

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KLİNOPTİLOLİT İLE EVSEL ATIKSULARDAN GÜBRE ETKİN
MADDELERİN GİDERİM VE GERİ KAZANIM OLANAĞININ
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Büşra SARI**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Bilimleri ve Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KLİNOPTİLOLİT İLE EVSEL ATIKSULARDAN GÜBRE ETKİN
MADDELERİN GİDERİM VE GERİ KAZANIM OLANAĞININ
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Büşra SARI
(501071705)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 08 Haziran 2010

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Olcay TUNAY (İTÜ)
Prof. Dr. Ferhan ÇEÇEN (BÜ)**

HAZİRAN 2010

Değerli Aileme ve Tüm Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca bana her türlü desteği sağlayan, hoşgörü ve yardımlarını esirgemeyen, değerli bilgi ve önerilerinden faydalandığım, tanımaktan ve birlikte çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bilsen BELER BAYKAL'a,

Bana her konuda destek olan, dostluklarını ve yardımlarını esirgemeyen, tanımaktan mutluluk duyduğum arkadaşlarım Araş. Gör. Ayşe Dudu ALLAR'a, Araş Gör. Emel TOPUZ'a ve Dr. Elif Banu GENÇSOY'a,

Gördes numunelerinin temini için Rota Madencilik'e,

Bigadiç numunelerinin temini için Türk Zeolit firmasına,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında büyük bir sabır göstererek yardımlarını esirgemeyen ve her zaman yanımda olan arkadaşım Hakan ÇOBAN'a,

Çalışmalarımdaki yardımlarından dolayı çevre mühendisliği laboratuvarı çalışanlarına,

Her türlü desteğiyle her zaman yanımda olan, çok şey paylaştığım ve iyiki tanıdığım dediğim dostlarım Orman Endüstri Müh. Nazlı Pelin KOCATÜRK'e ve Yüksek Çevre Müh. Arzu Betül YALABIK'a,

Destekleriyle her zaman yanımda olduklarını bildiğim dostlarıma,

Hayatıma kattığı tüm güzelliklerle birlikte her konudaki desteğiyle bana güç veren nişanlım Raşit AYDEMİR'e,

Hayatımın her aşamasında, maddi ve manevi anlamda hiçbir konuda fedakarlıktan kaçınmayarak bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü sevincimi ve sıkıntımı benimle paylaşarak hayatımı anlamlı kılan annem, babam ve kardeşime en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2010

Büşra SARI
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. İYON DEĞİŞİMİ.....	5
2.1 İyon Değişimi İzotermi 7	7
2.2 Kırılma Noktası (Breakthrough) Analizleri	11
2.3 Temas Yöntemleri ve Tasarım	13
3. ZEOLİTLER.....	17
3.1 Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflandırılması	17
3.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	18
3.3 Klinoptilolit	20
3.4 Dünyada ve Türkiye'de Doğal Zeolit Rezervleri.....	22
4. ATIKSU ARITIMINDA KLİNOPTİLOLİT KULLANIMI VE DOYMUŞ (EXHAUSTED) KLİNOPTİLOLİTTEN GÜBRE ETKİN MADDELERİN GERİ KAZANIMI	27
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
5.1 İyon Değiştirici.....	43
5.2 Su Numuneleri.....	44
5.3 Numuneleme ve Analiz Yöntemleri	45
5.4 Deneysel Plan ve Gerçekleştirilen Deneyler.....	47
5.4.1 Kesikli deneyler	47
5.4.2 Sürekli deneyler	48
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
6.1 Kesikli Deneyler	53
6.2 Sürekli Sistem Deneyleri	71
6.2.1 Arıtma (yükleme) deneyleri	71
6.2.2 Geri kazanım (desorpsiyon) deneyleri	78
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR.....	89
EKLER	95

KISALTMALAR

AZ	: Ateş Zaiyatı (Kızdırma Kaybı)
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
ISA	: İyonik Güç Ayarlayıcı
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	: Farklı yöre klinoptilolitlerinin teorik katyon değiştirme kapasiteleri.....	11
Çizelge 3.1	: Breck (1974)'e göre zeolitlerin sınıflandırılması	19
Çizelge 3.2	: Dünyada 1999 yılı doğal zeolit üretim kapasiteleri	22
Çizelge 3.3	: Dünyada zeolit oluşumları.....	23
Çizelge 3.4	: Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri	24
Çizelge 4.1	: Çeşitli klinoptilolit örneklerine ait kapasite değerleri.....	36
Çizelge 5.1	: Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin orjinal ve sodyum formlarının kimyasal analizleri kapasiteleri	44
Çizelge 5.2	: Besleme tankı atıksu karakterizasyonları.....	45
Çizelge 5.3	: Arıtma (yükleme) deney şartları.....	50
Çizelge 5.4	: Şebeke suyu karakterizasyonu.....	51
Çizelge 5.5	: Desorpsiyon analizlerinde deney şartları	51
Çizelge 6.1	: Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin izoterm model sınamalarının toplu gösterimi	70
Çizelge 6.2	: Farklı temas sürelerinde yapılan kolon çalışmalarında kullanılan amonyum kapasite değerleri.....	73
Çizelge 6.3	: Farklı temas sürelerinde yapılan kolon çalışmalarında kullanılan potasyum kapasite değerleri	76
Çizelge 6.4	: Doymuş (exhausted) klinoptilolit yüzeyinden gram başına sıvı faza aktarılan amonyum miktarlarının karşılaştırılması	80
Çizelge 6.5	: Sulama suyu elektriksel iletkenlik değerleri.....	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Katyon değiştiricinin şematik görünümü	6
Şekil 2.2: Lineer izoterm modeli	7
Şekil 2.3: Langmuir izoterm modeli	8
Şekil 2.4: Freundlich izoterm modeli	9
Şekil 2.5: BET izoterm modeli	10
Şekil 2.6: Kırılma noktası (breakthrough) eğrisi	12
Şekil 3.1: SiO ₄ veya AlO ₄ dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi	17
Şekil 3.2: Klinoptilolit mineralinin şematik görünümü	21
Şekil 4.1: pH'a bağlı amonyak-amonyum ilişkisi	29
Şekil 4.2: pH'ın amonyum tutma kapasitesine etkisi	30
Şekil 4.3: 1-2 mm boyut aralığı için suyun sertliğinin Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesine etkisi	31
Şekil 4.4: Çeşitli temas sürelerinde gerçekleştirilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri	32
Şekil 4.5: Şartlandırmanın amonyum değişim kapasitesine etkisi	34
Şekil 4.6: Şartlandırılmanın klinoptilolitinin amonyum tutma kapasitesine etkisi	34
Şekil 4.7: Pik yükler altında 120 g aktif karbon, 120 g iyon değiştirici, 20 mL/dak debi ile amonyum profili	37
Şekil 4.8: Temas süresi 10 dakika olan evsel atıksu için değişik konfigürasyonlardaki kolonlarda pik çalışması	37
Şekil 5.1: Sürekli sistem deney düzeneği	49
Şekil 6.1: Bigadiç klinoptiloliti ile sentetik olarak hazırlanmış NH ₄ Cl çözeltisinde zamana karşı amonyum konsantrasyonu değişimi	54
Şekil 6.2: Bigadiç klinoptiloliti ile sentetik olarak hazırlanmış KCl çözeltisinde zamana karşı potasyum konsantrasyonu değişimi	54
Şekil 6.3: Aynı miktarda NH ₄ ⁺ ve K ⁺ iyonu içerecek şekilde hazırlanmış sentetik çözeltide Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi	55
Şekil 6.4: Aynı miktarda NH ₄ ⁺ ve K ⁺ iyonu içerecek şekilde hazırlanmış sentetik çözeltide Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi	55
Şekil 6.5: Sentetik olarak hazırlanan su numunesinde Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen amonyum izoterm eğrisi ve model sınamaları	57
Şekil 6.6: Sentetik olarak hazırlanan su numunesinde Gördes klinoptiloliti ile elde edilen amonyum izoterm eğrisi ve model sınamaları	58
Şekil 6.7: Sentetik olarak hazırlanan su numunelerinde Bigadiç-Gördes klinoptiloliti karşılaştırmaları ile elde edilen izoterm eğrisi	59
Şekil 6.8: Sentetik olarak hazırlanan su numunelerinde Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi ve model sınamaları	60
Şekil 6.9: Sentetik olarak hazırlanan su numunelerinde Gördes klinoptiloliti ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi ve model sınamaları	61
Şekil 6.10: Sentetik olarak hazırlanan su numunelerinde Bigadiç- Gördes klinoptiloliti karşılaştırmaları ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi	62

Şekil 6.11: Evsel atıksu numunesinde Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen amonyum izoterm eğrisi ve model sınamaları	64
Şekil 6.12: Evsel atıksu numunesinde Gördes klinoptiloliti ile elde edilen amonyum izoterm eğrisi ve model sınamaları	65
Şekil 6.13: Evsel atıksu numunesinde Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi ve model sınamaları	67
Şekil 6.14: Evsel atıksu numunesinde Gördes klinoptiloliti ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi ve model sınamaları	68
Şekil 6.15: Sentetik çözelti ve evsel atıksuda Bigadiç ve Gördes klinoptiloliti ile yapılan amonyum izotermelerinin toplu karşılaştırılması	69
Şekil 6.16: Sentetik çözelti ve evsel atıksuda Bigadiç ve Gördes klinoptiloliti ile yapılan potasyum izotermelerinin toplu karşılaştırılması	69
Şekil 6.17: Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH ₄ ⁺ /L olan evsel atıksu numunesinde kırılma noktası eğrileri	72
Şekil 6.18: Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH ₄ ⁺ /L olan evsel atıksu numunesinde kolon çıkışındaki pH değişimi	74
Şekil 6.19: Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH ₄ ⁺ /L olan evsel atıksu numunesinde kolon çıkışındaki iletkenlik değişimi	75
Şekil 6.20: Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH ₄ ⁺ /L olan evsel atıksu numunesinde kolon çıkışındaki potasyum değişimi	76
Şekil 6.21: Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH ₄ ⁺ /L olan evsel atıksu numunesinde kolon çıkışındaki ortofosfat değişimi	77
Şekil 6.22: Evsel atıksu arıtımında kullanılmış doymuş klinoptilolit yüzeyinden şebeke suyu geçirildiğinde çıkıştaki amonyum konsantrasyonunun zamana karşı değişimi	79
Şekil 6.23: Evsel atıksu arıtımında kullanılmış doymuş klinoptilolit yüzeyinden şebeke suyu geçirildiğinde çıkıştaki potasyum konsantrasyonunun zamana karşı değişimi	81
Şekil 6.24: Evsel atıksu arıtımında kullanılmış doymuş klinoptilolit yüzeyinden şebeke suyu geçirildiğinde çıkıştaki iletkenliğin zamana karşı değişimi	81
Şekil 6.25: Evsel atıksu arıtımında kullanılmış doymuş klinoptilolit yüzeyinden şebeke suyu geçirildiğinde çıkıştaki pH'ın zamana karşı değişimi	82

SEMBOL LİSTESİ

R^-	: İyon değiştiricideki bağlı sabit yük
A_n^+, B^+	: A ve B katyonları
q_e	: Birim ağırlıktaki iyon değiştirici başına adsorblanan iyon miktarı
C_e	: Sıvı faz denge konsantrasyonu
m	: Lineer izoterm modeline ait sabit
a	: Lineer izoterm modeline ait sabit
K_f	: Freundlich izoterm model sabiti
n	: Freundlich izoterm model sabiti
Q_0	: Langmuir izoterm inde yüzeydeki tek tabaka tamamlandığında birim ağırlıktaki iyon değiştiricinin adsorpladığı iyon miktarı
b	: Langmuir izoterm model sabiti
t_c	: Kolondaki suyun iyon değiştirici ile temas süresi
Q	: Debi
A	: Kolonun en kesit alanı
h_{yatak}	: Yatak yüksekliği
L	: Hidrolik yükleme
r	: Kolon yarıçapı
C_0	: Kolon giriş konsantrasyonu
C	: Kolon çıkış konsantrasyonu
C/C_0	: Kolon çıkışındaki giderilen iyon yüzdesi
t	: Zaman
V	: Hacim
M	: n değeriğindeki katyon

KLİNOPTİLOLİT İLE EVSEL ATIKSULARDAN GÜBRE ETKİN MADDELERİN GİDERİM VE GERİ KAZANIM OLANAĞININ İNCELENMESİ

ÖZET

Atıksularda nütrient kontrolü günden güne önem kazanmaktadır. Öte yandan azot ve fosfor, canlı yaşamı için gerekli bir besin kaynağı olmakla birlikte, su ortamında fazla miktarda bulunması ötrofikasyon başta olmak üzere önemli sorunlara yol açabilmektedir. Azot ve fosfor, atıksulardan genel olarak biyolojik prosesler ile giderilmektedir. Bu konuda alternatif yöntemlerden biri de hem giderim hem geri kazanım açısından potansiyel arz eden adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemidir.

Evsel atıksularda kirletici olarak bulunan azot ve fosfor, aynı zamanda potasyum ile birlikte bitkiler için gerekli bir besin kaynağıdır. Bu çalışmada amaç, evsel atıksulardan bitkilerin besi maddesi olarak kullanabileceği azot, fosfor ve potasyumu doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit ile adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemiyle ayırma veriminin belirlenmesi ve özellikle bu gübre etkin maddelerin geri kazanım olanağının değerlendirilmesidir.

Çalışma kapsamında, Türkiye’de önemli bir rezerv oluşturan Bigadiç ve Gördes klinoptiloliti kullanılmıştır. Çalışmanın amacı doğrultusunda ilk olarak kesikli izoterm deneyleri ile iyi bir katyon değiştirici olan klinoptilolitinin amonyum ve potasyumu tutma kapasitesi belirlenmiştir. Bu kapsamda maksimum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla öncelikle sentetik olarak hazırlanmış çözeltiler kullanılmış daha sonra klinoptilolitinin evsel atıksudaki amonyum ve potasyumu tutma kapasitesi belirlenerek izoterm model sınamaları yapılmıştır. Evsel atıksuda Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin amonyum tutma kapasiteleri 25 mg NH_4^+ /L denge konsantrasyonu için uygun model olan Langmuir izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla; 5.62 ve 10.2 mg NH_4^+ /g klinoptilolit olarak bulunmuştur. Benzer şekilde evsel atıksuda 12 mg K^+ /L denge konsantrasyonu için uygun model olan Langmuir izoterm modelleri ile hesaplandığında klinoptilolitinin potasyum tutma kapasitesi sırasıyla; 3.98 ve 10.5 mg K^+ /g klinoptilolittir. Sonuç olarak, Gördes klinoptilolitinin iyon değişim kapasitesinin Bigadiç’e göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Daha sonra sürekli sistem deneylerine geçilmiştir. Bu deneylerde evsel atıksu kullanılarak gübre etkin maddelerin kapasitesi daha yüksek olan Gördes klinoptiloliti üzerine aktarımı sağlanmış ve sistemin arıtma/ayırım açısından davranışı izlenmiştir. Sürekli sistem deneylerinde otomatik numune alıcı ile kolon çıkışından sürekli numune alınmış ve zamana göre sıvı faz konsantrasyonları belirlenerek amonyum için kırılma noktası (breakthrough) eğrileri çizilmiştir. Aynı zamanda klinoptilolit kolonu çıkışında düzenli olarak pH, elektriksel iletkenlik, potasyum ve ortofosfat konsantrasyon değişimleri izlenmiştir.

İkinci aşamada ise, evsel atıksudan klinoptilolite yüklenmiş gübre etkin maddelerin, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzetmek amacıyla, şebeke suyu kullanılarak, desorpsiyon yöntemiyle klinoptilolit üzerinden salınarak geri kazanılma potansiyeli değerlendirilmiştir. Arıtmadan çıkan doymuş (exhausted) klinoptilolitten, desorpsiyon yöntemiyle, amonyum geri kazanımının % 86-94 arasında olduğu bulunmuştur. Ayrıca idrardaki amonyumun klinoptilolit kullanılarak geri kazanımı çalışmalarıyla kıyaslandığında, her iki durumda da aynı miktarlarda amonyum geri kazanımı elde edildiği ortaya konmuştur. Yüksek oranda potasyum tutulmasına karşın, tutulan potasyumun geri kazanımının % 10'un altında olduğu saptanmıştır. Yapılan sınırlı deneylerde ise, fosfor için % 20'lere varan tutulma tespit edilirken önemli bir geri kazanım olmadığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu yöntem, arıtma sonrası doymuş klinoptilolit kimyasal rejenerasyonla tekrar kullanımına alternatif olarak tarımsal amaçlı kullanımı konusunda olumlu ipuçları vermiştir.

AN INVESTIGATION ON REMOVAL AND RECOVERY OF PLANT NUTRIENTS FROM DOMESTIC WASTEWATER THROUGH ION EXCHANGE WITH CLINOPTILOLITE

SUMMARY

The control of nutrients from wastewater is one of the main concerns in environmental engineering. Nitrogen and phosphorus are vital for life forms however, their presence in excess in water bodies leads to various problems headed by eutrophication. The most common practice for the removal of nitrogen and phosphorus from wastewater is through biological methods. An alternative route for removal of nutrients is adsorption/ion exchange process.

Nitrogen and phosphorus, as the constituents of domestic wastewater, are also plant nutrients together with potassium. The aim of this work is to investigate the nitrogen, phosphorus and potassium removal and recovery from domestic wastewater by using clinoptilolite in the process of adsorption/ion exchange.

In this work, Bigadic and Gordes clinoptilolite, which happens to exist in large reserves in Turkey, was used. For this purpose, the first stage was the determination of capacity of the clinoptilolite for cation plant nutrients of ammonium and potassium. First of all, in the batch experiments synthetic solutions was used to determine the maximum ammonium and potassium removal capacities and also domestic wastewater was used for the same purpose and isotherm modelling tests were made. Ammonium removal capacities of Bigadic and Gordes clinoptilolite were calculated from the most suitable model of Langmuir isotherm models for 25 NH_4^+ /L equilibrium concentration as 5.62 and 10.2 mg NH_4^+ /g clinoptilolite for domestic wastewater, respectively. Similarly, potassium removal capacities were calculated from the most suitable model of Langmuir isotherm models for 12 K^+ /L equilibrium concentration as 3.98 and 10.5 mg K^+ /g clinoptilolite for domestic wastewater, respectively. As a result, ion exchange capacity of Gordes clinoptilolite both ammonium and potassium are higher than Bigadic clinoptilolite.

Subsequently, continuous system experiments were run with domestic wastewater and Gordes clinoptilolite was used. The behaviour of clinoptilolite in wastewater treatment was monitored in fixed bed columns and continuous system experiments in the form of breakthrough analyses were also made. Simultaneously; pH, electrical conductivity, orthophosphate and potassium concentrations in time was measured routinely in column experiments.

In the last stage, the recovery of the plant nutrients from exhausted clinoptilolite was investigated through desorption. The recovery of ammonium from exhausted clinoptilolite from domestic wastewater was determined as % 86 and 94. Compare to the recovery of ammonium from urine and domestic wastewater by clinoptilolite, same recovery values were observed in both cases. Even though the high removal efficiencies, the recovery of potassium from exhausted clinoptilolite was below %10.

In the limited work, the highest phosphorus removal attained was about %20, which was not recovered.

Consequently, it is obtained positive results regarding use of exhausted clinoptilolite beneficially in agriculture instead of reuse with chemical regeneration.

1. GİRİŞ

Evsel atıksularda bulunan azot ve fosfor canlı yaşamı için vazgeçilmez olmalarına rağmen, deşarj edildikleri alıcı ortamlarda özellikle ötrofikasyona yol açmaları nedeniyle çevre açısından ciddi bir sorun oluşturmaktadır. Bunun yanında atıksularda bulunan potasyum bir kirletici olmamasına rağmen, azot ve fosfor gibi bitkiler için gerekli bir besi maddesidir.

Azotun su döngüsünde yaygın olarak bulunan bir formu olan amonyak/amonyum ise, su ortamında fazla miktarda bulunması durumunda ötrofikasyon tehlikesine ilave olarak, ortamdaki oksijenin kullanımı ile nitrifikasyon sonucu sırasıyla nitrit ve nitrata dönüşmesi nedeniyle alıcı ortamda çözünmüş oksijen seviyesinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca amonyak, sudaki canlılar için toksik etkiye sahiptir. Öte yandan amonyum mühendislik sistemlerinde, özellikle su temini sistemlerinde klorlama sürecinde klor ihtiyacını arttırması ve kansorejen etkisi olan kloraminleri oluşturması nedeni ile dikkatle kontrol edilmesi gereken bir kirleticidir.

Atıksu arıtımında nütrient giderimi ve kontrolü için fizikokimyasal ve biyolojik olarak birçok arıtma metodu uygulanmaktadır. Bu proseslerden en çok kullanılanları azot için biyolojik bir proses olan nitrifikasyon-denitrifikasyon, fosfor için ise biyolojik fosfor giderimi ve kimyasal çöktürmedir. Bununla birlikte, azot gideriminde kullanılan diğer bir yöntem ise fizikokimyasal yöntemlerden biri olan iyon değişimidir. Bu yöntemde iyon değiştirici olarak doğal zeolitler ve sentetik reçineler kullanılabilmektedir.

İyon değişimi yönteminde amonyuma karşı yüksek seçiciliğe sahip doğal bir zeolit olan klinoptilolitin hem tek başına kullanıldığı durumlarda hem de biyolojik arıtmadan sonra iyileştirme birimi olarak kullanılması durumunda başarılı sonuçlar alındığı görülmekte ve uygulamada da kullanılması önerilmektedir (Mercer ve diğ., 1970; Liberti ve diğ., 1981; Beler Baykal ve diğ., 1996a; Nguyen ve Tanner, 1998; McVeigh ve Weatherley, 1999; Beler Baykal ve diğ., 2005a).

Katyonik iyon değiştirici özelliğine sahip doğal bir zeolit olan klinoptilolit arıtmaya yönelik amonyum giderimi amaçlı kullanımı ile ilgili çalışmalar 1960'lı yılların sonlarından beri yapılmaktadır. Bu kapsamdaki çalışmalar ağırlıklı olarak atıksulardan amonyum giderimine yönelik olarak yapılmış, içme suyu ve yüzeysel ya da yeraltı suyu gibi nispeten kirlenmemiş sulara yönelik kullanımla ilgili çalışmalar çok sınırlı kalmıştır. Bu bağlamda Macaristan, ABD, Avustralya, Güney Afrika, Bulgaristan, Kore, Romanya, Yeni Zelanda gibi çeşitli ülke klinoptilolitleri ile çalışılmış ve bu değişik yöre klinoptilolit örneklerinin bu kapsamdaki başarısı sınanmıştır.

nemli bir klinoptilolit rezervine sahip Türkiye'de klinoptilolit rezervlerinin önemli bir kısmı Balıkesir-Bigadiç ve Manisa-Gördes yöresinde bulunmaktadır ve çalışma kapsamında bu iki bölgeden alınmış klinoptilolitler kullanılmıştır.

Bu çalışmada, klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemiyle evsel atıksulardan giderilen amonyum, fosfor ile ayrılan potasyumun izlenmesi ve bu maddelerin tarımsal amaçlı kullanımı için doymuş klinoptilolit yüzeyinden, şebeke suyu kullanılarak, desorpsiyon yoluyla geri kazanım potansiyelinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Klinoptilolit evsel atıksularda amonyum giderimi amaçıyla kullanımına yönelik çalışmalar literatürde mevcuttur, fakat fosfor ve potasyum tutma kapasitesine ilişkin çalışmalar ile bu üç gübre etkin maddenin geri kazanımlarına yönelik çalışmalar ise sınırlı kalmıştır. Bu alışma kapsamında, klinoptilolit evsel atıksulardan besi maddelerini tutma kapasitesi ve tutulan besi maddelerinin geri kazanılarak tarımsal amaçlı kullanım olanakları incelenerek sınırlı olan literatüre de katkı sağlanmaya çalışılmıştır.

Son yıllarda ne çıkan bir yaklaşım olan ECOSAN (Ecological Sanitation), evsel atıksuları bir atık değil, değerlendirilmesi gereken yararlı bir kaynak olarak görmektedir. ECOSAN yaklaşımının en önemli özelliklerinden biri, evsel atıksuyun içinde bulunan maddelerin döngülerinin, özellikle de nütrient döngülerinin, kapanmasının sağlanmasıdır (Jönsson, 2003; Otterpohl ve diğ., 2003). Bu kapsamda, idrarın dolaylı olarak gübre amaçlı kullanılması konusunda yapılan çalışmalarda, idrardan klinoptilolit üzerine yüklenen besi maddelerinin tutulması ve geri kazanımıyla ilgili çalışmalar mevcuttur (Bayram, 2005; Kocatürk, 2010). Bu çalışmalardan yola çıkılarak, klinoptilolit artıma amaçlı kullanımının yanında, arıtma sonrasında oluşan doymuş klinoptilolit gübre etkin maddeleri salma özelliği

incelenerek, benzer yöntemle idrarın gübre amaçlı kullanım çalışmalarıyla kıyaslanmıştır.

Çalışma kapsamında, öncelikle kesikli deneylerle klinoptilolit tarafından yüksek seçiciliğe sahip amonyum ve potasyumun tutma kapasitesi belirlenmiştir. Bu analizlerde maksimum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla sentetik olarak hazırlanmış saf çözeltiler kullanılmıştır. Aynı zamanda evsel atıksu numunesi kullanılarak da evsel atıksudaki amonyum ve potasyumun ayırma kapasiteleri belirlenmiştir. Kullanılan evsel atıksu ise İTÜ kanalizasyon hattından alınmıştır. Kesikli olarak yapılan izoterm çalışmalarında, çalkalayıcıda denge değerlerine ulaşan numunelerin sıvı faz konsantrasyonları ölçülerek buradan katı faz konsantrasyonları hesaplanarak izotermeler elde edilmiş ve izoterm model sınamaları yapılmıştır.

Daha sonra sürekli sistem deneylerine geçilmiştir. Bu deneylerde evsel atıksu kullanılarak gübre etkin maddelerin klinoptilolit üzerine aktarımı sağlanmış ve sistemin arıtma/ayırma açısından davranışı izlenmiştir. Sürekli sistem deneylerinde otomatik numune alıcı ile kolon çıkışından sürekli numune alınmış ve zamana göre sıvı faz konsantrasyonları belirlenerek amonyum için kırılma noktası (breakthrough) eğrileri çizilmiştir. Bunun yanında, klinoptilolit kolon çıkışında pH, elektriksel iletkenlik, potasyum ve ortofosfat konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi incelenmiştir.

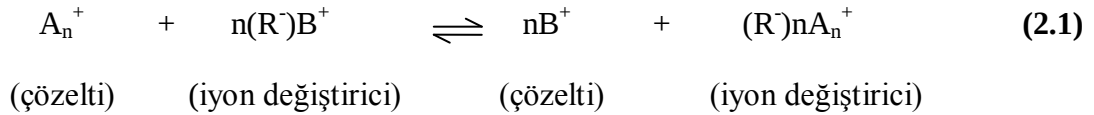
İkinci aşamada ise, arıtma sonrası evsel atıksudan klinoptilolite yüklenmiş gübre etkin maddelerin, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzetmek amacıyla, şebeke suyu kullanılarak, desorpsiyon yöntemiyle klinoptilolit üzerinden salınarak geri kazanılma potansiyeli değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, arıtma sonrası kalan doymuş (exhausted) klinoptilolitın rejenerasyonla tekrar kullanımına alternatif olarak, arıtma sonrası tarımsal amaçlı kullanım olanağı irdelenmiştir.

2. İYON DEĞİŞİMİ

Bir adsorpsiyon prosesi olan iyon değişimi, bir fazda bulunan yüzeydeki yüklü gruplara elektrostatik güçlerle bağlanmış olan değişebilir iyonların diğer fazda bulunan benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanmaktadır. İyon değişimi prosesi; sıvı – sıvı, gaz – sıvı, gaz – katı veya sıvı – katı fazlar arasında gerçekleşmektedir.

İyon değişimi su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup evsel atıksulardan amonyum giderimi başta olmak üzere, su ve atıksularda sertliğe sebep olan kalsiyum ile magnezyum giderilmesi, yüzeysel su kaynaklarından demir ve mangan giderimi, endüstriyel atıksulardan altın, gümüş, uranyum gibi değerli metallerin iyonik formlarının geri kazanılması, laboratuvar ve hastane atıkları ile nükleer reaktörlerden kaynaklanan radyoaktif maddelerin giderimi ve geri kazanımı alanlarında uygulanmaktadır.

Elektrostatik adsorpsiyon olarak da bilinen iyon değişimi bir denge prosesidir ve katı veya sıvı fazdaki iyonlar dengeye ulaşana kadar devam etmektedir. Tipik bir katyon değişimi sırasında gerçekleşen reaksiyon (2.1)'de verilmektedir.



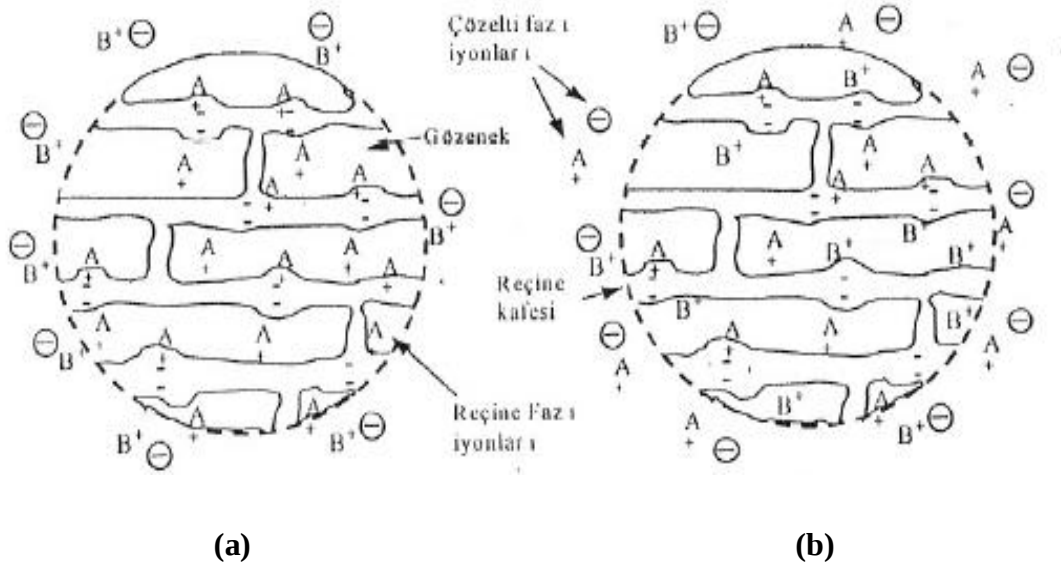
Burada (R^-) bir iyon değiştiriciye bağlı sabit fonksiyonel anyon grubunu, A^{n+} ve B^+ iyon değişimindeki değişebilir iyonları göstermektedir. Bir katı-sıvı iyon değişimi sisteminde, çözülmüş halde bulunan belli bir iyonun sıvı ortamdan uzaklaştırılması sırasında çözelti içinde kalan ve katı faz tarafından adsorplanan iyonlar dinamik bir denge içinde bulunmaktadır. Başka bir deyişle, (2.1)'de verilmiş olan reaksiyonda denge noktasına gelindiğinde hala iyon değişimi reaksiyonu devam etmektedir ve denklemden de görüldüğü üzere iyon değişimi tersinir bir reaksiyondur.

Bu kapsamda hatırdta tutulması gereken bir başka önemli konu da, iyon değişiminin denge prensibine göre çalıştığı ve yüksek konsantrasyonda çalıştırılırken dengeye ulaşmış bir sistemin konsantrasyon düşüşüne maruz bırakılması halinde yeni bir

dengeye doğru gidiş olacağı, bu süreç içinde ise ilk denge sırasında yüzeyde tutulmuş olan iyonlardan bir kısmının desorplanarak çözeltiye salınacağıdır.

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ile anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir iyonik çözelti ile temasta iken, iyon değiştirici yüzeyindeki iyonlar, stokiyometrik olarak eşdeğer miktarda iyonik çözeltide bulunan aynı yüke sahip diğer iyonlarla yer değiştirir. Değişebilir anyonların taşıyıcıları anyon değiştiriciler adını alırken, değişebilir katyonların taşıyıcıları katyon değiştiriciler adını almaktadır. Bazı maddeler ise hem anyon hem de katyon değişimi özelliğine sahip olurlar ve amfoterik iyon değiştiriciler olarak adlandırılmaktadırlar.

Katyon değiştirici bir iyon değiştiricinin şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmektedir.



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

Şekil 2.1’den de görüldüğü gibi reçine, fonksiyonel iyonik gruplara bağlanmış moleküler çatıdan oluşmaktadır. İyon değiştiriciye bu iyonik gruplar tarafından verilen yükler, elektronötraliteyi sürdürmek için zıt yüklü karşı iyonlar tarafından dengelenirler. Şekil 2.1’deki iyon değiştiricinin yüzeyinde A^+ iyonu, çözeltide ise A^+ iyonu ile aynı yüklü B^+ iyonu bulunmaktadır. Başlangıçta A^+ iyonu içeren iyon değiştirici, B^+ iyonu içeren bir çözeltiye konur ise, iyon değiştirici ve çözeltide bulunan zıt yüklü iyonların yoğunlaşma farkından dolayı A^+ iyonu çözeltiye geçerken B^+ iyonu iyon değiştiricinin yüzeyine geçmektedir (Weber, 1972).

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

2.1 İyon Değişimi İzotermi

İyon değişimi prosesinde, sabit sıcaklıkta denge halindeki iyonların katı ve sıvı fazlardaki dağılımları iyon değişimi izotermiyle tanımlanır. İyon değişimi izotermi farklı modellerle temsil edilebilir.

Bunlardan biri Şekil 2.2’de gösterilen lineer izoterm modelidir. Bu modelde katı faz konsantrasyonu sıvı faz konsantrasyonunun lineer bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir ve bu fonksiyon (2.2)’de verilmektedir.

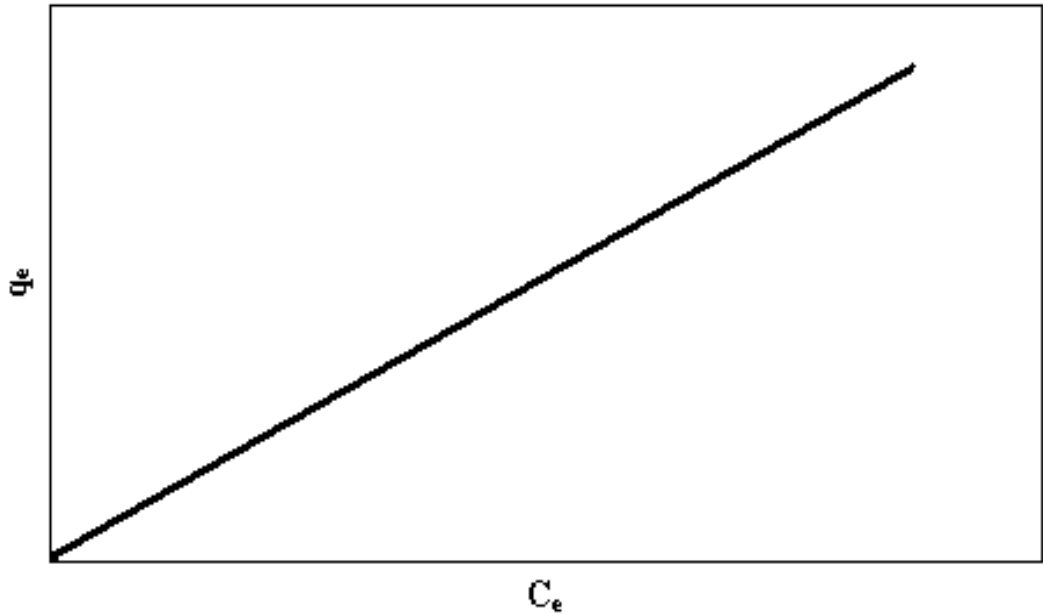
$$q_e = aC_e + b \quad (2.2)$$

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

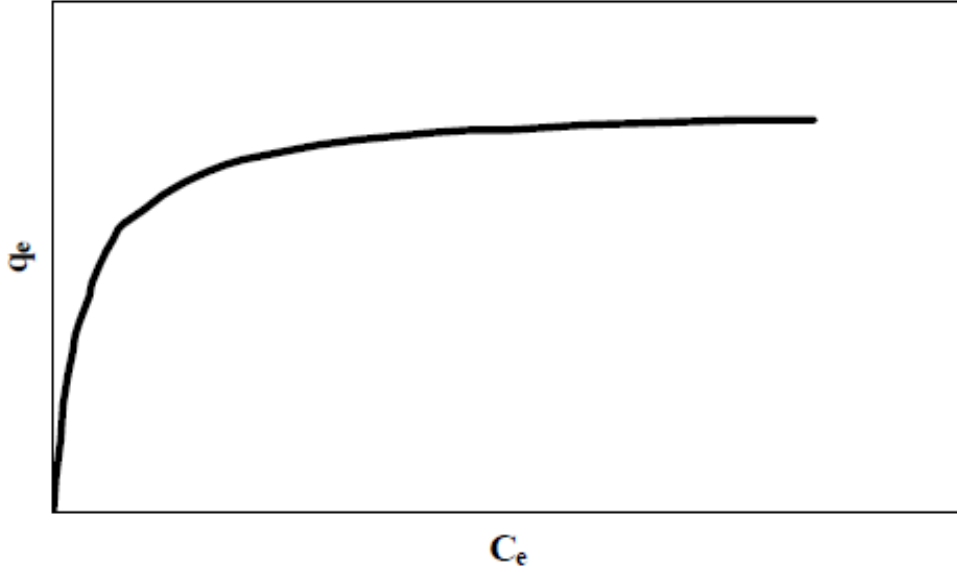
C_e : sıvı faz denge konsantrasyonu, kütle / sıvı hacmi

b, a : sabit

İyon değişimi izotermelerini ifade etmekte kullanılan tek tabakalı modellerden biri Langmuir izoterm modelidir. Bu modelde Şekil 2.3’den de görüldüğü gibi, katı faz



Şekil 2.2 : Lineer izoterm modeli.



Şekil 2.3 : Langmuir izoterm modeli

konsantrasyonu, belli bir sıvı faz konsantrasyonundan sonra bir limit değere ulaşmaktadır. Langmuir izoterm modeli (2.3) ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.3)$$

Q^0 : yüzeydeki tek tabakanın tamamlandığında birim ağırlıktaki iyon değiştiricinin adsorpladığı madde miktarı

b : adsorpsiyon enerjisi veya net entalpi ile ilgili bir sabit

(2.2)'nin lineerleştirilmiş haliyse (2.3) şeklindedir.

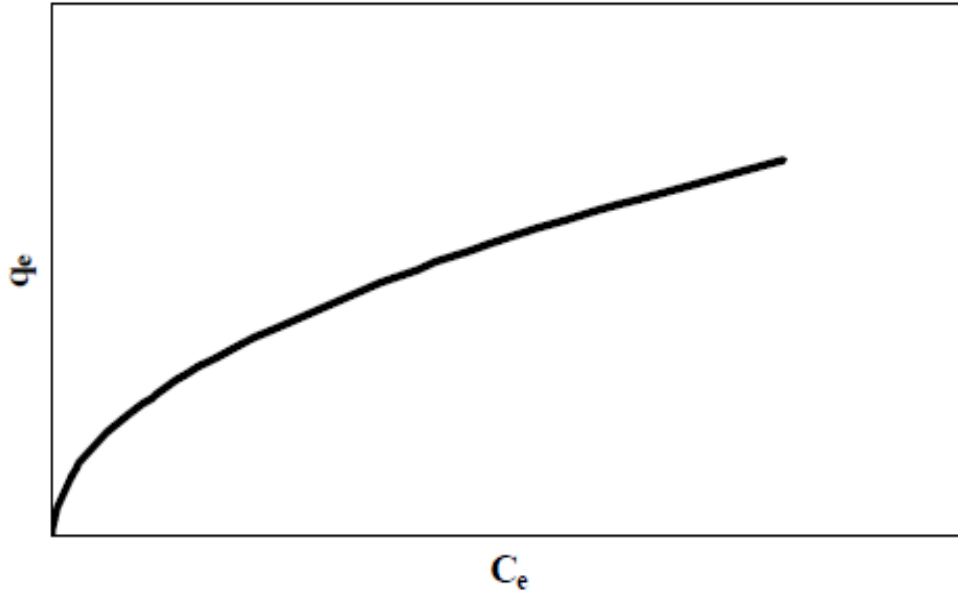
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \left(\frac{1}{b Q^0} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (2.4)$$

İyon değişimi izotermelerini ifade etmekte kullanılan tek tabakalı modellerden bir diğeri ise Şekil 2.4'te gösterilmekte olan Freundlich izoterm modelidir ve (2.5) ile gösterilmektedir.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

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

n : adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonu olan sabit



Şekil 2.4 : Freundlich izoterm modeli.

