İSTANBUL TEKNİK UNİVERSİTESİ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSULARDAN KURŞUN GİDERİMİNDE DOĞAL KİL MİNERALLERİNİN ADSORBAN OLARAK KULLANILMASININ ARAŞTIRILMASI

100852

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Barış YÜKSEL
Enstitü No : 501970441011

100852

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 Ocak 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 02 Şubat 2000

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa TURAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. İlhan TALINLI (İTÜ)
Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK (İTÜ)

ŞUBAT 2000

ÖNSÖZ

Bu çalışma İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı'nda yüksek lisans tezi olarak yapılmıştır. Bu vesile ile yüksek lisans çalışmalarımın yönetimini kabul ederek çalışmalarıma yön veren Doç. Dr. Mustafa TURAN'a, çalışmalarım boyunca engin tecrübelerinden yararlandığım Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK'e ve labortuar çalışmam boyunca yardımlarını benden esirgemeyen tüm asistan arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşantım boyunca beni her konuda destekleyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

OCAK 2000 **Barış YÜKSEL**

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vi
ÖZET viii
SUMMARY ix

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. AĞIR METAL KİRLENMESİ VE ADSORPSİYON 2
2.1. Ağır Metal Kirlenmesi ve Etkileri 2
2.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri 4
2.3. Adsorpsiyon Mekanizması ve Tipleri 5
2.3.1. Değişim Adsorpsiyonu 6
2.3.2. Fiziksel Adsorpsiyon 6
2.3.3. Kimyasal Adsorpsiyon 7
2.3.4. Biyolojik Adsorpsiyon 7
2.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 7
2.5. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermleri 8
2.5.1. Freudlich İzotermi 9
2.5.2. Langmuir İzotermi 10
2.5.3. BET İzotermi 11

3. SEPİYOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER 13
3.1. Tarihçesi 13
3.2. Tanımı ve Oluşumu 14
3.3. Kristal Yapısı 17
3.4. Kimyasal yapısı 19
3.5. Mineralojik, Fiziksel, Fiziko-Kimyasal, Reolojik, Termal ve Katalitik Özellikleri 20
3.5.1. Mineralojik Özellikleri 20
3.5.2. Fiziksel Ozellikleri 21
3.5.3. Fiziko-Kimyasal Ozellikleri 21
3.5.3.1. Sorptif Ozellikleri 22
3.5.3.2. Yüzey Alanı Modifikasyonları 23
3.5.4. Reolojik Özellikleri 25
3.5.5. Termal Özellikleri 25
3.5.6. Katalitik Özelliği 26
3.6. Kullanım Alanları 27
3.6.1. Sorptif Amaçlı Kullanım Alanları 27
3.6.2. Katalizör Taşıyıcı Olarak Kullanımı 29
3.7. Dünyada ve Türkiye'de Sepiyolit 30
3.7.1. Dünyada Durum 30
3.7.2. Türkiyede Durum 30
3.7.2.1. Rezervler 30

4. ZEOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER **32**
4.1. Zeolitin Tanımı ve Tarihçesi 32
4.2. Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflandırılması 32
4.3. Doğal Zeolitler 36
4.3.1. Doğal Zeolitlerin Yapısı 37
4.4. Klinoptilolit 38
4.4.1. Klinoptilolitin Fiziksel ve Kimyasal Ozellikleri 39
4.4.2. Klinoptilolitin Kullanım Alanları ve Adsorpsiyon Özellikleri 40
4.4.3. Türkiye'deki Klinoptilolit oluşumları 41
4.5. Şabazit 41
4.6. Mutinait 42
4.7. Sentetik Zeolitler 43
4.8. Zeolitlerin Kullanım Alanları 44
4.8.1. Adsorban/Moleküler Elek Olarak Kullanımları 45
4.8.2. İyon Değiştirici Olarak Kullanımları 46
4.8.3. Katalizör Olarak Kullanımları 47
4.8.4. Şekil Seçici Katalizörlerin Yeni Kullanım Alanları 48
4.9. Dünyada Mevcut Durum 48
4.9.1. Rezervler 48
4.9.2. Sektörde Faaliyet Gösteren Uluslararası Organizasyonlar 48
4.10. Türkiye'de Mevcut Durum 50
4.10.1 Rezervler 50
4.10.2. Türkiye'de Zeolit Oluşumları 50

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **52**
5.1. Deneylerde Kullanılan Numunenin Özellikleri 52
5.1.1. Sepiyolitin Özellikleri 52
5.1.2. Zeolitin Özellikleri 53
5.2. Deneyde Etkin Parametreler 54
5.3. Deney Düzeneğinin Özellikleri 55
5.4. Deney Stok Çözeltisi ve Besleme Çözeltileri 57
5.5. Rejenerasyon 58

6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE İRDELENMESİ **60**
6.1. Zeolit İçin Kırılma Eğrileri 60
6.2. Sepiyolit İçin Kırılma Eğrileri 63

GENEL SONUÇLAR **79**

KAYNAKLAR **81**

ÖZGEÇMİŞ **85**

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Çeşitli Endüstrilerin Atıksularında Bulunan Metaller..... 3
Tablo 3.1. Yumrulu ve Sanayi Sepiyoliti'nin Bileşimi (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).....15
Tablo 3.2. Tabakalı Sepiyolitin (Sanayi Sepiyoliti) Fiziksel Özellikleri.....22
Tablo 3.3. Sepiyolitin Değişik Absorbatlar ile Belirlenmiş Yüzey Alanı Değerleri..... 24
Tablo 3.4. Eskişehir Civarındaki Bazı Üretim
Alanlarının Lületaşı Rezervleri (Kırıkoğlu, 1990).....31
Tablo 3.5. Eskişehir Civarındaki Bazı Bölgelerin Tabakalı Sepiyolit Rezervleri.....31
Tablo 4.1. Zeolitlerin Sınıflandırması.....36
Tablo 4.2. Doğal Zeolitlerdeki Egemen Katyonlar ve Yapısal Özellikler.....38
Tablo 4.3 Dünya Zeolit Oluşumları.....49
Tablo 4.4. Türkiye'de Tespit Edilmiş Olan Zeolit Yatakları ve Türleri.....50
Tablo 5.1. Sepiyolit'in Kimyasal Analizi.....51
Tablo 5.2. Sepiyolit'in Minerolojik Analizi.....53
Tablo 5.3. Gördes Klinoptilolitlerinin Kimyasal Analizleri..... 54
Tablo 5.4. Zeolitin pH 11,5 ve pH 0,5'te Yapılan Rejenerasyon Şişe Testleri Sonuçları 58
Tablo 5.5. Zeolitin pH 11,5'te Yapılan Rejenerasyon Şişe Testleri Sonuçları.....59
Tablo 6.1. Zeolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Verim Tablosu.....61
Tablo 6.2. Zeolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi için Çıkış pH Verileri..... 62
Tablo 6.3. Sepiyolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Verim Tablosu.... 64
Tablo 6.4. Sepiyolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Verileri 65
Tablo 6.5. Sepiyolitin Rejenerasyon Verileri.....67
Tablo 6.6. Zeolitin Rejenerasyon Verileri.....68
Tablo 6.7. Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Verim Tablosu.....70
Tablo 6.8. Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin
Çıkış pH Değişim Verileri.....71
Tablo 6.9. Sepiyolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme
Çözeltisi İçin Verim Tablosu.....72
Tablo 6.10. Sepiyolit 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin
Çıkış pH Değişim Verileri.....73
Tablo 6.11. Sepiyolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi
İçin Çıkış Verileri.....75
Tablo 6.12. Zeolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi
İçin Çıkış Verileri.....77

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. :Freudlich Adsorbsiyon Modelinin Lineer Formu ..9
Şekil 2.2. :Langmuir Adsorbsiyon Modelinin Lineer Formu 11
Şekil 2.3. :BET Adsorbsiyon Modelinin Lineer Formu 12
Şekil 3.1. :Diyajenetik Yer Değiştirme Modeline Göre Sepiyolit Oluşumu (Ece ve Çoban, 1994) .16
Şekil 3.2. :Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Jones ve Galan, 1988) 18
Şekil 3.3. :Sepiyolitin Kullanım Alanları (Sabah 1998) 28
Şekil 4.1. :Zeolit Yapısında Bulunan Birincil Yapı Birimleri 33
Şekil 4.2. :Zeolit Yapısında Bulunan İkincil Yapı Birimleri 34
Şekil 4.3. :Zeolit kafes yapıları. 35
Şekil 5.1. :Sabit Yatak Deney Düzeneği 56
Şekil 6.1. :Zeolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Kırılma Eğrisi 62
Şekil 6.2. :Zeolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişimi 63
Şekil 6.3. :Sepiyolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Kırılma Eğrisi 65
Şekil 6.4. :Sepiyolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişimi 66
Şekil 6.5. :50 mg/l Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunda Zeolit ve Sepiyolit Kırılma Eğrilerinin Karşılaştırılması 66
Şekil 6.6. :50 mg/l Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunda Zeolit ve Sepiyolit pH Eğrilerinin Karşılaştırılması 67
Şekil 6.7. :50 mg/l Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunda Çalıştırılmış Sepiyolite Ait Rejenerasyon 68
Şekil 6.8. :50 mg/l Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunda Çalıştırılmış Zeolit e Ait Rejenerasyon 69
Şekil 6.9. :Zeolit ve Sepiyolit Rejenerasyon Eğrilerinin Karşılaştırılması 69
Şekil 6.10. :Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Kırılma Eğrisi 70
Şekil 6.11. :Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişimi 71
Şekil 6.12. :Sepiyolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Kırılma Eğrisi 72
Şekil 6.13. :Sepiyolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişimi 73
Şekil 6.14. :Sepiyolitin ve Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış Değerleri Karşılaştırılması 74
Şekil 6.15. :Sepiyolitin ve Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişleri Karşılaştırılması 74
Şekil 6.16. :Sepiyolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış Verileri 76
Şekil 6.17. :Sepiyolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Verileri 76

Şekil 6.18. :Zeolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış Verileri..... 77
Şekil 6.19. :Zeolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Verileri.....78

ÖZET

Bu çalışmada, Eskişehir Sivrihisar sepiyolit ve Manisa Gördes klinoptilolit (zeolit) kil minerallerinin kullanıldığı kolon reaktörlerde atıksulardan kurşun giderme ve rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır.

Sepiyolit ve klinoptilolit numuneleri boyutlandırma işlemine tabi tutulmuş ve yapılan bütün deneylerde 1-2 mm boyut grubu kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan atıksu; arıtılmış musluk suyu ve kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$) kullanılarak sentetik olarak hazırlanmıştır.

Sepiyolitle yapılan deneylerde sabit yataklı kolon reaktörler kullanılarak bunların kurşun adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde pH değişiminin kurşunun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sepiyolitin rejenerasyonu için yapılan deneylerde kolon yöntemi, rejenerasyon çözeltisinin pH'sı, içerdiği tuz tipi ve miktarı gibi parametrelerin rejenerasyon verimine etkisi araştırılmıştır.

Klinoptilolit ile yapılan deneylerde sabit yataklı kolon reaktörlerde atıksulardan kurşunun giderilmesi de incelenmiştir. Zeolitin kurşunu adsorplama kapasitesi ve pH değişiminin bu işlem üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Genel olarak bakıldığında kurşun adsorpsiyonu açısından klinoptilolit, sepiyolitle karşılaştırılarak, bir değerlendirme yapılmıştır.

INVESTIGATION OF USING NATUREL CLAY MINERALS AS ADSORBANT FOR LEAD REMOVAL FROM WASTEWATER

SUMMARY

In this study, on column reactors, the ammonium removal from waste waters and regeneration properties of Eskişehir Sivrihisar sepiolite and Manisa Gördes clinoptilolite were investigated.

Sepiolite and clinoptilolite samples were classified and 1-2 mm size group was used in all experiments. The wastewater used in the experiments was prepared using $Pb(NO_3)_2$ in treated tap water.

Clinoptilolite was found to be a superior adsorbent for lead compared to sepiolite. In this study lead was chosen as adsorbate and the effects of pH, adsorbane type and time on the adsorbatıon of lead was observed. For the regeneration experiments, most avaible conditions, as pH value, NaCl quantity, regeneration time were investigated.

In the coloumn reactors experiments which clinoptilolite used, the adsorbation of lead was investigated. The lead adsorbation capacity of clinoptilolite and pH's effects on this experiment were observed.

In general clinoptilolite and sepiolite were compared ın relation to their lead adsorbation capacities.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sanayileşmenin 19. yüzyılın sonlarından itibaren tüm dünyada çok hızlı bir şekilde gelişme göstermesi, hava ve su kirliliği problemlerini de beraberinde getirmiştir. İlk önceleri görüntü açısından rahatsızlık veren kirliliğin daha sonraları; özellikle 1950'lerden sonra, insan ve diğer canlıların yaşamı ve gelişimi üzerinde önemli bir tehdit unsuru oluşturduğu saptanmıştır.

Sanayileşmeye paralel olarak, halkın büyük şehirlere göç etmesi ve buralarda oluşan çarpık kentleşme ve alt yapı sorunları, doğal su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır.Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, su canlılarının yaşamını sağlamak bakımından son derece önemlidir. Endüstrilerin atıksularını alıcı ortama vermeden önce kontrol altına alması, ortamdaki mevcut dengeyi bozmayacak şekilde arıtması en rasyonel çözümdür.

Çoğunlukla sanayi atıklarından kaynaklanan ağır metallerin çevre kirlenmesindeki rolü büyüktür. Bu maddeler, insan sağlığı ve ekosistem için son derecede tehlikelidir. Besin zincirlerine girerek canlıların vücutlarında birikim yapan ve toksik etkisi olan metaller ciddi hastalıklara, hatta ölümlere yol açmaktadır.

Metalleri endüstriyel atıksulardan uzaklaştırılması için bazı arıtma metodları geliştirilmiştir. Adsorpsiyon yöntemi uygulanabilirliği, etkisi ve diğer yöntemlere göre ekonomikliği sebebiyle tercih edilen bir yöntemdir. Son zamanlarda bu yöntemin etkisini artırmak için yapılan çalışmalar ve bunların olumlu sonuçları, adsorpsiyonla arıtma işlemini daha cazip kılmaktadır. Bu çalışmada Eskişehir-Sivrihisar sepiyolitleri ile Manisa-Gördes Klinoptilolitlerinin kolon reaktörlerde atıksulardan kurşun giderme performansları araştırılmış, sepiyolit ve klinoptilolit rezervleri açısından dünyada ilk sırada yer alan Türkiye'nin, bu rezervlerini en verimli bir şekilde değerlendirilmesi için katkıda bulunmak istenmiştir.

2. AĞIR METAL KİRLENMESİ VE ADSORBSİYON

2.1. Ağır Metal Kirlenmesi ve Etkileri

Doğal ve yapay yollarla ortama alınan ağır metaller günümüzde önemli bir kirlilik unsuru meydana getirmektedir. Denizlerde ve yer kabuğunda yapılan araştırmalarda doğal olarak birçok metalin sulara ve havaya karıştığı bilinmektedir. Ancak insan katkısıyla meydana gelen ağır metal kirlenmesi, doğal yolla gelen miktarı kat kat aşmaktadır. Doğal ve yapay olarak ortama alınan ağır metaller kolayca birikip çevrede kompleks yapılar oluşturmaları sebebiyle tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanırlar. Bunlar biyolojik yolla parçalanamamakta ve de bulundukları ortamda başka metal bileşiklere dönüşebilmektedir.

Endüstriyel atıklar, özellikle atıksular ağır metal kirlenmesinin en önemli sebebini oluşturmaktadırlar. Çeşitli endüstrilerin atıksularında bulunan ağır metaller Tablo 2.1.'de gösterilmiştir. Tablo 2.1'de görüleceği gibi metal kaplama, otomobil ve petrol endüstrilerinde diğer endüstrilere oranla daha fazla ağır metal bulunmaktadır (Eckenfelder, 1980).

Doğal kaynaklar ve insan faaliyetleri sonucu ortama katılan ağır metaller hava, su ve karasal yollarla ekosistem döngüsüne katılırlar ve bu şekilde canlı yaşamı tehdit ederler. Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıksular bazen seyreltik olarak bazen de konsantre bir biçimde metal içerirler. Bu metaller besin zinciriyle girdikleri canlı bünyesinde, doğal mekanizmalarla atılamadıkları için birikimine uğrayabilirler ve belli bir eşik konsantrasyonunu aştığında toksik etki yapabilirler. Ağır metallerin insan sağlığı üzerine önemli etkilerinin olduğu ve ciddi hastalıklara neden olduğu ortaya konulmuştur.

Tablo 2.1. Çeşitli Endüstrilerin Atıksularında Bulunan Metaller

	Otomotiv	Azotlu Gübre	Fosforlu Gübre	Cam	Deri	Metal	Petrol	Plastik End.	Kağıt	Termik Enr.	Çelik	Tekstil
Krom	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X
Siyanür	X					X	X	X			X	
Bakır	X			X		X	X			X		
Nikel	X					X						
Demir	X		X	X		X	X			X	X	
Çinko	X	X		X	X	X	X	X		X	X	
Kalay	X			X							X	
Kurşun	X					X	X					
Kadmiyum	X											

Kurşun : Yüksek dozlarda birikebilen metabolik bir zehir olarak bilinmektedir. Alınan kurşunun bir kısmı kemikte birikir bir kısmı ise kan ve idrar yoluyla bünyeden atılır. Ancak ateşli hastalık, kortizon tedavisi, yaşlılık gibi bazı hallerde kemiklerde toplanan ve bu kurşun ani olarak kana verilebilir ve toksik etki yapabilir. Akut zehirlenmenin bazı belirtileri yorgunluk, bitkinlik; hafif karın ağrıları, sinirlilik, kansızlık ve özellikle çocuklarda davranış değişiklikleridir.

Krom : Sıcaklığa, pH'a, değerliğine, kalsiyum-magnezyum konsantrasyonuna bağlı olarak toksik etkisi değişmektedir. Özellikle +6 değerlikli krom insan sağlığı için daha tehlikelidir. Teneffüs edilmesi veya çeşitli yollarla vücuda girmesi ciğerlerde hassasiyete ve deride yara ve tahrişe yol açar. Yüksek dozlarda bağırsakları tahrip edip böbrek bozukluluklarına neden olduğu, uzun süre maruz kalan insanlarda akciğer kanseri görüldüğü bilinmektedir.

Civa : Ortamda bulunma şekline göre zehirli veya çok zehirli etkiler gösterir. Organik bileşikleri daha kuvvetli toksittir. Daha çok balık, istiridye ve midyelerle birikir ve bunlardan insana geçer.

Kadmiyum : Hipertansiyon, kalp ve damar hastalıkları, eklem yerlerinde ağrılara, kansere neden olabilir. Kadmiyum tozlarının solunumu sonucu insanlarda sistematik etki ve dişlerinde renk değişikliği görülmüştür. 0,01-10 mg/lt arası ölüme sebebiyet

verebilir. Havada max 0,1 mg/m^3 konsantrasyona kadar müsaade edilebilir.

Nikel : Deri iltihaplanmaları ve kaşınmalara neden olmaktadır.

Demir : Çoğu demir bileşiğinin toksit etkisi vardır. Demir karbolinin bunlardan en önemlisidir. Yüksek dozda demir sülfat özellikle çocuklar için çok zararlıdır. Ayrıca su kaynaklarında ve atıksularda oksijen konsantrasyonunu azaltma gibi bir etkisi de vardır.

Çinko : Toksit tesiri genellikle pH'la azalır. Ancak ortamda kalsiyum-maznezyum konsantrasyonunun yükselmesi ve pH'ın da artmasıyla toksit etkisi artar. İnsanlarda zehirlenmelere yol açtığı bilinmektedir. Bu metalin vücuttan atılması hızlıdır.

Mangan : Suda demir gibi etki gösterir.

2.2. Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Ağır metallerin çevresel ortamlardan arıtılması, halk ve çevre sağlığı açısından önemli bir olaydır. Ağır metal giderimi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler :

- Kimyasal çöktürme
- Flotasyon
- İyon değiştirme
- Kimyasal oksidasyon-redüksiyon
- Membran prosesler
- Adsorbsiyon

Kimyasal çöktürme atıksulardan ağır metal giderimi için çok yaygın kullanılan bir yöntemdir. Ağır metal minimum çözünür bir pH'da kostik veya kireç ilavesiyle genellikle hidroksit olarak çöktürülür. Hidroksit çöktürmesi işletim kolaylığı ve maliyeti bakımından en yaygın kullanılan methodlardandır.

Flotasyon yöntemi işlem kolaylığı ve etkinliği açısından tercih edilebilir. Enerji ve kimyasal maliyet açısından düşük maliyetlidir. Diğer avantajları; az, konsantre çamur üretimi, kirece göre uygun maliyet ve büyük ölçekli uygulanabilirliğidir.

Daha az uygulama alanı bulan iyon değiştiriciler ağır metal arıtımında oldukça etkilidirler. Çeşitli metallerin arıtımı için farklı reçineler geliştirilmiştir. Eser miktarda metallerin arıtılmasında en ideal yöntemlerden biri olmasına rağmen ekonomik açıdan uygulaması sınırlıdır.

Kimyasal redüksiyon-oksidasyon reaksiyonları tehlikeli atıklar için önemli alternatiftir. Elektronlar atom, molekül veya iyondan ayrıldığında madde oksitlenir. Elektronlar eklendiğinde madde indirgenir. Oksidasyon veya redüksiyonun her ikisi de aynı reaksiyonda meydana gelir. Buna en iyi örneklerden biri Cr^{+6} 'nın Cr^{+3} 'e indirgenmesidir. İndirgenme reaktifi olarak genellikle SO_2 kullanılır. Cr^{+3} , Cr^{+6} 'ya göre daha az toksittir ve Cr^{+6} 'dan daha kolay çöker. Membran prosesler (ultrafiltrasyon) tekniği de son yıllarda atıksu arıtımında kullanılmaya başlanmıştır.

Çimentolaştırma; kolay oksitlenebilir metalin uygun oksidasyonu ile elemental metalik durumuna kendiliğinden elektrokimyasal yolla indirgenerek çözeltiden iyonize metalin geri alınmasıdır.

Adsorbsiyon metal gideriminde çeşitli şekillerde uygulanabilir. Bunlardan biri biyolojik adsorbsiyondur. Mikroorganizmalardan yararlanılarak endüstriyel atıksulardan ağır metaller giderilebilir. Bu işlemde alg türleri, bakteri ve mayalar başarı ile kullanılmaktadır. İkinci olarak katı-sıvı adsorbsiyon prensiplerine dayanarak bazı doğal ve kimyasal maddelerle metal iyonlarının su ve atıksudan arıtılmasıdır.

2.3. Adsorbsiyon Mekanizması ve Tipleri

Adsorbsiyon, maddenin fazlar arasındaki arakesit yüzeyi üzerinde biriktiği fiziksel veya kimyasal bir prosestir. Bu arakesit yüzeyi sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı gibi herhangi iki değişik faza ait olabilir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorbat, üzerinde birikimin olduğu faza adsorbant denir.

Adsorbsiyon işlemi su ve atıksuların arıtılmasında:

- İstenmeyen tad ve kokuların giderilmesi,
- Endüstriyel atıksularda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Düşük konsantrasyonlu toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,

- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- İnsektisid, bakterisid gibi pestisidlerin arıtma tesislerinden arıtılmadan çıkarak alıcı ortama gitmemesi için üçüncül arıtım olarak,
- Nitro ve kloro bileşikler gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve Klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon işlemlerinde uygulanmaktadır (Türkoğlu, 1999).

Sıvıdan katı üzerine adsorbsiyon iki karekteristik özelikten biri sonucu oluşur. Bunlar, ayrılacak olan maddenin çözücüden kaçma özelliği ve katıya olan eğilimin sonucudur. Madde çözücü sisteminden ne kadar çok kaçmak isterse - ne kadar hidrofobik ise - sulu çözeltiden o kadar çok adsorbe edilir. Adsorbsiyon için ikinci etkili kuvvet, sıvının katıya olan bir eğiliminin sonucudur. Bu iki kuvvet sonucu adsorbsiyon oluşur. Adsorbsiyon çeşitleri: Değişim adsorbsiyonu, fiziksel adsorbsiyon, kimyasal adsorbsiyon ve biyolojik adsorbsiyondur (Töre, 1995).

