, İzmit’te amonyak gazından günde 1700 ton üre gübresi üreten bir fabrikadan alınmıştır. Üç vardiya halinde çalışan tesiste 342 çalışan bulunmaktadır. Tesis su ihtiyacını Sapanca Gölü’nden sağlamaktadır ve günlük su ihtiyacı 3600 m³dür. Tesiste evsel atıksu ve endüstriyel atıksu ayrı ayrı toplanmaktadır. Evsel atıksular, evsel atıksu arıtma tesisine yollanmakta, endüstriyel atıksular ise nötralizasyon havuzuna yollandıktan sonra denize deşarj edilmektedir. Tesisin üre ünitesinden günlük 850 ton atıksu çıkmaktadır. Bu tesisten nötralizasyon havuzu çıkışından alınan atıksuyun karakterizasyonu, tesis tarafından rapor edilen değerler ve bu çalışmada ölçülen değerler, Tablo 5.5’de verilmektedir.

Katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyu da yüksek konsantrasyonda amonyum içeren sularandır. Sızıntı suları, katı atığın su içeriği ile birlikte depo üzerine yağın yağmurdan, saha civarından gelebilecek taşkın sularından veya yeraltı sularından kaynaklanmaktadır. Sızıntı suyunun kirletici konsantrasyonu, katı atık sahasının özelliğine göre değişebilmektedir. Farklı sızıntı sularının amonyak azotu konsantrasyonları Tablo 5.6’da verilmektedir.

Tablo 5.4: Gübre endüstrisinde üretime bağlı amonyak konsantrasyonları

Alt kategoriler	Amonyak konsantrasyonu, mg/L
Amonyak üretimi	200 – 308
Üre üretimi	80 – 3960
Amonyum nitrat üretimi	300 – 750

Tablo 5.5: Gübre endüstrisi atıksuyu karakterizasyonu

Parametre	Tesis tarafından rapor edilen değerler	Bu çalışmada ölçülen değerler
pH	7.0 – 9.0	7.0 – 9.0
NH ₄ ⁺	15 – 90 mg/L	18 – 76 mg/L
TKN	20 – 100 mg/L	31 – 88 mg/L
AKM	2 – 5 mg/L	-
KOI	15 – 30 mg/L	-
Kalsiyum sertliği (mg CaCO ₃ /L)	-	16 – 52
Toplam sertlik (mg CaCO ₃ /L)	-	27 – 67

Katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyu olarak, Kemerburgaz/Odayeri Depolama Sahası'ndan alınan çöp sızıntı suları kullanılmıştır. Alınan sızıntı suyunun karakterizasyonu Tablo 5.7'de verilmektedir. Tesisin günlük sızıntı suyu miktarı 2200 m³/gün olarak verilmektedir. Buradaki arıtma tesisi ile sızıntı suyu ön arıtmadan geçirilerek kanala deşarj edilmektedir.

5.3 Numuneleme ve Analiz Yöntemleri

Kesikli deneylerde düzenli olarak başlangıç ve denge amonyum konsantrasyonları ile başlangıç pH değerleri ölçülmüştür. Kullanılan atıksu numunelerinin karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla da TKN, KOİ, BOİ₅, AKM, toplam fosfor, ortofosfat, iletkenlik, Cl⁻, kalsiyum sertliği ve toplam sertlik ölçümleri yapılmıştır.

Amonyum konsantrasyonları Orion model 720A iyonmetre ve 93 – 18 amonyum elektrodu kullanılarak belirlenmiştir. Sodyum ve potasyum Jenway PFP7 marka flame fotometre ile pH Orion model 310A pH metreyle ve iletkenlik ise Hach marka

Tablo 5.6: Farklı sızıntı sularının amonyak azotu konsantrasyonları

NH ₃ -N, mg/L	TKN, mg/L	Kaynak
2020	2370	Öztürk ve diğ., 2003
150 – 2580	375 – 4490	Öztürk ve diğ., 1999
5618		Li ve Zhao, 2001
1210	4490	Erdirençelebi ve diğ., 1999
500		Li ve diğ., 1999
80 – 2520		Koyuncu ve Topacık, 1999

Tablo 5.7: Kemerburgaz/Odayeri katı atık düzenli depolama alanından alınan sızıntı suyu karakterizasyonu

pH	7.66 – 7.80	AKM	1580 mg/L
NH ₄ ⁺	1490 – 3420 mg/L	KOİ	20020 mg/L
TKN	3640 mg/L	BOİ ₅	14090 mg/L
Cl ⁻	3500 mg/L	Toplam fosfor	127 mg/L
İletkenlik	34500 microhm/cm	Ortofosfat	66 mg/L

iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür. Diğer parametreler Standard Methodlar'da belirtilen yöntemlerle ölçülmüştür (Standart Methods, 1998).

5.3.1 Amonyum ölçümleri – amonyum elektrodu metodu

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

Nernst Denklemi: Membran amonyum çözeltisi ile temas edince membranın içine doğru bir geçiş potansiyeli oluşur. Bu potansiyel, çözeltideki serbest amonyum iyonunun aktivitesine bağlıdır ve sabit referans elektrod potansiyeline karşı pH/mV veya konsantrasyon ölçer ile belirlenir. Çözeltideki amonyum iyonunun aktivitesine karşılık gelen, ölçülen potansiyel Nernst denklemi ile Denklem 5.1'deki ifade ile tanımlanır.

$$E = E^0 + s \text{ Log}(a_i) \quad (5.1)$$

Burada

E : ölçülen elektrod potansiyelini

E⁰ : referans potansiyeli (sabit)

a_i : çözeltideki amonyum iyonunun aktivite seviyesini

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

göstermektedir.

Elektrod ile ölçüm: Referans elektrodun iç ve dış çözeltileri doldurulur ve iyon seçici elektrodun da membranı takılır. İyon seçici elektrod ile referans elektrodu iyonmetreye bağlanır. 1 M standart amonyum çözeltisi ve ISA çözeltisi hazırlanır. Standart amonyum çözeltisi NH_4Cl ile hazırlanır. ISA çözeltisi ise 0.25 M magnezyum asetat ve 0.5 M asetik asit ile hazırlanır. Elektrodun kalibrasyonu için 1 M'lık standart NH_4Cl çözeltisi, numune konsantrasyonlarını içeren değerlerde, 1/10 oranında seyreltilerek üç adet 100 mL'lik standart kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. Kalibrasyon işlemi yapılırken 150 mL'lik beherlerin içine 100 mL'lik en düşük konsantrasyondaki standart ve 10 mL ISA çözeltisi konur. İyonmetre ölçümünü yaptıktan sonra standardın gerçek değerini ister ve bu değer iyonmetreye girilir. Aynı işlem diğer standartlara da uygulanır. Kalibrasyon bittiğinde iyonmetre otomatik olarak kalibrasyon eğrisinin eğimini hesaplar. Kalibrasyonun doğru olması için eğimin -54 mV ile -60 mV değerleri arasında olması gerekir. Kalibrasyondan sonra numune ölçümüne geçilir. Numuneler ölçülürken hacimleri standart çözeltilerle aynı olmalıdır. 10 numune ölçüldükten sonra elektrodun kalibrasyonu, değeri bilinen bir standartla kontrol edilmelidir, sapma olması durumunda elektrod tekrar kalibre edilir.

5.4 Deneysel Plan ve Gerçekleştirilen Deneyler

Deneysel çalışmalar iki bölümden oluşmaktadır. İlk olarak, klinoptilolit in amonyum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla, su numuneleri ile izoterm deneyleri daha sonra sürekli sistem deneyleri incelenmiştir. Ayrıca kullanılan su numunelerinin kullanılmadan önce karakterizasyonu yapılmıştır. Deneylerde kullanılan klinoptilolit in tümü sodyum formuna çevrilmiş ve ilk kez kullanılmıştır.

5.4.1 Kesikli deneyler

Deneylerin bu bölümünde yüksek konsantrasyonda amonyum içeren sularda Balıkesir-Bigadiç klinoptilolit inin amonyum tutma kapasitesinin belirlenmesi amacıyla kesikli deneyler yapılmıştır.

Kesikli izoterm deneylerinde 250 mL'lik şilifli kapaklı erlenler kullanılmıştır. pH değeri ve NH_4^+ konsantrasyonları bilinen 150 – 200 mL hacmindeki su numuneleri ile miktarı bilinen Bigadiç klinoptiloliti erlenlere konulmuştur.

Literatürde izoterm deneylerinde 24 saat sonunda sıvı faz ile katı faz konsantrasyonlarının dengeye ulaştığı ve bu noktadan sonra giderim olmadığı belirtilmektedir (Kuleyin ve Ergun, 2004). Bu sebeple izoterm deneyleri, sistemin dengeye gelmesi için sabit sıcaklıkta Gallenkamp marka çalkalayıcıda (shaker) 200 rpm (devir/dak) ile 24 saat çalkalandıktan sonra sıvı faz konsantrasyon ölçümleri yapılarak katı faz konsantrasyonları hesaplanmak suretiyle yapılmıştır. Kullanılan çalkalayıcının soğutma özelliği olmadığından deneyler farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmiştir. Erlene konulan su numunelerinin başlangıç ve denge konsantrasyonları ölçülerek klinoptilolit tarafından adsorplanan amonyum miktarı Denklem 5.2 ile

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (5.2)$$

hesaplanmıştır. Burada

q_e : birim klinoptilolit başına adsorplanan amonyum miktarını ($\text{mg NH}_4^+/\text{g}$ klinoptilolit)

C_0 : numunenin başlangıçtaki amonyum konsantrasyonunu ($\text{mg NH}_4^+/\text{L}$)

C_e : numunenin dengedeki amonyum konsantrasyonunu ($\text{mg NH}_4^+/\text{L}$)

V : numunenin hacmini (mL)

M : erlendeki klinoptilolit miktarını (g)

ifade etmektedir.

İzoterm çalışmaları ile elde edilen eğrilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu sınanmış ve yüksek konsantrasyon izotermelerini temsil eden izoterm modelleri belirlenmiştir.

Kesikli deneyler, distile su ve şebeke suyu ile hazırlanan amonyum klorür çözeltileri, şebeke suyuna amonyum nitrat gübresi eklenerek hazırlanan çözeltiler, gübre endüstrisi atıksuyu ve katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyu ile yapılmıştır. İzoterm deneylerinde, 1 – 2 mm dane boyutunda klinoptilolit ile çalışılmıştır. Bazı

deneyler karşılaştırma amacıyla 2 – 4 mm boyut aralığındaki klinoptilolit kullanılarak tekrarlanmıştır. Bu grup deneylerle ilgili deneysel şartlar Tablo 5.8’de özetlenmektedir.

5.4.2 Sürekli sistem deneyleri

Sürekli sistem deneyleri kapsamında kırılma noktası (breakthrough) analizleri yapılmıştır. Kırılma noktası analizleri, sentetik olarak hazırlan gübre numuneleri üzerinde yürütülmüştür. Bu deneylerde 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti kullanılmıştır. Sistemde 1 m’lik 2.6 cm ve 3.6 cm çapındaki pleksiglas kolonlar, 1 adet iki kafalı Masterflex pompa, 2 adet 50 litrelik besleme bidonu ve iki otomatik numune alıcı mevcuttur.

Kolon çalışmalarında, klinoptilolit arada hava boşluğu kalmayacak şekilde kolona doldurulmuştur. Hava kabarcığı oluşmaması için önce kolona distile su konulmuş üzerine azar azar klinoptilolit konulurken, iyon değiştiricinin kolon içinde eşit dağılması için kolona hafifçe vurulmuştur. Sistem yukarı akışlı olarak işletilmiştir.

Kırılma noktası çalışmalarında, sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi kullanılarak Tablo 5.9’da deney şartları verilen, farklı giriş konsantrasyonlarında ve temas sürelerinde deneyler yapılmıştır. Birinci deneyde giriş amonyum konsantrasyonu 490 – 544 mg/L olan sistemde 10 dakika ile 60 dakika arasında

Tablo 5.8: İzoterm deneyleri için deneysel şartlar

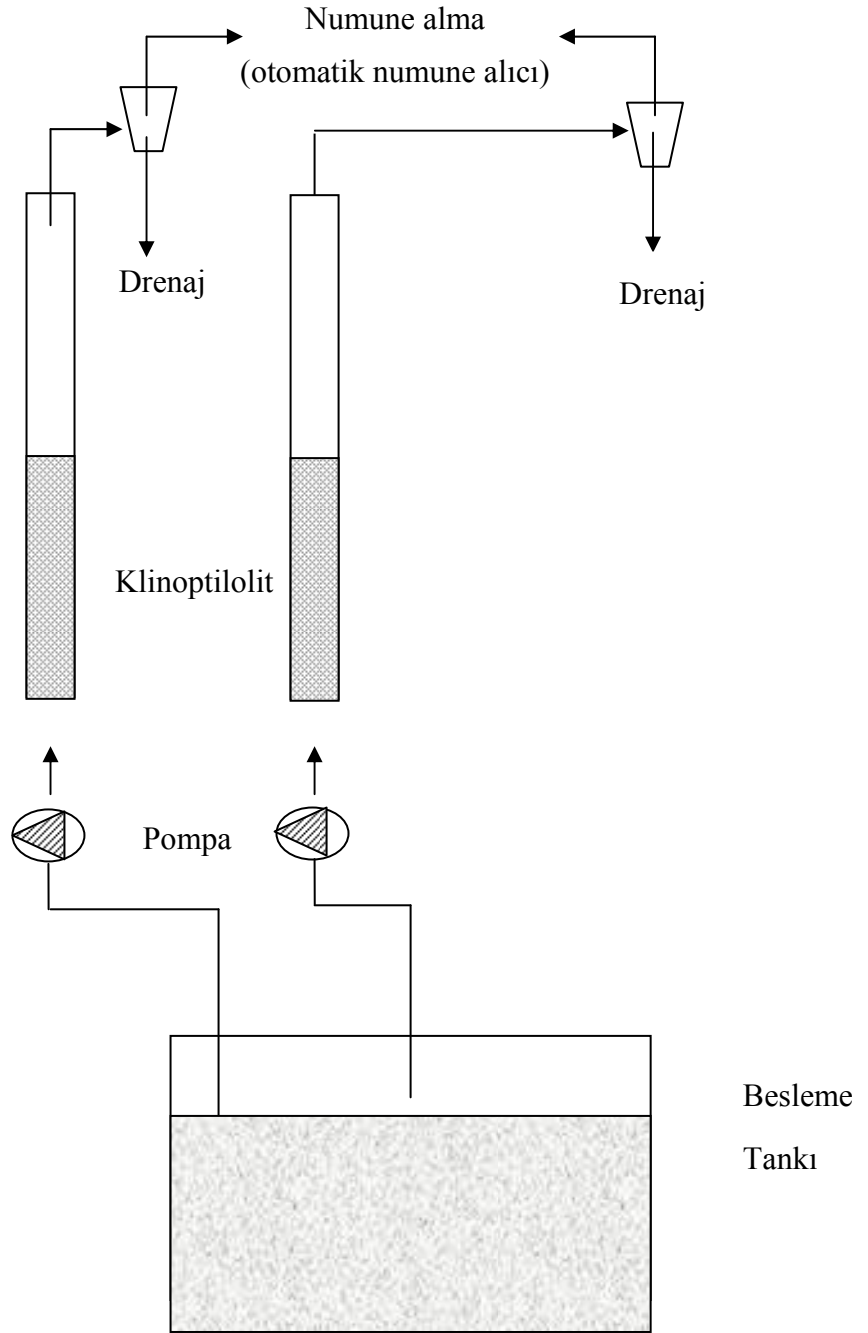
Dane Boyutu	Su Numuneleri	Girişteki amonyum konsantrasyonunun aralığı (mg NH ₄ ⁺ /L)	Klinoptilolit miktarı (g)	pH aralığı	Sıcaklık (°C)	İletkenlik (microhm/cm)
1 – 2 mm	Distile su ile hazırlanmış NH ₄ Cl çözeltisi	80 – 4270	0.5 – 20.0	5.34 – 6.95	22.3 – 25.7	-
	Şebeke suyu ile hazırlanmış NH ₄ Cl çözeltisi	163 – 4180	1.0 – 27.0	6.54 – 7.10	21.0 – 25.9	-
	Sızıntı suyu	1490 – 3470	2.0 – 32.0	7.38 – 7.77	22.2	34500
	Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi	254 – 2110	2.0 – 15.0	6.13 – 6.86	20.4 – 23.0	11000 – 13000
	Gübre atıksuyu	75 – 2380	1.0 – 15.0	4.51 - 7.24	23.9 – 29.6	3400 – 11500
2 – 4 mm	Distile su ile hazırlanmış NH ₄ Cl çözeltisi	67.4 – 4210	0.5 – 12	5.28 – 6.00	-	-
	Şebeke suyu ile hazırlanmış NH ₄ Cl çözeltisi	1000 – 4050	1.0 – 27	6.79 – 6.95	-	-

Tablo 5.9: Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi ile yapılan sürekli sistem deney şartları

	Temas süresi (dak)	Kolon çapı (cm)	Yatak yüksekliği (cm)	Debi (mL/dak)	Klinoptilolit miktarı (g)	Amonyum giriş konsantrasyonu (mg/L)	pH	İletkenlik (micohm/cm)
I. SET	10	2.6	94.0	50	412.000	526	7.32	3000
						524	7.15	3300
	20	3.6	98.0	50	721.036	526	7.32	3000
						524	7.15	3300
	30	2.6	85.0	15	385.634	544	6.71	4200
						525	7.46	3600
	40	2.6	75.3	10	349.824	509	7.46	4000
						537	7.09	3500
	50	2.6	94.0	10	429.327	490	7.24	3500
						544	7.02	3700
	60	2.6	79.1	7	364.260	537	7.24	4200
II. SET	10	2.6	9.42	5	48.154	78.3	7.27	
						79.2	7.36	
	15	2.6	14.13	5	69.739	78.3	7.27	
						79.2	7.36	
	20	2.6	18.83	5	84.691	77.6	7.40	600
						79.1	7.11	640

seçilen altı değişik temas süresinde sistem davranışı incelenmiştir. İkinci deneyde ise giriş amonyum konsantrasyonu yaklaşık 80 mg/L olan sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi ile 10, 15 ve 20 dakikalık üç temas süresinde kırılma noktası analizleri yapılmıştır.

