

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKSULARDAN İYON DEĞİŞİMİ İLE
AMONYAK / AMONYAK PİKLERİNİN GİDERİM ESASLARI
VE BİGADİÇ KLİNOPTİLOLİTİNİN KULLANIMI**

**T.C. YÖNEKÖÇÜRLÜK KURULU
BİLGİLENDİRME MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Hatice İNAN
(501942020)**

112219

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Şubat 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Ekim 2001**

**Tez Danışmanı :
Diğer Jüri Üyeleri**

**Prof.Dr. Bilsen BELER BAYKAL
Prof.Dr. Olcay TÜNAY (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Hasan Ali SAN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Ferhan ÇEÇEN (B.Ü.)
Doç.Dr. Işıl BALCIOĞLU (B.Ü.)**

Bilsen Beler Baykal
Olcay Tünay
Hasan Ali San
F. Çeçen
Işıl Balcioğlu

EKİM 2001

ÖNSÖZ

Hayatımın en önemli varlıkları olan canım kızıma, sevgili eşime ve haklarını hiç bir zaman ödeyemeyeceğim biricik anneme, babama ve abime, hayatı benimle paylaştıkları, her zaman bana ilgi ve desteklerini verdikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle kızım Eda Elif'e, doğduğu günden beri tez konusu ile meşgul olan stresli bir anneyle uyumlu bir şekilde yaşadığı için ve eşime de son 7 yılda tüm sızlanma ve ağlamalarından bıkmadan desteklediği ve ben umudumu yitirdiğimde bile bana yol gösterdiği için ayrıca teşekkür ederim.

Sevgili kayınvalideme, ev hayatındaki işlerimde yaptığı yardım ve her türlü özverili desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Tez danışmanım sevgili hocam, Prof.Dr. Bilsen BELER BAYKAL'a tüm desteklerinden, yönlendirmelerinden ve sabrından dolayı teşekkür ederim.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölüm başkanımız ve değerli hocam, Prof.Dr. Mehmet KARPUZCU'ya bana her zaman güvendiği ve her türlü desteğini hiç esirgmeden verdiği için ve laboratuardaki yardımlarından dolayı meslektaşım ve çalışma arkadaşım Serdar KARA'ya teşekkür ederim.

Özellikle tezimin ikinci kısım deneylerini İSKİ'de yapmamı sağlayan arkadaşım ve meslekdaşım Dr. Abdullah YİNANÇ'a ve gösterdikleri ilgi, arkadaşlık ve yardımları için İSKİ laboratuvar çalışanlarından Fatma Nur TUNCEL'e Derya GENÇ'e, Aysin ARSLAN'a ve Hale UĞURCU'ya, atıksu temini konusunda ve diğer yardımlarından dolayı Ethem BAŞ'a, Hüseyin COŞKUN'a ve Ramazan SARITEMUR'a, bu çalışmaya destek olan ve emeği geçen herkese teşekkür ederim.

Ekim 2001

Hatice İNAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. İYON DEĞİŞİMİNİN ESASLARI	6
2.1. Denge ve Adsorpsiyon İzotermi	8
2.2. Kırılma Noktası (Breakthrough) Analizleri	12
2.3. Temas Yöntemleri ve Tasarım	15
3. ZEOLİTLERİN ÖZELLİKLERİ VE BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİTİ	19
3.1. Zeolitlerin Yapısı ve Özellikleri	20
3.2. Doğal Zeolitler ve Kullanım Alanları	21
3.3. Sentetik zeolitler ve Kullanım Alanları	25
3.4. Klinoptilolit Yapısı ve Özellikleri	26
3.5. Dünya'da Mevcut Zeolit Rezervleri	27
3.5.1. Türkiye'de Zeolit Oluşumları	27
4. AMONYAĞIN KLİNOPTİLOLİT KULLANARAK İYON DEĞİŞİMİ YOLUYLA GİDERİMİ	32
4.1. Klinoptilolit Amonyak Giderme Kapasitesinin Kullanılması	34
4.2. Pik Amonyak Yüklerinin Giderilmesi	49
4.3. Klinoptilolit Rejenerasyonu	58
4.3.1. Kimyasal Rejenerasyon	58
4.3.2. Biyolojik Rejenerasyon	63
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	70
5.1. İyon Değiştirici Malzeme ve Atıksular	70
5.1.1. İyon Değiştirici Malzeme	70
5.1.2. Kullanılan Atıksular	74
5.2. Numune Alma ve Ölçüm Yöntemler	76
5.2.1. Numune Alama	76

5.2.2. Ölçüm Yöntemleri	76
5.3. Deneysel Çalışma Kademeleri	78
5.3.1. Kesikli Deneyler	79
5.3.2. Sürekli Deneyler	81
5.3.2.1. Temel Kolon (Kırılma Noktası) Deneyleri	81
5.3.2.2. Pik Yüklemeler	86
6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER	91
6.1. Kesikli Deneyler	91
6.2. Sürekli Deneyler	108
6.2.1. Temel Kolon (Kırılma Noktası) Deneyleri	108
6.2.2. Pik Yüklemeler	137
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	159
7.1. Sonuçlar	159
7.2. Öneriler	163
KAYNAKLAR	166
EKLER	175
EK A: Pik Yüklemeler	175
ÖZGEÇMİŞ	187

KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AKM	: Asıda Katı Madde
BOI₅	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük)
BV	: Bed Volume
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
EBCT	: Empty Bed Contact Time
EPA	: Environmental Protection Agency
İ.T.Ü.	: İstanbul Teknik Üniversitesi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MLSS	: Mixed Liquid Suspended Solis
MTA	: Maden Tetkik Arama
SERL	: Sanitary Engineering Research Laboratory
THM	: Trihalometan
TKN	: Toplam Kjedadhl Azotu
XRD	: X Ray Difraktometresi

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri.....	21
Tablo 3.2 Doğal zeolitlerin özellikleri.....	22
Tablo 3.3 Dünya zeolit oluşumları	28
Tablo 3.4 Türkiye’de tespit edilmiş zeolit yatakları ve türleri.....	29
Tablo 4.1 Farklı dane boyutuna göre amonyak değişim kapasiteleri	38
Tablo 4.2 Laboratuvar ölçekli çalışmalarda dinamik şartlar altında klinoptilolit formu, partikül çapı ve giriş atıksu özelliğine göre kapasitenin değişimi.....	44
Tablo 4.3 Literatürde rastlanan klinoptilolit ile amonyak gideriminde laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarda tasarım ve işletme parametreleri.....	47
Tablo 4.4 İkincil arıtma çıkış suyu pik amonyak konsantrasyonlarını iyon değiştirici, kum filtresi, ve biyofiltre ile giderme çalışmaları.....	52
Tablo 5.1 Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin kimyasal analizi.....	71
Tablo 5.2 Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin elek analizi.....	73
Tablo 5.3 İ.T.Ü. Kanalizasyon suyu (havalandırma sonrası) ve Paşaköy İleri Atıksu Arıtma Tesisi çıkış suları genel karakterizasyonu.....	75
Tablo 5.4 Sadece klinoptilolit kullanıldığı kırılma noktası(breakthrough) çalışmaları.....	83
Tablo 5.5 Kum filtrelerinde kum ve klinoptilolit birlikte kullanıldığı kolon çalışmaları.....	84
Tablo 5.6 Sadece klinoptilolit kullanıldığı kırılma noktası (breakthrough) çalışmaları.....	85
Tablo 5.7 Kum filtrelerinde kum ve klinoptilolit birlikte kullanılması.....	85
Tablo 5.8 Sürekli sistemde gerçekleştirilen pH kırılma noktası (breakthrough) çalışması işletim özellikleri.....	85
Tablo 5.9 İ.T.Ü. kanal atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışması.....	87
Tablo 5.10 Paşaköy arıtma tesisi çıkış suyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması.....	88
Tablo 5.11 Paşaköy arıtma tesisi çıkış suyu kullanılarak direkt kolonlara hava verilerek gerçekleştirilen III.pik yükleme çalışması.....	90
Tablo 6.1 Paşaköy atıksu arıtma tesisi son çöktürme havuzu orjinal çıkış suyu ile yapılan izoterm çalışması ve hesaplanan q_e ve C_e değerleri.....	92
Tablo 6.2 Bigadiç ve Beli-Plast klinoptilolitlerinin farklı atıksulardaki izoterm değerlerinin karşılaştırılması.....	97
Tablo 6.3 Farklı pH değerlerinde yapılan izotermelerin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri katsayıları.....	102
Tablo 6.4 Farklı sıcaklıklarda yapılan izotermelerin Langmuir ve Freundlich izoterm model katsayıları.....	105

Tablo 6.5.	Farklı dane boyutunda yapılan izotermilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri katsayıları.....	107
Tablo 6.6	40 ve 80 gram klinoptilolit bulunan 2.6 cm kolon çapında işletim şartları ve temas süreleri ile servis süreleri değişimi.....	111
Tablo 6.7.	$L=0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2$ dk hidrolik yükleme ile işletimi sırasında farklı yatak yükseklikleri, malzeme miktarı ve temas sürelerine karşılık kolon servis sürelerinin değişimi.....	115
Tablo 6.8.	$1 < d < 2$ mm dane çaplı klinoptilolit için temas sürelerinin artışına karşılık kolon servis sürelerindeki değişim ve artış oranı.....	125
Tablo 6.9	Sabit temas süresinde, farklı kolon çaplarında dane boyutu $1 < d < 2$ mm'den $0.5 < d < 1.0$ mm'ye küçültüldüğünde servis süresi değişimleri.....	126
Tablo 6.10	Temas süresi 4.5 dk ve 9.0 dk sabit tutulup sadece kolon çapının değişiminin servis süresine etkisi	126



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Katyon değiştiricinin şematik görünümü a) B^+ katyonu ile değişim reaksiyonundan önceki başlangıç durumu b) Değişim reaksiyonundan sonraki denge durumu..... 7
Şekil 2.2	Bir doğal reçine(zeolit) partikülünün, çözelti içindeki katyon değişimi adımları, noktalı çizgi partikül üzerindeki sabit su filmi göstermektedir..... 11
Şekil 2.3	Kırılma noktası (breakthrough) eğrisi..... 14
Şekil 4.1	pH'nin bir fonksiyonu olarak sulu çözeltilerde amonyum iyonu-amonyak yüzdesi 35
Şekil 4.2	pH'nin amonyak kırılma noktası (breakthrough)'na etkisi..... 36
Şekil 4.3	pH 4'de sıcaklığın amonyak değişim kapasitesine etkisi..... 37
Şekil 4.4	Sıcaklık ve pH'nin bir fonksiyonu olarak sulu çözeltilerde iyonize olmuş amonyak yüzdesi..... 37
Şekil 4.5	Klinoptilolit K^+ , Ca^{++} , Na^+ ve Mg^{++} için amonyum iyonu değişim dengeleri..... 40
Şekil 4.6	Yarışan iyon konsantrasyonuyla amonyak değişim kapasitesinin değişimi..... 42
Şekil 4.7	Pik yüklemeler sırasında ve sonrasında görülebilen proseslerin basit bir modeli 50
Şekil 4.8	İyon değiştirici kolon ve çok amaçlı kolonlarda pik yükleme çalışması için kurulan deney düzeneği..... 54
Şekil 4.9	Giriş pik amonyak konsantrasyonlarında, kolonların çıkış amonyak konsantrasyonları..... 54
Şekil 4.10	Amonyak konsantrasyonları..... 56
Şekil 4.11	Nitrifikasyon çamuru ile iyon değiştirici zeolit rejenerasyon proseslerinin şeması..... 65
Şekil 4.12	Rejenerasyon çözeltisinin biyolojik rejenerasyon şeması..... 66
Şekil 4.13	Kolonun kendisinde biyolojik reaksiyon..... 67
Şekil 5.1	Bigadiç ince taneli tuf XRD analiz grafiği..... 72
Şekil 5.2	Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının değişimi..... 75
Şekil 5.3	Laboratuvar sürekli sistem deney düzeneği..... 82
Şekil 5.4	I. pik çalışması deney düzeneği..... 87
Şekil 5.5	II. pik çalışması deney düzeneği..... 89
Şekil 5.6	III. pik çalışması deney düzeneği..... 90
Şekil 6.1	Deysel bulgular ile elde edilmiş Bigadiç klinoptilolite ait amonyum değişimi izoterm modeli..... 92
Şekil 6.2	Paşaköy atıksuyu ile Bigadiç klinoptilolitinin amonyak tutma kapasitesi değişimi Langmuir izoterm modeli..... 94
Şekil 6.3	Paşaköy atıksuyu ile Bigadiç klinoptilolitinin amonyak tutma kapasitesi değişimi Freundlich izoterm modeli..... 94

Şekil 6.4	Amonyum gideriminde farklı atıksu ve zeolitler ile elde edilen izotermelerin karşılaştırılması.....	96
Şekil 6.5	Farklı pH'larda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyum adsorplama kapasitesi değişimi.....	98
Şekil 6.6	Farklı pH'larda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyum adsorplama kapasitesinin Lagmiur izoterm modelleri	100
Şekil 6.7	Farklı pH'larda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyum adsorplama kapasitesinin Freundlich izoterm modelleri.....	101
Şekil 6.8	Atıksuyun doğal pH değerinde sıcaklık artışının Bigadiç klinoptiloliti amonyak iyonu değişimine etkisi.....	103
Şekil 6.9	Farklı sıcaklıklarda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyak adsorplama kapasitesi değişimi Langmuir izoterm modelleri doğruları	103
Şekil 6.10	Farklı sıcaklıklarda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyak adsorplama kapasitesi değişimi Freundlich izoterm modelleri doğruları.....	104
Şekil 6.11	Dane çapına göre izotermelerin değişimi.....	106
Şekil 6.12	Farklı dane çaplarındaki amonyak tutma kapasitesinin Langmuir modeli ile ifadesi.....	106
Şekil 6.13	Farklı dane çaplarındaki amonyak tutma kapasitesinin Freundlich modeli ile ifadesi	107
Şekil 6.14	40 gram klinoptilolit bulunan ve temas süreleri farklı kolonların kırılma noktası (breakthrough) eğrileri.....	107
Şekil 6.15	80 gram için farklı kolon ve temas sürelerindeki kırılma noktası (breakthrough) eğrileri.....	112
Şekil 6.16	2.6 cm çaplı kolona 40 ve 80 gram klinoptilolit bulunması durumunda farklı debi ve temas sürelerinde kırılma noktası (breakthrough) eğrileri.....	113
Şekil 6.17	Aynı kolonda klinoptilolit miktarı iki katına çıkarıldığında kırılma noktası (breakthrough) eğrileri değişimi.....	114
Şekil 6.18	Sabit yüzeysel hidrolik yüklemde kırılma noktası (breakthrough) eğrisi değişimi.....	116
Şekil 6.19	Hedef çıkış konsantrasyonlarına göre temas süresi / servis süresi ilişkisi.....	117
Şekil 6.20	Sabit hidrolik yüklemde yatak yüksekliği ve servis süresi değişimi.....	118
Şekil 6.21	Farklı kolon çaplarında kırılma noktası (breakthrough) eğrileri	119
Şekil 6.22	Farklı yatak yükseklikleri, kolon çapları ve hidrolik yüklemelerde 4.5 dakika temas süresi için elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri.....	121
Şekil 6.23	2.6 cm kolon çapında klinoptilolit dane çapının kırılma noktası (breakthrough) eğrisine etkisi.....	123
Şekil 6.24	4.6 cm kolon çapında klinoptilolit dane çapının kırılma noktası (breakthrough) eğrisine etkisi	124
Şekil 6.25	Evsel nitelikli farklı atıksuların sabit temas süresinde ve değişik kolon işletim şartlarındaki kırılma noktası (breakthrough) eğrileri	127
Şekil 6.26	Evsel nitelikli farklı atıksuların sabit temas süresinde (4.5-5 dk) ve değişik kolon işletim şartlarında kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin değişimi.....	129

Şekil 6.27	Gerçek bir atıksuda farklı pH'larda kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin değişimi.....	131
Şekil 6.28	Klinoptilolit-kum karışımı kolon ile sadece klinoptilolit bulunduğ u kolonların kırılma noktası eğrilerinin karşılaştırılması.....	133
Şekil 6.29	Farklı oranlardaki kum-klinoptilolit ve klinoptilolit kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin karşılaştırılması.....	135
Şekil 6.30	Kum+klinoptilolit kolonunda klinoptilolit farklı konumlarda yerleştirilmesi sonucu elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri.	136
Şekil 6.31	4.5 dakika temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışmasındaki kolonlara giriş ve çıkış amonyak (NH_4^+) konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	138
Şekil 6.32	4.5 dakika temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışmasındaki kolonların çıkış amonyak (NH_4^+) konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	140-
Şekil 6.33	4.5 dakika temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile gerçekleştirilen an I. pik yükleme çalışmasındaki kolonların pik yükleme sırasındaki ortalama verimlerinin zamana göre değişimi.....	142
Şekil 6.34	10 dakika temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması giriş ve çıkış amonyak konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	144
Şekil 6.35	10 dakika temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması çıkış amonyak konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	147
Şekil 6.36	10 dakika temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışmasında kolonların amonyak giderme verimlerinin zamanla değişimi	149
Şekil 6.37	10 dakika temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	151
Şekil 6.38	III. pik yükleme çalışması kum kolonunun ortalama çıkış amonyak konsantrasyonlarının zaman göre değişimi.....	152
Şekil 6.39	III. pik yükleme çalışması kum kolonunun ortalama amonyak giderme verimlerinin zaman göre değişimi.....	153
Şekil 6.40	10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	154
Şekil 6.41	Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması kolon amonyak giderme verimlerinin zamanla değişimi.....	156
Şekil A.1	4.5 dakika zeolit temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışmasındaki havalandırılmış atıksu ile beslenen zeolit+kum kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	175
Şekil A.2	4.5 dakika zeolit temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışması havalandırılmamış atıksu ile beslenen zeolit+kum kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	176

Şekil A.3	4.5 dakika zeolit temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışması havalandırılmamış atıksu ile beslenen zeolit kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	177
Şekil A.4	10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması zeolit+kum kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	178
Şekil A.5	10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması 110 g zeolit kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	179
Şekil A.6	10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması 220 g zeolit kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	180
Şekil A.7	10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması kum kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	181
Şekil A.8	10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması 220 g zeolit kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	182
Şekil A.9	10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması 110 g zeolit kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	183
Şekil A.10	10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması zeolit (%50, 110gr)+kum (%50) kolonu amonyak (NH_4^+) giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi.....	184
Şekil A.11	Değişik kolon işletme şartlarındaki zeolit kolonlarının karşılaştırılması.....	185
Şekil A.12	Değişik işletme şartlarındaki kum+zeolit kolonlarının karşılaştırılması.....	186

SEMBOL LİSTESİ

A^{n+}, B^+	: A ve B katyonları
R^-	: Reçineye bağlı fonksiyonel grup
a_{RB}	: Reçinedeki B iyonu aktivitesi
a_{RnA}	: Reçinedeki A iyonu aktivitesi
a_A	: Çözeltideki A iyonu aktivitesi
a_B	: Çözeltideki B iyonu aktivitesi
K_{BA}	: Seçicilik katsayısı
q_e	: Birim ağırlıktaki adsorplayıcı maddenin adsorpladığı madde miktarı
C_e	: Çözeltideki denge konsantrasyonu
K	: Freundlich izoterm modeli sabiti
n	: Freundlich izoterm modeli sabiti
q_{max}	: Birim ağırlıktaki adsorplayıcı maddenin maksimum adsorpladığı madde miktarı
b	: Langmuir izoterm modeli sabiti
C_o	: Kolon giriş konsantrasyonu
C	: Kolon çıkış konsantrasyonu
C/C_o	: Kolon çıkışındaki hedef iyon yüzdesi
x_{NH4-N}	: Çözelti fazındaki amonyak eşdeğer kısmı
y_{NH4-N}	: Zeolit fazındaki amonyak eşdeğer kısmı
α	: Seçicilik faktörü
T_c	: Temas süresi
T_s	: Servis süresi
V	: Hacim
Q	: Debi (ml/dk)
F	: Yatak hacim debisi (BV/sa)
h_{yatak}	: Yatak yüksekliği
h_{kolon}	: Kolon yüksekliği
L	: Hidrolik yükleme hızı
A	: Kolon kesit alanı
x	: Aluminyum oksid (AlO_2) mol sayısı
y	: Silisyum oksid (SiO_2) mol sayısı
z	: Suyun (H_2O) mol sayısı
M^+	: Tek değerlikli katyon
M^{++}	: Çift değerlikli katyon
$^{\circ}A$	: Angstron
$^{\circ}C$	: Santigrad derece
BV	: Kolon yatak hacmi
M	: Zeolit miktarı
D	: Kolon çapı
d	: Malzemenin dane boyu
Z	: Zeolit

ATIKSULARDAN İYON DEĞİŞİMİ İLE AMONYAK / AMONYAK PİKLERİNİN GİDERİM ESASLARI VE BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİTİNİN KULLANINIMI

ÖZET

Amonyak, göl, akarsu, haliç gibi alıcı ortamlarda ötrofikasyonda oynadığı rol sebebiyle, nitrifikasyon sonucu ortamdaki oksijen açığının artırması ve su ortamındaki diğer olumsuz etkilerinin yanında balıklara toksik etkisinin olması gibi nedenlerden dolayı birinci derecede öneme sahip parametrelerden biridir.

Yıllar içinde sucul ortama verilen azot yüklerinden kaynaklanan olumsuzluklar nedeni ile bu kirletici için dünyanın birçok ülkesinde yeni ve/veya daha sıkı deşarj standartları getirilmiştir. Örneğin Avrupa Birliği ülkeleri hassas bölge olarak belirlenen ötrofik veya yakın gelecekte ötrofik olmaya aday alanlar için arıtma tesisi çıkış sularında 10 mg/L toplam azot standardını getirmişlerdir. Ancak bu gibi durumlarda mevcut arıtma tesisinin iyileştirilmesi (upgrade) ihtiyacı doğabilmekte ve yeni çözümler aranması yoluna gidilmesi gerekli olabilmektedir.

Alıcı ortamlar için birinci derece kirleticilerden olan amonyak azotunun giderimi, klasik olarak, arıtma tesisine giriş konsantrasyonu sabit olması koşuluyla, nitrifikasyonun olduğu biyolojik arıtma ile etkin şekilde yapılabilmektedir. Ancak arıtma tesisi girişinde değişken veya pik yükler olması durumunda tesis çıkışında da girişteki gibi salınımlar gözlemlenmektedir. Evsel atıksularda amonyak konsantrasyonunun gün boyunca salınımlar göstermesi durumundan hareketle sorunun çözümündeki klasik yaklaşım, ya biyolojik arıtma prosesinin başına dengeleme havuzu koymak ya da nitrifikasyon ünitesinin genişletilmesi olmaktadır. Ancak her iki durumda da arıtma tesisi içinde dikkate değer miktarda ilave alana ihtiyaç olmaktadır. Sözü edilen ilave alanın bulunması çoğu zaman mümkün olmadığı gibi, biyolojik arıtma sisteminin büyütülmesi, sistemde zaman zaman hiç kullanılmayacak ekstra kapasite ve buna bağlı olarak yüksek yatırım anlamına gelmektedir. Bu klasik çözümlere alternatif olarak, iyon değiştirici olarak klinoptilolit kolonu veya filtre malzemesinin klinoptilolit ile karıştırıldığı çok amaçlı filtreler, arıtma tesisinin iyileştirilmesinde (upgrading) ikinci kademe amonyak giderme prosesi olarak kullanılabilmekte ve nihai dengeleme işlemi ile daha küçük bir alanda sıkılaştırılmış standartların sağlanabilmesi mümkün olabilmektedir.

Klinoptilolit doğal bir zeolittir ve iyon değişimi yoluyla atıksulardan amonyağı başarılı bir şekilde giderebilmektedir. Özellikle bu çalışmada, iyi kalitede ve yüksek miktardaki Bigadiç klinoptilolitinin amonyak / amonyak piklerinin giderimi amacıyla gerçek atıksuda kullanımıyla Türkiye'deki doğal bir kaynağın atıksu arıtımında değerlendirilebilirliği ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu amaçla laboratuvar ölçekli sistemlerde sabit, pik ve değişken amonyak yüklemelerde aşağıda verilen farklı reaktör tipleri ile çalışılmıştır.

- Sabit yataklı iyon değiştirici kolon,

- Biyolojik aktiviteli çok amaçlı filtre (İyon değıştirici (klinoptilolit) bulunan)
- Klinoptilolitin yüzey malzemesi olarak kullanıldığı biyofiltre

Tüm durumlarda sistem, nitrifikasyon ünitesini takip eden amonyak / amonyak piklerinin giderimi amaçlı çalıştırılmıştır. Bu gibi durumlarda iyon değıştirici ünite, çıkış suyu kalitesinin iyileştirilmesi özellikle pik ve değışken amonyak yüklemelerini sönümlemek amacıyla arıtmaya eklenmiştir. Bu çerçevede çalışmanın ilk kısmında en uygun tasarım ve işletme şartlarının saptanması ve boyut büyütmede kullanılacak parametrenin belirlenmesi ve daha sonraki aşamada değışik şartlarda pik amonyak yüklerinin sönümlenmesi farklı özellikteki kolonlar kullanılarak araştırılmıştır.

Çalışma, 7 bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde çalışmanın anlam ve önemini anlatıldığı giriş bölümü mevcuttur. İkinci bölüm iyon değışimindeki genel esaslar özet şekilde verilmiştir. Üçüncü bölümde, zeolitler ve özellikle klinoptilolit ve özellikleri ile Türkiye'nin en önemli zeolit oluşumu olan yaklaşık milyarlarca ton olarak tahmin edilen yüksek rezervdeki klinoptilolit içerikli Bigadiç zeoliti hakkında bazı bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde ise klinoptilolit kullanarak amonyak giderimi, amonyuma doymuş klinoptilolitin rejenerasyon metotları, pik yükleme çalışmaları ve klinoptilolit tarafından adsorplanmış amonyağın gübre olarak geri kazanma metodu konularında literatür çalışması yapılmıştır. Beşinci ve Altıncı bölümde laboratuvar çalışmaları ve elde edilen verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Kesikli deneyler ile Bigadiç klinoptilolitinin kapasitesi saptanmıştır. Daha sonra pH, sıcaklık ve partikül boyutu gibi bazı parametrelerin klinoptilolitin amonyum tutma kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen tüm izoterm verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Laboratuvar çalışmasının ikinci kısmında ise temel kolon çalışmaları yer almaktadır. Temas süresi, hidrolik yükleme hızı, debi, zeolit miktarı /yatak yüksekliği, kolon kesiti, dane boyutu ve pH gibi çeşitli parametreler kolon kırılma (breakthrough) elde edilerek ve kolon kapasiteleri ile gözlenmiştir. Bu parametrelerin kırılma noktası eğrilerine ve servis sürelerine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu tür çalışmalarda beklenildiği gibi en önemli parametrenin temas süresi olduğu görülmüştür. Daha sonraki diğer çalışmalar ise filtrasyon ünitesinin çok amaçlı filtre olarak iyileştirilmesi ile ilgilidir. Ayrıca bu çalışmanın çerçevesinde klinoptilolitin biyolojik aktivite için bir biyofiltre malzemesi olarak kullanılabilirliği konusunda fikir elde edebilmek için ön çalışma niteliğinde araştırma gerçekleştirilmiştir. Tüm filtre alternatifleri farklı kolon çalışmalarıyla araştırılmıştır. Deneyler, gerçek evsel nitelikli atıksu kullanılarak yapılmıştır. Yedinci ve son bölümde ise elde edilen sonuçlar ve bu konuda ileride yapılabileceklerin tartışıldığı öneriler kısımdan oluşmaktadır.

Bigadiç klinoptilolitinin kullanıldığı iyon değıştirici, çok amaçlı filtre ve biyofiltre kolonları ile gerçek evsel nitelikli atıksulardan amonyak giderimi, özellikle pik ve değışken amonyak yüklerin dengelenmesinde doğru temas süresinin seçiminin önemli olduğu belirlenmiştir. Kullanılan klinoptilolit miktarı / yatak yüksekliği ve servis süresi / rejenerasyon süresi saptanan diğer önemli faktörlerdir.

PRINCIPLES OF AMMONIA / AMMONIA PEAKS REMOVAL BY ION EXCHANGE FROM WASTEWATER AND THE USAGE OF BİGADIÇ CLINOPTILOLITE

SUMMARY

Ammonia is one of the priority parameters due to its role in eutrophication, generation of oxygen deficiency through nitrification, its toxic effect on fish along with other negative effects in water treatment.

With increasing pollutant loads being discharged into receiving water bodies over the years, new and/or more stringent effluent quality standards have been adopted in various countries of the world. European Community has new stringent nitrogen standard which is accepted 10 mg/l total nitrogen to protect sensitive areas that are eutrophic or near future may become eutrophic. It could be necessary upgrading of present treatment plants and to find new approaches of this problem. .

Ammonia is classically removed in biological treatment units through nitrification, which is very effective provided that the influent ammonia concentration is constant. In the case of variable or peak loads, the same pattern of fluctuations in the influent is frequently observed in the effluent stream, leading to non-compliant effluent quality especially during peak loads. Ammonia usually appears with a distinct daily variation in the domestic wastewater. For handling peak concentrations in an attempt to comply with standards, the classical approach is to install an equalization basin prior to the biological treatment unit or enlargement of the nitrification facility, both of which will require a considerable amount of additional space with in the treatment plant. Alternatively, an ion exchange column of clinoptilolite, biofilter unit or a multipurpose filter where filter material is mixed with clinoptilolite may be used as a second stage unit for upgrading or polishing effluent ammonia quality in the form of a post equalization unit, considerable reductions in terms of land requirements.