2.3.1. Değişim Adsorbsiyonu

İyon değişimine dayanmaktadır. Maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. İyonun yükü, bu adsorbsiyon türü için belirleyici faktördür. Örneğin bir değerlikli ve üç değerlikli iyonlardan üç değerlikli olanı yüzeye doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilir (Töre, 1995).

2.3.2. Fiziksel Adsorbsiyon

Coulomb kuvvetleri sonucu elektrostatik çekim veya itme adsorbat ile adsorbant molekülleri arasındaki etkileşimi oluşturur. Bu kuvvetler, dipol-dipol etkileşimi, dispersiyon etkileşimi (Van der Walls) kuvvetleri hidrojen bağlarıdır. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftır. Bu nedenle fiziksel adsorbsiyonla bir kere bağlanan molekül yapısını değiştirmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorbsiyon dengesi geri dönüşümlüdür. Çünkü enerji ihtiyacı azdır. Bu tip adsorbsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorbsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarı çıkması ile azalabilir. Fiziksel adsorbsiyon tersinirdir (Töre, 1995).

2.3.3. Kimyasal Adsorbsiyon

Kimyasal adsorbsiyon veya kemisorpsiyon da elektrostatik kuvvetlere dayanır. Ancak bunda adsorbant ve adsorbat arasında kimyasal bağlanma olup (çoğunlukla kovalent bağ) gerçek bir reaksiyon oluşmaktaır. Fiziksel adsorpsiyon daha zayıf kuvvetlere ve enerji bağlarına sahiptir, daha kolaylıkla dönebilir. Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli bağ enerjisi ve daha kısa bağlar söz konusudur. Genellikle adsorbat, kimyasal adsorpsiyonla yüzeyde tek tabakalı veya bir moleküllü tabakadan fazla olacak şekilde birikmez. Bağların özelliği, adsorbantın yüzeyindeki fonksiyonel gruplar veya partikül yüzeyine göre de değişebilir. Kimyasal adsorpsiyon, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir (Töre, 1995).

2.3.4. Biyolojik Adsorpsiyon

Mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve katyonların alıkonması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi olarak tanımlanabilir. Sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir. (Töre, 1995).

2.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon işlemine etki eden çeşitli faktörler adsorbantın yüzey alanı, adsorbatın yapısı, adsorbantın yapısı, sıcaklık ve pH değeridir (Türkoğlu, 1999).

- Adsorbantın yüzey alanı : Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik (özgül) yüzey alanı, toplam alan üzerinde adsorpsiyon için kullanılan kısmı gösterir. Katı adsorbantın birim yüzeyinde biriken madde miktarı, adsorbant ne kadar ve ne kadar küçük parçalara ayrılmış ise o kadar fazla olur.

- Adsorbatın yapısı : Adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden biri adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak maddenin adsorpsiyon miktarıyla, maddenin çözünürlüğü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Çözünürlüğün artması bu bağların daha kuvvetlenerek adsorpsiyon veriminin düşmesine neden olur.

İyonlaşmanın adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilediği saptanmıştır. Yüklü maddeler için adsorpsiyon minimum, nötr maddeler için adsorpsiyon maksimumdur. Bileşik

daha kompleks hale dönüştükçe, iyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkisi de azalır. Eğer adsorpsiyon hızı partikül içinde difüzyon ile kontrol ediliyorsa, molekül boyutu da adsorpsiyonu etkiler. Daha küçük moleküller ile reaksiyonlar daha çabuk gerçekleşeceğinden adsorpsiyon hızlıdır.

- Adsorbantın yapısı : Adsorbantın fiziksel ve kimyasal özellikleri hem adsorpsiyon hızını hem de kapasitesini etkiler. Yüzey özellikleri önemlidir. Ayrıca parçacık boyutunun azalmasının da adsorpsiyonu artırdığı belirlenmiştir.

- Sıcaklık : Adsorpsiyon reaksiyonları genel olarak ekzotermiktir ve adsorpsiyon miktarı genellikle azalan sıcaklıkla artış gösterir. Sıcaklık aynı zamanda adsorpsiyonun tipini karakterize eder.

- pH : Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH'ı çeşitli nedenlerden dolayı adsorpsiyon miktarını etkiler. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının oldukça kuvvetli adsorplanabilmeleri diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir. Farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonları spesifik pH'da, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH'da verimlidir. Genel olarak, sudaki tipik kirleticilerin adsorpsiyonu pH'ın artmasıyla artar.

2.5. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermleri

Adsorpsiyonda katı-sıvı sisteminde çözünmüş halde bulunan miktar yüzeyde dinamik bir denge içindedir. Adsorpsiyon izotermleri bu dengeyi dolayısıyla adsorbantın adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek için kullanılırlar. Bir adsorpsiyon izotermi adsorbantın birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı ile atıksuda kalan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren logaritmik kağıda işaretlenen eğrilerdir. Çeşitli adsorbant numunelerden uygun olanın seçiminde izotermlerden faydalanılabilir. Ayrıca adsorbantın adsorplayacağı kirletici miktarı, adsorpsiyon kapasitesinin ölçmek için kullanılır.

İzoterm, çeşitli miktardaki adsorbantın sabit miktardaki su numunesi ile temasının olduğu bir doldur-boşalt (batch) testtir. Sabit sıcaklıkta, q (birim adsorplayıcı üzerinde adsorplanan madde miktarı) ile C (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki bağıntısı adsorpsiyon izotermidir. Genel olarak,

adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı konsantrasyonla artar. Adsorpsiyon izotermleri olarak;

1. Freundlich izotermi
2. Langmuir izotermi
3. BET (Brunauer/ Emmett/ Teller) izotermi gösterilebilir (Türkoğlu, 1999).

2.5.1. Freundlich İzotermi

Belli miktarda adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artar ve daha sonra adsorbant yüzeyinde doygunluğa ulaşması ile daha yavaş artış gösterir.

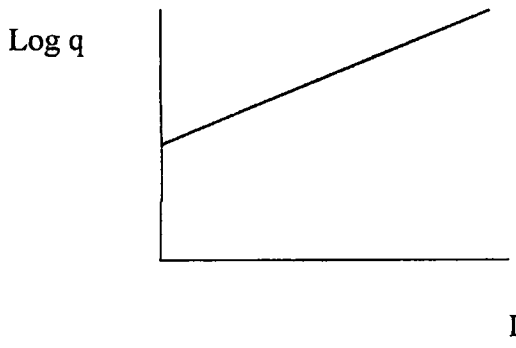
Freundlich izoterminin genel gösterimi Denklem 2.1.'de verilmiştir:

$$q = K.C^{1/n} \qquad \text{Denklem 2.1.}$$

q = Birim adsorbant üzerinde biriken madde miktarı.
K = Sabit
n = Sabit (n>1)

Denklemin logaritması alındığında lineer bir denklem elde edilir;

$$\text{Log } q = \log K + 1/n \log C \qquad \text{Denklem 2.2.}$$



Şekil 2.1. Freundlich Adsorbsiyon Modelinin Lineer Formu

2.5.2 Langmuir Teoremi

Irving Langmuir (1916) tarafından bulunan bu izotermde tek tabakalı adsorbsiyona dayandırılmıştır. Langmuir'e göre ancak adsorbantın üst tabakasındaki atomlar adsorbsiyona etki ederler ve çıplak yüzeye çarpan tanecikler hemen yansıtılmayıp bir süre yüzeyde kalırlar; önceden örtülmüş bir öyüzeye çarpan tanecikler ise derhal yansıtılırlar. Yani adsorbe edilmiş tek tabaka yüzeyinde ikinci bir adsorbsiyon söz konusu olmaz. Langmuir'in kabul ettiği diğer varsayımlar da;

- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani belli bir zaman aralığında, adsorblanan madde miktarı (adsorbsiyon), adsorbant yüzeyinden ayrılan madde miktarına (desorpsiyon) eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, adsorblanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbatın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır.
- Adsorpantın bütün yüzeyinin aynı adsorbsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir. Aslında yüzeyde bütün alanlar aktif olmayıp aktif olan alanların ortalama etkisi kullanılır.
- Adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur.
- Adsorplanmış moleküller dissosiye değildir. Dissosiye olmaları halinde bu teori genelleştirilebilir

$$q = \frac{Q.b.c}{(1+b.c)} \qquad \text{Denklem 2.3.}$$

q = birim adsorbant üzerinde adsorblanan madde miktarı

C = Dengede, çözeltide ölçülen madde konsantrasyonu

Q = Yüzeyde bir tabaka halinde bulunan, adsorbantın birim ağırlığınca adsorplanan maddenin mol sayısı

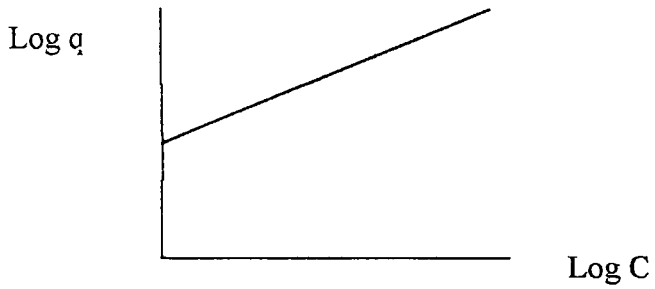
b = Adsorpsiyonun enerji sabitidir. Langmuir teoreminin lineer formu;

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q.b.c} + \frac{1}{Q}$$

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{Q.b} + \frac{c}{Q}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q.b} \cdot \frac{c}{Q} + \frac{1}{Q}$$ Denklem 2.4.

Langmuir eşitliğinin lineer formu aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.2. Langmuir Adsorbsiyon Modelinin Lineer Formu

Langmuir adsorpsiyon izoteoremi çoğunlukla fiziksel adsorpsiyon verilerine daha iyi uyum sağlamaktadır.

2.5.3. BET (Bruauner / Emmet / Teller) İzotermi

BET adsorpsiyon modelinde çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleştiği, ilk tabakadan sonraki tabakaların eşit adsorpsiyon enerjisine sahip oldukları kabulüne dayanır. Her bir adsoplanan tabaka Langmuir modelindeki tek tabaka olarak değerlendirilir. Bu izotermde şu varsayımlar kabul edilmiştir;

- Adsorbantın yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce multimoleküler bir tabaka oluşur.
- Adsopsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazların sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynısıdır.

$$q = \frac{B.C.Q}{(C_s - C)\left(C1 + (B-1)\left(\frac{C}{C_s}\right)\right)}$$ Denklem 2.5.

C_s = Adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu

C = Dengede çözeltide bulunan madde konsantrasyonu

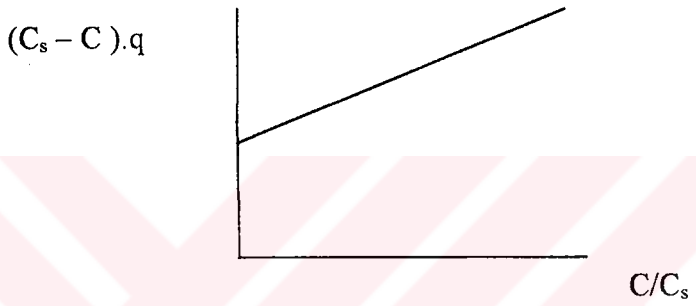
Q = Yüzeyde tabaka halinde bulunan adsorbantın birim ağırlığında adsorplanan maddenin mol sayısı

q = Birim adsorbant üzerindeki adsorğlanan madde miktarı

B = Enerji sabiti

Bu denklem lineer hale getirilirse;

$$\frac{C}{(C_s - C).q} = \frac{1}{B.Q} + \frac{(B-1)}{B.Q} \cdot \frac{C}{C_s}$$ Denklem 2.6.



Şekil 2.3. BET Adsorbsiyon Modelinin Lineer Formu

3. SEPİYOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

3.1. Tarihçesi

Sepiyolit, oldukça uzun bir süreden beri bilinen bir mineraldir. Ilk olarak 1758 yılında Cronsted, sepiyolit olması muhtemel Keffekill Tartarorum'u tanımlamış; Werner ise 1788' de, bir magnezyum minerali için -deniz köpüğünü andırdığından dolayı- Meerschaum, muhtemelen de sepiyolit adını kullanmıştır. Daha sonra, sırasıyla 1794' de Kirwan sepiyolit için Myrsen ve Meerschaum; Hauy (1801) bir magnezyum ve silisyum karbonat için Ecume de Mer; Brochant (1802) düşük yoğunluğa sahip ve beyaz renkli magnezyum silikatler için Ecume de Mer ve Talcum Plasticum; Brongniart (1807) ise muhtemel bir sepiyolit için Plastik Manyezit adını kullanmışlardır. Yıllar sonra Glocker (1847), sepiyoliti mineralojik anlamda ilk defa tanımlamış, hafif ve gözenekli yapısından dolayı mürekkep balığı anlamında, yunanca σ η μ ι ∝ kelimesinden türetilen, sepiyolit terimini benimsemiştir. 1908-1913 yılları arasında Fersman, uzun lif demetleri şeklinde α-sepiyolit ve tabakalı pulsu bir yapı gösteren β-sepiyolit adı altında, iki değişik sepiyolit tipi tanımlamıştır (Jones ve Galan, 1988).

Sepiyolit, Avrupa'da (Türkiye, Macaristan, Almanya) yüzyıllardır (1750-1912) pipo yapımında kullanılmış ve üretim merkezi de Almanya' nın Lippe şehri olmuştur (Jones, ve Galan, 1988; Martin-Vivaldi, 1971). Daha yumuşak ve kompakt olan çeşitleri, önceleri pipo ve sigara filtresi olarak, daha sonraları ise inşaat malzemesi olarak da kullanılmıştır (Alvarez, 1984).1600' lü yıllardan beri bilinen Vallecas (İspanya) sepiyoliti, 1760 yılında İspanya Kralı 111. Carlos tarafından Madrid' te kurulan meşhur porselen fabrikalarında, Capodimonte kili ile birlikte karıştırılarak kullamlmış ve bu tesisler 1808 yılında Napolyon orduları tarafından tahrip edilmiştir. Bu dönemde, Sevres porselenleri yapımında da sepiyolit kullanıldığı, fransız kimyacı Joseph Louis Proust tarafından bildirilmiştir (Alvarez, 1984).

Günümüzde ise sepiyolit, bilinen sorptif, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahiptir.

3.2. Tanımı ve Oluşumu

Sepiyolit, Sepiyolit - Paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikat ($Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_20)_48H_20$)' ten ibaret doğal bir kil mineralidir (Nagy veBradley, 1955). Tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Vicente Rodriguez, 1994).

Sepiyolit tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için Almanca Meerschaum, eski Uygur türkçesiyle Tolay köpüğü, Osmanlı türkçesiyle Derya köpüğü ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen α-sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β-sepiyolit' dir (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

Günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β-sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle α-sepiyolitten ayrılır. Bu tip sepiyolit türüne, daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Yunusemre, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta yörelerinde, rastlanmaktadır.

Ülkemizde özellikle Eskişehir yöresine has bir sepiyolit türü olan ve Konya-Yunak civarında da bulunan lületaşı, c-sepiyolitin kulanımına ilişkin bir adlandırma şeklidir. Diğer bir ifadeyle, pratik ve ticari anlamda işlenmeye elverişli, yumru biçimli c-sepiyolit türüne lületaşı adı verilmektedir (Sarıiz, 1991). Lületaşı suda yüzdüğü halde, sanayi sepiyoliti yani sepiyolitik kil kolayca dağılır; lületaşı ile esas element ve fiziksel özellikleri bakımından da farklılık gösterir (Tablo 3.1).

Kil minerallerinin hemen hemen tamamı ayrışma ürünüdür. Bir kısmı hidrotermal, bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkar. Sepiyolit de serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineraldir ve oluşumu özel şartlar gerektirir (Temur, 1994).

Tablo 3.1. Yumrulu ve Sanayi Sepiyoliti'nin Bileşimi (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992)

Bileşim	Eskişehir Sarısu	Eskişehir Kepeztepe	Eskişehir Yörükçayır	Eskişehir Tatarköy
(%)	(yumru)	(tabakalı)	(tabakalı)	(tabakalı)
SiO_2	60,41	58,65	55,14	54,04
MgO	27,75	18,14	24,79	20,69
$Al_2O_3 + TiO_2$	0,75	4,14	2,15	2,85
Fe_2O_3	0,02	2,86	1,05	1,08
CaO	0,16	2,93	2,44	0,19
K_2O	-	-	-	0,69
Na_2O	-	-	-	0,11
Ateş Zayiatı	10,62	13,14	14,33	20,03

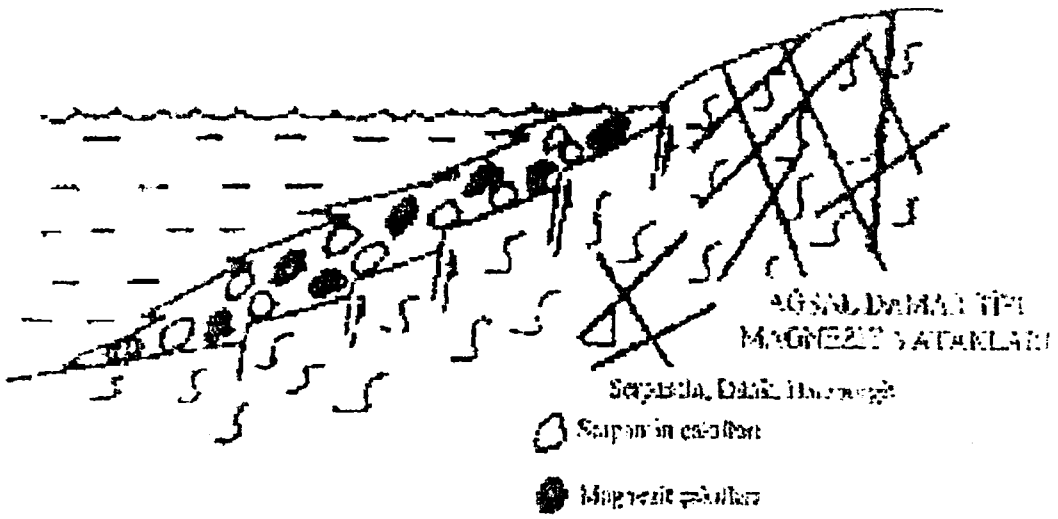
Sepiyolitin oluşumu ile ilgili olarak bugüne kadar yapılan çalışmalarda farklı oluşum modelleri ileri sürülmüştür. Diyajenetik yer değiştirme diye adlandırılan bir modele göre; serpantinleşmiş ultrabazik kayaçların, muhtemelen volkanik faaliyetler sonucu açığa çıkan termal sulardan etkilenmesi veya tortullaşma havzasındaki çakıl ve bloklarla birlikte bulunan manyezit parçalarının, diyajenetik evrede yeraltı sularına bağlı gelişen silisce zengin alkalin ortam şartlarındaki omatımı sonucu oluştuğu görüşü kabul edilmektedir. Buna göre;

$$8MgCO_3 + 12H_4SiO_4 \xrightarrow{pH>8} Mg8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4.8H_2O + 8H_2CO_3 + 2H_2O$$

Manyezit Sepiyolit

Bilhassa tabakalı yataklanma gösteren sepiyolitler için geçerli olan ve direk çökelme modeli olarak bilinen diğer bir oluşum modelinde ise; sığ denizel çökeller, ekonomik boyutlu yataklar için ise daha ziyade kapalı göl havzaları, silisce zengin alkali ortam ve şartlar, yağışlı kurak veya yarı kurak iklim (Callen, 1984) vs. gibi ortamlar, bir paleoiklim indikatörü olan sepiyolitin çökeldiği ortamlardır.

Sepiyolitle ilgili çalışmalar ve bu mineralin sentezini amaçlayan araştırmalar, sepiyolitin oluşması için gerekli olan pH değerinin 8-8,5 olduğunu göstermiştir (Yeniyol, 1992).



Şekil 3.1. Diyajenetik Yer Değiştirme Modeline Göre Sepiyolit Oluşumu (Ece ve Çoban, 1994)

Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilebilen sepiyolit oluşumları, Eskişehir töresinde yoğunlaşmaktadır. Lületaşı tipi sepiyolit yatakları, Eskişehir-Margı, Sarısu, Sepetçi, Gökçeoğlu, Başören, Türkmentokat ve Nemli yörelerinde ikiyüz yıldan beri işletilmektedir. Konya-Yunak yöresinde bulunan lületaşı oluşumları ise henüz işletilmemektedir. Sedimanter (tabakalı) tip sepiyolit oluşumları ise, lületaşı ipi oluşumlarından oldukça farklıdır. Yukarı Sakarya Neojen alanında Pliyosen çökellerinin evaporitik dönemlerine ait birimleri içerisinde, çok değişik boyutlarda rnercekler şeklinde bulunur. Bu yöredeki sepiyolit oluşumları karbonat istifleri içinde yer almakta ve cevher kalitesi, çökelme şartlanna bağlı olarak değişimler göstermektedir. Sepiyolitli dolomitler ile saf sepiyolit oluşumları arasında keskin veya geçişler gösteren cevherleşme, Türktaciri, Ilyaspaşa, Tatar (Yenidoğan), Kurtşeyh ve Oğlakçı köyleri civarlarında ekonomik zenginleşmeler şeklindedir. Yörede kabaca üç tür sepiyolit oluşumuna rastlanmaktadır. Bunlar:

-Kahverengi sepiyolitler ve dolomitli sepiyolitler (sep.%50-90 >),

- Bej sepiyolitler ve dolomitli sepiyolitler (sep.%50-90),

- Beyaz dolomitli sepiyolitler (sep.%50-90) ve sepiyolitli dolomitler (sep.%10-49)'dir (Özdemir, 1999).

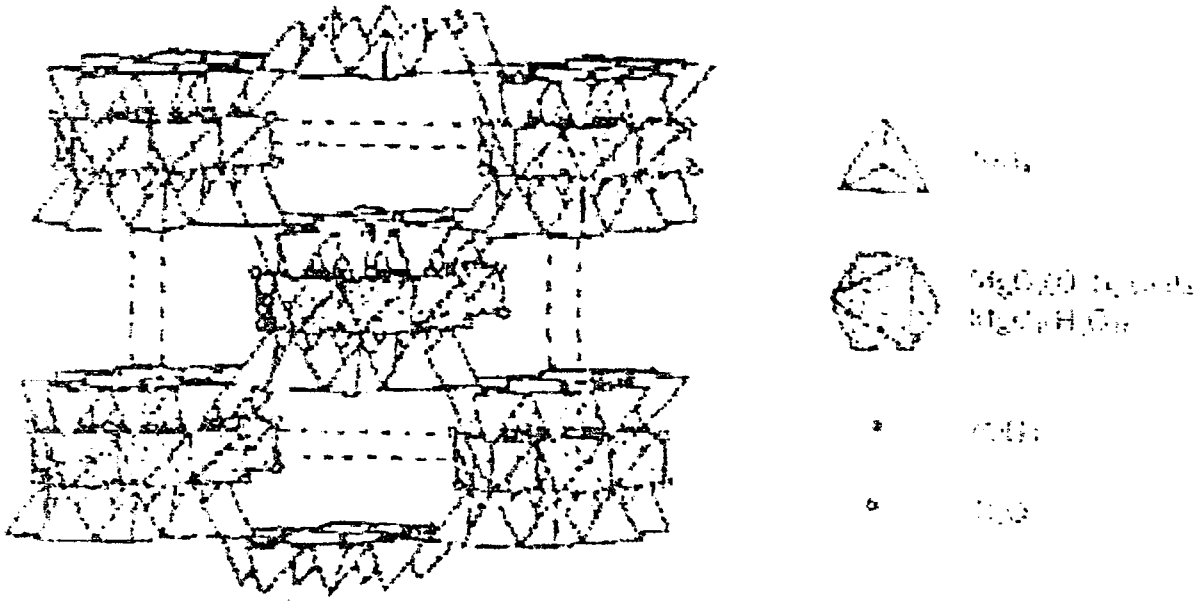
3.3. Kristal Yapısı

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatler grubuna ait bir kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır (Özdemir, 1999).

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronleri ile brusit benzeri oktehedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 3.1). Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda (X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Şeritlerin sepiyolitte üç, paligorskitte ise iki piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtken kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde (OH_2) olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktehedral Mg' a koordine olurlar (Özdemir, 1999).

Sepiyolit, Fersman (1913)' a göre iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi; uzun lif demetleri şeklinde bulunan α- ya da parasepiyolit, ikincisi; küçük, yassı, yuvarlak partiküller veya amorf (şekilsiz) agregalar halinde oluşan β-sepiyolit dir (Alvarez, 1984).