Çıkış numuneleri sürekli ve düzenli olarak otomatik numune alıcı ile, giriş numuneleri ise elle alınarak izlenmiş ve zamana karşı amonyum konsantrasyonları ölçülmüştür. Laboratuarda kullanılan sistem düzeneği Şekil 5.1’de verilmektedir.



Şekil 5.1: İki kolonun birlikte çalıştığı deney düzeneği

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada amonyum konsantrasyonu düşük sulardan iyon değişimi ile amonyum gideriminde başarısı bilinen Bigadiç klinoptilolitinin, bünyesinde evsel atıksulardakinden daha yüksek konsantrasyonlarda amonyum içeren numunelerdeki başarısının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda Bigadiç klinoptilolitinin farklı su/atıksu tipleri için amonyum giderim kapasitesi irdelenmiş ve izoterm model sınamaları yapılmıştır.

Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesi ile ilgili yapılan çalışmalarda, içme suyunu temsil eden nispeten kirlenmemiş sularda klinoptilolitinin amonyum gideriminde başarılı olduğu ve en uygun izoterm modelinin lineer izoterm modeli olduğu saptanmıştır. Evsel atıksularda da klinoptilolitinin kapasite ve izoterm modellerinin sınamaları yapılmış ve Bigadiç klinoptiloliti ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu atıksularda Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesinin kirlenmemiş sulardakine göre daha yüksek olduğu ve en uygun izoterm modelinin Langmuir izoterm modeli olduğu belirlenmiştir (Beler Baykal ve diğ., 2005a).

İyon değişimi teorisinde belirtilen sıvı faz konsantrasyonu arttıkça iyon değiştiricinin iyon tutma kapasitesinin artacağı noktasından hareketle, bünyesinde evsel atıksudakinden daha yüksek konsantrasyonda amonyum içeren su numunelerinde, klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin evsel atıksulardaki kapasitesinden daha yüksek olması beklenmektedir. Beler Baykal ve diğ. (2005a) tarafından yapılan TÜBİTAK projesinde, sıvı faz amonyum konsantrasyonları yükseldikçe izoterm eğrisinin BET izoterm modelini çağrıştırdığı belirtilmekte ve incelenmesi önerilmektedir. Bu noktada elde edilen izotermelerin BET izoterm modeline uyması halinde, amonyum tutma kapasitesinde önemli miktarda artış görüleceği beklenmelidir. Bu sebeple, bu çalışmada yüksek amonyum konsantrasyonlarında Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesinin ne kadar artacağı ve belli bir limit değere ulaşip ulaşmayacağı ele alınmıştır. Ayrıca yüksek konsantrasyonları da içeren aralıklar için en uygun izoterm modelinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmanın başlangıcında Bigadiç klinoptilolitinin teorik katyon değişirme kapasitesi belirlenmiştir. Bunun için ikinci bölümde özetlendiği şekilde Inglezakis (2005) tarafından verilen klinoptilolit içerdği değişebilir iyonlar olan Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ve Mg^{2+} un miktarları esas alınarak yapılan hesaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem uyarınca bu iyonların her birinin klinoptilolit içindeki miktarları mek iyon/g klinoptilolit olarak hesaplanmış ve toplamı alınmıştır. Tablo 5.2 (İnan, 2001) ve Tablo 5.3 (Çınar, 2003b)'de verilen farklı yer ve zamanlarda alınan klinoptilolit numunelerinin kimyasal analizine göre, Bigadiç klinoptilolitinin hesaplanan teorik katyon değişim kapasitesi birinci numune için 2.14 mek/g ve ikinci numune için 2.34 mek/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, Inglezakis (2005) tarafından % 100 klinoptilolit içeren zeolitler için 2.32 ± 0.12 mek/g olarak verilen değerlerle uyum halindedir.

Bu çalışma ağırlıklı olarak farklı sularda yapılan izoterm deneylerini içermektedir. İlk olarak suda yarışan iyonların olmaması durumunda Bigadiç klinoptilolitinin limit kapasitesini belirlemek amacıyla, distile suya amonyum klorür eklenerek hazırlanmış numunelerde deneyler yapılmıştır. Daha sonra şebeke suyuyla hazırlanan sentetik su numunelerinde ve atıksularda deneyler tekrarlanarak farklı yarışan iyonların bulunduğu bu sularda klinoptilolit amonyum tutma kapasitesindeki değişim incelenmiş ve uygun modeller belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çerçevede şebeke suyuna önce amonyum klorür sonra amonyum nitrat gübresi eklenerek sentetik numuneler hazırlanmıştır. Ayrıca yüksek amonyum konsantrasyonlu atıksulara örnek olarak seçilen gübre endüstrisi atıksuyu ve katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyunda deneyler yürütülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında sentetik olarak hazırlanan gübre numunesinde değişik giriş amonyum konsantrasyonlarında ve farklı temas sürelerinde sürekli sistem davranışları incelenmiştir.

Çalışmanın ağırlığını kesikli izoterm deneyleri oluşturmaktadır. Kesikli deneylerde sabit sıcaklıkta denge halinde bir iyonun katı faz ile sıvı faz arasındaki dağılımını gösteren izotermeler oluşturulduktan sonra izoterm modelleri ile uygunlukları sınanmıştır.

İzoterm çalışmalarında Bölüm 5’de açıklandığı üzere dengedeki sıvı faz amonyum konsantrasyonları ölçülmüş, bu değerler kullanılarak katı faz konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Sürekli deneylerde ise değişik giriş konsantrasyonlarında ve temas sürelerinde zamana karşı çıkış amonyum konsantrasyon verileri üretilerek uygun işletme şartları değerlendirilmiştir.

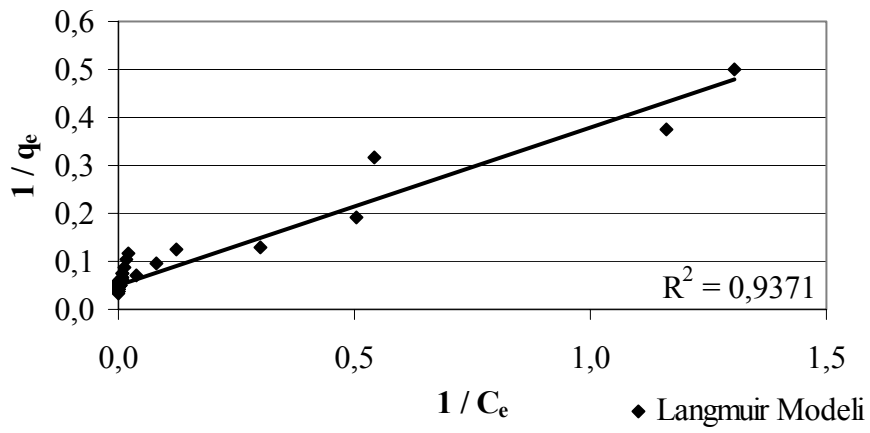
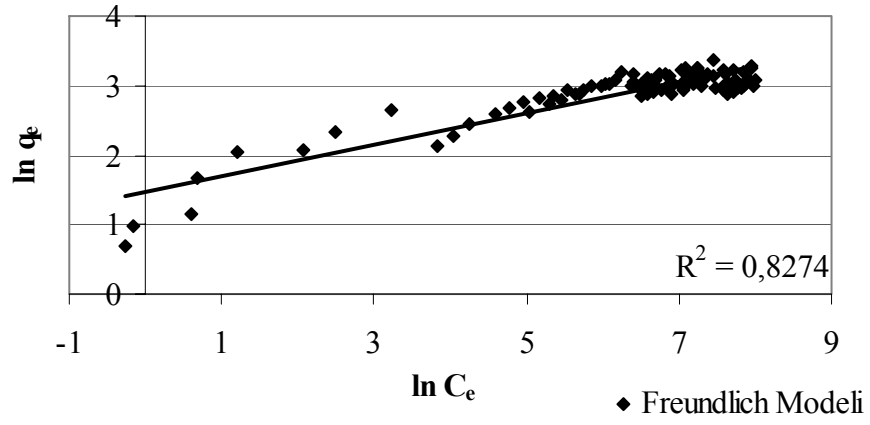
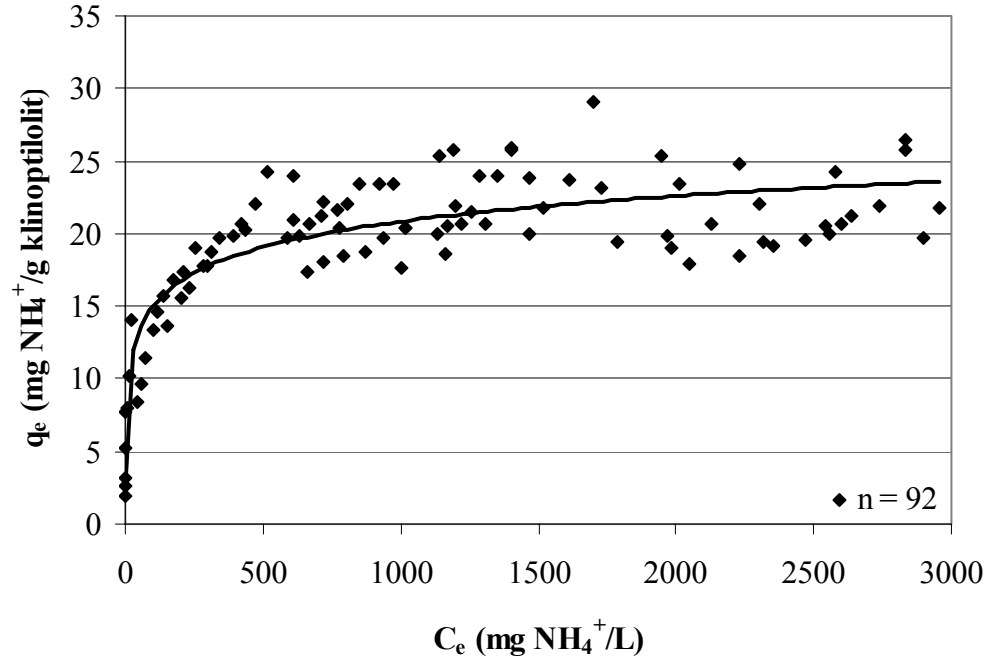
Çalışmadaki izoterm deneylerinde ağırlıklı olarak 1 – 2 mm dane boyutundaki klinoptilolit kullanılmıştır. Distile su ve şebeke suyu ile hazırlanan amonyum klorür çözeltilerinde 2 – 4 mm dane boyutundaki klinoptilolit ile deneyler tekrarlanarak farklı boyut aralığındaki klinoptilolit in amonyum tutma kapasitesi karşılaştırılmıştır. Sürekli sistem deneylerinde ise sadece 1 – 2 mm boyutundaki klinoptilolit ile deneyler yapılmıştır.

6.1 Kesikli Deneyler

Bu bölümdeki çalışmalar, Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksu mertebesinde yüksek konsantrasyonda amonyum içeren sulardan amonyum giderim kapasitesinin ve değişik sulardaki kapasite değişiminin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bununla birlikte çalışmada izoterm model sınamaları da yapılmıştır.

İlk etapta, Bigadiç klinoptilolitinin üzerinde tutabileceği limit amonyum miktarı, içinde sadece amonyum iyonlarının bulunduğu distile suya amonyum klorür eklenerek hazırlanan su numuneleri kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Bu su numunesi için izoterm eğrisi, 0 – 3000 mg NH_4^+ /L sıvı faz denge konsantrasyonu aralığında oluşturulmuştur. Distile su ile hazırlanmış amonyum klorür çözeltisi için izoterm eğrisi ve izoterm modelleri Şekil 6.1’de gösterilmektedir.

0 – 3000 mg NH_4^+ /L aralığında izoterm model sınamaları yapıldığında, yüzeydeki tek tabaka tamamlandığında birim ağırlıktaki iyon değiştiricinin adsorbladığı madde miktarını gösteren Q^0 değeri 19.57 ve b sabiti 0.0154 olan Langmuir izoterm Denklem 6.1’deki eşitlikle



Şekil 6.1: Distile su ile hazırlanan su numunesinde 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

$$q_e = \frac{0.3005C_e}{1 + 0.0154C_e} \quad R^2 = 0.9371 \quad (6.1)$$

K_f sabiti 4.3833 ve $1/n$ değeri 0.2243 olan Freundlich izoterm modeli ise Denklem 6.2'deki eşitlikle

$$q_e = 4.3833C_e^{0.2243} \quad R^2 = 0.8274 \quad (6.2)$$

ifade edilmektedir.

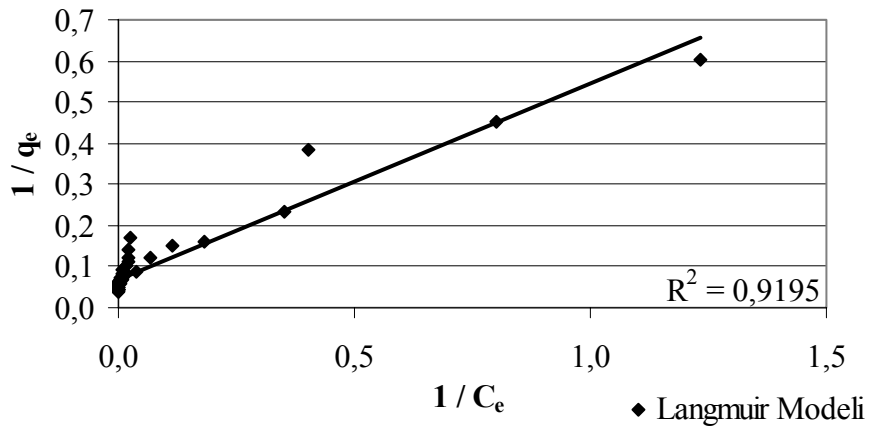
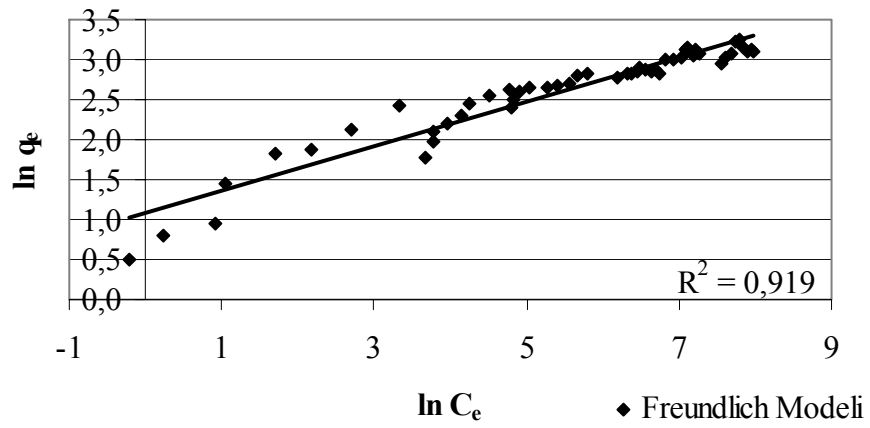
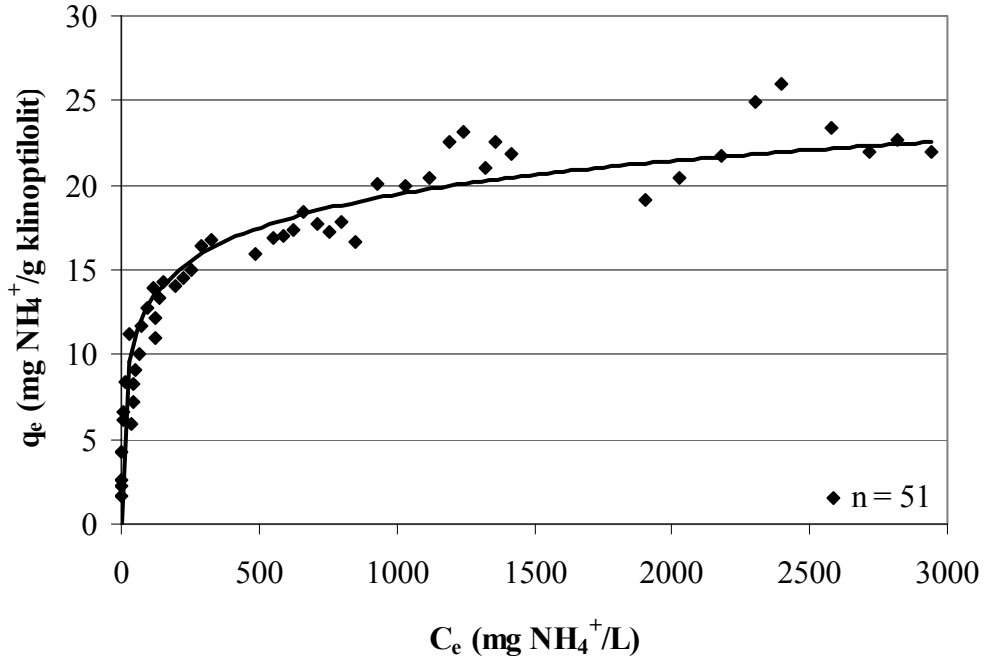
Bu iki model incelendiğinde, 0 – 3000 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyon aralığında distile su ile hazırlanan çözeltide Bigadiç klinoptilolitinin izoterm eğrisi için regresyon katsayısı daha iyi sonuç veren Langmuir izoterm modelinin uygun model olduğu görülmektedir.