Clinoptilolite, is a natural zeolite, and is successful in the removal of ammonia from wastewater as an ion exchanger. To use of an ion exchanger especially Bigadiç clinoptilolite which is in a high amount and good quality in Turkey so to show it could be use for real wastewater under ammonia / ammonia peaks. So the natural resource in Turkey could be utilize in the treatment area. Within the scope of this work, the behavior of the systems in the laboratory scale, exposed to constant, peak and variable loads has been studied on different reactor types as following:

- A packed column ion exchanger,
- A multi purpose filter with biological activity in combination with the ion exchanger

- A biofilter in which clinoptilolite was used as a support material

For all cases, the system is intended as a second stage ammonia / ammonia peak removal unit following nitrification step. As such, the ion exchange unit is added to the treatment scheme to polish or to upgrade the effluent quality, especially to dampen peak and variable loads for ammonia. Within this context, the primary objective of this work was to investigate and determine the optimum design and operating conditions and parameters for scale up from fundamental analyses. The other step was ammonia peaks removal by using several types of columns under different operating conditions.

In this work, optimum operating conditions and parameters for scale up tried to determined from fundamental analysis. The success of this investigation is justify the use of a Turkish clinoptilolite for the purposes described and could be an alternative both for the upgrading of existing treatment plants or polishing stage for ammonia using multi purpose filter or biofilter.

This study was made in seven chapters. First chapter is an introduction chapter which gives some information about study objectives. Second chapter represents general fundamentals about ion exchange, physicochemical process. In the third chapter, some information was given about clinoptilolite and feature of clinoptilolite and Bigadic zeolite tuffs which are the most important occurrence, with a large reserve, estimates to approach billion tons and high clinoptilolite content in Turkey. In the fourth chapter it was given literature survey on usage of clinoptilolite for ammonia removal, regeneration methods of exhausted clinoptilolite, peak load studies and a method for to gain ammonia which was adsorbed on the clinoptilolite as a fertilizer. Fifth and sixth chapter are related to laboratory studies and evaluation of data. In batch test the capacity of Bigadiç clinoptilolite was determined and then some parameters such as pH, temperature, and particle size was investigated the effect of the clinoptilolite capacity and all isotherms data were applied to Langmuir and Freundlich isotherm models. Second part of the laboratory study was fundamental column analysis. Several parameters which were contact time, hydraulic loading rate, flowrate, zeolite mass / bed height, cross section area of column, particle size and pH was briefly observed by obtaining column breakthrough curve, and column capacity. It was tried to find the effects of these parameters to breakthrough curve and service time of the column. It was approached the most important parameter from this kind of studies was contact time as expected. The further studies are related with upgrading of filtration unit as a multi purpose filter. In addition, clinoptilolite was used as a biofilter material for biological activation for to gain some idea in this study framework. All filter alternatives were examined under the peak loads in a several column study differences. In the seventh chapter it was given conclusions of this study and suggestions for future works.

It was determined that with the selection of the correct contact time for all types of columns, such as ion exchange column, multi purpose filter, and biofilter over the Bigadiç clinoptilolite is a powerful tool for ammonia removal especially for equalization of peak and variable loads from the real domestic wastewaters. The amount of clinoptilolite used / bed height and service time / time to regeneration were the other significant factors to be determined.

BÖLÜM-1 GİRİŞ

Göl, akarsu, haliç gibi alıcı ortamlarda kirliliğe sebep olan nütrientlerden biri azottur. Özellikle azotun amonyak formu suda yaşayan canlılar için toksik olması, ötrofikasyona sebep olması, ortamdaki oksijeni nitrifikasyon sonucu tüketmesi, gibi etkilerinden dolayı birinci derecede öneme sahiptir. Ayrıca amonyak su temininde kırılma noktası klorlamasında klor ihtiyacını arttırması ve kanserojen etkisi olan azotaminleri oluşturması nedeniyle dikkatle kontrol edilmesi gereken bir kirleticidir.

Son yıllarda sucul ekosistemlere kapasitelerini aşan amonyak ve diğer azot türevlerinin deşarj edilmesine bağlı olarak önemli sorunlar yaşanmıştır. Avrupa ülkeleri durumun önemini dikkate alarak 1991 yılında oluşturdukları 91/27/EEC direktifi ile aşırı miktarda nütrient yüklenmesi sonucu ötrofik ya da yakın gelecekte ötrofik olmaya yatkın alanları, “hasas bölge” olarak nitelendirmişler ve bu tür bölgeleri korumak amacıyla yeni ve sıkılaştırılmış standartlar getirmişlerdir. Bahsedilen direktife göre nüfusu 10,000–100,000 ve 100,000’den büyük yerleşim yerlerinin arıtma tesisi toplam azot çıkış standardı sırasıyla 15 ve 10 mg/L olarak belirlenmiştir. Bunun sonucunda Avrupa’da “hassas bölge” olarak belirlenen bölgelerdeki arıtma tesisleri, sıkılaştırılan bu standartları sağlamada güçlüklerle karşılaşmışlardır. Bu durumda alternatif çözüm olarak, ikinci kademe amonyak giderimi gündeme gelmiş ve mevcut arıtma tesislerini revizyondan geçirip, yeni standartlara uyumunu sağlayacak alternatiflerin belirlenip bunların uygulanabilirliklerinin araştırılması önem kazanmıştır. Ancak belirlenen alternatiflerin uygulanabilirliği mevcut tesisteki alan durumu ile de yakından ilgilidir.

Genellikle evsel atıksuda bir günlük zaman diliminde değişken ve pik amonyak yükleri görülmektedir. Nitrifikasyon yapan mevcut arıtma tesislerinin tüm zaman dilimi içinde sıkılaştırılmış yeni standartları özellikle pik yüklemeler altında sağlayabilmesi mümkün olamamaktadır. Klasik yaklaşım olarak, pik yüklemeler,

reaktör tasarımı aşamasında belirlenen emniyet katsayısının yüksek tutulması veya arıtma tesisi başına bir dengeleme havuzu ilavesi düşünülmektedir. Oysa bu tür çözümler öncelikle fazla alan / hacim ihtiyacını doğurmakta ve pik yükleme harici zamanlarda ekstra alan / hacimden tam kapasite faydalanılamamaktadır. Üstelik işletim safhasında da sorunlar yaşanmaktadır. Bu durum işletim açısından tercih edilebilir olmadığı gibi, ekonomik olarak da kaynak kaybına neden olmaktadır. Pik yükleme sorununun çözümüne iyi bir alternatif, klinoptilolit kullanıldığı iyon değiştirici kolonlar veya klinoptilolit filtre malzemesi birlikte kullanıldığı çok amaçlı filtrelerle ikinci kademe amonyak giderimi (polishing) veya sürekli yüksek amonyak yükü olan ve standardı yakalayamayan arıtma tesislerine klinoptilolit nitrifikasyon bakterilerinin geliştiği bir yüzey malzemesi olarak kullanıldığı biyofiltreler, alternatif çözümler arasında sıralanabilir.

70'li yıllarda doğal bir zeolit olan klinoptilolit, amonyak gideriminde iyon değiştirici olarak kullanılabilirliği konusunda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bunlar daha çok klinoptilolit amonyak tutma kapasitesini belirlemeye yönelik kesikli ve sürekli deneylerle değişik çevresel şartların ve işletme şartlarının araştırılması şeklinde olmuştur. Daha sonraki aşamada kapasitesi dolmuş klinoptilolit yeniden kullanılabilirliğinin sağlanması amacıyla kimyasal ve biyolojik rejenerasyon yöntemlerinin en yüksek verimi ile ekonomikliğin sağlanmasına yönelik çalışmalar, 1990'lı yıllara kadar sürdürülmüş ve daha sonrasında değişik rejenerasyon alternatifleri araştırılmıştır. Bu arada amonyak geri kazanımı için klinoptilolit kullanımı ve klinoptilolit biyofiltre malzemesi, gübre, hayvan yemi gibi alanlarda kullanımı denenmiş ve halen denenmektedir.

1991 yılında Avrupa Birliğinin hassas bölge tanımı ve sıkılaştırılmış azot standardı ile klinoptilolit ilave ikinci kademe amonyak giderimi amacıyla kullanımı hakkında çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar amonyak gideriminde klinoptilolit ve iyon değişiminin başarısına işaret etmiştir. Klinoptilolit tek başına kullanılabileceği gibi, filtreler içinde diğer filtre malzemesine ilave edilmesi şeklindeki kullanımı araştırmaya değer bir alternatif olarak sunulmuştur. Bu bağlamda, filtrasyon ünitesi bulunan mevcut arıtma tesislerinde, filtre malzemesinin bir kısmının klinoptilolit ile değiştirilmesi ile hem askıda katı madde giderimi yanında amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi gerçekleştirilmiş ve hem de

tesis içinde ilave alan ihtiyacı duyulmadan tesisin iyileştirilmesi (upgrade) sağlanması mümkün olabileceği görülmüştür. Bu arada biyolojik aktivitenin gelişiminin desteklendiği kolonlarda klinoptilolit ile amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi araştırılırken aynı zamanda klinoptilolitin rejenerasyonu da gözlenmeye çalışılmıştır.

İyon değişimi ile amonyak gideriminde doğal zeolit kullanımı ile ilgili çalışmalara bakıldığında, kullanılan zeolit mineralleri filipsit, şabazit, klinoptilolit mineralleri olduğu görülmektedir. Özellikle amonyak gideriminde daha verimli olan klinoptilolitler, Amerika, Rusya, Romanya, Macaristan, Bulgaristan, Avustralya, Kore, Japonya ve Güney Afrika'da bulunan zeolit yataklarından alınan örnekler bazında değerlendirilmiştir. Oysa, Türkiye de son derece zengin ve iyi kalitede klinoptilolit minerali kaynaklarına sahiptir. Bu kaynaklar bugüne kadar atıksu arıtımı çerçevesinde çok az değerlendirilmiş ve mevcut doğal bir kaynağın ülke ekonomisine çevre kirliliğinin kontrolüne katkısı sınırlı kalmıştır. 2 milyar ton gibi yüksek rezerve sahip Balıkesir Bigadiç klinoptiloliti Türkiye'nin en önemli zeolit rezervini oluşturmaktadır. Buradaki klinoptilolit minerali yöredeki bor yatakları ile birlikte bulunmaktadır. Yöredeki mevcut bor işletmesinde ancak üstteki zeolit katmanını kaldırarak bor tabakasına ulaşabilmekte ve üstten alınan zeolit yeteri kadar değerlendirilmeyip bir katı atık gibi bekletilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, Türkiye'nin önemli bir klinoptilolit rezervini oluşturan Bigadiç klinoptilolitinin pratikte kullanımına yönelik mevcut arıtma tesislerinde ikinci kademe amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi için, klinoptilolit ile iyileştirme (upgrade) seçeneklerinin belirlenerek tasarım ve işletmede en uygun şartların laboratuvar ölçekli çalışmalar ile ortaya konması, boyut büyütmede etkili parametrelerin belirlenmesi, azot giderim ünitesi olan gerçek bir arıtma tesisi çıkış suyunda ikinci kademe amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderilebilirliğinin sınanmasıdır. Bu sayede prosesin esasları ortaya konarak ülkemizde şu anda atıl durumda bulunan yüksek kalitede rezerve sahip Balıkesir-Bigadiç klinoptiloliti gibi doğal bir kaynağın atıksu arıtımı alanında değerlendirilmesine katkıda bulunacak bilgilerin oluşması amaçlanmıştır. Ayrıca klinoptilolit ile iyon değiştirmeye kombine edilmiş nitrifikasyon ile amonyak ve/veya amonyak piklerin gideriminin

iyileştirilmesinde ne derece etkin olabileceği araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında;

- Bigadiç klinoptilolitinin amonyak giderimi amacıyla kullanılabilirliği ve kapasitesinin belirlenmesi,
- Sadece Bigadiç klinoptilolitinin bulunduğu bir iyon değiştirici kolonun, ikinci kademe amonyak ve/veya amonyak pik yüklerinin giderimi için kullanım olanaklarının ve tasarımda en etkili parametre ile en uygun işletme şartlarının belirlenmesi,
- Arıtma tesislerinde filtrasyon üniteleri bulunması halinde filtrasyon malzemesinin klinoptilolit ile birlikte çok amaçlı filtre olarak kullanılarak amonyak ve/veya amonyak piklerinin gideriminin sınanması ve bu kapsamda filtrasyon ünitesinde, klinoptilolit için en uygun yerin ve kum klinoptilolit oranının belirlenmesi ve ilave olarak biyolojik aktivite teşvikinin amonyak giderimi açısından filtreye katkısının incelenmesi,
- Daha az yer işgal etmesi gibi üstünlüğü olan bir biyolojik havalandırmalı filtre (Biyofiltre) malzemesi olarak Bigadiç klinoptilolitinin kullanımıyla amonyak ve/veya amonyak pik yükleri gideriminin bir ön değerlendirilmesi,

gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında, iyon değişimi prosesi, Bigadiç klinoptiloliti, iyon değişimi yöntemiyle amonyak ve/veya amonyak pik yüklerinin giderimi, klinoptilolit rejenerasyonu, rejenerasyonda etkili olan parametreler ve geri kazanımı gibi konularda bir literatür çalışması yapılmıştır. Laboratuvar çalışmalarında, Bigadiç klinoptilolitinin değişik şartlardaki amonyak giderme kapasitesinin belirlenmesi için ağırlıklı izoterm deneyleri gerçekleştirilmiştir. Gerek iyon değiştirici kolonda gerekse değişik konfigürasyondaki çok amaçlı filtrelerde Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak evsel nitelikli atıksulardan amonyak giderimi için tasarım ve işletmede esas olacak temas süresi, debi, hidrolik yükleme, yatak yüksekliği / malzeme hacmi, kolon çapı, dane çapı ve pH gibi parametrelerin prosese etkileri kırılma noktası analizleri ile araştırılmıştır. Bunlara ilave olarak klinoptilolit filtrasyon ünitesinde filtre malzemesi ile birlikte kullanılması durumunda verimi artırıcı

uygun olan şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen verilerin ışığında kum, klinoptilolit, kum-klinoptilolit kolonlarının değişik kombinasyonları, farklı şartlarda amonyak piklerinin giderimi amaçlı incelenmiştir.

Ön çalışmalar niteliğindeki birinci grup çalışmalarda, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi kanalizasyon hattından alınan atıksu ile kolon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda gerçek bir arıtma tesisi ikinci kademe çıkış sularının temin edilebildiği ikinci grup çalışmalar ise su kaynaklarında ötrofikasyona ve aşırı kirlenmeye yol açan azot ve fosfor nütrientlerinin giderimini gerçekleştiren Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi çıkış suları kullanılarak sürdürülmüştür. Önerilen iyon değiştirici kolon ve değişik filtrasyon ünitelerinin amonyak ve / veya amonyak pik gideriminin yapılması amaçlı çalışmalarda bu arıtma tesisinin sularının kullanılması, birinci kademe azot giderim prosesinin olması ve deneysel çalışmalarda gerçek bir atıksuyun kullanılabilmesi ile elde edilen verilen gerçekte görülebilecek durumlar hakkında fikir vermesi bakımından anlamlı görülmüştür.

Böyle bir çalışmanın, Avrupa Birliği standartlarına uyum çerçevesinde denenebilecek alternatif bir yöntem olması ve aynı zamanda ülkemizde bulunan doğal bir kaynağın atıksu arıtımında kullanılabilirliğinin sağlanarak ülke ekonomisine kazandırılması açısından faydalı olacağı düşünülmektedir.

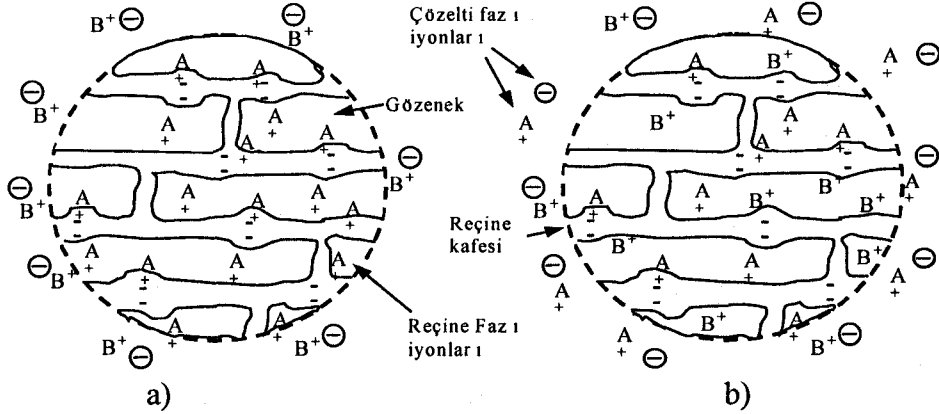
2. İYON DEĞİŞİMİNİN ESASLARI

İyon değişimi esasen bir adsorpsiyon prosesidir ve genellikle su ve atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle su kaynağında, kalsiyum ve magnezyum sertlik iyonlarının giderilmesi ile yüzeysel su kaynaklarından demir ve manganez gideriminde faydalanılmaktadır. Diğer bir uygulama da evsel atıksulardan amonyak, nitrat ve fosfat giderimidir. Ayrıca iyon değiştiriciler çeşitli endüstriyel atıkların arıtımında, değerli atık maddelerin ve ürünlerin özellikle uranyum, altın, gümüş gibi değerli metallerin iyonik formlarının geri kazanımında kullanılmaktadır. Atık arıtımında ek uygulama ise laboratuvar ve hastaneler atıkları, nükleer reaktörlerden meydana gelen radyoaktif maddelerin giderimi ve geri kazanımıdır.

Van der Waals çekim kuvvetleri ile gerçekleşen *fiziksel adsorpsiyon* ve kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşen *kimyasal adsorpsiyon*dan farklı olarak *iyon değişimi*, elektrostatik güçlerle gerçekleşen bir adsorpsiyon türüdür. Bu olay, malzemenin yüzeyindeki fonksiyonel gruptaki yüklü iyon ile içinde bulunduğu çözeltideki aynı yüklü iyonların elektrostatik kuvvetler ile yer değiştirdiği bir yüzey prosesidir (Weber 1972). İyon değiştirme, kısaca çözeltideki bir iyonun katı fazda bulunan diğer bir iyonla yer değiştirmesi prosesi olarak da tanımlanabilir.

Değişimin meydana geldiği fonksiyonel gruplar katının yüzeyindedir ve değişen iyonların çözeltiden katı faza geçerek katı fazda konsantre olması söz konusu olduğu için iyon değiştirme, yukarıda bahsedilen üç temel adsorpsiyon proseslerinden birisidir (Weber, 1972). Katyon değiştirici bir reçinenin şematik gösterimi Şekil 2.1 de verilmiştir. Burada görüldüğü gibi reçine, fonksiyonel iyonik gruplara bağlanmış moleküler çatıdan ibarettir. Reçineye bu basit iyonik gruplar tarafından verilen yükler, elektronötralliyeti sürdürmek için zıt yüklü karşı iyonlar tarafından dengelenirler. Eğer başlangıç olarak A katyonu içeren reçine, B katyonu içeren bir elektrolit çözeltisinin içerisine konursa, çözeltide ve reçinede bulunan

iyonlar arasındaki konsantrasyon farkı nedeniyle A katyonunun çözeltiye ve B katyonunun reçineye geçişi dengeye ulaşıncaya kadar devam etmektedir.



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

İyon değiştirici reçinelerin 4 ana sınıfı; kuvvetli asidik ve zayıf asidik katyon değiştiriciler ile kuvvetli bazik ve zayıf bazik anyon değiştiricilerdir. Bir asidik katyon reçinenin değişebilir iyonu hidrojen veya sodyum gibi bazı tek değerlikli katyonlar olabilir. Bazik bir anyonik reçine için bu hidroksit iyonu veya başka tek değerlikli iyon olabilir. Reçinelerin rejenerasyonu için reçine türüne uygun asit, baz veya tuz kullanılmaktadır.

Reçinenin seçiciliğine bağlı olarak iyon değişiminin belli bir iyonun lehine olup olmadığı belirlenmektedir. Genellikle iyon değişimi için reçine seçiciliği iyonik yük ve boyutuna bağlı olarak değişmektedir. İyon seçiciliğinde en önemli etki iyon yüküdür. Sentetik bir iyon değiştirici reçine, çözeltideki yüksek değerlikli iyonları tercih eder. Doğal reçine ise tek değerlikli iyonları birinci sırada tercih eder. Böylece su ve atıksu arıtımında kullanılan reçinenin sentetik ve doğal olma özelliğine ile katyonik veya anyonik olma özelliğine göre iyon tercih sırası oluşmaktadır. Örnek olarak bir sentetik anyon reçine için $PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$ tercih sırasını göstermektedir. Benzer şekilde bir sentetik katyon reçine için $Th^{+4} > Nd^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$ verilebilir (Weber, 1972).

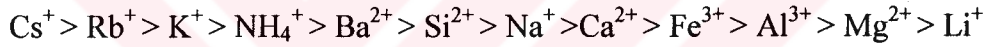
Su gibi polar bir çözücüde, reçinedeki sabit iyonlar hem reçinedeki ve hem de çözeltideki serbest iyonlar kendilerini su molekülleri ile çevrelemek isterler. Bunun

sonucunda reçinenin içinde şişme basıncı oluşur ve bu da seçiciliği etkileyen önemli bir faktördür.

Seçicilikte önemli olan diğer bir faktör, iyon değiştirici ve çözeltideki iyonların etkileşimidir. Kural olarak iyon değiştiricinin kendisi sabit iyonik gruplar ile en kuvvetli ilişkideki iyonları tercih eder. Yapıca benzer gruplar özel bir iyonla kompleks oluşturursa reçine o iyonu tercih eder.

Reçinenin elek özelliği seçicilik üzerinde etkili olan diğer önemli bir faktördür. Reçinenin gözenek yapısı, değişebilir iyonların serbest hareketini önlemeyecek kadar büyük olmalıdır. İyon değişimi olabilmesi için iyonlar reçine içine ve dışına rahatça difüze olabilmelidir. Organik iyonlar ve inorganik kompleksler bir değiştiricinin matrisine girebilmek için çok büyük olabilmektedirler.

Amonyum iyonu için yüksek seçiciliğe sahip klinoptilolit, çeşitli inorganik katyonlar için seçiciliği Ames tarafından aşağıdaki sırada verilmiştir (SERL Report, 1971).



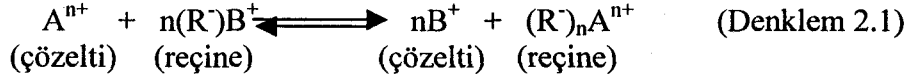
Buna göre klinoptilolit evsel atıksularda bulunan katyonlara (potasyum hariç) amonyum iyonu için yüksek seçiciliğe sahiptir.

2.1 Denge ve Adsorpsiyon İzotermi

Bir katı-sıvı sisteminde çözünmüş halde bulunan belli bir iyonun sıvı ortamdan uzaklaştırılması sırasında çözelti içinde kalan ve katı faz tarafından adsorplanan iyonlar dinamik bir denge içinde bulunmaktadır. Başka bir deyişle dengede çözünen maddenin belirli oranlarda katı ve sıvı faz arasındaki dağılımı söz konusudur. Bu oran iyon konsantrasyonu ve diğer iyonların mevcudiyeti ile yakından ilgilidir.

Çözeltideki iyonlar ve reçine matrisine bağlı iyonlar arasındaki denge değişim reaksiyonu kural olarak tersinir bir reaksiyondur. İyon değişimi reaksiyonunda, sabit reçine matrisine bağlı iyonlar bir iyon için seçicidir. İyon değişimi dengesinin niteliksel tanımı birkaç yoldan yapılabilir, en çok bir kimyasal reaksiyona benzerlik olayına yakınlığı kullanılmaktadır (Weber,1972).

İyon değişimi basit bir stokiyometrik reaksiyon olarak kabul edilirse o zaman bir katyon değişimi Denklem (2.1)'deki gibi olmaktadır.



Burada (R^-) iyon değiştirici reçineye bağlı sabit fonksiyonel anyon grubunu A ve B iyon değişimindeki iyonları gösterir. Kütle dengesine göre Denklem (2.1) ile tanımlanan reaksiyon için denge ilişkisi Denklem (2.2)'de verilmiştir.

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

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

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta denge halinde katı faz ile sıvı faz arasında maddenin dağılımını göstermektedir. Genel olarak birim ağırlıktaki adsorplayıcı malzeme tarafından adsorplanan madde miktarı, bu maddenin çözeltideki konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. İyon değişimi prosesi, adsorpsiyon türlerinden biri olduğu için reçine fazı ve çözelti fazı arasındaki iyonların dengeli dağılımını geleneksel adsorpsiyon ifadelerinden biriyle tanımlanabilir. Bu denge durumundaki maddenin dağılımı için geliştirilmiş bir çok model veya eşitlikler vardır. Fakat yaygın olarak Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmaktadır.

Freundlich ifadesi ampirik bir denklem olup çoğu adsorpsiyon verilerini doğru bir şekilde tanımlayabilen çok faydalı bir ifadedir. Bu izoterm modeli Denklem (2.3) ile ifade edilmekte

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

ve Denklem (2.4)'de ise lineerleştirilmiş hali görülmektedir.

$$\text{Log}q_e = \text{log}K_f + 1/n \text{ log}C_e \quad (\text{Denklem 2.4})$$

Burada;

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

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

K_f ve n : Sabitler

Freundlich izotermine K_f sabiti adsorplayıcının adsorplanan madde üzerindeki başlangıçtaki adsorplama miktarı ile ilgilidir. $1/n$ adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonudur. C_e ve $1/n$ sabit tutulduğunda K_f ne derece fazla ise q_e de o oranda yüksek çıkmaktadır. K_f ve C_e sabit tutulduğunda $1/n$ ne kadar küçük ise o derece güçlü adsorpsiyon bağları oluşmaktadır. $1/n$ çok küçük olurken kapasite C_e 'den bağımsız hale gelme eğilimdedir ve izoterm doğrusu eğimi yatay hale yaklaşmaktadır. Bu durumda q_e sabittir ve izoterm geri dönüşsüz olarak ifade edilir. Eğer $1/n$ büyük ise adsorpsiyon bağları zayıftır ve q_e değerleri C_e 'de meydana gelen küçük değişmelerde önemli derecede değişmektedir (Snoeyink ve Summer, 1999).

Langmuir izoterm modeli denklemi, aşağıda Denklem (2.5)'de verildiği gibidir.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Denklem 2.5})$$

Burada,

b ve $q_{\max}$: Sabitler

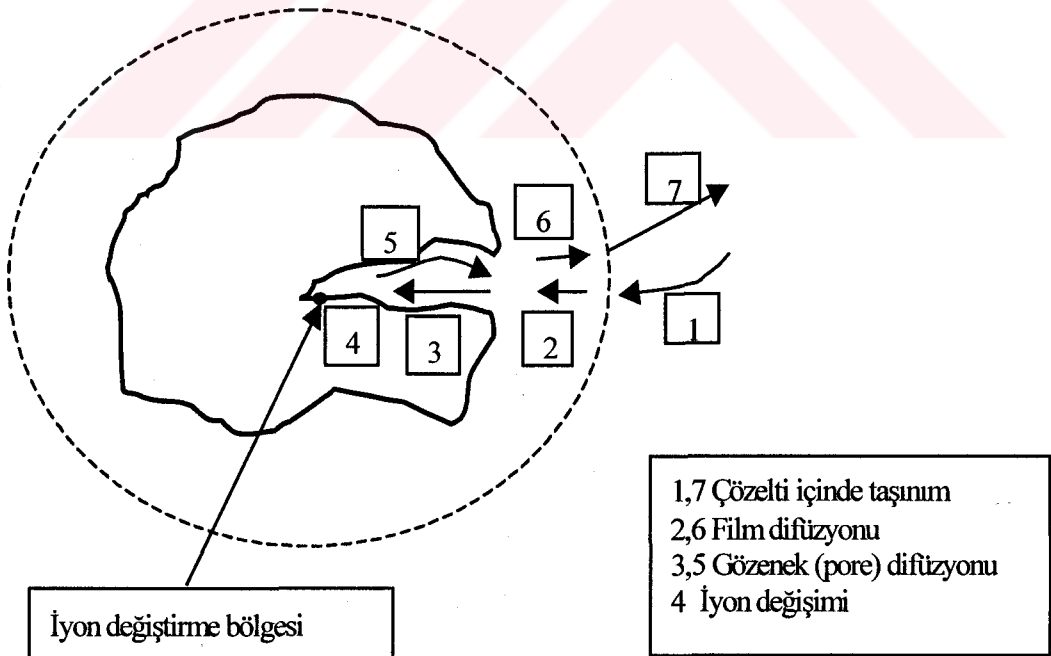
q_e ve C_e ise Denklem (2.5)'de tanımlandığı gibidir.

$q_{\max}$, C_e arttırılırken ulaşılan maksimum q_e değeridir. b adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabittir ve yüksek b değerleri adsorpsiyon bağlarının gücünün fazlalığını göstermektedir. $q_{\max}$ ve b Denklem (2.5) ifadesinin lineer hale getirilmiş doğru denkleminin eğiminden bulunabilmektedir (Snoeyink ve Summers, 1999).

İyon değişimi reaksiyonlarında yer alan klasik işlemler, aktif karbon ile çözeltiden madde adsorpsiyonundaki işlemlere çok benzer. Şekil 2.2'de aşağıda belirtilen adımların şematik gösterimi verilmiştir. İyon değişimi hızı;

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

bağılıdır.



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

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

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

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

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

Reçinenin gözenek yapısı: Değişim hızında reçinenin yapısının etkisi film difüzyonu işlemlerinden daha çok gözenekli difüzyon işlemleri için geçerlidir.