Tabiatta ortorombik yapıda kristallenen sepiyoliti bir kil minerali olarak tanımlayan Fersman (1913)' dan sonra onun yapısını belirlemeye yönelik ilk çalışmalar, sırasıyla Migeon (1936), Longchambon (1937) ve Caillere (1951) tarafından yapılmış, bunları takiben Nagy ve Bradley (1955), iki pirok-sen zinciriyle bir amfibol zinciri oluşturacak şekilde bağlanmış ekstra tetrahedrer silisin her bir yüzeye düzenli aralıklarla eklenmesinden meydana gelen ilk yapısal modeli oluşturmuşlardır. Kısa bir süre sonra Brauner ve Preisinger (1956), üç piroksen zincirinin birleşerek iki amfibol zinciri oluşturduğu modeli geliştirmişlerdir. Bu iki model, kristal boyutu yönüyle aynı olmasına karşılık, oktahedral katyon sayısı yönüyle farklılık arzeder. Buna göre katyon sayısı Brauner ve Preisinger modelinde 8, Nagy ve Bradley modelinde ise 9' dur. Bunun yanında, Brauner ve Preisinger modelinde hidroksil



Şekil 3.2. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Jones ve Galan, 1988).

sayısı altıya karşı dört, zeolitik su molekülü sayısı da sekize karşılık altıdır. Buna göre sepiyolitin lifi yapısı, talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları vasıtasıyla, merkezi olarak bulunan bir magnezyumlu oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Bu dizilim, lif ekseni boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Su ve diğer sıvı ve gazların absorp ya da adsorplanmasına uygun olan bu kanalların kesiti 3 ,6x 10,6 A' dur (Alvarez, 1984).

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitin yapısında mevcut dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar:

Hidroskopik su : Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü (kaba nem).

Zeolitik su : Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü

Bağıl su : Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü (kristal suyu).

Hidroksil : Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülü (bünye suyu) (Özdemir, 1999).

3.4. Kimyasal Yapısı

Sepiyolitin kimyasal yapısının belirlenmesi için yapılan çalışmaların kronolojisi, Wiegleb (1784)' in Türkiye' den gelen lületaşından yapılmış bir piponun kimyasal analizini yapmaya teşebbüs etmesiyle başlamış ve aynı yüzyılın sonlarına doğru Klaproth (1794), Eskişehir yöresi sepiyolitinin kimyasal analizini daha doğru bir şekilde yapmayı başarmıştır. Bu sonuçlar, günümüze kadar güncelliğini koruması nedeniyle, yayınlanan bir çok çalışmada halen dikkate alınmaktadır.

Nagy ve Bradley (1955) modeline göre sepiyolitin yarım hücre formülü:

$(Si_{12})(Mg_9)O_{30}(OH_6)(OH_2)_4.6H_2O$

Brauner ve Preisinger (1956) modeline göre formül

$(Si_{12})(Mg_8)O_{30}(OH_6)(OH_2)_4.8H_2O$

Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin birçoğu, tetrahedral tabakada Si^{+4} 'in, Al^{+3} ve Fe^{+3} tarafından az miktarda orantılandığını göstermektedir. Magnezyum ise, oktahedral Fe^{+3} pozisyonların %90 ile %100' ünü doldurmaktadır. Brauner ve Preisinger analiz sonuçlarına göre katyonların yaklaşık 8'i oktehedrali doldurur; oysa Nagy ve Bradley modeline göre 9 pozisyon doldurulmaktadır (Weaver ve Pollard, 1973).

Her ne kadar magnezyum sepiyolit en yaygın bir tür olsada bunun diğer türleri de belirlenmiştir. Rogers ve diğ. (1956), oktahedral pozisyonların %19' unun Al^{+3} ile doldurulmuş bulunduğu aluminyumlu sepiyolit tanımlamışlardır (Weaver ve Pollard,1973). Xylotile (demir-sepiyolit)' de Si^{+4} 'in bir kısmı Fe^{+3} ile yer değiştirir. Bu esnada oluşan elektriksel yük kaybı Mg^{+2} 'un bir kısmımn tetrahedral tabakadaki Fe^{+3} ile yer değiştirmesiyle kompanse edilmektedir (Alvarez, 1984; Caillere ve diğ., 1948). Nikelli sepiyolit veya falkondoit, oktahedral tabakada %9,78 NiO_2 içermektedir. Ayrıca sodyumlu sepiyolit olan laflinit de ilk olarak Fahey ve Axelrod (1948) tarafından tanımlanmıştır. (Özdemir, 1999).

Türkiye' de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler; Eskişehir-Mihalıççık-Killik mevkiindeki laflinit ile Ankara-Beypazarı-Karaşar ve Uşakgöl Yaylası mevkiindeki Al-Fe sepiyolit oluşumlarıdır (İrkeç, 1995).

Sepiyolitin teorik SiO_2/MgO oranı 2,33 olup, SiO_2 % 55,60 ve MgO %24,99'dur. Susuz bazda bu oranlar, SiO_2 %61,70 ve MgO %27,60' dır. Genelde ise, SiO_2= %53,90 +1,9 ve MgO %21-25 arasında değişmektedir.

Sepiyolitin katyon değişim kapasitesi (CEC) ile ilgili literatür verilen oldukça değişkendir. Bu veriler;

- Grim (1968) tarafından 3-15 meq/100gr,
- Weaver ve Pollard (1973) tarafından 20-45 meq/100gr,
- Otsuka (1973) tarafından 31,6 meq/100 gr,
- Galan (1979) tarafından 26,0 meq/100gr,
- Caillere (1982) tarafından 20-30 meq/100gr,

olarak belirlenmiştir. Verilerdeki bu değişiklikler, farklı sepiyolitlerin değişen kristal kompozisyonlarına bağlıdır.

3.5. Mineralojik, Fiziksel, Fiziko-Kimyasal, Reolojik, Termal ve Katalitik Özellikleri

3.5.1. Mineralojik Özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden mineraller de, genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detnitik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca, hemen her zaman organik maddeler de bu tipteki sepiyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10'u aşmaz. Masif yapılı sepiyolit kilinde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi sepiyolit mineralinden meydana gelir. Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepiyolit içeriği %90'dan fazladır (Özdemir, 1999).

Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir; yer yer değişik oranlarda illit, detnitik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır, ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Yeniyol, 1992).

3.5.2. Fiziksel Özellikleri

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir (Özdemir, 1999)

Yoğunluğu 2-2,5 g/cm^3 arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir; kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir.

Monoklinik veya psödorombusal sistemde kristallenen sepiyolitin Mohs sertliği 2-2,5 civarında ve ortalama kırma indeksi 1,50 olup, negatif biaksiyal optik işaret verir. Nemli olduğunda tırnakla çizilebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker (Özdemir, 1999).

Sepiyolitin kuruma sıcaklığı 40^0C'dir; erime sıcaklığı ise 1400-1450^0C arasında değişmektedir. Sepiyolitin sahip olduğu fiziksel özellikler, Tablo 2.2.' de topluca verilmiştir (Özdemir, 1999).

3.5.3. Fiziko-Kimyasal Ozellikleri

Fiziko-Kimyasal özellikler, kil minerallerinin mikroyapısına ve jeoteknik özelliklerine etki etmektedir. Bu özelliklerin bilinmesi, kil minerallerinin değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli bir rol oynamakta ve teknolojik uygulamalara baz teşkil etmektedir. Bu amaçla; sepiyolitin sorptif davranışı, yüzey alanı modifikasyonları vs. gibi özellikleri, ayrı başlıklar altında incelenmiş ve detayları aşağıda verilmiştir (Özdemir, 1999).

Tablo 3.2. Tabakalı Sepiyolitin (Sanayi Sepiyoliti) Fiziksel Özellikleri.

YAPI	Lifsi, toprağımsı
GÖRÜNÜM	Kaygan
RENK	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pempe, açık sarı
LİF BOYUTLAR Uzunluk Genişlik Kalınlık	 100 Å - 3 ile 4 μ 100 – 300 Å 50 – 100 Å
GÖZENEK BOYUTLARI Mikropor çapı Mezopor çapı	 15 Å 15 – 45 Å
YOĞUNLUK	2 – 2,23 gr/cm^3
SERTLİK (Mohs'a göre)	2 – 2,25
KIRILMA İNDEKSİ	1,50
KURUMA SICAKLIĞI	40 °C
ERİME SICAKLIĞI	1400 – 1450 °C

3.5.3.1. Sorptif Ozellikleri

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur (Sernatosa, 1978). Bunlar:

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.

- Yapıdaki zincinlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{+2} iyonu için iki H_2O-molekülü). Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.

- Lif ekseni boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak kompanse edilir.Bu gruplar, lif ekseni boyunca 5 A aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal yapısı ile liflenin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolitin dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiyolit kendine has yapısı itibariyle son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300^0C' nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır; sepiyolitin genleşme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Bu koordinasyon ve zeolitik su molekülleni, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin kısa zincinli primer alkoller, kanalların içine yayılarak zeolitik su moleküllerinin ve hatta koordinasyon suyu moleküllerinin yerini alabilirler. Daha fazla zincir uzunluğuna sahip alkollerde ise, sadece dış yüzeylerdeki açık kanallarda zeolitik su ve koordinasyon suyu molekülleri ile yer değiştirilebilir.

Sepiyolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkolleri adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylenle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır (Alvarez, 1984).

3.5.3.2. Yüzey Alanı Modifikasyonları

Sepiyolitin tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3,6x 10,6 A'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak 800-900 m^2/g'dır. Teorik olarak bunun 400 m^2/g'si dış yüzey, 500 m^2/g'si de iç yüzey alanıdır (Alvarez, 1984; Serna ve Van Scoyoc, 1978). Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan absorbatın kristal içi kanallara nüfüz etmesinde moleküler kapasitesine bağlıdır. Müller ve Kolterman (1965)'e göre, absorbatın kristal içi kanallara nüfuz etme kapasitesi esas olarak molekül boyutuna bağlıdır. Buna karşılık Barrer ve diğ. (1954), Nederbragt (1949), Martin Vivaldi ve diğ. (1958), polar

moleküllerin kanallara girebileceğini belirtmektedir. Kullanılan metoda göre yüzey alanı değişmektedir. Bu nedenle, yüzey alanı ölçümleri ve buna bağlı hesaplamalarda, kristal içi kanallara gönderilen absorbatların (gaz veya sıvı) boyut şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka refere edilmelidir. Örneğin, hekzan kullanılarak ölçülen 330 m^2/g yüzey alanı (Alvarez,1984; Robertson, 1957), setilpridinyum bromür kullanıldığında 60 m^2/g (Alvarez, 1984; Greenland ve Quirk, 1964), etilen glikol kullanıldığında 470 m^2/g (Jones ve Galan, 1988; Fenoll ve Martin Vivaldi, 1968), en yaygın metod olan ve azot adsorpsiyonuna dayanan BET metodu kullanıldığında 276 m^2/g (Alvarez,1984; Ruiz-Hitzky ve Fripiat, 1976) ve piridin kullanıldığında 275 m^2/g (Alvarez,1984; Ruiz-Hitzky ve Fripiat, 1983) bulunmaktadır (Tablo 3.3.).

Tablo 3.3. Sepiyolitin Değişik Absorbatlar ile Belirlenmiş Yüzey Alanı Değerleri.

YÜZEY ALANI	ABSORBAT
(m^2/g)	(gaz veya sıvı)
60	Setilpiridinyum Bromür
275	Piridin
276	BET
330	Hekzan
470	Etilen Glikol

Diğer killlerde olduğu gibi, sepiyolitin yüzey alanı ve gözenekliliği ısıl aktivasyon, asit aktivasyon veya her ikisi de uygulanarak değiştinilebilmektedir. Buna göre;

100-150^{0}C arasındaki sıcaklıklarda zeolitik suyunun %10'unu kaybeden sepiyolit, 320-400m^2/g arasında değişen maksimum BET yüzey alanı değerine ulaştığı ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda ise (200-400°C), yine aynı yöntemle hesaplanan, üzey alanı değerlerinde keskin bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak gözlemlenen yüzey alanınındaki bu keskin düşüş, mikroporların çoğunun bozulmasıyla açıklanmaktadır. Bir örnek teşkil etmesi açısından, Şekil 8'de, değişik yörelerden temin edilen sepiyolitin, farklı aktivasyon ısılarında N_2-BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı değişimleri gösterilmiştir (Hibino ve diğ., 1995).

Asit aktivasyon ile sepiyolitin yüzey alanını artırma işlemi, aslında bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Yüksek asitlik derecelerinde yapılan asit ile aktivasyon, pratikte sepiyolitin yapısını bozmaktadır. Çünkü bu tür mineraller özellikle hidrojen yonu saldırısına karşı çok hassastır. Asit muamelesi ayrıca sepiyoitn termal stabilitesini artırır (Balcı, 1995). Fernandez-Alvarez (1972), %S'lik HCl çözeltisi ile sepiyoliti muameleye tabi tutmuş ve sepiyolitin yüzey dokusunda 10 A'den küçük porların tahrip olarak 10-50 A arasındaki por yüzdesinin arttığını ve buna bağlı Aarak da sepiyolitin yüzey alanında belirgin bir artış olduğunu tespit etmiştir (Alvarez, 1984). Yine bir diğer araştırmacı grubu, Gonzalez ve diğ.(1984), Cornejo ve Hermosin (1986), sepiyoliti 6N HCl ile aktive ederek bütün magnezyum iyonlarını çözeltiye almışlar ve bu yolla; yüzey alanı 500 m^2 /g civarında olan, lifsi bir morfolojiye sahip, gözenekli amorf ürünler elde etmişlerdir (Jones ve Galan,1988).

3.5.4. Reolojik Özellikleri

Sepiyolit ve Paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile, yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit, polar olmayan çözücülerle de duraylı süspansiyonlar oluşturabilir; ancak, daha önceden sepiyolitin hidrofil yüzeyinin yüzey aktif bir madde ile değiştirilmesi gereklidir (Alvarez, 1984).

3.5.5. Termal Özellikleri

Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağıl su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısıl işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri ıedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile simultane olarak belirlenebilen bu değişimler, farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak, söz konusu bölgelerdeki faz değişimlerine ait kimyasal formüller aşağıda verilmiştir (Baykara ve diğ., 1995):

- 20-200°C (higroskopik ve zeolitik su kaybı)

$$Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.\ 8H_2O \rightarrow Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.\ 8H_2O + 8H_2O$$

Faz I Faz II

- 200-400 °C (kristal suyun yarısının kaybı)

$$Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \rightarrow Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_2$$

Faz II Faz III

- 400-500 °C (kristal suyun diğer yarısının kaybı)

$$Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_2 \rightarrow Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_2 + 2H_2O$$

Faz III Faz IV

- 550-875 °C (dehidroksilasyon)

$$Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \rightarrow Si_{12}Mg_8O_{30} + 2H_2O$$

Sepiyolitin yapısında değişmelere neden olan bu sıcaklıklar ile bu değişmelere ait başlangıç ve bitiş sıcaklıkları dikkate alınarak belirlenen sıcaklık bölgeleri, DTA diyagramlarından; bu sıcaklık bölgelerinde sepiyolitin yapısında meydana gelen ağırlık kayıpları ise TGA diyagramlarından hesaplanmaktadır.

3.5.6. Katalitik Özelliği

Denge konumunu etkilemeksizin kimyasal tepkimelerin hızını değiştirebilen maddelere katalizör, yapılan işleme ise kataliz adı verilir. Günümüzde tüm endüstriyel kimyasal işlemlerin %70' i katalizör yardımı ile yürütülmektedir. Tasarımı yapılan yeni kimyasal proseslerin de %90'ında kataliz öngörülmektedir (İnel, 1985).

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Toprak alkali metal silikatler hem asidik hem de bazik merkezleri içermeleri nedeniyle asit-baz çift fonksiyonlu katalizör olarak bilinmektedirler.

Silikatlerdeki asidik merkezler, dehidratasyon; bazik merkezler ise dehidrojenasyon mekanizmalarında aktif merkezler olarak etkin olmaktadırlar (Çetişli, 1985).

3.6. Kullanım Alanları

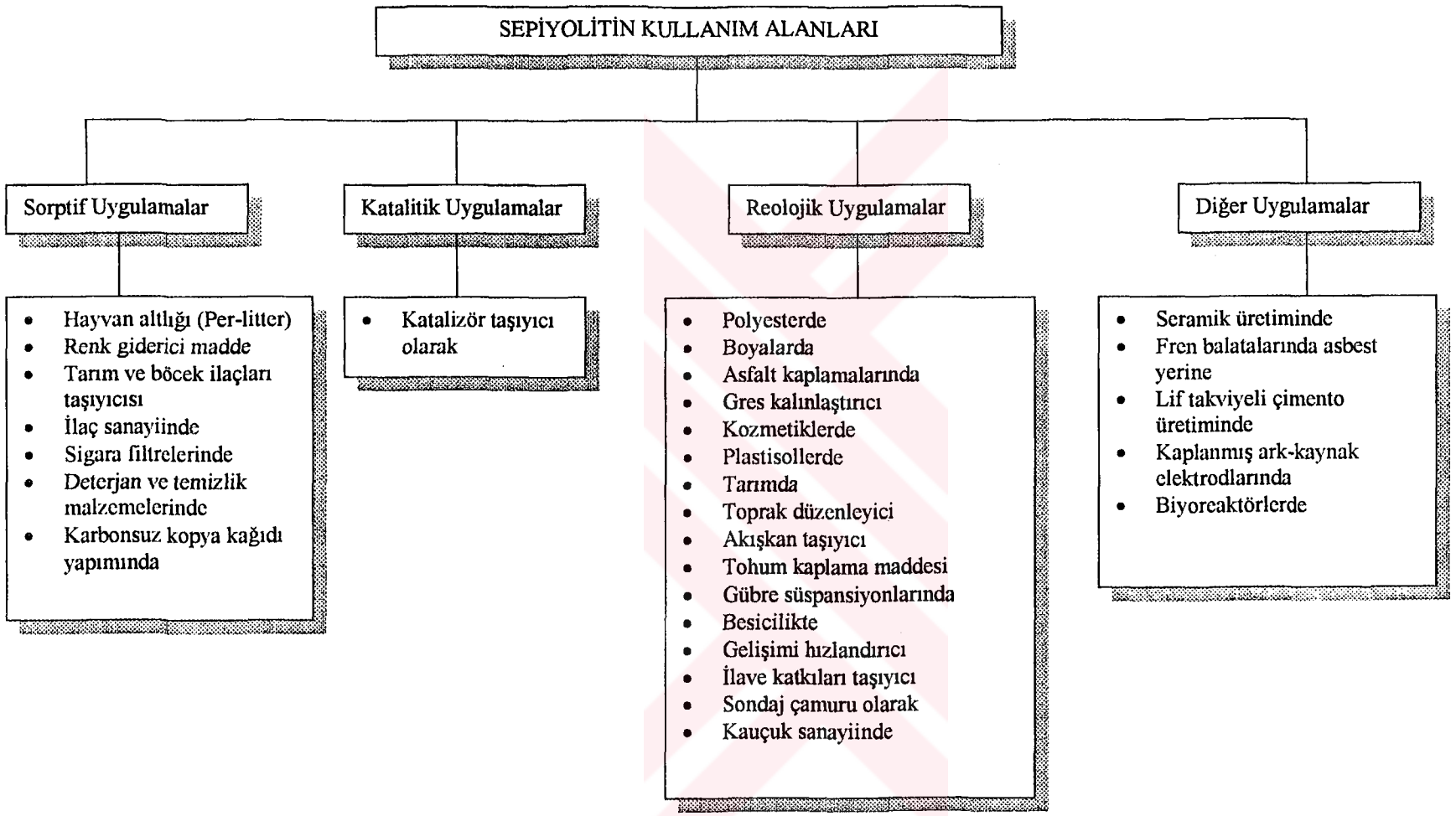
Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fiziko-kimyasal aktivitesi vs. gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir.Sepiyolitin teknolojik uygulamalarına yönelik akademik ve teknik düzeyde yürütülen çalışmalar, üniversitelerin ilgili bölümleri, araştırma enstitüleri ve sanayi kuruluşlarında halen yoğunlaşarak devam etmektedir. Önemli sayılabilecek miktarda rezerve sahip olan ülkemizde, sepiyolit kullanımı henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanımı için yurt içi piyasa oluşmaya başlamıştır. Ancak, Japonya ve Ispanya'da sepiyolitin teknolojik kullanımı ile ilgili olarak alınmış çok sayıda patent mevcuttur (İrkeç, 1993). Özellikle 1985 yılından itibaren alınan patent sayısındaki artış dikkat çekicidir. Sepiyolit mineralinin teknolojik uygulamaları, onun sahip olduğu üç temel özelliğe dayanmaktadır. Bunlar;

- Sorptif özelliğine dayalı sorptif amaçlı uygulamalar,
- Katalitik özelliğine dayalı katalitik amaçlı uygulamalar,
- Reolojik özelliğine dayalı reolojik amaçlı uygulamalar.

Şekil 3.4.'te sepiyolitin bu uygulamalara dayalı kullanım alanları toplu olarak gösterilmiştir.

3.6.1. Sorptif Amaçlı Kullanım Alanları

Yüksek yüzey alanı ve iç yapıyı teşkil eden mikro gözenek ve zeolitik kanallar, sepiyolitin adsorpsiyon ve/veya absorpsiyona dayalı uygulamalarında önemli rol oynarlar. Bu özellikler ısıl ve/veya asit aktivasyon ve mekanik olarak değiştirilebilir özelliklerdir. Sepiyolitin sorpsiyon kapasitesi, diğer killerden daha yüksektir. mekanik direnç ile birlikte bu özellik, su ve yağ absorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkan verir (Özdemir, 1999).



Şekil 3.3. Sepiyolitin Kullanım Alanları (Sabah 1998).

3.6.2. Katalizör Taşıyıcı Olarak Kullanımı

Endüstride kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmı, uygun mekanik ve termal duraylılığa ve yüzey alanına sahip taşıyıcılara yedirilerek kullanılır. Taşıyıcıların sahip olduğu bu özellikler termal ve kimyasal işlemlerle değiştirilebilir özelliklerdir. Sepiyolit de doğal haliyle bu tanımlamaya uymaktadır. Mekanik ve termal mukavemetinin uygun olmasının yanısıra, 350-400 m^2/g'a ulaşan bir yüzey alanına sahiptir.

Bu tür proseslerde katalizör, bir başka metal tuzu pH=7 civarında muameleye tabi tutularak sepiyolit yüzeyine yedirilir ve bu esnada sepiyolitin kristal yapısındaki oktahedral tabakalarda bulunan Mg^{+2} katyonlarının bir kısmı ile yer değiştirebilir. Sepiyolitin bu amaca uygun olarak kullanma potansiyeli, Mg^{+2} iyonunun, katalitik açıdan önem arzeden Ni^{+2}, Pt^{+2}, Pd_m^n, Zn^{+2}, Co^{+2} Cu^{+2} ve Ba^{+2} gibi iyonlar ile yer değiştirmesiyle artar (Jones ve Galan, 1988).

Sepiyolit katalizör taşıyıcı olarak;

- Zn, Cu, Mo, W, Fe, Co ve Ni destekleyici olarak dimetalizasyon ve diasfaltizasyon proseslerinde, ayrıca hidrodestilfirizasyon ve hydro-cracking proseslerinde (Alvarez, 1984; Ioka, 1977a),
- Olefinlerde ve aromatik bileşiklerde doygun olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonunda Ni, Co, Cu ve alkali-toprak alkali metallerin bir florürünü tutma işlemlerinde (Alvarez, 1984; Miyato ve Sato, 1973),
- Olefinlerin izomerizasyonunda (Alvarez, 1984; Howman, 1964),
- Co, Ni, Fe, Zn, Cu veya lantanoid grubuna ait diğer metaller ile Mo, W, V, Ni, Co ve Cu grubundan metallerin tutulması işlemlerinde, Ni taşıyıcısı olarak cracking yöntemi ile üretilen sıvı yakıtların hidroj enasyonunda, desülfirizasyon, denitrojenasyon veya demetalizasyon işlemlerinde (Alvarez, 1984; Ioka, 1977b),
- Metanolden hidrokarbon elde edilmesinde Al ve Mg taşıyıcı olarak (Alvarez, 1984; Kitayama ve Wada, 1980),
- Mn, Mn-Cu ve Mn-Zn tutucu özelliği dolayısıyla etanolden bütadien sentezinde (Alvarez, 1984; Kitayama ve Wada, 1981),

- Bir monoolefindeki alkadienin hidrojenasyonunda (Alvarez, 1984; Bourne Holmes, 1963),
- 10 veya daha fazla karbon atomu içeren n-alkenlein hidro-cracking prosesinde Ni ve Co taşıyıcısı olarak (Alvarez, 1984; Globe ve Fletcher, 1964) kullanılmaktadır.