(2.5)'in lineerleştirilmiş hali (2.6)'da verilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.6)$$

İyon değişimi izotermi, BET (Brunauer, Emmett, Teller) izoterm modeli ile de gösterilebilmektedir. Bu modelde iyonlar katı fazdaki birinci tabakadan sonra ikinci ve sonraki tabakalarda da tutulmaya devam etmektedir. BET izoterm modeli Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Model, (2.7)'de verilen eşitlikle ifade edilmektedir.

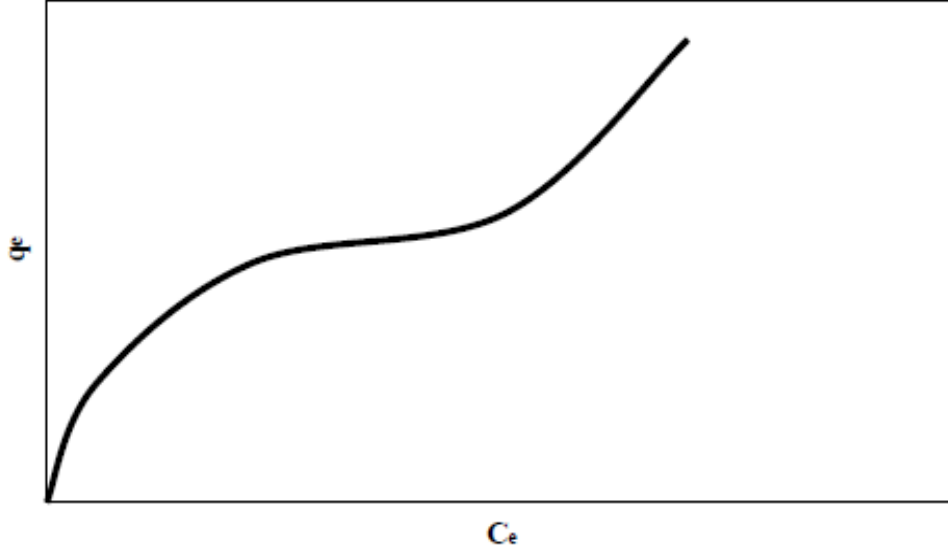
$$q_e = \frac{Q^o b C_e}{(C_s - C_e)[1 + (b-1)(C_s - C_e)]} \quad (2.7)$$

C_s : sıvı faz doygunluk konsantrasyonu, kütle/hacim

(2.7)'nin lineerleştirilmiş hali ise (2.8)'de verilmektedir.

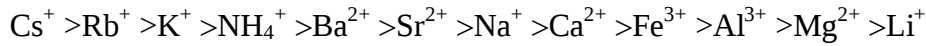
$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{bQ^o} + \left(\frac{b-1}{bQ^o} \right) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \quad (2.8)$$

İyon değişiminde iyon değiştiricinin seçiciliği de çok önemli bir faktördür. İyon seçiciliği, iyon değiştiricinin çözelti içerisinde benzer konsantrasyonlarda bulunan iyonları tutma sırasını göstermektedir.



Şekil 2.5 : BET izoterm modeli.

Doğal bir katyonik iyon değiştirici olan klinoptilolitin çeşitli inorganik katyonlar için benzer konsantrasyonlardaki seçiciliği Ames tarafından aşağıdaki sırada belirlenmiştir (Koon ve Kaufman, 1975).



Bu sıra incelendiğinde su ve atıksularda bulunma açısından K^+ ve NH_4^+ ilk sıralarda yer almaktadır. İyon değiştiricilerin teorik katyon değiştirme kapasiteleri hesaplanarak gerçekleşebilecek iyon değişim miktarı belirlenebilmektedir. Klinoptilolitin teorik katyon değiştirme kapasitesi 3 ayrı yöntemle hesaplanabilmektedir (Leyva-Ramos ve diğ., 2004). İlk yöntemde klinoptilolitin Al^{3+} içeriği esas alınarak değişebilen iyonların sadece alüminyum yüzeyine tutunabildikleri kabul edilmiş; klinoptilolitin içerdiği alüminyum iyonunun, ekivalen cinsinden miktarının, kütle cinsinden klinoptilolit miktarına oranı (mek iyon/g klinoptilolit) hesaplanmıştır. İkinci yöntemde ise klinoptilolitin $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ içeriği esas alınmış ve alüminyum iyonlarının yanı sıra demir iyonlarının da iyon değiştirmede rol oynadığı kabul edilerek hesaplama aynı şekilde yapılmıştır. Son yöntemde ise klinoptilolitin Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ içeriği esas alınarak hesaplama değişebilen iyonların ekivalen cinsinden miktarı üzerinden yapılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon değiştirme kapasiteleri 3 ayrı yöntemle göre hesaplanarak Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

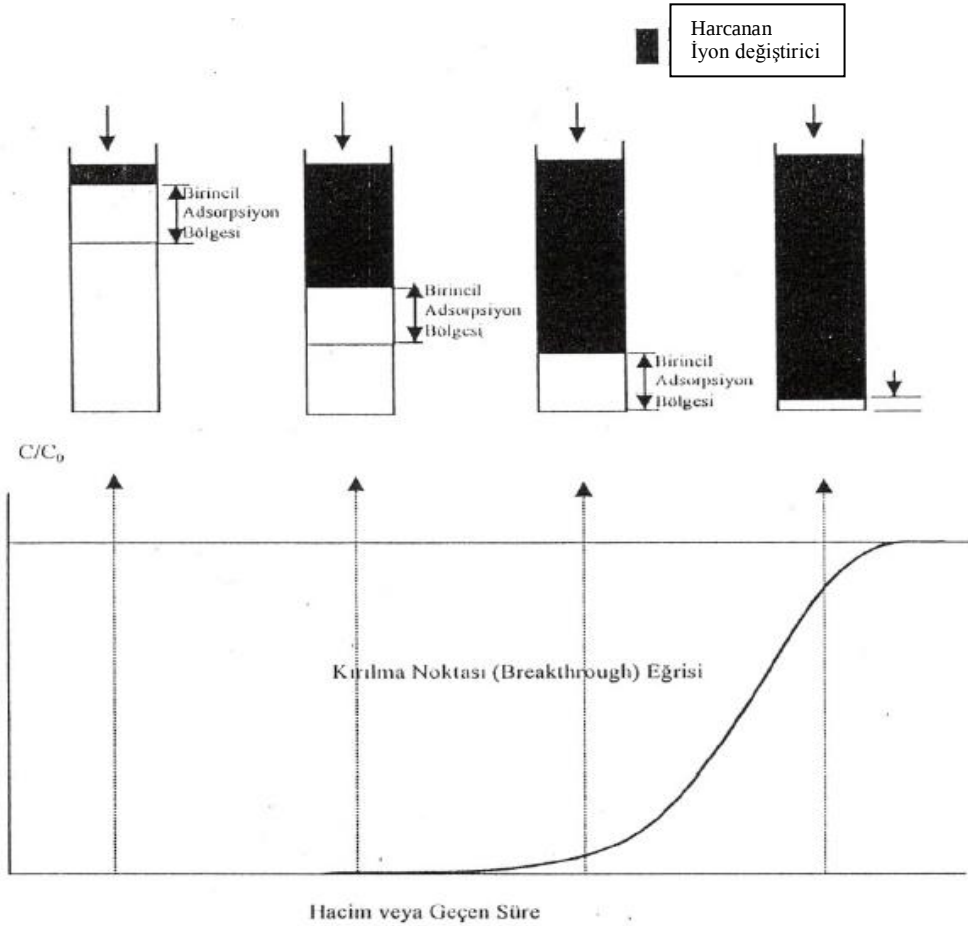
Çizelge 2.1 : Farklı yöre klinoptilolitlerinin teorik katyon değiştirme kapasiteleri.

	Türk Zeolit, 2008	Rota Madencilik, 2010
Klinoptilolit	Bigadiç	Gördes
Teorik katyon değiştirme kapasitesi (mek Al/g)	2.12	2.46
Teorik katyon değiştirme kapasitesi [mek (Al+Fe)/g]	2.27	2.59
Teorik katyon değiştirme kapasitesi [mek (Ca+Mg+Na+K)/g]	2.51	2.15

2.2 Kırılma Noktası (Breakthrough) Analizleri

Sabit yataklı iyon değiştirici ile hedef iyonun giderilmesi sırasında başlangıçta tutulması istenen hedef iyon, reçinenin ilk temas ettiği kısım tarafından yüksek oranda tutulmakta ve eğer bu tabakada tutulmayıp kaçan hedef iyon varsa bu reçinenin diğer tabakaları tarafından yakalanmaktadır. Böylece kolona giren hedef iyonun kolon çıkış konsantrasyonu, sıfır konsantrasyonuna kadar çekilebilmektedir. Arıtılacak su, iyon değiştirici içerisinde ilerledikçe suyun önce temas ettiği bölge giriş konsantrasyonu ile doymuş hale gelmekte ve bu bölge daha fazla iyon değişimi için kullanabilirliği özelliğini yitirmektedir. Böylece iyon değişiminde etkili olan birincil adsorpsiyon tabakası (primary adsorption zone) reçinenin içinde hiç iyon değişiminde görev almamış bölgeye doğru ilerlemektedir. Adsorpsiyon olaylarının gerçekleştiği bölgeye birincil adsorpsiyon tabakası veya kütle transfer tabakası denilmektedir. Birincil adsorpsiyon tabakası suyun kolona girişinden çıkışına doğru hareket ettikçe zamanla kolon çıkışında daha fazla hedef iyon görülmeye başlanmaktadır. Sabit akımda, çıkış (C) ve giriş (C₀) konsantrasyonlarının izlenmesi ile zamana veya kolondan geçen suyun hacmine göre C/C₀ değerlerinin çizimiyle oluşturulan eğriye “kırılma noktası (breakthrough) eğrisi” adı verilmektedir. Şekil 2.6’da örnek bir kırılma noktası (breakthrough) eğrisi gösterilmektedir. Burada, kullanılan iyon değiştirici kısmı ve birincil adsorpsiyon tabakası görülmektedir. Giriş akımı aşağı akışlı kolonlarda birincil adsorpsiyon tabakası ilk olarak kolonun üst kısmında oluşmakta ve kolonun alt bölgelerine doğru hareket etmektedir. Eğer akış

yönü yukarıya doğru ise aşağı akışlı kolonun tam tersi yönde birincil adsorpsiyon tabakasının ilerlemesi gerçekleşmektedir. İyon değişiminin olduğu bölge aşağıya doğru hareket ettikçe, çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna yaklaştığı görülmektedir. Çıkış suyu konsantrasyonunun önceden belirlenmiş değeri aşması halinde “kırılma noktası” (breakthrough) gerçekleşmektedir. Su ve atıksu arıtımı için uygulanan adsorpsiyon işlemlerinde karşılaşılan kırılma noktası (breakthrough) eğrisi şekli genellikle “S” şeklinde görülmektedir. Kırılma noktası (breakthrough) hem giriş suyu karakterine hem de iyon değiştirici yatağına bağlı olarak değişen bir olaydır. Kirlenici konsantrasyonuna, pH, denge şartları, iyon değişimi mekanizması, yarışan iyonların varlığı, giriş konsantrasyonu, iyon değiştirici boyutu, yatak yüksekliği, temas süresi, debi gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir (Weber 1972).



Şekil 2.6 : Kırılma noktası (breakthrough) eğrisi.

Pratikte kolon işletim süresi, debi, rejenerasyon dozajı ve konsantrasyonu önemli kriterlerdir. Verilen bir iyon için kırılma noktası (breakthrough) kapasitesi, arıtılan

suyun kırılma noktasına kadar olan yatak hacmi ile kirletici iyonun çıkıştaki konsantrasyonunun çarpımı ile bulunmaktadır (İnan, 2001).

İyon değişimi uygulamalarındaki proses tasarımları, kolon ve izoterm çalışmaları esas alınarak yapılmaktadır. Kolon çalışmalarında oluşturulan kırılma noktası (breakthrough) eğrileri sistemin arıtma verimini, istenen çıkış suyu kalitesini vermemeye başladığında reçine güçlü bir çözelti ile rejenerasyona tabi tutulur.

Kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin bilinmesi, iyon değişimi dahil her tür adsorpsiyon açısından önemlidir. Bu eğri ile çözücü-kirletici ve iyon değiştirici arasındaki fizikokimyasal parametreler, akış hızı, yatak hacmi, malzeme tükenme hızı, kolon sayısı, arıtma hedefi vb. özellikler belirlenebilmektedir (İnan, 2001).

Adsorplayıcı (iyon değiştirici) ve rejenerasyon sistemlerinin tasarımında kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin analizi büyük önem taşımaktadır. Belirlenen temas süresi esas alınarak adsorplayıcı hacmine ve rejenerasyon sıklığına karar verilebilmektedir. Maliyet analizinde ise uygun bir seçim zorunluluğu doğmaktadır. Bu durumda iki alternatiften biri seçilmelidir.

- Büyük bir adsorpsiyon yatağı hacmi ile daha seyrek rejenerasyon
- Az bir adsorplayıcı hacmi ile daha sık rejenerasyon

2.3 Temas Yöntemleri ve Tasarım

İyon değişimi prosesinin kesikli ve sürekli sistemler olmak üzere iki şekilde su ve atıksu arıtımında uygulaması bulunmaktadır. Kesikli sistem, bir miktar reçinenin suya ilavesi ve değişim reaksiyonundaki denge durumuna erişinceye kadar karıştırılması işleminden oluşmaktadır. Denge durumlarında ortamdan uzaklaştırılan iyon için reçinenin seçiciliği çok büyük olmadığı sürece kesikli sistemlerin kullanılması, reçinenin sadece bir bölümünün kullanılmasını sağlayabildiği için anlamlı değildir. Ayrıca bu tür sistemlerde, çözeltideki konsantrasyon iyon değişimi prosesi ile zamanla azalarak reçinenin etkisi hafiflemekte ve üstelik reçineyi çözelti karışımından ayırma zorluğu yaşanmaktadır. Ancak iyon değiştiricinin kapasitesinin belirlenmesi için yapılan iyon değişimi izotermi kesikli sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Genellikle uygulamalarda kolonların kullanıldığı sürekli sistemler tercih edilmektedir. Bu tür sistemlerde iyon değiştirici, sürekli olarak yüksek konsantrasyonda çözelti ile temasta olduğu için çok daha verimli olmaktadır.

Kesikli sistemler kullanılarak oluşturulan iyon değişimi izotermi reçinenin kapasitesini belirleyerek sistem seçimi ve tasarımında yol gösterici olmaktadır. İzoterm çalışması, sudan uzaklaştırılacak kirleticinin etkili bir biçimde ayrılması, bu yöntemin ekonomik olup olmayacağı ve maliyeti, bu yolla giderebilecek maksimum kirletici miktarı ve reçine ömrünün belirlenebilmesi bakımından önemlidir (Weber, 1972).

İyon değişiminde sürekli sistemlerde kullanılan kolonlar yaygın olarak sabit yataklı reaktör tipindedir. Bu tür reaktör tipinde, arıtımı yapılan suyun askıda katı madde konsantrasyonunun düşük olması gereklidir. Yüksek konsantrasyonda askıda katı maddesi olan suyun reçineye girişi, iyon değiştirici yüzeylerini doldurarak iyon değişimi kapasitesini azaltabilmekte ve ayrıca sistemde aşırı ve yüksek yük kayıplarının oluşmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda reçinenin partikül boyutu yük kayıplarının oluşumunda da etkili bir faktördür.

Bir iyon değişimi prosesinde ilk olarak problemin tanımının yapılması gereklidir. Koşullara göre iyon değiştiricinin yerinin ve mümkün olduğunca proseste arıtılacak suyun bileşiminin belirlenmesi faydalıdır.

Temas süresi, Hidrolik yükleme ve Yatak Yüksekliği

İyon değişimi kolonlarının tasarımında temas süresi en önemli parametrelerden biridir. Temas süresi (**Empty Bed Contact Time, EBCT**), kolondaki iyon değiştirici yatak hacminin kolon giriş debisine oranı olarak ifade edilir. Sabit debide kolon yatak yüksekliğinin veya sabit yatak yüksekliğinde giriş debisinin artırılıp azaltılması ile temas süresinin (t_c) değiştirilmesi mümkündür. (2.9)'da temas süresinin matematiksel ifadesi verilmiştir.

$$t_c = \frac{V_{yatak}}{Q} \quad (2.9)$$

$V = (h_{yatak} \times A)$ olduğuna göre (2.9) düzenlenirse (2.10) elde edilir.

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

Burada;

t_c : Temas süresi

V : Kolon yatak hacmi

Q : Kolon besleme debisi

h_{yatak} : Kolon yatak yüksekliği

A : Kolon kesiti

olmaktadır. (2.10)'daki (Q/A) ifadesi hidrolik yükleme (L) olarak tanımlanmaktadır.

$$L = Q/A \quad (2.11)$$

Bu durumda hidrolik yükleme, temas süresi ve yatak yüksekliği arasındaki ilişki ise (2.12)'deki gibi ifade edilebilmektedir.

$$t_c = \frac{h_{yatak}}{L} \quad (2.12)$$

Temas süresindeki değişiklikler kolon kırılma noktası analizleri ile izlenebilmektedir. Kısa temas süreleri çok çabuk kırılma noktasına ulaşılmasına neden olurken uzun temas süreleri ise tam tersine kırılma noktasına ulaşma süresinin ötelenmesi şeklinde kendini göstermektedir. Kırılma noktası sıklığı ile iyon değiştirici hacmi arasında yakın bir ekonomik ilişki söz konusudur. Temas süresinin artırılışı ile belli bir noktaya kadar kırılma noktası (breakthrough)'nın geciktirilmesi ile iyon değiştiricinin kullanımı arttırılmaktadır. Yüksek yatak yüksekliğinde kırılma noktasında tüketilen iyon değiştirici yüzdesi, sığ yatak yüksekliğinde kırılma noktasında tüketilen iyon değiştirici yüzdesine göre daha fazla olmaktadır. Yatak yüksekliği ve uygun yatak hacminin seçimi rejenerasyon sıklığı ile ilgilidir (İnan, 2001).

3. ZEOLİTLER

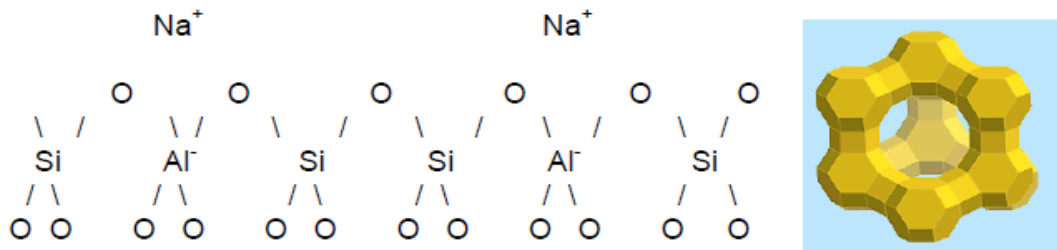
Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminasilikat kristalleridir. 1756 yılında İsveç’li mineralog Crönstedt tarafından bulunmuştur. Crönstedt, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyu çıkartırken köpürmelerinden dolayı Yunanca’da ‘kaynayan taş’ anlamına gelen zeolit ifadesini kullanmıştır (Gotardi ve Galli, 1985).

3.1 Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflandırılması

Zeolitler çerçeve yapılı, (Al-O-Si) kristal silikatlar grubundandır. Zeolitlerin yapısı boşluklar içermekte ve bal peteği veya kafes görünümündedir. Bu boşluklarda çeşitli katyonlar ve su bulunabilmektedir. Katyonlar, genellikle alkali ve toprak alkali metallerdir. Zeolitlerin bal peteği veya kafes yapısı, 2-12 Å arasında kanal veya boşluk boyutuna sahiptir. Katyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından iyonlarını kolaylıkla değiştirebilmektedir. Bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilir. Gözeneklerinin içindeki su molekülleri de ısıtılarak kolaylıkla zeolitik yapıyı terketmekte veya tekrar adsorblanabilmektedir.

Zeolit yapısında “temel yapı birimi” SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al atomları, köşelerde ise oksijen atomları vardır.

Bu dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzlemlenmeleri sonucu “ikincil yapı birimi” denilen tek veya çift-dörtlü, beşli ve altılı dörtyüzlülerden



Şekil 3.1: SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi (Kocakuşak ve diğ., 2001).

meydana gelmiş birimler oluşur. Breck (1974)'e göre zeolitler ikincil yapı birimleri esas alınarak yedi ana gruba ayrılır (Çizelge 3.1).

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

3.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değiştirebilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır.

Kirlilik Kontrolü

- Nükleer atıklardaki Cs, Sr, Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılmasında
- Atıksulardaki Pb, Cu, Zn, Cd ve Hg gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında
- Atıksularda, sızıntı suyundan ve içme sularından amonyum iyonunun giderilmesinde
- Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2 , SO_2 ve diğer kirlletici gazların tutulmasında
- Petrol sızıntılarının temizlenmesinde

Tarım ve Hayvancılık Uygulamaları

- Verim artırmaya yönelik gübre hazırlanmasında
- Tarımsal alanlarda iyileştirme uygulamalarında
- Toprak kirliliği ve kontrolü uygulamalarında
- Sebze ve meyvelerin çürümesini engellemede ve çimlenmesinde
- Tarım ilaçları için taşıyıcı madde olarak

Çizelge 3.1: Breck (1974)'e göre zeolitlerin sınıflandırılması (Yurtoğlu, 2007).

1	Analsim	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$	Tek Dörtlü Halkalı (S4R)
	Harmotom	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}].12\text{H}_2\text{O}$	
	Filipsit	$(\text{K},\text{Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}].20\text{H}_2\text{O}$	
	Gismondin	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8].16\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-P*	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}].15\text{H}_2\text{O}$	
	Paulingit	$(\text{K}_2,\text{Na},\text{Ca},\text{Ba})_{76}[(\text{AlO}_2)_{152}(\text{SiO}_2)_{520}].700\text{H}_2\text{O}$	
	Lömontit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}].16\text{H}_2\text{O}$	
2	Yugaveralit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_9]8\text{H}_2\text{O}$	Tek Altılı Halkalı (S6R)
	Erionit	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{K}_2,\text{Na})_{4,5}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}].27\text{H}_2\text{O}$	
	Ofretit	$(\text{K}_2,\text{Ca})_{2,7}[(\text{AlO}_2)_{5,4}(\text{SiO}_2)_{12,6}].15\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-T*	$(\text{Na}_{1,2},\text{K}_{2,8})[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{14}].14\text{H}_2\text{O}$	
	Levinit	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}].18\text{H}_2\text{O}$	
	Omega*	$\text{Na}_{6,8}\text{TMA}_{1,6}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].21\text{H}_2\text{O}$	
	Sodalit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6].7,5\text{H}_2\text{O}$	
3	Losod	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].19\text{H}_2\text{O}$	Çift Dörtlü Halkalı (D4R)
	Zeolit-A*	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].27\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-N-A*	$\text{Na}_4\text{TMA}_3[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{17}].21\text{H}_2\text{O}$	
4	Zeolit-ZK-4*	$\text{Na}_8\text{TMA}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15}].28\text{H}_2\text{O}$	Çift Altılı Halkalı (D6R)
	Fajusit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca},\text{Mg})_{29,5}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}].235\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].264\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$	
	Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8].13\text{H}_2\text{O}$	
	Gmelinit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-ZK-5*	$(\text{R},\text{Na}_2)_{15}[(\text{AlO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{66}].98\text{H}_2\text{O}$	
5	Zeolit-L	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}].22\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-1 (T ₅ O ₁₀)
	Natrolit	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].16\text{H}_2\text{O}$	
	Skolesit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Mezolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}].64\text{H}_2\text{O}$	
	Tomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Gonnardit	$\text{Na}_4\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}].14\text{H}_2\text{O}$	
	Edingtonit	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6].8\text{H}_2\text{O}$	
6	Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-1 (T ₈ O ₁₆)
	Dakiardit	$\text{Na}_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{19}].12\text{H}_2\text{O}$	
	Ferrierit	$\text{Na}_{1,5}\text{Mg}_2[(\text{AlO}_2)_{5,5}(\text{SiO}_2)_{30,5}].18\text{H}_2\text{O}$	
	Epistilbit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}].18\text{H}_2\text{O}$	
	Bikitait	$\text{Li}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4].2\text{H}_2\text{O}$	
7	Höyländit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].24\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-1 (T ₁₀ O ₂₀)
	Klinoptilolit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$	
	Stilbit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].28\text{H}_2\text{O}$	
	Brewsterit	$(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}].10\text{H}_2\text{O}$	

TMA: Tetrametilamonyum, R: [1.4-dimetil-1.4-diazoniabisiklo(2,2,2)oktan]²⁺, *: Sentetik zeolit

- Hayvansal atıklarda koku gideriminde
- Balık çiftliklerinde havuzların temizlenerek yeterli oksijen sağlanmasında
- Çim sahalarda ve bahçe düzenlenmesinde

Enerji Alanındaki Uygulamalar

- Doğal gazların saflaştırılması ve kurutulmasında
- Güneş enerjisinden yararlanmak amaçlı uygulamalarda ısı transferi sağlamak amacıyla
- Kömürün yakılmasıyla elde edilen elektrik enerjisinin oluşumunda oluşan oksijensiz ortama ve patlayıcı gazlara engel olmak ve oksijen sağlamak amacıyla

Diğer Kullanım Alanları

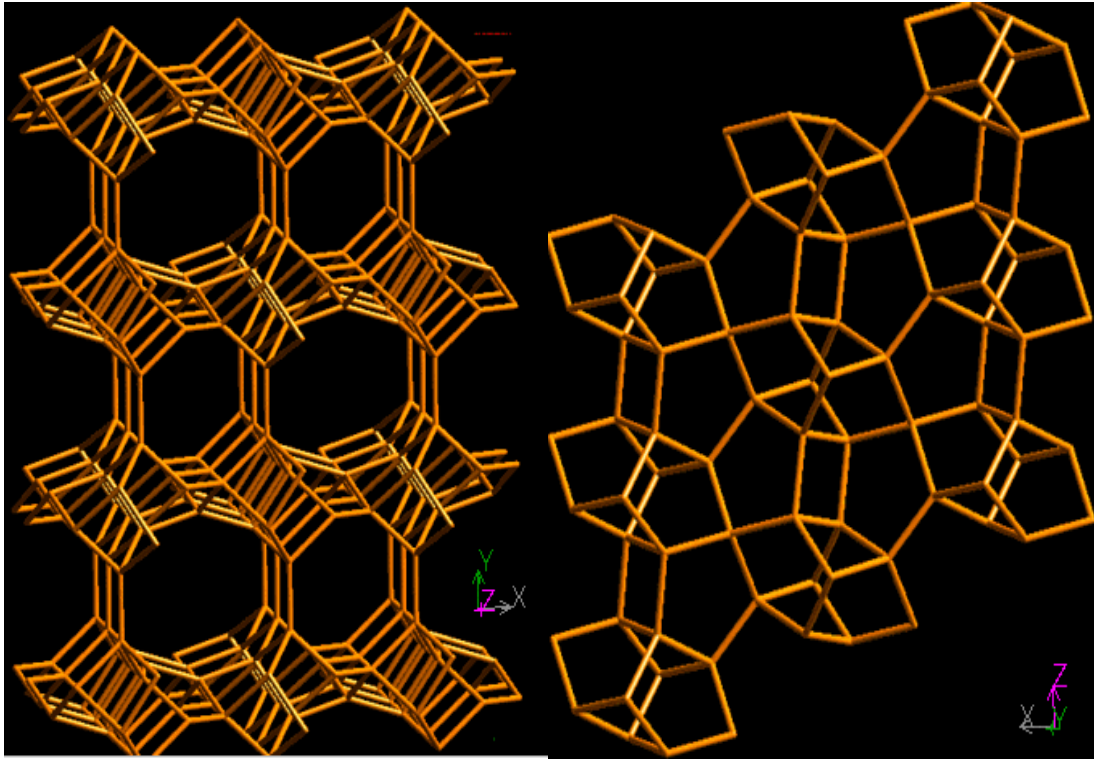
- Kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak
- Metalurjide açığa çıkan atıkların çevresel etkilerini yok etmek amacıyla
- İnşaat sektöründe çimento katkı maddesi olarak
- Sağlık sektöründe çeşitli hastalıkların tedavisinde ve flörürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak
- Deterjan katkı maddesi olarak

3.3 Klinoptilolit

Klinoptilolit latince anlamı eğik, hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir. Klinoptilolit ismi ilk defa 1923'te Shaller tarafından hülandite gruplu zeolitlerin alkali ve zengin Si üyelerini tanıtmada kullanılmıştır. Klinoptilolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi (devitrification) şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır.

Klinoptilolit, höylandit minerali ile fiziksel ve kimyasal açıdan çok benzer yapıya sahiptir. Her ikisi de tektosilikat yapısındadır ve her oksijen ya silis veya alüminyum iyonu ile çevrilmiştir. $[Al+Si]/O = 1/2$ 'dir. Tabakalı yapı gösterir. Farklılıkları, klinoptilolit potasyum miktarının bir miktar daha yüksek, silis miktarının ise çok fazla olmasıdır (Kocakuşak ve diğ., 2001).

Breck (1974)'e göre klinoptilolit birim hücre formülü $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ dur. Klinoptilolit, yedi gruba ayrılan zeolitler içerisinde yedincisi olan höylandit (kompleks 4-4-1) grubuna dahil olan doğal bir zeolit mineralidir. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan katyonlar kalsiyum, potasyum ve magnezyumdur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi (SBU) olarak ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesi ile sekizli (8 adet TO_4 tetrahedrali içeren) ve onlu (10 adet TO_4 tetrahedrali içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece klinoptilolit kristal yapısı tamamlanmış olur. Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi %34 olup Si/Al oranı ise 2,7-5,3 arasındadır. Yapıda yer alan her bir AlO_4 tetrahedrali yapıya negatif bir yük kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenir (Yurtoğlu, 2007). Şekil 3.2'de klinoptilolit mineralinin şematik görünümü verilmiştir (Kocakuşak ve diğ., 2001).



Şekil 3.2 : Klinoptilolit mineralinin şematik görünümü (Kocakuşak ve diğ., 2001).

3.4 Dünyada ve Türkiye’de Doğal Zeolit Rezervleri

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

Zeolit konusunda rezerv miktarlarından ziyade, tespit edilen oluşumların mineralojik-kimyasal-fiziksel detay araştırmalarının yapıp yapılmadığından bahsetmek daha yerinde olacaktır. Çünkü özellikle volkanosedimanter bölgelerde tespit edilen zeolit oluşumları, en kaba tahminler ile ve tüm sınır değerleri en düşük seviyelerde tutulsa bile milyar tonlar ile ifade edilebilen yayılmalara sahiptir. Bu tip jeolojik bölgelere sahip ülkelerin birçoğu yüksek zeolit rezervlerine sahiptir. Bu durumda teknolojik parametreler açısından araştırmalarını tamamlamış ülkeler sanki dünya ülkeleri arasında en büyük rezervlere sahip gibi görünmektedirler. Bu değerlendirmeler çerçevesinde önemli zeolit üreticisi olan Küba, Eski SSCB, ABD, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan’ın önemli rezervlere de sahip olduğu söylenebilir. Çizelge 3.2’de dünyada 1999 yılı doğal zeolit üretim kapasiteleri görülmektedir ve dünyadaki zeolit oluşumları Çizelge 3.3’te verilmektedir.

Çizelge 3.2 : Dünyada 1999 yılı doğal zeolit üretim kapasiteleri.

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

Çizelge 3.3 : Dünyada zeolit oluşumları (Yurtoğlu, 2007).

Avrupa				Afrika	
Ülke	Zeolit türü	Ülke	Zeolit türü	Ülke	Zeolit türü
Belçika	Lömontit	Polonya	Klinoptilolit	Angola	Klinoptilolit
Bulgaristan	Klinoptilolit Mordenit Analsim Natrolit	İtalya	Şabazit Filipsit Analsim	Kenya	Filipsit Erionit
Çek Cum.	Klinoptilolit	Romanya	Klinoptilolit	Kongo	Analsim
Finlandiya	Lömontit	Eski Rusya	Klinoptilolit Mordenit Şabazit Analsim Lömontit	Tanzanya	Klinoptilolit Erionit Şabazit Analsim Filipsit
İsviçre	Klinoptilolit Mordenit	İspanya	Klinoptilolit Mordenit	Mısır	Höylandit
Almanya	Şabazit	Fransa	Klinoptilolit	Botswana	Klinoptilolit
İngiltere	Klinoptilolit	Yugoslavya	Klinoptilolit Mordenit Analsim Erionit	K. Afrika	Analsim Mordenit klinoptilolit
Macaristan	Klinoptilolit	Danimarka	Klinoptilolit	G. Afrika	Analsim
Asya ve Avustralya				Amerika	
Ülke	Zeolit türü	Ülke	Zeolit türü	Ülke	Zeolit türü
İran	Klinoptilolit	Pakistan	Analsim	Şili	Klinoptilolit
İsrail	Klinoptilolit	Çin	Klinoptilolit	Arjantin	Klinoptilolit Analsim Lömontit
Y. Zelanda	Klinoptilolit Mordenit Analsim Erionit Lömontit	Japonya	Klinoptilolit Mordenit Analsim Lömontit	Meksika	Klinoptilolit Mordenit Analsim Filipsit
Kore	Klinoptilolit	Avustralya	Klinoptilolit Analsim	Kanada	Klinoptilolit Lamontit
Türkiye	Klinoptilolit Analsim Şabazit	Okyanusya	Klinoptilolit Lömontit	Küba	Klinoptilolit

Türkiye’de Doğal Zeolit Rezervleri

Ülkemiz doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına rağmen, ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır. Türkiye’deki doğal zeolitler, mineral türleri ile birlikte Çizelge 3.4’te verilmektedir (Kocakuşak ve diğ., 2001).

Çizelge 3.4: Yörelere göre Türkiye’deki zeolit minerali bileşimleri.

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

Türkiye’de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye’nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir. Ülkemizde kesin doğal zeolit rezerv tespiti çalışması bulunmamaktadır. Bunun başlıca nedeni, henüz bilinen zeolit oluşumlarının birçoğunda volkanikler içerisindeki zeolitik zonların sınırlarının belirlenmemiş olmasıdır. Ancak, Gördes, Bigadiç, Emet, Kırka ve Karamürsel gibi bazı bölgeler için gerek zeolitli zonlar gerekse kayalar içerisindeki zeolit oranları ile ilgili yapılan ayrıntılı çalışmalar milyarlarca ton zeolitli tüf rezervini ortaya koymuştur (Kocakuşak ve diğ., 2001).

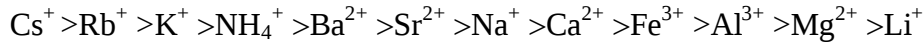
4. ATIKSU ARITIMINDA KLİNOPTİLOLİT KULLANIMI VE DOYMUŞ (EXHAUSTED) KLİNOPTİLOLİTTEN GÜBRE ETKİN MADDELERİN GERİ KAZANIMI

Azot ve fosfor, esasen tüm canlılar için gerekli besin maddeleri olmalarına rağmen, su ortamlarında fazla miktarda bulunmaları durumunda kontrol altında tutulması gereken önemli kirleticilerdir. Azot ve fosfor içeren atıksuların deşarjı başta ötrofikasyon olmak üzere çevre açısından önemli sorunlara yol açmaktadır. Bu sebeple, su kalite yönetimi açısından azot ve fosfor parametrelerinin kontrolü birinci derecede öneme sahip bulunmaktadır.

Giriş bölümünde de belirtildiği üzere azotun bir formu olan amonyumun su ortamında bulunması durumunda, ortamdaki oksijenin kullanımı ile amonyumun nitrifikasyona uğraması sonucunda sırasıyla nitrit ve nitrata dönüşmesi alıcı ortamda çözünmüş oksijen seviyesinin düşmesine neden olmaktadır. Su ortamında fazla miktarda olması durumunda alg çoğalmasına sebep olmakta ve ötrofikasyon gerçekleşebilmektedir. Ayrıca amonyağın, sudaki canlılara toksik etkisi olduğu bilinmektedir ve su ortamında balıkların canlılığını koruyabilmek için sudaki amonyak azotunun kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Atıksu arıtımında nütrient giderimi ve kontrolü için fizikokimyasal ve biyolojik olarak birçok arıtma metodu uygulanmaktadır. Bu proseslerden en çok kullanılanları azot için biyolojik bir proses olan nitrifikasyon/denitrifikasyon, fosfor için ise biyolojik fosfor giderimi ve kimyasal çöktürmedir. Bununla birlikte, azot gideriminde kullanılan diğer bir yöntem ise fizikokimyasal yöntemlerden biri olan iyon değişimidir. Bu yöntemde iyon değiştirici olarak doğal zeolitler ve sentetik reçineler kullanılabilmektedir.

Doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit, amonyuma karşı seçiciliği yüksek bir alüminosilikattır. Klinoptilolit in sularda benzer konsantrasyonlardaki katyonlar arasındaki seçicilik sırası;



şeklindedir (Koon ve Kaufman, 1975).

Bu sıralamaya göre amonyum ve potasyum atıksularda yaygın olarak bulunabilecek katyonlar arasında klinoptilolit tarafından en fazla tercih edilen iyonlar arasında görülmektedir.

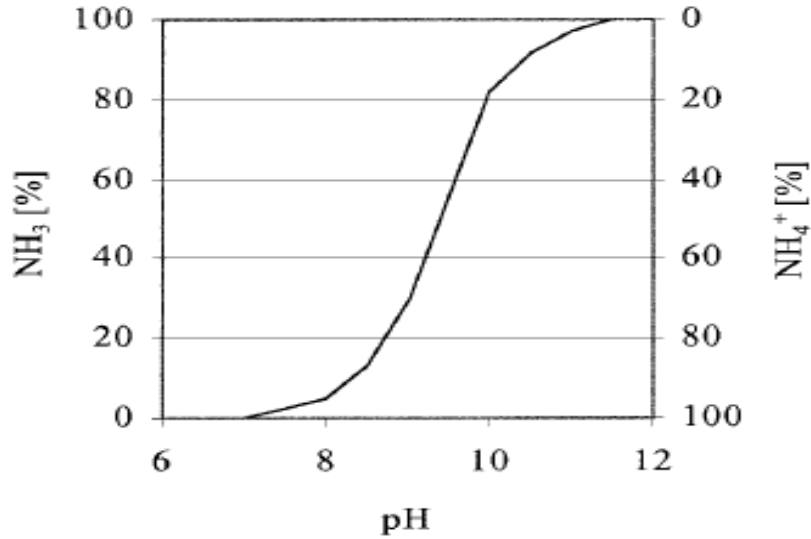
Elektrostatik adsorpsiyon olarak da bilinen iyon değişimi bir denge prosesidir. İyon değişimi teorisi, denge ve izotermeler kapsamında, iyon değiştiricinin yüzey kapasitesinin, dolayısı ile katı faz konsantrasyonunun, sıvı faz konsantrasyonunun yükselmesiyle arttığına işaret etmektedir. Bir başka ifade ile iyon değiştiricinin hedef iyonu sıvı fazdan ayırım-giderim kapasitesi, yüksek sıvı faz konsantrasyonunun bulunması halinde düşük sıvı faz konsantrasyonunun hakim olduğu duruma göre daha fazladır. Bu kapsamda hatırd tutulması gereken bir başka önemli konu da, iyon değişiminin denge prensibine göre çalıştığı ve yüksek konsantrasyonda çalıştırılırken dengeye ulaşmış bir sistemin konsantrasyon düşüşüne maruz bırakılması halinde yeni bir dengeye doğru gidiş olacağı, bu süreç içinde ise ilk denge sırasında yüzeyde tutulmuş olan iyonlardan bir kısmının desorplanarak çözeltiye salınacağıdır.