2.2 Kırılma Noktası (Breakthrough) Analizleri

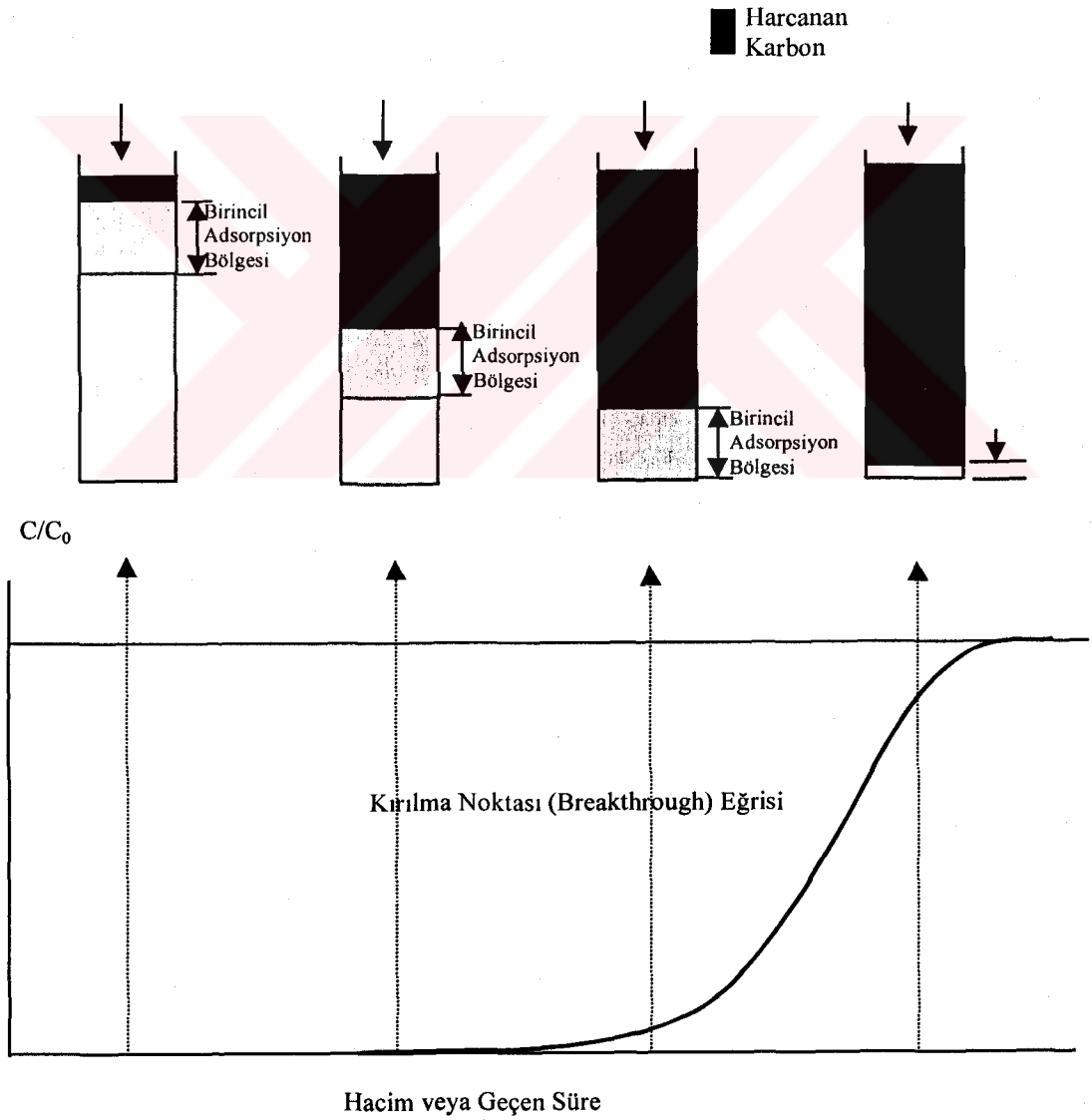
Sabit yataklı iyon değiştirici ile hedef iyonun giderilmesi sırasında başlangıçta tutulması istenen hedef iyon, reçinenin ilk temas ettiği kısım tarafından yüksek oranda tutulmakta ve eğer bu tabakada tutulamayıp kaçan hedef iyon varsa bu

reçinenin diğer tabakaları tarafından yakalanmaktadır. Böylece kolona giren hedef iyonun kolon çıkış konsantrasyonu, sıfır konsantrasyonuna kadar çekilebilmektedir. Arıtılacak su, iyon değiştirici içinde ilerledikçe suyun önce temas ettiği bölge giriş konsantrasyonu ile doygun hale gelmekte ve bu bölge daha fazla iyon değişimi için kullanılabilirliği 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 girişi yönünden çıkışı yönüne doğru hareket ettikçe zamanla kolon çıkışında daha fazla hedef iyon görülmeye başlanmaktadır. Sabit akımda, çıkış (C) ve giriş (C_0) konsantrasyonlarının izlenmesi ile zamana veya kolondan geçen suyun hacmine göre C/C_0 değerlerinin çizimiyle oluşturulan eğriye “kırılma noktası (breakthrough) eğrisi” adı verilmektedir. Şekil 2.3’de örnek bir kırılma noktası (breakthrough) eğrisi verilmiştir. Burada, kullanılan iyon değiştirici kısmı ve birincil adsorpsiyon tabakası 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 gerçekleşen bir olaydır. Kirletici konsantrasyonuna, pH, denge şartları, iyon değişimi mekanizması, rakip iyonların varlığı ve giriş konsantrasyonu, iyon değiştirici boyutu, yatak yüksekliği, temas süresi, debi gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir (Weber, 1972).

Pratikte kolon işletiminde, kolon işletim süresi, debi, rejenerasyon dozajı ile debisi 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 bulmaktadır (Semmens, 1984).

İyon değişimi uygulamalarındaki proses tasarımı, kolon ve izoterm çalışmaları önemli belirleyicidirler. Kolon çalışmalarında oluşturulan kırılma noktası (breakthrough) eğrileri sistemin arıtma verimini, istenen çıkış suyu konsantrasyonunun hangi noktaya kadar sağlandığını, sistemin ne zaman servis dışı bırakılması ve rejenere edilmesi gerektiğini ve sistemin çeşitli durumlar için performansını göstermektedir. Reçinelerin değişebilir iyonları doyum derecesine kadar değiştiğinde yani sistem artık istenen çıkış suyu kalitesini vermemeye başladığında reçine güçlü bir çözelti ile rejenerasyona tabi tutulur.



Şekil 2.3 Kırılma noktası (breakthrough) eğrisi

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

Kırılma noktası (breakthrough) şeklini etkileyen bazı parametreler; temas süresi, yatak yüksekliği, debi, giriş konsantrasyonu, yarışan iyonların konsantrasyonu, pH, denge koşulları, partikül boyutu vb. olarak sayılabilir.

Kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin bilinmesi, iyon değişimi dahil her tür adsorpsiyon açsından önemlidir. Bu eğri ile çözücü-kirletici ve iyon değiştirici veya karbon arasındaki fizikokimyasal parametreler, akış hızı, yatak hacmi, malzeme tükenme hızı, kolon sayısı, arıtma hedefi vb. zellikler belirlenebilmektedir (Clark ve Lykins, 1991).

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 prosesi kesikli sistemler ve sürekli (kolon) 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, çözeltildeki konsantrasyon iyon değişimi prosesi ile zamanla azalarak reçinenin etkisi hafifletmekte ve üstelik reçineyi çözeltili karışımından ayırmak zorluğu

yaşanmaktadır. Ancak iyon değıştiricinin kapasitesinin belirlenmesi için yapılan adsorpsiyon izotermi kesikli sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Genellikle uygulamalarda kolonların kullanıldığı sürekli sistemler tercih edilmektedir. Bu tür sistemlerde iyon değıştirici, sürekli olarak yüksek konsantrasyonda çözelti ile temasta olduğu için çok daha verimli olmaktadır.

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

İyon değışiminde sürekli sistemlerde kullanılan kolonlar yaygın olarak sabit yataklı reaktör tipindedir. Bu tür reaktör tipinde, arıtımı yapılan suyun askıda katı madde konsantrasyonunun düşük olması gerekli olmaktadır. Yüksek konsantrasyonda askıda katı maddesi olan suyun reçineye girişı, iyon değıştirici yüzeylerini doldurarak iyon değışimi 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 değışimi prosesinde ilk olarak problemin tanımının yapılması gereklidir. Koşullara göre iyon değıştiricinin yerinin ve mümkün olduğunca proseste arıtılacak suyun bileşiminin belirlenmesi faydalıdır.

Temas Süresi, Hidrolik Yükleme ve Yatak Yükseliğı

Adsorpsiyon kolonlarının tasarımında Denklem (2.6)'da verilen temas süresi en önemli parametrelerden biridir. Temas süresi (Empty Bed Contact Time, EBCT), kolondaki iyon değıştirici yatak hacminin kolon giriş debisine oranı olarak ifade edilebilir. Sabit debide kolon yatak yüksekliğinin veya sabit yatak yüksekliğinde giriş debisinin artırılıp azaltılması ile temas süresinin (T_c) değıştirilmesi mümkündür. Denklem (2.6)'da temas süresinin matematiksel ifadesi verilmiştir.

$$T_c = \frac{V}{Q}$$

Denklem (2.6)

$V = (h_{yatak} \times A)$ olduğuna göre Denklem (2.6) düzenlenirse Denklem (2.7) elde edilir.

$$T_c = \frac{h_{yatak}}{(Q/A)} \quad \text{Denklem (2.7)}$$

Burada;

T_c : Temas süresi

V : Kolon yatak hacmi

Q : Kolon besleme debisi

h_{yatak} : Kolon yatak yüksekliği

A : Kolon kesiti

olmaktadır. Denklem (2.7)'deki (Q/A) ifadesi hidrolik yükleme (L) olarak tanımlanmaktadır.

$$L = Q/A \quad \text{Denklem (2.8)}$$

Bu durumda hidrolik yükleme, temas süresi ve yatak yüksekliği arasındaki ilişki ise Denklem (2.9)'daki gibi ifade edilebilmektedir.

$$T_c = \frac{h_{yatak}}{L} \quad \text{Denklem (2.9)}$$

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 karbon kullanımı arttırılmaktadır. Yüksek yatak yüksekliğinde kırılma noktasında tüketilen iyon değiştirici yüzdesi sıg yatak yüksekliğine göre

daha fazla olmaktadır. Yatak yüksekliği ve uygun yatak hacminin seçimi rejenerasyon sıklığı ile ilgilidir (Clark ve Lykins, 1991).

Sabit hidrolik yüklemede yatak derinliğinin arttırılması ile temas süresi artmakta ve böylece kolon işletim süresi veya servis süresi uzamaktadır. Kolon yatak yüksekliğinin artması ile kolon servis süresinin artmasının her zaman lineer bir ilişki şeklinde olmadığı görölmüştür (Snoeyink ve Summer, 1999). Sabit hidrolik yüklemede temas süresi veya yatak yüksekliğinin arttırılması yıllık arıtma maliyetlerini etkilemektedir. Kolon boyutunun arttırılması ile sabit maliyetler artarken işletme maliyetleri azalmaktadır. Bundan dolayı optimum yatak yüksekliği ve temas süresi değerleri seçilmelidir. Adsorpsiyon kolonlarında genellikle aynı temas süresinde farklı hidrolik yüklemelede aynı aktif karbon performansına ulaşıldığı görölmüştür. Ancak artan hidrolik yükleme ile yük kayıplarının arttığı saptanmıştır (Snoeyink ve Summers, 1999 ve Clark ve Lykins, 1991). Bu tür kolon sistemlerinde hidrolik yükleme, $0.08 - 0.4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dk}$ aralığında tavsiye edilmektedir. Literatür incelendiğinde yukarı akışlı sabit yataklı kolonlar için $0.017-0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dk}$ hidrolik yüklemelede olduğu görölmüştür (EPA, 1973; Clark ve Lykins, 1991; Reynolds ve Richards, 1996; Snoeyink ve Summers, 1999). Snoeyink ve Summer (1999) ise hidrolik yükleme için alınabilecek tipik değerin $0.11-0.17 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dk}$ aralığında olduğunu yaptıkları kapsamlı literatür araştırmaları sonucunda ifade etmişlerdir. Hidrolik yükleme belirlenirken yük kaybının en önemli işletme parametresi olduğu ve bunun kolon giriş debisi, suyun katı madde konsantrasyonu, kolondaki malzemenin dane boyutu ve malzeme çeşidi ile de alakalı olduğu belirtilmiştir (Clark ve Lykins, 1991).

3. ZEOLİTLER, ÖZELLİKLERİ VE BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİTİ

Zeolitler, 200 yıldan daha uzun bir süredir bilinmesine rağmen 20. yüzyılın ortalarında bilimsel olarak dikkati çekmiş ve bilim adamları zeolitlerin kimyasal fiziksel ve jeolojik özellikleri ile ilgili çalışmalara başlamışlardır. İlk olarak İsveçli bir minerolojist olan Cronstedt, 1756 yılında bulduğu minerallerin ısıtılma sonucu patladığını ve küçük parçalara ayrıldığını gözlemlemiştir. Bu nedenle bu minerallere Yunanca “kaynayan taş” anlamına gelen “zeolit” adını vermiştir (Mumpton, 1978).

Zeolitın kısa tarihçesine bakıldığında, zeolitler ilginç kristal yapı ve kimyalarından dolayı bazı özellikleri ile 20. yüzyılın başında dikkat çekmeye başlamıştır. Kimyagerler ve kimya mühendisleri zeoliti adsorplayıcı ve iyon değiştirici olarak kullanmak istemişlerdir. 1920-1935 yılları arasında yapılan çalışmalarda ısıtılarak suyu giderilmiş zeolitlerin, kanal çaplarından daha küçük boyutlu olabilen molekülleri adsorpladığı görülmüş ve zeolitlerin moleküler elek olma özelliği ortaya çıkmıştır. Ancak zeolitlerin gaz ayırma potansiyelleri 1940’lı yıllarda şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Mumpton, 1978). Doğal zeolitler, bu özellikleri ile ilk defa endüstriyel alanda kullanılması ile ticari bir potansiyele sahip olmaya başlamıştır. Bununla birlikte doğal zeolitlerin geniş çaplı endüstriyel kullanımının yetersiz olması kimyager ve kimya mühendislerini sentetik zeolit yapımına yöneltmiştir. Bu amaçla 1940-1960 yılları arasında laboratuvar çalışmaları sonucunda moleküler elek özelliği bakımından doğal zeolitten çok daha iyi özellikte olan Linde A adında bir sentetik zeolit üretilmiştir.

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

3.1. Zeolitlerin Yapısı ve Özellikleri

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip üç boyutlu sulu aluminosilikatlarıdır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarında ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarında bazı farklılıklar bulunmaktadır. Fakat zeolitler genel olarak aşağıdaki formülle temsil edilebilmektedirler.



Bu formülde M_1^+ , Na^+ ya da K^+ gibi tek değerlikli bir katyon, M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerlikli bir katyondur. SiO_2 / AlO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne göre değişmektedir (Yücel, 1987).

Zeolitlerin kristal yapıları en küçük yapı birimi olan SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinden oluşmaktadır. Dörtyüzlü (tedraeder)'lerin merkezlerinde Si^{+4} veya Al^{+3} atomu ve köşelerinde Oksijen (O^{2-}) atomu bulunmaktadır. Her O^{2-} atomu komşu iki dörtyüzlü tarafından paylaşılmaktadır. Dörtyüzlülerin birbirlerine bağlanmaları sonucu farklı geometrilere sahip çok köşeli boşlukları ve kanalları olan kristal yapıdaki zeolitler meydana gelmektedir. Dörtyüzlülerdeki oksijenle bağ yapan merkezdeki Si^{+4} iyonunun yerine üç bağ yapabilen Al^{+3} iyonu almasıyla kristal yapıda negatif yük fazlası oluşmaktadır. Bu negatif yük fazlası kanal ve/veya kafeslerde oluşan boşluklarda su molekülleri yanında yer alan alkali ve toprak alkali metal katyonları tarafından dengelenmektedir (Yücel, 1987; Sirkecioğlu, 1993; DPT Raporu, 1996).

Zeolitlerin kristal yapısının temel ögesi, Si ve Al dörtyüzlülerinin oluşturduğu *birincil yapı* üniteleridir. Birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek veya çift dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş halkalı *ikincil yapı üniteleri* ve ikincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli *çok yüzlüler (polieder)* meydana gelmektedir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi sonucu mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkmaktadır. Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklılığı veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Kristal yapının değişmesi ise benzer kristal kimyasına

sahip zeolit minerallerinin fizikokimyasal özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır (Esenli, 1999; Yücel, 1987).

Moleküler elek özelliklerinin öne çıktığı adsorpsiyon ve katalitik uygulamalarında zeolitin gözenek açıklığı önem kazanmaktadır. Zeolitlerin gözenek boyutları, zeolitin kristal boyutu ve bir dereceye kadar da içerdiği katyonlara bağlı olarak belirlenmektedir. Endüstriyel öneme sahip zeolitlerde pencereler 8, 10, veya 12 elemanlı halkalardan meydana gelmektedir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 0.5, 0.6, 0.7 nm civarındadır. Daha küçük pencerelerin boyutları yaklaşık 0.25 nm olup adsorplama uygulamalarında kullanılmaz. Bu küçük pencerelerden ancak su gibi çok küçük moleküller geçebilmektedir (Yücel, 1987).

Son kırk yılda yaklaşık olarak 150'nin üzerinde zeolit çeşidi yapay olarak sentezlenmiştir. Doğada bulunan 40'a yakın zeolit mineralinin yaklaşık 7 tanesinin sedimentar kayalarda oldukça saf ve büyük miktarlarda bulunduğu saptanmıştır. Endüstriyel alanda kullanımı olan doğal ve sentetik zeolitler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Endüstriyel kullanımı olan zeolitler ve özellikleri (Barrer, 1978)

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu Å°	Si/Al Oranı
Doğal Zeolitler		
Modernit	6.7x7.0	4.1-5
Şabazit	3.6x3.7	1.6-3
Eriyonit	3.6x5.2	2.9-5.25
Klinoptilolit	4.4x7.2, 4.1x4.7	4.25-5.25
Yapay zeolitler		
KA	3	1
NaA	4	1
CaA	5	1
X	7.4	1-1.5
Y	7.4	1.3-3
Mordenit (Zeolon)	6.7x7	5
ZSM-5	5.4x5.6	15
Omega	?	3-4

Doğal zeolitler, değişik türde jeolojik yapılarda ve kayalarda oluşmakta ve özellikle volanik bölgelerde, bunun yanı sıra tortul kayalarda bulunmaktadır. Türlerin oluşumları kayanın yapı ve bileşimine, çatlaklardaki suyun kompozisyonuna, sıcaklığına ve zamana bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Genellikle gözenek suyunun, katı aluminosilikatlarla (volkanik cam, feldspat, kil mineralleri v.b.) reaksiyona girmesi sonucu meydana gelmektedir. Oluşumunu tamamlayan bir zeolit, bir başka tür zeolitin oluşumuna yardımcı olabilmekte ve fiziksel ve kimyasal çevrenin değişimi sonucunda veya daha kararlı bir zeolit oluşumu için yeter sürenin bulunması ile ortaya çıkmaktadır (Aydos, 1994).

Tuzluluk, pH, suda çözünmüş iyon konsantrasyonu, basınç ve sıcaklık zeolit oluşumu sırasında mineral içeriğini etkilemektedir. Bilinen 40'dan fazla doğal zeolit olmasına rağmen sadece Tablo 3.2'de verilen 7 tanesi; mordenit, klinoptilolit, ferrierit, şabazit, eriyonit, flipsit, ve analsim yeteri kadar saflıkta ve miktarda bulunmaktadır. Kuzey ve Orta Amerika'da, Orta ve Güney Avrupa, Rusya, Japonya, Kore ve Yeni Zelanda'da yaygın zeolit oluşumlarına rastlanmıştır (Esenli, 1999 ve Aydos, 1994).

Tablo 3.2 Doğal zeolitlerin özellikleri (DPT Raporu, 1996)

Zeolit	Si/Al	Halka Çesidi	Halka Boyu A°	Esas Sorpsiyon alanı	Boşluk Kısmı %	Isıl Kararlılık	İyon Değiş. Kapasitesi (meq/gr)	Özgül Ağırlık gr/cm ³	pH Karar. Limiti*
Analsim	2	6	2.8	Kanal	18	Yüksek	4.54	2.24-2.29	~5
Şabazit	1.4-2.8	8	4.1x3.7	Boşluk	20	Yüksek	3.84	2.05-2.1	~4
Klinoptilolit	2.7-5.3	10	7.9x3.5	Kanal	34	Yüksek	2.16	2.16	<2
Eriyonit	3-4	8	4.2x3.6	Boşluk	35	Yüksek	3.12	2.02-2.08	~3
Ferrierit	3.2-6.2	10	5.4x4.2	Kanal	28	Yüksek	2.33	-	<2
Mordenit	4.4-5.5	12	7x6.7	Kanal	28	Yüksek	2.29	2.12-2.15	<2
Filipsit	1.3-2.9	8	4.2x4.4	Kanal	31	Orta	3.31	2.15-2.2	~4

a: Bu pH'da yapısal bozunma saptanabilir

İlk çağlardan beri doğal zeolitler yapı malzemesi olarak kullanıla gelmiştir. Doğal zeolitlerin sedimentar kayalarda yaygın olarak bulunması ve kolay çıkarılıp işlenebilen bir maden olması özelliği ile avantajları vardır. Doğal zeolitler yapay zeolitlere göre oldukça ucuzdur. Ancak bu zeolitlerin bugüne kadar yaygın olarak kullanılamamasının sebepleri arasında istenilen saflık ve gözenek çapında olmaması ve aynı rezevde bu özelliklerin değişim gösterebilmesi sayılabilir. Bu nedenle Dünya pazarında tam yerini alamamış ve yapay zeolite doğru yönelim olmuştur. Son yıllarda ise önemli endüstriyel ham madde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları giderek artmıştır. Doğal zeolitlerin kullanımı; kirlilik

kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden metalurji ve diğer alanlarda olmak üzere çok geniştir.

Doğal zeolitler kullanılarak nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotoplar tutulabilmektedir (Mercer ve Ames, 1978; DPT, 1996; Esenli, 1999). Amonyak azotunun zeolit tarafından iyon değişimi ile tutulabildiği ve ABD’de evsel atıksu arıtımında zeolit kullanılarak %99'lara varan yüksek verimde amonyak azotu giderilebildiği görülmüştür (McLaren ve Farquhar, 1973; Koon ve Kaufman, 1975; EPA, 1975). Özellikle endüstriyel atıksuların arıtımında Pb, Cd, Ni, Ag gibi bazı ağır metallerin doğal zeolit ile giderilmesi sağlanabilmektedir (Blanchard vd., 1984; Semmens ve Martin, 1988; Papachristou vd., 1993; Kesraoul-Ouki vd., 1993; Malliou, 1992; Curkovic vd., 1997). Çevre kirliliği nedeniyle deterjan üretiminde fosfat yerine zeolitler de kullanılabilmektedir (DPT, 1996; Baysal vd., 1986). CO_2 ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorplayıcı özelliği sayesinde yakıt petrol ve kömür kullanan endüstri baca gazlarının temizlenmesi mümkün olabilmektedir (Sirkecioğlu vd., 1995b; DPT Raporu, 1996). Klinoptilolit ve Mordenit bu alanda çok iyi sonuçlar vermiştir. Kirlilik kontrolünde yeni gelişen bir alan da, aktifleştirilmiş zeolitin, genleştirilmiş perlit, sodyum karbamat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla pelletlenmiş halde petrol sızıntılarının temizlenmesi amacıyla kullanımudur. Doğal zeolitler aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metallerin tutulmasında da yararlanılabilmektedir (Weber vd., 1984). Toprak kirliliği kontrolü için klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilerek bitki tarafından alınan Sr^{90} miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır (Leppert, 1990). Doğal zeolitlerden klinoptilolit ve modernit oksijenin üretimi amacıyla da kullanılmaktadır (DPT, 1996; Utine ve Ataman, 1976). Madencilik ve metalürji faaliyetleri sonucu ortaya çıkan atıksular çevre sağlığı açısından tehlikeli olabilen ağır metal katyonları içermektedir. Bu atık sular zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilir. Bu alanda özellikle klinoptilolitin kullanılması çok uygundur.

Zeolitli tüfler gübrenin kötü kokusunu gidermek amacıyla ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır (DPT Raporu, 1996). Çoğunlukla kil bakımından fakir topraklar için yüksek iyon

değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle doğal zeolitler kullanılmaktadır (Tüzüner ve Tınay, 1984; Kütük vd., 1996). Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle, gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanımıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin bir biçimde kullanılması sağlanmakta ve böylece gübre tasarrufu yapılmış olmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlemektedir (Desborough, 1996). Doğal zeolitler iyon değiştirme ve adsorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Yemlerine zeolit ilave edilen domuz, tavuk, ve geviş getiren diğer hayvanların normal yemlerle beslenenlere göre sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Klinoptilolit ve modernit en çok besicilik alanında kullanılan zeolit olmaktadır (Torii, 1974; Çolpan vd., 1986; Öztürk vd., 1996). Doğal zeolitlerin, dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve oksijensiz ortamda çürümesi ile oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağladığı belirtilmektedir. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşullar yaratılmaktadır.

Dünyanın enerji ihtiyacı her gün artmasına rağmen petrol ve kömür gibi belli başlı enerji kaynakları aynı oranda artmamakta aksine azalmaktadır. Bu nedenle kömür ve petrol dışında yeni enerji kaynaklarına yönelim başlamıştır. Nükleer enerji, güneş enerjisi ve rüzgar enerjisi vb. gibi kullanılan ve/veya geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan enerji ihtiyacı karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi sırasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır (Tchernev, 1978; Yörükoğulları, 1987). Zeolitlerin sıcaklığına bağlı olarak su verip alma özelliklerinden faydalanılarak klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, başka bir ifade ile zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün olabilmektedir.

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında aramalarında da kullanılabilir. Ülkemizde zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkati çekmektedir. Örneğin Balıkesir-Bigadiç yöresindeki zeolitler Borat katmanları ile bir arada bulunmaktadır (Baysal vd., 1986).

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli ve saf olmayan doğal gazlardan CO₂ uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Tabii gazlardan su ve CO₂ klinoptilolit, mordenit, şabazit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizör üretilmektedir. (Axente vd., 1983; DPT, 1996).

Kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla zeolit kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıdın kil katkılı kağıt ile karşılaştırıldığında daha tok olduğu daha kolay kesilebildiği ve mürekkebi daha az dağıttığı görülmüştür. %28 zeolit tozu katkılı karışımdan üretilmiş kağıt, normal kağıda göre çok daha hafiftir (Torii, 1978). Doğal zeolitlerin diğer kullanımları arasında florürlü diş macunlarında katkı maddesi olarak, puzzolan çimento ve beton malzemesi olarak ve ayrıca hafif agregat olarak inşaat sektöründe kullanımları sayılabilir (DPT, 1996; Baysal vd., 1986).

3.3 Sentetik Zeolitler ve Kullanım Alanları

İlk sentetik zeolit üretimi çalışmaları 1949 yılında Union Carbide şirketinin Linde bölümü laboratuvarlarında başlanmıştır. Havadaki oksijeni ve azotu ayırabilen şabazit zeolitini sentetik olarak yapmayı amaçlarken sentezlenen zeolit şabazitten çok daha iyi moleküler elek ve adsorpsiyon özelliği olan Linde A tipi zeolit idi (Mumpton, 1978). Bugün 150'den fazla sentetik zeolit minerali mevcuttur.

Sentetik zeolitler doğal zeolite göre maksimum değişebilen kasyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler. Genellikle Na-alimunasilikat jellerinden 20-150°C sıcaklık aralığında kuvvetli bazik bir ortamda üretilmektedir. Belirli bir reaksiyon süresi sonunda oda sıcaklığında soğutulan karışım filtre edilerek, ayrılan kristaller su ile yıkanır ve 150°C 'ye varan sıcaklıklarda kurutulur. Elde edilen moleküler elek türünün kristal büyüklüğü ve kristalizasyon hızı, kullanılan çözeltiye (reaktantların konsantrasyonu), kolloidal şekillerine, ortam pH'ına, sıcaklığa ve reaksiyon süresine bağlıdır (Sirkecioğlu,1987).

Zeolitlerin bileşimi, iç boşluk ve kanalların yapısı, kasyon değiştirme özelliği, dane büyüklüğü, çevre koşullarında yapısının kararlılığı ve yapı bozukluğu gibi faktörler zeolitlerin ticari kullanımını etkileyen başlıca faktörlerdir. Sentetik zeolitlerin

adsorplama, katalizör olma ve iyon değiştirici özelliklerine göre kullanım alanları daha çok sanayide olmaktadır.

3.4 Klinoptilolit'in Yapısı ve Özellikleri

Tortul kayalarda en yaygın bulunan doğal zeolitlerden biri olan klinoptilolit, 1890 yılında Pirsson tarafından ilk olarak tanıtılmıştır. 1932 yılında Schaller, Pirsson'ın verilerinden faydalanarak ve yeni optik bulgulardan yola çıkarak tabaka halindeki kristal şeklinden dolayı bu minerali ptioliti (mordenit) çağrıştıran **Klinoptilolit** adı ile tanımlamıştır (Mumpton, 1978).

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

Klinoptilolit, Hoylandit ile eş kristal yapıdadır. Fakat dehidrasyona karşı kararlılığı, H₂O ve CO₂'i hemen adsorplaması, Si/Al oranının yüksekliği, değişebilen katyon içeriği ve havada termal kararlılığını 700 °C ye kadar korumasıyla Hoylandit'ten farklılıklar göstermektedir. Klinoptilolit morfolojik olarak lamelar yapıya sahip yedinci grup zeolitlerindendir.

Klinoptilolit mineralinin yapısındaki Si/Al oranı ve içerdiği katyon çeşitleri, mineralin çıkarıldığı bölgelere, hatta aynı bölgedeki yörelere göre farklılık göstermektedir.