3.7. Dünyada ve Türkiye'de Sepiyolit

3.7.1. Dünyada Durum

3.7.1.1. Rezervler

Dünyada lületaşı tipi sepiyolit yatakları, ülkemiz dışında başlıca Somali, Tanzanya, Kenya ve Meksika'da bulunmaktadır. Somali Cumhuriyeti'nde iyi kaliteli, düşük yoğunluklu ve yüksek poroziteli lületaşı ile birlikte sedimanter (tabakalı) sepiyolit oluşumları da mevcuttur. Bunların toplam rezervleri, 2 milyon tonu görünür olmak üzere, 50-100 milyon ton civarında tahmin edilmektedir (Özdemir, 1999).

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin hemen hemen tamamı Ispanya tarafından karşılanmaktadır. Pek çok sepiyolit yatağı bulunan bu ülkeye ait sepiyolit rezervleri 15-20 milyon ton civarındadır (Gonzalez-Barros, 1995). İspanya dışında Çin Halk Cumhuriyeti'nde bazı ekonomik sepiyolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bu sepiyolit oluşumları son derece uzun lifli olup asbesti andırmaktadır. Rezervleri konusunda bilgi yoktur; ancak, bir miktar üretim yapılarak İspanya'ya gönderildiği bilinmektedir.

3.7.2. Türkiye'de Durum

3.7.2.1. Rezervler

Kalite olarak Dünyada rakipsiz olan Türkiye lületaşı oluşumları, Eskişehir ve Konya illerinde bulunmakla beraber, en fazla ekonomik öneme sahip olan ve uzun yıllardan beri işletilenler Eskişehir ili civarında yer almaktadır. Eskişehir'in doğusunda Sepetçi, Margı, Sansu, Kayı, Gökçeoğlu ve Türkmentokat bölgesi ile batısında Nemli-Dutluca bölgeleri lületaşı açısından en önemli bölgelerdir ve bu yörelerde

2000 yıldan beri üretim faaliyetleri sürdürülmektedir. Buradaki bazı üretim alanlarının mümkün rezervleri Tablo 3.4.'de verilmiştir (Özdemir, 1999).

Tablo 3.4. Eskişehir Civarındaki Bazı Üretim Alanlarının Lületaşı Rezervleri (Kırıkoğlu, 1990).

BÖLGE	REZERV	
	Sandık*	Ton
Sarısu Bölgesi	855.250	10.263
Kayıköyü Bölgesi	853.000	10.236
Gökçeoğlu Bölgesi	460.000	5.520
TOPLAM	2.168.250	26.019

* 1 sandık = 12 kg

Türkiye'nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek sanayi veya tabakalı tip sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta' da bulunmaktadır. Eskişehir civarında, Neojen yaşlı göl fasiyesinde sedimanter olarak teşekkül eden sepiyolit zuhurlarına ait rezerv verilen Tablo 3.5. 'de gösterilmiştir (Can, 1992).

Tablo 3.5. Eskişehir Civarındaki Bazı Bölgelerin Tabakalı Sepiyolit Rezervleri (ton).

BÖLGE	REZERV (mümkün)
Yörükçayır	4.680.000
Kepeztepe	3.200.000
Çerkezkireç	32.000.000
Söğütlük	16.800.000
TOPLAM	56.68.000

4. ZEOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

4.1. Zeolitin Tanımı ve Tarihçesi

Zeolitler, alkali ve toprak alkali katyonlar içeren kristal yapılı üç boyutlu alüminasilikatlardır. Zeolit kelimesi Yunanca'da "kaynayan taş" anlamına gelen ZEO ve LITHOS kelimelerinin birleşmesinden meydana gelir. Bunun sebebi de zeolitlerin ısıtıldıkları zaman yapılarındaki suyu kaybetmelerinden dolayı kaynıyormuş gibi davranmalarıdır (Gottardi ve Galli, 1985).

Zeolitler, Freiherr Axel Fredrick Cronstedt'in 1756 yılında stilbiti bulması ile, yeni bir grup olarak tanındı. Çok geçmeden yerbilimciler bazalt ve volkanik kayaların kovuklarında değişik türde zeolitler bulmaya başladılar. Bu zeolitler 19.yy'ın sonlarına kadar kolleksiyonlarda ve yerbilimi müzelerinde yer aldılar (Breck, 1983).

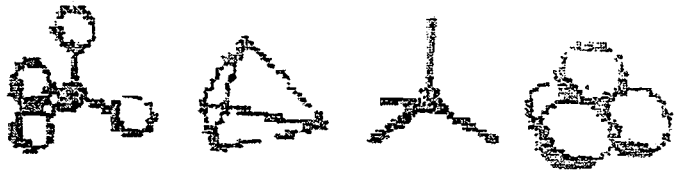
J.T.Way 1845 yılında zeolitlerin amonyum tuzlarını tuttuğunu gözledi. Bu ilk iyon değiştirme deneyi idi (Breck, 1983). Daha sonra 1925 yılında Weigel ve Steinhof suyu uçurulmuş bazı zeolitlerin su, metanol ve etanol ile formik asit gibi küçük organik molekülleri adsorpladıklarını ancak aseton, eter ve benzen gibi büyük molekülleri içerilerine kabul etmediklerini buldular. Zeolit molekülleri büyüklüklerine ve şekillerine göre ayırma özelliklerinden dolayı 1932 yılında McBain tarafından "moleküler elek" olarak adlandırıldılar (Yücel ve Çulfaz, 1984). Barrer 1940'larda zeolitlerin bu moleküler elek özelliklerinden yararlanarak, oksijen ve azot moleküllerinin birbirinden ayrılabildiğini ve havadan saf oksijen eldesinin mümkün olduğunu bildirdi (Szostak, 1989).

4.2. Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflandırılması

Geçen iki yüzyıl içersinde yapılan çok geniş araştırmalar sonucu, zeolitlerin yapıları hakkında çok yararlı ve geniş bilgiler elde edilmiştir. Yapısal bilgilerin elde

edilmesinde en mükemmel kaynak X-ışını kristal yapı analizleridir. Buna ilave olarak 1.R.(infrared) adsorpsiyonu, N.M.R. (nükleer magnetik rezonans) ve E.S.R. (electron spin rezonans) yöntemleri de sayılabilir (Breck, 1974).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 yada AlO_4 dörtyüzlüsüdür (Şekil 4.1.). Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum atomu, köşelerde de oksijen atomları bulunur.

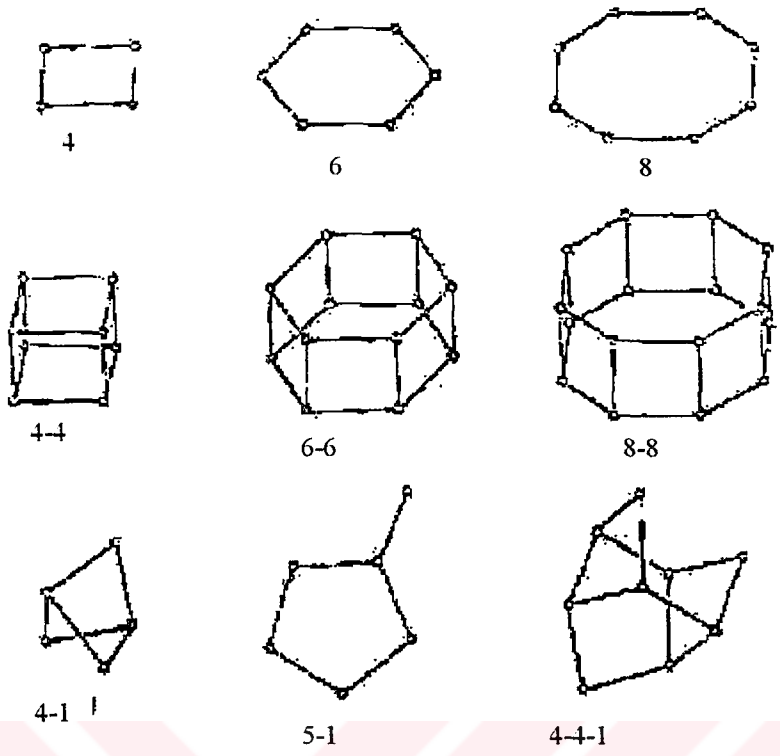


Şekil 4.1. Zeolit Yapısında Bulunan Birincil Yapı Birimleri.

Silisyum +4, alüminyum +3 ve oksijen ise -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 (Dindisyan, 1995). Zeolit yapısında bulunan ikincil yapı birimleri Şekil 4.2.' yer almaktadır.

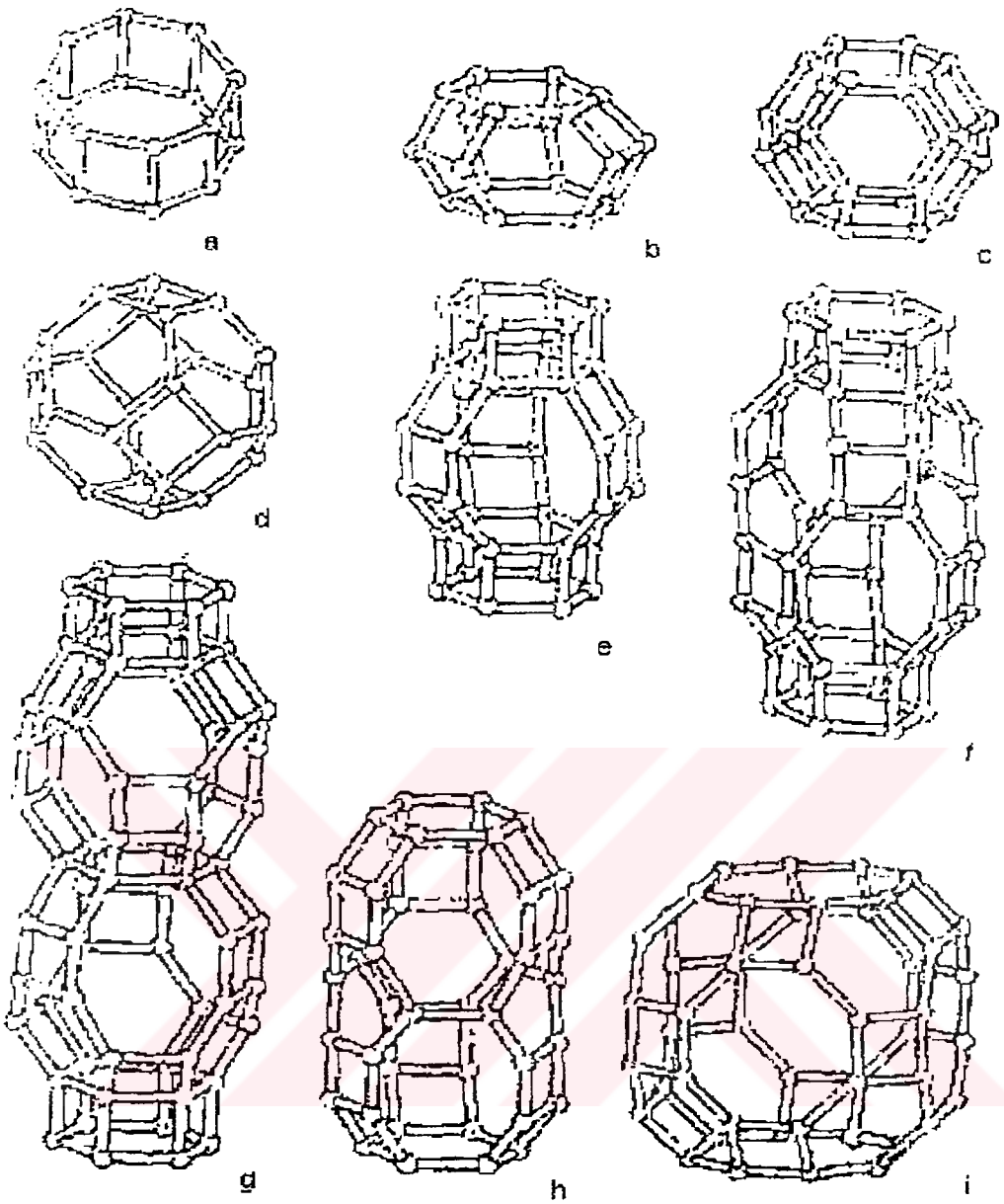
Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitlerde kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla çevrilmiş gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçitin açıklığı halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencereler 7 ila 12 arasında oksijen atomu ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum atomu içerir. Bu pencerelerin oluşturduğu kafes tipleri Şekil 4.3. 'de sunulmaktadır.

Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 4, 5.5, 7 A^o dolayındadır. Dört ya da altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama özellikleri bakımından pek önem taşımazlar, çünkü altı elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2.5 A^o kadardır Zeolitlerin sınıflandırılması Tablo 4.1. 'de yapılmıştır (DPT, 1996).



Şekil 4.2. Zeolit Yapısında Bulunan İkincil Yapı Birimleri.

(a -Tek 4 halka; b- Tek 6 halka; c- Tek 8 halka; d- Çift 4 halka; e- Çift 6 halka; f- Çift 8 halka; g- 4-1 dallanmış halka; h- 5-1 dallanmış halka)



Şekil 4.3. Zeolit kafes yapıları.
(a- Çift 8 halka (6 kafesi); b- Kankrinit kafes tipi (E kafesi); c- Sodalit kafes tipi ((3 kafesi); d- Sodalit kafes tipi ((3 kafesi); e- Gelinit kafes tipi ('r kafesi); f- Şabazit kafes tipi; g- Levin kafes tipi; h- Eriyonit kafes tipi; i-α kafes tipi).

Tablo 4.1. Zeolitlerin sınıflandırması.

GRUP	İKİNCİL YAPI ÜNİTESİ	GRUP MİNERALLERİ
1	Tek 4'lü halka	Analsim Harmotom Filipsit Gismondin Zeolit-P Paulingit Lömontit Vugawaralit
2	Tek 4'lü halka	Erionit Offetit Zeolit-T Levynit Omaga Soladil
3	Çift 4'lü halka	Zeolit-A Zeolit-N-A Zeolit 2K-A
4	Çift 6'lı halka	Fojasit Zeolit-X Zeolit-Y Şabazit Gmelinit Zeolit-2K-5 Zeolit-LH
5	Kompleks 4-1	Natrolit Skolesit Mezalit Tomsonit Gonnardit Edingtonit
6	Kompleks 5-1	Mordenit Dakhiorit Ferrierit Epistilbit Bikitait
7	Kompleks 4-4-1	Hölandit Klinoptilolit Stilbit Brevserit

4.3. Doğal Zeolitler

200 yılı aşkın bir süredir zeolitler bazaltik ve volkanik kayaçların çatlaklarında çokça görünen mineraller olarak jeologların ilgisini çekmiştir. Deniz tabanını da kapsayan yerkürenin yüzeyinin büyük bir kısmını oluştururlar. Böyle sık görülmelerine rağmen zeolitler çoğunlukla jeologlar tarafından ihmal edilmişlerdir. 1896'da benzen, alkol, kloroform ve civa gibi çeşitli sıvıların büyük miktarlarda adsorplanabileceğini bulmuşlardır.

1909'da şabazit kullanılarak zeolitlerin hidrojen, hava, amonyum, hidrojen, sülfür ve iyot adsorplama özellikleri kanıtlanmıştı. 1925 'te zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorplayıp büyük olanları geri çevirdiğine dikkat çekildi. Sonraki 20 yılda zeolitlerin dehidrotasyon, adsorpsiyon, ve iyon değişimi hakkında düzinelerce makale çoğunlukla R.M.Barner tarafından kimya literatürüne girdi. Ayrıca İTÜ bünyesinde zeolit ve sepiyolit ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Çelik, vd. 2000, Turan, vd. 1999).

1950'lerde büyük doğal zeolit yataklarının henüz bulunmamış oluşu, kimyacıların zeolit sentezleme ve kullanım alanları yaratma konusundaki araştırmalarını yoğunlaştırmalarına neden oldu.Daha sonraları jeologların yeni doğal zeolit cevherleri bulmalarının pek bir yararı olmadı çünkü kimyacılar çok üstün özelliklere sahip sentetik zeolitleri çoktan üretmişlerdi (bcc, 1997).

4.3.1. Doğal Zeolitlerin Yapısı

Zeolit olarak bilinen aluminasilikatlar oksijen atomunun komşu tetrahedra ile paylaşıldığı üç boyutlu bir SiO_4 tetrahedra ağ yapısından oluşan kafes biçimindeki kristalen yapılardır. Zeolitler,

$M_{2/n}O.Al_2O_3.xSiO_2yH_2O$

ampirik formülüyle gösterilirler. Bu formülde n, M katyonunun değerliğini .x 2 ile 0 arasında değişen bir rakamı y ise 2 ile 7 arasında değişen bir rakamı ifade eder.Esas katyonlar Na, K, Mg, St, ve Ba, Zeolitler birbirlerinden birim hücrelerindeki yapısal farklılıklara göre ayırt edilirler. Her bir zeolit birim hücre yapısı çeşitli kombinasyonlarda oluşmuş tetrahedral bloklardan oluşur (bcc, 1997).

Alüminyum atomu 3 oksijen atomuna normal bir şekilde bağlanır fakat 4 oksijen atomu tetrahedrada - yük meydana getirdiği için periyodik cetveldeki I ve II grubu alkali elementleriyle dengelenmektedir. Bu katyonlar genellikle Na, K, Ca ve Mg'dur. Tablo 4.2.'de doğal zeolitlerdeki egemen katonlar ve zeolitlerdeki yapısal özellikler sunulmaktadır.

Tablo 4.2. Doğal Zeolitlerdeki Egemen Katyonlar ve Yapısal Özellikler.

	Na	Ca	K	Diğer Katyonlar	Al:Si	Kristal Sistemi	Halka Başına Tetrahedra Sayısı
Amisit	X		X		1:1	Mon	
Analsim	X				1:2	Kub	
Barrerit	X	X	X		1:3	Orto	
Şabazit		X			1:2	Hex	4,6,8
Klinoptilolit	X	X	X		Çeşitli	Mon	
Epistilbit		X			1:3	Mon	
Eriyonit	X	X	X		1:7	Hex	4,6,8
Fayasit	X	X			1:2	Kub	4,6,12
Ferrierit	X		X	Mg	1:5	Orto	
Hollandit	X	X			1:3,5	Hex	5,6,8
Mazzit		X	X	Mg	Çeşitli	Orto	
Merlinoit	X	X	X	Ba	1:2,6	Orto	
Mordenit	X	X	X		1:5	Orto	
Natrolit	X				1:1,5	Orto	
Filipsit	X	X	X		Çeşitli	Mon	4,8
Stilbit	X	X			1:2,6	Mon	
Tomsonit	X	X			1:1	Orto	
Vairakit		X			1:2	Mon	

4.4. Klinoptilolit

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. Klinoptilolitin kullanım alanları oldukça geniştir; yapıtaşı, toprak dengeleyici, kağıt dolgusu, besicilik, atık su arıtımı, gaz ayırma gibi birçok uygulama alanı bulmuştur (bcc, 1997; Gottardi ve Galli, 1985).

L.C.Pirsson 1890 yılında Wyoming'in kuzeybatısındaki Hoodoo dağlarında bulduğu zeolitin kimyasal analizlerinin hem How'un mordenit analizlerine hem de Cross ve Eakins'in ptilolit (=mordenit) analiz sonuçlarına yakın olduğunu buldu. Fakat bunun kristolografik olarak hölandit olması gerektiğini belirtti. 1932 yılında ise Schaller; yeni optik hesaplamalarla bu bulunan zeolitin mordenit olmadığını ve yeni bir sınıf olduğunu belirterek, bu yeni gruba klinoptilolit adını verdi. 1934 yılında Hey ve Bannister ise klinoptilolit ile hölanditin optik özelliklerinin çok farklı olmasına rağmen X-ışını diyagramları ve kimyasal analizlerinin birbirine yakın olduğunu ve bu yüzden bu iki zeolitin aynı grupta yer alması gerektiğini belirttiler.

Daha sonra klinoptilolit hölandit grubunda kabul edildi fakat bu iki zeolitin tanımı ve ayrımlarında zorluk çekildi. Bunun üzerine 1960'da Mumpton hölandit ile klinoptiloliti birbirinden ayırabilmek için bir yöntem öne sürdü. Buna göre, 450^0C'de bir gece kalan zeolitin X- ışını diyagramı değişmez ise klinoptilolit, eğer X-ışını diyagramı değişirse hölandit diye isimlendirilmesi gerektiğini belirtti. Aynı yıl içerisinde Mason ve Sand, Mumpton'ın tezindeki ısıl kararlılığın yapıdaki bir değerli katyonlardan ileri geldiğini ileri sürerek, yeni bir tanımlama yaptılar. Bu tanıma göre, (Na + K)>Ca ise zeoliti klinoptilolit, eğer (Na + K)<Ca ise hölandit diye isimlendirdiler. 1972 yılında ise Boles yeni bir tanımlama ile Si/Al > 4 ise klinoptilolit, Si/Al < 4 ise hölandit olduğunu ileri sürdü. Günümüzde bu üç tanımlamalardan da yararlanılmaktadır (Mumpton, 1960; Gottardi ve Galli, 1985).

4.4.1. Klinoptilolitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal analizleri ve X-ışını diyagramları açısından hölandite benzeyen klinoptilolit, ancak fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ayırt edilebilir. Klinoptilolitlerin yaklaşık 700°C'a kadar termal kararlılığını korudukları X-ışını diyagramları ve TGA (Termal Gravimetrik Analiz) ile saptanmıştır. Hölanditlerde ise 230°C'de yapı değişir ve "Hölandit B"diye isimlendirilen başka bir faza dönüşür ve 350°C'da tamamen amorflaşır. Bunun yanısıra klinoptilolitlerde Si/Al oranı 4'den büyüktür (Yücel ve Çulfaz, 1984).

Klinoptilolitler, asitlerle işlem gördüğünde yapılarındaki katyonlar hidrojen iyonları ile değişebilir ve aynı zamanda Al-O-Si bağları hidrolize uğratılarak aluminyum yapıdan çıkarılabilir. Böylece silika bakımından zengin bir zeolit olan klinoptilolitin, asitlerle işlem sonucunda kristal yapısının özellikleri, dolayısıyla da molekül eleme ve adsorptif özellikleri değiştirilebilir (Özdemir, 1999).

Elektrolitik tuz çözeltileri ile temas ettirilerek, klinoptilolitin içindeki katyonlar, tuz çözeltisindeki katyonlarla değiştirilebilir. Bu iyon değiştirme olayı, klinoptilolitin seçicilik sıralanması ile sınırlıdır. Bu sıralama;

$$K>NH_4>Na>Ca>Mg$$

şeklindedir. Bu şekilde klinoptilolitin yapısındaki katyonlar değiştirilerek de adsorplama kapasitesi ve seçiciliği etkilenebilir (Özdemir, 1999).

4.4.2. Klinoptilolitin Kullanım Alanları ve Adsorpsiyon Özellikleri

Ekonomik olarak değerlendirilebilecek potansiyelde yaygın rezervlere sahip ender doğal zeolitlerden biri olan klinoptilolit üzerinde gerçekleştirilen araştırmaların çoğu klinoptilolitin iyon değişim davranışı üzerinde yoğunlaşmıştır.Doğal zeolitler arasında iyon değişimi özellikleri ile en çok ilgi çeken zeolit klinoptilolittir. Bu ilgi klinoptilolitin, radyoaktif atıksulardan Cs'^{37} ve evsel atıksulardan NH_4^+ uzaklaştırılmasında yüksek performans göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Endüstriyel atıksulardan Pb, Cu, Cd, Zn ve Co gibi metal katyonların giderilmesinde iyon değiştirici olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir. Radyoaktif . evsel ve endüstriyel atık suların arıtılmasında kullanılabilirliği çok sayıda araştırmanın konusu olmaya devam etmektedir (Gottardi ve Galli, 1985).