İyon değişim dengesine ve kapasitesine etki eden faktörlerin başlıcaları dane boyutu, pH, sıcaklık, yarışan iyonların varlığı ve miktarı şeklinde sıralanabilmektedir (Weber, 1972). Sürekli işletim durumunda ise ilave olarak temas süresi, giriş konsantrasyonu, besleme programı ve yükü gibi dizayn ve işletme parametreleri önem taşımaktadır.

Dane boyutu: İyon değiştiricinin tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı arttığı ve kapalı gözenekler açığa çıktığı için iyon değiştirme kapasitesi artmaktadır. Buna göre bir klinoptilolit amonyum gideriminde aynı miktarda ancak farklı boyut aralıklarında kullanıldığında küçük boyutta olanın amonyum giderim kapasitesi daha fazla olacaktır. Jorgensen ve diğ. (1976) çalışmasında 1.4-2 mm ve 2.5-5 mm tane boyutu aralıklarında sırasıyla klinoptilolit amonyum kapasitesini 0.62 ve 0.47 mek/g olarak bulmuştur. Kuleyin ve Ergun (2004) tarafından yapılan çalışmada, 2.36 mm ile 0.212 mm arasında değişen tane boyutlarındaki Çankırı-Çorum klinoptilolitlerinin amonyum giderim verimleri incelenmiştir. Buna göre 2.36 mm tane boyutunda % 40 olan amonyum giderimi, 0.85 mm'de %50'ye, 0.212 mm'de %80'e yükselmiştir. Beler Baykal ve diğ. (2005a) tarafından yapılan çalışmada sentetik amonyum

çözeltisinde 25 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonunda 1 – 2 ve 2 – 4 mm boyut aralığında elde edilen kapasite farkı % 3.57 iken evsel atıksu için ise her iki boyut aralığında kapasite farkı % 41.18 olarak belirlenmiştir. Hedström ve Amofah (2008) tarafından yapılan kolon çalışmasında ise 7-15 mm ve 4-8 mm tane boyutundaki klinoptilolit in amonyum kapasiteleri atıksuda sırasıyla 2.2 ve 2.7 mg NH_4^+ /g olarak bulunmuştur.

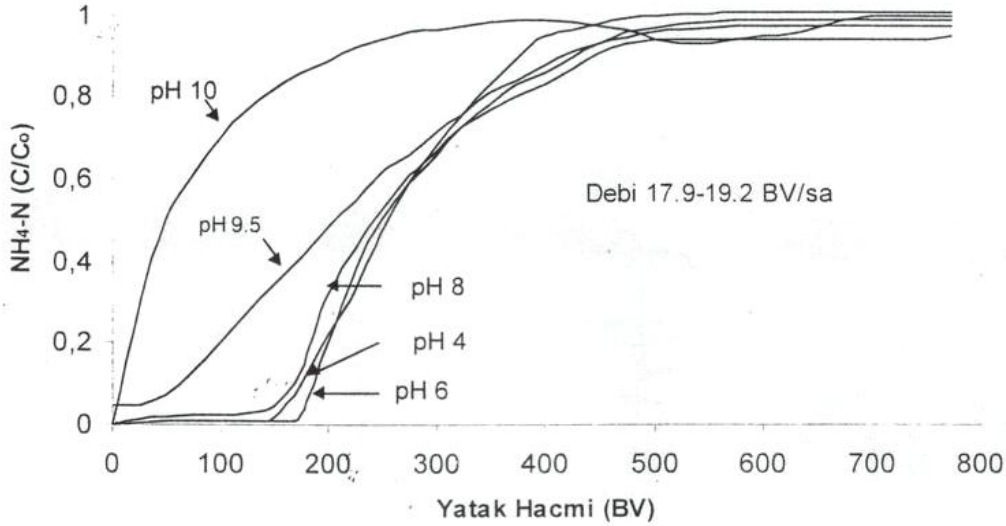
pH: Genel iyon değişimi proseslerinde pH ile iyon değişim kapasitesinin ters orantılı olmasının yanı sıra pH, amonyum/amonyak dengesi açısından da önem taşımaktadır. İyon değişimi yöntemi ile amonyum giderimi yapılırken pH'a dikkat edilmelidir. Şekil 4.1' e bakıldığında düşük pH'larda amonyum formu baskın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



Şekil 4.1 : pH'a bağlı amonyak-amonyum ilişkisi.

Şekil 4.2'de klinoptilolitle amonyum gideriminde en iyi sonuçların pH 4-8 arasında alındığı, maksimum giderimin ise pH 6'da sağlandığı görülmektedir. 8'in üzerindeki pH'larda ise iyon değişim kapasitesi ve verim hızla düşmektedir (Koon ve Kaufmann, 1975). Kithome (1998) çalışmasında pH 4-7 arasında amonyum giderimini incelemiş ve maksimum verimin pH 7'de sağlandığını bulmuştur.

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

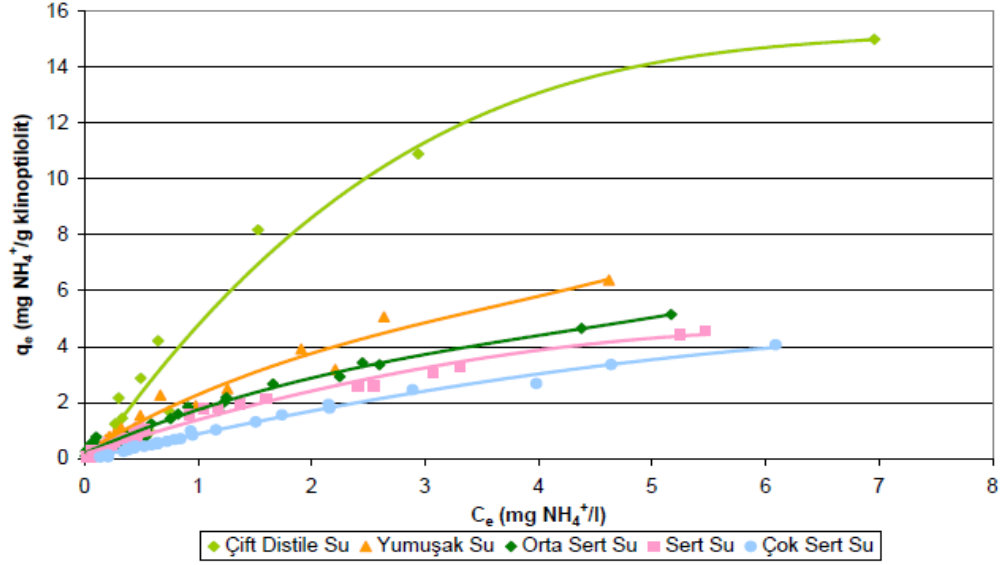


Şekil 4.2 : pH'ın amonyum tutma kapasitesine etkisi (Koon ve Kaufman, 1975).

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

Yarışan iyon etkisi: İyon değişim kapasitesini etkileyen bir diğer önemli faktörde çözeltide yarışan iyonların mevcudiyetidir. Atıksularda sıklıkla bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve diğer iyonlar amonyum giderimini olumsuz yönde etkilemektedir. Yarışan iyonların konsantrasyonu arttıkça bu etki de önemli ölçüde artmaktadır. (Jorgensen ve diğ., 1976). Cooney ve diğ. (1999) çalışmasında, magnezyum ve kalsiyum iyonlarının varlığının zeolitin amonyum tutma kapasitesini %25 azalttığı, potasyum iyonununda yüksek seçiciliğinden ötürü bu durumu olumsuz etkilediğini belirtmiştir. İçme suyu temin edilen yerler için yapılan çalışmalarda suyun sertliği arttıkça amonyum tutma kapasitesinin azaldığı görülmüştür (Beler Baykal ve diğ., 2005a).

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



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

Temas süresi: Sürekli sistemler ele alındığında optimum giderme kapasitesine ulaşmak için birincil derecede önemli parametrelerden biri temas süresidir. Temas süresi, yatak hacminin debiye oranı olarak ifade edilmektedir. Yatak hacmi ise yatak yüksekliğine ve kolonun en kesit alanına göre değişmektedir. Yatak yüksekliği de kolona konulan iyon değiştirici miktarına bağlıdır. Temas süresi (4.1)'de verilen eşitlikle hesaplanmaktadır.

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

Burada,

V: yatak hacmini

Q: debiyi

A: kolon en kesit alanını

h: yatak yüksekliğini

r: kolon yarıçapını

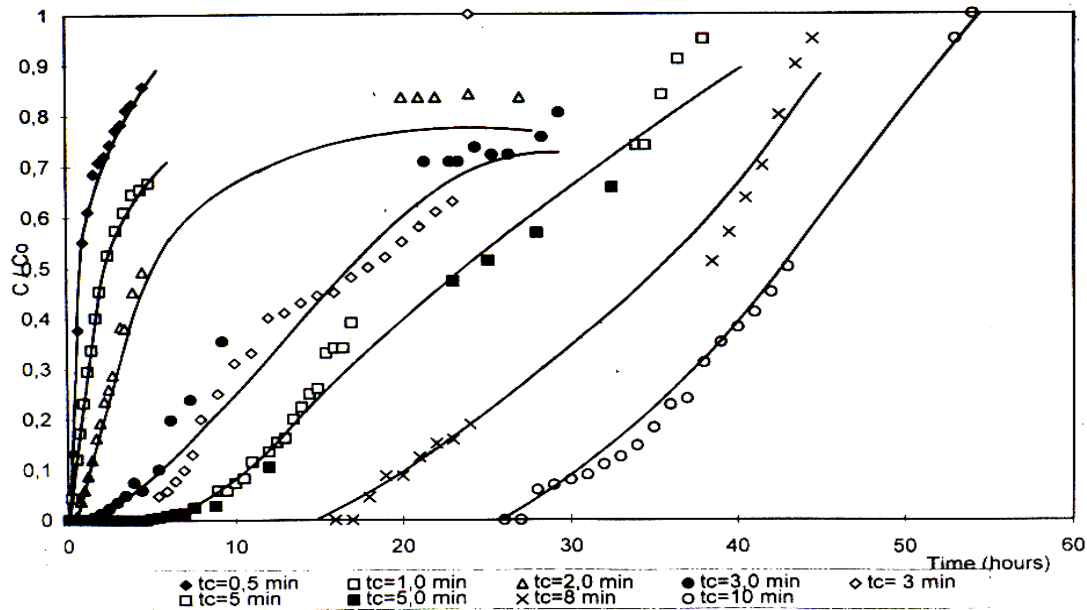
göstermektedir.

(4.1)'den de görüldüğü üzere debi arttıkça temas süresi azalmaktadır. Hlavay ve diğerleri (1982) yaptıkları çalışmada aynı şartlar altında, debiyi 10 BV/saat'ten 5 BV/saat'e düşürdüklerinde, temas süresinin artmasıyla, kırılma noktasında % 35'lik

bir kapasite artışı gözlemişlerdir. Schoeman (1986) Güney Afrika klinoptiloliti ile yaptığı çalışmada 5, 10 ve 15 BV/saat debilerinde çalışmıştır. Debinin 5BV/saat'ten 10 BV/saat'e çıkarılması ile temas süresi 12 dakikadan 6 dakikaya düşürülmüş ve bunun sonucu olarak % 21'lik kapasite kaybı olduğu belirlenmiştir. Debinin 5 BV/saat'ten 15 BV/saat'e arttırılması ile temas süresi 4 dakikaya düşmüş bu da % 41'lik kapasite kaybına sebep olmuştur. Nguyen ve Tanner (1998) tarafından yapılan çalışmada ise debinin 15.9 mm/dak'dan 0.47 mm/dak'ya düşürülmesi sonucu zeolitin amonyum kırılma noktası kapasinin % 29-57 oranında arttığı belirlenmiştir.

Temas süresinin amonyum giderim verimine olan etkisi Beler Baykal ve diğerleri (1996b), Beler Baykal ve Akça Güven (1997) ve Beler Baykal (1998) tarafından yürütülen çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur. Şekil 4.4'te de görüldüğü üzere Beler Baykal (1998), temas süresinin 0.5 – 10 dakika aralığında olduğu kolon çalışmalarında, 3 dakika ve altındaki temas süresi ile işletilen kolonların çok çabuk dolduğunu ve işletim süresinin çok kısa olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada kullanılan temas süreleri incelendiğinde kolon çalışmalarında, kolon işletimi açısından uygun temas süresinin 5 dakika seçilmesi uygun bulunmuştur.

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



Şekil 4.4 : Çeşitli temas sürelerinde gerçekleştirilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri (Beler Baykal, 1998).

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

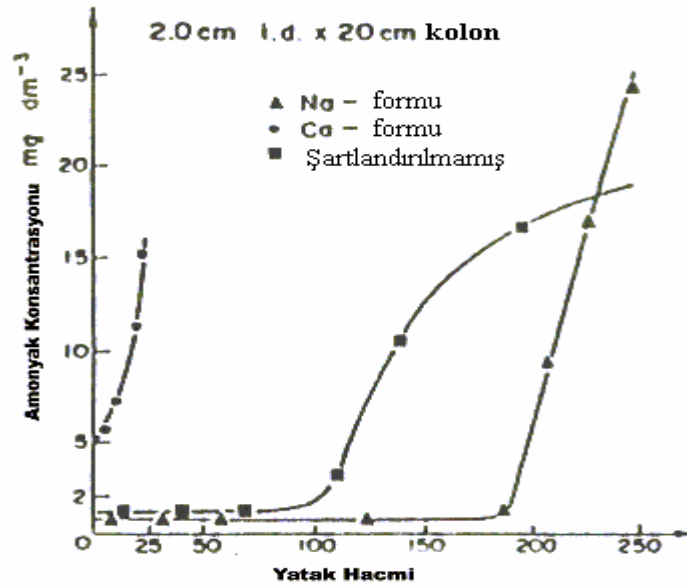
İnan (2001), Bigadiç klinoptiloliti kullanarak amonyum giderimini incelediği sabit yataklı kolonlarda, temas süresi ile temas süresini etkileyen bireysel parametreler bazında yapmış olduğu irdelemede, temas süresinin belirleyici parametre olduğunu ve boyut büyütmede esas alınması gerektiğini göstermiştir.

Yüzey formu: Klinoptilolitın yüzey formunun iyon değişim kapasitesi ve amonyum giderim verimi üzerine etkileri çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu kapsamda kimyasal şartlandırma sonucu yüzey, klinoptilolitın amonyuma göre daha az seçici olduğu iyonlarla donatılmış ve her yüzey formunun kapasitesi belirlenmiştir. Bu çerçevede yapılan farklı çalışmalarda klinoptilolitın homoiyonik olmayan doğal formu ile homoiyonik sodyum, kalsiyum ve magnezyum gibi değişik formları karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmaların tümünde sodyum formunun amonyum giderimi açısından en verimli form olduğu konusunda fikir birliğine varılmıştır (Koon ve Kaufman, 1975; Klieve ve Semmens, 1980; Hlavay ve diğ., 1982, Booker ve diğ., 1996, Wang ve Peng, 2010).

Şekil 4.5'te bu amaçla yapılan çalışmalardan bir örnek sunulmaktadır. Hlavay ve diğerleri (1982), şartlandırmanın klinoptilolitın amonyum tutma kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla şartlandırılmamış doğal klinoptilolit ile klinoptilolitın sodyum ve kalsiyum formunun aynı şartlardaki sürekli sistemde kırılma noktası eğrilerini çıkarmışlardır. Şekilde görüldüğü gibi, sodyum formu klinoptilolitın doğal haline göre çok daha iyi sonuçlar verirken, kalsiyum formu amonyum giderimi açısından yetersiz kalmaktadır.

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

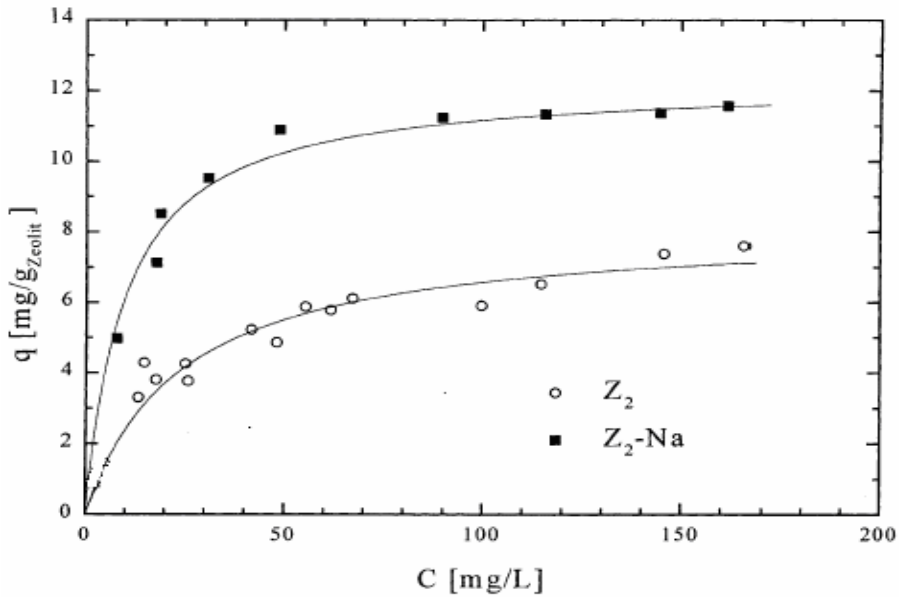
Cincotti ve diğerleri (2001) tarafından yapılmış olan Sardunya klinoptilolitının iyon değişimi ile ağır metallerden kurşun, bakır, çinko, kadmiyumun ve amonyum



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

giderim kapasitesinin incelendiği çalışmada, Şekil 4.6'da görüldüğü gibi klinoptilolit sodyum formuna çevrilmesi durumunda daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Yurtoğlu (2007) yaptığı çalışmada sodyum formuna dönüşüm için kritik sürenin Bigadiç ve Gördes klinoptilolitinde ilk 6 saat olduğunu belirlemiş ve klinoptilolitlerin etkin kullanımı için sodyum şartlandırılmasının en az belirtilen sürelerde yapılması gerektiğini vurgulamıştır.



Şekil 4.6 : Şartlandırılmanın klinoptilolit amonyum tutma kapasitesine etkisi (Cincotti ve diğ., 2001).

Klinoptilolit'in çevre mühendisliği kapsamında arıtmaya yönelik amonyum giderimi amaçlı kullanımı ile ilgili çalışmaların öncülüğünü 1960'lı yılların sonunda Ames ile Mercer ve arkadaşları yapmıştır (Ames, 1967; Mercer ve diğ., 1970). İlk araştırmalar, klinoptilolit'in bu amaçla kullanılabilirliğinin sınanması şeklinde olmuştur. Bu çerçevede, değişik çevresel koşulların kapasiteye etkileri belirlenmeye çalışılmış ve takip eden çalışmalarda esas alınması gereken konular üzerinde durulmuştur (McLaren ve Farquhar, 1973; Koon ve Kaufman, 1975; Jorgensen ve diğ., 1976; Klieve ve Semmens, 1980; Liberti ve diğ., 1981; Semmens, 1984; Linne ve Semmens, 1985).

Takip eden yıllardaki çalışmalar, Macaristan, Güney Afrika, Slovakya, Bulgaristan, Avustralya, Çin, Yeni Zelanda, İran gibi değişik ülkelerden temin edilen klinoptilolitlerin amonyum giderimindeki başarılarını araştırmaya yönelik olmuştur (Hlavay ve diğ., 1982; Schoeman, 1986; Chmielewska-Horvatova ve diğ., 1992; Beler Baykal, 1996b, 1998; Booker ve diğ., 1996; Komarowski ve Yu, 1997; Nguyen ve Tanner, 1998; Mc Veigh ve Weatherly, 1999; Kuleyin ve Ergun, 2004; Sarioglu, 2005; Englert ve Rubio, 2005; Hedström ve Amofah, 2008; Asrafizadeh ve diğ., 2008). Çizelge 4.1'de bu çalışmalarda elde edilen kapasite değerlerine bazı örnekler sunulmaktadır.

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

Aynı yıllarda başlayan çalışmaların bir kısmında değişken ve pik yükler altında amonyum giderimi ele alınmış ve klinoptilolit ile iyon değişimi ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre değişken ve pik amonyum yüklerine yeterince hızlı cevap veremeyen biyolojik sistemlerin iyileştirilmesi için klinoptilolit ile iyon değişimi yönteminin kullanılabileceği, bu iyileştirme için tesis içinde küçük bir alanın yeterli olacağı, bu sayede Avrupa Birliği'nin hassas bölgeler için yayınladığı sıkılaştırılmış deşarj standartlarının karşılanabileceği ile ilgili bilgi

Çizelge 4.1 : Çeşitli klinoptilolit örneklerine ait amonyum kapasite değerleri.

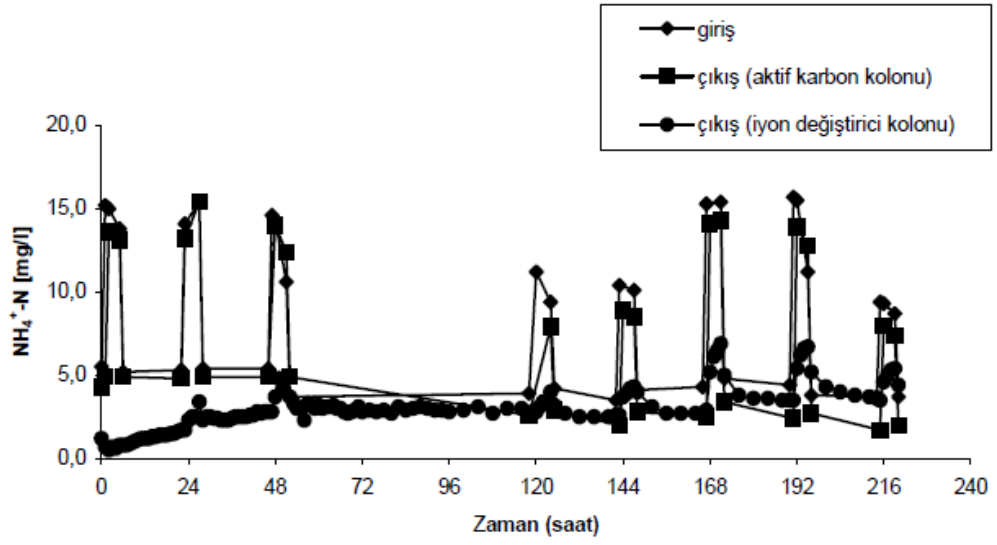
Klinoptilolit	Yüzey kapasitesi		Açıklama	Kaynak
	mek/g	mg/g		
Avustralya	0.25	4.5	25-50 mg/L sıvı faz konsantrasyonunda	Schoeman,1986
Güney Afrika	1.6	28.8	Toplam kapasite	Booker ve diğ., 1996
Bulgaristan	0.6	11	0-50 mg/L sıvı faz konsantrasyonunda	Belir Baykal,1998
Çankırı-Çorum	1.4	25.6	% 97 klinoptilolit	Kuleyin ve Ergun, 2004
Yeni Zellanda	0.5	8.5		Weatherley ve diğ., 2004
Amasya	1.65	29.7	% 45 klinoptilolit	Sarioğlu, 2005
Çin	1	18.4		Englert ve Rubio, 2005
Yalova	0.4	7	25 mg/L sıvı faz konsantrasyonunda	Yurtoğlu, 2007
Bigadiç	0.55	10		
Gördes	0.9	17		
İran	1	17.8	50 mg/L sıvı faz konsantrasyonunda	Asrafizadeh ve diğ., 2008

ve veriler üretilmiştir (Baykal ve Sekulov, 1993; Baykal ve diğ., 1994, 1996a, 2004b; Belir Baykal ve Akça Güven, 1997; Belir Baykal, 1998).

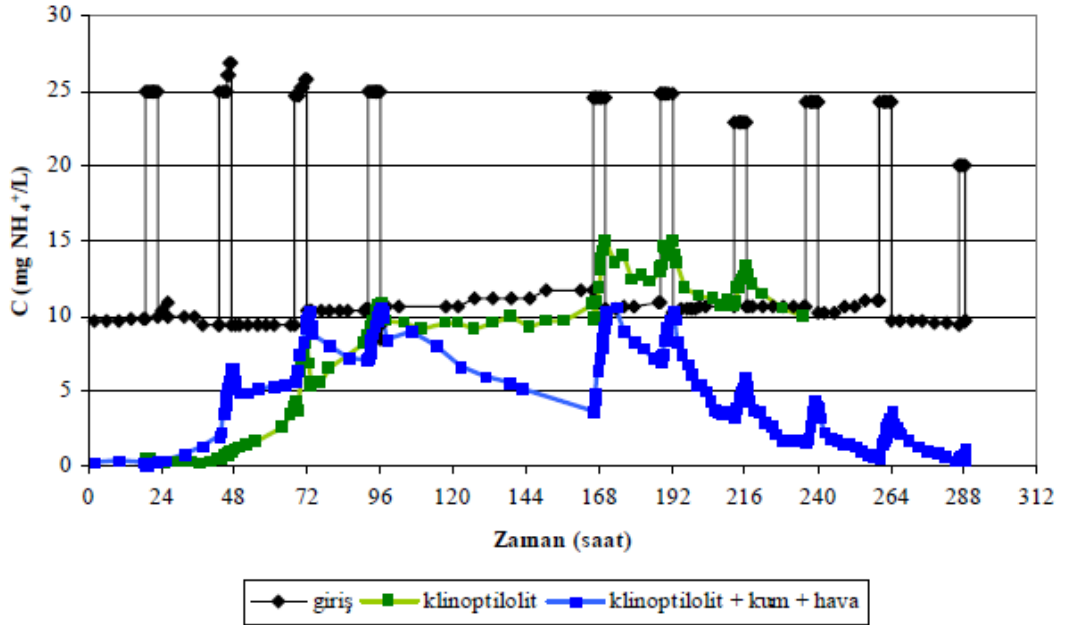
Bulgaristan Beli Plast klinoptilolit kullanarak amonyum piklerinin giderimindeki giriş ve çıkış amonyum profilleri Şekil 4.7’de verilmektedir (Belir Baykal ve diğ., 2004b). Görüldüğü gibi klinoptilolit ile amonyum giderimi özellikle pik yüklerin giderimi açısından başarılı bir yöntemdir ve amonyum gideriminde aktif karbonun etkisi bulunmamaktadır.

Gisvold ve diğ. (2000a, 2000b) tarafından yürütülen benzer bir çalışmada doğal zeolit ile bütünleştirilmiş Filtralite-Zeo adlı özel bir biyofiltre malzemesi kullanarak da pik amonyum yüklemeleri altında başarıya ulaşılabileceği ve bu tür bir filtrenin uzun zaman süresince, aylar mertebesinde, rejenere edilmeden kullanılabileceği saptanmıştır.

Ayrıca Bigadiç klinoptilolitinin sabit ve pik yükler altında biofilm malzemesi olarak kullanılabilirliği de incelenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (İnan ve Beler Baykal, 2005; Beler Baykal ve diğ., 2005b, 2005c). Şekil 4.8’de pik yükler altında klinoptilolit biyofilm malzemesi olarak kullanılması durumunda tek başına kullanıldığı duruma göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir.



Şekil 4.7: Pik yükler altında 120 g aktif karbon, 120 g iyon değiştirici, 20 mL/dak debi ile amonyum profili (Belir Baykal ve diğ., 2004b).



Şekil 4.8: Temas süresi 10 dakika olan evsel atıksu için değişik konfigürasyonlardaki kolonlarda pik çalışması.

Klinoptilolit ile amonyum giderimi üzerine yapılan çalışmaların değerlendirildiği bir literatür taraması Hedström (2001) tarafından; doğal zeolitlerin su ve atıksu arıtımındaki kullanımları ile ilgili bir diğer literatür taraması ise Wang ve Peng (2010) tarafından yayınlanmıştır.

Literatürde Bigadiç klinoptilolitinin sulardan amonyum giderimi ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar mevcuttur. Bigadiç yöresinden alınmış temsili kaba taneli örneğin 1 hafta oda sıcaklığında, katı:sıvı oranı 1:100 olacak şekilde, 1 M NH_4Cl çözeltisi ile çalkalanmasından sonra, amonyum iyonu değiştirme kapasitesinin 1,52 mek/g olduğu saptanmıştır (Sirkecioğlu, 1993). Beler Baykal ve diğ. (1996a) tarafından yürütülen çalışmada, şartlandırılmış Bigadiç ve Beli Plast (Bulgaristan) klinoptiloliti için eş zamanlı yürüttükleri kırılma noktası analizlerinde sırasıyla kullanılan kapasite değerlerini 2.27 mg NH_4^+ N/g klinoptilolit ve 2.64 mg NH_4^+ N/g klinoptilolit elde etmişler ve Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderimi için önemli bir potansiyel oluşturabileceği sonucuna varmışlardır. Kurama ve Kaya (1998), şartlandırılmamış Bigadiç klinoptilolitinin amonyum iyonu için iyon değişim kapasitesini izoterm ve kırılma noktası çalışmaları ile sırasıyla 1.20 mek/g ve 1.10 mek/g olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca İnan (2001), Bigadiç klinoptiloliti ile evsel atıksuda gerçekleştirdiği izoterm çalışmalarında kapasite değerlerini 5 mg/L amonyum konsantrasyonu için 3.8 mg/g (0.22 mek/g) ve 20 mg/L amonyum konsantrasyonunda ise 8.0 mg/g (0.47 mek/g) olarak bulmuştur.

Belir Baykal ve diğerleri (2005a) tarafından yapılan “Bigadiç klinoptilolitinin iyon değişimi yoluyla sulardan amonyum giderim potansiyelinin değerlendirilmesi” adlı TÜBİTAK projesinde iyon değişimi yöntemiyle amonyum gideriminde seçilen amonyum konsantrasyon aralığı çok geniş bir aralığa yayılarak incelenmiştir. Bu proje, düşük konsantrasyonda amonyum içeren nispeten kirlenmemiş sular ve evsel atıksular olmak üzere iki değişik su numunesi grubunda yapılan çalışmaları içermektedir.

Allar (2006) tarafından yapılan çalışmada 200 mg NH_4^+/L 'den küçük sıvı faz konsantrasyonlarında, konsantrasyon artışı ile önemli yüzey kapasitesi artışına karşın 1500 mg NH_4^+/L 'den sonra bu artışın sonlandığı görülmektedir. Amonyum klorür ve distile su ile hazırlanan sentetik numunede Bigadiç klinoptilolitinin maksimum amonyum tutma kapasitesi 19.57 mg NH_4^+/g klinoptilolit olarak belirlenmiştir.

Yurtoğlu (2007) yaptığı çalışmada ise farklı yöre, yüzey formu ve boyuttaki klinoptilolitlerin amonyum tutma kapasitelerini incelemiştir. Sentetik amonyum klorür çözeltisi ile hazırlanmış 25 mg/L sıvı faz konsantrasyonuna karşılık Gördes, Bigadiç ve Yalova klinoptilolitlerinin kapasiteleri sırasıyla 17 mg NH_4^+ /g, 10 mg NH_4^+ /g, 7 mg NH_4^+ /g klinoptilolit olarak bulunmuşken, aynı sıvı faz konsantrasyonunda evsel atıksu numunesindeki değerler sırasıyla 10.5 mg NH_4^+ /g, 7 mg NH_4^+ /g, 3.5 mg NH_4^+ /g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak Gördes klinoptilolitinin kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Klinoptilolit, arıtma amaçlı amonyum gideriminde kullanımının yanında, son yıllarda evsel atıksu yönetiminde yeni bir kavram ve yaklaşım olarak gündeme gelen ECOSAN (Ecological Sanitation) kapsamında da değerlendirilmektedir.

ECOSAN, evsel atıksuları bir atık değil, değerlendirilmesi gereken yararlı bir kaynak olarak görmektedir. ECOSAN yaklaşımının en önemli özelliklerinden biri, evsel atıksuyun içinde bulunan maddelerin döngülerinin, özellikle de nütrient döngülerinin, kapanmasının sağlanmasıdır (Otterpohl, 2002; Jönsson, 2003).

Bu perspektifte, kaynakta ayrılmış idrarın gübre değeri taşıdığı belirtilmekte ve bu nedenle bir kaynak olarak değerlendirilmesi fikri desteklenmektedir. İdrarın tarımsal amaçlı dolaylı kullanımına alternatif olarak, iyon değişimi yöntemiyle, idrardaki amonyum klinoptilolit yüzeyine aktararak farklı yükleme oranları denenmiştir. Yapılan çalışmalarda, yüzey yükünün idrardan amonyum giderim verimine etkisinin önemli olduğu sonucuna varılmıştır. Klinoptilolit üzerine aktarılan amonyum miktarı arttıkça, giderim veriminin azaldığı belirlenmiş ve en uygun verimi sağlayan yüklemenin 10 mg NH_4^+ /g klinoptilolit olduğu sonucuna varılmıştır (Beler Baykal, ve diğ., 2010; Kocatürk, 2010).

Klinoptilolit iyi bir katyon değiştirici aynı zamanda ise adsorplayıcıdır. Fosfor atıksularda genelde fosfat şeklinde bulunmaktadır ve fosfatın bir anyon olması nedeniyle klinoptilolit ile fosfor giderim çalışmaları literatürde sınırlı kalmıştır. Klinoptilolitinin maksimum fosfor tutma kapasitesi Sakadevan ve Bavor (1998) tarafından 2.15 mg/g olarak bulunurken, Nguyen (1997) fosfat sorpsiyon kapasitesini 0.15-0.29 mg/g olarak bulmuştur (Hedström ve Amofah, 2008). Hedström ve Amofah (2008) tarafından yapılan çalışmada ise, klinoptilolit ile fosfat giderimi % 0-16 arasında, toplam fosfor giderimi ise % 12-20 olarak bulunmuştur.

Arıtma sonrası çıkan doymuş klinoptilolit in değ erlendirilmesi:

Atıksu arıtımında kullanılan klinoptilolit in arıtma sonrası tekrar kullanmak amacıyla kimyasal veya biyolojik olarak rejenere edilmesi ya da uzaklaştırılması gerekmektedir.

Amonyuma doymuş klinoptilolit in değ erlendirilmesi ü zerine yapılan ç alışmalarda kimyasal ve biyolojik rejenerasyonu ile ilgili ç eşitli ç alışmalar mevcuttur (Semmens ve diğ ., 1977; Semmens ve Porter, 1979; Linne ve Semmens, 1985; Lahav ve Green, 1998; Liu, 2000; Ashrafizadeh ve diğ ., 2008; Mikkers, 2009).

Kimyasal rejenerasyonda amaç ; doymuş zeolit yüzeyindeki aktif iyon değ iş im yapan yüzeylerin bir kimyasal ç özelti yardımı ile aç ılarak tekrar iyon değ iş imine uygun hale getirmektir. Yapılan ç alışmalarda, kimyasal rejenerant olarak 0.1-1 M konsantrasyon aralığ ında NaCl ç özeltisi kullanılmıştır (Koon ve Kaufmann 1975; Liberti ve diğ ., 1981; Hlavay ve diğ ., 1982; Aiyuk, 2004; Asrafizadeh ve diğ ., 2008; Mikkers 2009).

Rejenerasyon zamanını etkileyen en önemli faktörler rejenerantın pH ve konsantrasyonudur (Hedström, 2001). Jorgensen ve diğ erleri'nin (1976) ç alışmasında rejenerant olarak NaOH ve NaCl+NaOH birlikte kullanmışlardır. Bu yöntemde rejenerasyon sonrası NaOH kullanılması sonucu pH'ın yükselmesi ile NH_4^+ iyonu NH_3 'a dönüştürölerek giderilmektedir. Yalnız bu yöntemde yüksek pH zeolit in yapısına zarar verebilmektedir (Hedström, 2001; Mikkers, 2009)

Belir Baykal ve Akça Güven (1997)'nin yaptığı ç alışmada 1 M NaCl ç özeltisi ile klinoptilolit in 10 defa rejenerasyonu sonrasında % 10 gibi küçük bir kapasite kaybına uğ radığı bulunmuştur.

Mikkers (2009)'ın zeolit in kimyasal rejenerasyonu ile ilgili ç alışmasında rejenerant olarak NaOH ve NaCl kullanımını araştırmış ve NaCl'ün NaOH'e göre biraz daha etkili olmasına rağ men çok daha fazla rejenerant kullandığını bulmuştur. Ç alışmasında aynı rejenerantı kullanarak zeolit in 11 defa rejenere edilmesi ile, 1. rejenerasyonda % 10'luk bir kapasite kaybı görmesine rağ men toplamda % 30'luk bir kapasite kaybı bulmuştur.

Kimyasal rejenerasyonun bir diğ er alternatifi kimyasal + biyolojik rejenerasyondur (Semmens ve Porter, 1979; Lahav ve Green, 1998; Liu, 2000; Hedström, 2001). Bu yöntem kimyasal kullanımını azaltmak için geliştirilmiştir. Bu yöntemde doymuş

klinoptilolit tuzlu çözelti içindeki nitrifikasyon bakterilerine maruz bırakılarak öncelikle amonyumun iyon değişimiyle çözeltiye salınmasını sağlamaktır. Böylece serbest kalan amonyum nitrifikasyon bakterileri tarafından oksidasyon ile nitrata dönüştürülür (4.2).



Rejenerasyona alternatif olarak, Liberti ve diğ. (1979, 1981, 1986) tarafından yapılan çalışmalarda özellikle gübre olarak amonyumun geri kazanılarak değerlendirilme olanakları araştırılmıştır.

Hedström (2008) çalışmasında evsel atıksudaki amonyumla doymuş klinoptilolit üzerinden 150 BV su geçirdiğinde tutulan amonyumun %23'ünün desorplandığını gözlemlemiştir.

Bu konu son yıllarda ECOSAN kapsamında da değerlendirilmektedir. Bu çerçevede idrarın tarımsal amaçlı dolaylı kullanımında, idrardan klinoptilolit yüzeyine aktarılan amonyumun, şebeke suyu kullanılarak, desorpsiyon yöntemiyle geri kazanımına bakıldığında Bayram (2006) çalışmasında % 85 oranında, Kocatürk (2010) ise % 93 ile % 96 aralığında değişen verimle amonyum geri kazanıldığını belirlemiştir.

Belir Baykal ve diğerleri (2005) tarafından yapılmış bir çalışmada, idrardan amonyumun tutulması ve geri kazanılmasına ek olarak geri kazanılan ürünün tarımsal açıdan kullanılabilirliği irdelenmiştir. Diğer bir çalışmada ise klinoptilolit in idrarla muamele edilmesiyle elde edilen ürünün gübre amaçlı kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla bitkiye, bu ürün ve suni gübre uygulanmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir (Belir Baykal ve diğ., 2008).

Bir diğer gübre etkin madde olan potasyum, amonyum gibi bir kirletici olmaması dolayısıyla arıtma açısından önemli bir konu olarak gündemde görülmemektedir. Bunun yanında, ECOSAN çerçevesinde kaynakta ayrılmış idrarda mevcut olan gübre etkin maddesi potasyumun klinoptilolit yardımıyla tutulması ve geri kazanımı konusunda da bazı çalışmalar mevcuttur (Bayram, 2005; Ganrot ve diğ., 2007, Kocatürk, 2010).

Zeolitin toprak üzerindeki yararlı etkileri literatürde pek çok araştırmaya konu olmuştur. Araştırmacılar zeolitin yararlı etkilerinden ötürü tarımda toprak şartlandırıcısı ve yavaş salınımlı gübre olarak kullanımını önermektedir (Ames,

1967; Mumpton, 1983; Cintoli, 1995; Perrin, 1998; Işıldar, 1999; Rehakova ve diğ., 2004; Kavoosi, 2007).

Zeolitlerin tarımda sağladığı faydalar şu şekilde özetlenebilir; (Cintoli ve diğ., 1995; Cejka ve diğ., 2007)

- Toprağın katyon değiştirme kapasitesini artırır ve Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ gibi toprak katyonlarını depolayabilir.
- Zeolitler NH_4^+ veya K^+ ile yüklendiklerinde yavaş salınan azot veya potasyum gübresi gibi davranırlar.
- Zeolitin, gözenekli yapısı sayesinde su absorsiyon kapasitesi yüksek olmasından ötürü tarım ve diğer uygulamalarda sudan yararlanma etkinliğini artırmaya yardım ederler.
- Zeolitler toprakta biyokimyasal reaksiyonlarla oluşan amonyumu tutarak, nitrifikasyonu engeller ve böylece topraktan nitrat sızıntısının önüne geçer.
- Toprak asiditesine karşı etkili bir pH tamponlayıcısıdır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma, klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemiyle evsel atıksulardan giderilen azot, fosfor ile ayrılan potasyumun izlenmesi ve bu maddelerin tarımda kullanılmak amacıyla, şebeke suyu kullanılarak, desorpsiyon yoluyla geri kazanım potansiyelinin değerlendirilmesi amacıyla yapılmıştır.