3.5 Dünya’da Mevcut Zeolit Rezervleri

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünya’da zeolit oluşumları 1950’li yıllardan sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen kıtaların tümünde yaygın olduğu görülmüştür. Dünya zeolit oluşumları ve işletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden sayıları Tablo 3.3’de verilmiştir. Belirlenen ve araştırmaları tamamlanan rezervler arasında şu anda dünyada en önemli rezervlere sahip ve üretici ülke niteliğinde Küba, eski SSCB, A.B.D., Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan görünmektedir (DPT Raporu, 1996; Baysal, 1986).

3.5.1 Türkiye’de Zeolit Oluşumları

Türkiye’de ilk defa Ataman ve Beseme (1971), Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumlarını ve Ataman (1977), klinoptilolit zeolit mineralinin oluşumlarını araştırmıştır. Bu araştırmalar sonunda özellikle Türkiye’nin Batı bölgesinde zengin zeolit oluşumları olduğu ortaya çıkmıştır. Saptanan zeolit oluşumları genellikle klinoptilolit, analsim, mordenit, eriyonit ve şabazittir. Bu zeolit oluşumlarından klinoptilolit rezervlerinin ekonomik değeri olduğu belirlenmiştir. Türkiye’de tespit edilmiş zeolit yatakları ve türleri aşağıda Tablo 3.4’de verilmiştir (DPT, 1996; Esenli ,1999).

Manisa Gördes civarındaki sahada Maden Tetkik Arama (M.T.A.)’nın yaptığı etüd çalışmasında 18 milyon ton görünür zeolit rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesindeki kolaylıkla işlenebilir nitelikteki zeolit rezervinin 2 milyar ton ile Türkiye’nin en önemli zeolit yataklanmaları olduğu tespit edilmiştir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup Türkiye genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (DPT 1996 ve Sirkecioğlu, 1993).

Tablo 3.3 Dünya zeolit oluşumları (DPT, 1996).

Ülke	Türü	Maden	Oluşum Sayısı	Ülke	Türü	Maden	Oluşum Sayısı
Avrupa				Asya ve Avusturalya			
Belçika	Lamontit		1	İran	Klinoptilolit	1	
Bulgaristan	Klinoptilolit, Mordenit, Analsim, Natrolit	2	3 1 1 1	İsrail	Klinoptilolit		2
Çekoslovakya	Klinoptilolit	1	1	Pakistan	Analsim		1
Danimarka	Klinoptilolit		1	Avusturalya	Klinoptilolit Analsim		2 1
Finlandiya	Lamontit		1	Çin	Klinoptilolit	2	1
Fransa	Klinoptilolit		3	Formoza	Klinoptilolit Lamontit Analsim	1	1 1 1
Almanya	Şabazit	2		Japonya	Klinoptilolit Mordenit Analsim Lamontit	3 3	3 3 2 3
İngiltere	Analsim Klinoptilolit			Kore	Klinoptilolit	2	2
Macaristan	Lamontit Klinoptilolit Mordenit	2	1 1	Yeni Zelanda	Analsim Klinoptilolit Mordenit Lamontit Erionit	2 1 1 1	2 2 2 1
İtalya	Şabazit Filipsit Analsim	3 3	3 3 1	Okyanusya	Lamontit Klinoptilolit		1 1
Polonya	Klinoptilolit	2		Güney Amerika			
Romanya	Klinoptilolit	2		Arjantin	Klinoptilolit Analsim Lamontit	2	2 2 1
Eski Rusya	Klinoptilolit Mordenit Şabazit Analsim Lamontit	3 2	3 2 1 1 2	Şili	Klinoptilolit		1
İspanya	Klinoptilolit Mordenit		1 1	Kuzey Amerika			
İsviçre	Klinoptilolit		1 1	ABD	Klinoptilolit Şabazit Erionit Mordenit	12 4 2 1	
Yugoslavya	Klinoptilolit Analsim Mordenit Erionit	3 1 1	2 1 1 1	Kanada	Lamontit Klinoptilolit		2 1
Afrika				Küba	Klinoptilolit Mordenit	2 1	1
Angola	Klinoptilolit		1	Guatemala	Klinoptilolit	1	1
Botswana	Klinoptilolit		1	Meksika	Klinoptilolit Mordenit Analsim Erionit Filipsit	2 1	3 1 1 1 1
Kongo	Analsim	1		Panama	Klinoptilolit	1	1
Mısır	Hölandit		1	Batı Hint adaları	Warakit Klinoptilolit		1 1
Kenya	Filipsit Erionit	1 1	1 1	Antartika			
K.Afrika	Analsim Mordenit Klinoptilolit	1 1	1		Lamontit Filipsit		1 1
G.Afrika	Klinoptilolit Analsim	2	1				
Tanzanya	Erionit Filipsit Klinoptilolit	1 1 1	1				

Tablo 3.4 Türkiye’de tespit edilmiş zeolit yatakları ve türleri
(Esenli, 1999; DPT, 1996)

Yöre	Zeolit türü
Gördes, Manisa	Hoylandit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Hoylandit, Klinoptilolit, Flipsit
Mustafakemalpaşa, Bursa	Hoylandit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel-Yalova, Yalova	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit
Gediz, Kütahya	Analsim, Klinoptilolit
Şarphane, kütahya	Klinoptilolit
Urla, İzmir	Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çankırı-Çorum-Şabanözü	Analsim
Kalecik, Ankara	Analsim
Polatlı-Ayaş-Nallıhan-Çayırhan	Analsim
Sandıklı, Afyon	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit

Bigadiç Zeoliti ve Özellikleri

Bigadiç yöresinin Neojen formasyonları ile ilgili ayrıntılı çalışmalar borat yataklarının ortaya çıkarılması ile başlamış olup zeolit oluşumları ile ilgili ilk bilgiler 1977 yılında Ataman tarafından verilmiştir. 300 km²’den daha büyük bir alana yayılmış olan ve 2 milyar ton rezerv olduğu tahmin edilen Balıkesir-Bigadiç zeolit yatağı yüksek klinoptilolit içeriği ile Türkiye’nin en önemli klinoptilolit kaynağı durumundadır. Bigadiç’te iki borat katmanı arasında bulunan klinoptilolitçe zengin yer yer 250 m kalınlığa ulaşan zeolit oluşumları, danecik boyutu farklılaşması göstermektedir. Bu bölgedeki volkanosedimenter tabakada üstte ince taneli camsı toz tuf ve altta kaba taneli camsı kül tuf bulunur. İnce taneli tufün kalınlığı 45-140 m ‘ye ulaşırken kaba taneli tuf tabakasının kalınlığı 110-220 m aralığında değişmektedir (Göktekin, 1989; Sirkecioğlu vd., 1990; Erdem Şenatalar vd., 1992).

Bigadiç bölgesinden alınan zeolit örneklerinde yapılan analizler sonucunda, ince taneli tüflerin kalsiyum açısından, kaba taneli tüflerin ise potasyum açısından zengin olduğu belirlenmiştir. Katyon içeriklerindeki bu farklılık zeolitlerin ısı

kararlılığında da kendini göstermektedir. İnce taneli tüfler 550 °C 'a kadar kristal yapılarını korurken, 700 °C sıcaklıkta kristal yapıda bozulmalar saptanmıştır. Buna karşın kaba taneli tüflerin kristal yapılarını 700°C sıcaklıkta dahi korudukları belirlenmiştir (Göktekin, 1989; Sirkecioğlu, 1990; Sirkecioğlu, 1993).

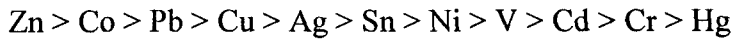
Bigadiç klinoptilolitinin amonyaklı çözelti ile yapılan amonyak değişimi kapasitesi çalışmasında, üst tuf klinoptilolitlerinin toplam amonyak değişim kapasitesi, 1.57 meq/g civarında tespit edilmiştir. Yine değişik katyon çözeltileri ile yapılan deneylerde Cs^+ için iyon değişim kapasitesi 2.3 meq/g iken Zn^+ ve Hg^{+2} için değişim kapasitesinin çok sınırlı olduğu görülmüştür. Pb^{+2} ve Cu^{+2} değişim kapasiteleri ise sırasıyla 0.703 meq/g ve 0.683 meq/g olarak saptanmıştır. Zeolit numunelerinin diğer özelliklerinden kaba yoğunluğunun ortalama 1.3 gr/cm³, gözenekliliğinin % 34 dolayında, gözenek büyüklüğü dağılımının 10-100.000 nm aralığında ve numunelerin iç yüzey alanının 7-27 m²/g civarında olduğu belirlenmiştir (Göktekin, 1989).

Erdem-Şenatalar ve diğerlerinin (1992) saf amonyak çözeltisi kullanarak yaptığı çalışmada, Bigadiç'in farklı bölgelerinden ince ve kaba taneli zonlardan temin edilen numunelerin farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyonlarındaki HCl, NaCl ile yapılan şartlandırmalarda amonyak değişimi kapasitelerinin 0.8-2.21 meq/g aralığında değiştiği belirlenmiştir. Kalsiyumca zengin ince taneli zonunun potasyumca zengin kaba taneli zona göre daha yüksek iyon değişimi kapasitesine sahip olduğu ve bu nedenle iyon değiştirici olarak kullanımının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. İnce taneli numunelerin oda sıcaklığında amonyak değişimi kapasitesinin NaCl ile yapılan ön şartlandırma ile daha da arttığı gözlenmiştir.

Sirkecioğlu (1987), ilk olarak Bigadiç klinoptilolitinin atıksulardan amonyak giderimi amacıyla kullanılabilirliği ve kimyasal rejenerasyonu konusunda sürekli sistem kolon çalışmalarını yapmıştır. Deneyler diğer yarışan iyonların olmadığı sadece amonyaklı çözelti ile farklı debi ve giriş amonyak konsantrasyonunda gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda, giriş amonyak konsantrasyonunun arttırılması ve kolondan geçen debinin azaltılması ile Bigadiç klinoptilolitinin amonyak değişim kapasitesinin beklendiği gibi arttığı izlenmiştir. Bigadiç klinoptilolitinin kolon işletimi sırasındaki amonyak giderime kapasitesi 0.53 meq/g olarak belirlenmiş ve atıksulardan amonyak giderimine yönelik olarak Bigadiç

klinoptilolitinin kullanımı hakkında fikir verici çalışma niteliği taşımaktadır (Sirkecioğlu, 1987; Sirkecioğlu ve Erdem Şenatalar, 1995).

Çelenli vd. (1994)'nin çalışmalarında Bigadiç zeolitinin ağır metallerden kurşun, bakır ve kromu tutma özelliği Göktekin (1989)'in çalışmasına benzer olarak gerçekleştirilmiş ve kapasitelerin sırasıyla 0.70 meq/g, 0.42 meq/g ve 0.17 meq/g olduğu belirlenmiştir. Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak yapılan ağır metal gideriminde, iyon değiştirme açısından aşağıdaki sıranın takip edildiği belirlenmiştir (Gündoğdu vd., 1991; Bürküt, 1996; Bürküt vd., 1997).



Kurama ve Kaya (1995) ise yaptıkları izoterm çalışmaları ile Gündoğdu ve diğ. (1991), Bürküt ve diğ. (1996, 1997)'nin bulguları ile uyuşan sonuçlar elde ederek $\text{Pb} > \text{Cu}$, $\text{Cd} > \text{Hg}$ sırasının geçerli olduğunu saptamışlardır.

4. AMONYAĞIN KLİNOPTİLOLİT KULLANARAK İYON DEĞİŞİMİ YOLUYLA GİDERİMİ

Azot bileşikleri canlı için temel besin maddesi olmasına rağmen ortamdaki fazla miktardaki amonyak ve diğer azot türleri birçok olumsuzluklara neden olmaktadır. Bu nedenle özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısından sonra atıksu arıtımı ve yönetiminde dikkatle incelenen bir parametre olmuştur.

Azot bileşiklerinden özellikle amonyak, suda serbest formda olduğunda 0.2 mg/L gibi çok düşük miktarlarda dahi olsa bazı balık türlerinin ölümüne sebep olmaktadır (Sawyer vd., 1994). Alıcı ortamlarda amonyak pH'a bağlı olarak serbest amonyak veya amonyum iyonu şeklindedir. Doğal suların pH değeri genellikle 7 civarında olup böyle bir ortamda amonyak azotu amonyum iyonu formundadır.

Atıksulardan amonyak giderim sebepleri aşağıdaki maddeler halinde sıralanabilir.

- Amonyak, alıcı ortamda nitrat formuna dönüşümü sırasında oksijeni tüketir.
- Ötrofikasyona sebep olur.
- Serbest amonyak balık türlerinin yaşamını tehdit eder.
- Su temininde fazla klor tüketimi ile azotamin ve trihalometan (THM) bileşiklerinin oluşmasına neden olur.

Yeni oluşmuş (taze) evsel atıksu azot bileşimi açısından incelendiğinde yüksek konsantrasyonda organik ve amonyak azotu görülür. Diğer azot formları olan nitrit ve nitrat azotu taze atıksuda yok denebilecek kadar azdır. Yeni oluşmuş evsel atıksuyun azot bileşim oranları çoğunlukla, % 60'ı organik ve % 40'ı amonyak azotu şeklindedir. Evsel atıksudaki tipik amonyak değerleri 20-85 mg/L aralığında değişmektedir (Miller vd., 1983). İleri arıtma kademesi olmayan ancak nitrifikasyon prosesinin bulunduğu ikincil arıtmadan geçmiş evsel nitelikli atıksuda

giriş azot değerinin % 20-30'u kadar azot giderimi söz konusu olabildiği görülmüştür (Miller vd., 1983; Metcalf & Eddy, 1991).

Atıksulardan amonyak giderimi için birçok metot geliştirilmiştir. Her metodun uygulanabilirliği ve mekanizması farklılıklar göstermektedir. Bu yöntemleri kısaca aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür.

- Biyolojik amonyak giderimi
 - Aktif çamur nitrifikasyon-denitrifikasyon üniteleri
 - Sabit film nitrifikasyon-denitrifikasyon üniteleri
- Fiziksel ve kimyasal amonyak giderimi
 - Amonyak sıyırma
 - Kırılma noktası klorlaması
 - İyon değişirme
- Doğal sistemler

Nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri biyolojik prosesler olduğu için düşük sıcaklıklardan ve toksik maddelerden etkilenmektedir. Ayrıca bu prosesler kontrolü ve otomasyonu zor ve alan ihtiyacı yüksek olan proseslerdir. Amonyak sıyırma metodu, çok düşük amonyak konsantrasyonlarını sağlayabilmekle birlikte düşük sıcaklıklara çok duyarlılık göstermesi, kimyasal madde ihtiyacı nedeniyle pahalı olması ve amonyakın sülfür dioksit ile reaksiyonu sonucu hava kirliliğine yol açması gibi dezavantajlara sahiptir. Kırılma noktası klorlaması ile amonyak azotunun tamamının giderebilmesi metodunun ise düşük sıcaklıklardan etkilenmemesi, fazla alan gerektirmemesi ve aynı zamanda suyun dezenfekte edilmesi gibi avantajları vardır. Bununla birlikte kimyasal gereksinimi nedeniyle işletme maliyetinin yüksek olması, canlı hayatı için toksik etki oluşturabilmesi, suda trihalometanlar (THM)'ı ve azotaminleri meydana gelemsinde etkili olması gibi olumsuzlukları bulunmaktadır. Genellikle bu yöntem, düşük amonyak konsantrasyonları için uygulanabilir niteliktedir. İyon değişimi metodu ise

sıcaklıktan etkilenmediği için iklim şartlarının biyolojik aktiviteyi inhibe ettiği yerlerde uygulanabilmesi ve her zaman istenen çıkış suyu kalitesinin sağlanabilmesi gibi üstünlüklerinden dolayı tercih edilebilmektedir. Ancak bu tür bir prosesin girişinde yüksek askıda katı madde konsantrasyonu, yüksek basınç ve yük kayıplarına neden olmasından dolayı filtrasyon ünitesine ve iyon değiştirici kapasitesinin dolması durumunda yeniden kullanılabilmesi için rejenerasyon prosesine gerek duyulmaktadır.

Çalışmanın bu bölümünde, amonyağın (amonyum iyonu) klinoptilolit ile giderimi konusundaki çalışmalar, ağırlıklı olarak klinoptilolit amonyak giderme kapasitesi, bunu etkileyen etkenler, kullanılan klinoptilolit yeniden kullanılabilmesi için uygulanan kimyasal ve biyolojik rejenerasyon seçenekleri ve rejenerasyonda etkili parametreler ve klinoptilolit tuttuğu amonyağın geri kazanımı ile ilgili konular hakkında literatür taraması yapılmıştır.

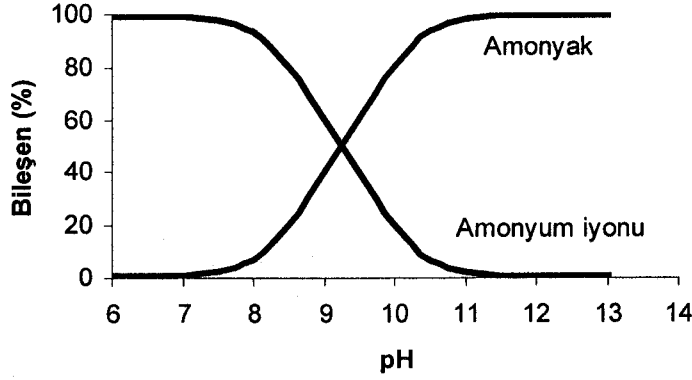
4.1. Klinoptilolit Amonyak Giderme Kapasitesinin Kullanılması

Zeolit kolonunun işletimi safhasında pH, sıcaklık, seçicilik, değişim kapasitesi, şartlandırma, giriş konsantrasyonu, temas süresi, hidrolik yükleme ve deb gibi tasarım ve işletme parametreleri proses verimini etkileyen esas faktörlerdir. Bu bölümde bu parametreler şu ana kadar yapılmış çalışmalar bazında değerlendirilmiştir.

pH Etkisi

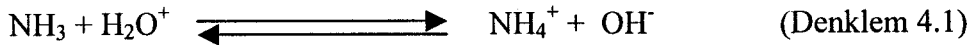
Atıksu arıtma tesislerinde amonyak pH'a bağlı olarak hem amonyum iyonu (NH_4^+) çözülmüş şekilde hem de serbest (NH_3) halde bulunur. pH 7 civarında amonyak suda amonyum iyonu halindedir. pH yükseldikçe sudaki amonyum iyonu oranı azalır, pH 9.3'de %50 oranında amonyum iyonu ve % 50 serbest amonyak bulunduğu Şekil 4.1'de görülmektedir. Aşağıda verilen kimyasal denklemde amonyum-amonyak dengesi sıcaklık ve pH'a bağlı olarak değişmektedir. Literatürde amonyağın klinoptilolit kullanılarak iyon değişimi ile giderilmesi metoduna pH'ın etkisi hakkında çok az çalışma olduğu görülmüştür. İlk olarak

Koon ve Kaufman (1975), farklı pH'larda klinoptilolit iyon değişimi kapasitelerini kesikli ve sürekli deneyler ile belirlemeye çalışmışlardır.



Şekil 4.1 pH'nın bir fonksiyonu olarak sulu çözeltilerde amonyum iyonu-amonyak yüzdesi

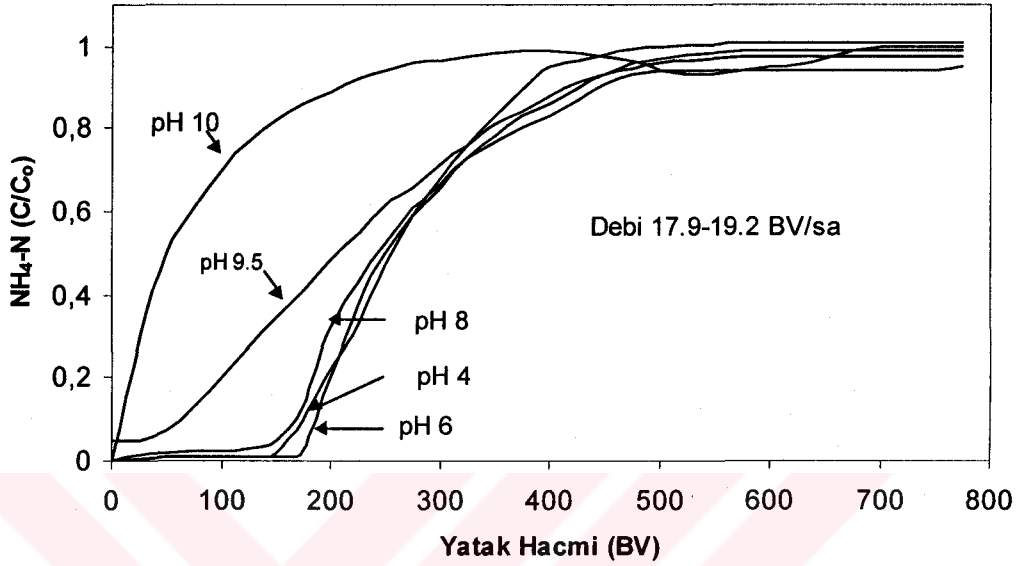
Düşük pH'lardaki amonyağın iyon değişim ile giderilmesi durumunda hidrojen ve amonyum iyonlarının yarış halinde olduğu ve yüksek pH ($\text{pH} > 10$)'larda ise Denklem (4.1) de verilen amonyak-amonyum dengesinden dolayı amonyağın serbest amonyak formuna dönüştüğü ve bu durumunda da zeolit iyon değişim kapasitesini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Amonyak azotu, pH 12'de sadece amonyak gazları halinde olup iyon değişim ile giderilmesi işlemi için hiç uygun değildir. (Koon ve Kaufman, 1975).



Koon ve Kaufman (1975), yaptıkları deneylerde pH 4, 6, 8, 9.5 ve 10 değerlerinde sentetik evsel nitelikli atıksu ile yapılan kırılma noktası (breakthrough) eğrisi çalışmalarında amonyağın klinoptilolit ile gideriminde optimum pH aralığını pH 4-8 olarak saptamışlardır. En büyük amonyak değişim kapasitesi pH 6'da gözlenirken daha azı pH 4 ve 8'de görülmüştür. Optimum pH aralığının dışında amonyak değişim kapasitesinde hızlı bir azalma ve kolon çıkışında amonyak konsantrasyonunda hızlı bir artış olduğu izlenmiştir.

Lin ve Wu (1996), sentetik katyon değiştirici ile farklı pH'lardaki saf amonyaklı su ile yaptıkları çalışmada Koon ve Kaufman (1975)'in bulguları ile uyuşan sonuçlar elde etmişlerdir. Çözeltinin pH'ı 4-10 aralığında değiştiğinde pH 7'ye kadar

amonyak denge değişim kapasitesinin sabit kaldığı ve pH 7'nin üzerine çıktığında ise kapasitenin hızlı bir şekilde azaldığı saptanmıştır. Bu nedenle, optimum iyon değişiminin sağlanması için pH'ın 7 ve 7'nin altında tutulması gerekli olduğu kanısına varılmıştır.



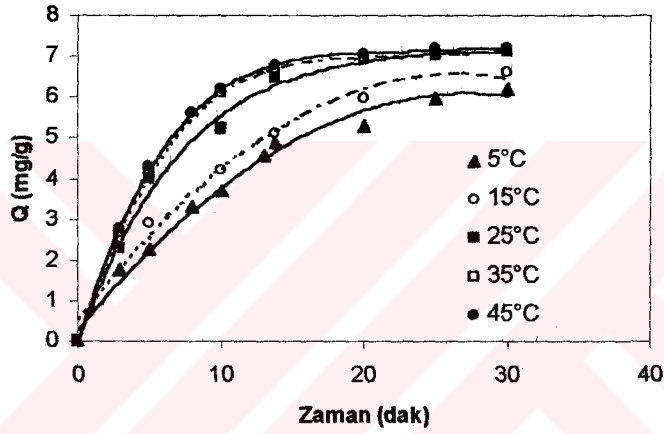
Şekil 4.2 pH'ın amonyak kırılma noktasına (breakthrough) etkisi (Koon ve Kaufman, 1975)

Komarowski ve Yu (1997), sentetik atıksu ile farklı pH değerlerinde yaptıkları kesikli deneyler sonucunda, optimum amonyum adsorpsiyonunun pH 4-7 aralığında olduğunu ve maksimum değere ise pH 5.5' de ulaşılabilirdiğini gözlemlemişlerdir. Aynı makalede, 1982 yılında Marking ve Bill'in yaptıkları çalışmada, doğal veya doğala yakın pH'da maksimum amonyak gideriminin sağlandığı ifade edilmiştir.

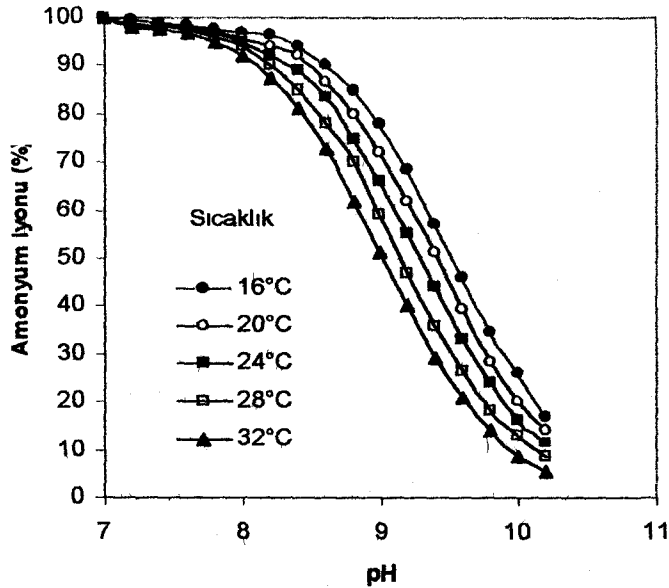
Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık artışının iyon difüzyon hızını arttırdığı Ames ve Barrer tarafından gösterilmiştir. Bununla birlikte düşük sıcaklıktaki klinoptilolit işletiminde değişim kinetiği hızında bir azalmaya rastlanmamıştır 2-12 °C'de yapılan çalışmalarda sıcaklığın klinoptilolit amonyak değişim kapasitesini etkilemediği sonucuna varılmıştır (McLaren ve Farquhar, 1973). İyon değişimi prosesi endotermik bir proses olup sıcaklık artışı ile iyon değişimi prosesi artma eğilimindedir. Buna karşılık sudaki amonyum-amonyak dengesi sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak değişim

içerisindedir. Sıcaklık artışı ve aynı zamanda pH 7'nin altında ortamda tamamen amonyum iyonunun olması nedeniyle değişim kapasitesinin artması beklenir. Bu durum Şekil 4.3'te de görülmektedir. Sentetik bir katyon değiştiricide, 5-45 °C sıcaklıklarda sentetik reçine ve saf çözelti ile yapılan denemelerde sıcaklık artışı ile amonyak giderim kapasitesinin pH 4 için arttığı saptanmıştır. Buna karşılık pH 7'nin üzerinde sıcaklık artışı ile Şekil 4.4'de görüldüğü gibi serbest amonyak miktarı artma eğilimindedir. Bu durumda sıcaklık artışı amonyum iyonu difüzyonunu hızlandırırken öbür taraftan amonyum iyonu konsantrasyonu, azalma eğilimde olduğu için iyon değişiminde sıcaklık artışının etkisi ihmal edilecek duruma gelmektedir (Lin ve Wu, 1996).



Şekil 4.3 pH 4'de sıcaklığın amonyak değişim kapasitesine etkisi (Lin ve Wu, 1996)



Şekil 4.4 Sıcaklık ve pH'nin bir fonksiyonu olarak sulu çözeltilerde iyonize olmuş amonyak yüzdesi (Lin ve Wu, 1996)

Klinoptilolit Dane Boyutu Etkisi

Dinamik şartlarda zeolit (klinoptilolit) dane boyutu ne derece küçük ise amonyak değişim kapasitesi de o oranda yüksek olmaktadır. Aynı miktardaki zeolitte küçük partiküller daha fazla yüzey alanına sahip olduğu için iyon değişim oranı artmaktadır (Mercer vd., 1970; Jorgensen vd, 1976; Hlavay vd.; 1982; Schoeman, 1986; Booker vd., 1996).

Hlavay vd. (1982)'nin Macaristan klinoptiloliti kullanarak gerçekleştirdikleri farklı dane boyutlarındaki kolon çalışmaları sonucunda, amonyak değişim kapasitesinde dane boyutunun önemli bir faktör olduğu gözlemlenmiştir. Dane boyutunun küçültülmesi ile amonyak değişim kapasitesinin giderek arttığı, 2 mg/L kolon çıkış amonyak konsantrasyonuna göre Tablo 4.1'de izlenebilmektedir.

Tablo 4.1 Farklı dane boyutlarına göre amonyak değişim kapasiteleri
(Hlavay vd.,1982)

Dane Boyu (mm)	NH ₃ Değişim Kapasitesi (mg/g)	Yatak Hacmi (BV)
0.5-1.0	9.15	290
0.2-1.6	5.91	190
1.6-4.0	1.37	120

Schoemen (1986), kolon çalışmalarında 0.24-0.70 mm boyutundaki klinoptilolitin diğer 0.5-1.0 mm dane çapı aralığındaki klinoptilolite göre amonyak değişim kapasitesinin % 69 daha iyi olduğunu saptamıştır. Zeolitin dane boyutu dağılımının işletmede amonyak değişim kapasitesinde etkili olduğu görülmektedir. Nguyen ve Tanner (1998), küçük patiküller (0.25-0.5 mm) ile daha büyük partiküller (2.0-2-8 mm)'in dane dağılımlarının amonyum değişim kapasitelerinin düşük yüzeysel yükleme (0.47 mm/dk)'de aynı olduğunu, buna karşın yükleme hızı artırılırsa (15.9 mm/dk), yüksek amonyak değişim kapasitesinin ancak küçük dane boyutunda elde edilebildiğini belirtmişlerdir.