Klinoptilolitin en az araştırma konusu olmuş özelliği katalitik özelliğidir. Çalışmalarda alkil aromatik dönüşümünde ve ksilen izomerizasyonunda katalizör olarak test edilmiş, hatta ksilen izomerizasyonunda sentetik zeolitlerden daha etkin olduğu öne sürülmüştür (Sirkecioğlu, 1993).

Torii (1978) Japonya'da 1 ton/1000 m^2 klinoptilolit kullanılmasıyla tarım ürünlerinde belirgin bir miktarda artış elde edildiğini belirtmiştir. Bunun nedeni amonyağı tutmasıdır. Klinoptilolit aynı zamanda tarımda kimyasal taşıyıcı ve gübre olarak da kullanılmaktadır.

Torii (1978) Japonya'da ayda 3300-4000 ton klinoptilolit kağıt dolgusu olarak kullanıldığını belirtmektedir. Hayhurst ve Willard (1980), % 7.5 klinoptilolit içeren bir beslemeyle horozların kilo aldıklarını ve hiç bir toksik etkiye rastlanmadığını belirtmiştir. Mercer ve Ames (1978) klinoptilolit yatak kullanılarak radyoaktif sulardan Cs arıtımını, kanalizasyon sularından amonyum arıtımını rapor etmişlerdir. Galabova ve diğ. (1978) klinoptilolit kullanarak havadan oksijen kazanımı üzerinde çalışmış, fakat Minato ve Tamura (1978) mordenitle daha iyi sonuçlar elde etmiştir (Özdemir, 1999).

Breck (1974), 1 g Hector klinoptilolitinin 0.08g CO_2, 0.019 g O_2 (T= -183°C, P=700Torr), 0.014 g N_2 (T= -l96°C, P=700 Torr). Barrer ve Coughan (1968) 0.098 g CO_2 bulmuşlardır. Zeolitin asit işlemden geçirilmesi adsorpsiyonu arttırmıştır. Klopp ve diğ. (1980) Ratka, Macaristan klinoptiloliti ile lg için 0.05g metanol, 0.0l g etanol

değerlerini bulmuşlardır, fakat etanol değeri K-klinoptilolitle 0.05 gram'a çıkartılabilmektedir. Kallo ve diğ. (1982) Tokaj Dağı, Macaristan klinoptiloliti ile 1 g için 0.07 g NH_3, 0.11 g $8O_2$ ve 0.066 g CO_2 değerlerini bulmuşlardır.

California ve Nevada'dan 7 değişik klinoptilolitle Chen ve diğ. (1978) hekzan izomerleriyle yaptığı deneylerde n-hekzanın 8 halkaya girebildiğini, diğer izomerlerin giremediğini göstermişlerdir. Klinoptilolit, çözeltideki birçok katyon için seçicilik göstermektedir. Klinoptilolitteki kanallar yaklaşık 3•9*4•5 A^{o}'dur. Klinoptilolitin adsorpladığı iyonların seçicilik sırası aşağıda verilmiştir (bcc, 1997).

Cs^{-} K^{-}>Sr^{++} > Ba^{++} >Ca^{++} > Na^{+} >Li^{+}
Pb^{++}>Ag^{++}> Cd^{++} Zn^{++} >Cu^{++}>Na^{+}
Pb^{++}=Ba^{++} >Cu^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}
Pb^{++}>NH_4^{+}> Cu^{++} Cd^{++} >Zn^{++}>Ni^{++}>Hg^{+}

4.4.3. Türkiye'deki Klinoptilolit oluşumları

Türkiye'de klinoptilolitler yaşlı totul kayaçlarda saptanmış olup zeolitleşmelerinde rol oynayan ilkel malzemeler tüf, 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. Sedimantasyon ortamına gelen hidrotermal çözeltilerin taşıdığı $Si(OH)_2$, K, Li, ve borat iyonları içeren çözeltiler klinoptilolit yapısının oluşumu sırasında belirleyici olurlar (Ataman, 1977).

4.5. Şabazit

Literatürde şabazit üzerine iyon değiştirme ve gaz adsorpsiyonu konuları oldukça fazladır. Barrer ve arkadaşları (1969) tarafından Nova Scotia şabazitinin tam bir iyon değiştirme diyagramları oluşturulmuş ve değişimin ısısı ölçülmüştür. İyon değiştirme eğilimleri aşağıdaki gibidir.

Tek değerlikli iyonlar: Tl >K>Ag>Rb>NH_4>Pb>Na
İki değerlikli iyonlar: Ba>Sr>Ca

Benzer sonuçlar sentetik şabazit olan AW-500 ile Ames (1964) tarafından da bulunmuştur. Adsorpsiyon özelliklerinin özeti Breck (1974) tarafından verilmiştir. Nova Scotia'daki şabazit küçük molekülleri adsorplamaktadır.700 Torr basınçta 1 g şabazitin mg olarak adsorpladığı miktarlar CO_2 240 298 K'de, O2 200 90 K'de, N_2 200 77 K'de, propilen C_3H_6 gibi iri molekülde 298 K'de 95 mg'dir (Özdemir, 1999).

Şabazit çok yaygın bir zeolit türüdür. Sedimanter menşeyli olabilir fakat hava ve yüzey şartlarında kristallenmeye rastlanamamıştır, ve bulunuşu derin deniz materyallerinde bazaltla birliktedir, bu yüzden menşeyi kesinlikle hidrotermaldir (Bass ve diğ, 1973). Cam içerikli tüflerin alterasyonu sonucu oluştuğu çok yaygın bir görüştür. Zeolitleşme için iki çevresel faaliyet çok iyi bilinmektedir. Hidrotermal açık sistemler ve hidrotermal kapalı sistemler. Arizona, Bowie sedimanter şabaziti sadece endüstride H_2O, CO_2, H_2S uzaklaştırılması için değil CO_2/CH_4 ayırımı için de kullanılmaktadır. Los Angeles'ta böyle bir tesis çalışmaktadır (Mumpton, 1975).

Maggiore ve diğ. (1981) Italya'dan iki sedimanter şabazitle silika-alumina, gama alumina ve sentetik SA zeolitin izopropanol dehidrasyonundaki katalitik aktifliğini karşılaştırmıştır. Ölçülen aktiflik, birim ağırlık yerine birim aktif yüzeye göre karşılaştırıldığında daha ilginçtir.

4.6. Mutinait

Son yıllarda, Oregon Columbia yöresi dışında Northem Victoria Land, Antarktika'daki Adamson Dağı kadar olağanüstü bir şekilde zeolitçe zengin bir yer daha bulunmamaktadır. Daha önceki Jurasik Ferrar doleritleri içinde keşfedilen gotardit ve terranovaitten başka en yeni olarak 3. Bir zeolit keşfedilmiştir. Bu 3. Zeolite mutinait adı verilmiş, ve sentetik bir zeolit olan ZSM-S'in doğal analoğudur. Mutina ismi zeolit alanında birçok aktif araştırmacının çalıştığı İtalya, Modena şehrinin Latince'deki adıdır.

Mutinait, 1990-1991 yıllarında İtalyan Antarktika Araştırma Program'nın (PNRA) bir parçası olarak Adamson Dağı'ndaki Jurasik Ferrar doleritlerinden alınan numunelerde bulunmuştur. Yapılan çalışmalar mutinaitin ZSM-S'in özelliklerini taşıdığını ortaya koymuştur. Mutinaitin en önemli özelliği Si/Al oranının şimdiye

kadar bulunan doğal zeolitler içinde (7.6) en yüksek olmasıdır. Birçok doğal zeolit gibi (gotardit, mazzit, perlialit, fazapait, belberji, goltit) Mutinait de sentetik analoğunun üretiminden sonra keşfedilmiştir (Galli ve diğ.,1997). Mutinaitin özellikleri:

Por çapı 4.9*6.1 K
Özgül ağırlığı hesaplanan 2.17 ölçülen 2.14
Kimyasal formülü ($Na_{2.76}KO.11$ $MgO.21$ $Ca_{3.78}$)11 .2Sis4.91)01192 $60H_20$ Termal duyarlılığı ve rehidrasyon kapasitesi çok yüksektir (Özdemir, 1999).

4.7. Sentetik Zeolitler

Doğal zeolitlerden ayrı olarak gruplandırılan, çoğunun doğal anoloğu bulunmayan, sentetik olarak üretilen yüzlerce zeolit bulunmaktadır. Kısaca sentetik zeolit olarak adlandırılan bu zeolitler araştırmacıların doğada bulunan mineralleri sentezleme çabaları sonucunda üretilmiştir. İlk sentetik zeolitler 1950'li yıllarda Union Carbide araştırmacıları tarafından geliştirilmiştir. Zeolitlerin büyük bir kısmı sentetik olarak hazırlanmaktadır. 25 senede 200 sentetik zeolit yapılmıştır (Szostak, 1989).

Zeolit sentezi yeni hazırlanmış yüksek reaktiviteye sahip aluminasilikat jelle gerçekleştirilmektedir. Aluminasilikat jel sodyum aluminat, sodyum silikat ve sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit karışımının sulu çözeltisinden oluşmaktadır. Zeolitler, bu karışımın oda sıcaklığı ile 200^0C aralığında, atmosferik veya kendi buhar basıncı altında kristallenmesiyle sentezlenmektedir. Silikat çözeltisi başlangıç maddelerinin kimyasal yapılarındaki ve molekül ağırlığındaki farklılıklar ve ortamın alkalinitesi, jel yapılarının ve zeolit fazının oluşmasında etkin rol oynamaktadır. Kristalizasyon boyunca, sodyum iyonları, aluminat ve silikat bileşenleri zeolit kristal yapısı düzene girmektedir. Yaygın olarak kabul gören çözeltiden kristalizasyon teorisine göre, jel, genellikle yüksek pH'daki çözelti fazı ile dengede bulunmakta, çözeltiden nükleasyon ve kristal büyümesi yoluyla tüketilen bileşenler sürekli olarak çözünen jel tarafından yenilenmektedir (Özdemir, 1999).

Hidrate alkali katyonunun yönlendirici olarak kullanıldığı yöntemle, düşük Si/Al oranına sahip zeolitler sentezlenebilmekteydi. 1960'lı yıllarda kuaterner amonyum

tuzlarının kullanılması ile Si/Al oranı 2-5 arasında değişen zeolitler sentezlenebilmiştir. Bu sentezler daha sonra yüksek Si/Al (5-9) oranına sahipzeolitlerin ve silika moleküler eleklerin sentezi düşük Si/Al oranlı zeolitlerin sentezine benziyorsa da kuaterner amonyum katyonun ya da diğer organik yönlendiricilerin sentez çözeltilerine eklenmesi ve kristalizasyon sıcaklığının 125-200°C arasında tutulmasıyla farklılık göstermektedir. İki sentez yönteminde de pH=10-14 arasında değişmektedir. K iyonu varlığında, daha düşük pH'larda da zeolit sentezi gerçekleştirilmiştir (DPT, 1996).

Yüksek teknoloji sentetik zeolitlerin katalizör olarak kullanılmaları her geçen gün daha büyük önem kazanmaktadır. Metanolün benzine dönüştürülerek kükürt ve azottan arındırılmış, kurşun kullanmadan oktanı yükseltilmiş ürünlerin üretimi çevre ve gelecek açısından gereklilik arz etmektedir. İlk olarak Mobil firması 1982'de zeolit bazlı katalizör kullanarak ham petrolden daha fazla miktarda benzin üretimini gerçekleştirmiştir. Kimya endüstrisinde de sentetik katalizörler polyester ve plastiklerin üretiminde kullanılmaktadırlar (Özdemir, 1999).

Üretilen sentetik zeolitlerin büyük bir kısmı da sert suları yumuşatmak maksadıyla deterjan katkısı olarak kullanılmaktadır. ABD'de EPA'nın su kirliliğiyle ilgili yaptırımlarından biri de deterjanlarda fosfat kullanımı yerine Zeolit A'nın kullanılmasını sağlamak olmuştur (bcc, 1997).

Bugün bütün dünyada fosfat içermeyen deterjanların pazar payı artmakta ve fosfat yerine zeolitleri de kapsayan alternatif katkıların araştırılması sürmektedir.

4.8. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler, milattan önceki devirlerden beri kolay kesilmeleri ve şekil verilebilmelerinden dolayı yapı malzemesi olarak kullanıla gelmiştir. Meksika'da 4000 yıl önce yapılan tapınak ve piramitler, Japonya'daki Buda Heykelleri ve Türkiye'deki Kapadokya bunun en mükemmel örnekleridir. İlerleyen teknoloji ile beraber, zeolitler üzerinde yapılan araştırmalar artmış ve önemli özellikleri ortaya çıkarılmıştır. Endüstride büyük kullanım alanı bulan zeolitlerin bu özellikleri esas olarak 3 gruba ayrılıp incelenebilir (Yücel, 1978; Yörükoğulları, 1987).

1 -Adsorban/moleküler elek olarak kullanımları

2-İyon değiştirici olarak kullanımları

3-Katalizör olarak kullanımları

4.8.1. Adsorban/Moleküler Elek Olarak Kullanımları

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri, bal peteğine benzer tek mikrogözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Bu mikrogözenekler yine encerelerle birleşip bir, iki ya da üç boyultlu boşluk sistemleri oluştururlar. Mikrogözenekli zeolitlerde pencere çapları zeolitin kristal yapısına ve içerdiği katyonun türüne bağlı darak 3-13A arasında değişir. Bu boyutlar bir çok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin mikrogözenekleri kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Zeolitler, tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içerisinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalır. Zeolitler ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliği temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Bu özelliğinden dolayı zeolitler gaz ve sıvılar içinde bulunan su buharı, karbondioksit, kükürtlü gazlar gibi safsızlıkların tutulmasında önemli uygulama alanları bulmuşturlar. Zeolitlerin adsorban ve moleküler elek olarak kullanım alanlarından bazıları şunlardır (Yücel, 1978; Yörükoğulları, 1987; Chen, 1989):

- Kurutma
- Doğalgazın kurutulması
- Transformtör yağlarının neminin alınması
- Parçalanma ürünü gazların kurutulması (etilen fabrikalarında)
- Alkolün kurutulması
- SO_2 nin neminin tutulması
- Metil kloritin kurutulması
- Soğutma sistemlerinde

- Piroliz gazlarının kurutulmasında
- Araçlarda fren sistemlerinde
- CO_2 tutulması
- Doğalgazdan CO_2 ayrılması
- Havanın sıvılaştırma ile ayrılmasında CO_2 tutulması
- Kükürt bileşiklerinin tutulması
- Doğalgaz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının tatlılaştırılması
- Çevre kirliliğinin önlenmesi
- NOx, SOx gazlarının tutulması
- Toksit gazların tutulması
- Cıva buharının tutulması
- CO ce CO_2 nin tutulması
- Normal parafin – izoparafin ayırması
- Ksilenlerin ayrılması
- Olefinlerin ayrılması
- Havadan O_2 (ve N_2) eldesi
- Şekerlerin ayrılması
- Kötü kokuların tutulması
- Kromotografi cihazında gaz karışımlarının ayrılması
- Zararlı gazların hapsedilmesi

4.8.2. İyon Değiştirici Olarak Kullanımları

İyon değişimi zeolitlerin, endüstriyel uygulamaları açısından çok yararlı özelliklerinden biridir. Bugün iyon değişimi uygulamalarında gerek doğal gerekse sentetik zeolitlerden yararlanılmaktadır. Bu tür iyon değiştirme uygulamalarından, bazıları aşağıda verilmiştir (Yücel, 1978; Yörükoğulları, 1987; Chen, 1989):

- Deterjan katkı maddesi,
- Cs ve Sr radyoizotoplarının radyoaktif atıklardan ayrılması,
- Atık sulardan amonyum tutulması,
- Deiyonize su eldesi,
- Radyoaktif maddelerin ayrılıp depolanması,
- Balık yetiştirilen havuzlarda su düzenleyicisi olarak,

- İçme suyu eldesi,
- Suni böbrek çözeltisinin rejenerasyonu,
- Hayvan yemi katkı maddesi,
- Gübre katkı maddesi,
- Tarımsal alanlarda toprak düzenleyicisi,
- Metallerin ayırılıp geri kazanılması.

4.8.3. Katalizör Olarak Kullanımları

Geniş yüzey alanları ile belirli ve düzenli gözenek yapılarına sahip olan zeolitler, yapılarında aktif katalitik merkezler bulunması nedeni ile seçici ve kararlı katalizatörlerdir. Zeolitlerin yapılarındaki Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2} gibi katyonlar sulu ortamda kolayca amonyum iyonu ile yer değiştirebilirler.Bu şekilde elde edilen NH_4^{+} zeolitlerin kalsinasyona tabi tutulmaları yolu ile, asit katalizör olarak kullanılabilecek H-zeolitler hazırlanabilir.Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı alanların önemlileri aşağıda verilmiştir (Yücel, 1978; Yörükoğulları, 1987; Chen, 1989):

- Parçalama (kraking),
- Gaz yağının katalitik parçalanması,
- Hidrokraking,
- İzomerleştirme,
- Ksilen izomerleştirme,
- C5/C6 izomerleştirme,
- Reforming,
- Alkilleme,
- Hidrojenleme,
- NO_x indirgenmesi,
- Metil alkolden benzin eldesi,
- Etilbenzen ve paraetiltoluen sentezi,
- Toluen sentezi,
- Metanolün hafif olefinlere dönüşümü,
- Hidrodesülfürizasyon,
- Olefinleri benzine çevirme,
- Hafif olefinlerden distilasyon,

- Devaksing,
- Distile yakıtlarda devaksing işlemi,
- Oktan arttırma,
- BTX sentezi,
- MZ oluşturma,
- Ksilen izomerizasyonu (MVPI).

4.8.4. Şekil Seçici Katalizörlerin Yeni Kullanım Alanları

Bunlar ise:

- Vax ham petrolün kalitesinin arttırımı,
- Kömür sıvılaştırılmasında hidrojen solventin devaxlanması,
- Doğal gazın sıvı hidrokarbanlara çevirimi,
- Bitkilerden sıvı yakıt üretimi,
- Fermantasyon

4.9. Dünyada Mevcut Durum

4.9.1. Rezervler

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlamış 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, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünya zeolit oluşumları Tablo 4.3.'de verilmiştir (DPT, 1996).

4.9.2. Sektörde Faaliyet Gösteren Uluslararası Organizasyonlar

ABD

Double Eagle Petroleum and Mining, GSA Resources (Tucson, Arizona), UOP (Mobile, Alabama), American Resource (Ash Meadows, Nevada), Non-Scents (Houston, Teksas), Steelhead Speciality Minerals (Dunn Siding-Kaliforniya), Teaque

Mineral Products (Adnan, Oregon), US Zeolites (Fort Collins, Kolorado), Zeotech (Tilden, Teksas)

GÜNEY AFRİKA

Portley Perlite Mining Co. Ltd.

JAPONYA

Zeiklite Chemical Mining Co. Ltd., Sun Zeolite mc. Co.. Ltd.

Tablo 4.3 Dünya Zeolit Oluşumları

ÜLKE	TÜRÜ	MADEN	OLUŞUM SAYISI
AVRUPA			
Belçika	Lamontit		1
Bulgaristan	Klinoptilolit Mordenit Analsım Natrolit		
Çekoslovakya	Klinoptilolit		
Danimarka	Klinoptilolit		
Finlandiya	Lamontit		
Fransa	Klinoptilolit		
Almanya	Şabazit		
İngiltere	Analsim Klinoptilolit		
Macaristan	Lamontit Klinoptilolit Mordenit		
Italya	Şabazit Filipsit Analsim		
Romanya	Klinoptilolit		
G. Afrika	Klinoptilolit Analsim Erionit		
Eski Rusya	Klinoptilolit Mordenit Şabazit Analsim Lamontit		
Ispanya	Klinoptilolit Mordenit		
Isviçre	Klinoptilolit Lamontit		
Polonya	Klinoptilolit		
AFRİKA			
Angola	Klinoptilolit		
Botswana	Klinoptilolit		
Kongo	Analsim		
Mısır	Hölandit		
Kenya	Filipsit Erionit		

4.10. Türkiyede Mevcut Durum

4.10.1. Rezervler

Türkiyede detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahasıdır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Ülkenin toplam rezervi ise 50 milyar ton civarında tahmin edilmektedir.

Tablo 4.4. Türkiye'de Tespit Edilmiş Olan Zeolit Yatakları ve Türleri

Zeolit Yatakları	Türleri
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihaliççık	Analsim
Kalecik, Çandır, Çobanözü, Hasayaz	Analsim
Balıkesir-Bigadiç	Klinoptilolit
Emet-Yukarı Yoncaağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Geniz-Hisarcık	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapodokya yöresi	Klinoptilolit-Şabazit-Mordenit-Eriyonit

4.10.2. Türkiye'de Zeolit Oluşumları

Kuzeybatı Anadolu ve Ege'de, Tersiyer yaşlı ve özellikle Neojen sedimanlar içersinde analsim ve klinoptilolit, bulundukları kayaçların esas bileşenlerinden biri durumundadırlar. Bilhassa analsimin binlerce kilometrekarelik bir alanda ana bileşen olarak bulunması, analsimin zeolitler içersinde termodinamik açıdan en kararlı mineral oluşuna, ayrıca çeşitli zeolit minerallerinin zamanla ve gömülmenin etkisiyle analsime dönüşmesine bağlanabilir (Bürküt ve diğ, 1992).

Batı Anadolu'da zeolit oluşumları klinoptilolit, bazen klinoptilolit-analsim türünde olup daha doğuda, kuzeybatı Anadolu ve Ankara yöresinde analsim türündedir. Klinoptilolit ise genelde kuvars (bazen kristobalit, tridimit) ile beraber bulunur. K-feldspat her iki oluşumda da bulunabilir.

Fillosilikatlar analsimle birlikte daha çok gözlenir ve en yaygın olarak smektit (Ca-smektit, daha az olarak Na-smektit), nadiren illit, korrensit ve klorit bulunur. Kil minerallerinin klinoptilolitle olan parajenezleri ise analsime oranla çok daha azdır.Gözlenen diğer bir husus, silisce zengin ortamlardaki zeolitlerin de silise doygun, dolomitin yaygın olduğu ortamlarda zeolitlerin silisce yarı doygun ve killi ortamlardaki zeolitlerin ise silisce fakir oluşudur. Bundan başka bir diğer bulgu da analsimle birlikte eriyonitin daha az birlikte bulunması, buna rağmen genellikle klinoptilolit ve filipsitin analsime eşlik etmesidir.

Anadolu zeolit oluşumlarının hemen hepsi gölsel fasiyeste ve volkanosedimanter bölgelerdedir. Bu açıdan bakıldığında, batı anadolu, zeolitleşmenin oluşabilmesi için gerekli jeolojik evrimi geçirmiştir. Eosen sonlarında yükselen batı anadolu, deniz seviyesinin üstüne çıkmış ve bu esnada bir çok lagün ile miyosende gelişen tektonizma sonucu oluşan çöküntülerde de birçok göl meydana gelmiştir. Sonunda neojen tortulları ve gelişen volkanizma ürünleri hep birlikte bu gölsel havzalara çökelmişlerdir. Zeolitler ise volkanilk etkinliğin yoğun olduğu, alkalin özellik kazanmış benzer göllerde ve koşullar uygunsa daha başka bir takım parametrelerin denetiminde meydana gelmişlerdir (Özdemir, 1999).

Türkiye'deki yatakların büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır. Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi hızla gelişmekte ise de ülkemizde bu ana kadar zeolit üretimi yapılmamıştır. Pilot çapta ürün kullanımı belirleme çalışmaları için küçük üretimler yapılmıştır (Özdemir, 1999).

Ancak, Etibank Bigadiç Kolernanit İşletmesinde, alttaki boratlı birimler üzerinde örtü tabakası olarak bulunan zeolitli üst tüfler, üretimi yapan müteahhit firma tarafından dekapaj yapılırken alınmaktadır. Miktarı hakkında kesin bilgi bulunmamakla birlikte, üretici şirket tarafından rödevans karşılığı alınan bu malzeme, Balıkesir ve Söke çimento fabrikalarına KDV hariç 3-4 $/ton FOT olarak satılmaktadır (Uzun, 1999).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Eskişehir-Sivrihisar yöresine ait sepiyolit ve Manisa Gördes yöresine ait klinoptilolit cevherleri kullanılmıştır. Pleksiglas kolonlar içinde oluşturulan sabit yatak kolonda, kolonu besleyen Pb içeren sentetik ham sulardan Kurşunun doğal kil mineralleri tarafından adsorplanabilme kapasiteleri araştırılmıştır.