Bu çerçevede, öncelikle Türkiye’de önemli bir rezerve sahip olan Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin kesikli deneylerle katyon olan gübre etkin maddelerden amonyum ve potasyumu tutma kapasiteleri belirlenmiştir. Bu deneylerde maksimum tutma kapasitesini belirlenmek amacıyla sentetik çözeltiler kullanılmıştır. Takiben evsel atıksu numunesiyle de klinoptilolitinin evsel atıksudaki amonyum ve potasyum tutma kapasitesi belirlenmiştir. Evsel atıksu numunesi İTÜ kanalizasyon hattından alınmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, kolon çalışması ile kurulan sürekli sistem deneylerine geçilmiştir. Sürekli sistemlerde, sabit yataklı kolon kullanılmış ve zamana karşı rutin olarak amonyum, ortofosfat ve potasyum konsantrasyonları ölçülmüştür. Bu çerçevede evsel atıksulardan adsorpsiyon/iyon değişimi yöntemiyle klinoptilolitinin arıtma/ayırım açısından davranışı izlenmiştir. Son aşamada ise desorpsiyon yöntemiyle, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzetmek amacıyla, şebeke suyu kullanılarak, klinoptilolit üzerinde tutulan gübre etkin maddelerin geri kazanılma potansiyeli değerlendirilmiştir.

5.1 İyon Değiştirici

Çalışmada iyon değiştirici olan klinoptilolit, Balıkesir- Bigadiç ve Manisa Gördes yörelerinden temin edilmiştir. Deneylerde kullanılacak olan klinoptilolit 1-2 mm dane boyutu arasında seçilmiş ve distile su ile iyice yıkanarak tozdan arındırılarak oda şartlarında kurutulmuştur.

Deneysel çalışma öncesi yapılan literatür araştırmalarında klinoptilolit için sodyum formunun en uygun form olduğu görüldüğünden (Koon ve Kaufmann, 1975;

Semmens ve Linne, 1985; Booker ve diğ., 1996) bu çalışmada Bigadiç ve Gördes klinoptilolitleri şartlandırma yapılarak sodyum formuna çevrilip kullanılmıştır.

Klinoptiloliti sodyum formuna çevirmek için distile su ile hazırlanan NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Şartlandırma işlemi sürekli sistemde yukarı akışlı olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için klinoptilolit, pleksiglas kolonlara hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuş ve peristaltik pompa kullanılarak iyotsuz sofratuzu ile hazırlanmış 1 M NaCl çözeltisi 2 gün boyunca 5 mL/dak (1 BV/saat) debi ile kolondan geçirilmiştir. Bu işlem bittikten sonra kolon boşaltılmış ve klinoptilolit distile su ile yıkanıp oda şartlarında kurutularak kullanılacağı zamana kadar saklanmıştır. Klinoptilolit deneylerde kullanılmadan önce 1 saat süreyle 105°C etüvde kurutulmuştur. Bir saat desikatörde bekletilerek sabit tartıma getirilmiştir ve desikatörden alınan klinoptilolit tartılarak deneylerde kullanılmıştır. Çizelge 5.1’de Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin orjinal ve sodyum formlarının kimyasal analizleri verilmektedir (Yurtoğlu, 2007).

Çizelge 5.1 : Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin orjinal ve sodyum formlarının kimyasal analizleri (Yurtoğlu, 2007).

Klinoptilolit	AZ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Gördes	9.85	70.80	11.70	1.05	0.07	2.94	0.92	0.44	1.96
Gördes-Na	9.10	71.25	12.15	1.01	0.07	0.21	0.75	4.52	0.75
Bigadiç	8.55	70.80	11.70	1.30	0.04	3.36	0.50	0.21	3.25
Bigadiç-Na	7.35	70.95	12.00	1.24	0.08	0.77	0.92	3.30	3.22

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

5.2 Su Numuneleri

Kesikli Deneyler: İzoterm deneylerinde klinoptilolitin amonyum ve potasyumu maksimum tutma kapasitesini belirlemek için sentetik saf çözeltiler kullanılmıştır. Bu çözeltileri hazırlamada amonyum için NH₄Cl, potasyum için ise KCl kullanılmıştır.

Aynı deneyler, klinoptilolit tarafından tutulan yarışan iyonların (sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi) mevcut olması halinde klinoptilolit numunelerinin kapasitelerini belirlemek amacıyla İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi rögarından alınan kanalizasyon suyuyla tekrarlanmıştır.

Sürekli Deneyler: Sürekli sistemde yapılan atıksu deneylerinde İ.T.Ü rögarından alınan atıksu kolona beslenmeden önce tıkanıklığı önlemek için 1 mm'lik ince elekten geçirilmiştir. Bu deneylerde, değişkenlik göstermekle birlikte İ.T.Ü. rögarından alınan atıksuyun tipik bir değeri olan ve aynı zamanda orta kuvvette evsel atıksuyu temsilen 25-30 mg NH₄⁺/L giriş konsantrasyonu kullanılmıştır. Deneylerde atıksuyun amonyum konsantrasyonunu belirtilen değere getirebilmek için gereğinde ayarlama yapılmış ve bu amaçla konsantrasyon arttırımı için NH₄Cl, seyreltme amaçlı olarak da şebeke suyu kullanılmıştır. Çizelge 5.2'de amonyum konsantrasyonu ayarlanmış besleme tankındaki atıksu numunesinin karakterizasyonu verilmektedir.

Çizelge 5.2 : Besleme tankı atıksu karakterizasyonları

Parametre	Değer aralığı
pH	7.68 – 7.95
EC µS/cm	787 - 1012
NH₄⁺ mg/L	25 – 30.5
TKN mg N/L	30 - 40
KOI mg/L	61 - 112
Na⁺ mg/L	64 - 85
K⁺ mg/L	6.5 – 13.5
PO₄³⁻ mg/L	1 – 2
T.P. mg/L	2.2 -2.7
Ca⁺ mg/L	54.5 - 66
Mg⁺ mg/L	13 - 24

5.3 Numuneleme ve Analiz Yöntemleri

Kesikli deneylerde kullanılan sentetik çözelti ve evsel atıksu numunelerinin başlangıç ve denge amonyum ve potasyum konsantrasyonları ölçülmüştür. Sürekli deneylerde ise, kolona beslenen evsel atıksu numunelerinin pH, elektriksel iletkenlik, TKN, amonyum, sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, toplam fosfor, ortofosfat ve KOI parametreleri ölçülmüştür.

Sürekli deneyler sırasında otomatik numune alıcı ile klinoptilolit kolonu çıkış suyu numuneleri alınmış ve belirli aralıklarla bu numunelerde pH, iletkenlik, amonyum, potasyum ve ortofosfat ölçümleri yapılmıştır. Giriş konsantrasyonları ise elle alınmış numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Amonyum konsantrasyonları Orion model 720A iyonmetre ve amonyum elektrodu kullanılarak belirlenmiştir. Sodyum ve potasyum Jenway PFP7 marka flame fotometre ile pH Orion model 310A pH metreyle ve iletkenlik ise WTW İnolab marka iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür. Diğer parametreler Standard Metodlar'da belirtilen yöntemlerle ölçülmüştür (APHA, 1998).

Amonyum ölçümleri – amonyum elektrodu metodu

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

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

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

Burada,

E : ölçülen elektrod potansiyelini

E^0 : referans potansiyeli (sabit)

a_i : çözeltideki amonyum iyonunun aktivite seviyesini

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

göstermektedir.

Elektrod ile ölçüm: Referans elektrodun iç ve dış çözeltileri doldurulur ve iyon seçici elektrodun da membranı takılır. İyon seçici elektrod ile referans elektrodu iyonmetreye bağlanır. 1 M standart amonyum çözeltisi ve ISA çözeltisi hazırlanır. Standart amonyum çözeltisi NH_4Cl ile hazırlanır. ISA çözeltisi ise 0.25 M

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

5.4 Deneysel Plan ve Gerçekleştirilen Deneyler

Deneysel çalışmalar iki bölümden oluşmaktadır. İlk olarak, klinoptilolit katyon olan gübre etkin maddelerden amonyum ve potasyumu tutma kapasitesi belirlenmiştir. Bu analizlerde maksimum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla sentetik olarak hazırlanmış saf çözeltiler kullanılmıştır. Aynı zamanda evsel atıksu numunesi kullanılarak da evsel atıksulardaki amonyum ve potasyumun ayırma kapasiteleri belirlenmiştir.

Daha sonra sürekli kolon deneylerine geçilmiştir. Bu deneylerde atıksu kullanılarak gübre etkin maddelerin klinoptilolit üzerine aktarımı sağlanmış ve sistemin arıtma/ayırım açısından davranışı izlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise, evsel atıksudan klinoptilolite yüklenmiş gübre etkin maddelerin tarımsal amaçlı kullanımı için, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzetmek amacıyla, şebeke suyu kullanılarak, desorpsiyon yöntemiyle geri kazanılabilirlik potansiyeli incelenmiştir.

5.4.1 Kesikli deneyler

Deneylerin ilk aşamasında amonyum ve potasyum için izoterm deneylerinde sıvı ve katı faz konsantrasyonlarının dengeye ulaştığı zamanı belirlemek amacıyla denge deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla, başlangıç konsantrasyonları bilinen sentetik çözeltiler kullanılmış ve zamana karşı konsantrasyon değişimi incelenmiştir. Hazırlanan sentetik çözeltilerde amonyum için NH_4Cl potasyum için ise KCl

kullanılmıştır. Çalışmada 1-2 mm dane boyutu aralığında Bigadiç klinoptiloliti kullanılmıştır.

İzoterm deneylerinde 250 ml'lik şilifli kapaklı erlenler kullanılmıştır. Başlangıç konsantrasyonları bilinen 150 mL su numuneleri ile 0.2-10 g aralığında tartılan klinoptilolit erlenlere konulmuştur.

Sistemin dengeye gelmesi için sabit sıcaklıktaki çalkalayıcıda 200 rpm (devir/dakika) ile 24 saat çalkalandıktan sonra sıvı faz konsantrasyon ölçümleri yapılarak katı faz konsantrasyonları hesaplanmıştır. Erlene konulan su numunelerinin başlangıç ve denge konsantrasyonları ölçülerek klinoptilolit tarafından adsorplanan amonyum ve potasyum miktarları, (5.2)'ye göre hesaplanmıştır.

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

Burada,

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

C_o : Numunenin başlangıçtaki konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Numunenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L)

V : Numune hacmi (L)

M : Erlendeki zeolit miktarı(g)

ifade etmektedir.

Aynı zamanda izoterm çalışmaları ile elde edilen eğrilerin, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu sınanmıştır.

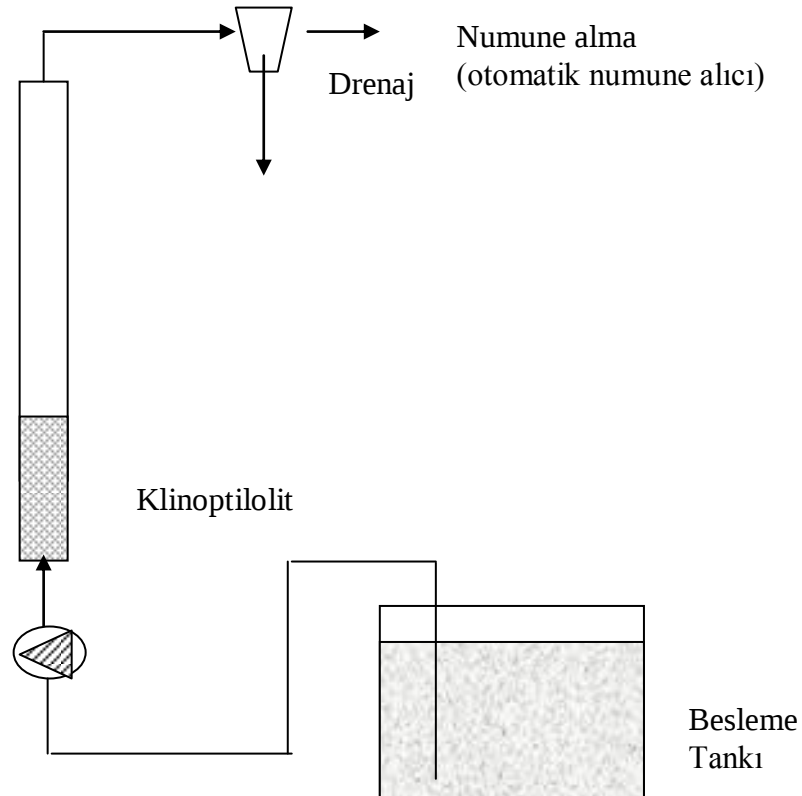
5.4.2 Sürekli deneyler

Sürekli sistem deneylerinde, sabit yataklı kolonda klinoptilolit atıksudaki amonyum arıtma potansiyelini izlemek amacıyla kırılma noktası (breakthrough) analizleri yapılmıştır. Bunun yanında, klinoptilolit kolon çıkışında pH, elektriksel iletkenlik, potasyum ve ortofosfat konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi incelenmiştir. Yapılan deneylerde kullanılan atıksu İTÜ kanalizasyon hattından alınmıştır. Kolon deneylerinde 1-2 mm dane boyutundaki şartlandırılmış Gördes klinoptiloliti kullanılmıştır.

Çalışmalarda 2 adet 100 ve 60 cm boylarında, 2.6 cm iç çapında pleksiglass kolon ve 1 adet Masterflex peristaltik pompa kullanılmış, eş zamanlı çalışmalarda gerektiğinde pompaya ikinci bir pompa kafası bağlanarak, her bir kolonun aynı şartlarda beslenmesi sağlanmıştır.

Kolon çalışmalarında, kolonun hatalı doldurulmasından kaynaklanabilecek işletim sorunlarına neden olmamak için klinoptilolit arasında hava kabarcığı kalmayacak şekilde dikkatlice doldurulmuştur. Hava kabarcığının oluşmaması için kolona önce bir miktar atıksu numunesi doldurulmuş, daha sonra azar azar klinoptilolit eklenerek reçinenin kolon içinde eşit dağılması için kolona hafifçe vurulmuştur. Sistem yukarı akışlı olarak işletilmiştir. Çıkış numuneleri sürekli ve düzenli olarak otomatik numune alıcı ile, giriş numuneleri ise elle alınarak izlenmiştir. Laboratuvarında kullanılan sistem düzeneği şeması Şekil 5.1’de verilmektedir.

Sürekli sistem çalışmalarında, kolona beslenen atıksuyun pH, elektriksel iletkenlik, TKN, amonyum, ortofosfat, toplam fosfor, magnezyum, kalsiyum, sodyum, potasyum, KOI parametreleri ölçülmüştür.



Şekil 5.1 : Sürekli sistem deney düzeneği.

Çıkış suyunda ise zamana bağlı rutin olarak pH, elektriksel iletkenlik, amonyum, potasyum ve ortofosfat konsantrasyonları ölçülmüştür.

Sürekli sistemde yapılan atıksu deneylerinde kuvvetli olmayan ham bir evsel atıksuyu temsilen 25-30 mg/L amonyum giriş konsantrasyonu kullanılmıştır. Arıtma deneylerinde farklı temas sürelerindeki deney şartları Çizelge 5.3'te verilmiştir. Deneylerde atıksuyun amonyum konsantrasyonunu deney programında belirtilen değerlere getirebilmek için gereğinde ayarlama yapılmış ve bu amaçla konsantrasyon arttırımı için NH_4Cl , seyreltme amaçlı olarak da şebeke suyu kullanılmıştır.

Çizelge 5.3 : Arıtma (yükleme) deney şartları

Kolon çapı (cm)	Temas süresi (dk)	Giriş amonyum konsantrasyonu (mg/L)	Kullanılan klinoptilolit miktarı (g)	Yatak yüksekliği (cm)	Debi (ml/dk)
2.6	5	25-30	33.1	9.4	10
	10	25-30	77.1	19.0	10
	15	25-30	138	28.3	10
	20	25-30	152.4	37.7	10
	25	25-30	217.4	47.1	10

Sürekli sistem deneylerinin ikinci aşamasında, farklı temas sürelerinde çalışmış evsel atıksu kolonlarından çıkan doymuş (exhausted) klinoptilolit üzerinden 5 dakika temas süresi ile şebeke suyu geçirilerek, tutulan gübre etkin maddelerin desorpsiyonla ne kadarının geri kazanılacağı incelenmiştir. Desorpsiyon analizlerinde, kolona beslenen şebeke suyunun karakterizasyonu Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Desorpsiyon ile geri kazanım çalışmalarında, çıkışta amonyum ve potasyum konsantrasyonları ölçümüne ilaveten sulama suyu kalitesi açısından oldukça önemli parametreler olduğu bilinen pH ve iletkenlik de ölçülmüştür. Çizelge 5.5'ten de görüldüğü gibi, geri kazanım (desorpsiyon) çalışmaları aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.4 : Şebeke suyu karakterizasyonu

Parametre	Değer Aralığı
pH	7.58 – 8.12
EC, $\mu\text{s/cm}$	461 - 477
NH_4^+ , mg/L	0.14 – 0.25
K^+ ,mg/L	2.2 – 2.6

Çizelge 5.5 : Desorpsiyon analizlerinde deney şartları

Desorpsiyon temas süresi (dk.)	Arıtma kolonu deney şartları (temas süresi)	Yatak yüksekliği (cm)	Debi (mL/dk)
5	5 dk.	4.72	5
5	10 dk.	4.72	5
5	15 dk.	4.72	5
5	20 dk.	4.72	5
5	25 dk.	4.72	5

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle iyi bir katyon değiştirici olan klinoptilolit katyon olan gübre etkin maddelerden amonyum ve potasyum için kapasiteleri belirlenmiştir. Bu çerçevede Türkiye'nin farklı bölgelerinden alınan Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırmaları yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında sürekli deneylere geçilerek evsel atıksuda farklı temas süreleri için sistemin amonyum, potasyum ve fosforu arıtma/ayırımı açısından davranışları incelenmiştir. Daha sonra arıtmadan çıkan doymuş klinoptilolit üzerinde tutulan gübre etkin maddelerin tarımda kullanmak amacıyla, desorpsiyon yöntemiyle, salınarak geri kazanılma olanağı irdelenmiştir.

6.1 Kesikli Deneyler

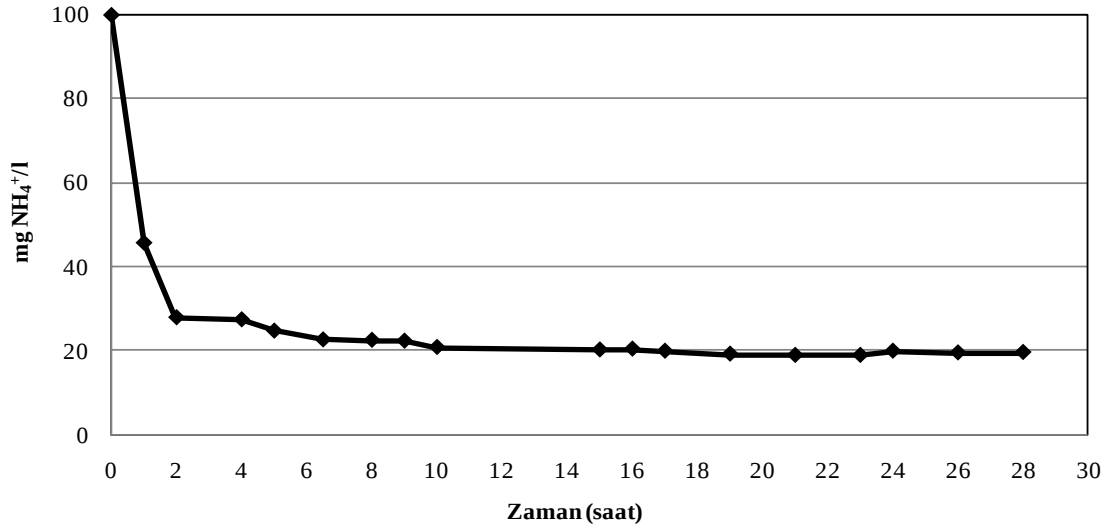
Bu bölümdeki çalışmalar, klinoptilolit amonyum ve potasyum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Aynı zamanda sabit sıcaklıkta denge halinde bir iyonun katı faz ile sıvı faz arasındaki dağılımını gösteren izoterm oluşturulduktan sonra iki yaygın tek tabaka modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile uygunlukları da sınanmıştır.

Sentetik çözelti numuneleri

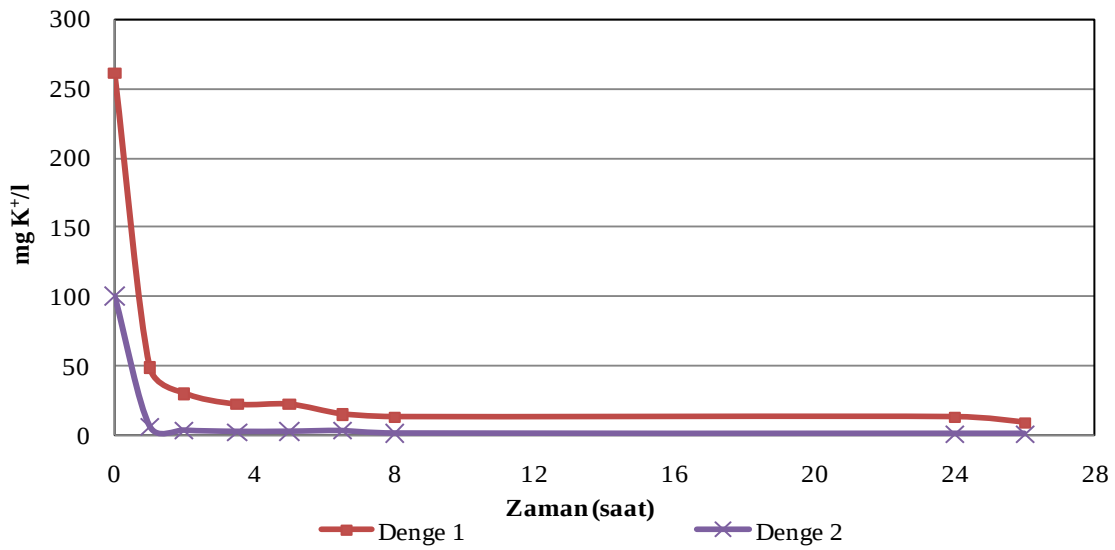
Öncelikle izoterm deneylerindeki denge zamanını bulmak amacıyla sentetik çözeltiler kullanılarak amonyum ve potasyum için zamana karşı konsantrasyon değişimleri incelenmiştir.

Başlangıç amonyum konsantrasyonu 100 mg/L olarak hazırlanmış sentetik çözeltide, Şekil 6.1'den de görüleceği üzere amonyum konsantrasyonunun 10. saat sonunda dengeye ulaştığı ve bu şartlar altında amonyum gideriminin % 80 olduğu gözlenmiştir.

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanmış sentetik çözeltide potasyum konsantrasyonunun Şekil 6.2'den de görüldüğü üzere bu şartlar altında % 95 oranında ayrıldığı ve 8 saat sonunda önemli bir değişim göstermediği görülmektedir.



Şekil 6.1 : Bigadiç klinoptiloliti ile sentetik olarak hazırlanmış NH_4Cl çözeltisinde zamana karşı amonyum konsantrasyonu değişimi.



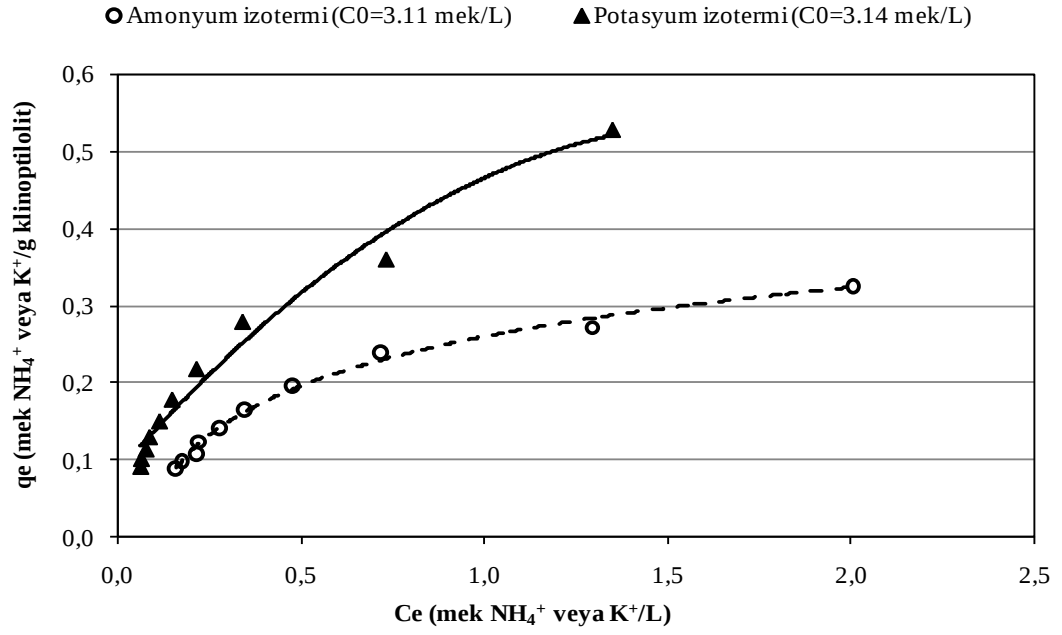
Şekil 6.2 : Bigadiç klinoptiloliti ile sentetik olarak hazırlanmış KCl çözeltisinde zamana karşı potasyum konsantrasyonu değişimi.

Bu sonuçlara dayanarak amonyum ve potasyum için izoterm deneylerinde 24 saatin sıvı ve katı faz konsantrasyonlarının değişmediği denge zamanı olarak kullanılması uygun görülmüştür. Literatürde de izoterm deneylerinde 24 saat sonunda sıvı faz ile katı faz konsantrasyonlarının dengeye ulaştığı ve bu noktadan sonra giderim olmadığı belirtilmektedir (Kuleyin ve Ergun, 2004).

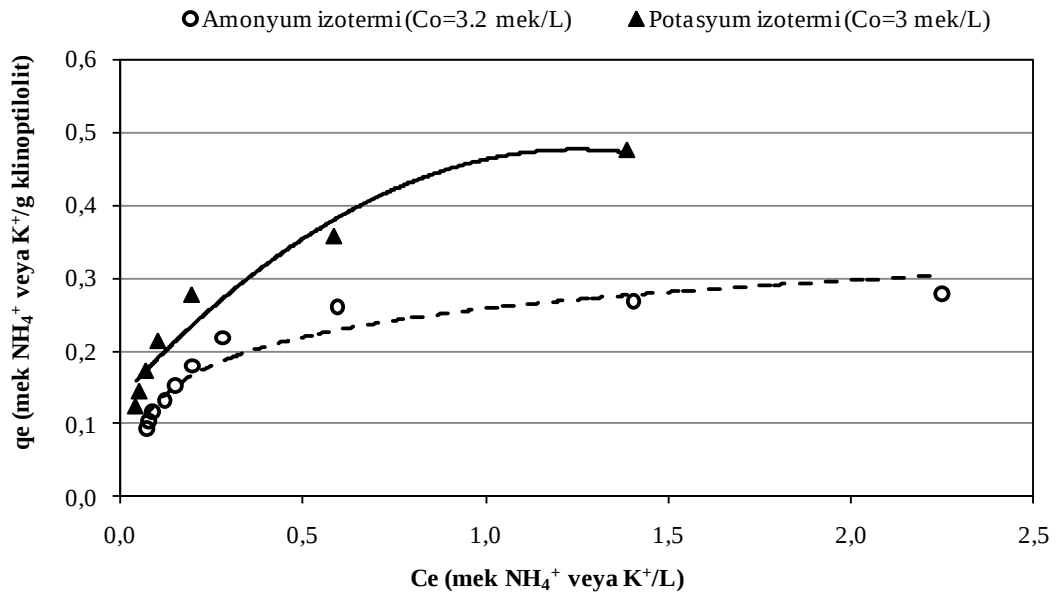
Sonraki aşamada Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin benzer konsantrasyonlardaki amonyum ve potasyum seçiciliğini araştırmak amacıyla aynı miktarda (miliekivalan

olarak) iyon içerecek şekilde sentetik çözeltiler hazırlanarak izoterm deneyleri yapılmış ve kapasiteleri belirlenmiştir.

Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin amonyum ve potasyum seçiciliğini belirlemek amacıyla 3 mek NH_4^+ ve K^+/L iyonu içerecek şekilde hazırlanan çözeltide izoterm eğrisi oluşturulmuş, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.3 : Aynı miktarda NH_4^+ ve K^+ iyonu içerecek şekilde hazırlanmış sentetik çözeltide Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi



Şekil 6.4 : Aynı miktarda NH_4^+ ve K^+ iyonu içerecek şekilde hazırlanmış sentetik çözeltide Gördes klinoptiloliti ile elde edilen izoterm eğrisi

Sonuç olarak her iki klinoptilolit potasyuma karşı olan seçiciliğinin amonyumdan daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durum Ames (1967)'in bulgusunu da teyit etmektedir.

Klinoptilolit amonyum için maksimum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla distile suya amonyum klorür eklenerek hazırlanan saf çözeltiler kullanılmıştır. Hazırlanan sentetik çözeltilerin denge konsantrasyonları, evsel atıksuda görülen amonyum değerlerine uygun olacak şekilde ayarlanmıştır. Distile su ile hazırlanmış amonyum klorür çözeltisi için Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin izoterm eğrisi ve izoterm modelleri Şekil 6.5 ve 6.6'da gösterilmektedir.

Her iki izoterm için de izoterm model sınamaları sonucunda regresyon katsayısı daha iyi sonuç veren Langmuir izoterm modelinin uygun model olduğu görülmektedir. Bu grupta elde edilen izoterm denklemleri Bigadiç klinoptiloliti için (6.1)'deki eşitlikle,

$$q_e = \frac{0.8051C_e}{1 + 0.064C_e} \quad (6.1)$$

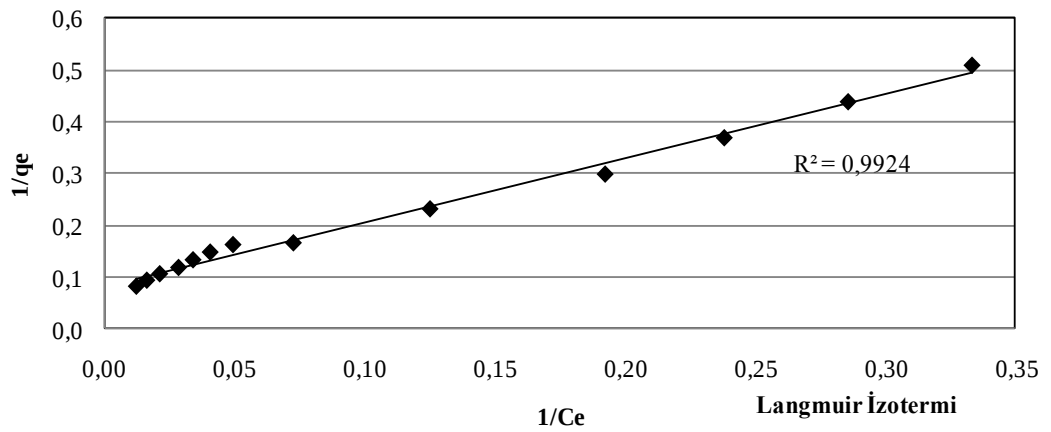
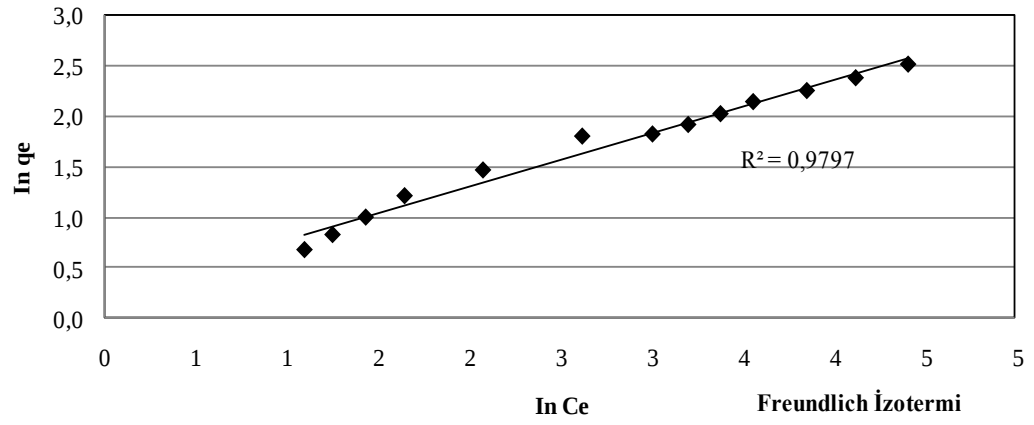
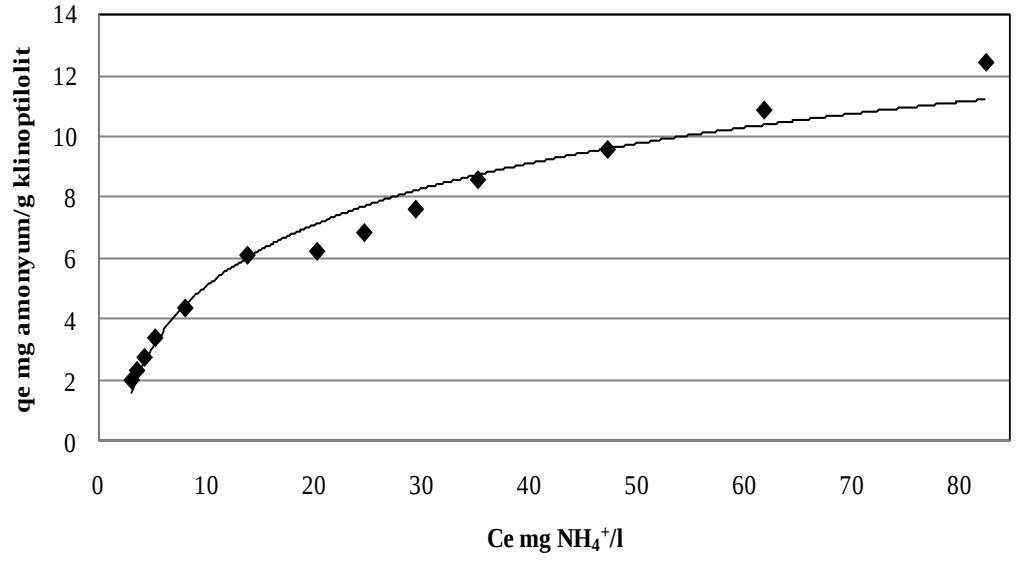
Gördes klinoptiloliti için ise (6.2)'deki eşitlikle

$$q_e = \frac{2.3713C_e}{1 + 0.088C_e} \quad (6.2)$$

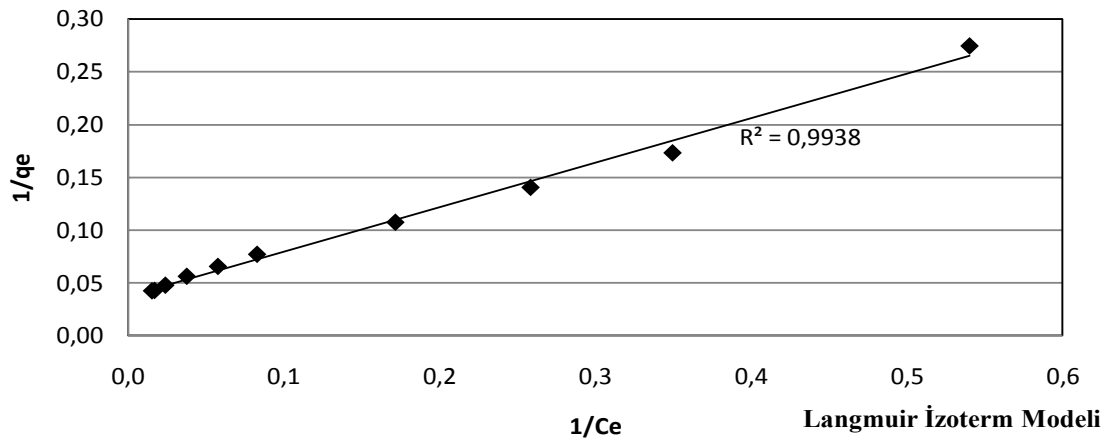
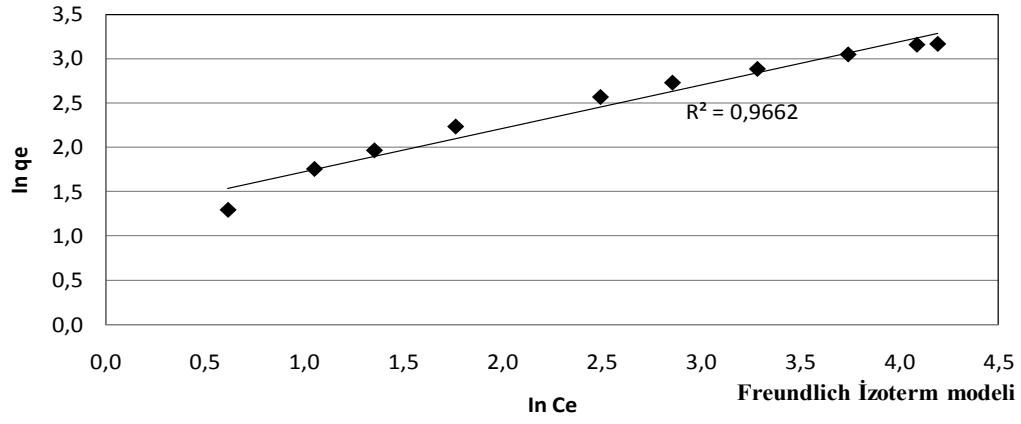
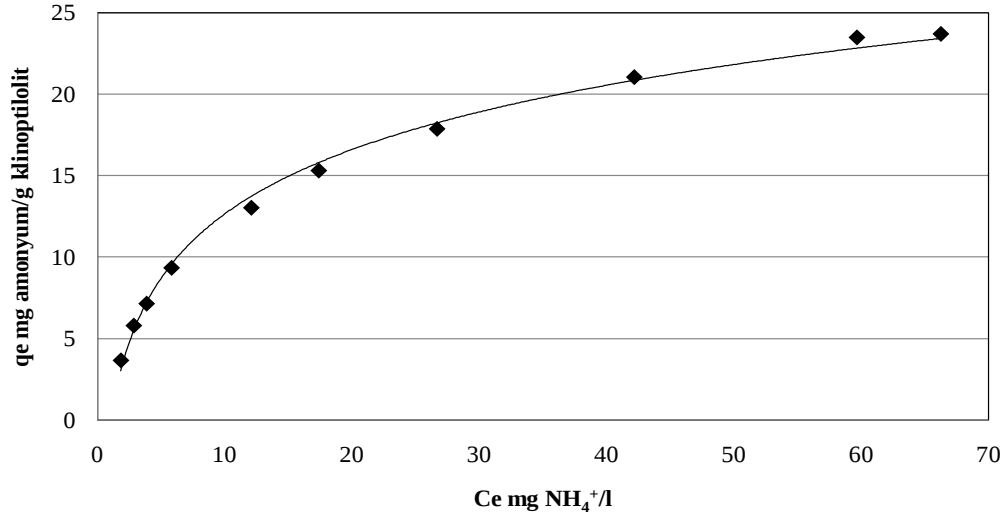
ifade edilmektedir.

Şekil 6.7'de görüldüğü gibi yapılan deney şartlarında ulaşılan maksimum NH_4^+ sıvı faz denge konsantrasyonu 82.7 mg NH_4^+ /L için Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesi 12.43 mg NH_4^+ /g klinoptilolit iken Gördes klinoptilolitinin ulaşılan maksimum 66.3 mg NH_4^+ /L denge konsantrasyonu için kapasitesi 23.68 mg NH_4^+ /g klinoptilolittir.