Suda sadece amonyum iyonları bulunması durumunda, Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi, 0 – 500 mg/L amonyum konsantrasyon aralığında hızla artmakta, bu noktadan sonra kapasite artışı azalmakta ve 1500 mg NH_4^+/L 'den sonra önemli değişiklik görülmemektedir.

Distile su ile hazırlanan su numunesinde elde edilen Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi, klinoptilolitinin tutabileceği limit amonyum miktarını göstermektedir. Bu durumda, su numunesinde klinoptilolit tarafından tutulması beklenen diğer iyonlar bulunmamakta ve klinoptilolitinin tüm yüzeyinin amonyum iyonları tarafından kullanılması beklenmektedir.

Elde edilen veriler incelendiğinde ölçülen en yüksek sıvı faz konsantrasyonu olan 2960 mg NH_4^+/L için ölçülen değer 21.80 mg NH_4^+/g klinoptilolittir. Bu sıvı faz konsantrasyonu için yukarıda verilen en uygun izoterm modeli olan Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan değer 19.09 mg NH_4^+/g klinoptilolittir.

Şekil 6.2'de distile su ile hazırlanan çözelti için 0 – 3000 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyon aralığında 2 – 4 mm boyut aralığında Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları gösterilmektedir. Bu boyut aralığında izoterm eğrisinin model sınaması yapıldığında Q^0 değeri 15.04 ve b sabiti 0.1392 olan Langmuir izoterm modeli Denklem 6.3'de verilen eşitlikle



Şekil 6.2: Distile su ile hazırlanan su numunesinde 2 – 4 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

$$q_e = \frac{2.0929C_e}{1 + 0.1392C_e} \quad R^2 = 0.9195 \quad (6.3)$$

K_f sabiti 2.9541 ve $1/n$ değeri 0.2765 olan Freundlich izoterm modeli için ise Denklem 6.4'deki eşitlik

$$q_e = 2.9541C_e^{0.2765} \quad R^2 = 0.9190 \quad (6.4)$$

elde edilmiştir.

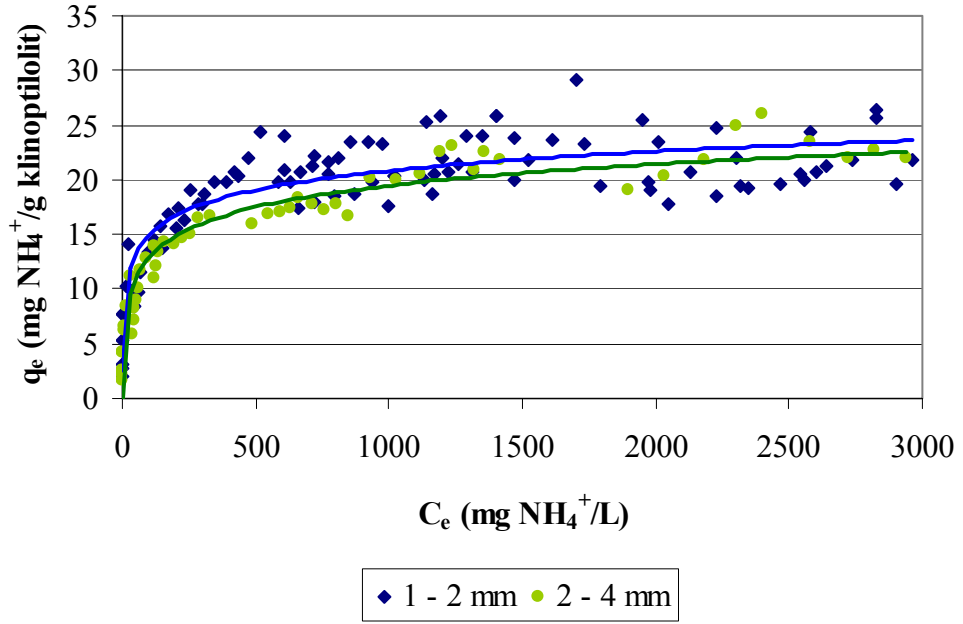
Distile su ile hazırlanan su numunelerinde 0 – 3000 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyon aralığında 2 – 4 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde izoterm eğrisi için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin regresyon katsayısı birbirine çok yakın olmasına rağmen, Langmuir izoterm modelinin regresyon katsayısı daha iyi sonuç vermektedir.

Distile su çözeltisi için elde edilen izoterm eğrisinden de görüleceği üzere kapasite değerleri, 500 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızla artmakta daha sonra artış hızı azalmakta ve 1500 mg NH_4^+/L değerinden sonra önemli bir farklılık göstermektedir. En yüksek sıvı faz konsantrasyonu olan 2940 mg NH_4^+/L değeri için ölçülen kapasite değeri ise 21.94 mg NH_4^+/g klinoptilolittir. Bu değer için Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan kapasite değeri 15.0 mg NH_4^+/g klinoptilolittir.

Bu izoterm eğrisi de 2 – 4 mm boyut aralığında Bigadiç klinoptilolitinin tutabileceği limit amonyum değerlerini göstermektedir.

Şekil 6.3'de distile su ile hazırlanan amonyum klorür çözeltilerinde 1 – 2 mm ve 2 – 4 mm boyut aralığında klinoptilolitinin kapasite karşılaştırılması verilmektedir. Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin, birbirine yakın değerler olmasına karşın 1 – 2 mm boyut aralığındaki klinoptilolitle giderilen amonyum miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebi küçük boyut aralığında klinoptilolitinin yüzey alanının fazla olması ve amonyum iyonlarının klinoptilolitinin bu yüzeyleri ile daha kolay temas edebilmesindendir.

Sentetik olarak hazırlanan su numunelerinden şebeke suyuna amonyum klorür eklenerek hazırlanan numune için elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları



Şekil 6.3: Distile su ile hazırlanan su numunesinde 1 – 2 mm ve 2 – 4 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırılması

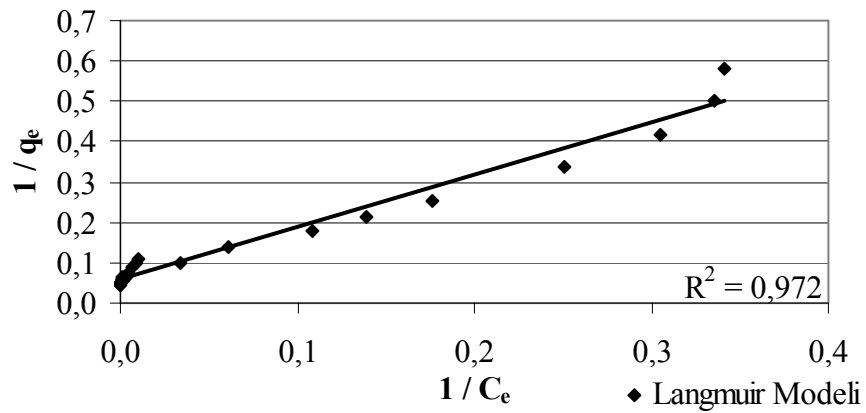
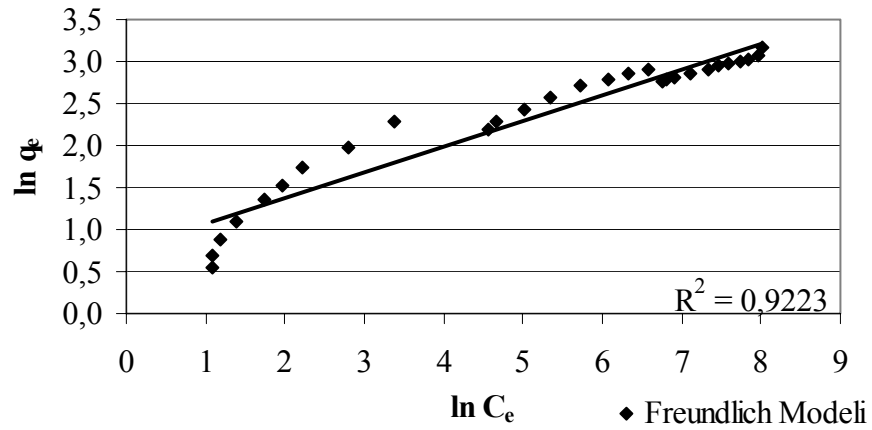
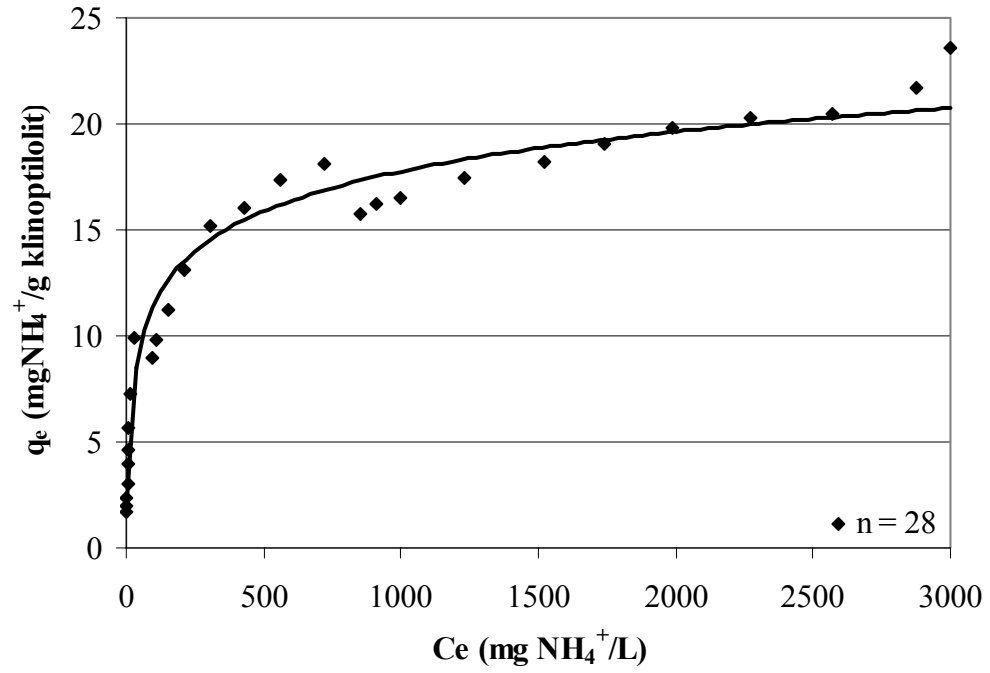
Şekil 6.4’de verilmektedir. Bu su numunesi, ortamda kalsiyum ve magnezyum gibi klinoptilolit tarafından tutulabilecek diğer iyonlarında olması durumunda amonyum tutma kapasitesindeki değişimi belirlemek amacıyla hazırlanmıştır. Şebeke suyu ile hazırlanan bu su numunesi orta sertlikte bir sudur ve ortamdaki kalsiyum iyonu 100 – 110 mg CaCO₃/L ve magnezyum iyonu 18 – 20 mg CaCO₃/L konsantrasyon aralığında değişmektedir.

Şebeke suyu ile hazırlanan su numunesinde de 500 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızla artan kapasite, bu noktadan sonra daha yavaş artmakta 1500 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyonundan sonra önemli bir farklılık göstermemektedir.

Bu su numunesi ile elde edilen izoterm modelleri incelendiğinde Q⁰ değeri 17.51 ve b sabiti 0.0440 olan Langmuir izoterm modeli Denklem 6.5’deki eşitlikle

$$q_e = \frac{0.7705C_e}{1 + 0.0440C_e} \quad R^2 = 0.9720 \quad (6.5)$$

K_f değeri 2.1473 ve 1/n değeri 0.3066 olan Freundlich izoterm modeli ise Denklem 6.6’daki eşitlikle



Şekil 6.4: Şebeke suyu ile hazırlanan su numunesinde 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

$$q_e = 2.1473C_e^{0.3066} \quad R^2 = 0.9223 \quad (6.6)$$

ifade edilmektedir.

Şebeke suyu ile hazırlanan su numuneleri elde edilen izoterm eğrisinin model sınaması yapıldığında daha iyi sonuç veren Langmuir izoterm modelinin uygun model olduğu görülmektedir.

Bu su numunesinde ölçülen en yüksek kapasite 3000 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyonu için 23.60 mg NH₄⁺/g klinoptilolittir. Aynı zamanda bu numunede en yüksek sıvı faz konsantrasyonu olan bu nokta için en uygun model olan Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan kapasite değeri 17.38 mg NH₄⁺/g klinoptilolittir.

Klinoptilolitin farklı boyut aralığındaki kapasite değişimini görmek için 2 – 4 mm dane boyutundaki klinoptilolit kullanılarak şebeke suyu ile hazırlanan çözeltide yapılan deneyler sonucunda elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları Şekil 6.5’de gösterilmektedir.

Bu boyut aralığında elde edilen izotermin modellere uygunluğu incelendiğinde, en uygun modelin regresyon katsayısı 0.9425 olan Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir ve bu model için Denklem 6.7’de verilen eşitlikle

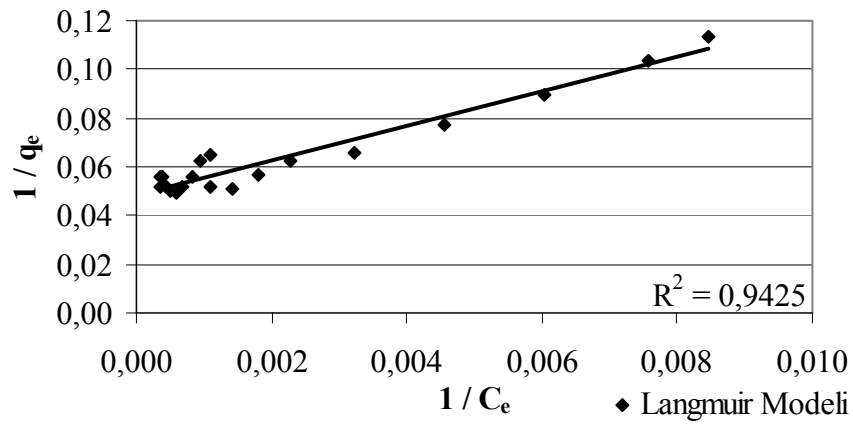
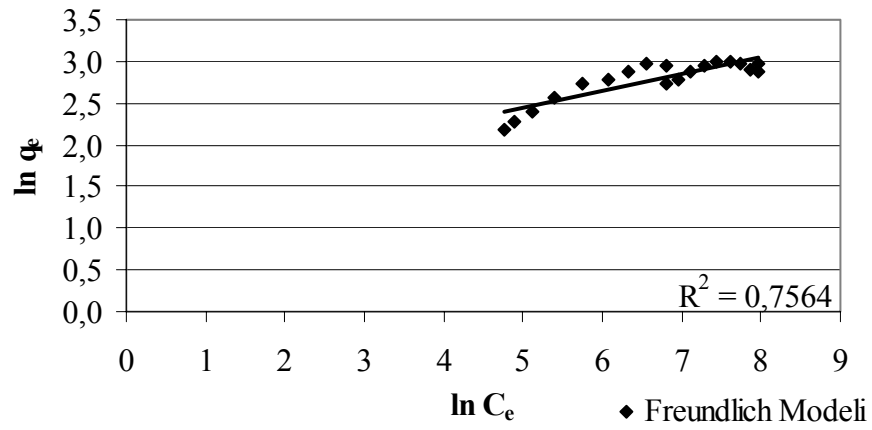
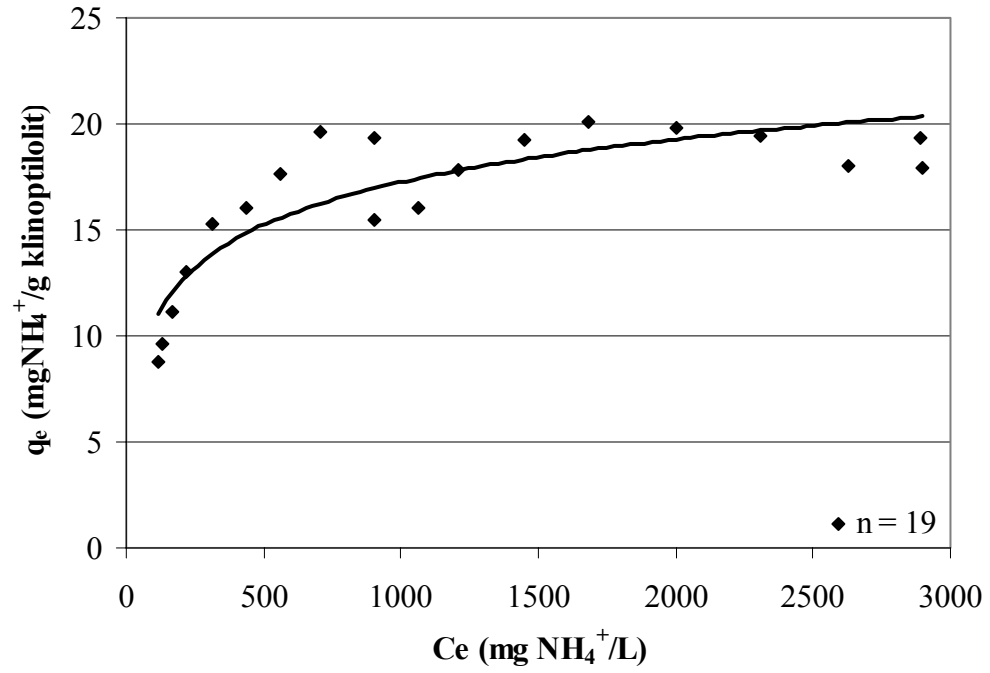
$$q_e = \frac{0.1407C_e}{1 + 0.0068C_e} \quad (6.7)$$

regresyon katsayısı 0.7564 olan Freundlich izoterm modeli için ise Denklem 6.8’deki eşitlik

$$q_e = 4.1317C_e^{0.2043} \quad (6.8)$$

elde edilmiştir.