5.1. Deneylerde Kullanılan Numunenin Özellikleri

5.1.1. Sepiyolit'in Özellikleri

Deneylerde adsorban malzeme olarak, Mayaş Madencilik A.Ş.'ye ait, Eskişehir ili, Sivrihisar ilçesi Tatarlar mevkiinden alınan sepiyolit numunesi kullanımıştır. Numune orijinal halde % 40 oranında nem içermektedir. Numunenin kimyasal analizi Tablo 5.1.'de sunulmaktadır.

Tablo 5.1. Sepiyolit'in Kimyasal Analizi

Bileşen	İçerik (%)
SiO_2	51,93
MgO	24,20
CaO	0,12
Al_2O_3	1,52
Fe_2O_3	0,70
Na_2O	0,12
K_2O	0,33
TiO_2	0,08
Ateş Zayiatı	21,00

Sepiyolit'in minerolojik analizi Tablo 5.2.'de sunulmuştur.

Tablo 5.2. Sepiyolit'in Minerolojik Analizi

Mineral Adı	Formülü
Sepiyolit	$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_48H_2O$
Dolomit	$Ca,Mg(CO_3)_2$
Kalsit	$CaCO_3$

Sepiyolitin içermiş olduğu ağır ve hafif metaller ise aşağıdaki gibidir;

- Ağır element olarak Fe, Sr, Ba, ve az miktarda Rb ve Ni,
- Hafif element olarak Ca, Si, Al ve az miktarda Klinoptilolit ve Ti

Bu çalışmada kullanılan sepiyolitin özgül yüzey alanı 68 m^2/gr, ortalama gözenek çapı 37 A^o ve ortalama gözenekliliği ise % 70 tir. Tüm sepiyolit deneylerinde 1-2 mm boyut grubu kullanılmıştır.

5.1.2. Zeolitin Özellikleri

Deneylerde kullanılan zeolit (klinoptilolit) numunesi Manisa-Gördes bölgesinden, o bölgede faaliyet gösteren firma tarafından boyutlandırılmış formda İTÜ Maden Fakültesi'ne gönderilmiştir. Tüm adsorpsiyon deneylerinde 1-2 mm boyut grubu kullanılarak zeolitlerin kurşunu adsorplama özellikleri araştırılmıştır. Deneylere esas olan klinoptilolit kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.3.'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre Ca^{++} ve K^+ bakımından zengin olmasından dolayı numunenin K-klinoptilolit olduğu tespit edilmiştir.

Grimsi beyaz renkte olan Gördes yöresi Klinoptilolitlerinin özgül ağırlığı 2,15 gr/cm^3, görünür yoğunluğu 1,30 gr/cm^3, ve sıkıştırılmış yoğunluğu 2,20 gr/cm^3 tür. Klinoptilolitlerin saf su içindeki süspansiyon pH'sı ise 7,05 ile 7,65 arasında değişmektedir.

Tablo 5.3. Gördes Klinoptilolitlerinin Kimyasal Analizleri

Bileşen	İçerik (%)
SiO_2	70
CaO	2,5
K_2O	2,3
SO_2	0,01
Al_2O_3	14
MgO	1,15
TiO_2	0,051
P_2O_5	0,02
Na_2O	0,2
Fe_2O_3	0,75

5.2. Deneylerde Etkin Parametreler

- **BV** : Birim yatak hacmi başına geçen su hacmi

  $BV = V_F/V_R$

  V_F : t süresi içinde kolona verilen su hacmi

  V_R : Boşluklar dahil adsorbanın yatak hacmi

- **EBCT** : Boş yatak temas süresi (ortalama bekleme süresi)

  $EBCT = V_R / Q_F$

  Q_F: Debi (m^3/sn)

- Rejenerasyon çözeltisi
- Malzemenin boyutu
- Pompa debisi
- Toplam işlem süresi
- Besleme çözeltisi konsantrasyonu
- Adsorbatın özellikleri
- Yatak ve kolon özellikleri

5.3. Deney Düzeneğinin Özellikleri

Sepiyolit ve klinoptilolit kullanarak yapılan sabit yatak kolon deneylerinde Şekil 5.1.'de görülen sabit yatak iyon değiştirme kolon düzeneği kullanılmıştır;

Bu deney grubunda kullanılan kolonun ve pompanın özellikleri aşağıda verilmiştir:

Kolonun Özellikleri :

Kolon yüksekliği	: 1000 mm
Kolon kesiti	: 707 mm^2
Kolon çapı	: 30 mm
Kolon malzemesi	: Pleksiglas
Malzeme boyutu	: 1-2 mm
Malzeme miktarı	: 320 gr (klinoptilolit), 245 gr (sepiyolit)
Yatak yüksekliği	: 50 cm
Yatak hacmi	: 350 cm^3
Debi	: 0,07 lt/dk
Akış hızı	: 6 m/saat

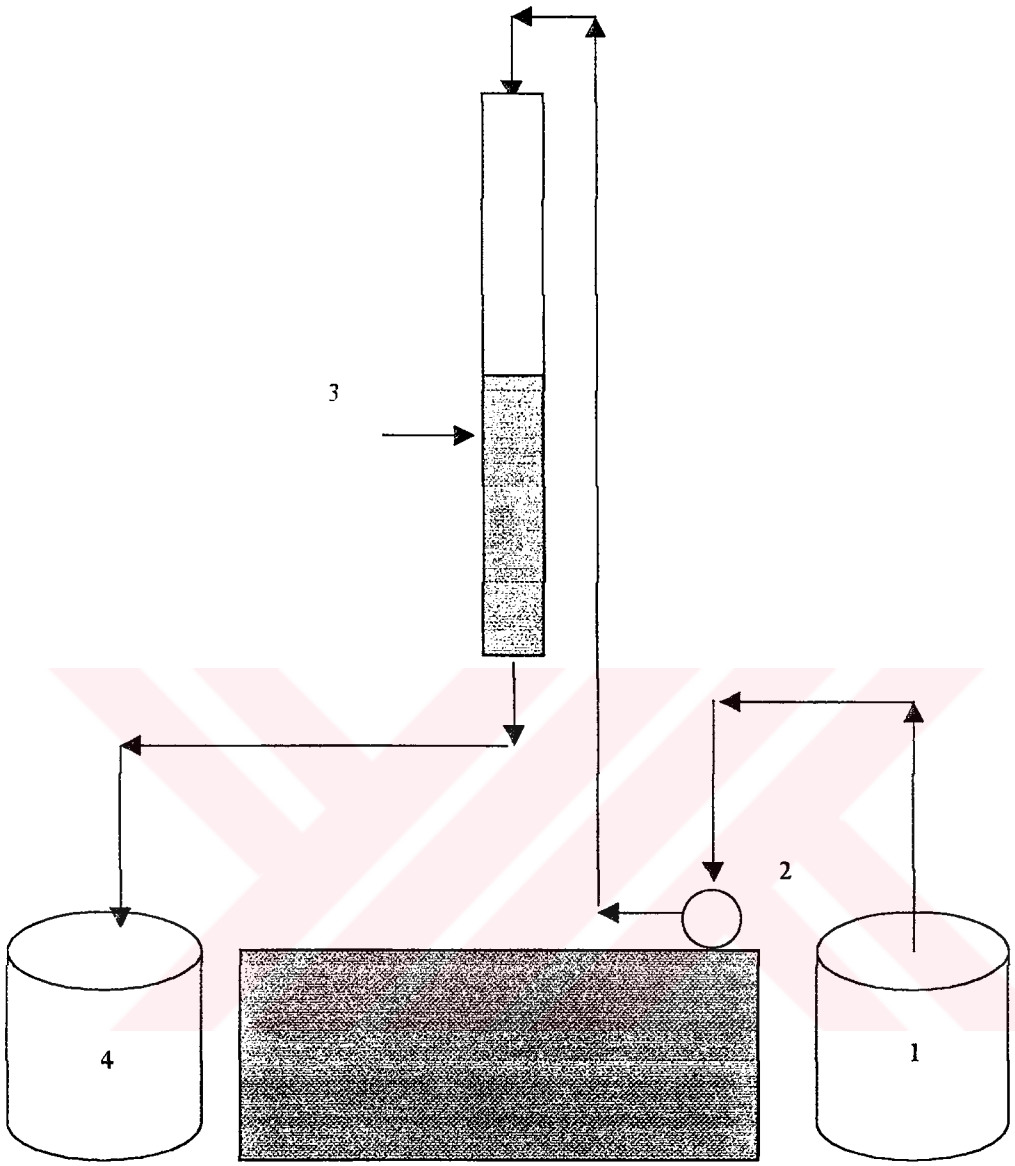
Kullanılan Pompanın Özellikleri :

Masterfleks 100

Peristaltik pompa

Elektronik debi ayarlı

Çalışma voltajı 130 V AC



Şekil 5.1. Sabit Yatak Deney Düzeneği
(1 Besleme Tankı, 2 Peristaltik Pompa, 3 Mineral Yatak, 4 Toplama Tankı)

Sabit yatak deneylerinde, besleme tankında membran su arıtma cihazından geçirilmiş musluk suyu ve $Pb(NO_3)_2$ kullanılarak hazırlanan sentetik stok kurşunlu su istenilen konsantrasyonları sağlayacak şekilde seyreltilerek peristaltik pompa vasıtasıyla kolonun üst girişine pompalanmaktadır. Sepiyolit lifsi yapısından dolayı

sulandırıldığında şişerek su geçirgenliği azalmıştır. Bu yüzden her iki kolonun da içi besleme suyu ile doldurularak üst vanadan havası alınmış, daha sonra vana kapatılarak suyun kolon içinden geçmesi hava basıncı yerine pompa basıncı ile sağlanmıştır. Deneylerden suyun besleme debisi 0,07 lt/dk olarak sabit tutulmuştur. Kolon içinde yukarıdan aşağı doğru gerçekleşen bu akış sırasında sentetik su içindeki kurşun mineral yatak tarafından adsorplanmaktadır.

Numunelerin kurşun miktarını ölçmek için XRF (X-Işınlı Spektrofotometre) cihazı kullanılmıştır. Cihaz, ilk olarak, hazırlanan 100, 90, 80, 70, 65, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 1 ve 0.5 ppm'lik standart kurşun çözeltileri ile kalibre edilmiştir.

Toplam çalışma süresi boyunca çeşitli periyotlarda çıkış numuneleri alınarak, içerdikleri kurşun miktarı analiz edilmektedir. Çıkışta ölçülen kurşun miktarıyla, girişteki kurşun miktarının farkı mineral tarafından tutulan kurşun miktarını temsil etmektedir.

5.4. Deney Stok Çözeltisi ve Besleme Çözeltileri

$Pb(NO_3)_2$'ın mol ağırlığı 331,21 gr'dır. Pb'nin mol ağırlığı ise 207,2 gr. Dolayısıyla 25.000 ppm lik stok çözelti hazırlamak için 1 lt suya;

$$\frac{331{,}21 \text{ gr/mol}}{207{,}2 \text{ gr/mol}} \times 25.000 \text{ mg/lt} = 39.962{,}56 \text{ mg } Pb(NO_3)_2$$ ilave etmek gerekir.

500 ml'lik stok çözelti, yine membran filtreden geçirilerek arıtılmış musluk suyu ile hazırlanmıştır.

Yine 100 ppm'lik besleme çözeltisi hazırlamak için stok çözeltiden 25 lt'lik tanka;

$$\frac{25.000 \text{ mg/lt} \cdot (x) \text{ ml} + 0 \text{ mg/lt} \cdot 25.000 \text{ ml}}{(25.000 + x) \text{ ml}} = 100 \text{ mg/lt}$$

x = 100 mg ilave edilmiştir.

Aynı şekilde 50 ppm'lik çözeltisi hazırlamak için stok çözeltiden 25 lt'lik tanka;

$$\frac{25.000 \text{ mg/lt} \cdot (x) \text{ ml} + 0 \text{ mg/lt} \cdot 25.000 \text{ ml}}{(25.000 + x) \text{ ml}} = 50 \text{ mg/lt}$$

x = 50 mg ilave edilmiştir.

Kolonlar, hazırlanan besleme çözeltisi ile çalıştırılmaya başlanmış ve her 30 dk'da bir her iki kolondan da 15 ml'lik numune alınmıştır. Numuneler kolon çıkışındaki hortum ucundan alınmıştır. Alınan numunelerin içerdikleri kurşun miktarı XRF (X-Işınlı Spektrofotometre) cihazı ile tespit edilerek verim tablosu oluşturulmuştur.

5.5. Rejenerasyon

Rejenerasyon çalışmalarında deneyler sabit yatak yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Besleme suyu rejenerasyon esnasında kolona alttan verilmiştir.

Rejenerasyon deneylerinde 0,250 lt/dk debi ile çalışılmıştır. Ayrıca kullanılan yöntemden başka çözeltiler kullanılarak en iyi rejenerasyonun hangi şartlarda gerçekleştiği araştırılmıştır.

Rejenerasyon çalışmalarında 1000 ml distile suya 100 ppm oloacak şekilde kurşun ilave edilmiş ve % 5 (50 gr) zeolit ile 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra süzme kağıdından süzülen su ile zeolit ayrılmıştır. İki eşit miktara bölünen zeolitin bir kısmı 500 ml su ile pH 0.5'e getirilerek, diğer kısmı ise pH 11,5'te 15 gr NaCl (30 gr/lt) ile 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1 saat sonunda her iki numune de karıştırıcıdan alınıp suları süzülmüş ve XRF cihazı için numuneler alınmıştır. Cihazda okunan iki numunenin kurşun miktarları aşağıda verilmiştir;

Tablo 5.4. Zeolitin pH 11,5 ve pH 0,5'te Yapılan Rejenerasyon Şişe Testleri Sonuçları

Zeolit (pH 11,5)	Zeolit (0,5 pH)
11,63 mg/lt Pb	7,02 mg/lt Pb

pH 11,5'te gerçekleştirilen rejenerasyonun daha verimli olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra aynı rejenerasyon şişe testi pH 11,5'ta 30 gr/lt lik NaCl ilavesi ve ilavesiz olarak yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 5.5. te verilmiştir.

Tablo 5.5. Zeolitin pH 11,5'te Yapılan Rejenerasyon Şişe Testleri Sonuçları

Zeolit (NaCl ilaveli)	Zeolit (NaCl ilavesiz)
49,2 mg/lt Pb	19,95 mg/lt Pb

Sonuç olarak rejenerasyonun pH 11.5'ta 30 gr/lt'lik NaCl çözeltisi ile yapılmasına karar verilmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

Sepiyolit ve Zeolit (klinoptilolit) doğal kil mineralleriyle yapılan deneylerde çalışma süresi, besleme çözeltisindeki kurşun konsantrasyonu, çıkıştaki kurşun konsantrasyonuna ve kullanılan minerallerin kurşun adsorplama kapasitelerine bağlı olarak kırılma eğrileri oluşturulmuştur.

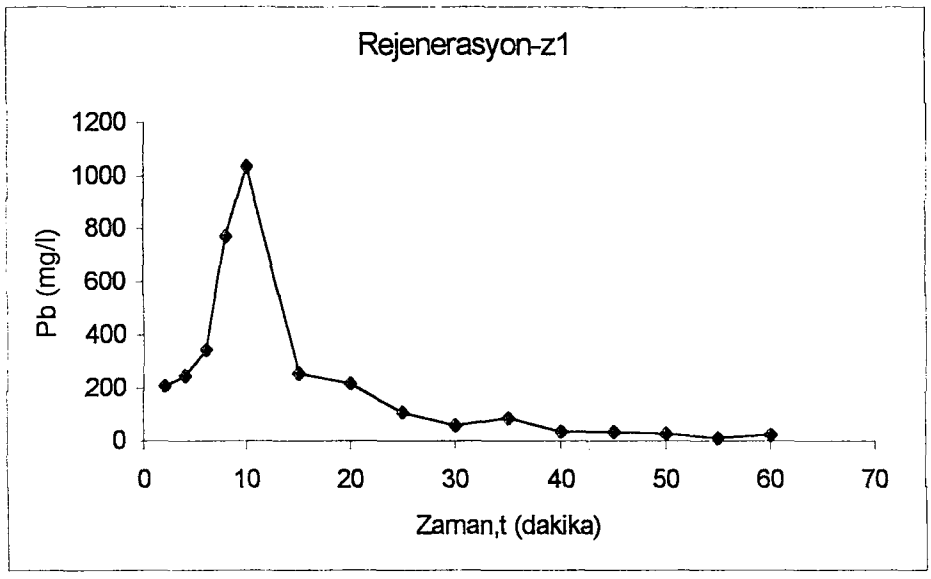
50 ve 100 mg/l başlangıç kurşun konsantrasyonunda sentetik atıksu kullanılarak, zeolit ve sepiyolit sabit yataklı kolon reaktörlerinde, adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 1-2 mm boyutlu ince malzeme için BV ve C/Co değerleri tespit edilmiş ve kırılma eğrileri (breakthrough) çizilmiştir. Ham suyun giriş pH değeri ise 6.8 civarındadır.

6.1. Zeolit İçin Kırılma Eğrileri

50 mg/l başlangıç kurşun konsantrasyonu ve orjinal zeolit kullanılarak yapılan çalışmaya ait kırılma eğrisi elde edilmiştir (Tablo 6.1. ve Şekil 6.1.). Buna göre yaklaşık 110 BV değerine kadar iyon değiştirme işleminin göstergesi olan C/Co değerlerinin 0.1'den küçük olduğu ve bu değerden sonra kırılmanın başladığı görülmektedir. Artan BV değerlerinde ise iyon değiştirmenin azalmakta olduğu ve 240 BV'de 46 mg/l'ye ulaşmıştır. Bu işlem boyunca çıkış pH değerlerinin 6.62 - 7.12 arasında değişerek çok az bir düşüş gösterdiği görülmüştür (Tablo 6.2. Şekil 6.2.).

Tablo 6.1. Zeolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Verim Tablosu

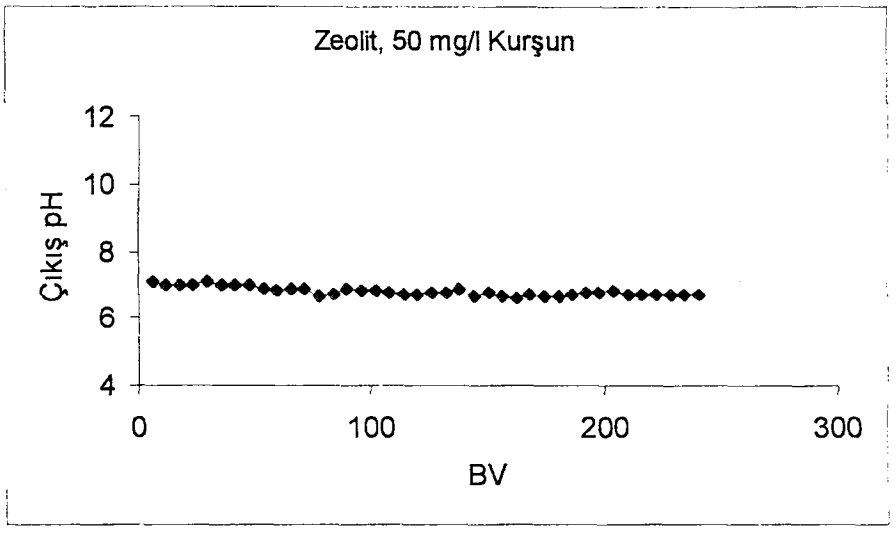
BV	Ce/Co	Ce
6	0	0
12	0,03	1,75
18	0	0
24	0	0
30	0	0
36	0	0
42	0	0
48	0,03	1,53
54	0,03	1,5
60	0,03	1,5
66	0,01	0,49
72	0,03	1,59
78	0,04	1,89
84	0,11	5,3
90	0,06	2,85
96	0,01	0,3
102	0,02	0,87
108	0,02	0,87
114	0,08	4
120	0,08	3,99
126	0,26	13,22
132	0,26	13,2
138	0,27	13,41
144	0,35	17,5
150	0,3	15
156	0,41	12,34
162	0,37	18,39
168	0,37	18,41
174	0,50	25,01
180	0,66	32,82
186	0,7	35
192	0,70	34,9
198	0,72	36
204	0,81	40,5
210	0,80	40,1
216	0,80	40,2
222	0,81	40,5
228	0,87	43,6
234	0,88	44,2
240	0,92	46,12



Şekil 6.1. Zeolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Kırılma Eğrisi

Tablo 6.2. Zeolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi için Çıkış pH Verileri

BV	pH
6	7,12
12	7
18	7
24	7
30	7,12
36	7
42	7
48	7
54	6,89
60	6,84
66	6,88
72	6,89
78	6,66
84	6,7
90	6,87
96	6,83
102	6,84
108	6,75
114	6,74
120	6,73
126	6,75
132	6,75
138	6,88
144	6,64
150	6,78
156	6,68
162	6,62
168	6,7
174	6,67
180	6,65
186	6,71
192	6,78
198	6,78
204	6,81
210	6,7
216	6,7
222	6,7
228	6,7
234	6,7
240	6,7



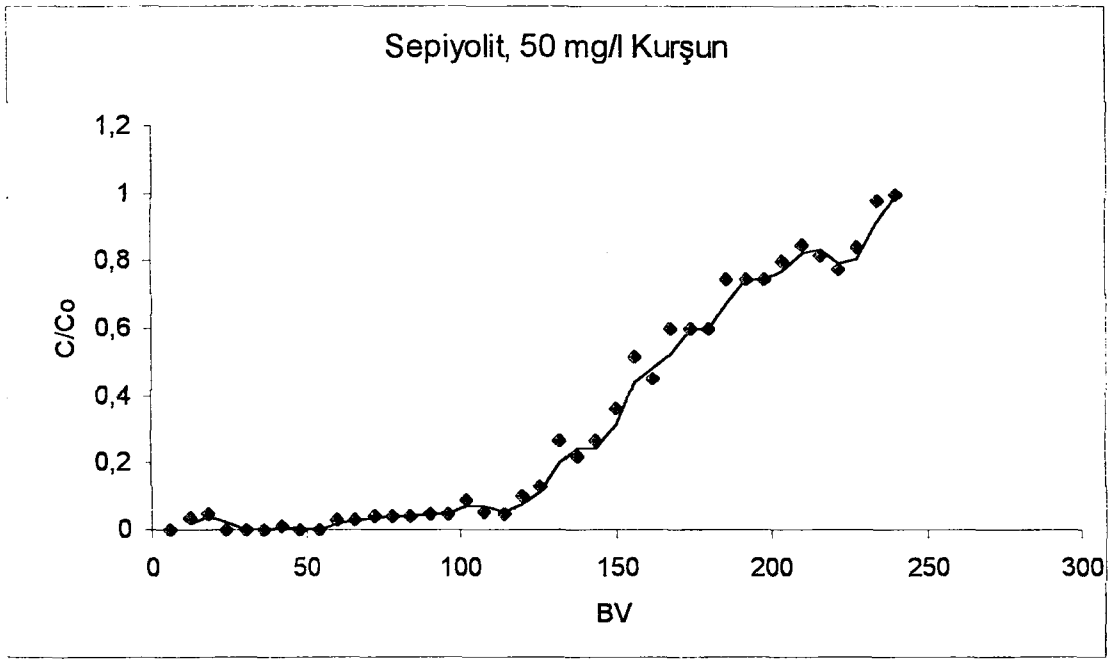
Şekil 6.2. Zeolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişimi

6.2. Sepiyolit İçin Kırılma Eğrileri

50 mg/l başlangıç kurşun konsantrasyonu ve orjinal sepiyolit kullanılarak yapılan çalışmaya ait değerler de Tablo 6.3. ve BV – C/Co kırılma eğrisi ise Şekil 6.3. te gösterilmiştir. Buna göre yaklaşık 60 BV değerine kadar 0'a yakın çıkış konsantrasyonlarında seyrederken bundan sonra kısmi artış göstererek 120 BV değerinde C/Co yaklaşık 0.1'e ulaşmaktadır. Bu değerden sonra ise kırılma meydana gelip C/Co değerinde hızlı bir artış görülmektedir. Artan BV değerlerinde kırılma eğrisi düzgün olmayan bir artışla 240 BV'de çıkış suyunun kurşun konsantrasyonu başlangıç değerine erişmektedir. Bu işlem boyunca çıkış pH değerlerinin 9.00 - 7.00 arasında değişerek bir düşüş gösterdiği görülmüştür (Tablo 6.4. Şekil 6.4.).