Elde edilen verilere göre, sentetik amonyum çözeltisinde Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin maksimum amonyum tutma kapasitesi orta kuvvette evsel atıksuyu temsilen 25 mg NH_4^+ /L denge konsantrasyonu için Langmuir izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla; 7.74 ve 18.52 mg NH_4^+ /g klinoptilolittir.



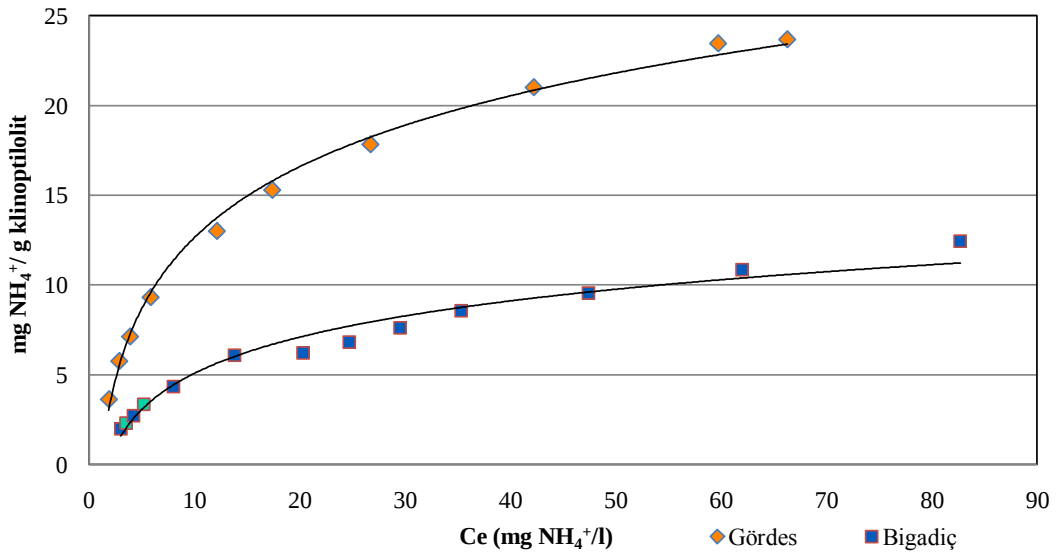
Şekil 6.5 : Sentetik olarak hazırlanan su numunesinde Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen amonyum izoterm eğrisi ve model sınamaları.



Şekil 6.6: Sentetik olarak hazırlanan su numunesinde Gördes klinoptiloliti ile elde edilen amonyum izoterm eğrisi ve model sınamaları.

Sonuç olarak, Gördes klinoptilolitinin kapasitesinin Bigadiç'e göre iki katından fazla olduğu görülmektedir.

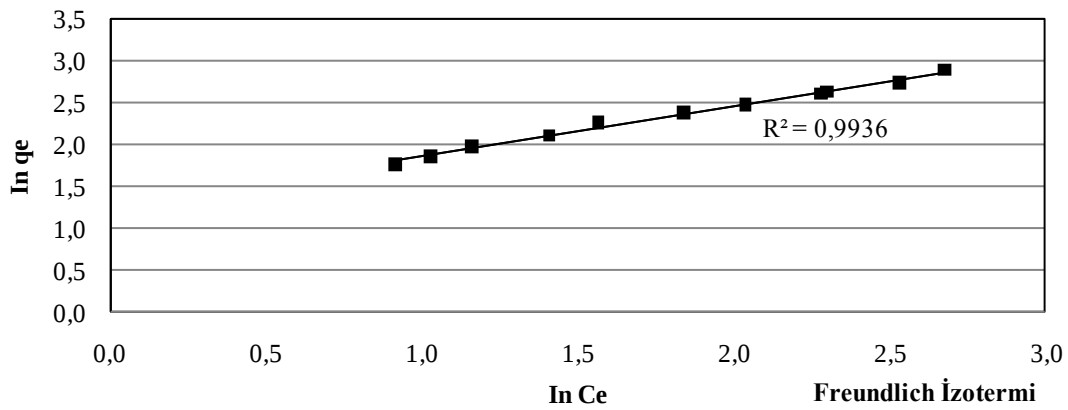
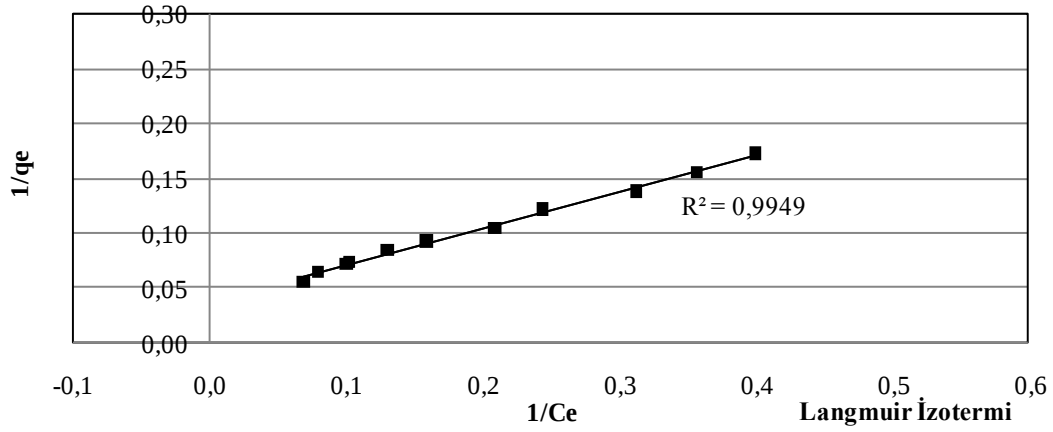
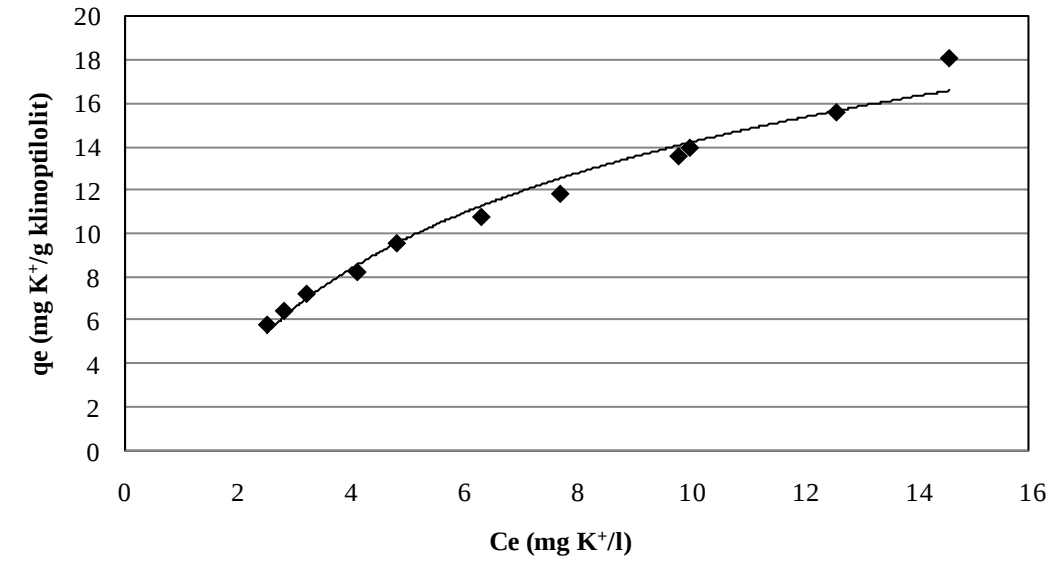
Yurtoğlu (2007)'nin yaptığı çalışmada 25 mg NH_4^+ /L denge konsantrasyonu için Langmuir izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin kapasiteleri 16.8 ve 9.6 mg NH_4^+ /g klinoptilolittir. Bu çalışmayla kıyaslandığında Gördes klinoptilolitinin kapasite değeri Yurtoğlu (2007) çalışmasına göre daha yüksek iken Bigadiç daha düşüktür.



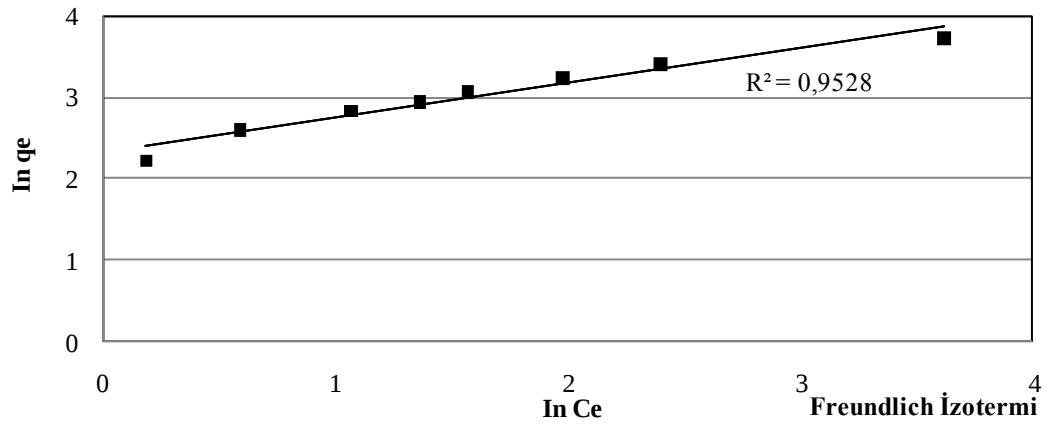
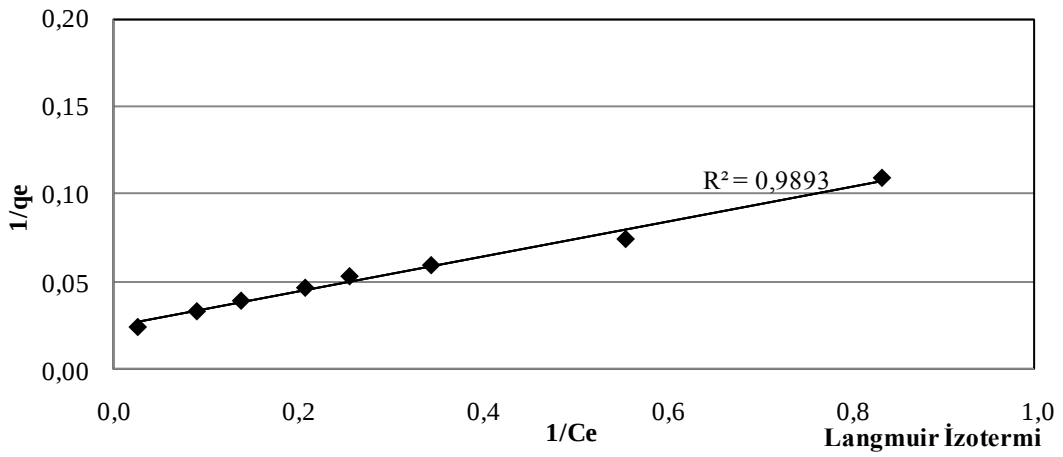
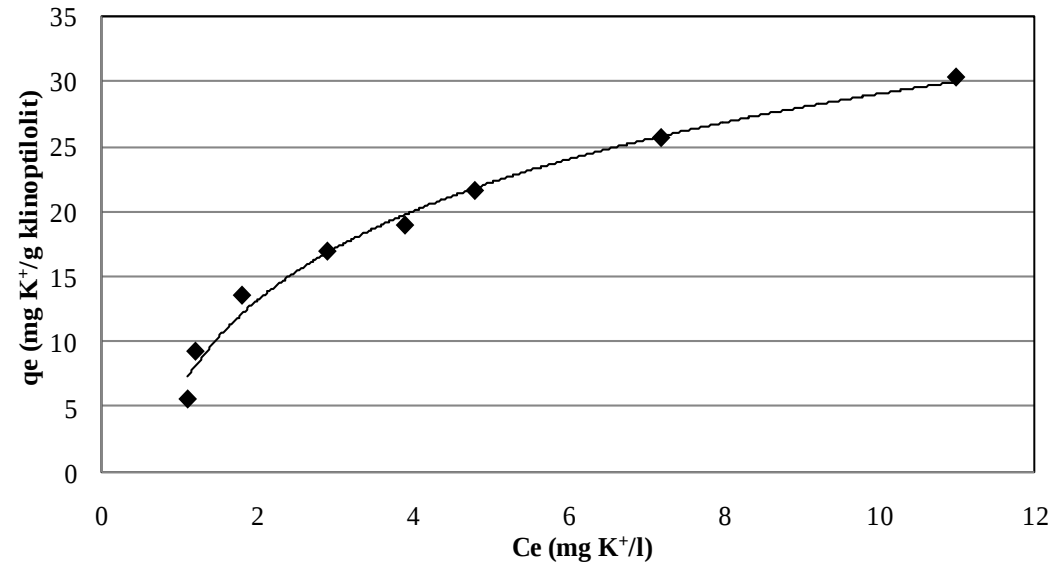
Şekil 6.7: Sentetik olarak hazırlanan su numunelerinde Bigadiç- Gördes klinoptiloliti karşılaştırmaları ile elde edilen izoterm eğrisi.

Klinoptilolit potasyum için maksimum tutma kapasitesini belirlemek amacıyla distile suya potasyum klorür eklenerek hazırlanan saf çözeltiler kullanılmıştır. Hazırlanan sentetik çözeltilerin denge konsantrasyonları, evsel atıksuda görülen potasyum değerlerine uygun olacak şekilde ayarlanmıştır. Distile su ile hazırlanmış potasyum klorür çözeltisi için Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin izoterm eğrisi ve izoterm modelleri Şekil 6.8 ve 6.9'da gösterilmektedir.

Bigadiç klinoptiloliti potasyum izoterm eğrisi için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin regresyon katsayısı birbirine çok yakın olmasına rağmen, Langmuir izoterm modelinin regresyon katsayısı daha iyi sonuç vermektedir. Gördes klinoptiloliti potasyum izoterm eğrisi için de Langmuir izoterm modelinin uygun model olduğu görülmektedir. Bu grupta elde edilen izoterm denklemleri Bigadiç klinoptiloliti için (6.3)'teki eşitlikle,



Şekil 6.8: Sentetik olarak hazırlanan su numunelerinde Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi ve model sınamaları.



Şekil 6.9 : Sentetik olarak hazırlanan su numunelerinde Gördes klinoptiloliti ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi ve model sınamaları.

$$q_e = \frac{3.0075C_e}{1 + 0.1143C_e} \quad (6.3)$$

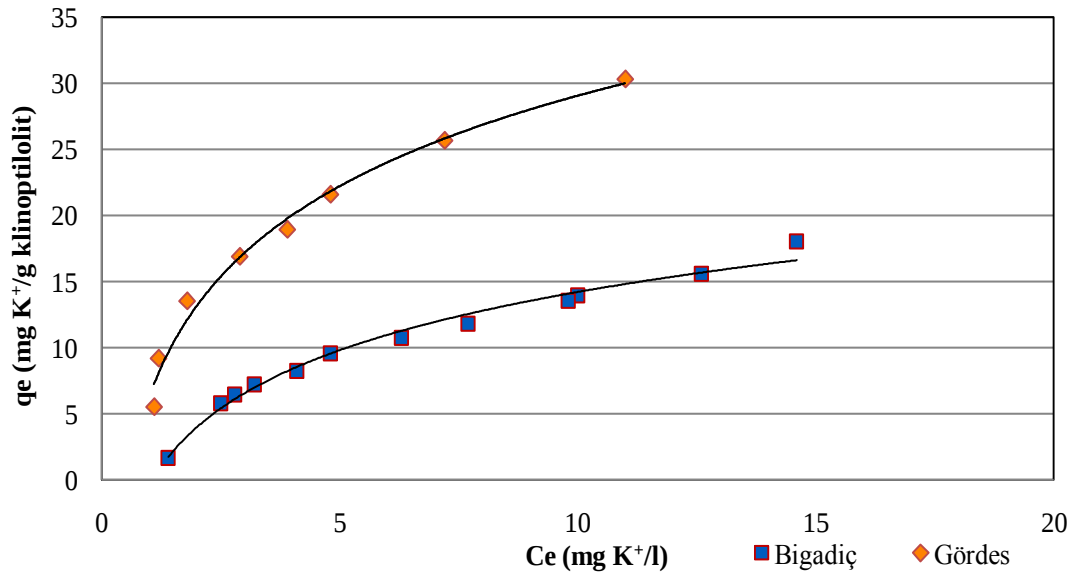
Gördes klinoptiloliti için ise (6.4)'deki eşitlikle,

$$q_e = \frac{10.07C_e}{1 + 0.2427C_e} \quad (6.4)$$

ifade edilmektedir.

Şekil 6.10'da görüldüğü gibi yapılan deney şartlarında ulaşılan maksimum K^+ sıvı faz denge konsantrasyonu 14.6 mg K^+/L için Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesi 18 mg K^+/g klinoptilolit iken Gördes klinoptilolitinin ulaşılan maksimum 11 mg K^+/L denge konsantrasyonu için kapasitesi 30.3 mg K^+/g klinoptilolittir.

Elde edilen verilere göre, sentetik potasyum çözeltisinde Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin maksimum potasyum tutma kapasitesi 12 mg K^+/L denge konsantrasyonu için Langmuir izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla; 15.2 ve 30.8 mg K^+/g klinoptilolittir. Sonuç olarak, Gördes klinoptilolitinin potasyum kapasitesinin Bigadiç'e göre iki katından fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 6.10 : Sentetik olarak hazırlanan su numunelerinde 1-2 mm dane boyutundaki Bigadiç- Gördes klinoptiloliti karşılaştırmaları ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi.

Evsel Atıksu Numuneleri

Sentetik çözeltilere paralel olarak Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin atıksudaki amonyum ve potasyum iyonu tutma kapasitesini belirlemek amacıyla izoterm deneyleri de yapılmıştır. Çalışmada kullanılan atıksu İTÜ kanalizasyon hattından alınmış, denge konsantrasyonun evsel atıksu konsantrasyon aralıklarında olması için gerektiğinde NH_4Cl ve KCl ilavesi yapılmış, seyreltme amacıyla ise şebeke suyu kullanılmıştır.

Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin evsel atıksuda amonyum tutma kapasitelerini gösteren izoterm eğrisi ve izoterm modelleri Şekil 6.11 ve 6.12’de verilmektedir.

Şekillerde görüldüğü gibi yapılan deney şartlarında ulaşılan maksimum NH_4^+ sıvı faz denge konsantrasyonu $57.8 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ için Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesi $8.2 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ klinoptilolit iken Gördes klinoptilolitinin ulaşılan maksimum $65.4 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ denge konsantrasyonu için kapasitesi $15.9 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ klinoptilolittir.

Elde edilen verilere göre, evsel atıksuda amonyum izoterm model sınamaları sonucunda, her iki izoterm içinde regresyon katsayısı daha iyi sonuç veren Langmuir izoterm modelinin uygun model olduğu görülmektedir. Bu grupta elde edilen izoterm denklemleri Bigadiç klinoptiloliti için (6.5)’deki eşitlikle

$$q_e = \frac{0.474C_e}{1 + 0.0444C_e} \quad (6.5)$$

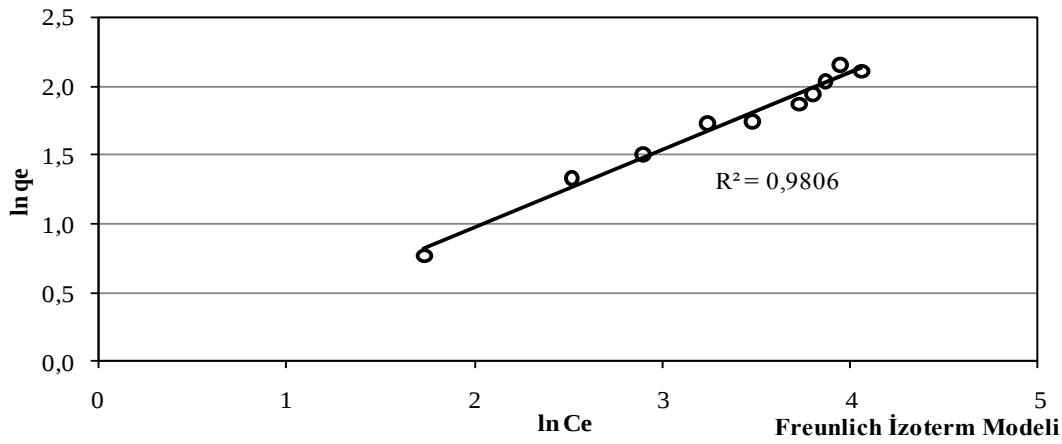
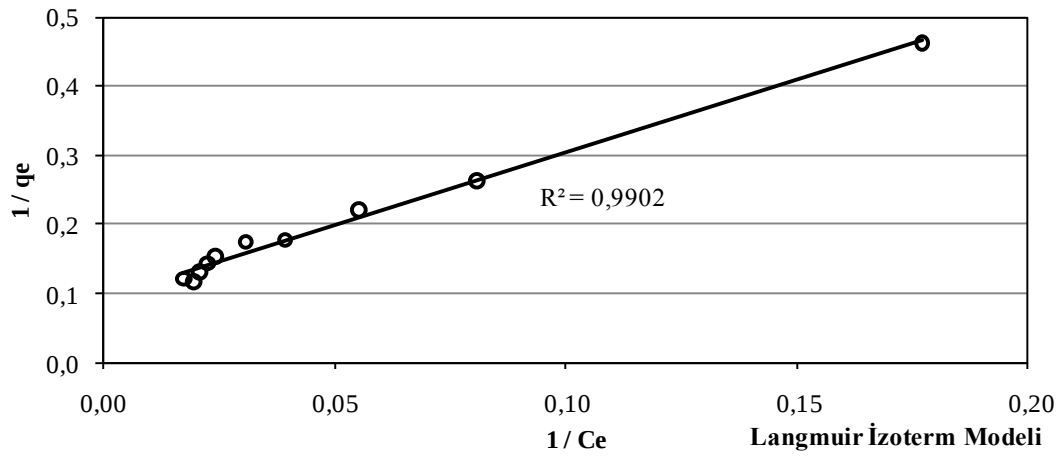
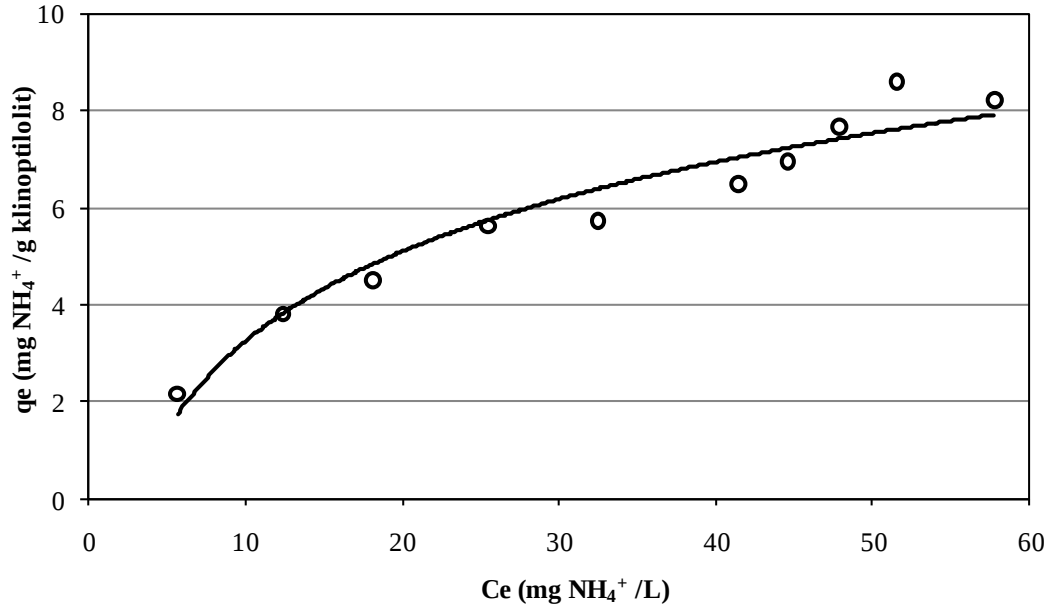
Gördes klinoptiloliti için ise (6.6)’daki eşitlikle

$$q_e = \frac{1.12C_e}{1 + 0.07C_e} \quad (6.6)$$

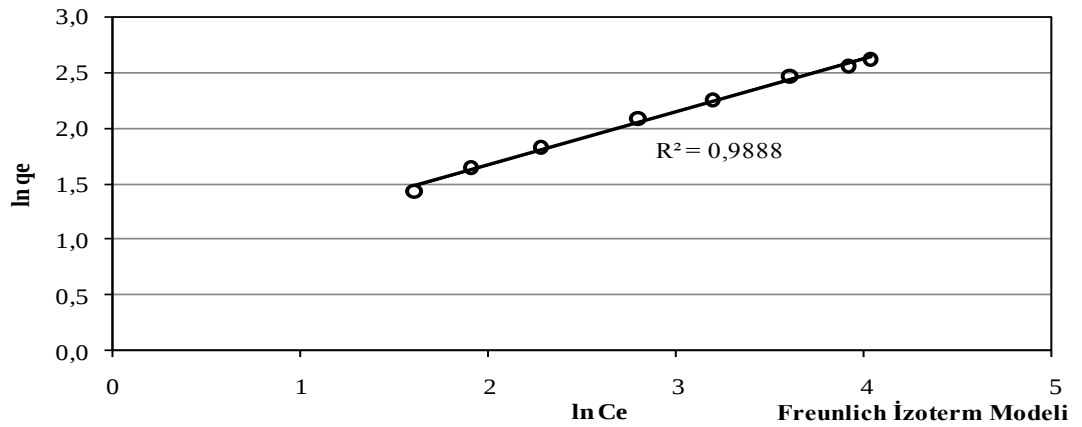
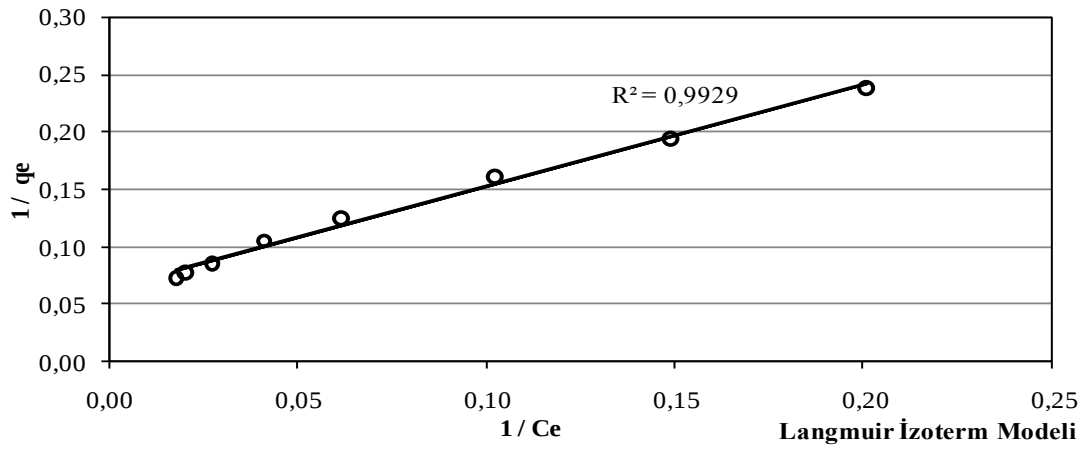
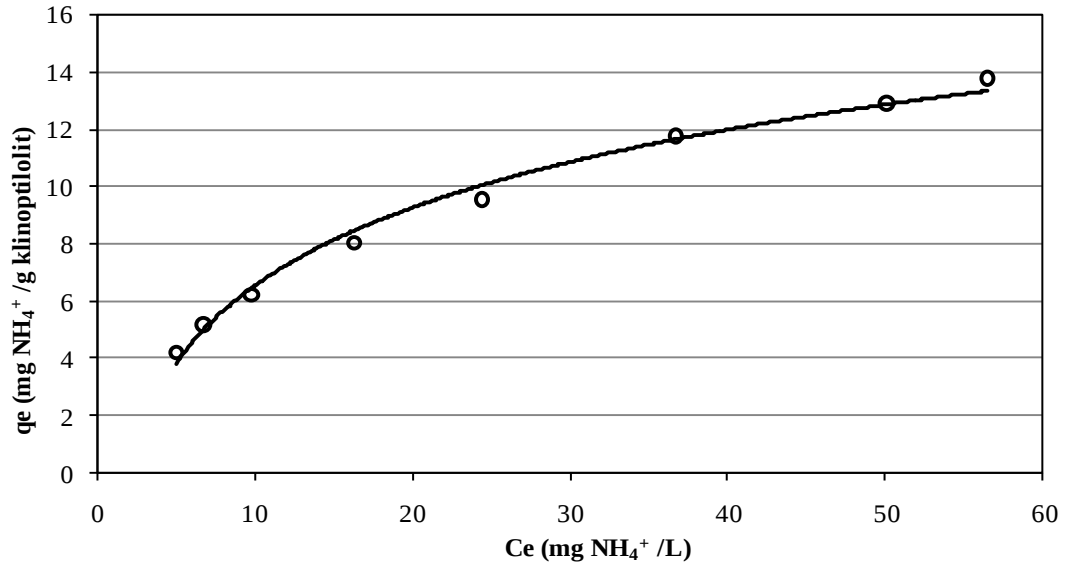
ifade edilmektedir.

Evsel atıksuda Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin amonyum tutma kapasiteleri $25 \text{ mg NH}_4^+/\text{L}$ denge konsantrasyonu için Langmuir izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla; 5.6 ve $10.2 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ klinoptilolittir. Sonuç olarak, Gördes klinoptilolitinin kapasitesinin Bigadiç’e göre yaklaşık iki katı kadar olduğu görülmektedir.

Yurtoğlu (2007) çalışmasında ise Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin evsel atıksudaki amonyum tutma kapasitelerini sırasıyla 7 ve $10.5 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ klinoptilolit olarak bulmuştur.



Şekil 6.11 : Evsel atıksu numunesinde Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen amonyum izoterm eğrisi ve model sınamaları.



Şekil 6.12 : Evsel atıksu numunesinde Gördes klinoptiloliti ile elde edilen amonyum izoterm eğrisi ve model sınamaları.

İki çalışma kıyaslandığında Gördes klinoptilolitinin kapasitesinin Yurtoğlu (2007) çalışması ile çok uyumlu olduğu görülmekte Bigadiç'in ise biraz daha düşük olduğu görülmektedir.

Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin evsel atıksudaki potasyum tutma kapasiteleri ise Şekil 6.13 ve 6.14'te gösterilmiştir.

Şekillerde görüldüğü gibi yapılan deney şartlarında ulaşılan maksimum K^+ sıvı faz denge konsantrasyonu 30.4 mg K^+/L için Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesi 5 mg K^+/g klinoptilolit iken Gördes klinoptilolitinin ulaşılan maksimum 18 mg K^+/L denge konsantrasyonu için kapasitesi 16.7 mg K^+/g klinoptilolittir.

Elde edilen verilere göre, evsel atıksuda potasyum izoterm model sınamaları sonucunda, Bigadiç klinoptiloliti için regresyon katsayısı daha iyi sonuç veren Langmuir izoterm modelinin uygun model olduğu görülürken, Gördes için uygun model Freundlich izoterm modeli olarak bulunmuştur. Bu grupta uygun modellere göre elde edilen izoterm denklemleri Bigadiç klinoptiloliti için (6.7)'deki eşitlikle

$$q_e = \frac{0.627C_e}{1 + 0.074C_e} \quad (6.7)$$

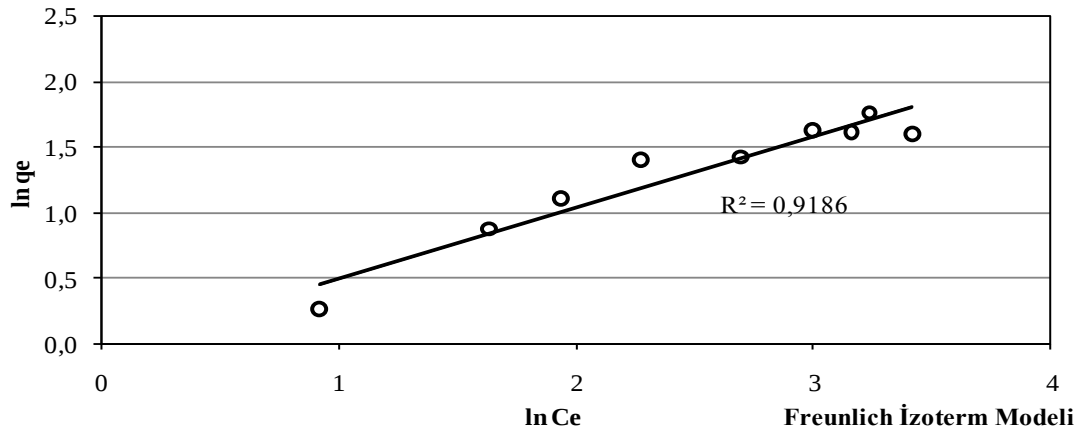
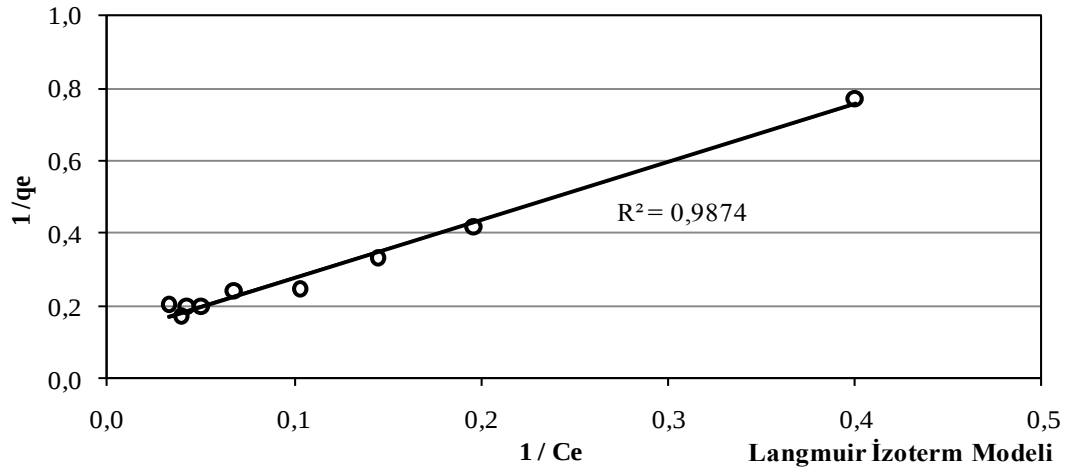
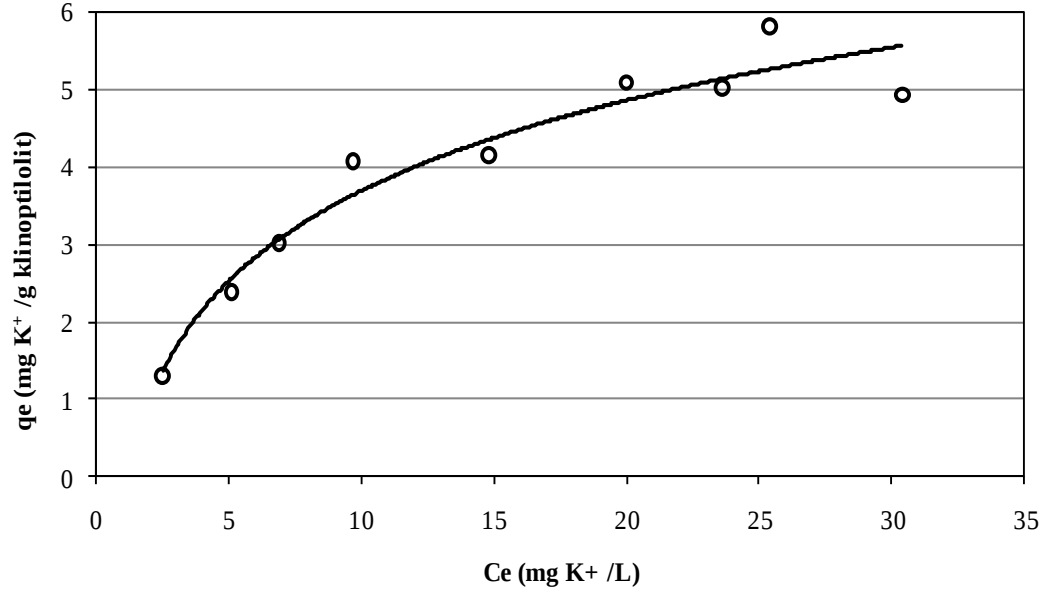
Gördes klinoptiloliti için ise 6.8'deki eşitlikle

$$q_e = 1,808C_e^{0.7101} \quad (6.8)$$

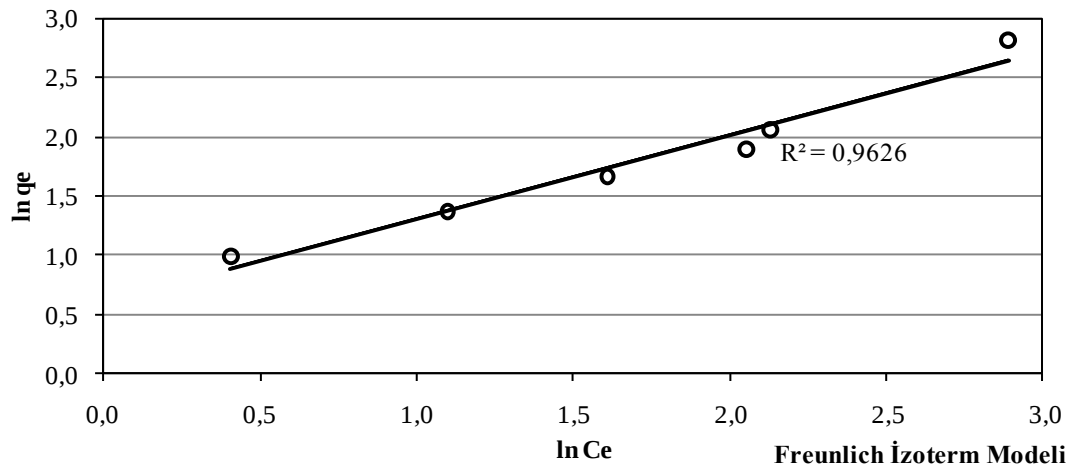
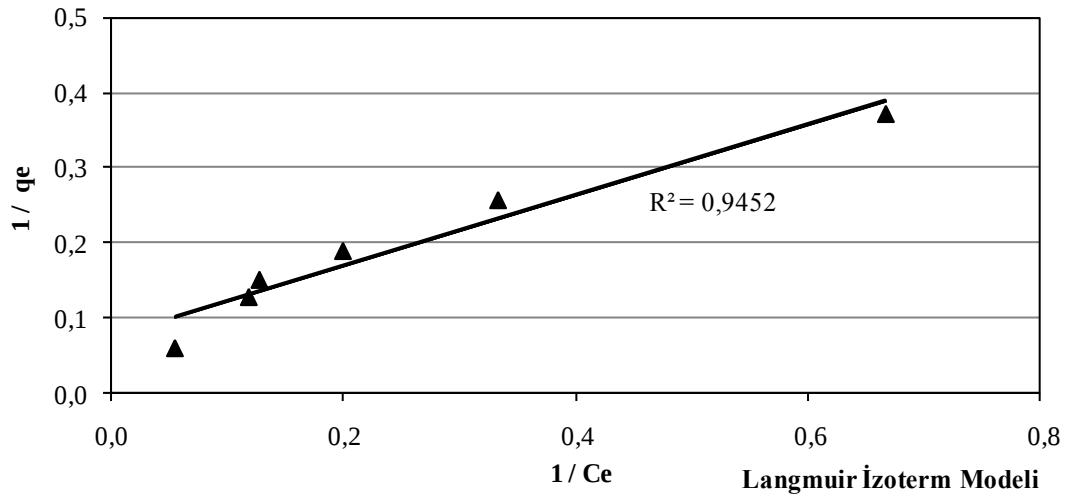
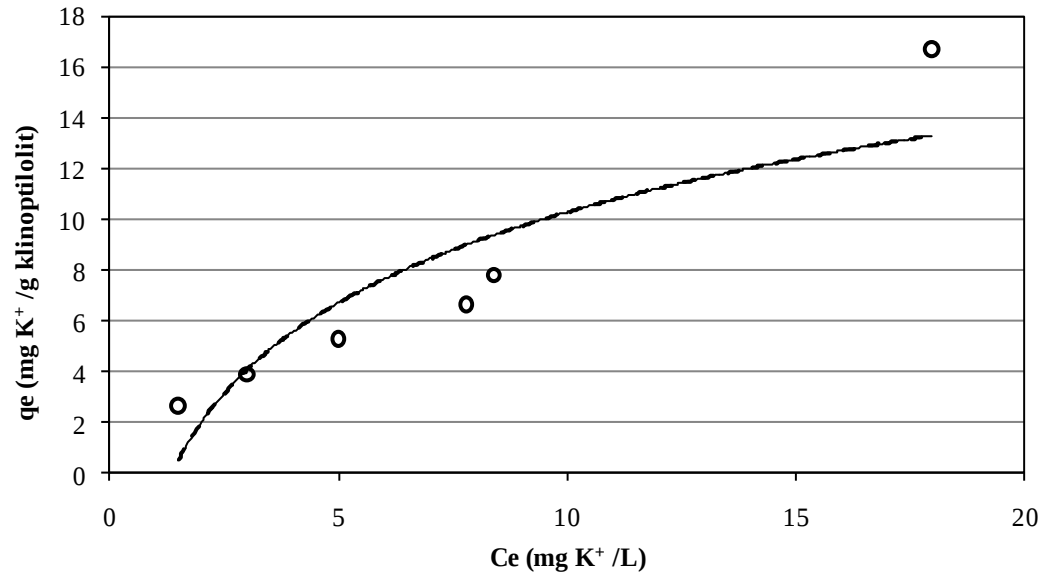
olarak ifade edilmektedir.