0 – 3000 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyon aralığını içeren izoterm eğrisinde yine kapasite değeri, 500 mg NH₄⁺/l sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızla artmakta, bu noktadan sonra artışı azalmakta ve 1500 mg NH₄⁺/l sıvı faz konsantrasyonundan sonra kapasitede önemli bir değişiklik görülmemektedir.

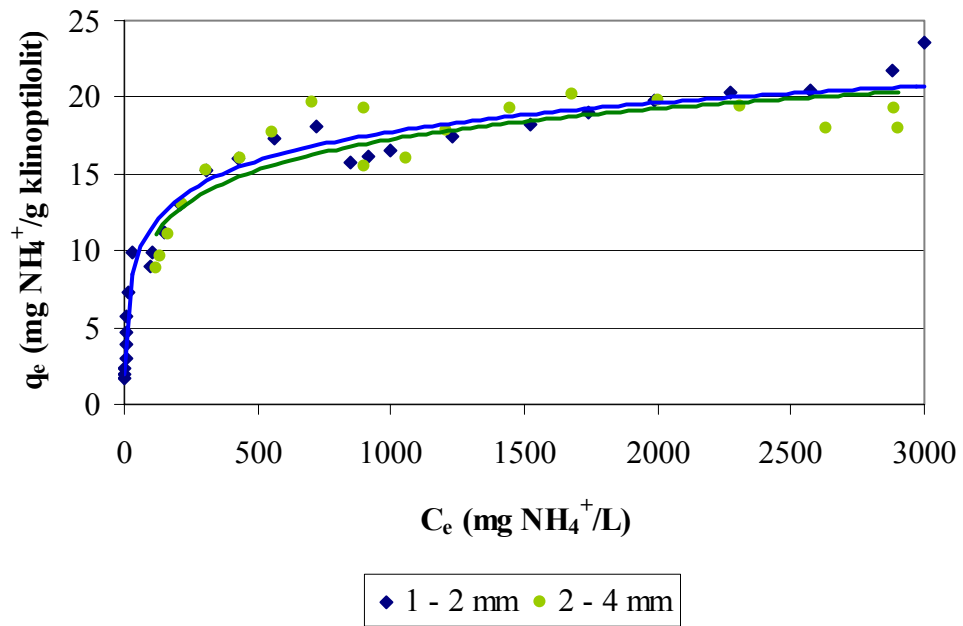


Şekil 6.5: Şebeke suyu ile hazırlanan su numunesinde 2 – 4 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

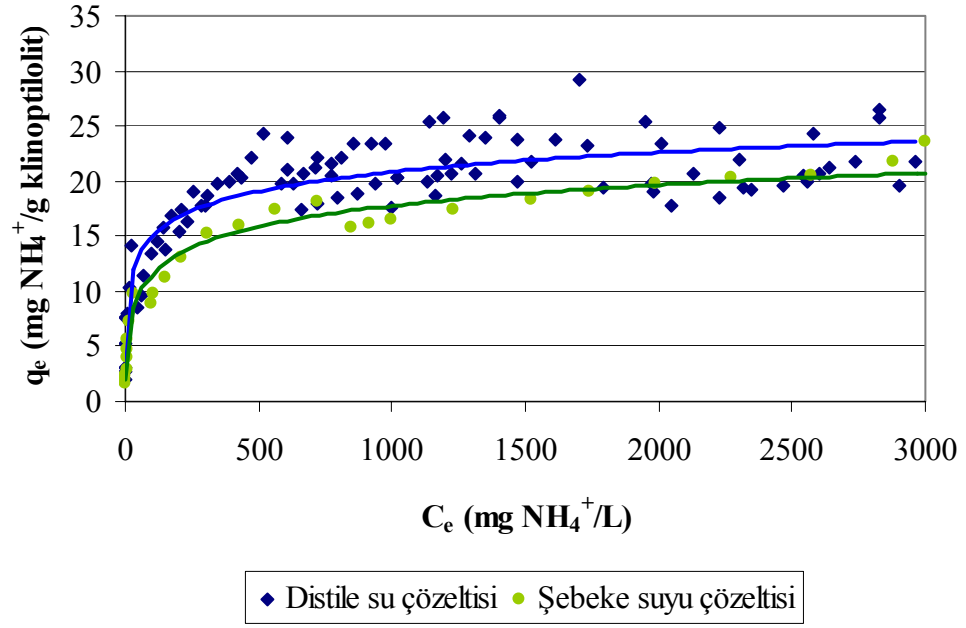
Şebeke suyu ile hazırlanan çözeltide ölçülen en yüksek sıvı faz konsantrasyonu olan 2900 mg NH_4^+/L için ölçülen değer 17.97 mg NH_4^+/g klinoptilolit ve bu sıvı faz konsantrasyonu için Langmuir izoterm modeli ile hesaplan değer 19.69 mg NH_4^+/g klinoptilolittir.

Şebeke suyu ile hazırlanan numunelerde farklı boyut aralığındaki Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi Şekil 6.6'da karşılaştırılmaktadır. Bu su numunesinde farklı boyut aralığındaki klinoptilolit ile elde edilen kapasiteler, 1 – 2 mm boyutu aralığındaki klinoptilolitte daha yüksek olmasına rağmen, bu iki boyut aralığında elde edilen kapasite değerleri birbirine çok yakındır. Bu sonuç, yüksek konsantrasyonlarda iki boyut aralığının da kullanılabileceğini ve kapasitede önemli bir farklılık olmayacağını göstermektedir.

Distile su ve şebeke suyu ile hazırlanan numunelerde Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin karşılaştırılması 1 – 2 mm boyut aralığındaki klinoptilolit için Şekil 6.7'de ve 2 – 4 mm boyut aralığındaki klinoptilolit için Şekil 6.8'de verilmektedir. Her iki boyut aralığında da distile su ile hazırlanan numunede Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen kapasite değerleri daha yüksektir. Distile su ile hazırlanan su numunesinde sadece amonyum iyonları bulunduğuundan klinoptilolit yüzeyi sadece amonyum iyonları tarafından kullanılmaktadır. Şebeke suyu ile

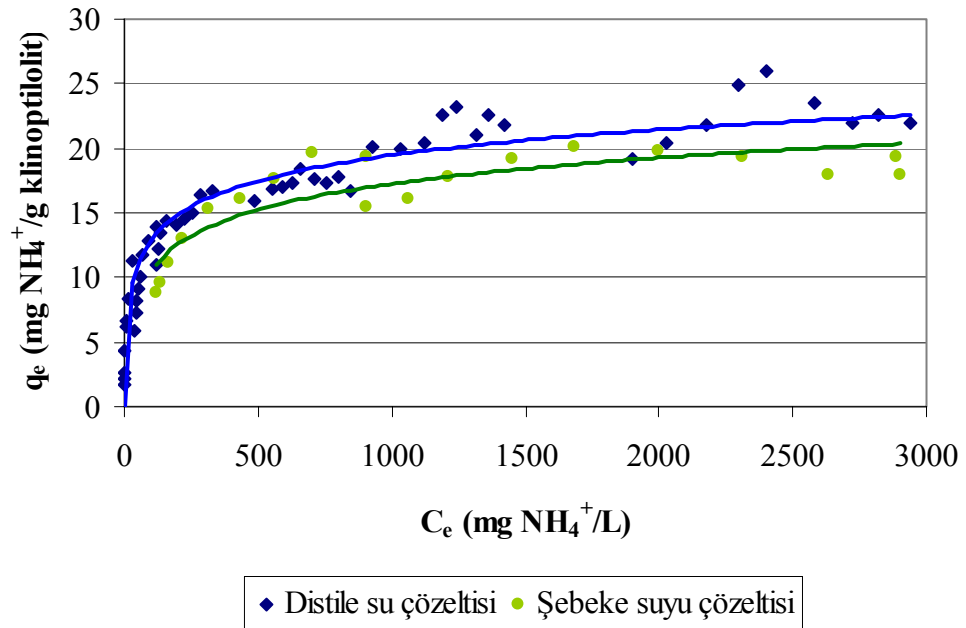


Şekil 6.6: Şebeke suyu ile hazırlanan su numunesinde 1 – 2 mm ve 2 – 4 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırılması



Şekil 6.7: Distile su ve şebeke suyu ile hazırlanan numunelerde 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırmaları

hazırlanan su numunesinde ise ortamda kalsiyum ve magnezyum gibi yarışan iyonlar bulunmaktadır. Şebeke suyundaki bu kalsiyum ve magnezyum iyonları klinoptilolit yüzey alanının bir kısmını kullanmaktadır. Bu durumda amonyum iyonları için daha az tutunma alanı kalmakta ve amonyumun tutunabileceği yüzey azalmaktadır. Bu



Şekil 6.8: Distile su ve şebeke suyu ile hazırlanan numunelerde 2 – 4 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırmaları

sebeple şebeke suyu ile hazırlanan numunede elde edilen kapasite değerleri distile su ile hazırlanan su numunesinde elde edilen değerlerden düşüktür.

Çeçen ve diğ. (1995) makalesi esas alınarak şebeke suyuna amonyum nitrat gübresi eklenerek elde edilen sentetik gübre numunesi için 0 – 2000 mg NH₄⁺/L sıvı faz denge konsantrasyon aralığında yapılan izoterm eğrisi ve model sınamaları Şekil 6.9’da verilmektedir. Bu çalışmada kullanılan gübre atıksuyunda bu sıvı faz konsantrasyonları görülmemesine karşın klinoptilolitinin kapasitesinin diğer su numunelerindeki kapasitesi ile karşılaştırılabilmesi için bu değere kadar çıkılmıştır.

Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesinde klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi, 200 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızla artmakta, bu noktadan sonra artışı azalmaktadır ve 1400 mg NH₄⁺/L değerinden sonra kapasitede önemli bir değişiklik görülmemektedir.

Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi için model sınamaları yapıldığında Q⁰ değeri 15.87 ve b değeri 0.0364 olan Langmuir izoterm modeli için Denklem 6.9’da gösterilen eşitlik

$$q_e = \frac{0.5786C_e}{1 + 0.0364C_e} \quad R^2 = 0.9613 \quad (6.9)$$

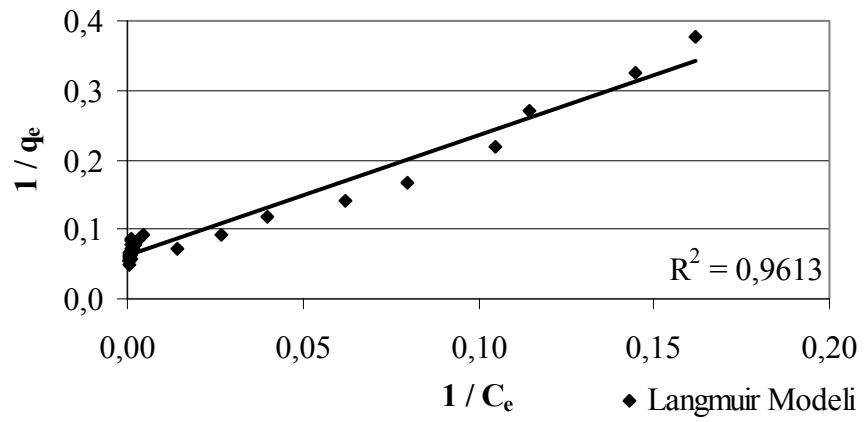
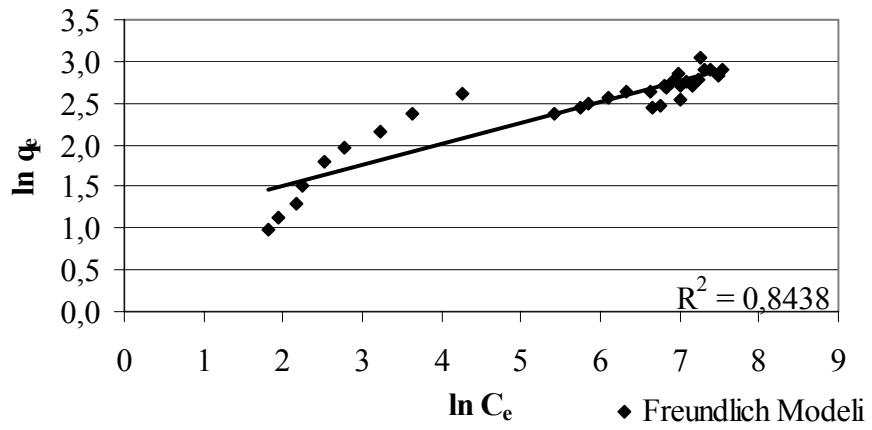
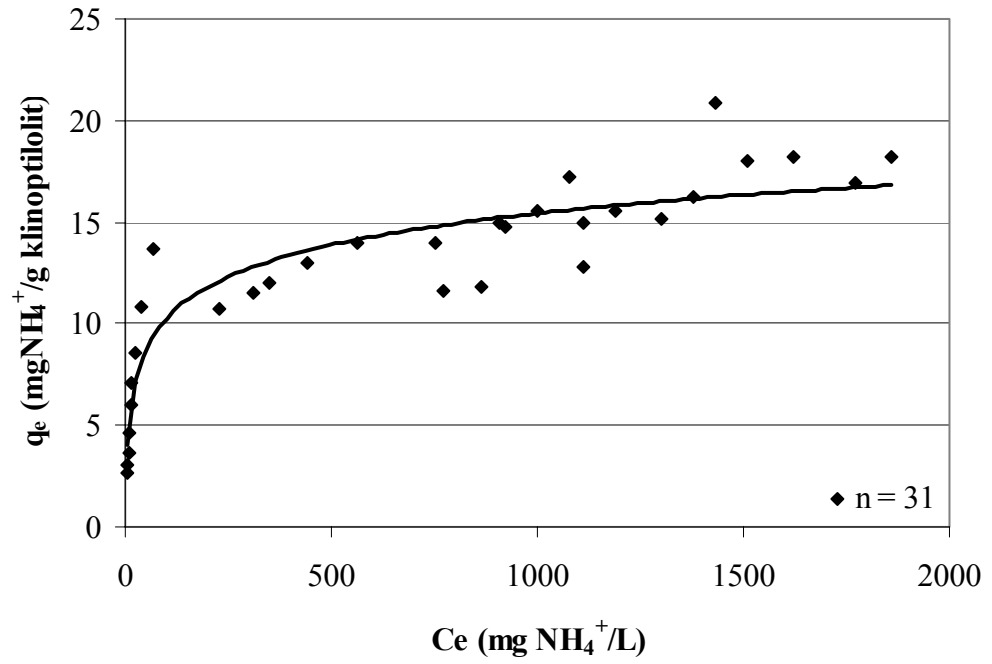
K_f sabiti 2.7503 ve 1/n sabiti 0.2505 olan Freundlich izoterm modeli içinde Denklem 6.10’deki eşitlik

$$q_e = 2.7503C_e^{0.2505} \quad R^2 = 0.8438 \quad (6.10)$$

elde edilmiştir.

Sentetik olarak hazırlanan gübre Langmuir izoterm modelinin uyumlu olduğu görülmektedir.

Bu su numunesinde ölçülen en yüksek sıvı faz konsantrasyonu olan 1430 mg NH₄⁺/L için ölçülen yüzey kapasitesi 18.17 mg NH₄⁺/g klinoptilolittir. Bu değer için Langmuir izoterm modeli ile hesaplanan kapasite değeri 15.60 mg NH₄⁺/g klinoptilolittir. Distile su ve şebeke suyu ile hazırlanan su numuneleri ile



Şekil 6.9: Sentetik gübre atıksuyunda 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

karşılaştırıldığında sentetik gübre atıksuyunda klinoptilolit in amonyum tutma kapasitesinin daha az olduğu görülmektedir.