Tablo 6.3. Sepiyolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Verim Tablosu

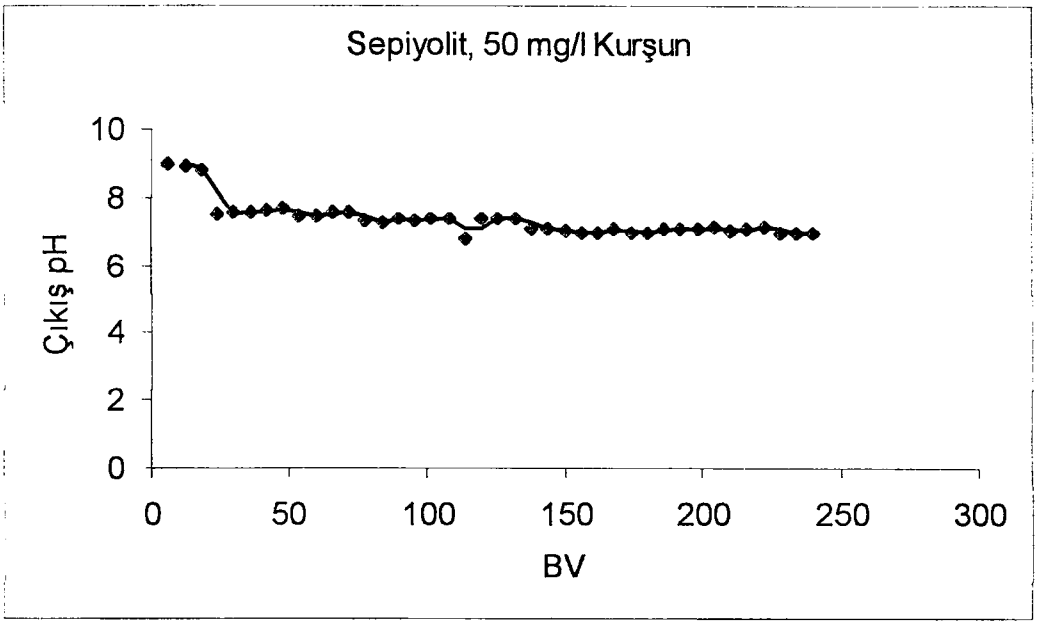
BV	Ce/Co	Ce
6	0	0
12	0,04	1,76
18	0,05	2,33
24	0	0
30	0	0
36	0	0
42	0,01	0,63
48	0	0
54	0	0
60	0,03	1,51
66	0,03	1,55
72	0,04	2,22
78	0,04	2,04
84	0,04	2,03
90	0,05	2,48
96	0,05	2,42
102	0,09	4,35
108	0,05	2,66
114	0,05	2,48
120	0,10	5,01
126	0,21	10,3
132	0,27	13,27
138	0,13	6,52
144	0,22	11,17
150	0,36	17,96
156	0,52	25,89
162	0,45	22,54
168	0,61	30,52
174	0,62	25,98
180	0,61	25,64
186	0,76	38,21
192	0,75	37,56
198	0,75	37,45
204	0,80	40,01
210	0,85	42,57
216	0,83	41,49
222	0,78	38,8
228	0,84	42,23
234	0,98	49
240	1	49,97



Şekil 6.3. Sepiyolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Kırılma Eğrisi

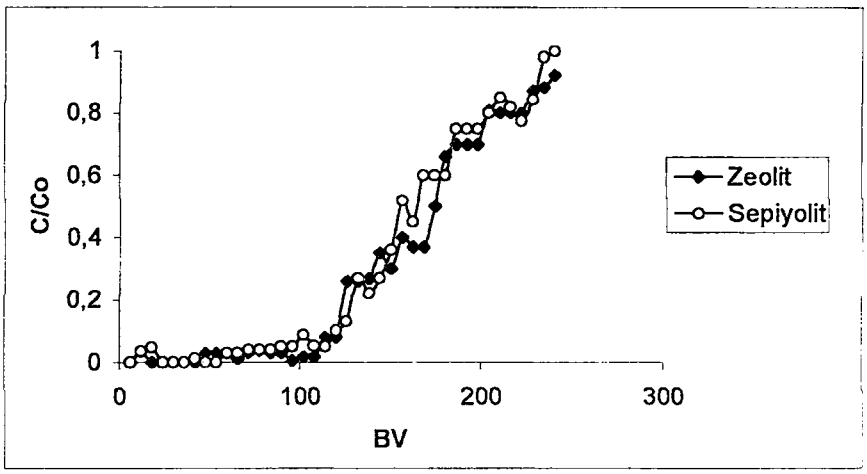
Tablo 6.4. Sepiyolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Verileri

BV	pH
6	9,0
12	8,93
18	8,84
24	7,52
30	7,56
36	7,56
42	7,61
48	7,68
54	7,45
60	7,45
66	7,56
72	7,56
78	7,34
84	7,25
90	7,38
96	7,32
102	7,38
108	7,4
114	6,8
120	7,42
126	7,42
132	7,4
138	7,1
144	7,08
150	7,02
156	7,00
162	6,98
168	7,1
174	7,0
180	7,0
186	7,12
192	7,11
198	7,08
204	7,15
210	7,03
216	7,10
222	7,18
228	7,0
234	7,0
240	7,0

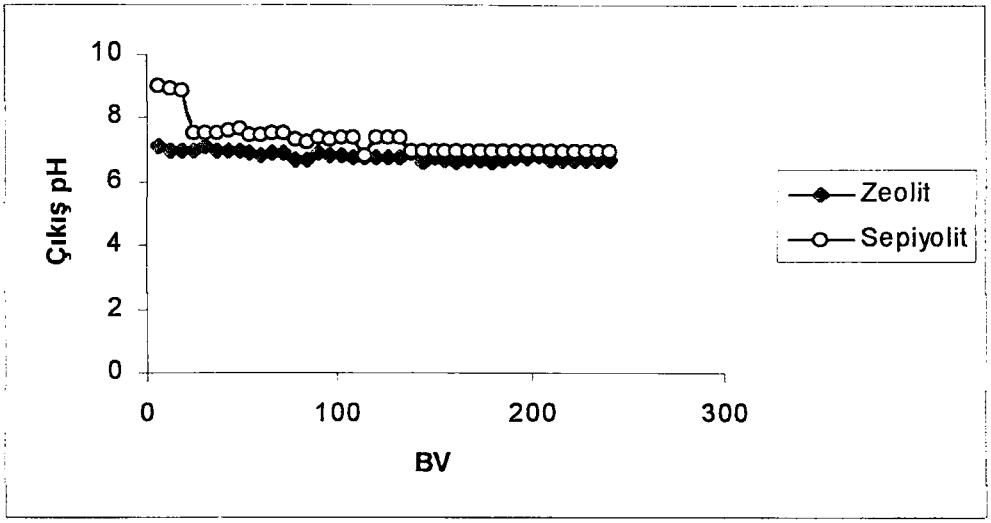


Şekil 6.4. Sepiyolitin 50 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişimi

Şekil 6.5.'te sepiyolit ve zeolit'in BV-C/Co grafikleri birlikte verilmiştir. Grafiktende görüldüğü gibi zeolit ve sepiyolit kil minerallerinin verimleri yaklaşık olarak aynı seviyelerdedir. Fakat gerek kırılma noktasının daha geç gerçekleşmesi ve gerekse C/Co değerinin 1'e ulaşması sürelerine dikkat edilirse zeolit'in sepiyolit'e göre biraz daha iyi bir adsorbant olduğu sonucuna varılabilir. pH grafiklerinde ise sepiyolitin pH sının zeolit e nazaran daha yüksek seyrettiği görülmektedir.



Şekil 6.5. 50 mg/l Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunda Zeolit ve Sepiyolit Kırılma Eğrilerinin Karşılaştırılması

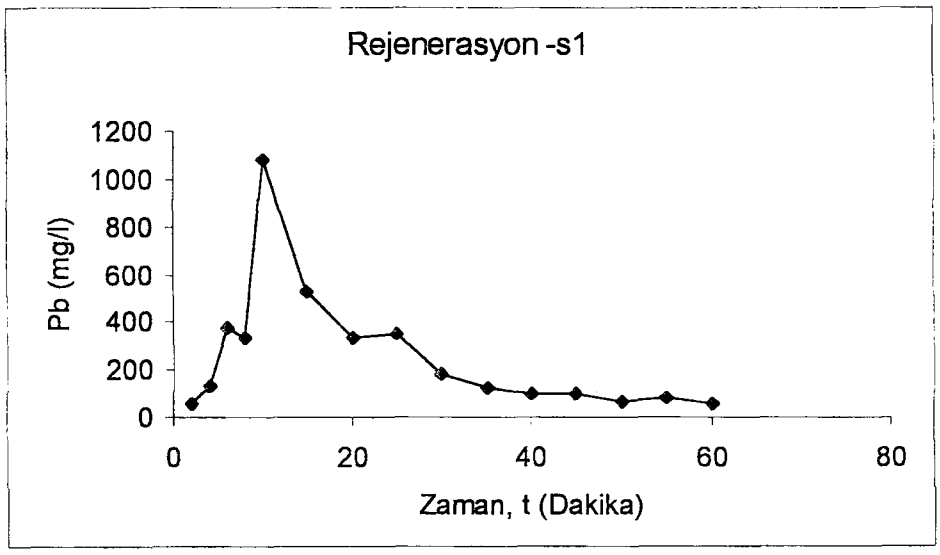


Şekil 6.6. 50 mg/l Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunda Zeolit ve Sepiyolit pH Eğrilerinin Karşılaştırılması

Şekil 6.6. da verilen pH grafiğinde görüldüğü gibi sepiyolitin işlen sırasında pH seyri zeolitin pH'ından yüksektir. Sepiyolit 9 – 7,6 arasında seyrederken zeolitin pH'sı 7 civarındadır.

Tablo 6.5. Sepiyolitin Rejenerasyon Verileri

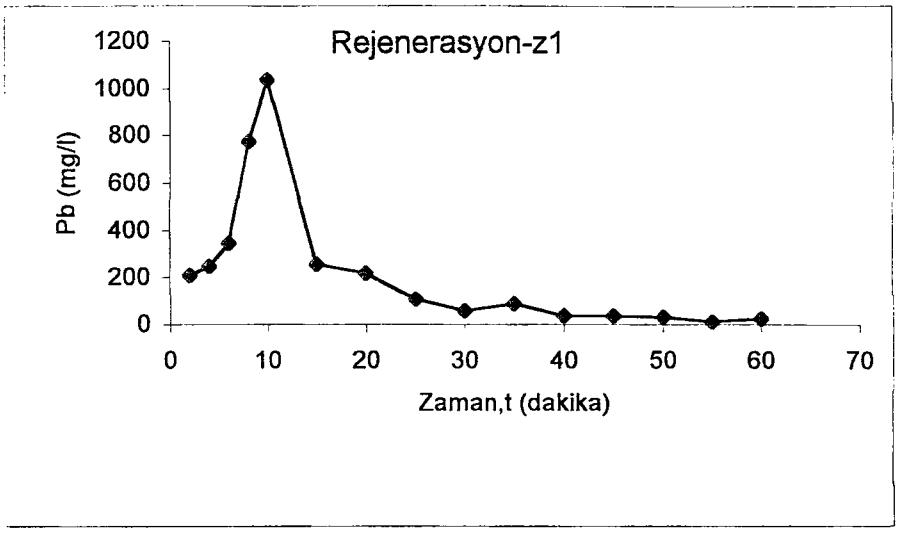
Zaman	Konsan.
2	61
4	137
6	378
8	335
10	1084
15	529
20	335
25	350
30	181
35	129
40	104
45	98
50	67
55	85
60	60



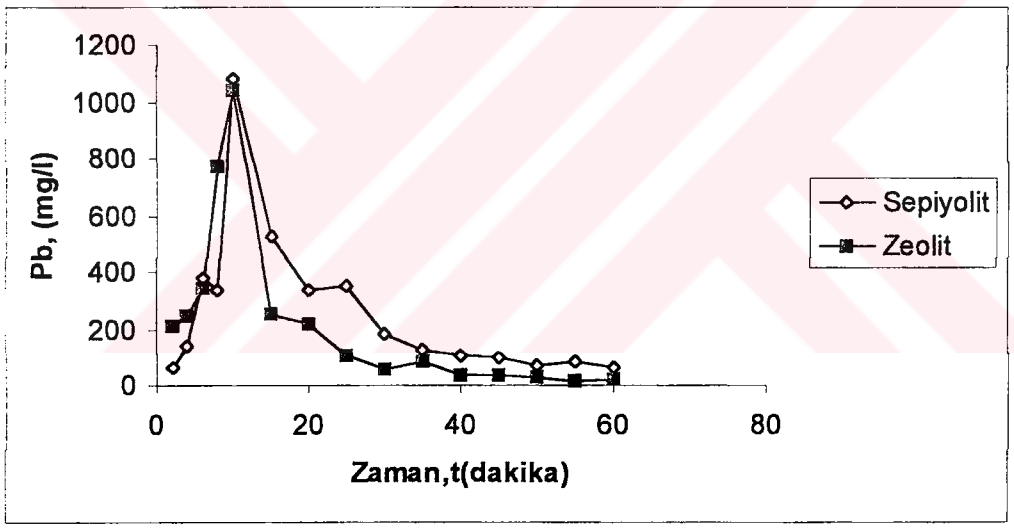
Şekil 6.7. 50 mg/l Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunda Çalıştırılmış Sepiyolite Ait Rejenerasyon

Tablo 6.6. Zeolitin Rejenerasyon Verileri

Zaman	Pb
2	210
4	247
6	344
8	773
10	1036
15	256
20	218
25	106
30	57
35	87
40	34
45	35
50	29
55	12
60	24



Şekil 6.8. 50 mg/l Başlangıç Kurşun Konsantrasyonunda Çalıştırılmış Zeolit e Ait Rejenerasyon

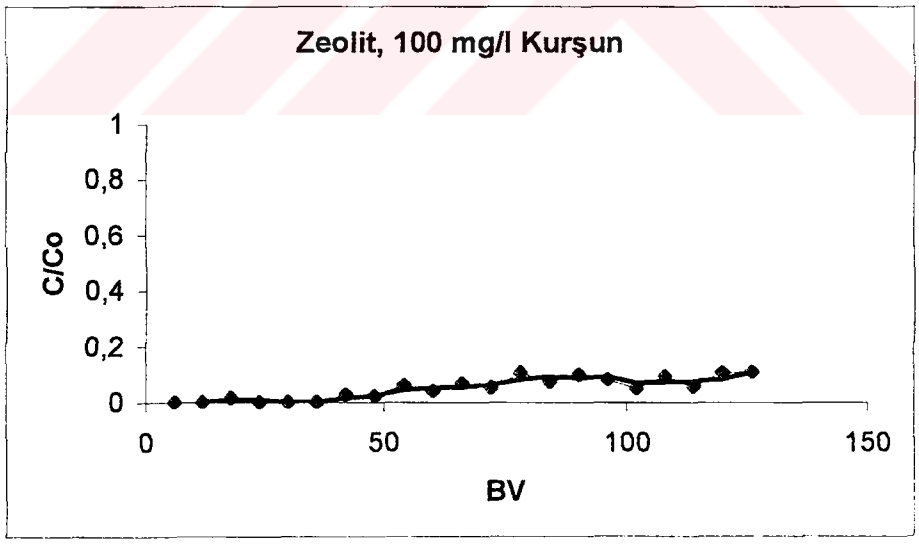


Şekil 6.9. Zeolit ve Sepiyolit Rejenerasyon Eğrilerinin Karşılaştırılması

Yukarıdaki grafikte sepiyolit ve zeolitin rejenerasyon değerleri karşılaştırıldığında, çok fazla fark etmemekle beraber, zeolitin rejenerasyonunun sepiyolite nazaran biraz daha verimli olduğu ve çok düşük konsantrasyonlara zeolitin daha erken düştüğü görülmektedir.

Tablo 6.7. Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Verim Tablosu

BV	C/Co	C
6	0	0
12	0	0
18	0,02	1,16
24	0	0
30	0	0
36	0	0
42	0,03	2,7
48	0,02	2,13
54	0,06	6,08
60	0,04	4,08
66	0,07	6,8
72	0,05	5,3
78	0,11	10,45
84	0,07	7,44
90	0,1	9,96
96	0,08	8,24
102	0,05	5,14
108	0,09	9,34
114	0,06	5,59
120	0,11	10,68
126	0,11	11

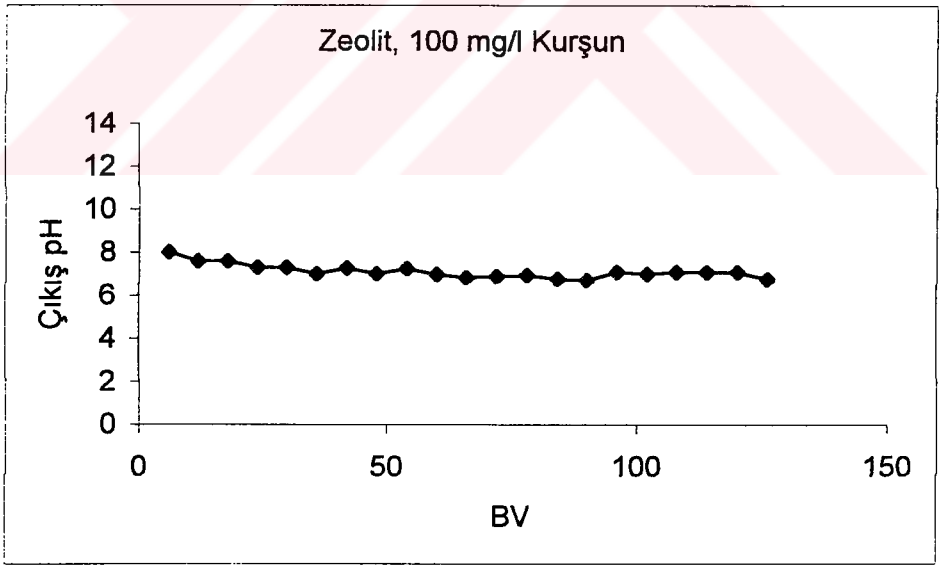


Şekil 6.10. Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Kırılma Eğrisi

Şekil 6.10.'daki grafikte zeolitin 50 BV'ye kadar yaklaşık 0 olarak seyreden C/Co oranı bu BV'den sonra yavaş yavaş artmaya başlamış, 130 BV de 0.1 değerini bulmuştur.

Tablo 6.8. Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişim Verileri

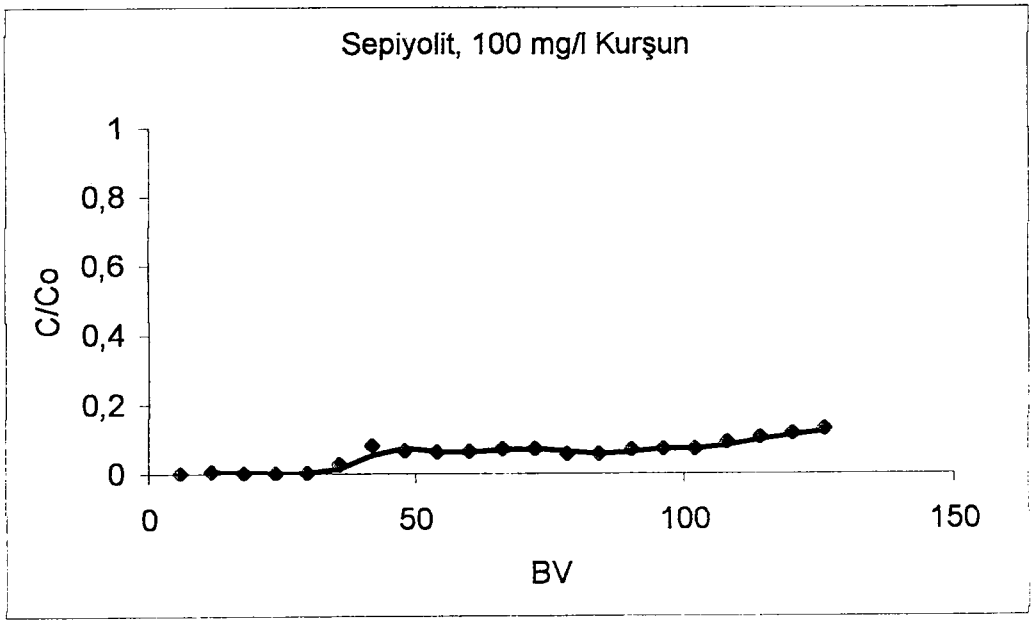
BV	pH
6	8
12	7,6
18	7,58
24	7,3
30	7,3
36	7
42	7,26
48	7
54	7,23
60	6,98
66	6,82
72	6,89
78	6,95
84	6,75
90	6,69
96	7,1
102	7
108	7,1
114	7,1
120	7,1
126	6,75



Şekil 6.11. Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişimi

Tablo 6.9. Sepiyolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Verim Tablosu

BV	C/Co	C
6	0	0
12	0,01	0,59
18	0	0
24	0	0
30	0	0,16
36	0,03	2,45
42	0,08	7,89
48	0,07	6,48
54	0,06	6,17
60	0,06	6,2
66	0,07	7
72	0,07	7
78	0,06	549
84	0,06	5,22
90	0,07	6,82
96	0,07	7,06
102	0,07	7
108	0,09	8,96
114	0,1	10,42
120	0,1	11,4
126	0,18	12,66

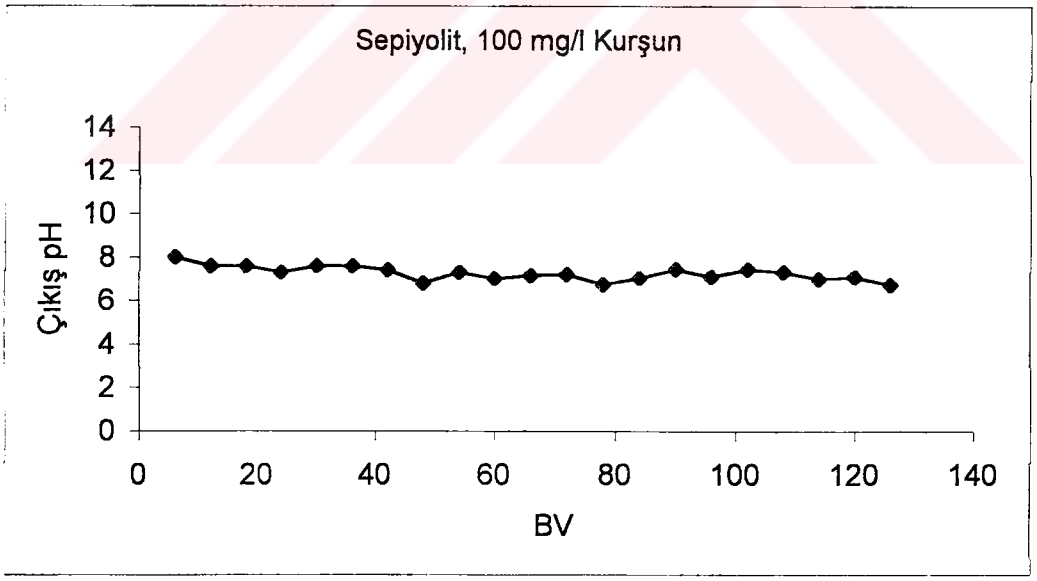


Şekil 6.12. Sepiyolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Kırılma Eğrisi

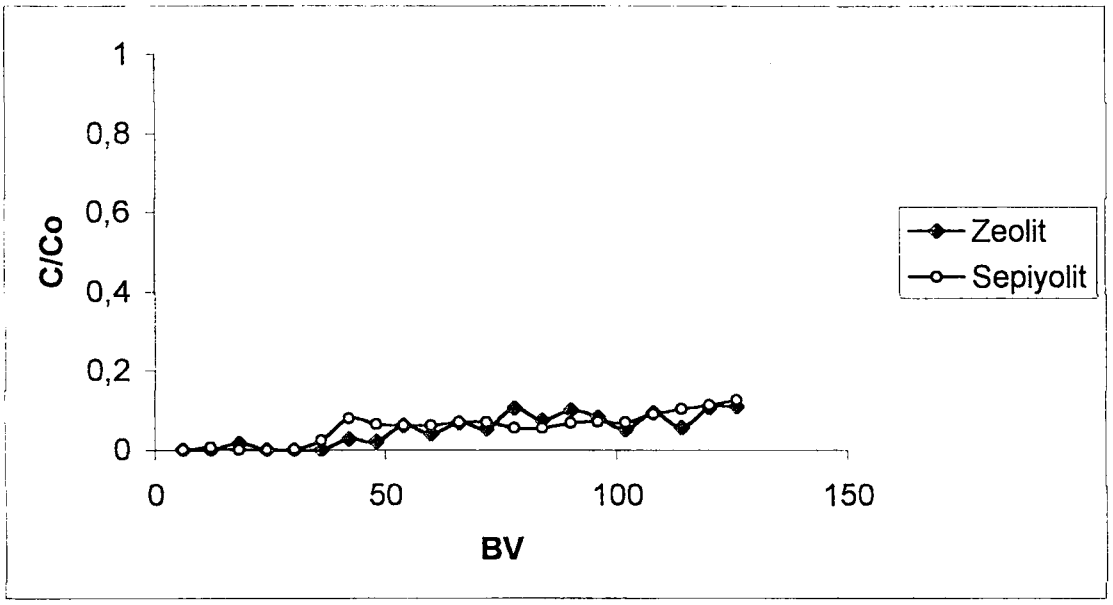
Şekil 6.12.'daki grafikte ise sepiyolitin 30 BV'ye kadar yaklaşık 0 olarak seyreden C/Co oranı bu BV'den sonra yavaş yavaş artmaya başlamış, 130 BV de 0.15 değerini bulmuştur.