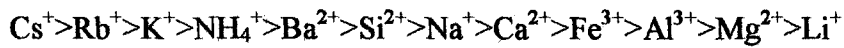
Statik şartlarda, zeolit ve çözelti temas süresinin normal dinamik kolon çalışmalarından daha uzun tutulduğu ve bunun sonucunda dane çapı farklılığının önemli olmadığı belirlenmiştir. Bu durum, Nguyen ve Tanner (1998)'in kolon çalışmalarındaki temas süresini kesikli deney temas süresi kadar uzun tutuklarında elde ettikleri bulgular ile doğrulanmaktadır

Kesikli (statik) çalışmalarda iyon değişiminde hız sınırlayıcı adımın partikül difüzyonu ve kolon (dinamik) çalışmalarında film difüzyonu olduğu belirlenmiştir (Czaran vd., 1988; Booker vd., 1996; Cooney vd., 1999).

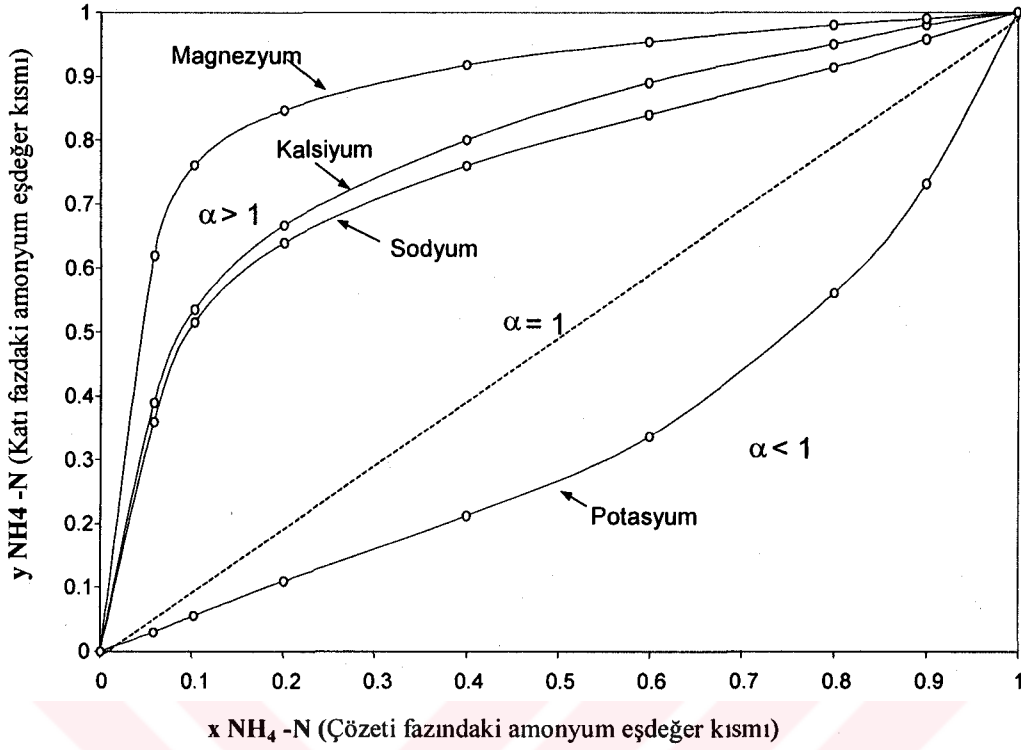
Dinamik şartlarda kolon dane boyutu ne kadar küçük ise o kadar yüksek amonyak değişim kapasitesi elde edilebilmesine rağmen dane boyutu küçüldükçe yük kayıplarının da arttığının dikkat edilmesi gerekli bir husus olduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir (Mercer vd., 1970).

Seçicilik

İyon değiştiricinin seçiciliği, çözeltideki diğer iyonlarla ortamda bulunan hedef iyonun, iyon değiştirici tarafından tercihinin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Klinoptilolit ile sentetik IR120 reçinenin atıksuda bulunan iyonlara karşı seçicilikleri araştırıldığında klinoptilolit kalsiyumdan çok amonyuma karşı seçici olduğu, buna karşılık sentetik reçinenin kalsiyumu amonyumdan daha çok tercih ettiği belirlenmiştir (SERL Report, 1971; EPA, 1975; Jama; Yücel, 1990). Çoğunlukla sentetik reçineler yüksek değerlikli iyonlara karşı daha çok seçicidirler. Klinoptilolit çeşitli katyonlara karşı seçicilik sıralaması ilk olarak Ames tarafından aşağıda verildiği gibi belirlenmiştir (SERL Report, 1971; Bernal; Lopez-Real, 1993).



Atıksulardan amonyak gideriminde klinoptilolit amonyum iyonuna karşı potasyum hariç, kalsiyum, sodyum ve magnezyuma göre daha yüksek seçiciliğinin olması nedeniyle, klinoptilolit atıksulardan amonyak giderimi için kullanımda tercih sebebidir. İzoterm çalışmalarında elde edilen Şekil 4.5'den, atıksularda yüksek oranda rastlanan K^+ , Ca^{++} , Na^+ ve Mg^{++} ve amonyum iyonları için klinoptilolit tercih durumu görülmektedir.



Şekil 4.5 Klinoptilolit K^+ , Ca^{++} , Na^+ ve Mg^{++} için NH_4^+ iyonu değişim dengeleri (SERL Report, 1971)

Klinoptilolit farklı yüklü iyonlara karşı seçiciliği farklı olmaktadır. Verilen bir katyonun klinoptilolit tarafından tercih edilmesinde katyonun boyutu, katyonun değerliği ve katyonun elektrik yapısı ile klinoptilolit elek özelliği ve anyonik alan özellikleri gibi şartlar yakından ilişkilidir. Al/Si oranından klinoptilolit iyonlar için bir tahmin aracı olabileceği düşünülmüş ve Al/Si oranı azaldıkça çift değerlikli iyonlara karşı seçiciliğinin azaldığı saptanmıştır (McLaren ve Farquhar, 1973).

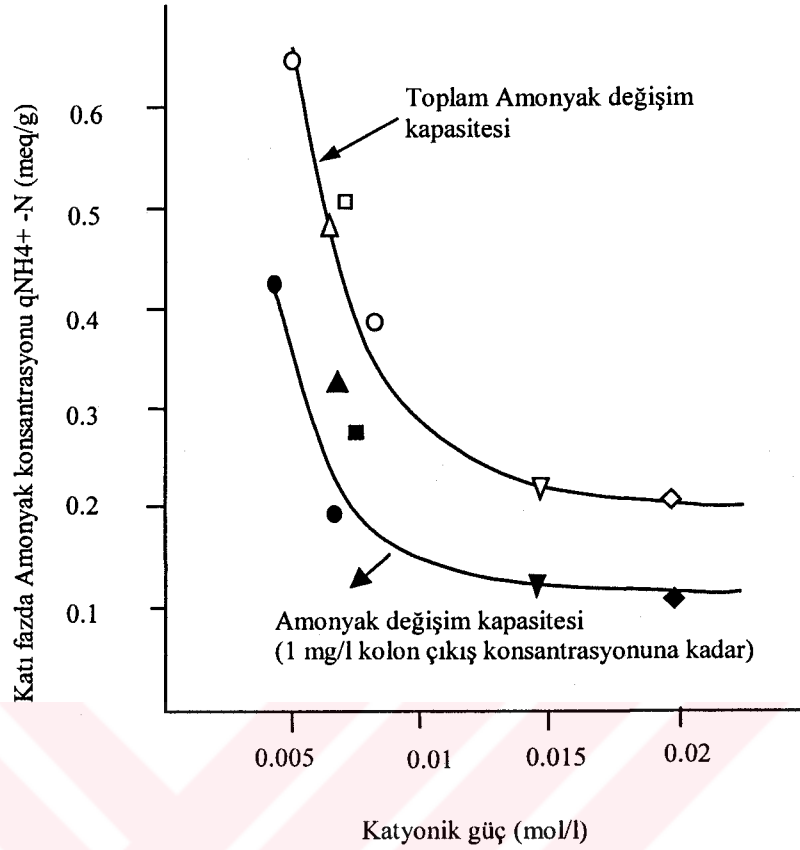
Klinoptilolit Amonyak Değişim Kapasitesi

İyon değişimi prosesinin tasarımında klinoptilolit iyon değişimi kapasitesi ve artılacak atıksuyun karakteristiği önemlidir. Bu özellikler, amonyak gideriminde zeolit iyon değişimi prosesi için uygulanabilirliğinin saptanmasına yardımcı olur. Atıksuyun katyonik gücü, klinoptilolit amonyak / amonyum değişiminin dengeye gelme özelliklerini belirler. Zeolit distile sudaki amonyum tutma kapasitesinin şebeke suyuna göre daha yüksek olmasının şebeke suyundaki yarışçı iyonların varlığından olduğu belirlenmiştir. Sudaki amonyum (NH_4^+) konsantrasyonunun artışı ile de amonyak/amonyum tutma kapasitesi artmaktadır (Jorgensen vd., 1976).

Atıksudaki sudaki tüm katyonların konsantrasyonları (iyonik güç) ve özellikle amonyum iyonu (NH_4^+) konsantrasyonu amonyak değişim kapasitesini yakından etkilemektedir (McLaren ve Farquhar, 1973).

Koon ve Kaufman(1975), Ames'in, yarışçı katyon amonyum oranı arttıkça zeolitın amonyum iyonu seçiciliğinin artış gösterdiğini ifade etmişlerdir. Katyonik güç artışı ile amonyum değişimi kapasitesinde ise yarışçı iyonların etkisinden dolayı azalma görülür. Kolona giren suyun katyon gücüne karşı amonyak değişim kapasitesi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Bu ilişki Koon ve Kaufman (1975)'ın sürekli kolon çalışmalarına dayanan sadece ampirik bir ilişkidir ve amonyak değişim kapasitesine yarışan katyonların kompleks etkisinin basitleştirilmiş bir gösterimidir. Bu şekildeki grafikde giriş amonyak konsantrasyonu 16.4-19.0 mg/L olup evsel atıksularda bulunan değeri yansıtacak şekilde seçilmiştir. Amonyak değişim kapasitesinin, 0.01 mol/L katyon konsantrasyonuna kadar hızlı bir şekilde düştüğü ve bu değer üzerinde katyon konsantrasyonlarında ise düşüşün azalan oranda devam ettiği Şekil 4.6'dan görülmektedir.

Araştırmacılar klinoptilolit toplam iyon değişimi kapasitesinin genellikle 1.6-2.0 meq/g aralığında olduğunu saptamışlardır (SERL Report,1971). Buna karşılık güçlü sentetik asidik katyon değiştiricinin toplam değişim kapasitesinin ise 4-5 meq/g olduğu saptanmıştır. Klinoptilolit için tespit edilen toplam değişim kapasitesinin farklı şartlandırmalar ve iyonların bulunması halinde değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 4.6 Yarışan iyon konsantrasyonu ile amonyak değişim kapasitesinin değişimi (Koon ve Kaufman, 1975)

Zeolitin Şartlandırılması

Kimyasal olarak zeolitin şartlandırılarak homoiyonik forma dönüştürülmesinin zeolitin amonyak giderme kapasitesini artırıcı etkisi olduğu bir çok araştırmacı tarafından belirlenmiştir. Bu amaçla, kimyasal ve fiziksel şartlar değiştirilerek kapasite artışını maksimum yapmak için bir çok yöntem denenmiştir (Koon ve Kaufman, 1975; Jorgensen vd., 1976; Klieve ve Semmens, 1980; Hlavay vd., 1982; Schoeman, 1986; Haralambous vd., 1992; Milan vd., 1997). Zeolitin amonyak giderme kapasitesi, klinoptilolite uygulanan ön arıtma ile birlikte aynı zamanda zeolitin kaynağına, safsızlığına, (içerdiği klinoptilolit miktarı), iyonlar arası çekişmeye v.b. sebeplere de bağlıdır (Klieve ve Semmens, 1980).

Örnek olarak, Hlavay ve diğerleri (1982) Bulgaristan klinoptilolitini hiç şartlandırılmadan doğal hali ile ve ayrıca sodyum ve kalsiyum homoiyonik formlarında şartlandırılarak laboratuvar ölçekli kolon deneylerine tabi tutmuşlardır.

Bu çalışma sonucunda $2 \text{ mgNH}_4^+/\text{L}$ hedef çıkış konsantrasyonuna göre, sentetik bir atıksu için sodyum formunda 190 BV kullanılırken, şartlandırılmamış klinoptilolitte 70 BV kullanılabilmiş ve kalsiyum formundaki klinoptilolitte ise limitlere bile ulaşamadığı saptanmıştır.

Homoiyonik zeolit elde etmede uygulanan genel yöntem, sodyum, magnezyum ve kalsiyum vb. tuzlardan hazırlanan çözelti ile zeolit muamele edilmesidir. Zeolit doyunluğa eriştiğinde ise saf su ile zeolit yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmektedir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki sodyum iyonuna doyurulmuş zeolit iyon değiştirme kapasitesi ve seçiciliği kalsiyum ve magnezyum iyonları ile elde edilen sonuçlardan daha yüksek olmaktadır. Kalsiyum iyonu ile homoiyonik forma dönüştürülmüş zeolit iyon değişim kapasitesinin hiç işleme tabi tutulmayan zeolit iyon değişimi kapasitesinden daha az olduğu görülmüştür.

Hlavay vd. (1982) ile Koon ve Kaufman (1975), sodyum iyonlarının kalsiyum iyonlarının boyutunun daha küçük olduğunu ve daha küçük boyuttaki sodyum iyonunun zeolit kanallarında daha kolay hareket edebildiğini ifade etmişlerdir. Bu durumda değişim olayı sodyum ile daha kolay ve etkili olabilmektedir.

Her zaman, klinoptilolit sodyum iyonuna karşı daha seçici olduğu ve amonyak giderimi açısından sodyum ile yüklü klinoptilolit kullanılmasının daha etkili olduğu Tablo 4.2'de amonyak değişim kapasiteleri incelendiğinde görülmektedir.

Tablo 4.2 Laboratuvar ölçekli çalışmalarda dinamik şartlar altında klinoptilolit formu, partikül çapı ve giriş atıksu özelliğine göre kapasitesinin değişimi

Kaynak	Form	Dane boyu $d(mm)$	Giriş amonyak konsantrasyonu		Debi (BV/sa)	Çıkış Amonyak Konsantrasyonu $C (mg/L)$	Geçen su hacmi (BV)	Kapasite $q (meq/g)$	Referans
			Senetik Su $C_0 (mg N/L)$	Atık Su $C_a (mg N/L)$					
Macaristan	Na	1.4-2.0		19.4	6			0.21	Jorgensen vd., 1976
	Na	2.5-5.0		19.4	6			0.09	
	Na	3.2-5.0		19.4	6			0.12	
	Doğal	1.4-2.0		19.4	6			0.13	
	Doğal	2.5-5.0		19.4	6			0.05	
	Doğal	3.2-5.0		19.4	6			0.08	
Macaristan	Na	0.5-1.0	25		10	2.0	290	0.65	Hlavay vd., 1982
	Na	0.2-1.6	25		10	2.0	190	0.42	
	Na	1.6-4.6	25		10	2.0	120	0.10	
	Doğal	0.2-1.6	25		10	2.0	70		
	Ca	0.2-1.6	25		10	hiç ulaşamadı			
	Ca	1.4-2.0		18.8	16.6		220		Koon vd., 1975
Anaconda, USA	Ca	1.4-2.0		18.5	18.2		100	0.69	
	Doğal	1.4-2.0		18.5	18.2			0.68	
Hektor, USA	Na	0.5-1.0		21.3	7.5	0.4	96	0.14 me/ml	Schoemann, 1986
	Na	0.5-1.0		23.0	15	1.0	70	0.11 me/ml	
Pratley, Güney Afrika	Na	0.5-1.0		21.3	7.5	0.9	82	0.12 me/ml	
	Na	0.5-1.0		21.5	15	0.7	118	0.16 me/ml	
	Na	0.25-1.0		19.7	10	2.0	120	0.16 me/ml	
	Na	0.5-1.0		19.7	10	2.0	70	0.095 me/ml	
	Na	0.5-1.0							
Macaristan	Doğal	0.5-1.0		50	10		40	0.129	Czaran vd., 1988
	K	0.5-1.0		50	10		40	0.24	
	K	1.0-1.6		50	10		40	0.095	

Giriş Amonyak Konsantrasyonu

Hlavay vd. (1982), kolon giriş amonyak konsantrasyonlarını 17-45 mg/L aralığında değiştirerek zeolitın amonyak kırılma noktası eğrileri(breakthrough)'nin değişimini izlemişler ve yüksek amonyak konsantrasyonunun daha hızlı kırılma noktasına ulaşılmasına sebep olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla birlikte yüksek amonyak giriş konsantrasyonunda zeolitın amonyak değişim kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Schoeman (1986)'ın Güney Afrika Pratley klinoptiloliti ile yaptığı çalışmada giriş suyundaki amonyak konsantrasyonu 10.5 den 23.2 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 'ye arttırıldığında kolonun amonyak tutma kapasitesi 0.214 meq/g 'dan 0.296 meq/g'a yani % 38 oranında artarken, kolon servis hacminin 2 mg/L çıkış amonyak konsantrasyonu hedef değerine göre 290 BV'dan 190 BV'a düştüğü izlenmiştir. Aynı şekilde konsantrasyon 23.2 den 39.2 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ ye çıkarıldığında kapasite artışı % 6.4 (0.296-0.315 meq/g) gibi daha düşük bir değer olmuştur. Bu durumda ise kolon servis süresi 190 BV'dan 110 BV'a kadar inmiştir. Buradan zeolitın amonyak değişim kapasitesinin artışı giriş amonyak konsantrasyonu artışı ile orantılı olarak artmadığı sonucuna varılabilir. Czarán(1988), evsel atıksu pilot tesisi suyu amonyak konsantrasyonlarını 30, 50 ve 300 mg/L ayarlayarak 15 BV/saat debide yapılan kolon çalışması sonucundaki kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinden konsantrasyon artışı ile iyon değişimi veriminin azaldığını yani kolonların kapasitelerinin çabuk dolduğunu saptamıştır.

Hidrolik Yükleme, Debi ve Temas Süresi

Kolon debisi ve dolayısıyla hidrolik yükleme değişimleri kolondaki malzemenin atıksu ile temasta olduğu sürenin artması veya azalmasına neden olmaktadır. Bu terimler ve aralarındaki ilişkilerden Bölüm 2'de bahsedilmiştir. Bu çerçevede hidrolik yükleme (debi) artışı ile temas süresi azalmakta ve bu durumda kolonların işletme sürelerinde düşüş olmaktadır (McLaren ve Farquhar, 1973; Hlavay vd., 1982; Schoeman, 1986; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Akça Güven, 1997; Beler Baykal, 1998; Milan vd., 1997). Hlavay vd. (1982), debiyi 10 BV/saat'den 5 BV/saat'e düşürdüklerinde kırılma noktasında %35'lik kapasite artışı saptamışlardır. Schoeman (1986) 5, 10 ve 15 BV/sa'lik debilerde Partley klinoptilolitinin işletme

kapasitesini araştırmışlardır. Debinin 5 BV/sa.'den 10 BV/sa.'e çıkarılması ile temas süresi 12 dk'dan 6 dk'ya düşmüş ve bu durumda % 21 lik kapasite kaybı olduğu görölmüştür. Debinin %5 BV/sa.'den 15 BV/sa.'e 3 kat artırılması temas süresinin 3 kat azalması yani 4 dk'ya düşmesi demek olup bu durumda %41 oranında kapasite kaybı olduğu belirlenmiştir. Hidrolik yükleme ve debi artışı ile temas süresi azalmakta ve küçük temas sürelerinde ise amonyak tutma kapasitesinde önemli derecede düşüşler görölmektedir.

Hidrolik yükleme, debi ve temas süresi arasındaki ilişkilerin, literatürde karşılaşılan laboratuvar ve pilot ölçekli sitemlerdeki değişimleri Tablo 4.3'de görölebilmektedir. Beler Baykal (1998), temas süresini 0.5-10 dakika olacak şekilde hidrolik yüklemeyi belli bir aralıktaki değiştirmiş ve 3 dakika ve altındaki temas süresindeki yüksek hidrolik yüklemede kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinden kolonların amonyak giderim kapasitesinin çok çabuk dolduğunu görmüştür. Bu çalışmada, 0.5-10 dakika aralığındaki tüm temas sürelerinin kırılma noktası (breakthrough) eğrileri incelendiğinde, seçilebilecek en küçük temas süresinin 5 dakika olmasının kolon işletimi açısından uygun olduğu belirtilmiştir.

Tablo 4.3 Literatürde klinoptilolit ile amonyak gide riminde laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarda rastlanan tasarım ve işletme parametreleri (önceki sayfadan devam)

İşletme Özellikleri				Dane çapı, d (mm)	h_{yatak} (cm)	Kolon Çapı, D(cm)	Referans
Pilot Ölçekli							
BV=900ml							
L (m^3/m^2 dk)	0.098	0.049	0.197	0.3-0.85	44.4	5.08	McLaren ve Farguhar, 1973
Q (ml/dk)	200	100	400				
EBCT (dk)	4.5	9	2.25				
F (BV/sa)	13.33	6.67	26.67				
Lab Ölçekli							
BV=45.12 ml							
L (m^3/m^2 dk)	0.1			1-2	8.5	2.6	Beler Baykal ve Akça Güven, 1997
Q (ml/dk)	10						
EBCT (dk)	5						
F (BV/sa)	1						
Pilot Tesis							
BV=4085.6ml							
L (m^3/m^2 dk)	0.083	0.28		2-4	430	11	Oldenburg ve Sekoulov, 1995
Q (L/dk)	0.79	2.7					
EBCT (dk)	52	15					

L : Hidrolik yükleme (m^3/m^2 dk)

Q : Debi (ml/dk veya L/dk)

EBCT : Temas süresi, T_c (dk veya sa)

F : Yatak hacim debisi (BV/sa)

h_{yatak} : Kolon yatak yüksekliği (cm veya m)

h_{kolon} : Kolon Yüksekliği (cm veya m)

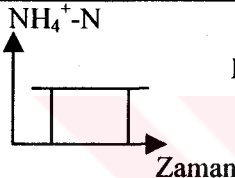
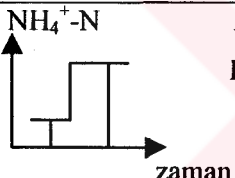
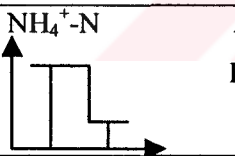
4.2 Pik Amonyak Yüklerinin Giderilmesi

Nitrifikasyon prosesini de içeren klasikleşmiş arıtma kademeleri, yeni ve sıkılaştırılmış standartları sağlamakta ya zorlanmak veya hiç sağlamayabilmektedir. Özellikle arıtma tesisine pik amonyak yüklerinin gelmesi durumunda biyolojik arıtma çıkışında benzer salınımlar gözlenmekte ve arıtma tesisi çıkışında da benzer fakat daha yatışkın salınımlar ile standartların aşıldığı izlenebilmektedir. Eğer mevcut arıtma tesisi sıkılaştırılan standartları sağlamak durumunda kalırsa, arıtma tesisine çıkış suyunu iyileştirici ek proseslerin inşası gerekli olabilmektedir. Ancak bu durumda tesiste alan sorunu yaşanmaktadır. Yapılacak herhangi bir biyolojik arıtma seçeneği ile de pik yüklerin tamamen sönümlenmesi gerçekleştirilememektedir (Belir Baykal vd., 1994a ve 1994 b). Bu gibi durumlarda tesisin iyileştirilmesi (upgade) yoluna gidilmelidir. Belir Baykal ve çalışma arkadaşları (1994a, 1994b ve 1996b), mevcut bir nitrifikasyon prosesini takiben ikinci kademe biyolojik arıtma ünitesinin ilavesi ile çıkış suyu standartlarının iyileştirilmesi ve alan / hacim ihtiyacının yaklaşık %30 civarına indirilmesinin mümkün olduğunu ifade etmişlerdir. Ancak yine de çıkışta, daha düşük amonyak konsantrasyonları olmakla birlikte girişteki piklerle aynı salınım özelliğini gösterdiği izlenmiştir. Bu nedenle ikinci kademe amonyak / amonyak piklerinin giderimi için uygun seçenekler olarak az alan gerektiren ya bir iyon değiştirici veya hiç alan ihtiyacı olmadan mevcut filtrasyon ünitesinde filtre malzemesinin bir kısmının yerine klinoptilolit konularak, klinoptilolit filtre malzemesi ile birlikte kullanımı ve bu yolla hem askıda katı madde gideriminin yapıldığı hem de amonyak / amonyak piklerinin giderildiği çok amaçlı filtre haline dönüştürülmesi düşünülmüştür.

İkinci kademede amonyak gideriminde klinoptilolit, iyon değiştirici olarak yalnız başına kullanıldığında, uzun süreli kullanımdan sonra pik yükleme sonrası klinoptilolit bünyesindeki amonyanın bir kısmını geri verme eğiliminde olduğu (desorpsiyon) ve çıkış amonyak konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir. Fakat çok amaçlı filtrede (biyolojik aktiviteli) filtre malzemesi ile klinoptilolit birlikte kullanılması durumunda hem pik yüklemelerin sönümlendiği ve standartların kolaylıkla sağlandığı hem de pik yükleme sonrası meydana gelen desorpsiyon

sonucu ortama geri verilen amonyağın, filtredeki nitrifikasyon bakterileri tarafından tüketilerek giderildiği saptanmıştır (Beler Baykal ve diğerleri, 1994a, 1994b, 1996b; 1996c; Oldenburg ve Sekoulov, 1995; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Beler Baykal, 1998).

Pik yükleme altında filtre malzemesi ile karışık klinoptilolit bulundugu biyolojik aktiviteli sabit yataklı bir reaktörde fizikokimyasal (amonyak adsorpsiyonu-desorpsiyonu) iyon değişimi, biyolojik aktivite (nitrifikasyon) ve fiziksel bir olay olan askıda katı madde giderimleri birlikte gerçekleşebilmektedir. Bu durumlar aşağıdaki Şekil 4.7'de özetlenmiştir.

Amonyak Konsantrasyonu	Reaksiyonlar
 Sabit giriş Konsantrasyonu	Zeolit: $ZX + NH_4^+ \rightleftharpoons ZNH_4^+ + X^+$ Filtre: $NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow 2NO_3^- + 2H^+ + H_2O$
 Artan Amonyak Konsantrasyonu (pik)	Zeolit: $ZX + NH_4^+ \rightleftharpoons ZNH_4^+ + X^+$ Filtre: $NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$
 Azalan Amonyak Konsantrasyonu (pik sonrası)	Zeolit: $ZX + NH_4^+ \rightleftharpoons ZNH_4^+ + X^+$ Filtre: $NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow 2NO_3^- + 2H^+ + H_2O$

Şekil 4.7 Pik yüklemeler sırasında ve sonrasında görülebilen proseslerin basit bir modeli (Oldenburg ve Sekoulov, 1995).

Reaktöre sabit amonyak yüklerinin geldiği zaman süresince çözünmüş amonyak-kasyonlar ile klinoptilolit tarafından tutulmuş kasyonlar arasında kararlı bir denge mevcuttur. Ortamdaki çözünmüş amonyağın bir kısmı kolon malzemesi üzerinde gelişen nitrifikasyon bakterileri tarafından biyolojik oksidasyona uğratarak nitrata yükseltgenmektedir. Giriş amonyak konsantrasyonunun artışı ile ortamdaki toplam kasyonların miktarında artma olmakta ve amonyağın klinoptilolit tarafından tutulması (adsorpsiyon) ile sonuçlanmaktadır. Giriş amonyak konsantrasyonu azaldığı zaman klinoptilolitteki amonyak sıvı ortamdaki amonyak ile dengeye gelmek için bünyesindeki amonyağı su ortamına geri vererek (desorpsiyon) ve bu

arada filtre malzemesi üzerinde gelişmiş olan nitrifikasyon bakterileri tarafından kullanılabilir. Bu son adım klinoptilolit kısmi biyolojik rejenerasyonu olarak ifade edilmiştir (Oldenburg ve Sekoulov, 1995; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997).

Oldenburg ve Sekoulov(1995), pik amonyak yüklerinin giderimi amacıyla % 10 hacimsel oranda klinoptilolit bulunan direkt havalandırmalı bir reaktör (biyofiltre)'den oluşan pilot tesis çalışması gerçekleştirmişlerdir. Bu pilot tesis ile pik yükleme konusundaki benzer çalışmaların özellikleri ve çalışma şartları Tablo 4.4'de verilmiştir. Pilot tesisin çalışması sırasında, giriş amonyak yüküne karşılık ulaşılabilecek maksimum nitrifikasyon hızı gözlenmiş ve yüzeysel nitrifikasyon hızının, $1.2 \text{ g NH}_4^+ \text{-N/m}^2 \text{ gün}$ 'e kadar sabit bir hızla arttığı ve amonyak gideriminin tamamen gerçekleştirilebildiği, bu değer üzerinde maksimum nitrifikasyon hızının değişmediği ve filtre çıkışında amonyağın olduğu saptanmıştır. Kolon yüksekliği boyunca alınan numunelerde, nitrifikasyon hızının kolonun alt kısımlarında en yüksek olduğu ve yukarıya doğru gidildikçe azaldığı izlenmiştir. İyon değişiminin de kolon profili boyunca benzer şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Pik yükleme öncesi ve sonrasında kolonda nitrifikasyon hızında bariz bir değişim gözlenmemiştir. Desorpsiyon hızının nitrifikasyon hızından daha yavaş olması nedeniyle hız sınırlayıcı adımın desorpsiyon olduğu ve filtrasyon kolonundaki organik maddenin iyon değişimi prosesine, etkisinin olmadığı saptanmıştır.