Distile su ile hazırlanan su numunelerinden ve sentetik numunelerden sonra atıksular kullanılarak izoterm eğrileri oluşturulmuştur. İlk olarak amonyum konsantrasyonu yüksek olan atıksulara örnek olarak seçilen gübre endüstrisi atıksuyu ile izoterm deneyleri yapılmıştır. Gübre endüstrisinden alınan atıksu numunesindeki amonyum konsantrasyonu literatürdeki verilen konsantrasyon aralığı ile karşılaştırıldığında düşük bir değerde olmasına rağmen klinoptilolit in uygulamada kullanılabilirliği açısından iyi bir örnektir.

Gübre endüstrisinden ilk alınan atıksuda ve atıksuyun orijinal pH'ı olan pH 9'da yapılan izoterm deneylerinin sonuçları ve model sınamaları Şekil 6.10'da gösterilmektedir. 0 – 50 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyon aralığında gübre endüstrisi atıksuyunda Q⁰ değeri 6.96 ve b değeri 0.0657 olan Langmuir izoterm modeli için Denklem 6.11'de verilen eşitlik

$$q_e = \frac{0.4573C_e}{1 + 0.0657C_e} \quad R^2 = 0.9684 \quad (6.11)$$

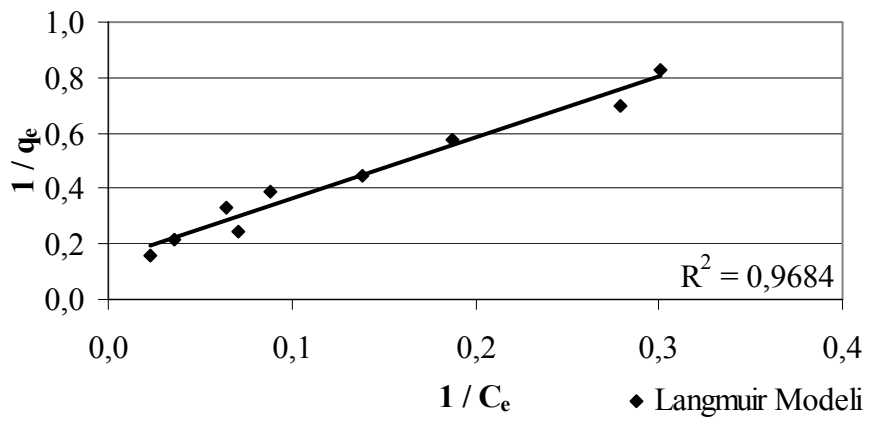
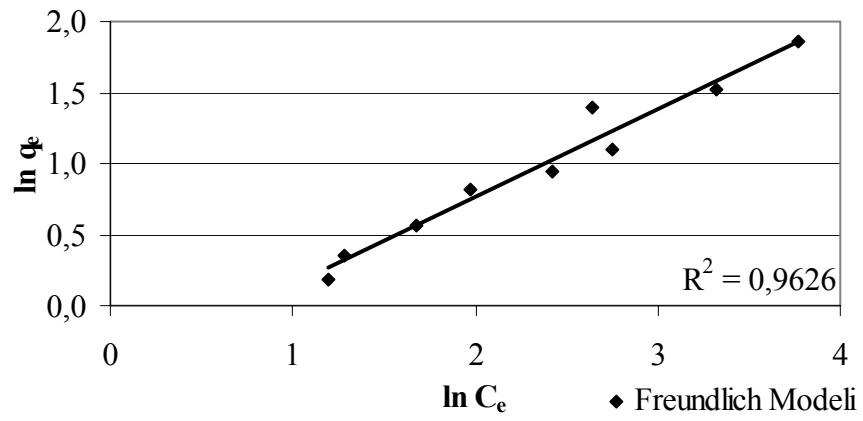
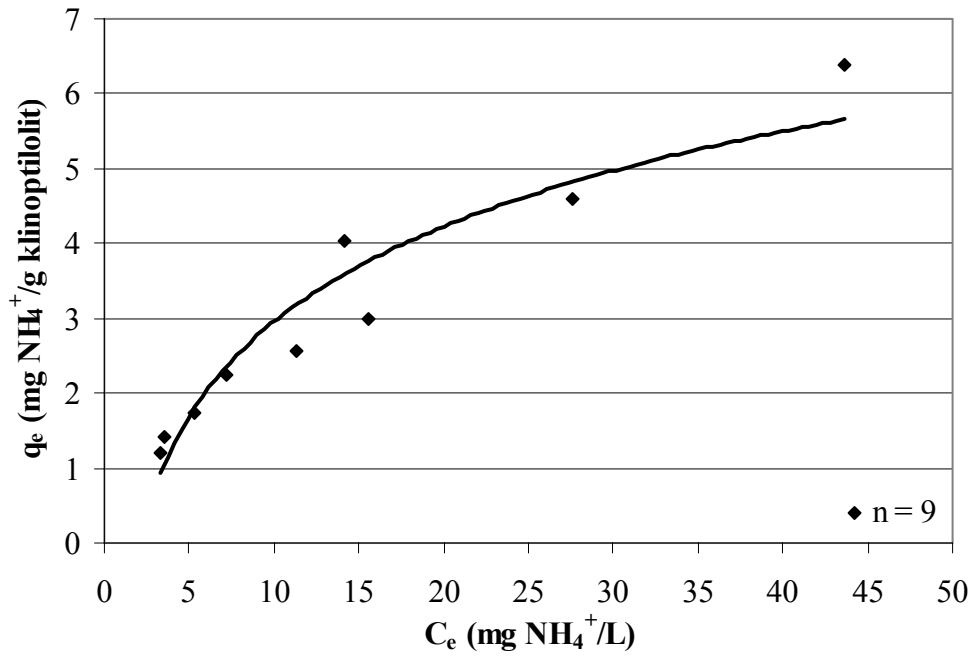
K_f sabiti 0.6256 ve 1/n değeri 0.6154 olan Freundlich izoterm modeli içinde Denklem 6.12'deki eşitlik

$$q_e = 0.6256C_e^{0.6154} \quad R^2 = 0.9626 \quad (6.12)$$

elde edilmiştir.

Gübre atıksuyu ile elde edilen izotermelerin model sınaması yapıldığında her iki modelin regresyon katsayıları birbirine yakın olmasına karşın Langmuir izoterm modelinin daha uygun olduğu görülmektedir.

Gübre atıksuyu izoterm inde en yüksek sıvı faz konsantrasyonu olan 43.6 mg NH₄⁺/L'de ölçülen kapasite değeri 6.39 mg NH₄⁺/g klinoptilolittir. Bu değer için Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değeri 5.16 mg NH₄⁺/g klinoptilolittir.



Şekil 6.10: Gübre atıksuyunda pH 9’da 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

Tesisten alınan ikinci gübre atıksuyunda ve orijinal pH'ı olan pH 7.24'de yapılan izoterm deneylerinin sonuçları ve model sınamaları Şekil 6.11'de gösterilmektedir. Atıksudaki amonyum konsantrasyonu amonyum klorür eklenerek yükseltilmiş ve 0 – 2000 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyon aralığında izoterm eğrisi elde edilmiştir. Bu konsantrasyon aralığında gübre endüstrisi atıksuyunda Q⁰ değeri 19.30 ve b değeri 0.0222 olan Langmuir izoterm modeli için Denklem 6.13'de verilen eşitlik

$$q_e = \frac{0.4291C_e}{1 + 0.0222C_e} \quad R^2 = 0.9551 \quad (6.13)$$

K_f sabiti 2.0561 ve 1/n değeri 0.3270 olan Freundlich izoterm modeli içinde Denklem 6.14'deki eşitlik

$$q_e = 2.0561C_e^{0.3270} \quad R^2 = 0.7960 \quad (6.14)$$

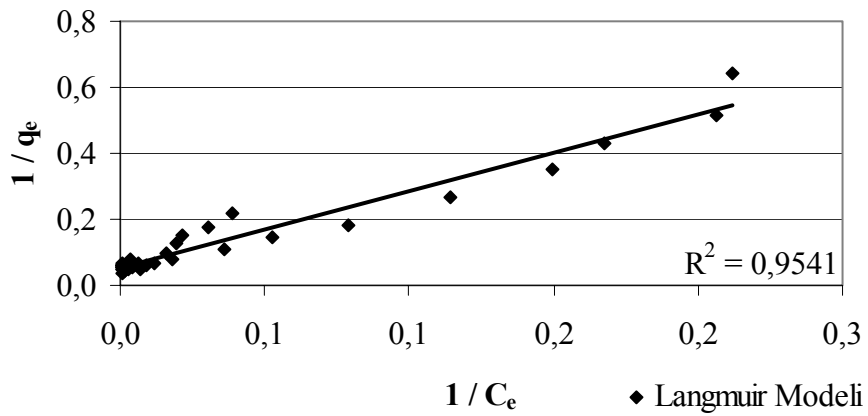
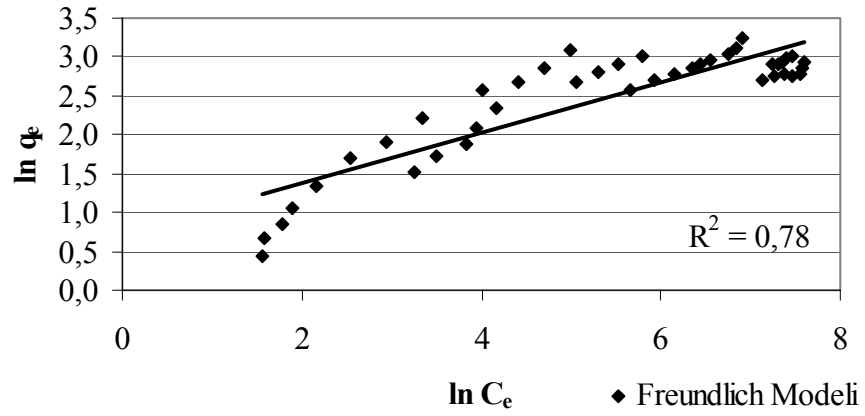
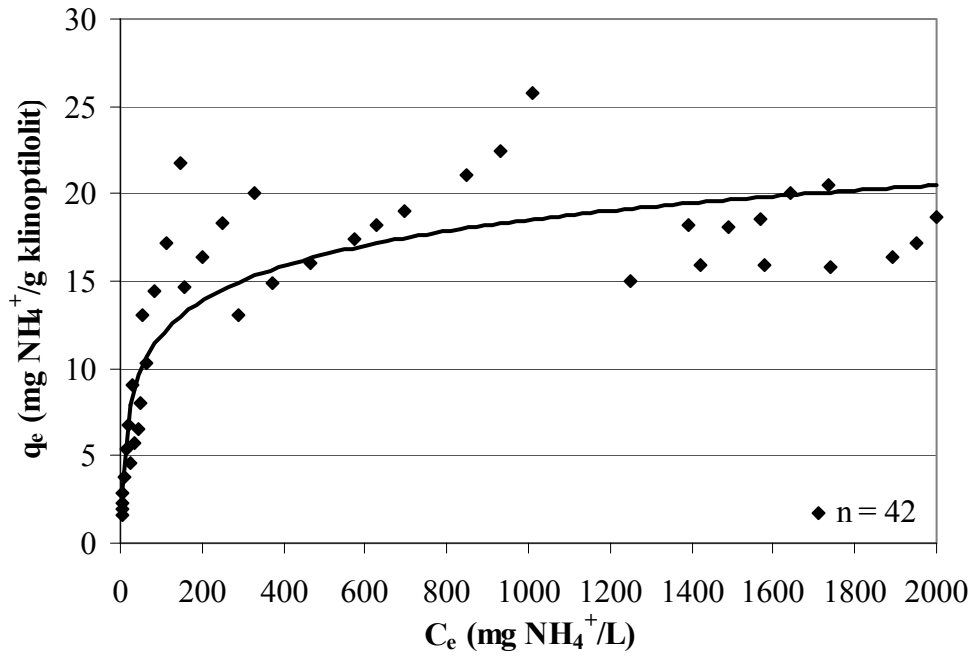
elde edilmiştir.

Gübre atıksuyu ile elde edilen izotermelerin model sınaması yapıldığında Langmuir izoterm modelinin uygun olduğu görülmektedir.

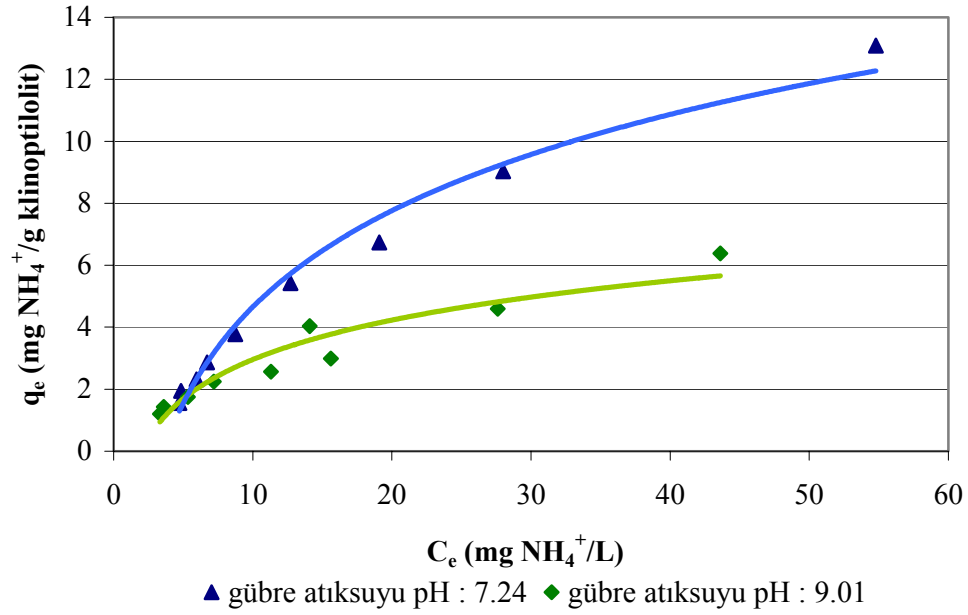
Gübre atıksuyu izotermine en yüksek sıvı faz konsantrasyonu olan 2000 mg NH₄⁺/L'de ölçülen kapasite değeri 18.67 mg NH₄⁺/g klinoptilolittir. Bu değer için Langmuir modeli ile hesaplanan kapasite değeri 18.90 mg NH₄⁺/g klinoptilolittir.

Gübre atıksuyu için elde edilen izoterm eğrisinden de görüleceği gibi kapasite değerleri 200 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızla artmasına karşın, bu noktadan sonra artış azalmakta ve 1400 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyonundan sonra önemli bir farklılık göstermemektedir.

Gübre atıksuyu ile yapılan izoterm deneylerinde 0 – 50 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyon aralığında pH'ın etkisi Şekil 6.12'de gösterilmektedir. Tesisten farklı zamanlarda alınan atıksularda pH'ın 7 ile 9 arasında değiştiği görülmüştür. Teorik olarak pH 8'in üzerinde, ortamda amonyum iyonu ile birlikte amonyak da bulunmaktadır. pH'a bağlı olarak ortamdaki amonyum iyonları amonyak formuna dönüşebilmektedir. pH değerinin 9 gibi yüksek bir değer olması durumunda amonyum iyonları amonyağa dönüşmesi ve ortamdaki amonyum iyonları azalması



Şekil 6.11: Gübre atıksuyunda 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

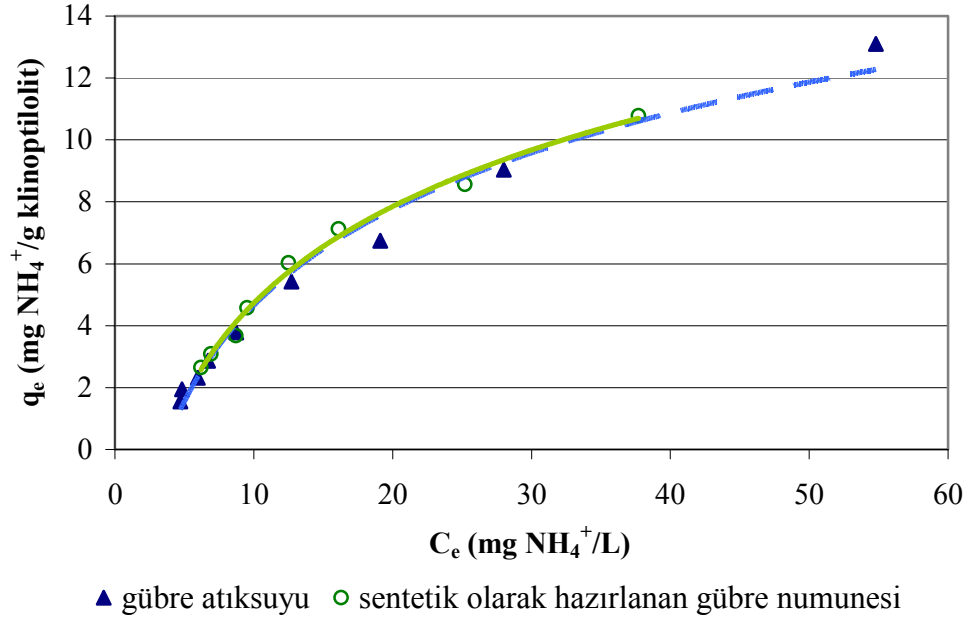


Şekil 6.12: Gübre atıksuyunda pH'ın Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesine etkisi

beklenmelidir. Sıvı faz konsantrasyonunun azalması durumunda yüzey kapasitesi de azalmalıdır. Şekilden de görüldüğü gibi pH'ın 9 olduğu atıksuda klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesi önemli ölçüde azalmaktadır. 40 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonunda yüzey kapasitesi, pH 9.01'e göre pH 7.24'de % 83 oranında artmaktadır.