Sonuç olarak, evsel atıksuda Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin potasyum tutma kapasiteleri evsel atıksuda görülen ortalama bir değer olan 12 mg K^+/L denge konsantrasyonu için uygun izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla; 4 ve 10.5 mg K^+/g klinoptilolittir. Görüldüğü gibi evsel atıksuda da Gördes klinoptilolitinin potasyum kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Ayrıca tüm izotermelerin Langmuir ve Freundlich izoterm model sınamaları yapılmış olup ilgili formül katsayıları ve korelasyon katsayıları belirlenerek Çizelge 6.1'de verilmiştir.

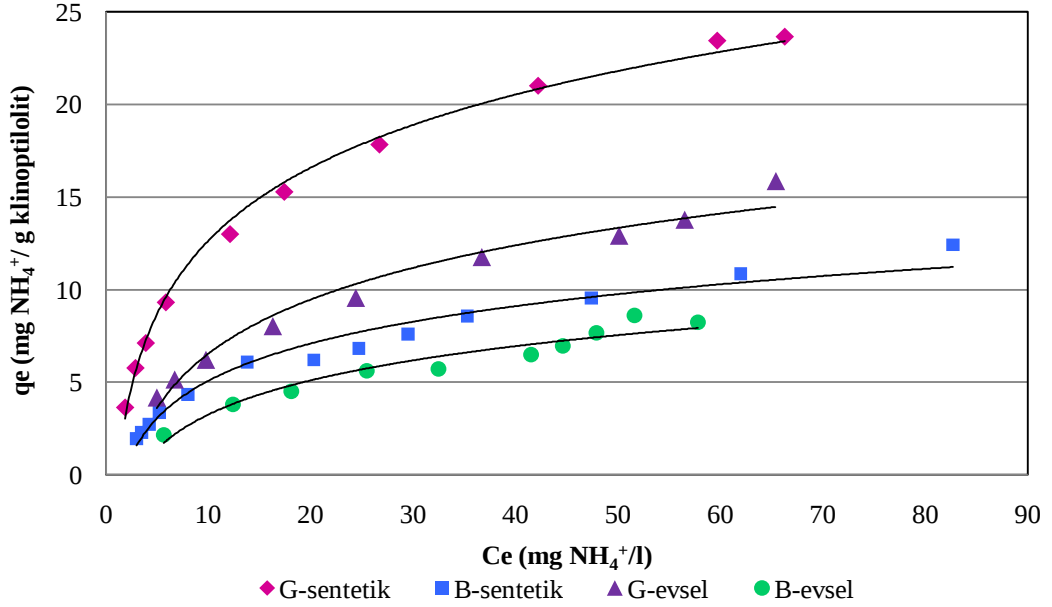


Şekil 6.13 : Evsel atıksu numunesinde Bigadiç klinoptiloliti ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi ve model sınamaları.

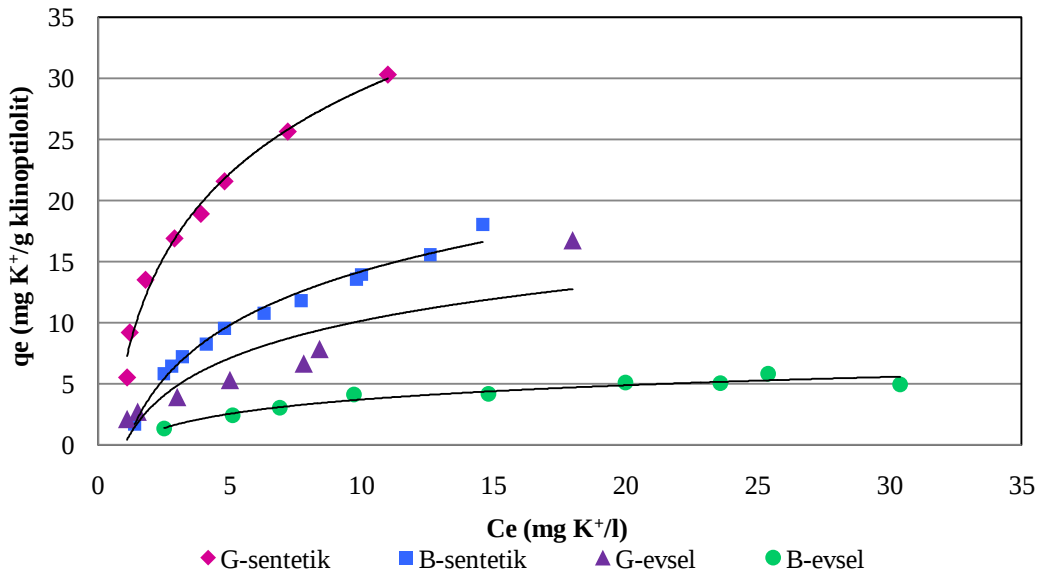


Şekil 6.14 : Evsel atıksu numunesinde Gördes klinoptiloliti ile elde edilen potasyum izoterm eğrisi ve model sınamaları.

Her iki klinoptilolit içinde amonyum ve potasyum için kapasitelerinin toplu olarak karşılaştırıldığı Şekil 6.15 ve 6.16’da görüldüğü üzere Gördes klinoptilolitinin kapasitesinin Bigadiç’e göre daha yüksek olduğu görülmüş ve bu çalışma sonrasında yapılacak sürekli sistemde arıtma (yükleme) deneylerinde Gördes klinoptilolitinin kullanılması uygun görülmüştür.



Şekil 6.15 : Sentetik çözelti ve evsel atıksuda Bigadiç ve Gördes klinoptiloliti ile yapılan amonyum izotermelerinin toplu karşılaştırılması.



Şekil 6.16 : Sentetik çözelti ve evsel atıksuda Bigadiç ve Gördes klinoptiloliti ile yapılan potasyum izotermelerinin toplu karşılaştırılması.

Çizelge 6.1: Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin izoterm model sınamalarının toplu gösterimi.

İZOTERM			LANGMUIR İZOTERM MODELİ				FREUNDLICH İZOTERM MODELİ			
YÖRE	KATYON	SU	DENKLEM	R ²	Q ⁰	b	DENKLEM	R ²	K _f	1/n
Bigadiç	Amonyum	Sentetik çözelti	$q_e = \frac{0.8051C_e}{1 + 0.064C_e}$	0.9924	12.52	0.0640	$q_e = 1.2857C_e^{0.5268}$	0.9797	1.2857	0.5268
Gördes	Amonyum	Sentetik çözelti	$q_e = \frac{2.3713C_e}{1 + 0.088C_e}$	0.9938	26.95	0.0880	$q_e = 3.4445C_e^{0.488}$	0.9662	3.4445	0.4880
Bigadiç	Potasyum	Sentetik çözelti	$q_e = \frac{3.0075C_e}{1 + 0.1143C_e}$	0.9949	26.31	0.1143	$q_e = 3.4896C_e^{0.6035}$	0.9936	3.4896	0.6035
Gördes	Potasyum	Sentetik çözelti	$q_e = \frac{10.07C_e}{1 + 0.2427C_e}$	0.9893	41.49	0.2427	$q_e = 10.25C_e^{0.4259}$	0.9528	10.2500	0.4259
Bigadiç	Amonyum	Evsel atıksu	$q_e = \frac{0.474C_e}{1 + 0.0444C_e}$	0.9902	10.66	0.0444	$q_e = 0.863C_e^{0.5613}$	0.9806	0.8630	0.5613
Gördes	Amonyum	Evsel atıksu	$q_e = \frac{1.12C_e}{1 + 0.07C_e}$	0.9929	15.85	0.0700	$q_e = 2.046C_e^{0.4786}$	0.9888	2.0460	0.4786
Bigadiç	Potasyum	Evsel atıksu	$q_e = \frac{0.627C_e}{1 + 0.074C_e}$	0.9874	8.481	0.0739	$q_e = 0.9547C_e^{0.5431}$	0.9186	0.9547	0.5431
Gördes	Potasyum	Evsel atıksu	$q_e = \frac{2.116C_e}{1 + 0.157C_e}$	0.9452	13.48	0.1570	$q_e = 1.808C_e^{0.7101}$	0.9626	1.808	0.7101

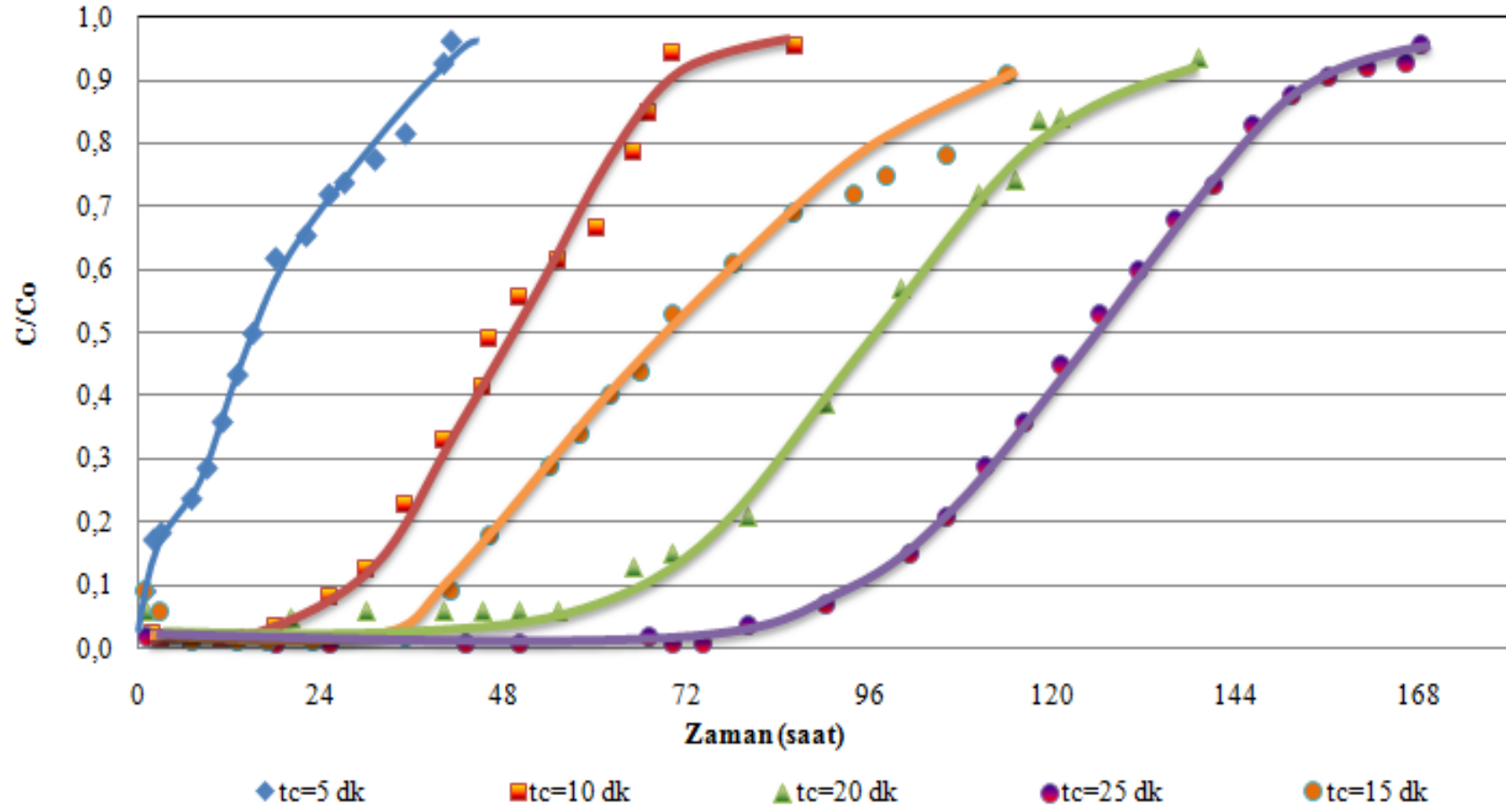
6.2 Sürekli Sistem Deneyleri

İkinci aşamada gerçekleştirilen sürekli sistemlerde iki grup çalışma yürütülmüştür. İlk grupta çeşitli temas sürelerinde amonyum kırılma noktası (breakthrough) analizleri yapılmış ve sistemin arıtma açısından davranışı incelenmiştir. Bu deneylerde İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi rögarından alınan atıksu ve iyon değişim kapasitesi daha yüksek olan Gördes klinoptiloliti kullanılmıştır. Bu deneylerde, değişkenlik göstermekle birlikte İ.T.Ü. rögarından alınan atıksuyun tipik bir değeri olan, aynı zamanda orta kuvvette evsel atıksuyu temsilen 25-30 mg NH_4^+ /L giriş konsantrasyonu kullanılmıştır ve kolona besleme yapılmadan önce alınan atıksu bu değere ayarlanmıştır. Bu maksatla konsantrasyon arttırımı için NH_4Cl , seyreltme amaçlı olarak da şebeke suyu kullanılmıştır.

İkinci grupta ise, farklı temas sürelerinde arıtmadan çıkan doymuş (exhausted) klinoptilolit üzerinden, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzetmek amacıyla, şebeke suyu geçirilerek, klinoptilolit üzerine aktarımı sağlanmış gübre etkin maddelerinin ne kadarının salınarak geri kazanılabileceği incelenmiştir.

6.2.1 Arıtma-yükleme deneyleri

Bu grup deneylerde öncelikle 5 – 25 dakika arasındaki çeşitli temas sürelerinde amonyum kırılma noktası (breakthrough) eğrileri çıkarılmıştır. Beler Baykal (1998) tarafından yapılmış olan öneri uyarınca kırılma noktasına (breakpoint) çok çabuk ulaşılabileceği gerekçesi ile daha düşük temas sürelerinde deney yapılmamıştır. Bu kararın doğruluğu kırılma analizi için çizilen Şekil 6.17’den de görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere temas süresi 5 dakika için kırılma noktasının bir saatten kısa sürede gerçekleştiği bulunmuştur. Elde edilen sonuçları topluca sunan ve sistem davranışıyla performansını yansıtan Şekil 6.17, beklendiği gibi, temas süresinin artmasıyla kolon servis süresinin artacağına, bir başka ifade ile rejenerasyon amacıyla sistemi durdurmak için gerekli zamana ulaşma süresinin uzayacağına işaret etmektedir. Şekilden % 90’lık bir giderim esas alınır, orta kuvvetteki evsel atıksuyu temsil eden 25~30 mg NH_4^+ /L giriş konsantrasyonu için, çalışılan 10 dakikada servis süresinin 30 saat olmasına karşın kullanılan en yüksek temas süresi 25 dakikada servis süresinin 96 saate (4 güne) çıktığı görülmektedir.



Şekil 6.17 : Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH_4^+ /L olan evsel atıksu numunesinde kırılma noktası eğrileri.

Pratik olarak bakıldığında, belirtilen şartlar altında, 10 dakikalık temas süresinde iyon değiştiricinin iki günde bir rejenere edilme gereksinimine karşın, 25 dakikalık bir temas süresi kullanılması halinde dört gün süre ile rejenerasyon gereksinimi göstermeyeceğine işaret etmektedir.

Kolon çalışmalarında klinoptilolit in amonyum için kullanılan kapasitesi Çizelge 6.2’de verilmiştir. Kolona beslenen atıksuyun amonyum konsantrasyonu başlangıçta 25 mg NH_4^+ /L olarak ayarlanmışken zaman içerisinde 25–33.5 mg NH_4^+ /L arası değişmiştir. Sisteme giren atıksuyun amonyum konsantrasyon değişimi gözlemlendiğinde müdahale edilerek deney şartlarında belirtilen değerlere getirilmeye çalışılmıştır. Farklı temas sürelerinde gerçekleşen deneylerde tekil olarak giriş ve çıkış amonyum değişimlerini gösteren grafikler EK A.1’de gösterilmektedir. Evsel atıksu ile yapılan izoterm deneylerinde 25–33.5 mg NH_4^+ /L sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen yüzey konsantrasyonları 10.2–11.2 mg/g klinoptilolittir. Denge değerleri, ulaşılan maksimum yüzey konsantrasyonları (kapasite değerleri) olduğu noktasından hareketle kolon sistemlerinde de Çizelge 6.2’den görüldüğü üzere kapasite değerlerinin genelde denge civarında gerçekleştiği bulunmuştur.

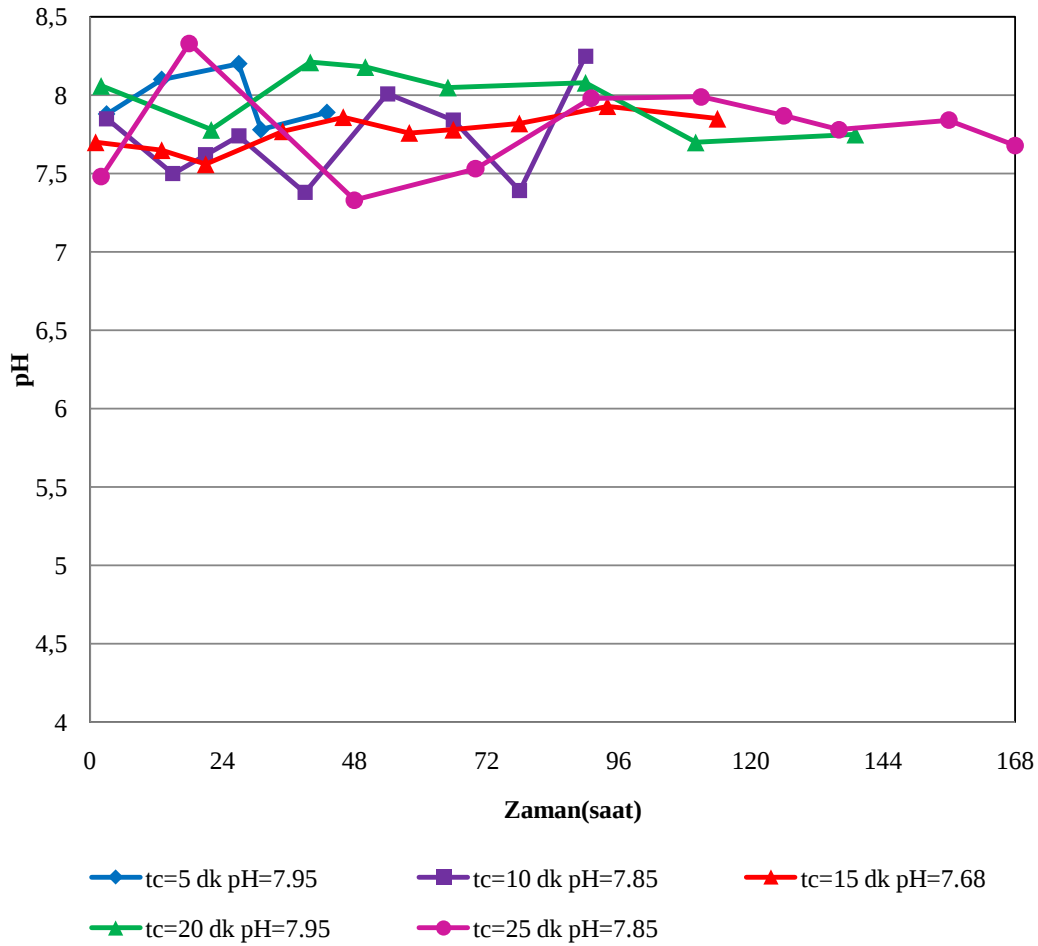
Çizelge 6.2: Farklı temas sürelerinde yapılan kolon çalışmalarında kullanılan amonyum kapasite değerleri.

Temas süresi dk.	Sisteme verilen mg	Sistemde tutulan mg	Klinoptilolit miktarı, g	Kullanılan kapasitesi	
				mek/g	mg/g
5	754	343	33.1	0.58	10.36
10	1388	767	77.1	0.55	9.95
15	1860	1197	138	0.48	8.67
20	2421	1586	152.4	0.58	10.41
25	2800	2041	217.4	0.52	9.39

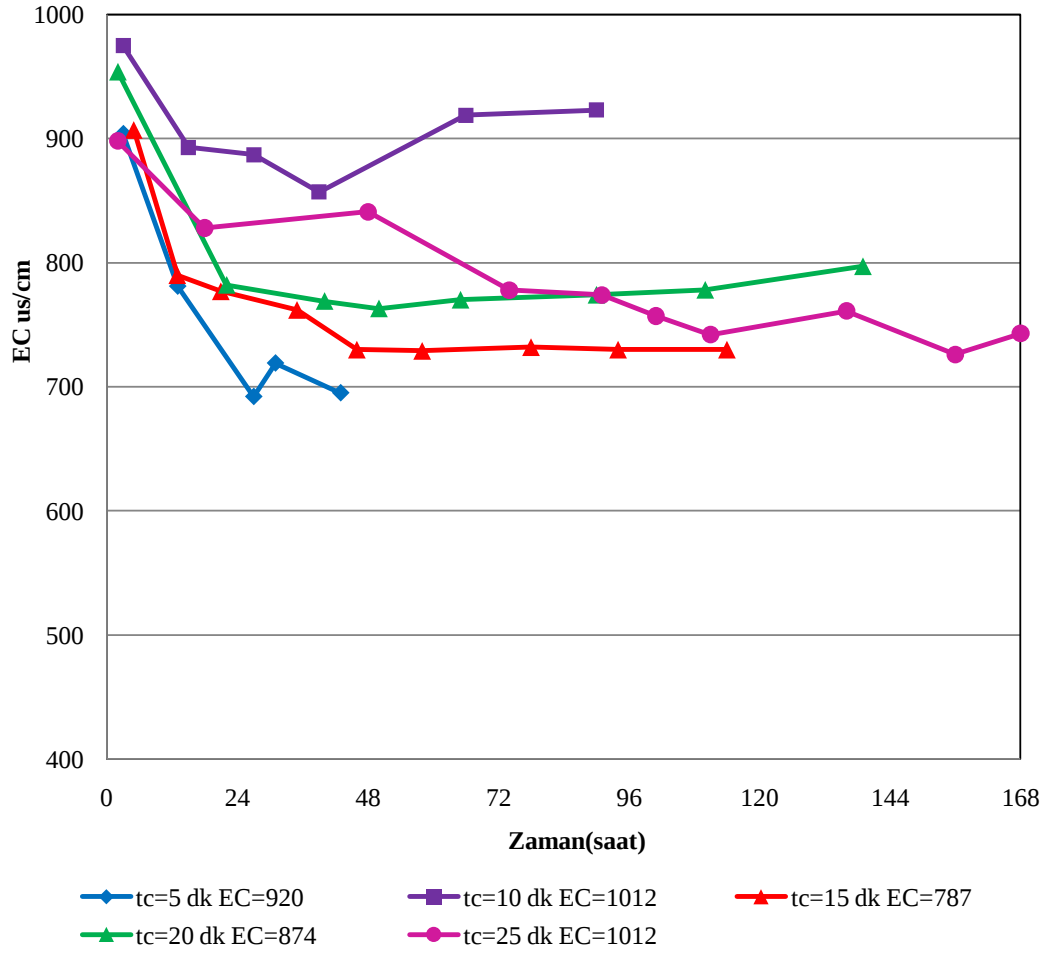
Arıtma deneylerinde karakterizasyonu yapılmış atıksuyun klinoptilolit kolonu çıkışında amonyum konsantrasyonunun yanında düzenli olarak pH, elektriksel iletkenlik, potasyum ve ortofosfat konsantrasyonları da takip edilmiştir.

Kolona beslenen atıksuyun pH aralığı 7.68-7.95 seviyesindeyken, elektriksel iletkenlik değerleri 787-1012 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 'dir. Şekil 6.18 ve 6.19'da farklı temas sürelerindeki klinoptilolit kolonu çıkışındaki pH ve elektriksel iletkenlik değişimleri topluca gösterilmektedir. Deneysel sonuçlar tekil olarak EK A.1'de sunulmaktadır. Sonuç olarak pH değerlerinde önemli bir değişiklik görülmezken, suyun içerdiği çözülmüş iyonların miktarını gösteren iletkenlik değerinde azalma görülmektedir.

Klinoptilolit kolonunda amonyum gideriminin yanında potasyumun sistemdeki davranışı izlenerek klinoptilolit üzerine yüklenen potasyum miktarı da incelenmiştir.



Şekil 6.18 : Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH_4^+/L olan evsel atıksu numunesinde kolon çıkışındaki pH değişimi.



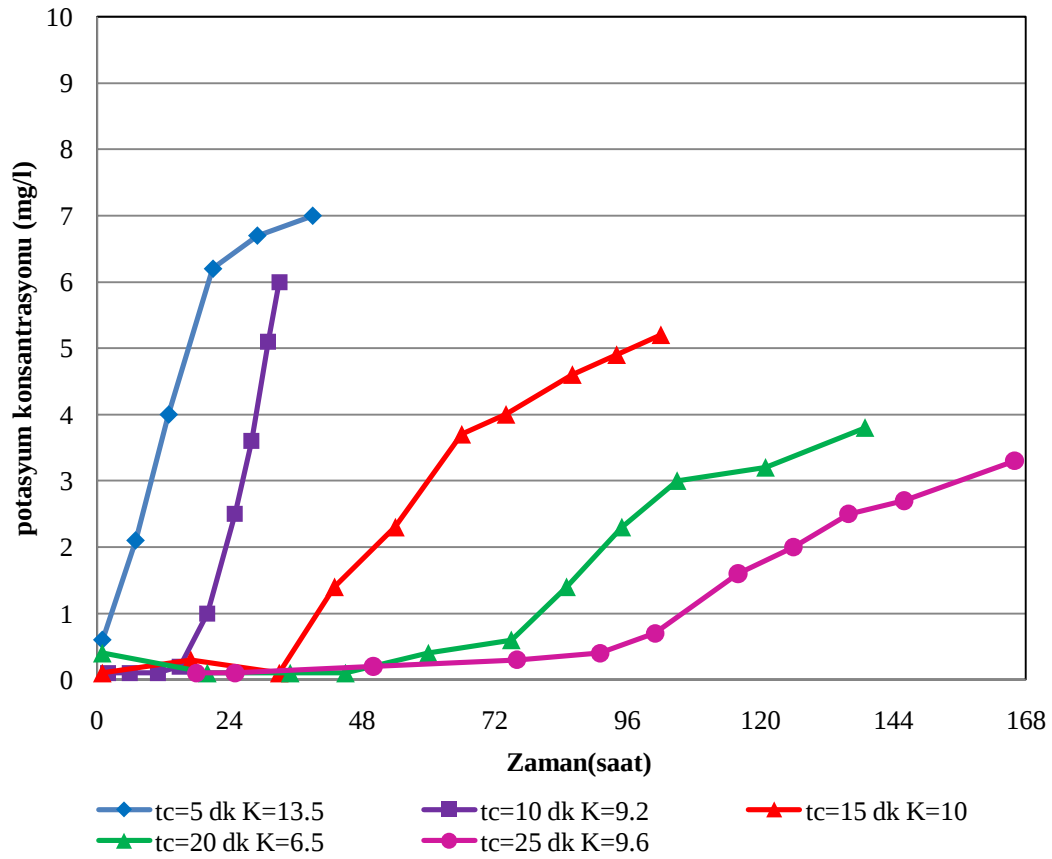
Şekil 6.19 : Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH₄⁺/L olan evsel atıksu numunesinde kolon çıkışındaki iletkenlik değişimi.

Kolona beslenen atıksuyun potasyum konsantrasyonları 6.5-13.5 mg K⁺/L aralığında değişmiştir ve evsel atıksu ile yapılan izoterm deneylerinde bu sıvı faz konsantrasyonlarına karşılık gelen yüzey konsantrasyonları 5.0–7.8 mg K⁺/g klinoptilolittir. Çizelge 6.3'te sürekli sistemde klinoptilolit potasyum kapasitesi verilmektedir. Kullanılan kapasiteler karşılaştırıldığında sistemin dengeye ulaşmadan kapatılmasından ötürü evsel atıksu kolonundaki klinoptilolit potasyum kapasitesi göreceli olarak denge değerlerinden uzak kalmıştır. Bunun yanında sürekli sistemde klinoptilolit amonyum ve potasyum için iyon değişim kapasiteleri karşılaştırıldığında, klinoptilolit benzer konsantrasyonlarda potasyuma karşı olan seçiciliğinin daha yüksek olmasına karşın, konsantrasyon farkından dolayı amonyum kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.3: Farklı temas sürelerinde yapılan kolon çalışmalarında kullanılan potasyum kapasite değerleri

Temas süresi dk.	Sisteme verilen mg	Sistemde tutulan mg	Klinoptilolit miktarı, g	Kullanılan kapasitesi	
				mek/g	mg/g
5	138	118	33.1	0.09	3.56
10	490	383	77.1	0.13	4.96
15	632	484	138	0.09	3.51
20	570	458	152.4	0.08	3.00
25	1020	910	217.4	0.11	4.18

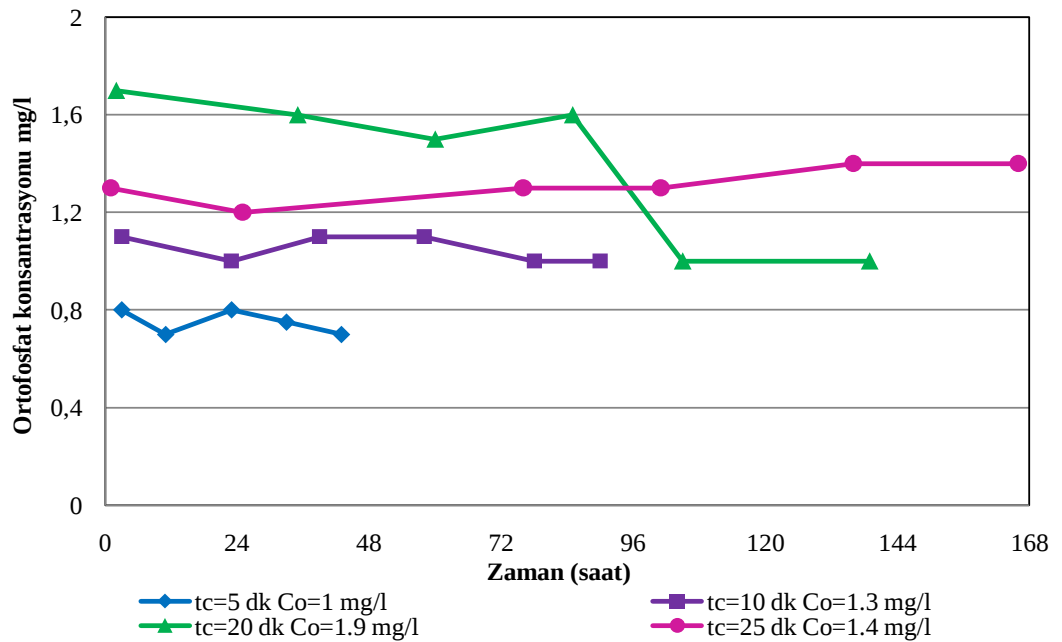
Şekil 6.20’de görüldüğü üzere klinoptilolit üzerine potasyum yüklenmesinin amonyuma göre daha uzun sürede gerçekleştiği izlenmektedir. Deney amonyum için doyma noktasına kadar devam ettiği için sistemde potasyum yüklemesi devam ettiği halde deney kapatılmıştır. Şekilden de izlendiği üzere, beklendiği gibi, temas süresi arttıkça potasyum yüklemesi artmaktadır.



Şekil 6.20 : Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH_4^+ /L olan evsel atıksu numunesinde kolon çıkışındaki potasyum değişimi.

Kolon sistemlerinde klinoptilolit in amonyum ve potasyum iyonları tarafından kullanılan kapasitesi ile teorik katyon değiştirme kapasitesi karşılaştırıldığında, temas süresi 20 dakika için, klinoptilolit in amonyum ve potasyum iyonları tarafından kullanılan kapasitesi toplam 0.66 mek/g olarak hesaplanmıştır. Bu kapasitenin, % 88'i (0.58 mek NH_4^+ /g) amonyum tarafından, % 12'si (0.08 mek K^+ /g) potasyum tarafından kullanılmıştır. Bunun yanında, Çizelge 2.1'de de belirtildiği gibi, Gördes klinoptilolit inin teorik katyon değiştirme kapasitesi 2.15 mek/g olarak belirlenmiştir. Sistemde klinoptilolit in teorik katyon değiştirme kapasitesinin % 30'u amonyum ve potasyum iyonu tarafından kullanıldığı izlenmiştir. Klinoptilolit in benzer konsantrasyonlarda amonyum ve potasyum seçiciliğinin kalsiyum iyonuna göre daha yüksek olduğu bilinmektedir (Ames, 1967). Çizelge 5.2'den de görüldüğü gibi sistemde kalsiyum konsantrasyonu amonyum ve potasyumdan önemli oranda yüksek olmasından ötürü, kapasitenin bir kısmının da kalsiyum iyonları tarafından kullanıldığı düşünölmektedir.

Bir diğer gübre etkin madde olan fosfor, sularda anyonik formda bulunmaktadır ve bu sebeple sistemde iyon değişimi ile etkili giderimi beklenmemektedir. Ancak klinoptilolit, iyi bir katyon değiştirici olmasının yanında bir adsorplayıcıdır. şekil 6.21'den de göröleceği üzere bu proseste yaklaşık % 20 oranında ortofosfat giderimi bulunmuştur ve bunun adsorpsiyon prosesiyle olduğu düşünölmektedir.



şekil 6.21 : Farklı temas süreleri ile giriş konsantrasyonu 25~30 mg NH_4^+ /L olan evsel atıksu numunesinde kolon çıkışındaki ortofosfat değişimi.

Hedström ve Amofah (2008) tarafından yapılan çalışmada ise, daha büyük dane boyutunda şartlandırılmamış Gördes klinoptiloliti kullanılmış ve proste fosfat giderimi % 0-16 arasında, toplam fosfor giderimi ise % 12-20 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi yapılan çalışmalarda, evsel atıksudan klinoptilolit kullanılarak benzer oranlarda fosfor giderimi olduğu görülmüştür.

6.2.2 Geri kazanım (desorpsiyon) deneyleri

Çalışmanın bu bölümünde farklı temas sürelerinde arıtmadan çıkan doymuş (exhausted) klinoptilolit üzerinden, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzetmek amacıyla, şebeke suyu geçirilerek, klinoptilolit üzerine aktarımı sağlanmış gübre etkin maddelerinden amonyum ve potasyumun ne kadarının salınarak geri kazanılabileceği incelenmiştir.

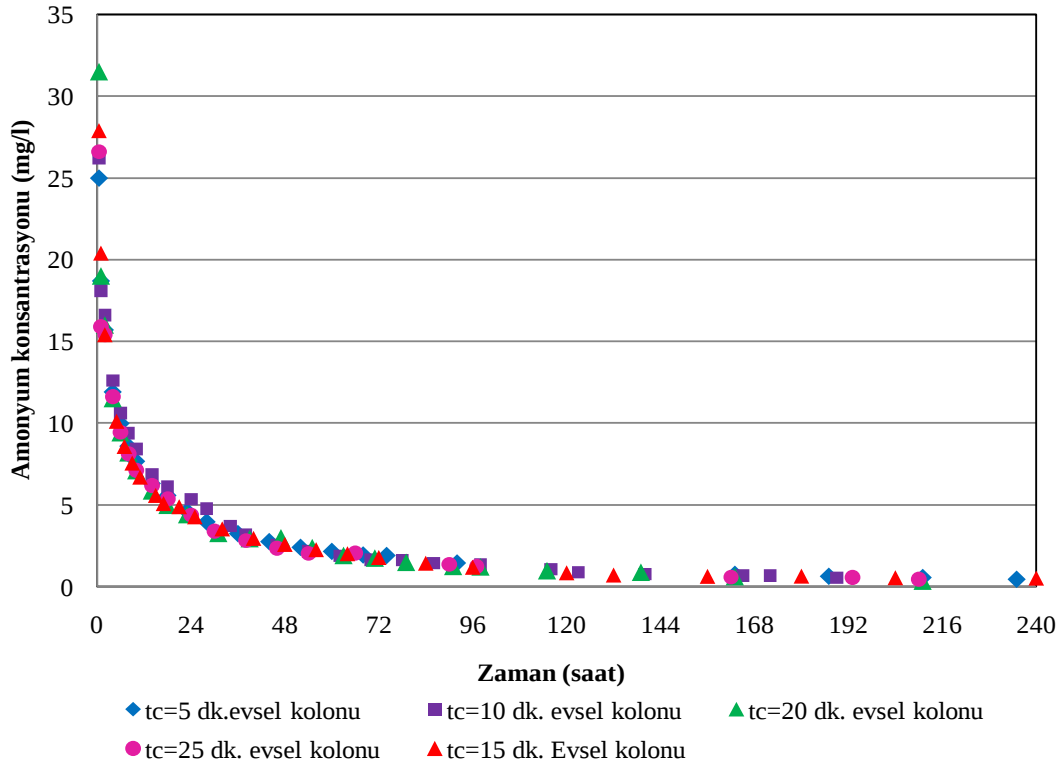
Kolonlarda bulunan doymuş klinoptilolit üzerinden temas süresi 5 dakika olacak şekilde şebeke suyu geçirilerek desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş, klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyum ve potasyumun sıvı faza geçişi sağlanmıştır.

Şekil 6.22’de desorpsiyon çıkış suyunda gözlenen amonyum konsantrasyonunun zamana karşı değişimi gösterilmektedir. Bu sistemde doymuş klinoptilolit üzerinden şebeke suyu 5 mL/dk. debi ile sürekli geçirilmektedir ve Şekil 6.22’den de görüldüğü üzere ilk günü yoğun olmakla birlikte, amonyum salınımı yaklaşık 10 güne kadar devam etmektedir.

Gerçek koşullarda, gübre amaçlı uygulamadaki yağış ve sulamanın sürekli olmayacağıda gözönüne alınırsa doymuş klinoptilolitin yavaş salınımlı azot gübresi özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, literatürde doğal zeolitlerin çalışmada dördüncü bölümde açıklanan yararlı etkilerinden ötürü tarımda yavaş salınımlı gübre olarak kullanım önerisini desteklemektedir (Liberti, 1981; Perrin, 1998; Rehakova, 2004; Cejka ve diğ., 2007).

Şekil 6.22’deki veriler ışığında yapılan hesaplar, şebeke suyunda bulunan amonyum konsantrasyonunda dikkate alınarak yapılan kütle dengesi sonuçlarına göre, arıtmadan çıkan doymuş klinoptilolit yüzeyinden amonyum geri kazanımının % 86 ile 94 arasında değişmekte olduğunu göstermektedir.