Beler Baykal ve diğerleri (1996c), sadece klinoptilolit bulunduğu kolonun değişken giriş amonyak konsantrasyonlarında iyon değiştiricinin gösterdiği davranışı izlemişlerdir. Temas süresi 5 dakika ve su hızı 1m/saat işletme şartlarında çalıştırılan kolona yaklaşık 5 gün sabit 30 mg/L amonyak beslemesi yapılmış ve kolon kapasitesinin 70 saatlik sürede tamamen tükendiği görülmüştür. Bu aşamadan sonra kolonun giriş amonyak konsantrasyonu $3\text{-}5 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N/L}$ mertebesinde çok düşük konsantrasyon ile beslenmiş ve burada yaklaşık 150 saatlik bir zaman süresince çıkış amonyak konsantrasyonu giriş amonyak konsantrasyonundan büyük olduğu görülmüştür. Bu durum düşük giriş amonyak konsantrasyonlarında kolon tarafından adsorplanmış amonyağın tekrar ortama

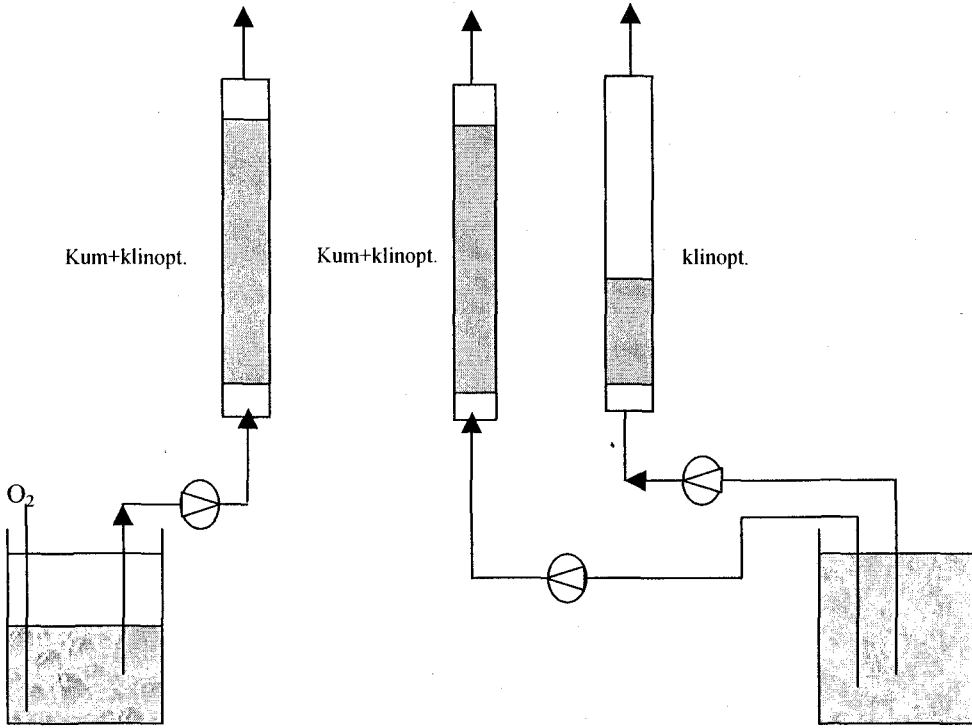
Tablo 4.4 İkincil arıtma çıkış suyu pik amonyak konsantrasyonlarını iyon değiştirici, kum filtresi ve biyofiltre ile giderme çalışmaları

Referanslar	Kolon Özellikleri ve İşletme Şartları			
Beler Baykal vd., 1996	Kolon A	Filtre malzemesi Kum		İşletme Şartları
	Çap:2.65 cm	Partikül boyutu 2-2.3 mm		Su hızı 1 m/sa
	h _{yatak} :58cm	Hacim oranı %100		Su debisi 0.54 L/sa
				EBCT 30dk
	Kolon B	Filtre malzemesi Kum	iyon değiştirici Klinoptilolit	İşletme Şartları
	Karışık Malzeme	Partikül boyutu 2-2.3 mm	Kolondaki kütle 40 g	Su hızı 1 m/sa
	Çap:2.65 cm	Hacim oranı %86	Partikül boyutu 1-2 mm	Su debisi 0.54 L/sa
	h _{yatak} :58cm		Hacim oranı %14	EBCT 30dk
	Kolon C		iyon değiştirici Klinoptiloli	İşletme Şartları
	Çap:2.65 cm		Kolondaki kütle 40 g	Su hızı 1 m/sa
	h _{yatak} :58cm		Partikül boyutu 1-2 mm	Su debisi 0.54 L/sa
			Hacim oranı %14	EBCT 5dk
Oldenburg vd., 1995	Kolon	Filtre malzemesi Yanmış kil	iyon değiştirici Klinoptilolit	İşletme Şartları
	Karışık Malzeme	Partikül boyutu 2-5mm	Kolondaki kütle 3978 g	Su hızı 5-17 m/sa
	Çap:11cm	Hacim oranı %90	Partikül boyutu 2-4 mm	Su debisi 0.54 L/sa
	h _{yatak} :4.30mcm		Hacim oranı %10	EBCT 15-50dk
Gisvold vd., 1999	Kolon	Filtre malzemesi Filtralite	iyon değiştirici Filtralite ZL	İşletme Şartları
	Çap:8.5cm	Partikül boyutu 2.5-5.0	Partikül boyutu 2.5-5.0	Su hızı 0.5-0.8m/sa
	h _{yatak} :1.1cm	Hacim oranı %100	Hacim oranı %100	EBCT 1.4-2.2sa
Pujol vd., 1996	Kolon	Filtre malzemesi Biolite		İşletme Şartları
	Çap: 13.5m	Partikül boyutu 2-6mm		EBCT <30dk
	h _{yatak} :3.0m	Hacim oranı %100		

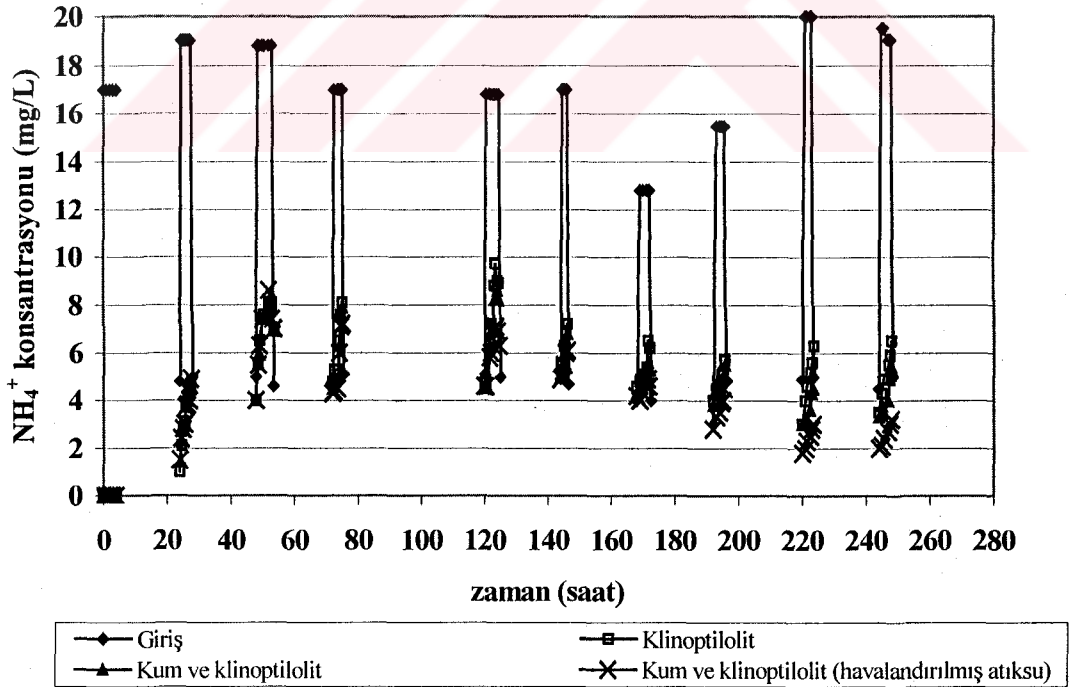
verilmesi yani desorpsiyonu olarak açıklanabilir. 300. saatteki pik amonyak yükünde kolon çıkış suyu konsantrasyonu, girişin % 25 olmuş yani klinoptilolit, %65'lik amonyak giderimi sağlamıştır. Bu çalışmada pik süresinin 4 ve 8 saat tutulması halinde kolon performansı izlenmiş ve sonuç olarak pik yükleme süresi

ve konsantrasyonunun, pik yükleme sonrası klinoptilolitın kalan kapasitesi açısından değerlendirildiğinde önemli olduğu görülmüştür.

Belir Baykal ve Akça Güven (1997), yaptıkları laboratuvar ölçekli çalışmada, 3 kolonu aynı atıksu ile paralel olarak çalıştırıp iyon değişimi ve nitrifikasyonun birlikte pik yükleme altındaki davranışlarını izlemişlerdir. Şekil 4.8'de bu çalışmadaki deney sistemi gösterilmiştir. Kolonlardan ikisi kum dolu normal bir filtrasyon kolonunun, kum ve %14 hacim oranında (40 g) klinoptilolitın homojen şekilde karışık konarak amonyak giderimini de amaçlayan çok amaçlı filtre halinde dönüştürülmesi şeklinde tesis içi iyileştirmeye alternatif olarak düşünülmüştür. Üçüncü kolon ise diğer iki kolondaki klinoptilolit miktarı (40 g) ile aynı miktardaki klinoptilolitın bulunduğu bir iyon değiştirici kolon olarak düşünülmüştür. Kum+klinoptilolit kolonlarından birine havalandırılan atıksu ile besleme yapılmış ve kolonlar arasındaki amonyak çıkış konsantrasyonu farklılıkları her gün 4 saat pik yükleme yapılarak 10 günlük zaman diliminde Şekil 4.9'da görüldüğü gibi kolonların pik amonyak yüklemelerdeki ve çıkış amonyak konsantrasyonları sürekli izlenmiştir. Pik yükleme sırasında havalandırılan atıksu verilen kum+klinoptilolit kolonunda her zaman diğer kolonlardan daha düşük amonyak çıkış konsantrasyonu verdiği saptanmıştır. Kolonların maksimum çıkış konsantrasyonu 5. günde görülmüş ve 5. günden sonra kolon amonyak çıkış konsantrasyonları bir önceki güne göre azalma eğilimine girmiştir. Aynı özellikteki kum+klinoptilolit kolonlarından havalandırılan atıksu ile beslenen kolon çıkış konsantrasyonunun her zaman diğer kolonlara göre daha düşük olması ve özellikle kolon işletiminin 5-7. gününden sonra çok daha düşük çıkışların olduğu düşünüldüğünde nitrifikasyon bakterilerinin gelişim süresinin 5-7 gün ve diğer kolonlara göre daha fazla oksijenin nitrifikasyonu teşvik ettiğini düşündürmüştür. Özellikle pik yükleme sonrası desorpsiyona uğrayan amonyak kolaylıkla nitrifikasyon bakterileri tarafından tüketilmiştir. 10 günün sonunda biyolojik aktivitenin yüksek olduğu kolon ile sadece %77 amonyak giderilirken sadece klinoptilolitın bulunduğu kolon % 61 amonyak giderimi sağladığı belirlenmiştir. Nitrifikasyon için gerekli olan oksijen miktarının artırılması ile kolonlarda biyolojik aktivitenin daha da arttığı ve bu olayın klinoptilolitın az da olsa bir miktar rejenerasyonunu sağladığı fakat yine de ilave kimyasal rejenerasyona gerek duyulduğu sonucuna varılmıştır.



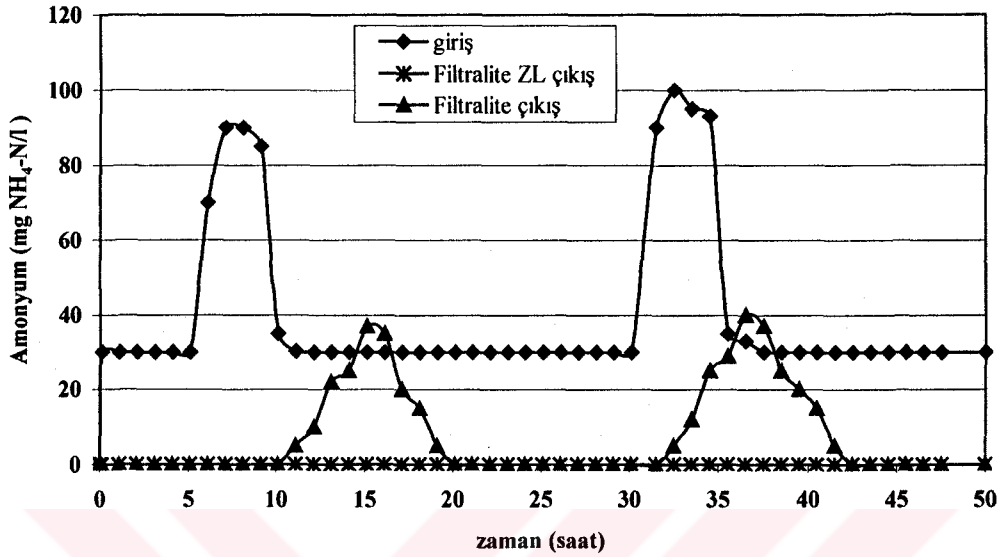
Şekil 4.8 İyon değiştirici kolon ve çok amaçlı kolonlarda amonyak (NH_4^+) pik yükleme çalışması için kurulan deney düzeneği (Beler Baykal ve Akça Güven, 1997).



Şekil 4.9 Giriş pik amonyak (NH_4^+) konsantrasyonlarında, kolonların çıkış konsantrasyonları (Beler Baykal ve Akça Güven, 1997).

Gisvold ve diğ. (1999 ve 2000), Beler Baykal ve diğ.lerinin yukarıda bahsedilen pik amonyak yüklerinin giderimi amacıyla gerçekleştirdiği çalışmaların benzerini farklı bir reaktör tipi ve malzeme ile devam etmişlerdir. Zeolit ve kil türevi bir malzeme ile birlikte yapay olarak sentezlenmiş Filtralite Zeolite Leca (Filtralite ZL) olarak isimlendirilen yeni bir filtrasyon malzemesi, reaktör dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada normal zamanlardaki giriş amonyak konsantrasyonu 25-35 mg/L olup, pik yüklemelerde 90-110 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlara çıkarılmıştır. Referans kolonu olarak zeolit içermeyen filtre malzemesi (Filtralite) 'nin konulduğu kolon ile Filtralite ZL'nin bulunduğu kolonların her ikisi birlikte paralel çalıştırılmış ve amonyak gideriminde zeolit etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi pik yüklemeler altında referans kolonundan farklı olarak Filtralite ZL'nin pik yüklemelerden etkilenmediği ve her zaman sıfır amonyak çıkışı verdiği görülmüştür. Kolonlarda üretilen nitrata bakıldığında Filtralite ZL'in bulunduğu kolonda yaklaşık tüm zamanda sabit nitrat çıkışı görülürken, referans kolonunda pik yüklemelerde pik amonyak ve pik nitrat çıkış konsantrasyonları saptanmıştır. Pik yükleme geldiği zamanlarda Filtrate ZL'nin amonyağı adsorpladığı ve filtrasyon malzemesi üzerinde gelişmiş olan nitrifikasyon bakterilerinin pik yükleme sonrası zeolit ortama verdiği amonyağı kullanarak nitrata dönüştürdüğü ve böylece hem amonyağın giderilmesi ve hem de filtre malzemesinin amonyağı tutan kısımlarının biyolojik rejenerasyonun gerçekleştiği düşünülmüştür. Bu bulgular Beler Baykal ve diğ. (1996c) ve Beler Baykal ve Akça Güven (1997) çalışmalarındaki çıkarımlar ile uyumaktadır. Ancak Gisvold ve diğ. (1999 ve 2000) çalışmasında, reaktör ayrıca bir rejenerasyona tabi tutulmadan yaklaşık 8 aydan daha uzun bir süre kesintisiz çalıştırılabilmektedir. Yapılan izoterm çalışmaları ile sürekli olarak kolonda kullanılmış malzeme ve hiç kullanılmamış malzemenin kapasiteleri karşılaştırılmış ve her ikisinin de aynı kapasiteye sahip olduğu görülmüştür. Yani pik sonrası desorpsiyon sonucu malzemenin iyon değişim kapasitesinin ilk haline ulaştığı ve böylece yeni pikler için yeter kapasitesinin olduğu, desorbe edilen amonyağın ise kolonda yeter miktardaki nitrifikasyon bakterileri tarafından nitrata dönüştürülmesi kolon çıkışında amonyak görülmemesinin nedeni olarak açıklanabilir. Her pik yükleme sonrası yeterli seviyede biyolojik rejenerasyon gerçekleşmiş ve iyon değişimi - nitrifikasyon ortak etkisi ile amonyak / amonyak piklerinin giderimi uzun süreler zarfında malzemenin ilave rejenerasyonuna gerek kalmadan devam ettirilebilmiştir.

Bu olay, Bölüm 4.3.2'de bahsedilen diğer biyolojik rejenerasyon yöntemlerinden farklı olarak sistem çalışırken gerçekleşmekte ve ayrıca bir rejenerasyon kademesine ihtiyaç duyulmamaktadır.



Şekil 4.10 Amonyak konsantrasyonları (Gisvold vd., 1999)

Belir Baykal ve diğerleri (1996c, 1997 ve 1998), klinoptilolitin kolondaki %14 hacim oranında ve 5 dk temas süresi ile yaptıkları çalışmalarında pik yükleme sonrası kısmi biyolojik rejenerasyonun gerçekleştiğini fakat bu rejenerasyonun ilave bir kimyasal rejenerasyona tamamen gereksinim duyulmayacak kadar fazla olmadığını ifade etmişlerdir. Gisvold ve diğerleri (1999 ve 2000), kullandıkları kolonun tamamını zeolit içeren ama zeolit içeriğinin yüzdesi belirtilmemiş yapay bir malzeme olan Filtralite ZL ile doldurarak biyofiltre çalışması yapmışlardır. Bu çalışmada Reaktör temas süresinin 2.2 saat gibi oldukça yüksek ve su hızının 0.5 m/saat gibi düşük bir değerde tutulmuştur. Belir Baykal ve diğerlerinin (1996c, 1997 ve 1998) yaptıkları çalışmadan farklı olarak kolona direkt hava girişi sağlanarak ortamda oksijen kısıdının hiç olmaması ile de yeterli derece nitrifikasyon faaliyeti olduğu ve desorpiyona uğrayan amonyağın neredeyse tamamının nitrata dönüşümüne imkan sağlandığı düşünülmektedir.

Son yıllarda nütrient gideriminde oldukça başarılı olarak kullanılan alan ihtiyacının az olması, son çöktürme havuzu ihtiyacı olmaması özel durumlara adaptasyonu (soğuk hava, seyreltilmiş atık su gibi), koku yapmaması gibi üstünlüklerinden

dolayı havalandırmalı biyofiltreler tercih edilmektedir. Filtre dolgu malzemesi üzerinde bağılı büyümenin esas olduğu Sekoulov ve Oles (1993)'in dikkat çektiği biyofiltreler son yıllarda oldukça yaygın kullanım alanı bulmuştur. Bu tür filtrelere hem askıda katı madde giderimi hem de nütrient giderimi sağlayabildiği için çok amaçlı filtreler olarak da adlandırılabilir.

Biolite olarak tanımlanan (kil, kum ve diğer silikatlar da olabilir) malzemenin bulunduğu filtrasyon ünitesine yağmur suyu nedeniyle görülen pik debi ile askıda katı madde girişi sonucu özellikleri Tablo 4.4'de verilen filtrenin amonyak giderme performansının değişimi incelenmiştir (Pujol v.d., 1996).. Biyofiltre giriş amonyak konsantrasyonun 20-25 mgNH₄⁺-N/L olarak sabit kalmasına rağmen 3 saatlik yağmur suyu gelişi ile filtre yükü 9 m³/m² sa.'den 16 m³/m² sa.'e yükselerek 15 saat'lik zaman süresince debi yavaş yavaş azalır eski durumuna gelmiştir. Bu şartlar altında filtre amonyak giderme performansı, pik debi yükünden çok az etkilenecek, amonyak çıkış konsantrasyonu her zaman 4 mg NH₄⁺-N/L değerinin altında kaldığı görülmüştür.

4.3 Klinoptilolit Rejenerasyonu

İyon değiştirici olarak doğal klinoptilolit amonyak gideriminde kullanılması etkili bir yöntem olduğu literatür çalışmaları sonucunda ortaya konmuştur. Fakat klinoptilolit arıtma tesislerinde amonyak giderimi amacıyla etkili bir şekilde kullanılabilmesi için rejenerasyonunun en ekonomik hale getirilebilmesi gerekmektedir. Kimyasal rejenerasyon yöntemi ile klinoptilolit rejenerasyonu pahalı bir yöntemdir. Rejenerasyon özeltisi tekrar kullanılsa bile rejenerasyon maliyeti, proses maliyetinin en az % 50-60'ı civarında olmaktadır. Her defasında taze klinoptilolit konulması ise yine maliyeti arttırıcı bir unsur olması ve hem de işletme açısından zor olması gibi nedenlerden dolayı kimyasal rejenerasyona alternatif olarak biyolojik rejenerasyon konusunda da çalışmalara başlanmıştır.

Zeolit kolonu çıkışında, amonyak konsantrasyonu istenen limiti aştığı (genellikle 1 veya 2 mgNH₄⁺/L) durumda kolon devre dışı bırakılıp rejenerasyona tabi tutulmaktadır. Rejenerasyon ile kolondaki klinoptilolit adsorbladığı amonyum iyonları rejenerasyon çözeltisi ile desorpsiyona uğratarak klinoptilolit gözenekleri tekrar amonyak adsorpsiyonu için kullanılabilir hale getirilmektedir. Kolon tekrar işletmeye alındığında ise çıkış suyu amonyak konsantrasyonunun istenen limiti makul zaman süresince sağlayabilecek durumda olması beklenmektedir.

Bu kısımda, kimyasal ve biyolojik rejenerasyon yöntemleri ve rejenerasyonu etkileyen etkenler hakkında bilgiler sunulmuştur.

4.3.1 Kimyasal Rejenerasyon

Zeolit kimyasal rejenerasyonu genellikle sodyum veya kalsiyum iyonları içeren konsantre tuz çözeltisinin yukarı akışlı olarak kolondan geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Doğal zeolit ile amonyak giderimi proseslerinde maliyeti en çok etkileyen işlemin rejenerasyon kademesi olması nedeniyle en dışuk maliyetle en verimli rejenerasyon gerçekleştirilebilmesi önemlidir. Bu durumda kullanılan rejenerasyon çözeltisinin bileşimi ve tekrar kullanılabilirliği, gerekli rejenerasyon çözeltisi hacmi ve rejenerasyonun tamamlanması için geçecek süre optimum kimyasal rejenerasyonun sağlanabilmesi için saptanması gerekli parametrelerdir. Bir çok araştırmacı, en uygun rejenerasyon şartlarını ve elde edilebilecek kapasiteyi

önceden belirleyebilmek için işletmeye yönelik kimyasal rejenerasyonun modellemesi ile ilgili çalışmalar yapmıştır (Semmens vd., 1981; Suzuki ve Ha, 1984; Ha ve Suzuki, 1984; Ha, 1987).

Rejenerasyon Çözeltilisinin Bileşimi

Rejenerasyon çözeltisinin pH'ı yükseltilerek katı fazda amonyum iyonlarının difüzyon hızı önemli derecede artmaktadır. Sıvı ortamdaki serbest hidroksil iyonları zeolit gözenekleri arasında rahatça hareket edip amonyum iyonu ile reaksiyona girerek serbest amonyak ve su oluşturmakta ve serbest amonyanın zeolit gözenekleri arasındaki hareketi ve sıvı ortama difüzyonu muhtemelen çok daha hızlı olmaktadır. Fakat iyon değişiminde esas ihtiyaç, uygun konsantrasyonda klinoptilolit tercih ettiği (kalsiyum veya daha çok sodyum gibi) karşı iyonun ortamda mevcut bulunmasıdır. Böylece klinoptilolit iyon değişimi alanlarında amonyum iyonu ile diğer iyon yer değiştirebilmektedir. Hidroksil iyonu da iyon değişimi gerçekleştiğinde amonyumun difüzyon hızını arttırmaktadır.

Koon ve Kaufman (1975), zeolit kalsiyum iyonundan daha çok sodyum iyonuna karşı seçici olduğu sonucunu yapılan kesikli testler ve kolon çalışmalarından saptamışlardır. Bu durum iyon değişimi kinetiğinde, partikül faz difüzyonunun etkisini gösterir ve suyla çevrili (hydrated) katyonların boyutu ile açıklanabilir. Suyla çevrili sodyum iyonlarının boyutu $15.8\text{\AA}$ olup, yine suyla çevrili $19.2\text{\AA}$ boyutundaki kalsiyum iyonlarından daha küçüktür. Bu nedenle sodyum iyonları daha rahat hareket edebilmektedir. Rejenerasyon sırasında elde edilen kolon çıkış amonyum konsantrasyonu (elution) eğrilerinden de sodyum iyonlarının, kalsiyum iyonuna göre daha çabuk değişim hızına sahip olduğu görülmüştür (Koon ve Kaufman, 1975; Schoeman, 1986).

Yapılan çalışmalar, yüksek pH'da Na^+ formundaki klinoptilolit rejenerasyonu sonucu servis süresinin arttığını göstermiştir. Bu nedenle bir çok çalışmada farklı pH ve NaCl konsantrasyonları denenerek klinoptilolit optimum kimyasal rejenerasyonu sağlanmaya çalışılmıştır. Koon ve Kaufman (1975), çalışmalarında rejenerasyon çözeltisi pH'ının 11.5 den 12.5 e çıkarılması ile rejenerasyon çözeltisi hacminin 30 BV' dan 10 BV a düşerek önemli bir azalma gösterdiğini izlemişlerdir. pH 11.5 ve 20 mgNaCl/L veya daha yüksek rejenerasyon çözeltisi

konsantrasyonunda 20 BV'lik hacim ile % 100 rejenarasyon gerçekleştirilmiştir. pH 12'de ve yine 20 BV rejenarasyon çözeltisi ile tam bir rejenarasyon için yaklaşık 12 mg NaCl/L veya daha yüksek çözelti yeterli olmuştur. pH 12.5'de ise aynı derecedeki rejenarasyon sadece 10 BV rejenarasyon hacmi ile 12 mgNaCl/L tuz çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir (SERL Report, 1971).

Rejenarasyon çözeltisinde NaCl kullanımı etkili olmasına rağmen belli pH değerinde NaCl konsantrasyonunun belirlenen değerin üzerinde daha konsantre olmasının rejenarasyon çözeltisinin hacminin azaltılmasında etkili olmadığı görülmüştür. Örneğin, rejenarasyon çözeltisindeki NaCl konsantrasyonunun 12 g/L' nin üzerinde arttırılmasının pH 11.5 ve 12.0 de herhangi bir etkisi olmadığı belirlenmiştir (SERL Report 1971).

Yüksek pH'da rejenarasyon çok daha verimli olmasına rağmen klinoptilolit dayanımı azalmaktadır. Koon ve Kaufman (1975), pH 11.5, pH 12.0 ve pH 12.5 olan çözelti ile beslenen kolonları rejenere edip, distile su ile yıkama işlemini 2 saat aralıklarla 100 kere yapmışlar ve bu yolla farklı pH değerleri için klinoptilolit dayanımını test etmişlerdir. Sonuç olarak her rejenarasyon döngüsünde pH 11.5'da % 0.24, pH 12.0'da % 0.34 ve pH 12.5'de % 0.57 oranında klinoptilolit ağırlığında kayıp gözlemişlerdir.

Bununla birlikte yüksek pH ile rejenarasyon sonrası kolonun tekrar kullanılmaya başlandığı başlangıç safhasında kolon çıkışında yüksek amonyak değerleri görülebilmektedir. Kolonda kalan alkalinite kolon giriş suyundaki amonyanın serbest amonyağa dönüşmesi ve bu nedenle adsorpsiyonunun yapılamaması olarak düşünülebilir (Mercer 1970). Yüksek pH ile rejenarasyonda bazı işletme problemleriyle karşılaşılabilir. Yüksek pH'lı rejenarasyon çözeltisi $Mg(OH)_2$ ve $CaCO_3$ gibi çökeleklerin oluşmasına ve kolonda tıkanmalara sebep olabilmektedir. Bu çökelekler, ayrıca klinoptilolit partiküllerinde de iyon değişimi alanlarını bloke ederek amonyum iyonu adsorpsiyonunu azaltabilmektedir (Koon ve Kaufman, 1975).

Yukarıda bahsedilen problemlerle karşılaşmamak için en uygun çözümün doğal pH değerlerinde rejenarasyonun yapılması olarak görülebilir. Fakat bu durumda rejenarasyon çözeltisi hacmi ve süresi artacaktır. Semmens ve diğerleri (1977c),

doğal pH'da 0.3M NaCl çözeltisi ile ancak 20 BV/sa. debide rejenerasyon gerçekleştirebilmişlerdir.(Jelinek, 1979).