Şekil 6.13'de ise pH 7 civarındaki gübre atıksuyu ile sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi kullanılarak elde edilen izoterm eğrileri karşılaştırılmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi, benzer sıvı faz konsantrasyonlarında yüzey kapasitelerinin birbiriyle örtüştüğü görülmektedir. Bu Çeçen ve diğ. (2005) tarafından literatürde de belirtilen, şebeke suyuna amonyum nitrat gübresi eklenerek elde edilen suyun gübre atıksuyunu temsil ettiğini bir kez daha göstermektedir. Literatür bilgisine ve bu bulgulara dayanılarak sürekli sistem deneylerinde sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi kullanılmıştır.

Amonyum konsantrasyonu yüksek olan atıksulara örnek olarak seçilen ikinci numune katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyudur. Sızıntı suyu ile yapılan izoterm deneylerinde 0 mg/L amonyum değerine inilemediğinden, elde edilen eğriler 0 mg/L değerinden başlatılamamakta ancak 920 mg NH_4^+ /L ile 3150 mg NH_4^+ /L sıvı



Şekil 6.13: Gübre atıksuyu ile sentetik gübre atıksuyunda Bigadiç klinoptilolitin kapasite karşılaştırması

faz konsantrasyon aralığını kapsamaktadır. Bu verilere göre sızıntı suyu ile yapılan deneyler sonucu elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları Şekil 6.14’de verilmektedir. Sızıntı suyu için model sınamaları yapıldığında Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin regresyon katsayıları sırası ile 0.7762 ve 0.6821’dir. Tam aralığı kapsamayan Langmuir izoterm modeli için Denklem 6.15’de verilen eşitlik

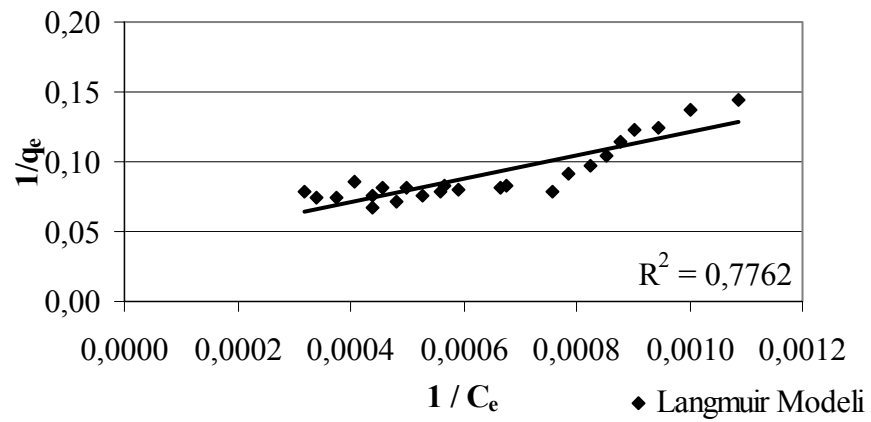
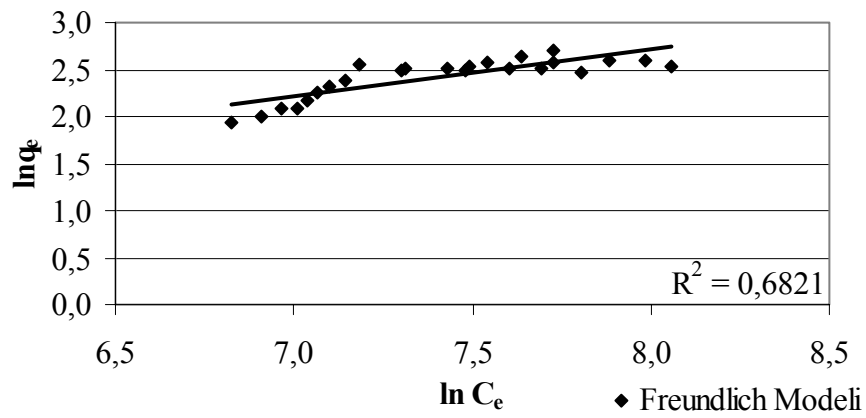
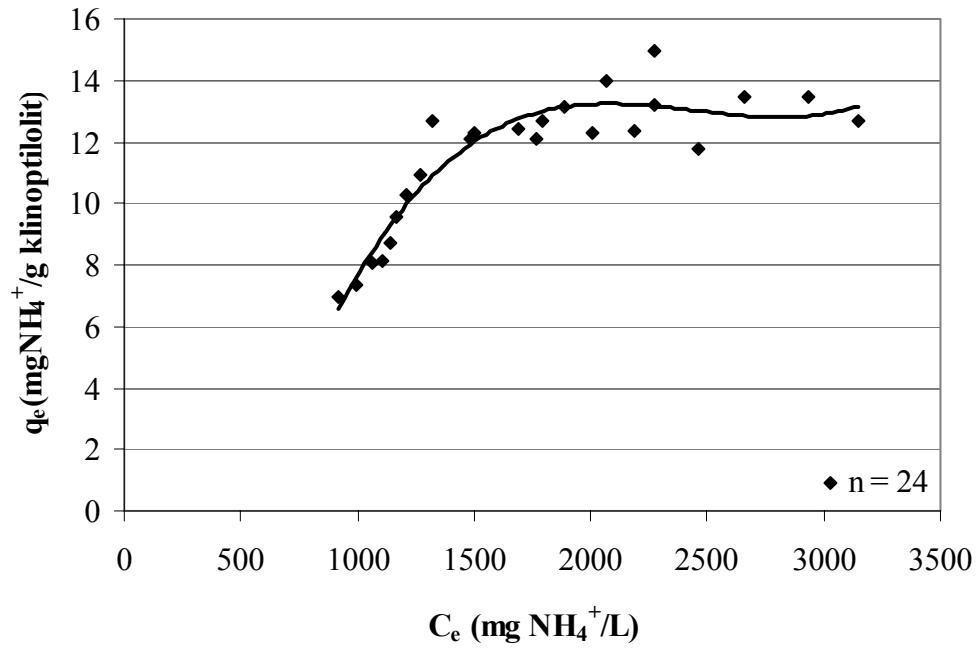
$$q_e = \frac{0.0118C_e}{1 + 0.0004C_e} \quad (6.15)$$

Freundlich izoterm modeli için ise Denklem 6.16’daki eşitlik

$$q_e = 0.2873C_e^{0.4946} \quad (6.16)$$

elde edilmiştir. Ancak yukarıda belirtilen regresyon katsayıları ile bu modellerin temsil edici olamayacağı görülmektedir.

2270 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyonunda 14.93 mg NH₄⁺/g klinoptilolit olan kapasite değeri ölçülen en yüksek değerdir. En yüksek sıvı faz konsantrasyonu olan



Şekil 6.14: Katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyunda 1 – 2 mm dane boyutundaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi ve model sınamaları

3150 mg NH_4^+/L 'de ise, kapasite değeri 12.68 mg NH_4^+/g klinoptilolit olarak ölçülmüştür.

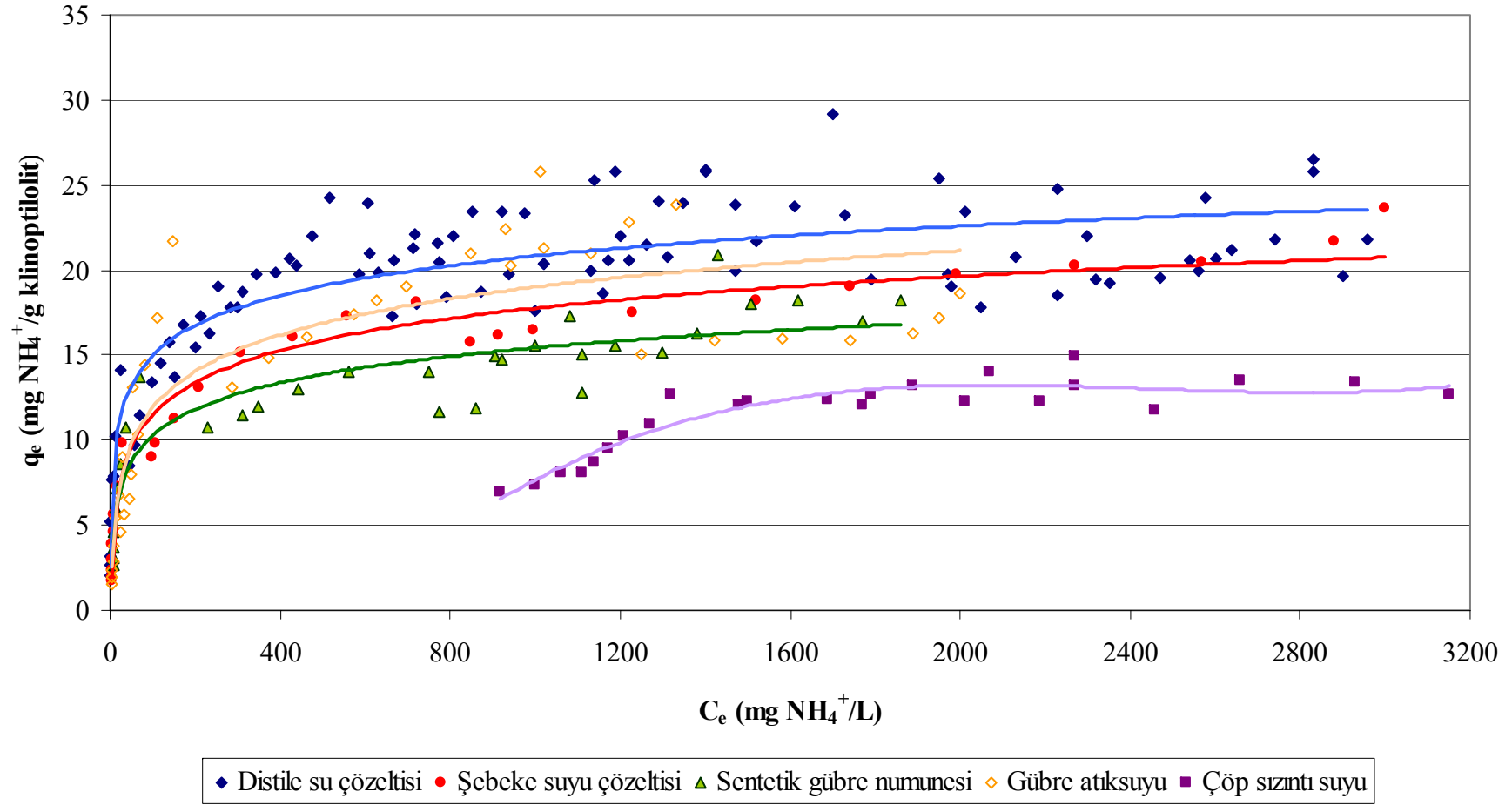
Sızıntı suyu ile elde edilen eğri incelendiğinde yüzey kapasitesi 1500 mg NH_4^+/L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızla artmasına karşın, bu noktadan sonra kapasitede önemli bir değişim görülmemekte ve yüzey kapasitesi pratik olarak 13 mg NH_4^+/g klinoptilolit değerinde sabitlenmektedir.

Farklı su numunelerinde Bigadiç klinoptilolitinin kapasite karşılaştırması Şekil 6.15'de verilmektedir. Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi için distile su ile hazırlanan numunede en yüksek değerler elde edilmiştir. Bu numuneyle elde edilen değerler klinoptilolit limit amonyum tutma kapasite değerlerini göstermektedir. Herhangi bir suyla elde edilecek kapasite değerleri, ortamda yarışan iyonların bulunmadığı distile su numunesinde elde edilen değerlerden daha yüksek olmamalıdır. Su numunelerinde bulunan klinoptilolit tarafından tutulabilecek iyonlar arttıkça şekilden görüleceği gibi Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi azalmaktadır.

Farklı su numunelerinde ve 1 – 2 mm boyut aralığındaki klinoptilolit ile yapılan izoterm modeli analizleri Tablo 6.1'de özetlenmiştir. Görüldüğü yapılan analizlerde tüm su numunelerinde Langmuir izoterm modelinin en başarılı sonucu verdiği görülmektedir.

1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti ile yapılan izoterm çalışması sonucunda en uygun model olduğu belirlenen Langmuir izoterm modeline göre seçilen sıvı faz konsantrasyonlarında klinoptilolit hesaplanan kapasite değerleri Tablo 6.2'de verilmektedir. Bu tablodan görüldüğü gibi ortamda yarışan iyonların bulunmadığı durumu temsil eden distile su çözeltisinde en yüksek kapasite değerleri elde edilmektedir. Ayrıca bu değerler, ortamda yarışan iyonların bulunması durumunda Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin önemli ölçüde değiştiğini ortaya koymaktadır.

Çalışmada farklı su numunelerinde Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi ve en uygun izoterm modelleri belirlendikten sonra, izoterm modellerinin konsantrasyon aralığına göre değişip değişmediği irdelenmiştir. Bu kapsamda distile su ile hazırlanan çözeltilerde 1 – 2 mm boyut aralığındaki klinoptilolit ile elde edilen



Şekil 6.15: Farklı su numunelerinde Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesinin karşılaştırılması

Tablo 6.1: Farklı su numunelerinde 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izotermelerin denklemlerinin karşılaştırılması

Su Çeşidi	Freundlich İzoterm Modeli				Langmuir İzoterm Modeli			
	Denklem	K _f	1/n	R ²	Denklem	Q ⁰	b	R ²
Distile su çözeltisi	$q_e = 4.3833C_e^{0.2243}$	4.3833	0.2243	0.8274	$q_e = \frac{0.3005C_e}{1 + 0.0154C_e}$	19.57	0.0154	0.9371
Şebeke suyu çözeltisi	$q_e = 2.1473C_e^{0.3066}$	2.1473	0.3066	0.9223	$q_e = \frac{0.7705C_e}{1 + 0.0440C_e}$	17.51	0.0440	0.9270
Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi	$q_e = 2.7503C_e^{0.2505}$	2.7503	0.2505	0.8438	$q_e = \frac{0.5786C_e}{1 + 0.0364C_e}$	15.87	0.0364	0.9613
Gübre atıksuyu	$q_e = 2.0561C_e^{0.4946}$	2.0561	0.3270	0.7960	$q_e = \frac{0.4291C_e}{1 + 0.0222C_e}$	19.30	0.0222	0.9551
Sızıntı suyu	$q_e = 0.2873C_e^{0.4946}$	0.2873	0.4946	0.6821	$q_e = \frac{0.0118C_e}{1 + 0.0004C_e}$			0.7762

Tablo 6.2: Farklı su numunelerinde elde edilen Langmuir izoterm modellerine göre seçilen sıvı faz amonyum konsantrasyonlarında hesaplanan Bigadiç klinoptilolitlerinin kapasitesi

Su numunesi	C (mg NH ₄ ⁺ /L)	q (mg NH ₄ ⁺ /g klinoptilolit)
Distile su ile hazırlanan amonyum klorür çözeltisi	500	17.27
	1000	18.32
	1500	18.70
	2000	18.90
	3000	19.10
Şebeke suyu ile hazırlanan amonyum klorür çözeltisi	500	16.75
	1000	17.12
	1500	17.25
	2000	17.31
	3000	17.38
Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi	500	15.07
	1000	15.47
	1500	15.61
	2000	15.68

verilerin model sınamaları Tablo 6.3’de verilmektedir. Bu tablo incelendiğinde içme suyu temin edilen yerlerde olabilecek amonyum konsantrasyonlarında en uygun izoterm modelinin lineer izoterm modeli olmasına karşın evsel atıksu mertebesinde ve daha yüksek amonyum konsantrasyonlarında en uygun izoterm modelinin 3000 mg NH₄⁺/L konsantrasyonuna kadar Langmuir izoterm modeli olduğu görülmektedir.

Şebeke suyu ile hazırlanan çözeltilerde 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisinin konsantrasyon aralığına göre model sınaması Tablo 6.4’de verilmektedir. Bu su numunesinde 10 mg NH₄⁺/L konsantrasyon aralığına kadar en uygun izoterm modelinin lineer izoterm modeli olmasına karşın, bu değerden sonra Langmuir izoterm modelinin en uygun model olduğu görülmektedir.

Sentetik gübre atıksuyunda konsantrasyon aralığına göre model sınaması yapıldığında Tablo 6.5’de görüldüğü gibi her konsantrasyon aralığında Langmuir izoterm modeli en uygun modeldir.