Benzer şekilde, ECOSAN (Ecological Sanitation) kapsamında idrarın tarımsal amaçlı dolaylı kullanımına alternatif olarak iyon değişimi yöntemiyle idrardaki amonyumun



Şekil 6.22 : Evsel atıksu arıtımında kullanılmış doymuş klinoptilolit yüzeyinden şebeke suyu geçirildiğinde çıkıştaki amonyum konsantrasyonunun zamana karşı değişimi.

klinoptilolit yüzeyine aktarıldıktan sonra geri kazanımına bakıldığında, Bayram (2006) çalışmasında % 85 oranında amonyum geri kazanımı elde ederken, Kocatürk (2010) % 93 ile % 96 aralığında değişen verimle amonyum geri kazanıldığını belirlemiştir. Çalışmalar kıyaslandığında, evsel atıksu veya idrardan klinoptilolit yüzeyine aktarılan amonyumun % 85 ve üzeri oranlarda geri kazanıldığı görülürken, klinoptilolit üzerine yüklemenin menşeinin etkisinin önemli olmadığı da izlenmektedir. Bir başka ifadeyle, klinoptilolit yüzeyine amonyum idrardan da yüklense evsel atıksudan da yüklense benzer miktarlarda geri kazanıma ulaşılmaktadır.

Bunun yanında Çizelge 6.4'te evsel atıksu ve idrar ile ayrı maksatlarla muamele edilmiş doymuş klinoptilolitten temas süresi 5 dk. ile şebeke suyu kullanılarak geri kazanılan amonyum miktarlarının karşılaştırılması yapılmıştır. Çalışmanın dördüncü bölümünde de belirtildiği üzere idrarla klinoptilolit muamele edilmesi sonucu en uygun verimi sağlayan yüklemenin 10 mg NH_4^+ /g olduğu belirtilmiştir (Beler Baykal ve diğ., 2010). Kocatürk (2010) çalışmasında da 10 mg NH_4^+ /g için gerçekleşen

yüzey yüklemesini 9.04 - 9.08 mg NH₄⁺/g bulmuştur. Bu çalışmada da, 25- 30 mg NH₄⁺/L başlangıç konsantrasyonunda farklı temas süreleri ile arıtma amaçlı kullanılan klinoptilolit gram başına 8.67- 10.41 mg arasında amonyum tuttuğu bulunmuştur. Her iki çalışmada da ulaşılan sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, gerçekleşen yüzey yüklemelerinin benzer olduğu ve doymuş klinoptilolitten, desorpsiyon yöntemiyle, gram başına sıvı faza aktarılan amonyum miktarlarının da benzerlik gösterdiği görülmüştür.

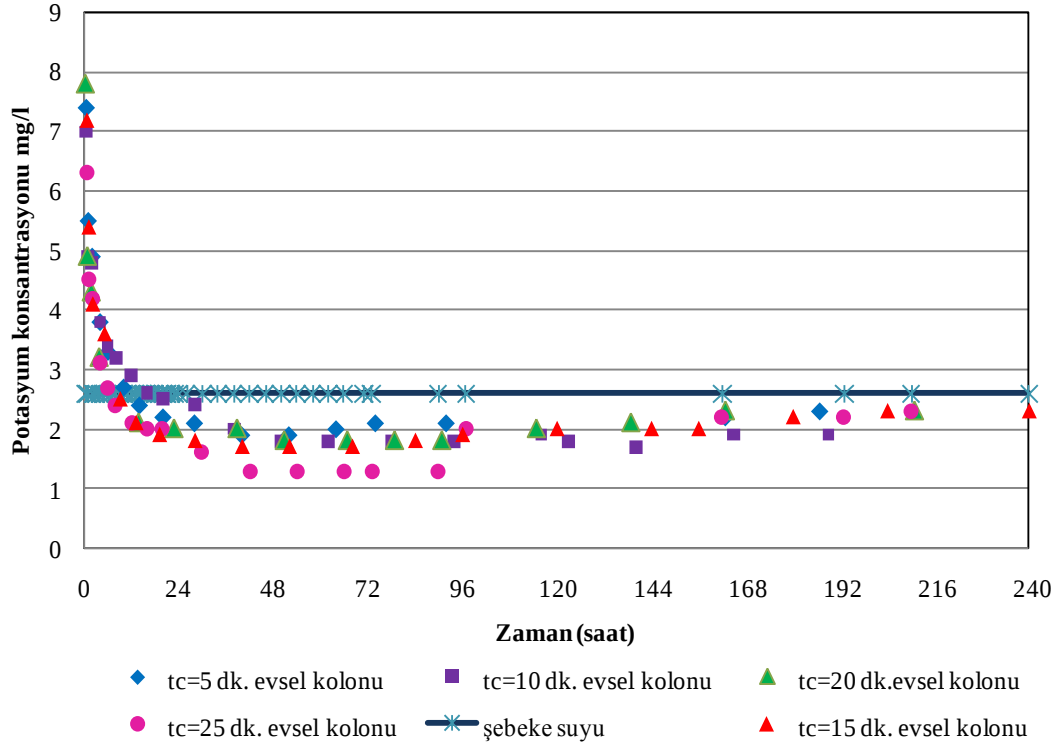
Çizelge 6.4: Doymuş (exhausted) klinoptilolit yüzeyinden gram başına sıvı faza aktarılan amonyum miktarlarının karşılaştırılması.

	Gerçekleşen yükleme mg NH ₄ ⁺ /g klinoptilolit	Geri kazanım mg NH ₄ ⁺ /g klinoptilolit	Geri Kazanım %
Bu çalışma	8.67- 10.41	8.0-9.06	86-94
Kocatürk, 2010	9.04 - 9.08	8.66-8.46	96-93

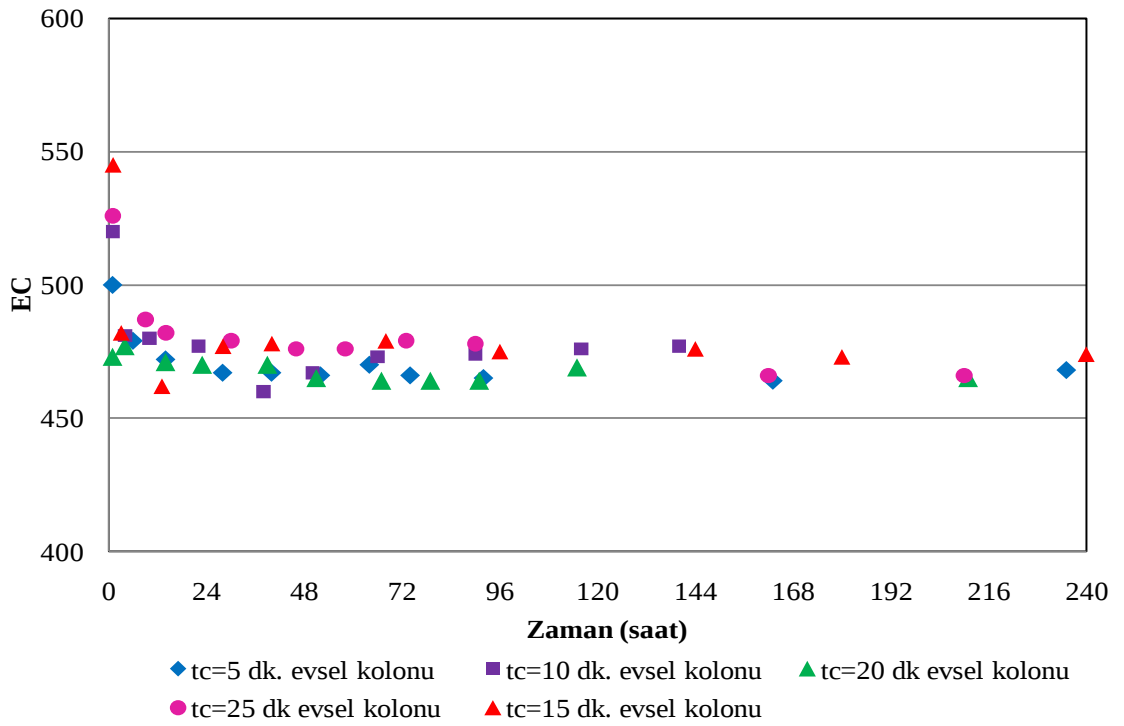
Şekil 6.23'te desorpsiyon çıkış suyunda gözlenen potasyum konsantrasyonunun zamana karşı değişimi gösterilmektedir. Şekil 6.23'ten de görüldüğü üzere doymuş (exhausted) klinoptilolit yüzeyinden potasyum salınımı ortalama 10 saat olarak gözlenmektedir. Bu sürenin sonunda yıkama suyundaki potasyumun, şebeke suyu konsantrasyonunun altına düştüğü izlenmiş bu da klinoptilolit şebeke suyu içerisindeki potasyumu tuttuğu şeklinde yorumlanmıştır. Bunun sebebinin şebeke suyunda Çizelge 5.4'te belirtildiği gibi ortalama 2.2-2.6 mg K⁺/L potasyum iyonunun bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sulama sularında dikkat edilmesi gereken parametrelerin en önemlilerinden biri tuzluluk, diğeri ise pH'tır.

Tuzluluk toplam çözünmüş madde (TÇM) şeklinde ölçülmektedir ve elektriksel iletkenlik, TÇM'nin bir diğer gösterim tarzıdır. Bu sebeple çıkış suyunda belirli zaman aralıklarında numuneler alınarak pH ve tuzluluğu temsilen elektriksel iletkenlik parametreleri ölçülmüştür. Şekil 6.24'te desorpsiyon çıkışındaki elektriksel iletkenliğin zamana göre değişimi topluca gösterilmektedir. Görüldüğü gibi iletkenliğin iyon salınımından ötürü desorpsiyonun ilk saatlerinde biraz daha yüksek değerde olmasına karşın hemen dengeye geldiği ve daha sonra şebeke suyuna yakın konsantrasyonlarda devam ettiği görülmektedir.



Şekil 6.23 : Evsel atıksu arıtımında kullanılmış doymuş klinoptilolit yüzeyinden şebeke suyu geçirildiğinde çıkıştaki potasyum konsantrasyonunun zamana karşı değişimi.



Şekil 6.24 : Evsel atıksu arıtımında kullanılmış doymuş klinoptilolit yüzeyinden şebeke suyu geçirildiğinde çıkıştaki iletkenliğin zamana karşı değişimi.

Sulama suyu konusunda uyulması gereken parametreler Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği'nde yer almaktadır.

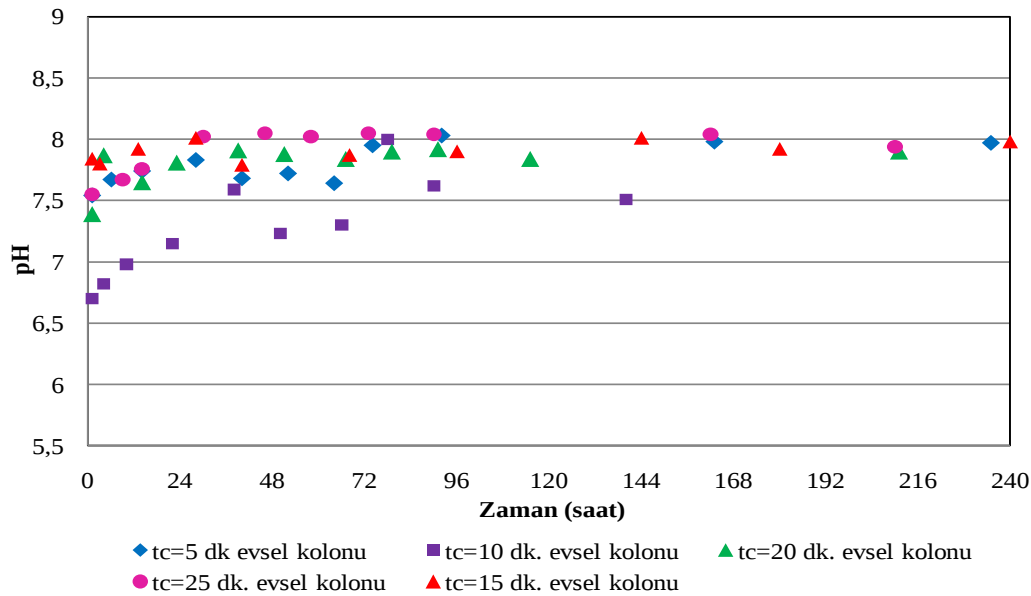
Bu tebliğ, 20 Mart 2010 tarihli ve 27527 sayılı Resmî Gazete'de yayınlanmıştır. Yapılmış olan çalışmada, pH ve iletkenlik parametreleri bu tebliğin Yedinci Bölümü olan 'Arıtılmış Atıksuların Geri Kazanımı ve Yeniden Kullanımı' bölümüne dayanarak irdelenmiştir.

Genel olarak, kolonlardaki çıkış suyunun elektriksel iletkenlik değerleri 460-545 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak değişmektedir. Çizelge 6.5'ten de görüldüğü üzere bu aralık değerler sulama suyunun kimyasal kalitesinin değerlendirilmesi için hazırlanan tabloda I.Sınıf Su sınıfına girmektedir.

Çizelge 6.5 : Sulama suyu elektriksel iletkenlik değerleri.

Parametre	Birim	Kullanımında zarar derecesi		
		Yok (I. sınıf su)	Az – orta (II. sınıf su)	Tehlikeli (III. sınıf su)
İletkenlik	$\mu\text{S}/\text{cm}$	< 700	700-3000	>3000

Şekil 6.25'te görüldüğü üzere desorpsiyon çıkışındaki pH'ın zamana göre değişimi 6.70-8.05 seviyesinde değişmektedir. Bu değerler benzer şekilde Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği'nde sulamada geri kullanılacak arıtılmış atıksuların sınıflandırılması için hazırlanan tabloda A kalite (pH=6-9) su sınıfına girmektedir.



Şekil 6.25 : Evsel atıksu arıtımında kullanılmış doymuş klinoptilolit yüzeyinden şebeke suyu geçirildiğinde çıkıştaki pH'ın zamana karşı değişimi.

Atıksulardan amonyum gideriminde klinoptilolit ile iyon değişimi etkili bir yöntemdir. Bu yöntemin sonucunda çıkan doymuş (exhausted) klinoptilolit, rejenere edilerek iyon değişimi yüzeyleri tekrar kullanılır hale getirilebilmektedir. Klinoptilolit, sahip olduğu yüksek katyon değişim kapasitesi, su tutma özelliği ve adsorbsiyon özelliği ile iyi bir toprak düzenleyicisi olarak tarımda kullanılması önerilen doğal bir maddedir. Öte yandan ECOSAN kapsamında, idrarın gübre amaçlı dolaylı kullanımına alternatif olarak, klinoptilolit ile idrardaki gübre etkin maddelerin geri kazanımı ile ilgili olumlu çalışmalar mevcuttur. Söz konusu çalışmalardan yola çıkılarak, bu çalışmada evsel atıksu arıtımından elde dilmiş olan doymuş (exhausted) klinoptilolitten gübre etkin maddelerin, tarımsal amaçlı kullanımı için, geri kazanım potansiyeli incelenmiştir. Bu yolla evsel atıksu arıtımında oluşan doymuş klinoptilolitin, kimyasal rejenerasyonuna bir alternatif oluşturulmakta ayrıca klinoptilolit üzerindeki gübre etkin maddelerin yararlı kullanım çerçevesinde besin zincirine geri verilerek nütrient çevrimlerinin tamamlanması potansiyeli de ortaya konmuş olmaktadır.

Bütün alışmalar birlikte değerlendirildiğinde, klinoptilolit yüzeyine amonyum idrardan da yüklense evsel atıksudan da yüklense benzer miktarlarda geri kazanıma ulaşıldığı grlmştir. Sonuç olarak bu çalışma ile arıtmada kullanılmış doymuş klinoptilolitin, kimyasal rejenerasyonla tekrar kullanımına alternatif olarak, arıtma sonrası tarımda gübre amaçlı kullanımının mümkün olabileceğine dair önemli ipuçları elde edilmiştir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, arıtma amaçlı amonyum gideriminde kullanılmış klinoptilolit, kimyasal rejenerasyonla tekrar kullanımına alternatif olarak, tarımda gübre amaçlı kullanılabilirliği irdelenmiştir. Bu kapsamda, Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin amonyum ve potasyum kapasiteleri belirlenmiş ve iyon değişim kapasitesi daha yüksek olan Gördes klinoptilolitinin sürekli sistemlerde davranışı incelenmiştir. Bunun yanında arıtma sonrası çıkan doymuş klinoptilolitten, desorpsiyon yöntemiyle, tutulan gübre etkin maddelerin geri kazanımı incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak başlangıç amonyum konsantrasyonu 100 mg NH_4^+ /L olarak hazırlanmış sentetik çözeltide, amonyum konsantrasyonun 10. saat sonunda artık dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Benzer şekilde farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanmış sentetik çözeltide potasyum konsantrasyonunun 8. saat sonunda önemli bir değişim göstermediği görülmüştür.
- Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin benzer konsantrasyonlardaki seçiciliğini belirlemek amacıyla 3 mek/L NH_4^+ ve K^+ iyonu içerecek şekilde hazırlanan sentetik çözeltide her iki klinoptilolit potasyuma karşı olan seçiciliğinin beklendiği gibi daha yüksek olduğu bulunmuştur.
- Sentetik amonyum çözeltisinde Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin maksimum amonyum tutma kapasitesi orta kuvvette evsel atıksuyun tipik değeri olan 25 mg NH_4^+ /L denge konsantrasyonu için en uygun model olan Langmuir izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla; 7.74 ve 18.52 mg NH_4^+ /g klinoptilolittir. Sonuç olarak, Gördes klinoptilolitinin maksimum amonyum tutma kapasitesinin Bigadiç'e göre iki katından fazla olduğu görülmektedir. Evsel atıksuda ise bu değerler Langmuir izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla; 5.62 ve 10.20 mg NH_4^+ /g klinoptilolittir.
- Sentetik potasyum çözeltisinde Bigadiç ve Gördes klinoptilolitlerinin maksimum potasyum tutma kapasitesi çalışılan evsel atıksuyun ortalama bir değeri olan 12 mg K^+ /L denge konsantrasyonu için en uygun model olan

Langmuir izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla; 15.22 ve 30.88 mg K⁺/g klinoptilolittir. Sonuç olarak, Gördes klinoptilolitinin potasyum kapasitesinin Bigadiç'e göre iki katı kadar olduğu görülmektedir. Evsel atıksuda ise bu değerler uygun izoterm modelleri ile hesaplandığında sırasıyla; 3.98 ve 10.50 mg K⁺/g klinoptilolittir.

- İzoterm deneylerinin model sınamalarında evsel atıksuda potasyum izotermi Freundlich izoterm modeline uyum gösterirken, diğer tüm numuneler Langmuir izoterm modeliyle daha iyi korelasyon katsayısı vermişlerdir.
- Sürekli sistem deneyleri ile farklı temas sürelerinde yapılan amonyum kırılma noktası (breakthrough) analizlerinde, beklenildiği gibi, temas süresinin sistem verimliliğini önemli miktarda etkileyen bir parametre olduğu gözlenmiştir. Temas süresinin artmasıyla servis süresi artmakta ve rejenerasyona kadar olan süre gecikmektedir. Yaklaşık 25-30 mg NH₄⁺/L konsantrasyonda % 90 lık verim esas alındığında tc=10 dk. için servis süresi 30 saat iken, tc=25 dk. için 96 saat (4 gün) olmaktadır.
- Kolon sistemlerinde klinoptilolit amonyum ve potasyum iyonları tarafından kullanılan kapasitesi ile teorik katyon değiştirme kapasitesi karşılaştırılmıştır. Buna göre, farklı temas sürelerindeki artıma kolonunda klinoptilolit teorik katyon değiştirme kapasitesinin ortalama % 30'unun amonyum ve potasyum iyonları tarafından kullanıldığı bulunmuştur.
- Arıtma deneylerinde klinoptilolit kolonu çıkış suyunda ölçülen pH ve elektriksel iletkenlik parametrelerinde başlangıç değerlerine göre önemli bir değişiklik görünmemektedir.
- Bir anyon olduğu için klinoptilolit yüzeyine iyon değişimiyle fazla tutulması beklenmeyen ortofosfatın başlangıç konsantrasyonu düşük olmasına rağmen süreç içerisinde giderimi incelenmiş ve yaklaşık % 20 olarak bulunmuştur.
- Potasyum bir kirletici olmamasına rağmen, bitkiler için bir besi maddesidir ve bu çalışmada ile de teyid edildiği üzere klinoptilolit potasyuma karşı olan seçiciliği yüksektir. Bu maksatla arıtım deneylerinde potasyumun sistemdeki davranışı izlenerek klinoptilolit üzerine ne kadar potasyum yüklendiği incelenmiştir. Amonyum arıtımının yanında potasyumun klinoptilolit üzerine yüklenmesinin amonyuma göre daha uzun sürede gerçekleştiği izlenmiştir.

- Farklı temas süreleri ile yüklenmiş arıtmadan çıkan doymuş (exhausted) klinoptilolit üzerinden, uygulamadaki sulama ya da yağışı benzetmek amacıyla, şebeke suyu kullanılarak, desorpsiyon yöntemiyle tutulan amonyumun % 86 ile 94 arası geri kazanılabilir olduğu bulunmuştur.
- Desorpsiyon çıkış suyunda ilk günü yoğun olmakla birlikte, amonyum salınımı yaklaşık 10 güne kadar devam etmektedir. Gerçek koşullarda, gübre amaçlı uygulamadaki yağış ve sulamanın sürekli olmayacağıda gözönüne alınırsa doymuş klinoptilolit yavaş salımlı azot gübresi özelliğine sahip olduğu görülmektedir.
- ECOSAN kapsamında, idrarın tarımsal amaçlı dolaylı kullanım çalışmalarıyla kıyaslandığında klinoptilolit üzerine yüklemenin menşenin etkisinin önemli olmadığı görülmüştür. Bir başka ifadeyle, klinoptilolit yüzeyine amonyum idrardan da yüklense evsel atıksudan da yüklense benzer miktarlarda geri kazanıma ulaşıldığı ortaya konmuştur.
- Desorpsiyon işleminde ilk saatlerde doymuş (exhausted) klinoptilolitten potasyum geri kazanımı görüldüğü halde daha sonra şebeke suyundaki potasyumu tuttuğu gözlenmiştir. Sistemde gözlenen potasyum geri kazanımının % 10'un altında olduğu bulunmuştur.
- Desorpsiyon işleminde çıkış suyunun pH ve elektriksel iletkenlik parametreleri, Atıksu Arıtma Tesisleri Teknik Usuller Tebliği'nin yedinci bölümü olan 'Arıtılmış Atıksuların Geri Kazanımı ve Yeniden Kullanımı' bölümüne dayanarak irdelenmiştir. Elektriksel iletkenlik değeri I. Sınıf Su limitleri arasında, pH ise A kalite su sınıfında yer alarak tarımsal amaçlı kullanım için uygun olduğu görülmüştür.

Bu çalışma evsel atıksudan amonyum gideriminde kullanılmış klinoptilolitten, gübre etkin maddelerin geri kazanımı konusunda yapılmış ilk çalışmalardan birisidir ve dolayısıyla teknik olarak yapılabilirliği irdelenmiştir.

Arıtma amaçlı amonyum gideriminde kullanılmış klinoptilolit, kimyasal rejenerasyonla tekrar kullanımına alternatif olarak yapılmış bu çalışmaya ilaveten, kimyasal rejenerasyonun maliyeti ve elde edilen ürünün değeri yansıtılarak ekonomik bir analiz yapılması önerilmektedir.

Ekonomik olarak bakıldığında, arıtma sistemlerinde her defasında yeni klinoptilolit kullanımı gerektirmesine karşın, son yıllarda öne çıkan sürdürülebilirlik ve geri kazanım ilkeleri kapsamında, doymuş (exhausted) klinoptilolitın gübre amaçlı kullanılmasının katma değerinin de göz önünde tutulması gerekmektedir.

Bunun yanında, toprağa yararlı etkileri bilinen klinoptilolitın arıtma işlevinin yanında arıtma sonrası değerlendirilebilecek kaynak olarak etkinliğini daha detaylı olarak belirlemek adına toprakta uygulama çalışmalarının yapılması önerilmektedir.

Ayrıca bu çalışmada, klinoptilolit kullanılarak fosfor giderim araştırmaları sınırlı kalmıştır ve daha detaylı olarak incelenmesi önerilmektedir.

Sonuç olarak, hem rejenerasyona alternatif hem de arıtma sürecinde oluşmuş gübre etkin maddelerin besin zincirine geri kazanılacağı ortaya konmuştur. Gübre etkin maddelerin bitkilerin yararlı kullanımına sunulması bağlamında; amonyum klinoptilolit yüzeyine idrardan yüklenmesi ile evsel atıksudan yüklenmesi sonucunda benzer miktarlarda geri kazanıldığına dair önemli sonuçlara ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Ames L.L.**, 1967. Zeolite Removal of Ammonium Ions from Agricultural and Other Wastewaters, *Proc. 13th Pacific Northwest Ind. Waste Conference*, Washington State University, Pullman, Washington.
- Allar, A.D.**, 2006. Yüksek Konsantrasyonda Amonyum İçeren Atıksulardan İyon Değişimi ile Amonyum Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- APHA**, 1998. WEF., AWWA Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association: Washington, DC.
- Ashrafizadeh, S.N., Khorasani, Z. and Gorjiara, M.**, 2008. Ammonia removal from aqueous solutions by Iranian natural zeolite, *Separation Science and Technology*, **43**, 960–978.
- Bayram, S.**, 2005. İdrarın Gübre Olarak Değerlendirilmesinde Klinoptilolitle İyon Değişiminin Yeri, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I.**, 1994. Post Equalization of Ammonia Peaks, *Water Research*, **28** (9), 2039-2042.
- Belir Baykal, B. and Sekoulov, I.**, 1993. Upgrading Wastewater Treatment Plants Using Filters with Biological Activity, 2nd International Specialized Conference on Upgrading of Wastewater Treatment Plants, Technical University of Berlin, Germany.
- Belir Baykal, B.**, 1998. Clinoptilolite and Multipurpose Filters for Upgrading Effluent Ammonia Quality under Peak Loads, *Wat. Sci.Tech*, **37**(9), 235-242.
- Belir Baykal, B. and Akça Güven, D.**, 1997. Performance of Clinoptilolite Alone and in Combination with Sand Filters for the Removal of Ammonia Peaks from Domestic Wastewater, *Wat. Sci.Tech*, **35**(7), 47-54.
- Belir Baykal, B., Akça Güven, D., Yalçın, Ç. ve Günez, Ş.**, 1996b. Klinoptilolit Kullanımı ile Atıksulardan Amonyak Giderimi, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, **6**(1), 25-32.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I.**, 1996a: The Use of Ion Exchange in Ammonia Removal under Constant and Variable Loads, *Environmental Technology*, **17**, 717-726.
- Belir Baykal, B.**, 2003. Ion Exchange with Clinoptilolite: A Potential Alternative for Ammonia Recovery from Wastewater, IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, Lübeck-Germany.
- Belir Baykal, B., Çınar, S. and Allar, A.**, 2003. An Appraisal of Ion Exchange with Clinoptilolite at Higher Ammonia Concentrations, 6nd IWA International Specialty Symposium on Strong Nitrogenous and Agro Wastewater, Seul – South Korea.

- Belir Baykal, B., Bayram, S., Akkaymak, E. and Çınar, S.,** 2004a. Removal of Ammonium from Human Urine through Ion Exchange with Clinoptilolite and its Recovery for Further Reuse, *Wat. Sci.Tech*, **50**(6), 149-156.
- Belir Baykal, B., Witte, G. and Sekoulov, I.,** 2004b. Upgrading of a Nitrification/Denitrification Unit through Activated Carbon Adsorption, Ion Exchange and Residual Nitrification, IWA 6th Small Water and Wastewater Systems Conference, Perth – Avustralya.
- Belir Baykal, B., Çınar, S. ve Allar, A.,** 2005. Bigadiç Klinoptilolitinin İyon Değişimi Yoluyla Sulardan Amonyum Giderim Potansiyelinin Değerlendirilmesi, TÜBİTAK, Proje No : MİSAG 204, İstanbul.
- Belir Baykal, B., Allar, A. and Çınar, S.,** 2005b. An Appraisal Of The Possible Use Of Clinoptilolite As A Biofilm Support Medium, 1s' IWA-ASPIRE (Asia Pacific Regional Group) Conference and Exhibition, Singapur, 10-15 July.
- Belir Baykal, B., Allar, A., İnanc, H. and Çınar, S.,** 2005c. A preliminary appraisal of simultaneous use of ion exchange and biological activity for the control of nitrogen discharges under peak loads, Nutrient Management in Wastewater Treatment, Krakow, Polonya, 18-21 September.
- Belir Baykal, B., Allar, A.D. ve Bozkır, E.D.,** 2008. ECOSAN Yaklaşımı, Kaynakta Ayrılmış İdrarın Tarımda Uygulanması ve Halkın Kabulü Üzerine Bir Ön Çalışma, *Çevre Bilim Teknoloji Dergisi*, **3**(1), 21-30.
- Belir Baykal, B., Kocaturk, N.P., Allar, A.D. and Sari B.,** 2009. The effect of initial loading on the removal of ammonium and potassium from source separated human urine via clinoptilolite, *Water Science and Technology*, **10**, No. 60, 2515-2520.
- Booker, N.A., Cooney, E.L. and Priestly, A.J.,** 1996. Ammonia Removal from Sewage Using Natural Australian Zeolite, *Wat. Sci.Tech*, **34**(9), 17-24.
- Breck, D. W.,** 1974: Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York, 771.
- Cejka, J., Bekkum, H. V., Corma, A. and Schüth, F. (Eds.),** 2007. Introduction to zeolite science and practice, Amsterdam, Elsevier B.V.
- Chung, Y.C., Son, D.H., Ahn, D.H. and Kim, D.W.,** 1999. Nitrogen Removal in Wastewater Using Natural Zeolite Powder as Biofilm Media, Proceedings of Conference on Biofilm Systems, New York-USA.
- Cincotti, A., Lai, N., Orru, R. and Cao, G.,** 2001. Sardinian Natural Clinoptilolites For Heavy Metals And Ammonium Removal: Experimental And Modeling, *Chemical Engineering Journal*, **84**, 275-282.
- Cintoli, R., Di Sabatino, B., Galeotti, L. and Bruno, G.,** 1995. Ammonium uptake by zeolite and treatment in UASB reactor of piggery wastewater, *Water Science and Tech.*, **32**, No:12, pp73-81
- Cooney, E.L., Booker, N.A., Shallcross, D.C. and Stevens, G.W.,** 1999. Ammonia Removal from Wastewaters Using Natural Australian Zeolite. I. Characterization of the Zeolite, *Separation Science and Technology*, **34**(12), 2307 - 2327.

- Çınar, S.,** 2003a. Bigadiç Klinoptiloliti İle Sulardan Amonyum Giderimi ve Kalsiyumun Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dimova, G., Mihailov, G. and Tzankov, Tz.,** 1999. Combined Filter For Ammonia Removal - Part I: Minimal Zeolite Contact Time And Requirements For Desorption, *Water Science and Technology*, **39**, 123-129.
- DPT.,** 1996. Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt-1, Lületaş Tabakalı Sepiyolit-Atapulgit (Paligorskit), Grafit, Mika, Barit, Talk, Alunit, Zeolit, T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yayın No: DPT:2421-ÖİK:480.
- Englert, A.H. and Rubio, J.,** 2005. Characterization and Environmental Application Of A Chilean Natural Zeolite, *International Journal of Mineral Processing*, **75**, 21-29.
- Esenli, F.,** 1992. Gördes Çevresindeki Neojen Serilerin ve Zeoliteslerinin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ganrot, Z., Dave, G. and Nilsson, E.,** 2007. Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon, *Bioresource Technol.*, **98**(16), 3112-3121.
- Gisvold, B., Ödegard, H. and Föllesdal, M.,** 2000a. Enhanced Removal of Ammonium by Combined Nitrification / Adsorption in Expanded Clay Aggregate Filters, *Wat. Sci.Tech*, **41**(4-5), 409-416.
- Gisvold, B., Ödegard, H. and Föllesdal, M.,** 2000b. Enhancing The Removal of Ammonia in Nitrifying Biofilters by the Use of a Zeolite Containing Expanded Clay Aggregate Filtermedia, *Wat. Sci.Tech*, **41**(9), 107-114.
- Gottardi, G. and Galli, E.,** 1985. Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin.
- Hedström, A.,** 2001. Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: A Literature Review, *Journal of Environmental Engineering*, August, 673-681.
- Hedström, A. and Amofah, L.R.,** 2008. Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems, *Journal of Environmental Engineering and Science*, **7**, 53-61
- Hlavay, J., Vigh, Gy., Olaszi, V. and Inczedy, J.,** 1982. Investigations On Natural Hungarian Zeolite For Ammonia Removal, *Water Research*, **16**, 417-420.
- Inglezakis, V. J., Hadjiandreou K. J., Loizidou M. D. and Grigoropoulou H. P.,** 2001. Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed, *Water Research*, **35**, 2161-2166.
- İnan, H.,** 2001. Atıksulardan İyon Degisimi İle Amonyak/Amonyak Piklerinin Giderim Esasları ve Bigadiç Klinoptilolitinin Kullanımı, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İnan, H. and Beler Baykal, B.,** 2005. Clinoptilolite: A Possible Support Material for Nitrifying Biofilms for Effective Control of Ammonium Effluent Quality? *Water Science and Technology*, **51**, 63-70.

- Işıldar, A.A.**, 1999. Toprağa zeolit ilavesinin nitrifikasyon üzerine etkisi, *Journal of Agriculture and Forestry*, **23**, 363-368.
- Jorgensen, S.E., Libor, O., Graber, K.L. and Baraks, K.**, 1976. Ammonia Removal by Use Of Clinoptilolite, *Water Research*, **10**, 213-224.
- Jönsson, H.**, 2003. “The role of Ecosan in achieving sustainable nutrient cycles”, Preprints IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation “Ecosan-closing the loop, 7-11 April, Lubeck, Germany.
- Kavoosi, M.**, 2007. Effects of zeolite application on rice yield, nitrogen recovery, and nitrogen use efficiency, *Soil Science and Plant Analysis*, **38**, 69-76.
- Klieve, J.R. and Semmens, M.J.**, 1980. An Evaluation of Pretreated Natural Zeolites for Ammonium Removal. *Water Research*, **14**, 161-168.
- Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T. ve Ayok, T.**, 2001. Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları. TÜBİTAKMAM, Malzeme ve Kimya Tek. Arş. Enst., Rapor No: KM 362, Proje No: 5015202, P.K.21, Gebze.
- Kocatürk, P.**, 2010. Kaynakta Ayrılmış İdrardaki Nütrientlerin Klinoptilolitle Geri Kazanımı ve Tarımda Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Komarowski, S. and Yu, Q.**, 1997. Ammonium Ion Removal From Wastewater Using Australian Natural Zeolite: Batch Equilibrium and Kinetic Studies, *Environmental Technology*, **18**, 1085-1097.
- Koon, J.H. and Kaufman, W.J.**, 1975. Ammonia Removal from Municipal Wastewater by Ion-Exchange, *Journal WPCF*, **47**, 448-465.
- Kithome, M., Paul, J. W., Lavkulich, L. M. and Bomke, A. A.**, 1998. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by natural zeolite clinoptilolite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**(3), 622–629.
- Kuleyin, A. ve Ergun, O.N.**, 2004. Dogal Çankırı-Çorum Zeoliti Kullanılarak Sulu Ortamdan Amonyak-Azotunun Gideriminin İncelenmesi, *I. Ulusal Çevre Kongresi*, Sivas, Türkiye, 13-15 Ekim, 487-494.
- Kurama, H. ve Kaya, M.**, 1998. Atıksu Arıtımında $\text{Ca}^{++}/\text{NH}_4^+$ Dengesi ve Endüstriyel Kullanım Parametrelerinin Belirlenmesi, *Kayseri Atıksu Sempozyumu*, Kayseri, 396-400.
- Lahav, O. and Green, M.**, 1998. Ammonium Removal Using Ion Exchange and Biological Regeneration, *Water Research*, **32**, 2019-2028.
- Langella, A., Pansini, M., Cappeletti, P., Gennaro, B., Gennaro, M. and Colella, C.**, 2000. Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} Exchange for Na^+ in a Sedimentary Clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Microporous and Mesoporous Materials*, **37**, 337-343.
- Leyva-Ramos, R., Aguilar-Armenta, G., Gonzalez-Gutierrez, L.V., Guerrero-Coronado, R.M. and Mendoza-Barron, J.**, 2004. Ammonia Exchange on Clinoptilolite from Mineral Deposit Located in Mexico, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 651-657.

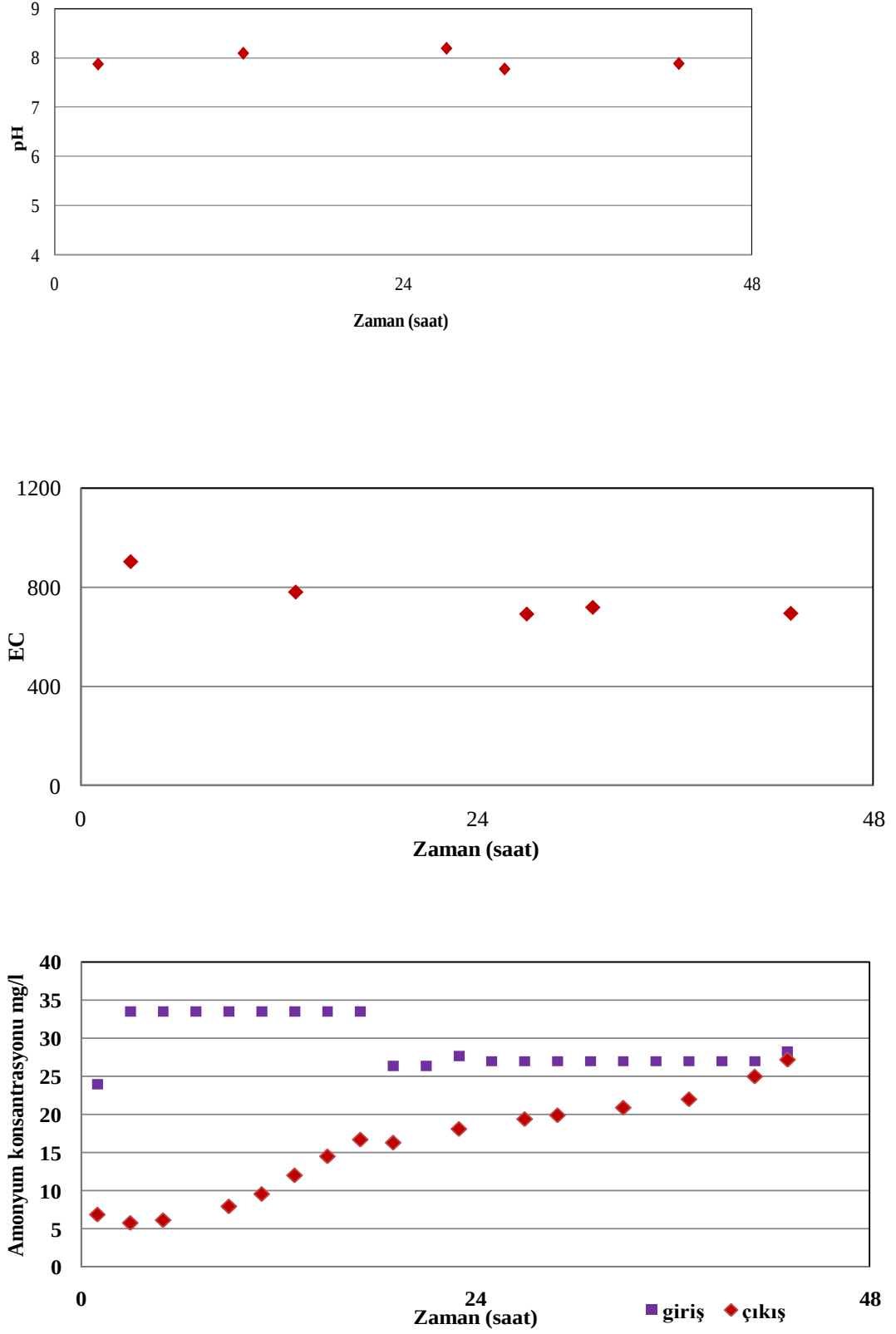
- Liberti, L., Boari, G. and Passino, R.,** 1979. Phosphates and Ammonia Recovery from Secondary Effluents by Selective Ion Exchange with Production of A Slow Release Fertilizer, *Water Research*, **13**, 65-73.
- Liberti, L., Boari, G., Petruzzelli, D and Passino, R.,** 1981. Nutrient Removal and Recovery from Wastewater by Ion Exchange, *Water Research*, **15**, 337-342.
- Liberti, L., Iimini, N., Lopez, A., Passino, R. and Boari, G.,** 1986. The 10 m³h⁻¹ RIMNUT Demonstration Plant at West Bari for Removing and Recovering N and P from Wastewater, *Water Research*, **20**, 735-739.
- Linne, R.S. and Semmens, M.J.,** 1985. Studies on the Ammonium Removal and Filtration Performance and Regeneration of Clinoptilolite, Proceedings of the 39. Industrial Waste Conference, Purdue University, 757-770.
- Liu C.,** 2000. A Study On The Utilization of Zeolite for Ammonia Removal from Composting Leachate, *Master thesis*, The University of British Columbia.
- McVeigh, R. and Weatherley, L.,** 1999. Ammonium ion Removal from Secondary Effluent through Ion Exchange: The Effect of Biological Activity and the Presence of Other Cations, *Wat. Sci.Tech*, **40**(2), 143-149.
- McLaren, J. R. and Farquahar, G.J.,** 1973. Factors Affecting Ammonia Removal by Clinoptilolite, *Journal of the Environmental Engineering Division ASCE*, August '73, 429-446.
- Mercer, B.W., Ames, L.L., Thouhill, C.J., Vanslyke, W. J. and Deau, R.B.,** 1970. Ammonium Removal from Secondary Effluents by Selective Ion Exchange, *Journal of WPCF*, **42**, 95-107.
- Mikkers, Y.,** 2009. Regeneration of Zeolites Used for Ammonium Removal from Anaerobic Groundwater, *Master thesis*, Delft University of Technology, Delft.
- Mumpton, F.A.,** 1983. Natural Zeolites. Zeo-agriculture, use of natural zeolites in agriculture and aquaculture. Westview press, Colorado, pp 33-43.
- Nguyen, L.,** 1997. Natural New Zealand zeolites for ammonium and phosphate removal from agricultural wastewaters, *Water and wastes in New Zealand*, **96**, 34-38.
- Nguyen, M.L. and Tanner, C.C.,** 1998. Ammonium Removal from Wastewaters Using Natural New Zealand Zeolites, *New Zealand Journal of Agricultural Research*, **41**, 427-446.
- Oldenburg, M. and Sekoulov, L,** 1995. Multipurpose Filters with Ion Exchanger for the Equalization of Ammonia Peaks, *Water Science and Technology*, **32**, 199-206.
- Otterpohl, R., Braun, U. and Oldenbug, M.,** 2002. "Innotiative technologies for decentralized wastewater management in urban and pre-urban areas", Proceedings of IWA Fifth Specialized Conference on Small Water and Wastewater Treatment Systems, **1**, 27-36.