Rejenerasyon Çözeltisi Debisi

Klinoptilolit'in iyon değişim hızı partikül faz difüzyon hızı ile sınırlanma eğiliminde olduğundan debi ile iyon değişim hızı ve dolayısıyla iyon değişimi veriminin değişebileceği düşünülmektedir (Booker vd, 1996 ve Coney vd., 1999). Koon ve Kaufman (1975), pH 11.5 ve 0.1 M NaCl olan rejenerasyon çözeltisinin debisini 4-30 BV/sa aralığında değiştirerek, bir birim rejenerasyon çözeltisi hacmi ile çözelti fazına verilen amonyak miktarını incelemişler ve 15 BV/sa debiye kadar yaklaşık olarak sabit arttığını, fakat 20-30 BV/sa aralığındaki debide, iyon değişimi kinetiğinin sınırlı olmaya başladığını saptamışlardır. 30 BV/sa debi ile yapılan rejenerasyonda ortalamadan daha düşük değerler elde edilmiş ve zeolitteki amonyakın sadece %63'lük kısmının çözeltiye alınabildiği belirlenmiştir. Debinin rejenerasyonda etkili olan diğer parametrelerden pH ve NaCl konsantrasyonu ile birlikte değiştirildiği durumda, sadece rejenerasyon debisinin değiştirilmesinin tek başına çok etkili olmadığı görülmüştür. Şöyleki, 4-20 BV/sa aralığındaki rejenerasyon hızında debinin çok az bir etkisinin olduğu ve 30 BV/sa ve daha yüksek debilerde ise verimde önemli derecede kayıplara yol açtığı görülmüştür (SERL Report, 1971; Koon ve Kaufman, 1975).

Rejenerasyon Çözeltisinin (Rejenerantın) Tekrar Kullanılması

Rejenerasyon çözeltisinin tekrar kullanılabilmesi için rejenerasyonda kullanılan ve kolon çıkışında elde edilen çözeltiden (eluate) amonyakın uzaklaştırılması gereklidir. Bu da genellikle hava ile sıyırma prosesi ile yapılmıştır (EPA, 1975). Gaz haline dönüştürülen amonyak sülfürik asit içinde adsorblanarak hem amonyakın atmosfere verilmesi engellenmekte hem de amonyakın gübre eldesinde kullanılması mümkün olmaktadır. Liberti ve diğerleri (1979 ve 1981) RIM-NUT prosesi ile rejenerasyon sonrası elde edilen konsantre amonyak çözeltisini (eluate), magnezyum veya fosfat ile çöktürerek yavaş çözünen bir tür gübre elde etmişlerdir. Amonyakın rejenerasyon çözeltisinden bir şekilde uzaklaştırılıp sistemde yeniden kullanılması ile rejenerasyon çözeltisi (jenerant) sarfiyatı ve bertaraf maliyetleri azaltılabilmektedir. Schoeman (1986), çalışmasında rejenerantın geri kullanımı,

bunun sonucunda kapasite değişimleri ve sistem maliyetine etkisini belirleyen bir çalışma yapmış ve rejenerasyon çözeltisinin üçüncü kere kullanımından sonra bile kolon çıkış konsantrasyonlarının memnun edici sonuçlar verdiğini gözlemlemiştir.

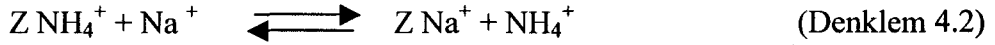
RIM-NUT prosesi: Atksulardaki azot ve fosforun gübre olarak geri kazanılmasını hedefleyen bu proses, iyon değişimi ve kimyasal çöktürmeye dayanan ve atıksulardan azot ve fosfat gidererek, yavaş çözünen bir tür gübreye dönüştüren fiziko-kimyasal bir prodestir. Bu proses yaygın olarak kullanılan nitrifikasyon-denitrifikasyon ve kimyasal çöktürme prosesine alternetif olup, hem azot ve fosfatın güvenilir bir şekilde nihai giderimini sağlamakta hem de bu nütrientlerin yeniden kullanılmak üzere kazanılması gerçekleştirilmektedir. Bu proses, azot, potasyum ve fosforun katyonik (zeolit) ve anyonik (sentetik) iyon değiştiriciler ile tutulduğu *giderim ve konsantrasyon adımı* ile iyon değiştiricilerin rejenerasyonu sonrası elde edilen konsantre çözelti (eluate)'lere uygun miktarlarda magnezyum/potasyum tuzları eklenerek yavaş çözünen $MgNH_4PO_4$ ve $MgKPO_4$ gibi gübrelerin elde edildiğı *çöktürme (precipitation) adımı* olmak üzere başlıca iki adımda gerçekleştirilmektedir. Potasyum ve amonyum katyonları için seçici klinoptilolit, şabazit ve filipsit gibi doğal katyonik reçine ve fosfat için ise sentetik anyonik reçine seri bağlı halde çalıştırılmaktadır.

1986 yılında Liberty ve diğerlerinin yaptıkları evsel atıksuların arıtıldığı 10 m³/gün'lük pilot tesis çalışmasında % 90'nın üzerinde amonyak giderimi ve % 95 in üzerinde fosfat giderimi sağlanarak İtalya'nın azot ve fosfat için belirlediğı maksimum izin verilebilir limit değerleri (azot için 15 mg/L ve fosfor için 0.5 mg/L)'ne ulaşmışlardır. Fiyat analizi yaptıklarında ise atıksulardan gübre eldesinin iç piyasaya ve arıtılan suyun özelliğine bağlı olarak değişebileceğini belirtmekle birlikte yaptıkları bu pilot tesis çalışmasının kazançlı olduğunu görmüşlerdir. Liberty ve Lopez (1994) RIM-NUT prosesini, farklı arıtma proseslerinden oluşan değişik evsel atıksu arıtma tesislerine, bir adet domuz üretim çiftliğı atıksuyuna ve evsel atıksu arıtma tesisi çamur çürütme prosesi üst faz suyuna uygulayarak memnun edici sonuçlar almışlardır.

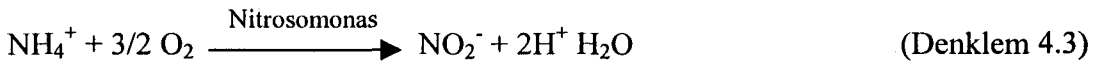
4.3.2 Biyolojik Rejenerasyon

Biyolojik rejenerasyon ile ilgili gerçek anlamda ilk çalışmalar 1975 yılında Semmens ve Goodrich'in yaptıkları çalışmalarla başlamıştır. Biyolojik rejenerasyon iyon değişimi (desorpsiyon) ve biyolojik aktivite (nitrifikasyon) olaylarının ard arda veya birlikte gerçekleşmesi ile yapılabilmektedir (Semmens ve Goodrich, 1977a).

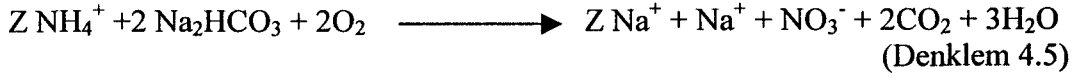
Farklı deneysel şartlar altında yapılan çalışmalarda gözlemlenen genel durum, iyon değişimi ve açığa çıkan amonyağın oksidasyonu mekanizmalarını içermektedir. Klinoptilolitteki amonyum iyonu tuz çözeltisindeki iyon ile aşağıdaki Denklem (4.2)'deki gibi yer değiştirmektedir.



Ortamda nitrifikasyon bakterileri olmadığında iyon değişimi denge haline ulaşıncaya kadar devam etmektedir. Eğer ortamda nitrifikasyon bakterileri mevcut ise açığa çıkan amonyak nitrit ve nitrata oksitlenmektedir. Amonyağın nitrata oksitlenmesi iki aşamada gerçekleşir. Birinci adımda amonyak, nitrite Nitrosomonas bakterileri vasıtasıyla Denklem (4.3)'de gösterildiği gibi dönüşmektedir. İkinci adımda ise nitrit nitrobakterler tarafından nitrata oksitlenmektedir. Bu reaksiyon ise Denklem (4.4)'de verilmiştir.



Nitrifikasyon prosesi amonyum iyonunu tüketir ve klinoptilolitteki amonyum iyonu dengeye ulaşabilmek için zeolitten ortama daha fazla amonyumun verilmesine sebep olur. Nitrifikasyon prosesinde oksitlenen her amonyum iyonu için nitrifikasyon bakterileri tarafından iki eşdeğerlikte hidrojen iyonu üretilmektedir. Nitrifikasyon prosesinin hızlı bir şekilde sürmesi için ortamın doğal pH seviyesinde olması gereklidir. Bu nedenle de ortama pH ayarı için baz ilavesi gerekli olmaktadır. Zeolitteki iyon değişimi ve nitrifikasyon olayının birlikte ifadesi Denklem(4.4)'deki gibidir.

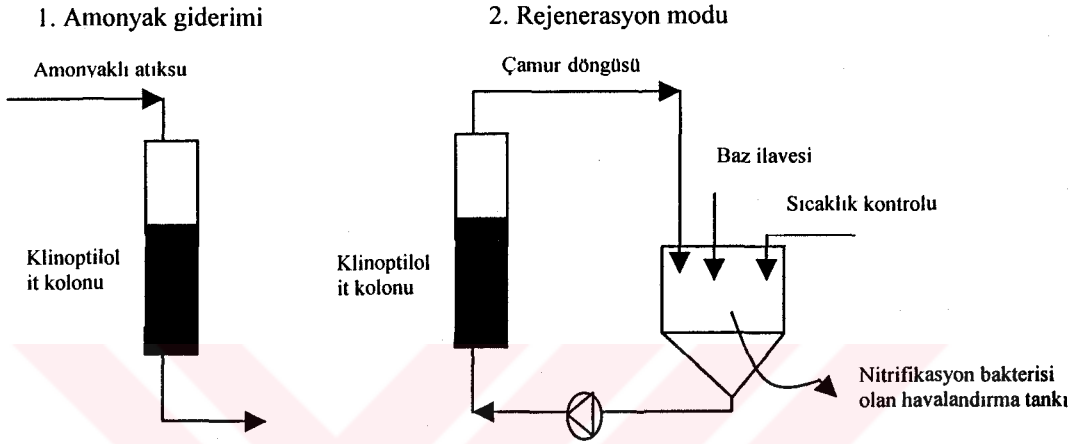


Nitrifikasyon reaksiyonu, Denklem (4.4)'de görüldüğü gibi 2 mol hidrojen iyonu açığa çıkarması nedeniyle ortamdaki alkaliniteyi tüketmektedir. Hem pH ayarı hem de desorpsiyon için NaCl yerine sodyum bikarbonat ilavesi daha uygundur. Fakat Denklem (4.5)'den anlaşılacağı gibi biyolojik rejenerasyon ve sodyum bikarbonat ilavesi sonucu ortamda sodyum nitrat birikimi görülmektedir (Semmens vd., 1977c).

Biyolojik rejenerasyonu gerçekleştirebilmek için yapılan çalışmalarda araştırmacılar, birkaç alternatif önermişlerdir. Bu alternatifler arasında, tükenmiş kolondan nitrifikasyon bakterilerini içeren çamurun geçirilerek, kolon çıkışının havalandırma havuzunda nitrifikasyona tabi tutulacak şekilde bir döngü halinde işletilmesi, kimyasal rejenerant ile kolonun yıkanması ve elde edilen amonyumlu rejenerantın nitrifikasyon bakterileri bulunan ayrı bir havalandırma havuzunda nitrata oksitlenip, tekrar tekrar kolondan aynı rejenerasyon çözeltisi verilerek biyolojik rejenerasyonun gerçekleştirilmesi veya kolon içerisinde kimyasal ve biyolojik rejenerasyon olayının rejenerasyon çözeltisinin geri devrettirilerek gerçekleştirilmesi sayılabilir. Ayrıca Bölüm 4.2'de de bahsedildiği gibi pik yükleme sonrası kolona gelen düşük amonyak konsantrasyonu nedeniyle zeolit tuttuğu amonyakın sulu ortama verilmesi (desorpsiyon) ve ortamdaki amonyakın oksitlenerek nitrata dönüşmesi olayının kolon işletimi sırasında sürekli olarak gerçekleşmesi ile de başka bir biyolojik rejenerasyon çeşidi olarak sayılabilir.

Nitrifikasyon Çamuru ile Zeolit Rejenerasyonu: Zeolit kolonu normal servis süresi boyunca, kolon çıkış suyunda limit olarak belirlenen amonyak konsantrasyonu gözleninceye kadar amonyak iyonlarını adsorblamakta ve bu andan sonra kolon hizmet dışına alınarak Şekil 4.11'deki rejenerasyon modu olan proses işlemeye başlatılmaktadır. Bu modda 0.3-0.4M sodyum nitrat bulunan nitrifikasyon bakterilerinin bulunduğu çözelti, tükenmiş kolona alttan verilerek % 50 yatak genişlemesi ile yatak akışkan hale getirilerek rejenerasyon döngüsü başlatılmaktadır. Çözeltideki sodyum, zeolit kolonunda amonyak ve sodyumun yer değiştirmesi ile kolon çıkışında amonyaklı tuzlu çözelti Şekil 4.11'de görüldüğü gibi havalandırma havuzunda verilerek burada nitrifikasyona tabi tutulmaktadır.

Nitrifikasyon süresince pH değerini 8 civarında tutmak amacıyla sodyum nitrat eklenmektedir. Rejenerasyon işlemi, zeolit kolonu terk eden rejenerasyon çözeltisindeki amonyak konsantrasyonu yaklaşık 1 mg/L oluncaya kadar devam ettirilmektedir. Rejenerasyon tamamlandıktan sonra kolonda biriken veya kalan çamuru uzaklaştırmak için geri yıkama yapılır ve daha sonra kolon tekrar amonyak giderimi amacıyla çalıştırılmaya başlanır.

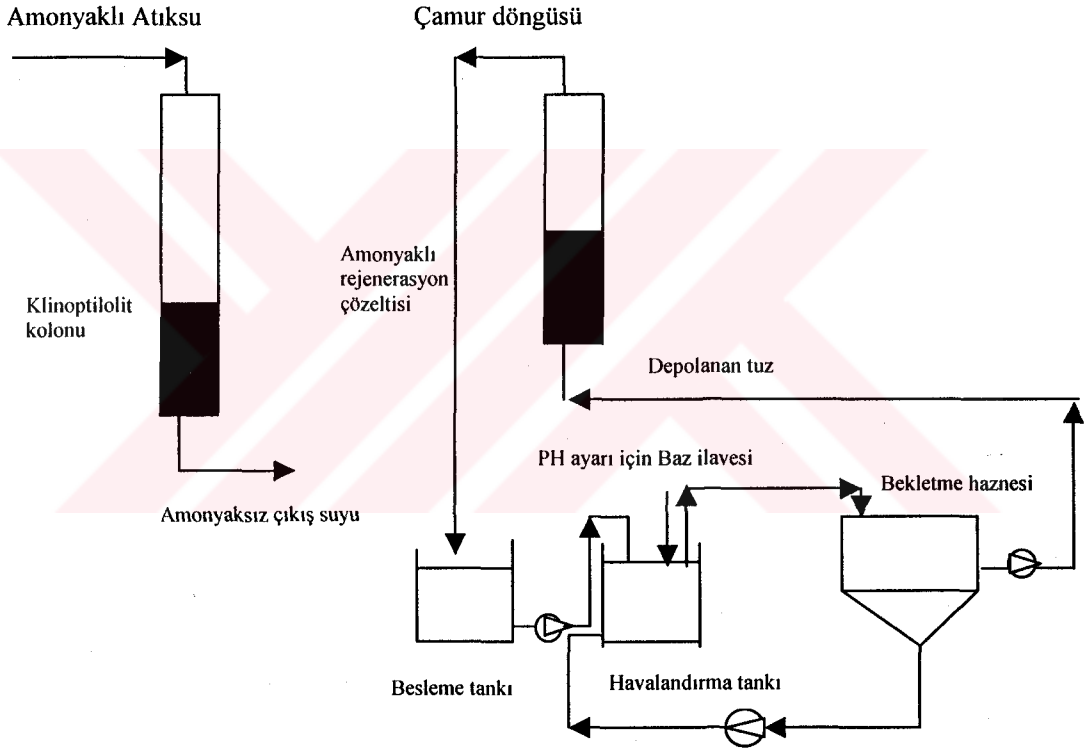


Şekil 4.11 Nitrifikasyon çamuru ile iyon değiştirici zeolitın rejenerasyon proseslerinin şeması (Semmens ve Porter, 1979).

Bu sistemin en büyük avantajı işletiminin basit oluşudur. Bunun yanı sıra bu tür bir rejenerasyon prosesinde havalandırma havuzundaki amonyak konsantrasyonu değişkenlik göstermektedir. İyon değişimi ve nitrifikasyonun neredeyse beraber gerçekleştiği bir proses olduğundan, rejenerasyon başlangıcında havalandırma havuzunda pik amonyak konsantrasyonu ile karşılaşmakta ve daha oksitlenmeden tekrar zeolit kolonuna gelip burada tekrar amonyağın adsorblanması söz konusu olmaktadır. Bunlardan başka kolon yatağının akışkan hale getirilebilmesi için de yüksek debiye ihtiyaç duyulmaktadır (Semmens ve Porter, 1979).

Rejenerasyon Çözeltisinin Biyolojik Rejenerasyonu: Yukarıdaki bahsedilen rejenerasyondaki problemlerden dolayı Semmens ve Porter (1979) başka bir biyolojik rejenerasyonu alternatifi sunmuşlardır. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi iyon değişimi ve nitrifikasyon olayları tamamen birbirlerinden ayrılmaktadır. Tükenmiş klinoptilolit kolonu, 0.3-0.4 M sodyum nitrat bulunan doğal pH’daki çözelti ile rejenere edilmektedir. Kolon çıkışındaki amonyaklı rejenerant nitrifikasyon ünitesini beslemek üzere besleme tankında biriktirilir. Rejenerasyon çözeltisi pH ve

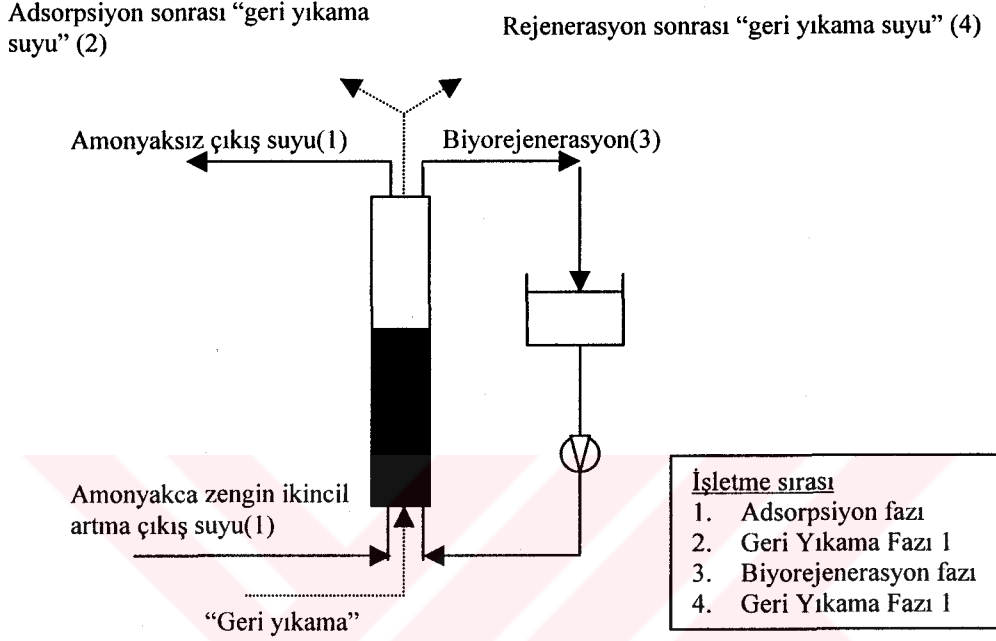
sıcaklık kontrolünün olduğu havalandırma havuzunda nitrifikasyondan geçerek tekrar kullanılmak üzere depolama haznesinde bekletilir. Bu proses bir önceki prosese göre daha kompleks olmasına rağmen bazı avantajları vardır. Kolonda zeolit ile nitrifikasyon bakterileri temas halinde olmadığı için zeolit yüzeylerinin biyolojik aktiviteden etkilenmesi (tıkanma vb. etkileri) elimine edilmiş olmaktadır. Diğer bir avantajı da nitrifikasyon ve iyon değişimi için gerekli zamanın kısalmış olmasıdır. İyon değişimi ve nitrifikasyon mekanizmalarının ayrılmasıyla her kademenin ayrı ayrı optimizasyonu mümkün olabilmektedir. Bunlardan başka rejenerasyon debisi daha düşük tutulabilmekte ve kullanılan rejenerasyon çözeltisinde çok daha yüksek amonyak konsantrasyonlarına ulaşılabilir.



Şekil 4.12 Rejenerasyon çözeltisinin biyolojik rejenerasyonu akım şeması (Semmens ve Porter, 1979)

Zeolit Kolonunda Biyolojik Rejenerasyon: Reaksiyonlar yine iki farklı modda fakat aynı reaktör içinde yürütülerek biyolojik rejenerasyonun Green ve diğerleri (1996) ve Lahav ve Green (1998) gerçekleştirmişlerdir. Birinci modda kolon, amonyak tutan iyon değiştirici olarak çalışmakta ikinci modda yatak akışkan yatak haline getirilip, zeolit çoğunlukla nitrifikasyon bakterilerinin bulunduğu biyofilmin tutunduğu bir ortam özelliği taşımaktadır. Bu modda kolonda rejenerasyon çözeltisinin sürekli döngüsü ile doymuş zeolitin biyolojik reaksiyonu

gerçekleştirilmektedir. Diğer biyolojik rejenerasyon seçeneklerinde olduğu gibi pH değişimini önlemek için sodyum bikarbonat ve oksijen ihtiyacını karşılamak için de oksijen verilmektedir. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi rejenerasyon süresince bir döngü vardır.



Şekil 4.13 Kolonun kendisinde biyolojik reaksiyon (Lahav ve Green, 1998)

Kısmi Rejenerasyon: Amonyak gideriminde kullanılan zeolitın diğer bir yolla biyolojik reaksiyonu, Beler Baykal vd. (1994a, ve 1996c), Beler Baykal ve Akça Güven (1997), Beler Baykal (1998), ve Gisvold ve diğ. (1999 ve 2000)'nin yaptıkları çalışmalarda, pik yükleme sonrası görülen kısmi biyolojik rejenerasyon olayıdır. Bu çalışmalarda, pik yükleme sırasında adsorblanan amonyağın pik yükleme sonrası desorpsiyonu ve bu amonyağın zeolit veya zeolit ihtiva eden malzeme üzerinde gelişmiş nitrifikasyon bakterileri tarafından nitrata oksitlenmesi ile kısmi rejenerasyonunun gerçekleştiği ortaya konmuştur. Bu durumda kolonun rejenerasyonu diğerlerinden farklı olarak kolon devrede iken gerçekleşmektedir. Bu konu ile ilgili daha detaylı bilgi pik amonyak yüklerinin giderimi konusunda Bölüm 4.2'de detaylı olarak verilmektedir.

Çamur (MLSS) Konsantrasyonu

Semmens ve çalışma arkadaşları, Şekil 4.11 ve 4.12 tipindeki biyolojik rejenerasyon çalışmasında çamur konsantrasyonu (MLSS)'na göre ulaşılan rejenerasyon verimini % 70-80 civarında ve rejenerasyon süresini ise yine çamur konsantrasyonuna bağlı olarak 1-3 saat arasında değiştiğini saptamışlardır. Ortamdaki yüksek tuz konsantrasyonu amonyak iyonlarının değişimini arttırmış ve bunun sonucu çözültide yüksek amonyak konsantrasyonu olduğu gözlemlenmiştir. Rejenerasyon süresince gözlemlenen nitrifikasyon hızının, çözülti içinde serbest amonyak konsantrasyonu olduğu zamanki nitrifikasyon hızından çok daha düşük olduğu saptanmıştır. Semmens ve diğerleri (1977b), Green ve diğerleri (1996) biyolojik rejenerasyonda hız sınırlayıcı adımın amonyak desorpsiyonu değil nitrifikasyon hızı olduğunu ifade etmişlerdir.

Rejenerasyon Çözültisi

Nitrifikasyon bakterisi içeren rejenerasyon proses çözültisi, birçok kere kullanılması durumunda tuz (sodyum nitrat) birikimi iyon değişimini artırır fakat eğer çok konsantre olmasına izin verilirse nitrifikasyonu ters etkiler. 0.3-0.4 M NaNO_3 kadar düşük tuz konsantrasyonu en hızlı nitrifikasyonun gerçekleştiği tuz konsantrasyonudur (Semmens vd., 1977b ve 1977c). Eğer tuz konsantrasyonu 0.5M civarında ise nitrifikasyon bakterilerine inhibisyon etkisi yaparak rejenerasyonu yavaşlatmaktadır.

Çözünmüş Oksijen

Biyolojik rejenerasyonda çözünmüş oksijen konsantrasyonunun etkisi izlendiğinde, çözünmüş oksijen hızı 6 mg/L 'de nitrifikasyonun en hızlı, 2 mg/L de ise nitrifikasyon hızının maksimum değerinin sadece %3 ü kadar olduğu belirlenmiştir. Nitrifikasyon hızını maksimum yapabilmek yani oksijen kısıtını önleyebilmek için saf oksijen kullanımı tavsiye edilmektedir (Semmens vd., 1977c).

pH

Rejenerasyon çözeltilisinin pH'ı nitrifikasyon kinetiğinde önemli bir parametredir. Birçok araştırmacı tarafından optimal pH aralığının 7.2 ve 8.8 olduğu gözlemlenmiştir (Sorensen ve Jongensen, 1993). Fakat bu değerler çeşitli deneysel şartlara göre değişebilmektedir. pH'ın nitrifikasyon kinetiğine etkisini ifade edebilmek için solunum (respiration) çalışmaları gerçekleştirilmiştir ve nitrifikasyon bakterilerinin pH 8.0 'de daha etkili olduğu saptanmıştır (Semmens ve Porter, 1979).

Dane Boyu

200 mg/L NaCl çözeltisinde 1.0-1.18 mm ve 0.3-0.5 mm partikül boyutları ile yapılan çalışmada küçük boyutlu partikülde rejenerasyon hızının daha yüksek olduğu bulunmuştur. Partikül boyutu küçültüldükçe iyon değişimi hızı artmakta ve rejenerasyon daha hızlı olmaktadır. Çünkü amonyum iyonları daha hızlı ortama bırakılabilmektedir. Ayrıca birçok araştırmacı yüzey alanının büyük olmasının nitrifikasyonu artırıcı olduğunu gözlemlemişlerdir. Büyük yüzey alanı bakteri ve nütrientlerin arayüzey bölgelerinde konsantre olmalarını sağlamaktadır. Dane boyutunu küçülterek ve tuz konsantrasyonunu artırarak iyon değişimi hızının artması ile rejenerasyon hızı artmaktadır (Semmens vd. 1977b).

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışma ile amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi için klinoptilolit kullanımında iyon değişimi prosesi esasları ve bu amaçla Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin kullanılabilirliğinin ortaya konulması hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında, amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi için hidrolik yükleme (su hızı), temas süresi, kolon çapı, malzeme dane büyüklüğü, yatak yüksekliği gibi parametrelerin kırılma noktası (breakthrough) eğrilerine etkileri incelenerek kolon büyütmede esas alınacak parametre ve en uygun işletme şartları esaslarının belirlenmesine çalışılmıştır. Nihai çalışma olarak, daha önceden yapılan deney sonuçlarının ışığında çeşitli kolon konfigürasyonlarında ve şartlarında pik amonyak yüklerinin giderimi incelenmiştir.

5.1 İyon Değiştirici Malzeme ve Atıksular

5.1.1 İyon Değiştirici Malzeme

Çalışmada kullanılan Bigadiç klinoptiloliti, Etibank Bigadiç Bor İşletmesi'nin bulunduğu bölgeden temin edilmiştir. Klinoptilolit Bigadiç'in Beğendikler Köyü'nün güneybatısı ile Yolbaşı Köyü'nün kuzeybatısında, Yolbaşı Köyü'ne 2 km mesafede 240-248 metre rakımlı ve 80 metre aralıklı iki noktada yüzeyden olmak üzere ince taneli üst tüften alınmıştır. Bölüm 3'de açıklandığı üzere ince taneli üst tabakadan alınan klinoptilolit iyon değiştirme kapasitesi, kaba taneli alt tabaka klinoptilolite göre daha yüksek olmasından dolayı ince taneli klinoptilolitler ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan Bigadiç zeoliti mineral içeriği, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nün Rigaku DMAX 2000 model X ışınımı Difraktometresi ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. XRD (X Ray Diffractometer) ölçümlerinde, her kristalin değişik 2 θ açılarında yansıma özelliğinden yola çıkılarak yansıma yoğunluğu ölçümleri

esasına göre mineral tanımlamaları yapılmıştır. Şekil 5.1'de verilen XRD grafiğine göre Bigadiç zeolitli tüflerinin hoylandit (heulandite) grup zeolitlerinden klinoptilolit minerali ağırlıklı olduğu belirlenmiştir. Bu analize göre zeolitinin klinoptilolit mineral içeriği % 80-85 olup diğer mineraller; % 10-15 kuvars-silika, % 3-4 kuvars-opal, % 3-4 Feldispat-plajioklas-sanidin, % 2-3 kil, % 1 mika-biotit olarak klinoptilolit mineraline göre çok daha az seviyede tespit edilmişlerdir.