Tablo 6.10. Sepiyolit 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişim Verileri

BV	pH
6	8
12	7,6
18	7,58
24	7,3
30	7,58
36	7,59
42	7,41
48	6,8
54	7,29
60	7
66	7,15
72	7,2
78	6,75
84	7,02
90	7,44
96	7,1
102	7,44
108	7,33
114	7
120	7,1
126	6,75

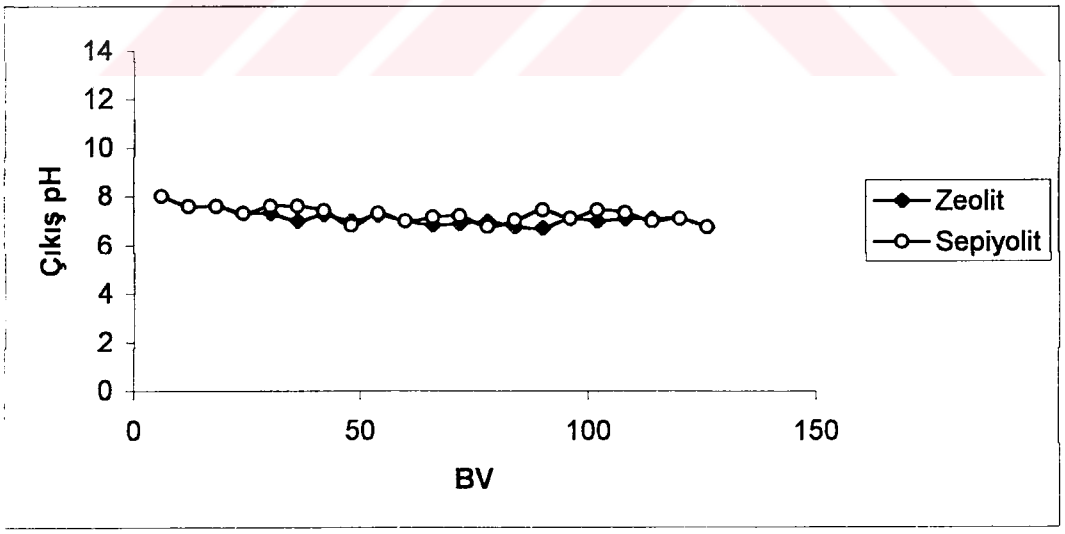


Şekil 6.13. Sepiyolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değişimi



Şekil 6.14. Sepiyolitin ve Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış Değerleri Karşılaştırılması

100 mg/lt'de yapılan çalışmada tam olarak kırılma noktasına gidilmemekle beraber Şekil 6.14. te verilen grafikte sepiyolitin C/Co oranının zeolitten biraz daha erken artmaya başladığı görülmektedir.



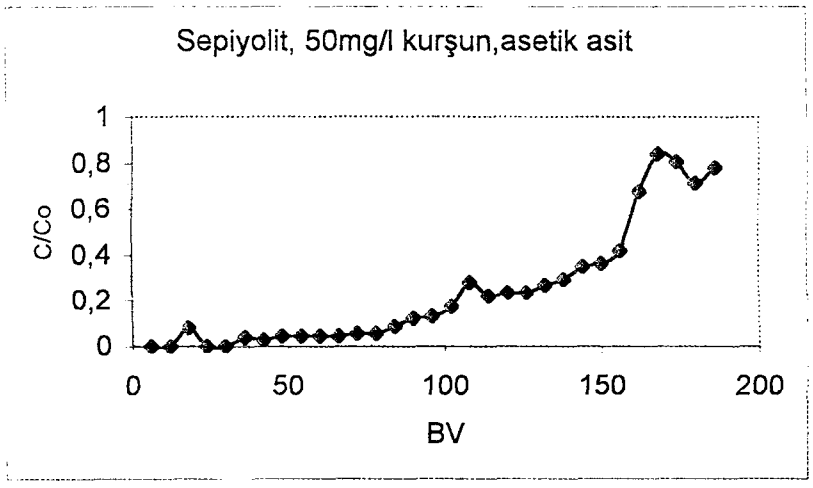
Şekil 6.15. Sepiyolitin ve Zeolitin 100 mg/lt Kurşun İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Değerleri Karşılaştırılması

100 mg/lt'de yapılan çalışmada sepiyolit ve zeolitin pH ları hemen hemen aynı değerlerde seyretmiştir. Fakat yer yer sepiyolit'in pH sı zeolitten yukarıdadır.

Sızıntı suyunu karakterize etmesi için hazırlanan 50 mg/lt'lik kurşun çözeltisine 0.001 M CH_3COOH ilave edilmiştir. Aynı kolon düzeneğinde çalıştırılan sepiyolit ve zeolit sabit yataklarında elde edilen çıkış konsantrasyonları ile yine kırılma eğrileri çizilmiş ve CH_3COOH'in adsorbsiyon verimine etkisi incelenmiştir.

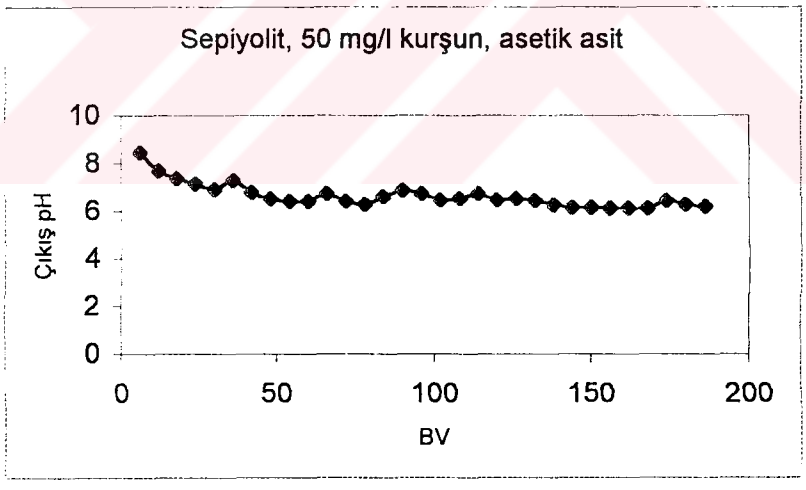
Tablo 6.11. Sepiyolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış Verileri

BV	Ce/Co	Ce	pH
6	0	0	8,44
12	0	0	7,68
18	0,08	4,23	7,34
24	0	0	7,15
30	0	0	6,89
36	0,04	2	7,27
42	0,028	1,42	6,77
48	0,045	2,26	6,5
54	0,046	2,3	6,38
60	0,046	2,3	6,4
66	0,046	2,32	6,71
72	0,056	2,8	6,38
78	0,056	2,8	6,25
84	0,086	4,3	6,57
90	0,122	6,1	6,85
96	0,132	6,6	6,7
102	0,174	8,7	6,44
108	0,278	13,9	6,5
114	0,222	11,1	6,7
120	0,236	11,8	6,45
126	0,236	11,8	6,49
132	0,268	13,4	6,42
138	0,292	14,6	6,23
144	0,35	17,5	6,13
150	0,362	18,1	6,13
156	0,42	21	6,1
162	0,68	34	6,1
168	0,84	42	6,1
174	0,806	40,3	6,42
180	0,716	35,8	6,27
186	0,783	39,13	6,17



Şekil 6.16. Sepiyolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış Verileri

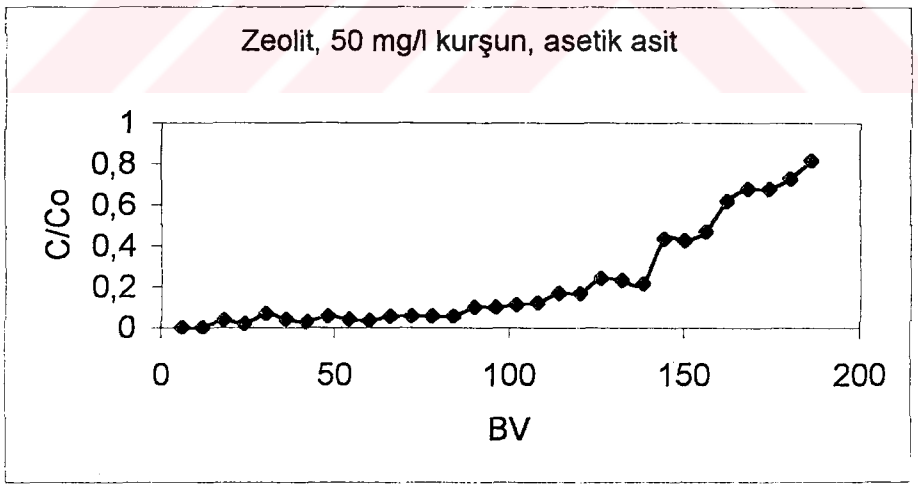
Grafikte görüldüğü gibi suya asetik asit ilave edildiğinde kırılma noktası 60-70 BV civarında gerçekleşmektedir.



Şekil 6.17. Sepiyolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Verileri

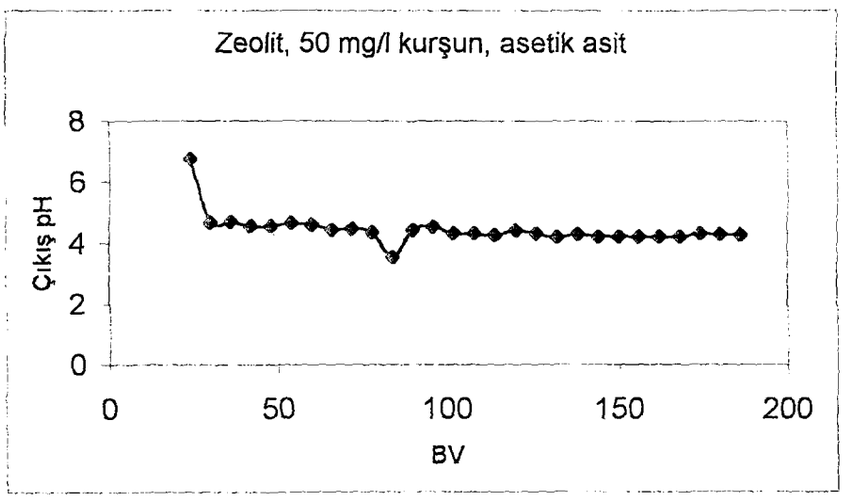
Tablo 6.12. Zeolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış Verileri

BV	Ce/Co	Ce	pH
6	0	0	5,42
12	0	0	4,99
18	0,036	1,8	4,95
24	0,018	0,9	6,73
30	0,07	3,5	4,67
36	0,04	1,43	4,69
42	0,029	1,42	4,55
48	0,056	2,8	4,54
54	0,042	2,1	4,65
60	0,034	1,7	4,59
66	0,055	2,77	4,43
72	0,055	2,77	4,47
78	0,056	2,8	4,35
84	0,056	2,8	3,53
90	0,1	5	4,43
96	0,1	5	4,53
102	0,112	5,6	4,3
108	0,12	6	4,31
114	0,168	8,4	4,25
120	0,168	8,4	4,41
126	0,24	12	4,31
132	0,232	11,6	4,18
138	0,214	10,7	4,28
144	0,434	21,7	4,21
150	0,424	21,2	4,2
156	0,468	23,4	4,2
162	0,62	31	4,2
168	0,68	34	4,2
174	0,68	34	4,3
180	0,728	36,4	4,28
186	0,816	40,8	4,27



Şekil 6.18. Zeolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış Verileri

Grafikte zeolitin kırılma noktasının sepiyolite nazaran biraz daha geç gerçekleştiği görülmektedir. Sepiyolitte 60-70 BV de görülen kırılma zeolitte 80-90 BV de görülmüştür.



Şekil 6.19. Zeolit 50 mg/lt Kurşun ve 0.001 M CH_3COOH İçeren Besleme Çözeltisi İçin Çıkış pH Verileri

GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, Eskişehir Sivrihisar sepiyolit ve Manisa Gördes klinoptilolit (zeolit) kil minerallerinin kullanıldığı kolon reaktörlerde atıksulardan kurşun giderme ve rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır.

1- Sepiyolit lifsi yapısından dolayı nemlendirildiğinde şişerek su geçirgenliğini azaltmaktadır. Dolayısıyla basınçlı çalıştırılmak zorunda kalınılmıştır. Bu sorun uygulama sırasında bir işletim zorluğu ve maliyet olarak karşımıza çıkacaktır. Zeolit ise yapısının sepiyolite nazaran daha sert olmasından dolayı atmosfer basıncında rahatlıkla çalıştırılabilmektedir.

2- Zeolit ve sepiyolit ağır metallerden kurşun baz alınarak yapılan çalışmada iyi bir giderim verimi sağlamışlardır. Literatürde karşılaşılan aktif karbon verilerine yakın bir giderim sağlayan zeolit ve sepiyolit aktif karbona bir alternatif olarak düşünülebilir fakat üzerinde daha detaylı çalışmaların yapılması gerektiği kaçınılmazdır.

3- Rejenerasyon deneylerinde düşük pH'da yapılan şişe testlerinden alınan verim tatmin edici olmamıştır. Fakat pH 11.5'ta ve 30 gr/lt NaCl ilavesi ile hazırlanan çözelti ile yapılan rejenerasyon çalışmalarından daha iyi sonuçlar alınmıştır. Rejenerasyon 1 saat içinde gerçekleşebilmekte ve ilk 5-10 dk'da pik değerler yakalanabilmektedir.

4- Bu çalışmada gerek zeolit ve gerekse sepiyolit ile oluşturulan kolonlarda yapılan deneylerde 50 mg/lt için yaklaşık 100-120 BV arasında kırılma noktası yakalanmış, 240 BV civarında ise kolondan hiç verim alınamamaya başlamıştır. Dolayısıyla kolonların ömürleri 50 mg/lt için 20 saat civarında gerçekleşmiştir.

5- Sepiyolitin dopal pH sı zeolitten yüksek olduğu için çıkış suyunun pH'sı da yüksek olmaktadır. pH zeollitte 6-6,5 arasında iken sepiyolitte 7-7,5 arasında seyretmektedir. Bu durumunda çıkış suyunun kullanım amacına göre gözönüne alınması gerekmektedir.

6- Türkiyenin zengin zeolit ve sepiyolit kaynakları dikkate alındığında patent alma çalışmalarının yaygınlaştırılması ve kullanım alanlarının genişletilmesi çalışmaları ülke açısından bir gelir kaynağı olacaktır.

KAYNAKLAR

Alvarez, A., 1984, Sepiyolihte Properties and Uses In A. Singer and E. Galan, eds Palygorskite-Sepiyolite. Occurances, Genesis and Developments in Sedimentology 37, Elsevier, Amsterdam

Balcı, S., 1995, Sepiyolitin Isıl Bozunması ve Asit Aktivasyonunun Gözenek Yapısının Üzerindeki Etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu İzmir

Barrer, B.M. and Mackenzie, N., 1954, Sorption by Attapulgite I., Availability of Intracrystalliane Channels, J. Phys. Chem., 58, 560-567

Baykara, T. Ve Göltaş, A.A., 1994, Sepiyolit: Seramik Malzeme Olarak Sinterleme Davranımı ve Fiziksel Özellikleri, II. Uluslararası Seramik Kongresi, Cilt I, 167-180

Bourne and Holmes, 1963, Bel. Patent, 621204

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

Bürküt, Y., Kırıkoğlu, S., Suner, F., 1992, Zeolite Minerals in Turkey Books of Astracts, Vol 1, Kyoto Japan

Caillere, S., 1951, Sepiyolite. In G.W. Brindley, x-Ray Identification and Structures of Clay Minerals, Mineral Society, London, 224-233

Callen, R. A., 1984, Clays of the Palygorskite-Sepiyolite Group ; Depositional Environments, Age and Distribution: Singer, A. Ve Galan E., ed., Palygorskite-Sepiyolite Occurences, Genesis and Uses sa, Developments in Sedimentology, 37, 1-37

Can, G., 1992, Türkiyede ve Dünyada Sepiyolitik Kil, MTA Fizibilite Etüdleri Dairesi Ankara

Ece, Ö. İ. And Çoban, F., 1994, Geology, Occurance and Genesis of Eskişehir Sepiyolites, Turkey, Clays and Clay Minerals

Eckenfelder, 1980, Industrial Water Pollution Control, Mc Graw Hill, New york

Eyüp, S., Çelik, M.S., 1998, Sepiyolit Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları Afyon

Fennol, P., and Martin Vivaldi J.L., 1968, Contribution al Estudio de la Sepiyoilta IV. Superficie Especifita de Los Cristales, Anales de Quimica, 64, 77-82

Globe and Fletcher, 1964, Fr. Demande, 1385174

Gottardi, G. And Galli, E. 1985, Natural Zeolites Springer-Verlag, Berlin, p.409

Greenland, D.J., and Quirk, J.P., 1964, Determination of the Total Spesific Surfaces Areas of Solids by Adsorption of Cetly Prinidium Bromide, J. Soil Sci., 15, 178-191

Ioka, 1977a, JPN Kokai Tokkio Sho, 54-37105

Ioka, 1977b, JPN Kokai Tokkio Sho 52-92891

İnel, O. 1993, Doğal ve Aktiflenmiş Zeolitte Amonyum İyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu Altıncı ulusal Kil Semp., 525-532

İnel, O., 1985, Katalizör Yatağı Olarak Kullanılan Bazı Gözenekli Maddelerin Çözelti Adsorpsiyonu Yöntemi İle Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi, A.Ü. Müh.-Mim. Fakültesi Dergisi, Cilt II, Sayı 2, Eskişehir, 125-135

İrkeç, T., 1993, Sepiyolitin Kullanım Amaçları ve MTA-GIRIN Ortak Araştırma Projesinin Sonuçları, MTA Doğal Kaynakları ve Ekonomi Bülteni" Ankara

Jones, B. F. And Galan, E., 1988, Hydrous Phylossilicates (Exclusive of Micas). In S.W. Bailey (Editor), Sepiyolite and Palygorskite, Reviews in Minerology, Vol 19, Mineralogical Society ogf America, Ch 16, 631-667

Kara, M., 1999, Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerinde Adsorpsiyon Mekanizması, Doktora Tezi

Kitayama and Wada, 1981 JPN Kokai Tokkio Sho 57-169429

Martin Vivaldi, J.L., 1958, Paper Presented at IX Reu nion Bienal de la RSE de Fisica y Quimica

Miyato and Sato, 1973, JPN Kokai Tokkio Sho 48-23266

Mumpton, F.A. 1960, Clinoptilolite Redefined The Am. Min., vol. 45, march-april, 351-369

Müller K.P., and Kolterman, M., 1965, Gas Adsoption and Structure of Sepiyoilte, Z. Anorg. Allgem. Chem., 341, 36-40

Nagy and Bradley 1955, "The Structural Scheme of Sepiyolilte" Am. Mineral

Nederbragt, G.W., 1949, Adsorption of Neutral Molecules, Clay Min. Bull., 1. 72-75

Özdemir, İ.B., 1999, "Sabit ve Akışkan Ya taklı Kolon Reaktörlerde Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Amonyak Giderimi" Yüksek Lisans Tezi

Robertson, R. A.S., 1957, Sepiyolite : a Versatile Raw Material, Chem. Ind. (N.Y.), 1492-1495

Ruiz Hitzky, E. And Fripiati, J.J., 1976, Organomineral Derivaties Obtained by Reacting Organocholorosilanes with the Surface of Silicates in Organic Solvents, CCM, 25, 25-30

Sarıiz, K. ve Ayverdi, O., 1991, Sepiyolit Madenciliğimiz, Maden , GEMAD, Aralık Sayı 12-13

Sarıiz, K. ve Nuhoğlu, İ., 1992, Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği", Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir

Serna, C., and Van Scoyoc, G.E., 1978, Infrared Study of Sepiyolite and Palygorskite Surfaces, Proc. 1978, Int. Clay Conf. Oxford, Elsevier 197-206

Serratosa, J.M., 1978, Surface Properties of Vibrous Clay Minerals (Palygorskite-Sepiyolite), Proc. 1979 Int. Clay Conf., Oxford. Elsevier, 99-109

Sirkecioğlı, A. 1993, Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin $(NH_4)^+$ Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karaterizasyonu Doktora Tezi, İTÜ

Sirkecioğlu, A., Erdem-Şenatalar, A., 1995, Removal Of Ammonium İons from Wastewaters by Bigadiç Clioptilolite, Tr.J. of Eng. And Environmental Sciences, 19, pp. 399-405

Szostak, R., 1989, Moleculer Sieves, Principles of Shyntesis and Identification pp, 2-20, New York

Temur, S., 1994, Endüstriyel Hammaddeler, Su Ürünleri Müh. Mim. Fak., Konya

Torri, K., 1978, Utilizztion of Natural ZeolitesOccurance, Properties and Uses, Eds. L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon, Press, New York

Töre, İ, 1995, Reçine, aktif karbon ve UV lambalarının ev tipi su arıtma cihazlarındaki etkinliğinin araştırılması, İTÜ Yüksek Lisans Tezi, İstanbul

Turan, M., Uzun, Ü., Çiçek, H., Arslan, F., ve Çelik, M.S., 1999, Zeolit Kolon Reaktörü Kullanılarak İSKİ Elmalı Baraj Suyundan Amonyağın Giderilmesi, Kent Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, 105-114, İStanbul

Vicente Rodriguez, M.A., Lopez Gonzales, J. D. And Banares Munoz, M.A. , 1994, Acid Activation of aSpanish Sepiyolite, Physicochemical

Characterizatio, Free Silica Content and Surface Area of Solids Obtained, Clay Minerals 29, 361-367

Weaver, C.E., and Pollard, L., 1973, The Chemistry of Clay Minerals, Elsevier, Amsterdam

Yeniyol, M., 1992, Yenidoğan Sivrihisar Sepiyolit Yatağının Jeolojisi, Mineolojisi ve Oluşumu, MTA Dergisi 114, 71-84

Yörükoğulları, E., 1987, Isı Depolama Malzemesi Olarak Doğal Zeolitler, 3. Ulusal Kil Sempozyumu, A. Türkmenoğlu, O. Kadıma., ODTÜ

Yücel H. Çulfaz, A., 1984, ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki Cilt III, Syı 10

Barış YÜKSEL

Doğum Yeri ve Yılı : İstanbul 1974

Öğrenim Eğitimi : 1997-İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans

1991-1997 İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Lisans Eğitimi
1988-1991 Pertevniyal Lisesi

Konu İle İlgili Çalıştığı İşler :

1995-1995	Altınyıldız Arıtma Tesisi (Staj)
1996-1997	Çevre Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi Sorumlusu
1997-1999	DüzeyArıtma Sistemleri San. Ve Tic. Ltd. Şti.
1999-	Tekart Arıtma Sis. San. Ve Tic. Ltd. Şti.

Konu İle İlgili Yaptığı Çalışmalar :

1997 : İçme Suyundaki Organik Maddelerin Bertaraf Yöntemleri