- Perrin T.S., Drost D.T., Boettinger J.L. and Norton J.M.,** 1998. Ammonium loaded clinoptilolite: A slow-release nitrogen fertilizer for sweet corn, *J. Plant Nutrition*, **31**, 255-259.
- Rehakova, M., Cuvanova, S., Dzivak, M., Rimar, J. and Gaval'ova, Z.,** 2004. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type, *Solid State and Materials Science*, **8**, 397-404.
- Sakadevan, K., and Bavor, H. J.,** 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags, and zeolite to be used as substrates in constructed wetlands systems., *Water Res.*, **32**(2), 393-399.
- Sarioglu, M.,** 2005. Removal of Ammonium from Municipal Wastewater Using Natural Turkish (Dogantepe) Zeolite, *Separation and Purification Technology*, **41**(1), 1-11.
- Schoeman, J.J.,** 1986. Evaluation of a South African Clinoptilolite for Ammonia-Nitrogen Removal from an Underground Mine Water, *Water SA*, **12**, 73-82,.
- Semmens, M.J. and Porter, P.S.,** 1979. Ammonium Removal by Ion Exchange: Using Biologically Restored Regenerant, *Journal of WPCF*, **51**(12), 2928-2940.
- Semmens, M.J., Wang, J.T. and Booth, A.C.,** 1977. Nitrogen removal by Ion Exchange: Biological Regeneration of Clinoptilolite, *Journal of Water Pollution Control Federation*, December 1977, 2431-2444.
- Semmens, M.J.,** 1984. Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, in *Zeoagriculture Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, 623-671, Eds.Pon, W.G and Mumpton, F.A.
- Sirkecioğlu, A.,** 1993. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH_4^+ Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yurtoğlu, A.,** 2007. Türk Klinoptilolitlerinin Mineralojik Özelliklerinin İyon Değişimi Yöntemiyle Amonyum Giderim Kapasitesi Üzerindeki Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Wang, S. and Peng, Y.,** 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, **156**, 11-24
- Weber, W.J.,** 1972. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York.

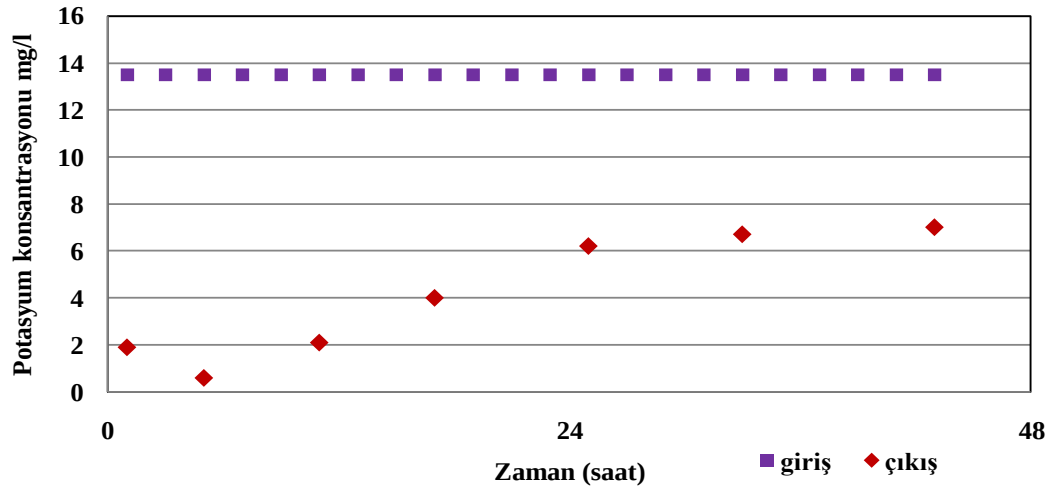
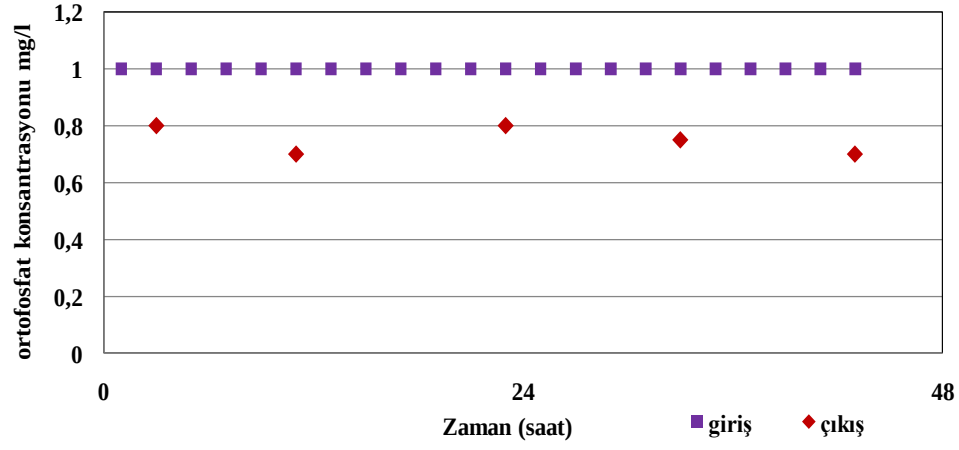
EKLER

EK A.1 : Şekiller

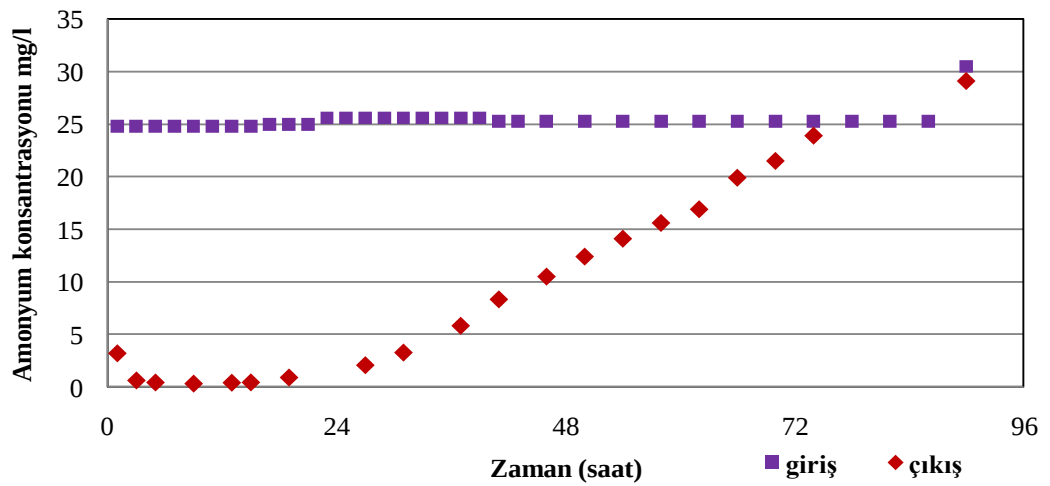
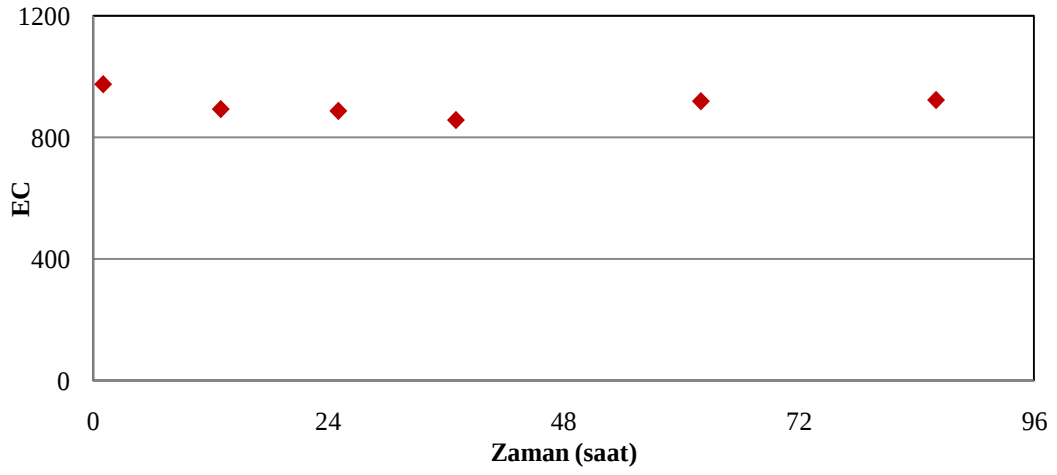
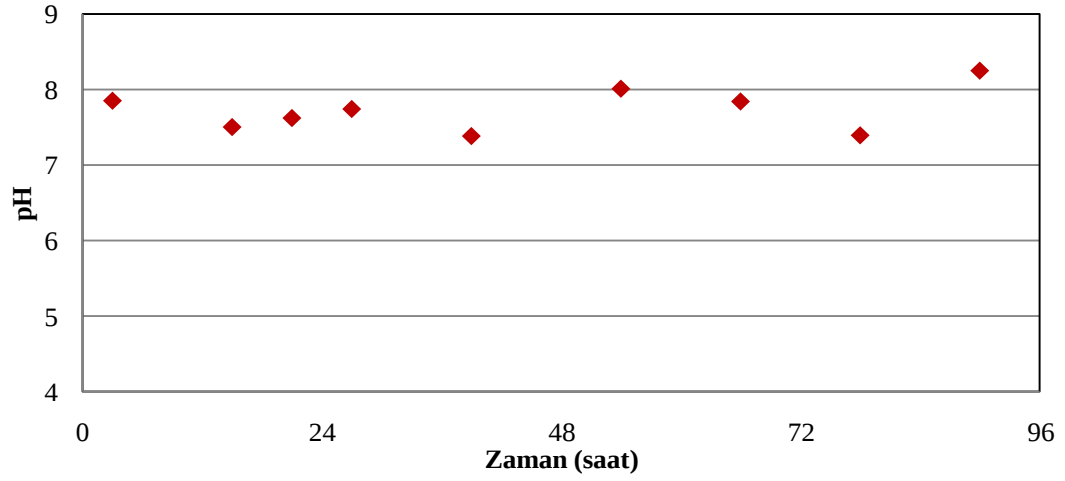
EK A.1



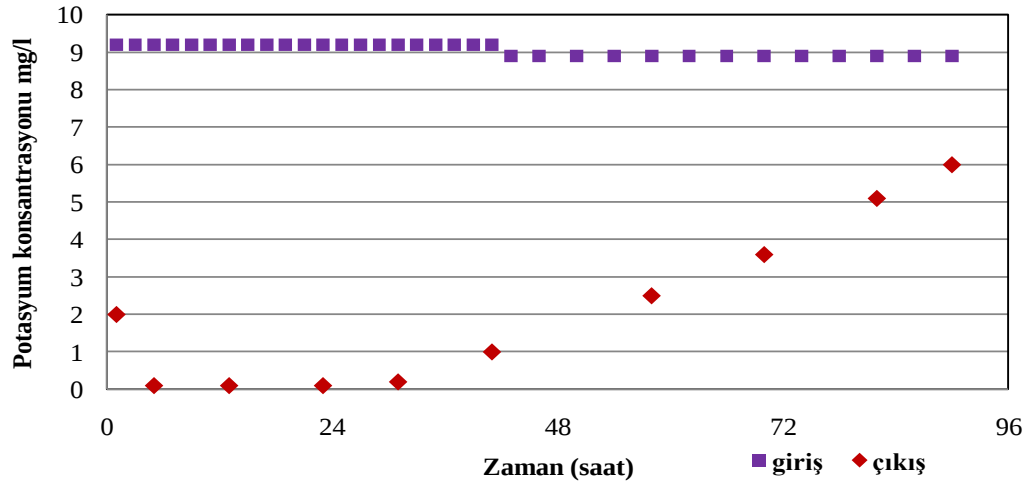
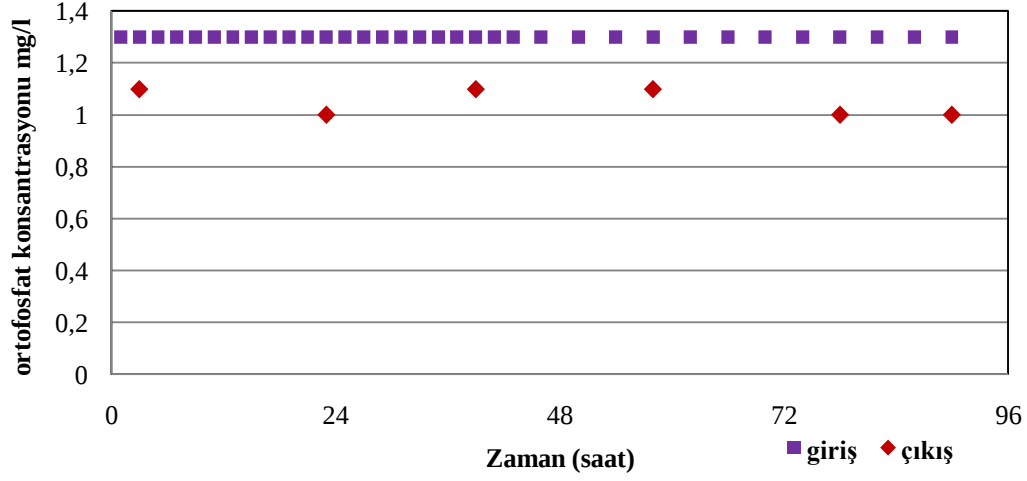
Şekil A.1: Temas süresi 5 dakika olan evsel atıksu kolonunda pH, elektriksel iletkenlik ve amonyum değişimleri.



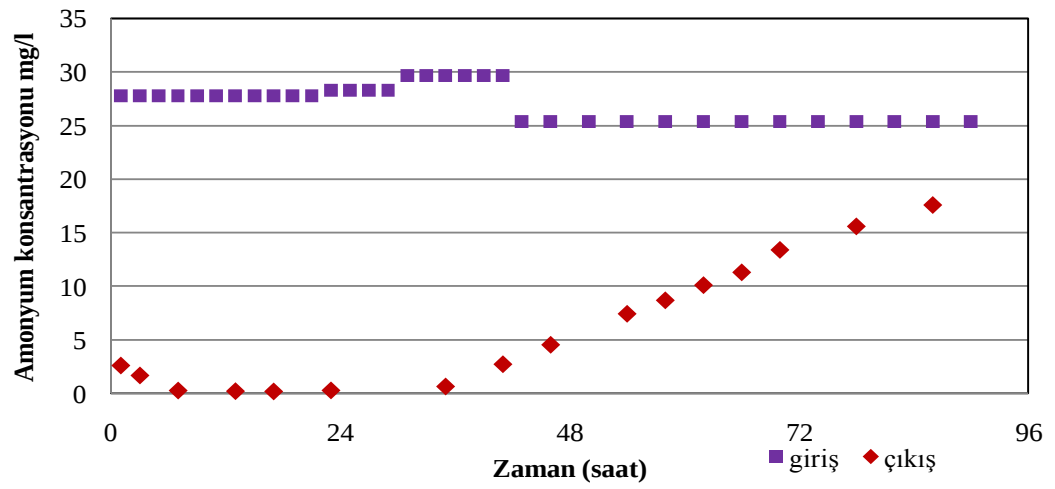
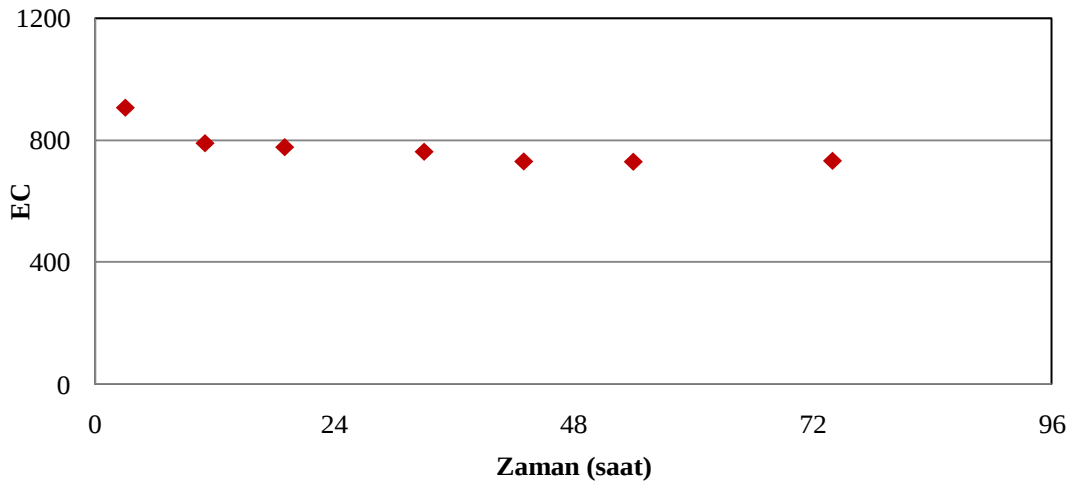
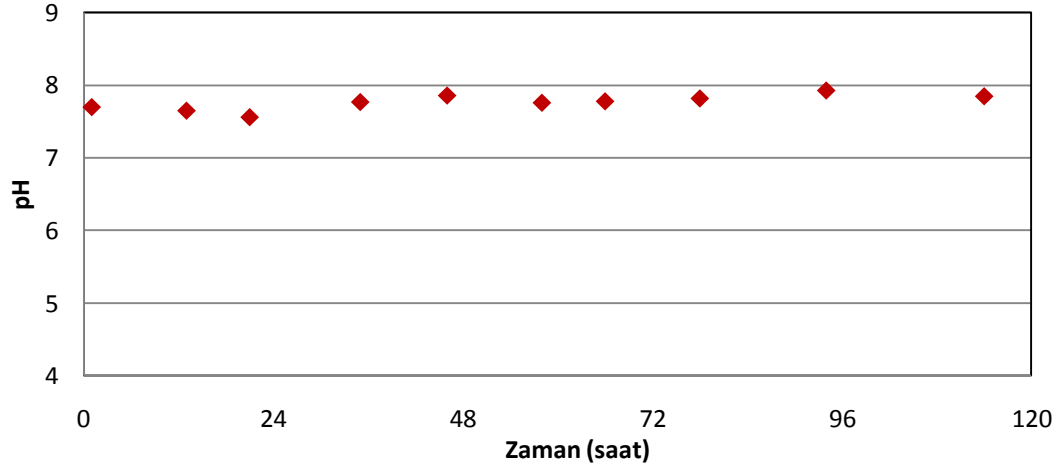
Şekil A.2: Temas süresi 5 dakika olan evsel atıksu kolonunda ortofosfat ve potasyum konsantrasyonları değişimleri.



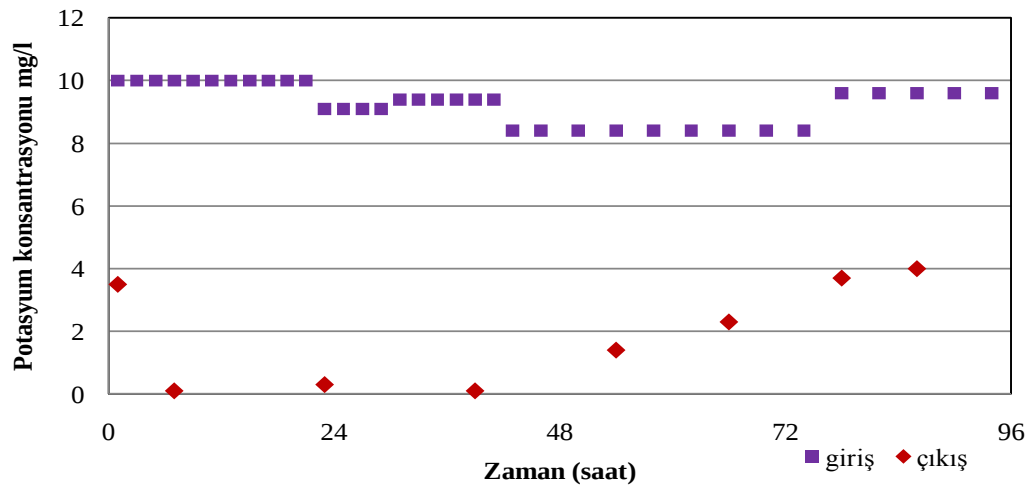
Şekil A.3: Temas süresi 10 dakika olan evsel atıksu kolonunda pH, elektriksel iletkenlik ve amonyum değişimleri.



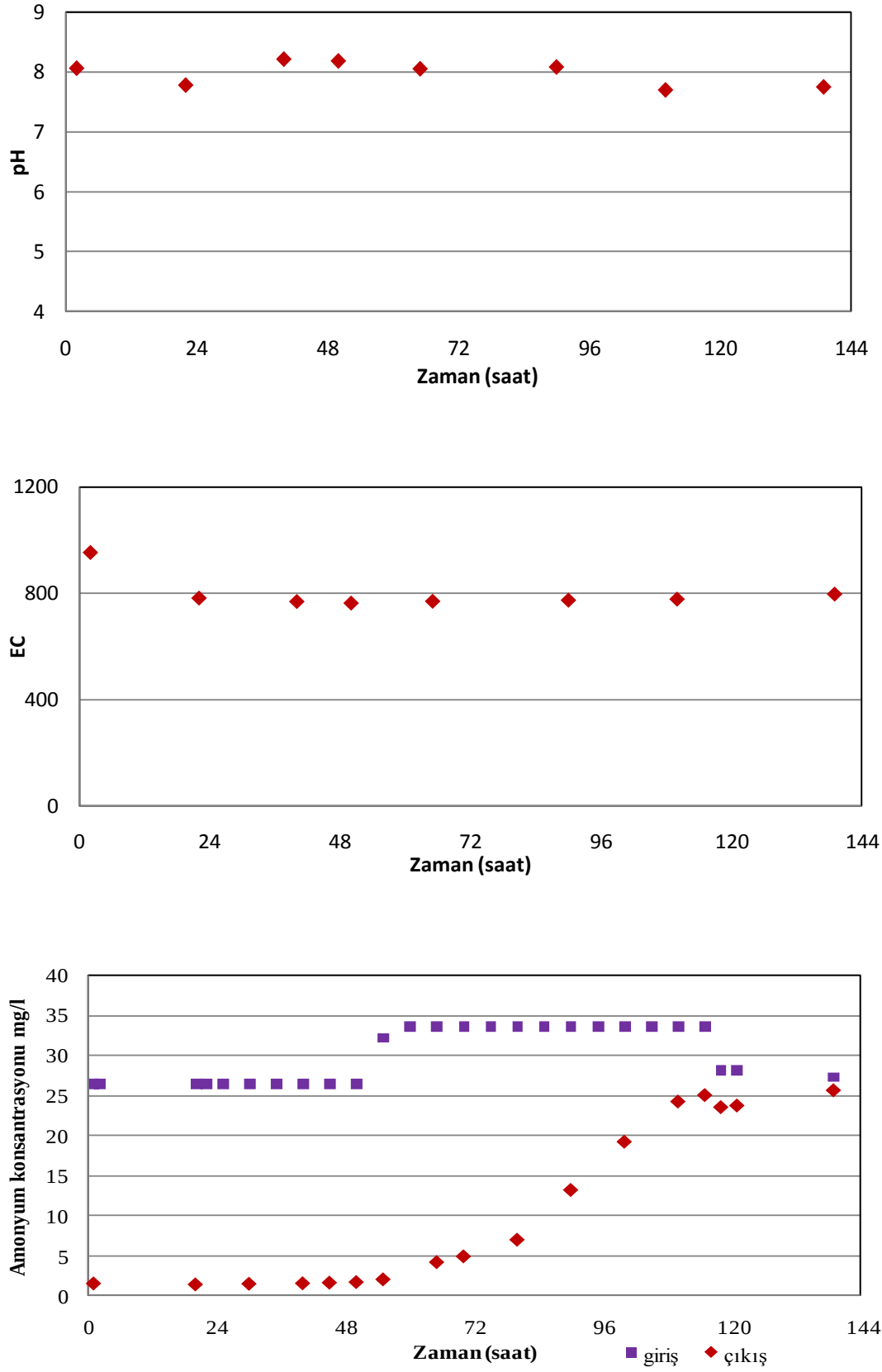
Şekil A.4: Temas süresi 10 dakika olan evsel atıksu kolonunda ortofosfat ve potasyum konsantrasyonları değişimleri.



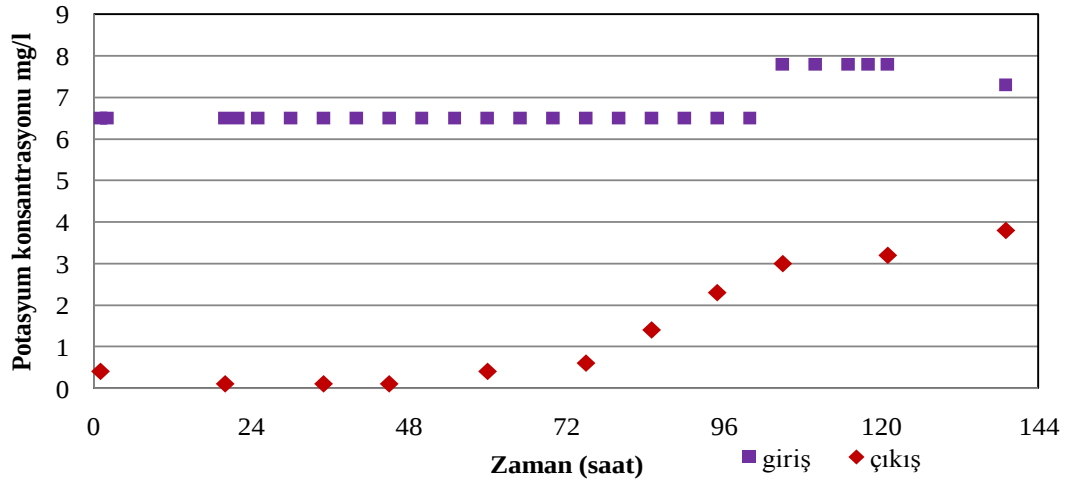
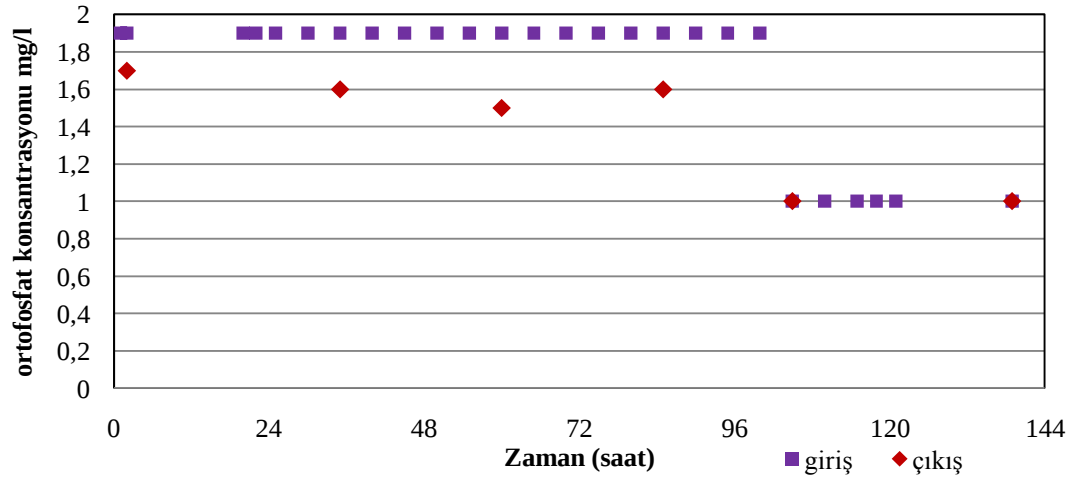
Şekil A.5: Temas süresi 15 dakika olan evsel atıksu kolonunda pH, elektriksel iletkenlik ve amonyum değişimleri.



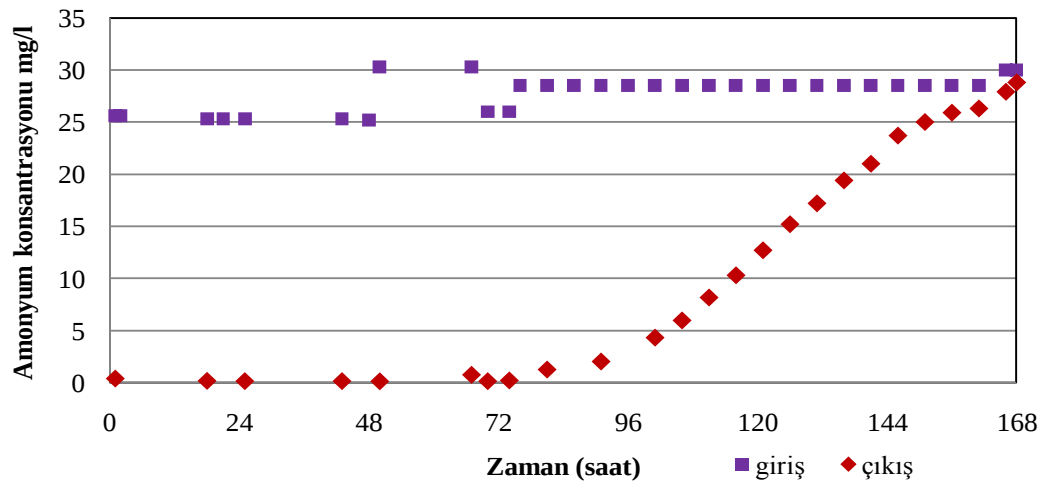
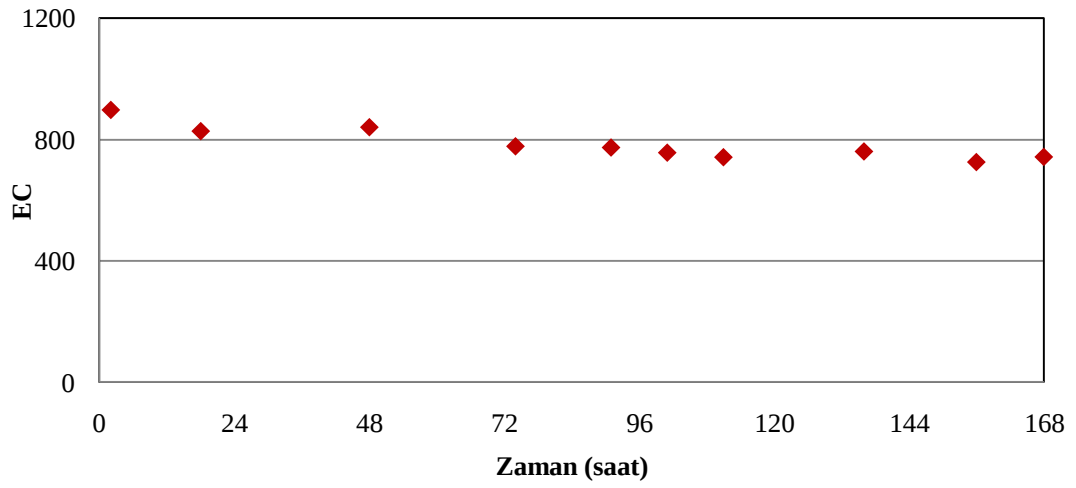
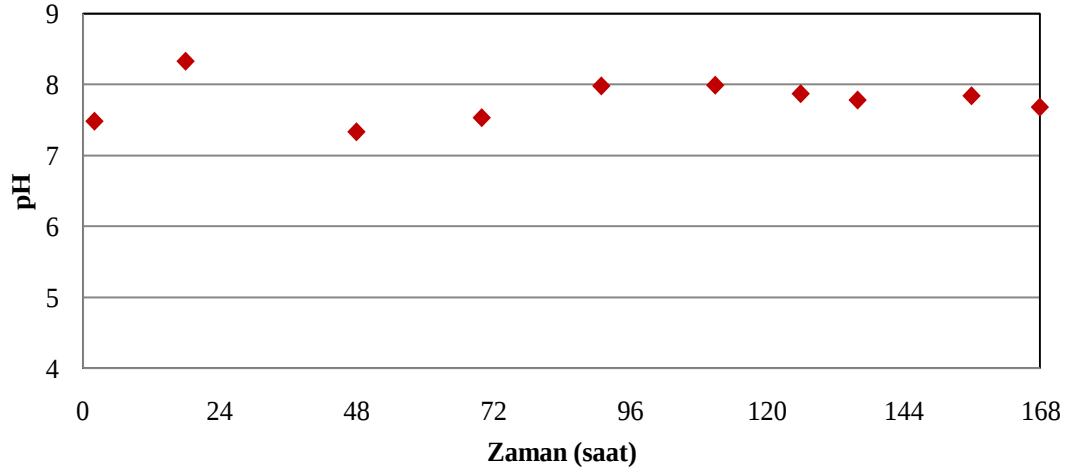
Şekil A.6: Temas süresi 15 dakika olan evsel atıksu kolonunda potasyum konsantrasyonları değişimleri.



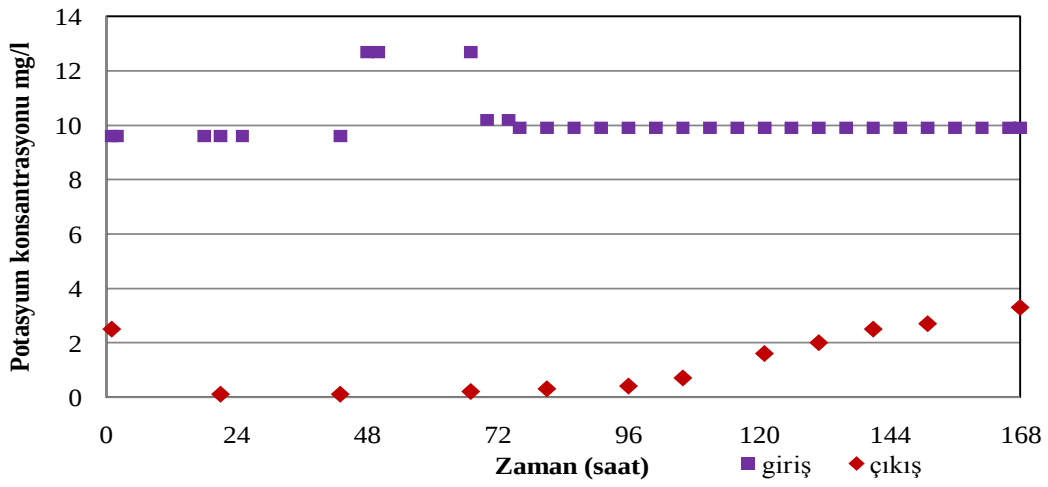
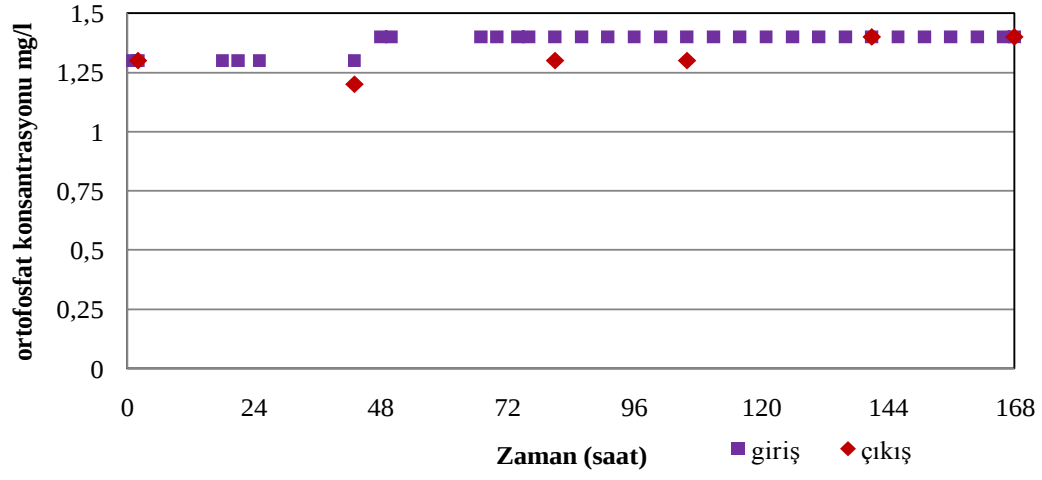
Şekil A.7: Temas süresi 20 dakika olan evsel atıksu kolonunda pH, elektriksel iletkenlik ve amonyum değişimleri.



Şekil A.8: Temas süresi 20 dakika olan evsel atıksu kolonunda ortofosfat ve potasyum konsantrasyonları değişimleri.

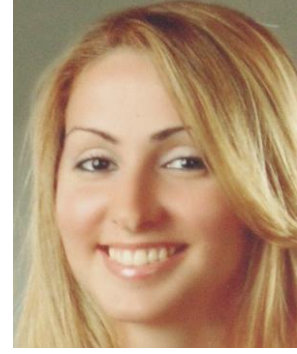


Şekil A.9: Temas süresi 25 dakika olan evsel atıksu kolonunda pH, elektriksel iletkenlik ve amonyum değişimleri.



Şekil A.10: Temas süresi 25 dakika olan evsel atıksu kolonunda ortofosfat ve potasyum konsantrasyonları değişimleri.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Büşra SARI

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul-1985

Adres: Kasımpaşa/İstanbul

Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği

Yayın Listesi:

- **Belir Baykal B., Kocaturk N.P., Allar A.D. and Sari B.,** 2009. The effect of initial loading on the removal of ammonium and potassium from source separated human urine via clinoptilolite, *Water Science and Technology*, **10**, 60, 2515-2520.