Bu üç farklı su numunesinde 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak elde edilen izoterm eğrilerinin amonyum konsantrasyon aralığına göre

Tablo 6.3: 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak distile su ile hazırlanan çözeltide konsantrasyon aralığına göre izoterm modellerinin sınanması

Konsantrasyon aralığı, mg NH ₄ ⁺ /L	Freundlich izoterm modeli Regresyon katsayısı	Langmuir izoterm modeli Regresyon katsayısı	Lineer izoterm modeli Regresyon katsayısı
0 – 4	0.8729	0.0594	0.9073
0 – 25	0.9104	0.9240	0.8444
0 – 100	0.7836	0.9325	0.4975
0 – 200	0.8239	0.9370	0.6533
0 – 400	0.8926	0.9431	0.7856
0 – 500	0.9032	0.9424	0.8011
0 – 600	0.9065	0.9418	0.7787
0 – 700	0.9045	0.9415	0.6994
0 – 800	0.9002	0.9416	0.6459
0 – 900	0.9000	0.9413	0.6411
0 – 1000	0.8948	0.9410	0.6078
0 – 1100	0.8928	0.9411	0.5909
0 – 1200	0.8890	0.9403	0.5754
0 – 1300	0.8886	0.9400	0.5728
0 – 1400	0.8910	0.9390	0.5976
0 – 1600	0.8881	0.9389	
0 – 1800	0.8850	0.9381	
0 – 2000	0.8757	0.9379	
0 – 2200	0.8648	0.9378	
0 – 2300	0.8574	0.9376	
0 – 2400	0.8476	0.9377	
0 – 2500	0.8431	0.9378	
0 – 2800	0.8308	0.9377	
0 – 2900	0.8290	0.9372	
0 – 3000	0.8274	0.9371	

yapılan izoterm modellerinin sınaması göstermektedir ki düşük amonyum konsantrasyonlarında izoterm modeli farklı olabilmekte bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda izoterm modeli değişmemektedir.

6.2 Sürekli Sistem Deneyleri

Gübre atıksuyu ve sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi ile 0 – 50 mg NH₄⁺/L sıvı faz konsantrasyon aralığında elde edilen izoterm eğrilerinin karşılaştırılmasını gösteren Şekil 6.13'den de görüldüğü gibi yüzey kapasiteleri benzer sıvı faz konsantrasyonlarında birbiriyle örtüşmektedir. Bu noktadan hareketle, sürekli sistem deneylerinde sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi kullanılmıştır ve farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonları için sabit yüklemeler altında sistem davranışı

Tablo 6.4: 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak şebeke suyu ile hazırlanan çözeltide konsantrasyon aralığına göre izoterm modellerinin sınanması

Konsantrasyon aralığı, mg NH ₄ ⁺ /L	Freundlich izoterm modeli Regresyon katsayısı	Langmuir izoterm modeli Regresyon katsayısı	Lineer izoterm modeli Regresyon katsayısı
0 – 4	0.9218	0.8919	0.9468
0 – 10	0.9628	0.9399	0.9766
0 – 30	0.9513	0.9527	0.9275
0 – 100	0.8227	0.9469	0.4945
0 – 120	0.8288	0.9487	0.5971
0 – 150	0.8458	0.9524	0.6785
0 – 210	0.8664	0.9562	0.7502
0 – 320	0.8850	0.9719	0.7945
0 – 450	0.8969	0.9619	0.7939
0 – 600	0.9068	0.9638	0.7995
0 – 750	0.9136	0.9654	0.7912
0 – 900	0.9100	0.9666	0.7266
0 – 1000	0.9091	0.9686	0.7003
0 – 1250	0.9100	0.9694	0.6893
0 – 1600	0.9109	0.9701	
0 – 1800	0.9124	0.9706	
0 – 2000	0.9143	0.9710	
0 – 2400	0.9159	0.9714	
0 – 2700	0.9171	0.9717	
0 – 2900	0.9191	0.9719	
0 – 3000	0.9223	0.9720	

irdelenmiştir. Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi için iki farklı giriş konsantrasyonunda kırılma noktası (breakthrough) analizleri yapılmıştır. İlk olarak literatürde belirtilen gübre endüstrisi atıksuyu için tipik değer olan 550 mg NH₄⁺/L konsantrasyonu giriş konsantrasyonu olarak seçilmiş ve farklı temas sürelerinde sistem davranışı incelenmiştir. İkinci olarak çalışmada kullanılan gübre endüstrisi atıksuyundaki amonyum konsantrasyonunu temsil eden 80 mg NH₄⁺/L, giriş konsantrasyonu olarak seçilip deneyler yapılmıştır. Bu konsantrasyon değeri çok yüksek bir değer olmamakla birlikte klinoptilolit pratikte uygulanabilirliğine iyi bir örnek olacağı için seçilmiştir.

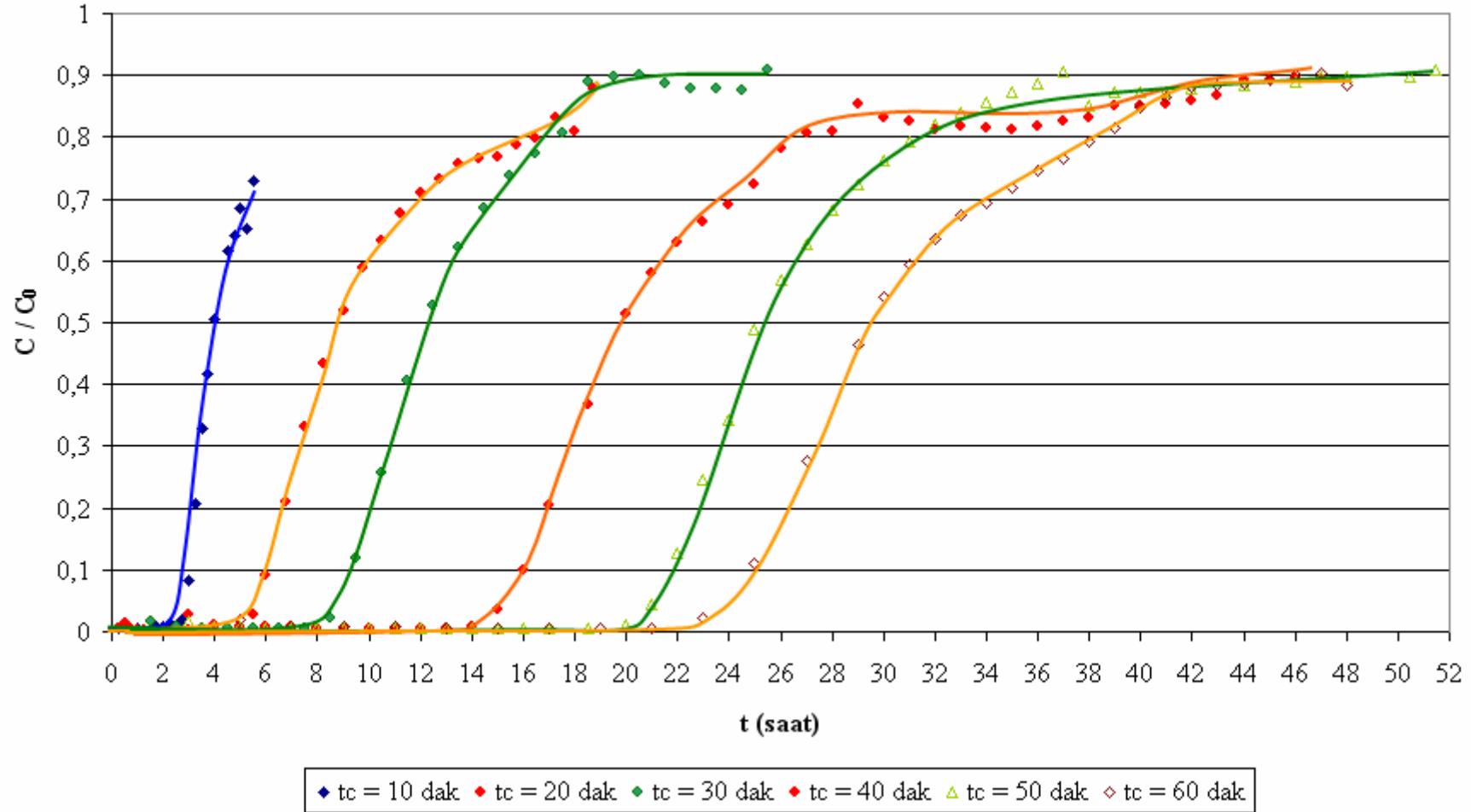
Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi için 550 mg NH₄⁺/L giriş konsantrasyonunda 10 ve 60 dakika arasındaki çeşitli temas sürelerinde kırılma noktası eğrileri çıkartılmıştır. Elde edilen sonuçları topluca sunan ve sistem davranışıyla performansını yansıtan Şekil 6.16, beklenildiği gibi temas süresi

Tablo 6.5: 1 – 2 mm boyut aralığındaki Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak sentetik gübre atıksuyunda konsantrasyon aralığına göre izoterm modellerinin sınanması

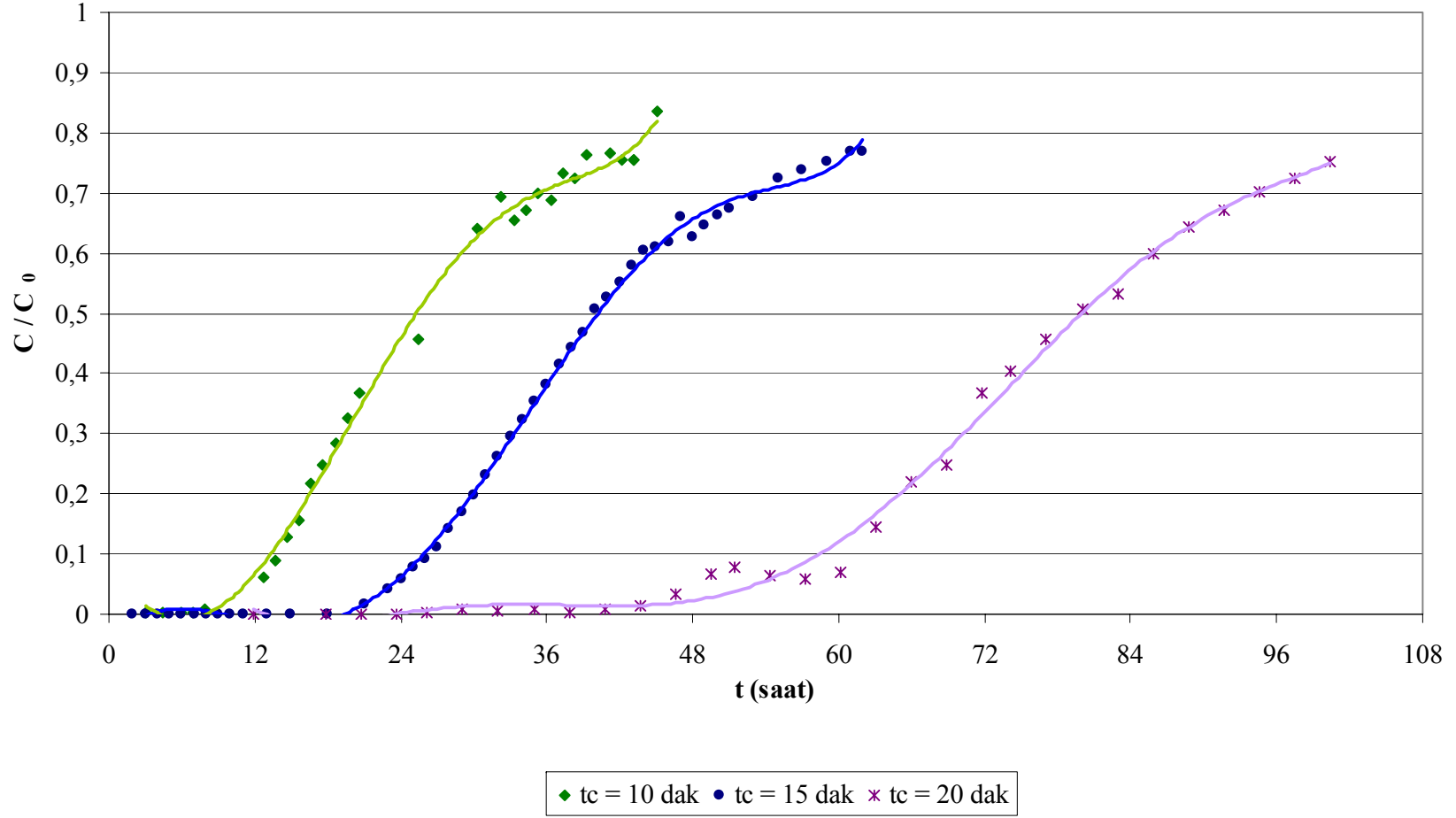
Konsantrasyon aralığı, mg NH ₄ ⁺ /L	Freundlich izoterm modeli Regresyon katsayısı	Langmuir izoterm modeli Regresyon katsayısı	Lineer izoterm modeli Regresyon katsayısı
0 – 10	0.9537	0.9646	0.9405
0 – 20	0.9816	0.9837	0.9793
0 – 80	0.9455	0.9749	0.8984
0 – 250	0.7535	0.9563	0.3431
0 – 350	0.7320	0.9505	0.4369
0 – 450	0.7483	0.9521	0.4987
0 – 600	0.7668	0.9545	0.5544
0 – 750	0.7768	0.9563	0.5621
0 – 800	0.7619	0.9548	0.5069
0 – 900	0.7526	0.9540	0.4731
0 – 1000	0.7904	0.9581	0.6023
0 – 1100	0.8027	0.9589	0.6491
0 – 1200	0.8097	0.9603	0.6489
0 – 1300	0.8138	0.9609	0.6528
0 – 1400	0.8195	0.9614	0.6676
0 – 1500	0.8249	0.9606	0.7042
0 – 1600	0.8307	0.9607	0.7219
0 – 1700	0.8362	0.9608	0.7361
0 – 1800	0.8394	0.9612	0.7289
0 – 1900	0.8438	0.9613	0.7346

artmasıyla kolon servis süresinin artacağına, bir başka ifade ile rejenerasyon amacıyla sistemi durdurmak için gerekli zamana ulaşma süresinin uzayacağına işaret etmektedir. Gübre endüstrisi atıksuyunun alıcı ortama deşarj edilmesi için sağlaması gereken 50 mg/L amonyum konsantrasyonu (SKKY, 2004) ele alındığında, sistemde % 91’lik bir giderim esas alınmalıdır. Bu durumda temas süresi 10 dakika olan sistemde hedef servis süresi yaklaşık 3 saatken, temas süresi 60 dakika olan sistemde yaklaşık 25 saate çıkmaktadır. Pratik olarak bakıldığında, belirtilen şartlar altında, 10 dakikalık temas süresinde iyon değıştiricinin günde 8 kez rejenere edilme gereksinimine karşın, 60 dakikalık temas süresi kullanılması halinde günde bir kez rejenerasyon yapılması yeterli olacaktır.

İkinci olarak sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi ile 80 mg NH₄⁺/L giriş konsantrasyonunda 10, 15 ve 20 dakikalık temas sürelerinde kırılma noktası analizleri yapılmıştır. Giriş konsantrasyonu olarak gübre endüstrisinden alınan çıkış suyu amonyum konsantrasyonu esas alınmıştır. Elde edilen sonuçların verildiğı Şekil 6.17’de görüldüğü gibi, temas süresi arttığında hedef çıkış konsantrasyonunun daha



Şekil 6.16: Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu yaklaşık $550 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ olan sentetik olarak hazırlanan gübre numunesinde kırılma noktası eğrileri



Şekil 6.17: Farklı temas süreleri için giriş konsantrasyonu yaklaşık $80 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ olan sentetik olarak hazırlanan gübre numunesinde kırılma noktası eğrileri

uzun süre sağlandığı, başka bir ifadeyle klinoptilolit in rejenerasyon zamanının uzadığı görölmektedir. Gübre atıksuyunun alıcı ortama deşarj edilebilmesi için sağlaması gereken amonyum konsantrasyonu esas alın ırsa, bu giriş konsantrasyonunda sistem minimum % 37.5’luk bir verimle çalışmalıdır. Bu durumda hedef çıkış konsantrasyonu, 10 dakika temas süresinde 30 saat, 15 dakika temas süresinde 48 saat ve 20 dakika temas süresinde 72 saat rejenerasyona gerek kalmadan sağlanabilmektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, amonyum konsantrasyonu yüksek olan su numuneleri ve atıksularda klinoptilolit iyon değişimi yöntemi ile amonyum giderim kapasitesi ve izoterm modelleri ile sürekli sistemlerde sistem davranışı sınanmıştır. Bu amaçla, ülkemizin önemli bir doğal rezervi olan Bigadiç klinoptiloliti ile çalışılmış ve Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesi ve uygun olan izoterm modelleri hakkında önemli veriler ve bilgiler elde edilmiştir. Bigadiç klinoptilolitinin kapasite ve izoterm model sınamaları ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Bigadiç klinoptilolitinin farklı zamanlarda alınan iki numunesinde yaptırılan kimyasal analizleri sonucunda klinoptilolit içinde değişebilir iyonlar olan kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum esas alınarak (Inglezakis, 2005) hesaplanan teorik katyon değiştirme kapasiteleri 2.14 mek/g (38.52 mg NH_4^+/L) ve 2.34 mek/g (42.12 mg NH_4^+/L) şeklindedir. Yapılan deneylerde klinoptilolit bu kapasitesinin 1.67 mek/g'e kadar olan kısmının amonyum tarafından kullanılabileceği belirlenmiştir.
- İyon değişimi teorisine göre amonyum konsantrasyonu arttıkça klinoptilolit amonyum tutma kapasitesi de artmalıdır. Yapılan çalışmalar ile Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi, belli bir sıvı faz konsantrasyonundan sonra sıvı fazdaki amonyum konsantrasyonu yükselse bile artmamakta ve bir limit değere ulaşmaktadır.

İzotermelerin model sınamaları sonucunda bütün su numunelerinde en uygun izoterm modelinin tek tabakalı bir izoterm modeli olan ve bir noktadan sonra limit kapasiteye ulaşılan Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmektedir.

- Yarışan iyonların ortamda bulunmaması durumunu temsil eden distile su çözeltisinde, Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi, beklenildiği

gibi, ortamda yarışan iyonların bulunduğu sentetik ve gerçek atıksulara göre daha yüksektir.

Bütün su numuneleri için en uygun model olan Langmuir izoterm modeline göre, Bigadiç klinoptilolitinin limit amonyum tutma kapasitesi distile su ile hazırlanan amonyum klorür çözeltisinde 19.6 mg NH_4^+ /g klinoptilolit, şebeke suyu ile hazırlanan amonyum klorür çözeltisinde 17.5 mg NH_4^+ /g klinoptilolit ve sentetik olarak hazırlanan gübre numunesinde 15.9 mg NH_4^+ /g klinoptilolit olarak hesaplanmıştır.

- Distile su ve şebeke suyu ile hazırlanan çözeltilerde Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi 500 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızla artmasına karşın bu noktadan sonra artışı azalmakta ve genelde 1500 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonundan sonra kapasitede önemli bir değişim gözlenmemektedir.
- Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi ve gübre atıksuyunda ise çözeltilerde Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi 200 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızla artmasına karşın bu noktadan sonra artışı azalmakta ve genelde 1400 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonundan sonra kapasite de önemli bir değişim gözlenmemektedir.
- Bigadiç klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesi, katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyunda 1500 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonundan sonra önemli bir değişim göstermemekte ve kapasite yaklaşık olarak 13 mg NH_4^+ /g klinoptilolit olarak görülmektedir.
- Bütün su numuneleri birlikte incelendiğinde 200 mg NH_4^+ /L'den küçük sıvı faz konsantrasyonlarında, konsantrasyon artışı ile önemli yüzey kapasitesi artışına karşın, 1500 mg NH_4^+ /L'den sonra bu artışın pratik olarak sonlandığı görülmektedir.
- Katı atık düzenli depolama alanı sızıntı suyu arıtımında, klinoptilolit ile iyon değişimi yönteminin kullanımının suda bulunan yarışan iyonların klinoptilolit kapasitesini önemli ölçüde azalttığı noktasından hareketle, tek

başına ciddi uygulama kısıtları olmasına karşın, iyileştirme amacıyla denenmesinin anlamlı olacağı görülmektedir.

- Sürekli sistem deneyleri ile farklı temas sürelerinde yapılan amonyum kırılma noktası (breakthrough) analizlerinde, beklenildiği gibi, temas süresinin sistem verimliliğini önemli miktarda etkileyen bir parametre olduğu gözlenmiştir. Temas süresinin artmasıyla servis süresi artmakta ve rejenerasyona kadar olan süre gecikmektedir.
- Sürekli sistem deneyleri ile yapılan amonyum kırılma noktası (breakthrough) analizlerinde, beklenildiği gibi giriş konsantrasyonu da sistem verimliliğini önemli miktarda etkileyen bir parametre olduğu, farklı giriş konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kolon çalışmaları ile gözlenmiştir. Giriş konsantrasyonunun artmasıyla servis süresi azalmakta ve rejenerasyon için gerekli olan süre kısalmaktadır.
- Sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi ile 550 mg NH_4^+ /L giriş konsantrasyonunda 30 dakika temas süresine kadar sistem 8 saate kadar hedef çıkış konsantrasyonlarını sağlarken, temas süresinin 40 dakika, 50 dakika ve 60 dakika olduğu durumlarda sırasıyla 16, 22 ve 25 saat işletim süreleri elde edilmiştir.
- Gübre endüstrisi atıksuyunu birebir temsil ettiği belirlenen sentetik olarak hazırlanan gübre numunesi ile 80 mg NH_4^+ /L giriş konsantrasyonunda 10 dakika temas süresinde, sistem 30 saate kadar hedef çıkış konsantrasyonlarını sağlarken, temas süresinin 15 dakika ve 20 dakika olduğu durumlarda sırasıyla 48 ve 72 saat işletim süreleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma ile yüksek konsantrasyonda amonyum içeren atıksulardan klinoptilolit ile amonyum giderimi konusunda, Bigadiç klinoptilolitinin limit kapasitesinin belirlenmesinde ve uygun modelin ortaya konmasında önemli sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmada Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izotermelerde yüzey kapasitesinin bütün su numunelerinde 200 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonuna kadar hızlı bir artış gösterdiği ve 1500 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonundan sonra ise önemli bir değişiklik göstermediği, ayrıca bütün su numunelerinde izoterm eğrilerinin Langmuir izoterm modeline uyduğu

belirlenmiştir. Böylece Türkiye’de önemli bir klinoptilolit rezervi olan ve yüksek amonyum tutma kapasitesi gösteren Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin değerlendirilmesi ile ilgili olumlu göstergeler ortaya çıkmıştır. Yüksek amonyum konsantrasyonlarında, konsantrasyon seviyesine göre, klinoptilolit ile iyon değişimi prosesi, arıtma sistemlerinde tek başına ya da iyileştirme (upgrade) prosesi olarak uygulanabileceği görülmüştür. Ayrıca amonyum konsantrasyon aralığına göre Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm modellerinin düşük konsantrasyonlarda değişebileceği görülmüştür.

Yüksek konsantrasyonda amonyum içeren sulardan amonyum gidermek için kurulacak klinoptilolit ile iyon değiştirme sistemlerinin, yarışan iyonlar göz önünde tutularak dizayn edilmesi arıtma verimliliği açısından dikkat edilmesi gereken önemli bir durumdur.

Ayrıca ileriki çalışmalar için yüksek konsantrasyonda amonyum içeren diğer atıksu numunelerinde de klinoptilolit kapasite değerlerinin belirlenmesinin uygun olacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte yüksek amonyum konsantrasyonlu farklı atıksularda klinoptilolit ile iyon değişimi prosesinin, arıtma tesislerinde çıkış kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla uygulanabilirliğinin incelenmesi de yararlı olacaktır.

Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderimi konusunda başarısının varolan sonuçlar ve diğer atıksularda yapılacak incelemelerde elde edilecek olumlu sonuçlarla önemli miktarda rezerve sahip, atıl halde bulunan doğal bir kaynaktan yararlanılmış olunacaktır.

KAYNAKLAR

- Alp, K., Öztürk, İ., İnanç, B. ve Arıkan O.A.,** 1998. İlaç endüstrisi atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği, *İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, İstanbul, 3-5 Haziran, 51-59.
- Ames L.L.,** 1967. Zeolite removal of ammonium ions from agricultural and other wastewaters, *Proc. 13th Pacific Northwest Ind. Waste Conference*, Washington State University, Pullman, Washington.
- Atasoy, A.,** 1984. Endüstriyel atıksuların kontrol ve kısıtlama esasları projesi : gübre endüstrisi, *İ.T.Ü. projesi*, İstanbul, Türkiye.
- Belçer Baykal, B.,**1998. Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads, *Water Science and Technology*, **37(9)**, 235-242.
- Belçer 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 and Technology*, **35(7)**, 47-54.
- Belçer Baykal, B., Akça Güven, D., Yalçın, Ç. ve Günez, Ş.,** 1996b. Klinoptilolit kullanımı ile atıksulardan amonyak giderimi, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, **6(1)**, 25-32.
- Belçer Baykal, B., Allar, A. and Çınar, S.,** 2005b. An appraisal of the possible use of clinoptilolite as a biofilm support medium, *1st IWA-ASPIRE (Asia Pacific Regional Group) Conference and Exhibition*, Singapur, 10-15 July.
- Belçer Baykal, B., Allar, A., İnan, H. and Çınar, S.,** 2005c. A Preliminary appraisal of simultaneous use of ion exchange and biological activity for the control of nitrogen discharges under peak loads, *Nutrient Management in Wastewater Treatment*, Krakow, Polonya, 18-21 September.

- Belir Baykal, B., Balkanay, C., Bayram, S. and Buker, G., 2005d.** Preliminary investigations for the indirect use of human urine for agricultural purposes, *1st IWA-ASPIRE (Asia Pacific Regional Group) Conference & Exhibition*, Singapur, 10-15 July, 138-144.
- Belir Baykal, B., Bayram, S., Akkaymak, E. and Çınar, S., 2004a.** Removal of ammonium from human urine through ion exchange with clinoptilolite and its recovery for further reuse, *Water Science and Technology*, **50(6)**, 149-156.
- Belir Baykal, B., Çınar, S. and Allar, A., 2003.** An appraisal of ion exchange with clinoptilolite at higher ammonia concentrations, *6nd IWA International Specialty Symposium on Strong Nitrogenous and Agro Wastewater*, Seul – G.Kore.
- Belir Baykal, B., Çınar, S. ve Allar, A.D., 2005a.** Bigadiç klinoptilolitinin iyon değişimi yoluyla sulardan amonyum giderim potansiyelinin belirlenmesi, *TÜBİTAK projesi, MİSAG-204*, İstanbul, Türkiye.
- 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., 1996a.** The use of ion exchange in ammonia removal under constant and variable loads, *Environmental Technology*, **17**, 717-726.
- Belir Baykal, B. and Sekoulov, I., 1993.** Upgrading wastewater treatment plants using filters with biological activity, *2nd International Specialized Conference on Upgrading of Wastewater Treatment Plants*, Technical University of Berlin, Germany.
- Belir Baykal, B., Witte, G. and Sekoulov, I., 2004b.** Upgrading of a nitrification/denitrification unit through activated carbon adsorption, ion exchange and residual nitrification, *IWA 6th Small Water and Wastewater Systems Conference*, Perth – Avustralya.
- Booker, N.A., Cooney, E.L. and Priestly, A.J., 1996.** Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite, *Water Science and Technology*, **34(9)**, 17-24.

- 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.
- Cincotti, A., Lai, N., Orru, R. and Cao, G.,** 2001. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling, *Chemical Engineering Journal*, **84**, 275-282.
- Çandar, V.,** 1986. Bigadiç doğal klinoptilolitinin katalitik özelliklerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çeçen, F., Orak, E. and Gökçin, P.,** 1995. Nitrification studies on fertilizier wastewater inactivated sludge and biofilm reactors, *Water Science and Technology*, **32(12)**, 141-148.
- Çınar, S.,** 2003a. Bigadiç klinoptiloliti ile sulardan amonyum giderimi ve kalsiyumun etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,.
- Çınar, S.** 2003b. Kişisel görüşme.
- 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 and Technology*, **39(8)**, 123-129.
- Dindisyan, M.M.,** 1995. Gördes klinoptilolit rezervinin NH_4^+ değişimi ve CO_2 adsorpsiyonu yardımıyla karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Englert, A.H. and Rubio, J.,** 2005. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite, *International Journal of Mineral Processing*, **75**, 21-29.
- Erdem Şenatalar, A., Sirkecioğlu A. ve Altav, Y.,** 199?. Bigadiç doğal zeolitlerinin hava kirliliğini gidermede ve diğer alanlarda adsorban olarak kullanım potansiyellerinin araştırılması, İ.T.Ü. Araştırma Fonu, İstanbul, Türkiye.

- Erdirençelebi, D., ztrk, İ. ve Burdurlu, Y., 1999.** Sızıntı suyu arıtımında klorlu alifatiklerin anaerobik sisteme etkisi ve giderimi, *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, İstanbul, 17-19 Şubat, 424-432
- 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 and 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 and Technology*, **41(9)**, 107-114.
- Hedstrom, A., 2001.** Ion exchange of ammonium in zeolites: A literature review, *Journal of Environmental Engineering*, August, 673-681.
- Hlavay, J., Vigh, Gy., Olaszi, V. 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.
- Inglezakis, V. J., 2005.** The concept of “capacity” in zeolite ion exchange systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 68-79.
- İnan, H., 2001.** Atıksulardan iyon değişimi ile amonyak/amonyak piklerinin giderim esasları ve Bigadiç clinoptilolitinin kullanımı, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,.
- Inan, H. and Beler Baykal, B., 2005.** Clinoptilolite: A possible support material for nitrifying biofilms for effective control of ammonium effluent quality? *Water Science and Technology*, **51(11)**, 63-70.

- 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. and Kaufman, W.J.,** 1975. Ammonia removal from municipal wastewater by ion-exchange, *Journal WPCF*, **47(3)**, 448-465.
- Koyuncu, İ. ve Topacık, D.,** 1999. Sızıntı sularının membran teknolojisi ile arıtımı, *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, İstanbul, 17-19 Şubat, 414-423.
- Kuleyin, A. ve Ergun, O.N.,** 2004. Doğal Çankırı-Çorum zeoliti kullanılarak sulu ortamdan amonyak-azotunun gideriminin incelenmesi, *I. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas, Türkiye, 13-15 Ekim, 487-494.
- Kurama, H. ve Kaya, M.,** 1998. Atıksu arıtımında $\text{Ca}^{++}/\text{NH}_4^+$ dengesi ve endüstriyel kullanım parametrelerinin belirlenmesi, *Kayseri I. Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 396-400.
- Lahav, O. and Green, M.,** 1998. Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration, *Water Research*, **32(7)**, 2019-2028.
- Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., Gennaro, B., Gennaro, M. and 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.
- Leyva-Ramos., R., Aguilar-Armenta, G., Gonzalez-Gutierrez, L.V., Guerrero-Coronado, R.M. and Mendoza-Barron, J.,** 2004. Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposit located in Mexico, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 651-657.
- Li, X.Z. and Zhao, Q.L.,** 2001. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment, *Chemosphere*, **44**, 37-43.

- Li, X.Z., Zhao, Q.L. and Hao, X.D.,** 1999. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation, *Waste Management*, **19**, 409-415.
- Liberti, L., Boari, G. and Passino, R.,** 1979. Phosphates and ammonia recovery from secondary effluents by selective ion exchange with production of a slow release fertilizer, *Water Research*, **13**, 65-73, (1979).
- Liberti, L., Boari, G., Petruzzelli, D and Passino, R.,** 1981. Nutrient removal and recovery from wastewater by ion exchange, *Water Research*, **15**, 337-342.
- Liberti, L., Limini, N., Lopez, A., Passino, R. and Boari, G.,** 1986. The 10 m³h⁻¹ RIM-NUT demonstration plant at West Bari for removing and recovering N and P from wastewater, *Water Research*, **20(6)**, 735-739.
- Linne, R.S. and Semmens, M.J.,** 1985. Studies on the ammonium removal and filtration performance and regeneration of clinoptilolite, *Proceedings of the 39. Industrial Waste Conference*, Purdue University, 757-770.
- McVeigh, R. and Weatherley, L.,** 1999. Ammonium ion removal from secondary effluent through ion exchange: The effect of biological activity and the presence of other cations, *Water Science and Technology*, **40(2)**, 143-149.
- Mercer, B.W., Ames, L.L., Thouhill, C.J., Vanslyke, W. J., and Deau, R.B.,** 1970. Ammonium removal from secondary effluents by selective ion exchange, *Journal of WPCF*, **42**, 95-107.
- 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.
- Oldenburg, M. and Sekoulov, I.,** 1995. Multipurpose filters with ion exchanger for the equalization of ammonia peaks, *Water Science and Technology*, **32 (7)**, 199 – 206.
- Ozturk, I., Altinbas, M., Koyuncu, I., Arikan, O. and Gomec Yangin, C.,** 2003. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates, *Waste Management*, **23**, 441-446.

- Özdemir, İ.B.**, 1999. Sabit ve akışkan yataklı kolon reaktörlerde doğal kil mineralleri kullanarak amonyanın giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk, İ., Altınbaş, M. ve Arıkan, O.**, 1999. Katı atık sızıntı suyu kirliliğinin boyutları ve arıtma teknikleri, *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, İstanbul, 17-19 Şubat, 393-403.
- Sarioglu, M.**, 2005. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite, *Separation and Purification Technology*, **41(1)**, 1-11.
- Schoeman, J.J.**, 1986. Evaluation of a South African clinoptilolite for ammonia-nitrogen removal from an underground mine water, *Water SA*, **12(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*, December 1977, 2431-2444.
- Sirkecioğlu, A. and Erdem Şenatalar, A.**, 1995. Removal of ammonium ions from wastewaters by Bigadic clinoptilolite, *Tr. Journal of Engineering and Environmental Sciences*, **19**, 399-405.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 1998. 20th Edition.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği**, 2004. 31.12.2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmî Gazete’de yayınlanmıştır.
- Weber, W.J.**, 1972. Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience, New York, (1972).

www.mam.gov.tr

ÖZGEÇMİŞ

Ayşe Dudu Allar, 1980 yılında İstanbul’da doğdu. 1997 yılında Çamlıca Kız Lisesin’nden 3.’lülle mezun oldu. 1997 yılında İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü kazandı ve 1997 – 1998 yılları arasında ingilizce hazırlık okudu. Lisans eğitimini 2002 yılında tamamladı. 2002 yılından beri İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programında öğrenimi devam etmektedir.