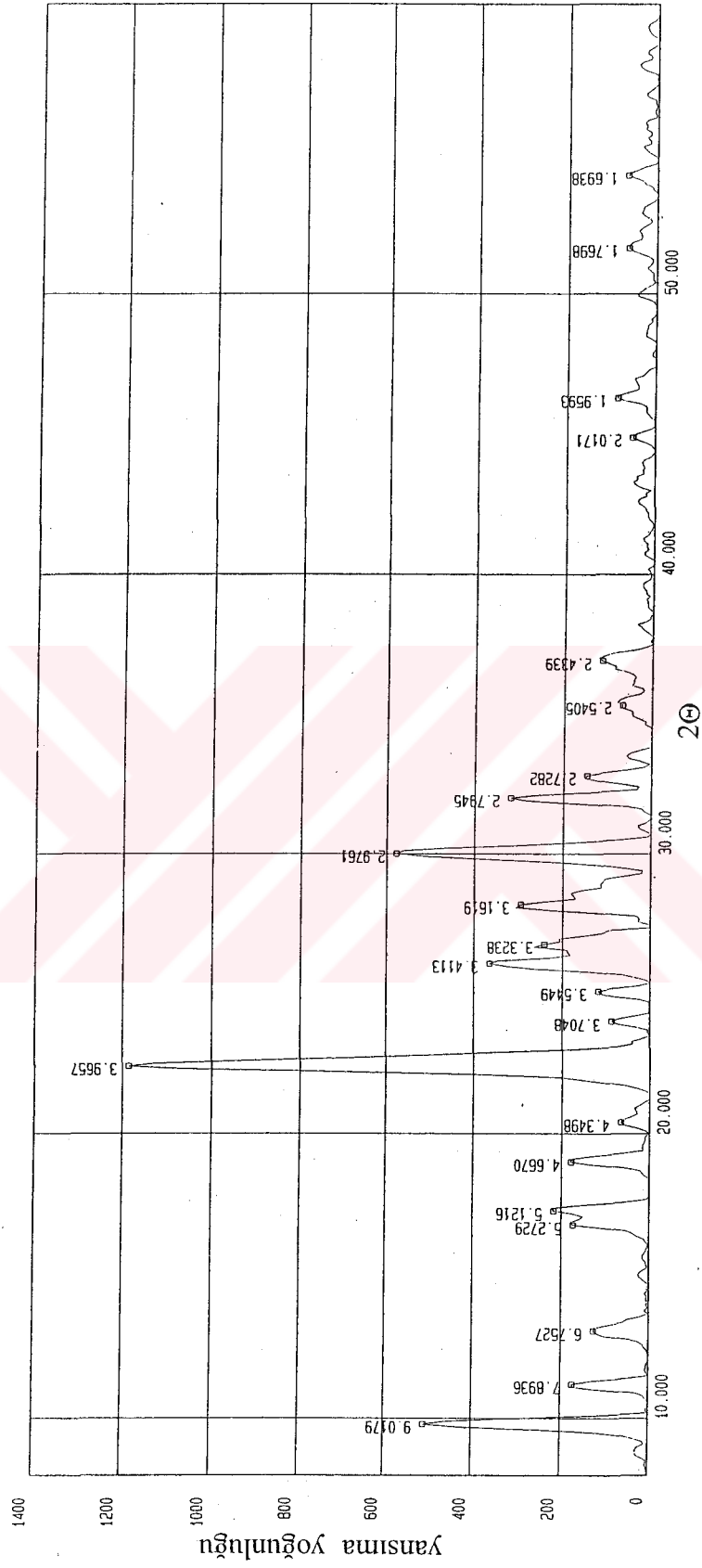
Bigadiç zeolitinin JeolJSM-6400 EDS (Energy Dispersive Spectrophotometer) ile yapılan 24 oksijen atomu içerikli yarı kantitatif analiz sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir.

Göktekin ve diğerlerinin (1989) raporuna Bigadiç klinoptiloliti yüzey alanının 9.6-26.7 m²/g aralığında olduğu belirtilmiştir. Deneylerde kullanılan klinoptilolit için İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen BET analizi sonucunda bu çalışmada kullanılan klinoptilolitin yüzey alanının ortalama 15.3 m²/g olduğu saptanmıştır.

Tablo 5.1 Balıkesir-Bigadiç klinoptiloliti kimyasal analizi

Bileşik	% ağırlık
SiO ₂	80.20
Al ₂ O ₃	11.20
CaO	3.46
K ₂ O	2.37
FeO	1.79
MgO	0.79
Na ₂ O	0.20
toplam	100.01

Deneylere hazırlık safhasında doğadan alınan zeolit taşları, çeneli, konik kırıcı ve merdaneli kırıcı gibi kırıcılar kullanılarak boyutları 4 mm'nin altına getirilmiştir. Dörtleme yöntemi ile malzemenin homojen hale gelmesi sağlanmış ve elek analizi için ENDECOTS EFL 200/2 Elek sarsma aleti ve ASTM standart elekleri ile 10 dakika sarsma yapılarak Tablo 5.2'de verilen dane dağılımı belirlenmiştir. Deneyisel çalışmalarda 0.5-1.0 mm ve 1.0-2.0 mm dane boyutu kullanılmıştır. Deneylerde değişik boyutlarda kullanılan klinoptilolitin hazırlanmasında Tablo 5.2'de dane dağılımları esas alınmıştır. İleriki safhalarda klinoptilolitin filtre malzemesi ile



Şekil 5.1 Bigadiç ince taneli tüf XRD analiz grafiği

karıştırıldığı durumlarda, filtre malzemesi olarak 2-2.3 mm daneçapı aralığında iri kum kullanılmıştır.

Klinoptilolit ile amonyum iyonu gidermek amacıyla yapılacak deneylere başlanmadan önce malzeme bir çok kere saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bölüm 4'teki literatür çalışmalarından, klinoptilolit sodyum formunun amonyak iyonunun giderilmesinde kullanılabilecek en uygun form olduğu görüldüğünden, Klinoptilolit sodyum formuna dönüştürmek için NaCl ile şartlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu amaçla 2.6 cm çapındaki cam veya pleksiglas kolonlara 55-60 cm yatak yüksekliğinde olacak şekilde klinoptilolit doldurulmuştur. Distile su ile hazırlanan 1M NaCl (% 98 saflıktaki sofr tuzu) çözeltisi 2 gün süresince 5 ml/dk (1 BV/sa) debide kolona beslenerek klinoptilolit şartlandırılması gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin sonunda kolondan alınan klinoptilolit üzerinde tuz kalmayınca kadar 5-8 kere saf su ile yıkanmış, oda şartlarında serilerek kurutulmuş ve daha sonraki kolon çalışmalarında kullanılmak üzere saklanmıştır.

Tablo 5.2 Balıkesir-Bigadiç klinoptiloliti elek analizi analizi

Elek Çapı (mm)	Elekten Geçen (%)
4	98.75
3.5	94.87
2.411	72.36
2	61.23
1.68	52.93
1.19	39.43
1	35.33
0.85	31.53
0.5	21.49
0.425	19.17
0.355	17.11
0.25	13.29

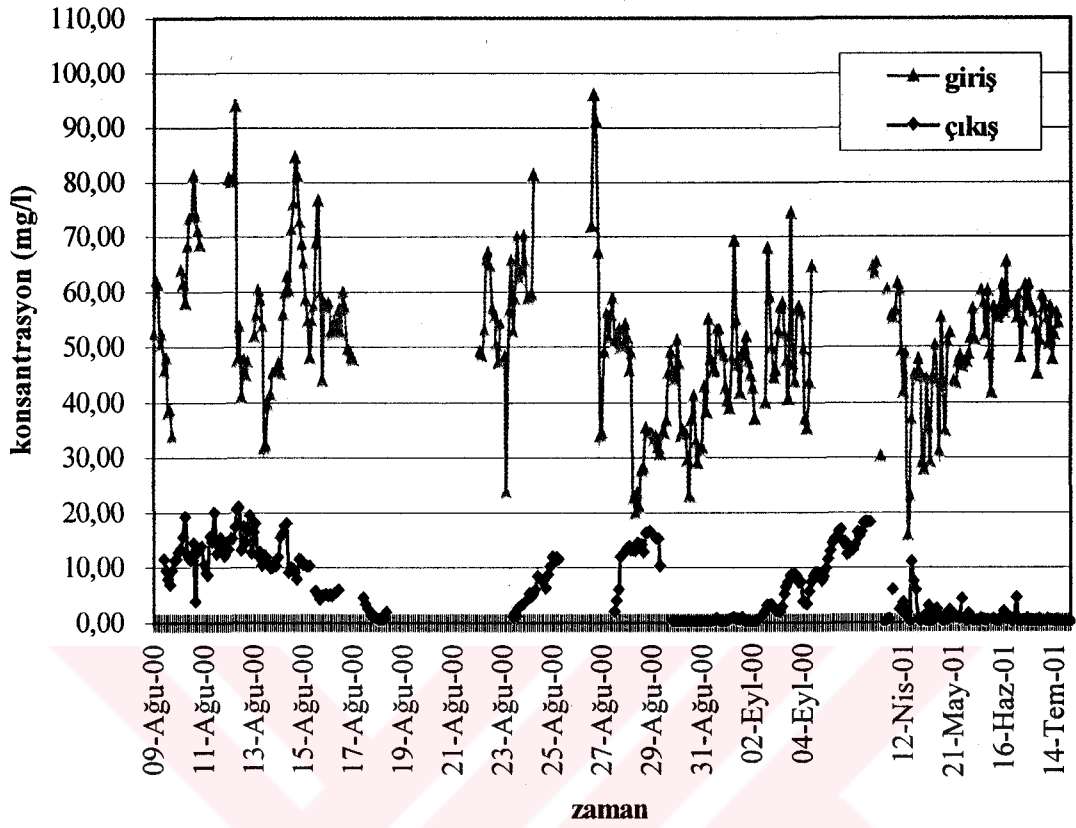
5.1.2 Kullanılan Atıksular

Deneylerde iki farklı atıksu kullanılmıştır. Ön çalışma niteliğindeki birinci grup deneylerde, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi kanalizasyon sisteminden alınan ham atıksu kullanılmıştır. Alınan atıksu ortalama iki gün süresince havalandırılarak ve kum filtresinden süzülerek ikinci kademe arıtma çıkışı özelliklerine yaklaşım

sağlanmaya çalışılmıştır. Elde edilen atıksu amonyak içeriği ya çeşme suyu ile seyreltilerek veya NH_4Cl ilavesi ile belirlenen amonyak konsantrasyon seviyelerine getirilmiştir. Kolon çalışmalarında kolona verilen atıksuyun genel karakterizasyonu Tablo 5.3'de verilmiştir.

İ.T.Ü. kanal suyuna laboratuvar atıksuları da karışmakta olup, anlık numune alındığı için tam olarak evsel atıksu içeriğini göstermediği gibi alınan numuneler havalandırılıp süzülse bile gerçek bir ikincil arıtmadan geçmiş evsel atıksu olmamaktadır. Evsel atıksu arıtma tesisi çıkış suları ile yapılan deneylerin gerçeği daha iyi yansıtacağı düşünülerek Paşaköy İleri Atıksu Arıtma Tesisi çıkış suları kullanılarak ikinci grup deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

İstanbul'un su ihtiyacının hemen hemen yarısına yakın bir bölümünü karşılayan Ömerli su havzasını korumak amacıyla kurulmuş olan Paşaköy Arıtma Tesisi, biyolojik olarak azot ve fosfor giderimini sağlayan bir ileri atıksu arıtma tesisidir. Ömerli havzasında yetersiz altyapıya sahip kontrolsüz kentleşmenin yarattığı etkiler mevcuttur. Bu havzanın kullanılabilir su kaynağı özelliğinin sürdürülebilmesi için bu arıtma tesisi devreye alınmıştır. Tesisin şu anki maksimum debisi $125.000 \text{ m}^3/\text{gün}$ olup ortalama $100.000 \text{ m}^3/\text{gün}$ debi için tasarlanmıştır. Tesisin I. Kademesi 250.000 kişiye hizmet verecek şekilde dizayn edilmiştir. Nihai eşdeğer nüfus ise 1.065.000 kişi olarak belirlenmiştir. Tesis çıkışında Avrupa Birliğinin hassas bölgeler için belirlediği standartlar ile uyumlu olarak belirlenen 10 mg/L toplam azot standardına ulaşılması hedeflenmiştir. Şekil 5.2'de tesiste zaman zaman yüksek amonyak çıkış konsantrasyonları olduğu görülmektedir. Bu gibi durumlarda salt amonyak çıkış konsantrasyonu dahi belirlenen toplam azot standardını aşmaktadır. Bu nedenle tesis çıkışında ikinci kademe amonyak giderimi gereksinimi olduğu düşünülebilir. Bu atıksu nitrifikasyondan geçmiş gerçek bir arıtma tesisi çıkış suyunun ikinci kademe amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi ve/veya tesis çıkış suyu kalitesinin iyileştirmesinin (polishing) irdelenmesi açısından uygun görülmüştür.



Şekil 5.2 Paşaköy İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının değişimi.

Bu tesisin çıkış suları ikinci kısım kesikli ve sürekli sistem deneylerinde kullanılmış olup suyun genel karakterizasyonu Tablo 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.3 İ.T.Ü. Kanalizasyon suyu (havalandırma sonrası) ve Paşaköy İleri Atıksu Arıtma Tesisi çıkış suları genel karakterizasyonu

Parameter	İ.T.Ü. atık suyu (mg/L)	Paşaköy atık suyu (mg/L)
pH	7.5	7.1
KOİ, mg/L	57	75
NH ₄ -N, mg/L	20	20
TKN, mg/L	22	33

5.2 Numune Alma ve Ölçüm Yöntemleri

5.2.1 Numune Alma

Temel kolon çalışmalarında, kolon çıkış suları 200 ml hacimli numune alma ünitesinden geçirilerek laboratuvar pis su toplama hattına verilmiştir. Numune haznesinden numuneler 1 veya 2 saatlik aralarla otomatik numune alıcı vasıtasıyla 100 ml'lik renkli cam numune şişelerine alınmıştır. Otomatik numune alıcının buzdolabı kısmı olup numuneler burada +4 °C nin altında saklanmış ve en geç 24 saat içerisinde analizlenmiştir. 24 saatlik zaman süresinde analizlenemeyeceği düşünülen numuneler pH <2'nin altına derişik H₂SO₄ ilavesi ile saklanmış ve en geç bir hafta içinde amonyak okumaları standart metoda göre yapılmıştır (Standard Methods, 1995).

Pik yükleme çalışması sırasında kolonların giriş ve çıkışlarından 1 saat aralıklarla 6-8 saat süresince pik yüklemenin yapıldığı durumdaki değışiklikleri gözlemlemek üzere elle 100 ml numune alınmıştır. Numuneler alındıktan hemen sonra analizi yapılmaya çalışılmış, bu yapılmadığında ise yukarıda belirtilen numune saklama yöntemi uygulanmıştır.

5.2.2 Ölçüm Yöntemleri

Çalışmalarda rutin olarak amonyak parametresi izlenmiştir. Amonyak tayini ise elektrot ile ölçüm metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Standard Methods, 1995).

Amonyak ile amonyum iyonu arasındaki ilişki pH'a bağlıdır. Numunedeki amonyum iyonu yüksek pH'da serbest amonyağa dönüşür. Amonyak elektrodu, numune çözeltisini elektrodun iç çözeltisinden ayırmak için hidrofobik gaz geçirgen bir membrana sahiptir. Çözünmüş amonyak, membranın her iki tarafında da kısmi basınçlar birbirine eşit olana kadar membran içinden difüze olur. Bir çözeltideki amonyağın kısmi basıncı, amonyağın o çözeltideki konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Membrandan difüze olan amonyak, elektrotun iç çözeltisinde çözünür ve bir kısmı bu çözeltideki su ile tersinir bir reaksiyona girer.



Amonyak, amonyum iyonu ve hidroksid arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

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

Elektrot iç çözeltisi yüksek konsantrasyonda amonyum klorür içerdiği için bu eşitlikteki amonyum iyonu konsantrasyonu ihmal edilirse,

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

olarak yazılabilir. Böylece çözeltideki amonyak konsantrasyonu elektrot içindeki referans element ile hassas element arasındaki potansiyel farkı iyon metrede okunur. Potansiyel farkı ile amonyak konsantrasyonu arasında logaritmik bir fonksiyon olduğundan okunan potansiyel farkı konsantrasyon birimine dönüştürülebilir (Orion instruction manuel ammonia electrode, 1979).

İ.T.Ü. Çevre Mühendisliği laboratuvarlarında yapılan çalışmalarda Orlon model 702 iyon metre ve Orlon model 95-12 amonyak elektrodu kullanılmıştır. Paşaköy Eysel Atıksu Arıtma Tesisi çıkış suyu ile yapılan deneyler, İSKİ laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş olup burada amonyak ölçümleri için WTW PMX 3000 model iyon metre ve 500/2 WTW model amonyak elektrodu kullanılmıştır.

Membranı takılmış, iç referans çözeltisi doldurulmuş ve iyon metre bağlantıları yapılmış olan elektrot kullanıma hazır hale getirilir. Elektrodun amonyak ölçümlerini yapabilmesi için kalibrasyonun yapılması şarttır. Bunun için 0.1 M NH_4Cl stok çözeltisinden 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} seyreltmeler yapılarak 100 ml'lik standartlar hazırlanır. Bu standartlar 150 ml'lik beherlerin içine konulduktan sonra distile su ile yıkanıp kurulan elektrot, ilk olarak 10^{-4} M'lık standardın içine daldırılır ve manyetik karıştırıcı ile hafifçe karıştırılırken beherin içine 10 N NaOH çözeltisinden 1 ml ilave edilerek pH'ının 11-14 arasına getirilmesi sağlanır. Bu durumda çözeltide bulunan tüm amonyum iyonları amonyak gazına dönüşür. Standart çözeltinin gerçek amonyak değeri iyon metreye kaydedilir. Daha sonra 10^{-3} ve 10^{-2} standart çözeltileri ile aynı işlem tekrarlanır ve iyon metre, otomatik olarak kalibrasyon eğrisi eğimini hesaplar. İyon metrenin hesapladığı eğrinin eğimini 55-60 mV değerleri arasında kalıyorsa kalibrasyon, doğru bir şekilde tamamlanmış olur.

Elektrot ile amonyak ölçümünde, rutin olarak her 10 numunenin amonyak ölçümü yapıldıktan sonra standart çözelti ile elektrodun kalibrasyonu kontrol edilmiş ve sapma görüldüğünde elektrodun kalibrasyonu yeniden yapılmıştır. Daha sonra rutin amonyak ölçümlerine devam edilmiştir.

Gerekli hallerde yapılan atıksu karakterizasyonu için yapılan pH, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ₅), Toplam Kjeldahl Azotu (TKN), Askıda Katı Madde (AKM) parametreleri standart metotlar esas alınarak ölçülmüştür (Standards Methods, 1995).

5.3 DeneySEL Çalışma Kademeleri

Daha önce belirtilen amaçlar doğrultusunda, çalışmada kesikli ve sürekli deneyler yapılmıştır. Kesikli çalışmalarda öncelikle gerçek evsel atıksu ile herhangi bir işlem yapılmadan Bigadiç klinoptilolitinin orijinal amonyak izoterm eğrisi belirlenmiş ve bu izoterm eğrisi ile literatürde bilinen başka bir klinoptilolit için oluşturulmuş izoterm eğrisi karşılaştırılarak kapasiteler irdelenmiştir. Bundan başka aynı izoterm eğrisinin çok yaygın olarak bilinen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumu sınanmıştır. Daha sonraki izoterm çalışmaları amonyak tutma kapasitesinin farklı ortam şartlarındaki değişimini ortaya koymaya yönelik olarak farklı pH, sıcaklık ve dane çaplarında yapılmıştır. Değişik şartlarda oluşturulan bu izoterm eğrilerinin yukarıda bahsedilen modellere uyumu araştırılmıştır. Sürekli deney çalışmaları ile hidrolik yükleme, debi, yatak yüksekliği / malzeme hacmi, temas süresi, kolon çapı, malzeme dane büyüklüğü gibi parametrelerin kırılma noktası (breakthrough) eğrilerine etkileri incelenerek kolon büyütmede esas parametre tespit edilmeye ve en uygun işletme şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Bir sonraki aşamada Bigadiç klinoptilolitinin mevcut arıtma tesisinin amonyak parametresini sağlayabilmesine yönelik iyileştirme (upgrading) amacıyla kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu bağlamda, arıtma tesisine klinoptilolit kullanıldığı iyon değiştirici kolon ilavesi veya mevcut bir kum filtresinin bulunması durumu düşünülerek klinoptilolit, kum ile birlikte filtre ünitesinde kullanılarak filtre ünitesinin çok amaçlı hale dönüştürülmesi gibi alternatifler üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Ayrıca klinoptilolit biyofilm yüzey malzemesi olarak kullanılabilirliği konusunda fikir verici denemeler yapılmıştır. Tüm bu çalışmaların son adımı ise

düşünülen alternatiflerin pik amonyak yükleri altında gösterecekleri davranışlar olup farklı özellikteki pik yükleme çalışmaları ile incelenmeye çalışılmıştır. Bu çerçevede çalışma kapsamında izlenen deneysel çalışma aşamaları aşağıda verilmiştir. Takip eden bölümler, bu aşamaların tek tek alt başlıklar halinde kapsamlı incelenmesine ayrılmıştır.

- Kesikli deneyler
- Sürekli deneyler
 - Temel kolon (kırılma noktası) deneyleri
 - Filtrasyon kolonu deneyleri
 - Pik yüklemeler
 - Havalandırılmalı kum kolonu
 - Havalandırılmalı kum + klinoptilolit kolonu
 - Havalandırmaz kum + klinoptilolit kolonu
 - Havalandırılmalı iyon değiştirici kolon
 - Havalandırmaz iyon değiştirici kolon

5.3.1 Kesikli Deneyler

Bigadiç klinoptilolitinin amonyak değişimi özelliğinin ve maksimum amonyak değişim kapasitesinin belirlenmesi için kesikli sistem çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda, atıksuyun amonyak konsantrasyonu ayarlanarak, amonyak ve pH değeri ölçülmüş daha sonra 100 ml hacminde 125 ml'lik şilifli kapaklı erlenlere konulmuş, Bigadiç klinoptiloliti 0.1-4.5 gram aralığında farklı ağırlıklarda tartılarak erlenlere ilave edilerek sabit sıcaklıkta, çalkalayıcı su banyosunda 150 dev/dk ile en az 24 saat süre çalkalanarak erlenlerdeki amonyağın denge konsantrasyonunun ölçümü yapılmıştır. Literatürde de bu tür izoterm çalışmalarında dengeye gelme süresi olarak 24 saatlik sürenin seçildiği görülmüştür (Komorowski ve Yu, 1997 ve Beler Baykal vd., 1996a). Sabit sıcaklıkta yapılan çalkalama işlemi sonunda

erlenlerdeki sıvı ve katı faz ayırılarak çözeltilerdeki amonyak denge konsantrasyonları (C_e) ölçülmüştür. Çözeltinin başlangıç ve nihai amonyak konsantrasyonları farkından birim ağırlıktaki klinoptilolit tarafından adsorblanan amonyak miktarı q_e Denklem (5.4) yardımıyla hesaplanmıştır. C_e 'ye karşı q_e çizilerek izotermier oluşturulmuştur.

$$q_e = ((C_0 - C_e)V) / M \quad (\text{Denklem 5.4})$$

Burada;

q_e : Birim ağırlıktaki zeolitın adsorbladığı amonyak kütlesi, (mg/g)

C_0 : Başlangıç amonyak konsantrasyonu, (mg/L)

C_e : Çalkalama süresi sonucunda ölçülen amonyak denge konsantrasyonu, (mg/L)

V : Erlene konan atıksu hacmi, (L)

M : Erlene konan zeolit miktarı, (g)

Değişik şartlarda yapılan izoterm deneyleri ile klinoptilolitın amonyak tutma kapasitesinin değişimi incelenmiştir. İlk izoterm çalışmasında atıksu olduğu gibi kendi pH ($\text{pH}=7.05$) değerinde sadece amonyak konsantrasyonu ($C_0=46.4$ mg/L) ayarlaması yapılarak $1 < d < 2$ mm dane boyutundaki klinoptilolit ile $20-23^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 48 saat çalkalama yapılmıştır. Daha sonraki izotermier farklı pH, sıcaklık ve dane çapı gibi izotermde etkili olabilecek parametrelerin değiştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. 1N NaOH veya 6N HCl ilavesi ile elde edilen pH 3, 4, 6, 8 ve 9 olmak üzere beş farklı pH'da $1 < d < 2$ mm dane boyutunda $23 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta $C_0=41 \pm 2$ mg NH_4^+/L amonyak konsantrasyonunda yukarıda anlatıldığı şekilde izoterm eğrileri belirlenmiştir. İzoterm sıcaklığı 15°C , 20°C ve 30°C olmak üzere ayarlanarak $1 < d < 2$ mm dane boyutunda ve $C_0=40.5 \pm 0.5$ mg NH_4^+/L amonyak konsantrasyonunda farklı sıcaklıklarda izoterm eğrileri elde edilmiştir. Tüm deney çalışması süresince kullanılan $0.5 < d < 1.0$ mm ve $1 < d < 2$ mm olan iki farklı dane boyutu aralığı için $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta daha önceden yapılan izoterm çalışmalarının benzeri $C_0=40.5$ mg NH_4^+/L amonyak konsantrasyonu ile dane boyutlarına göre izoterm eğrileri oluşturulmuştur.

İzoterm çalışmaları sonucunda elde edilen izoterm eğrilerinin yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

5.3.2 Sürekli Deneyler

Sürekli deneyler, çeşitli parametrelerin iyon değişimi özelliklerine etkisinin incelendiği temel (kırılma noktası) deneyleri, çeşitli iyon değiştirici ve filtre malzemesi karışım konfigürasyonları, bunların pik yükleme durumundaki davranışları ve son olarak zeolitin biyofilmin geliştiği yüzey malzemesi olarak kullanılabilirliği hakkında fikir veren deneylerin gerçekleştirildiği çalışmalar olmak üzere birkaç grupta yapılmıştır.

Sürekli Sistem Deney Düzeneği: Laboratuvar ölçekli çalışmalar, yükseklikleri 70 cm ile 100 cm arasında değişen ve iç çapları 2.6 ve 4.6 cm olan farklı iki kolon çapında sürdürülmüştür. Çalışmada kullanılan sistem, 2 adet peristaltik pompa, kolonlar, 300 litrelik atıksu deposu ve otomatik numune alıcıdan oluşmaktadır. Laboratuvarda kurulan deney düzeneği Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Reaktörlerin tümü sabit yataklı olup yukarı akışlı olarak çalıştırılmışlardır.

Kolon çalışmalarında dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan biri kolonun doldurulması ve çalıştırılmaya hazır (start-up) hale getirilmesidir. Kolonun hatalı doldurulması sonucu kolonda kalan hava kabarcıkları ve oluşturdukları kolon içi kanallanmalar klinoptilolit etkin kullanımını düşürmekte ve klinoptilolit kullanım süresi ile klinoptilolit kapasitesi hakkında yanıltıcı olabilmektedir. Kolon distile su ile doldurulduktan ve kolona konacak malzeme en az 2-3 saat distile suda bekletilerek tamamen ıslanması sağlandıktan sonra kolonun doldurulma işlemine başlanmıştır. Klinoptilolit azar azar kolona konup kolon hafifçe vurularak kolonda hiç hava kabarcığı kalmayacak şekilde belirlenen yatak yüksekliğine kadar doldurulmuştur.

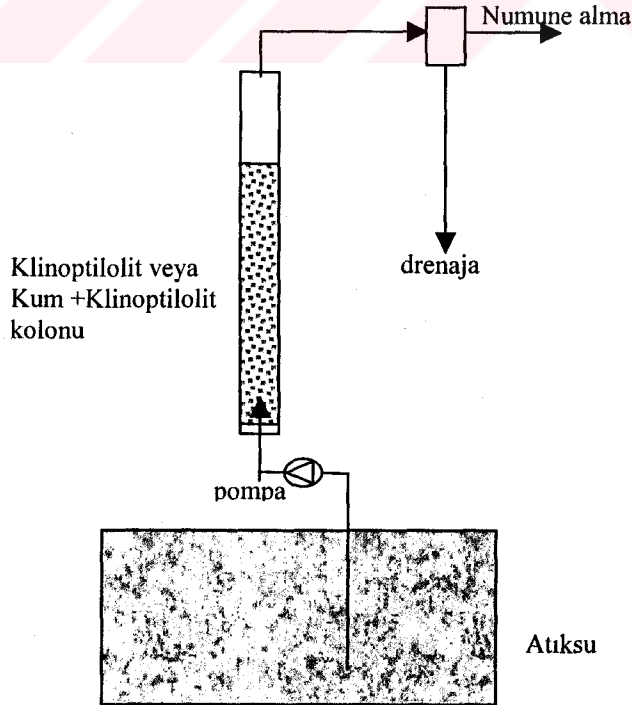
5.3.2.1 Temel Kolon (Kırılma Noktası) Çalışmaları

Kırılma noktası (breakthrough) çalışmaları, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi kanalizasyon bacasından alınan kanal atıksuları ve Paşaköy ileri evsel atıksu arıtma tesisi son çöktürme havuzu çıkış suları ile iki farklı atıksu ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, birinci ve ikinci grup çalışmalar olarak aşağıda detaylandırılmıştır.

Birinci grup deneysel çalışmalar

Kırılma noktası deneyleri kapsamında yapılan bu çalışmalarda İ.T.Ü. Kanalizasyon hattından alınarak amonyak içeriği ayarlanan atıksular kullanılmıştır. Çalışma süresince yoğun olarak Şekil 5.3'deki deney düzeneğinden 1-2 saatlik kolon giriş ve çıkışlarından numune alınarak zamana karşı amonyak azotu ölçülmüştür. Pratik olarak kolon giriş amonyak konsantrasyonu, kolon çıkış amonyak konsantrasyonuna eşit veya yakın değerler elde edilinceye kadar kolon işletimi sürdürülmeye çalışılmıştır. Kırılma noktası (breakthrough) eğrileri zamana karşılık kolon çıkış amonyak konsantrasyonunun kolon giriş amonyak konsantrasyonuna oranları (C/C_0) çizilerek oluşturulmuştur.

Sadece zeolit kullanılarak yapılan kırılma noktası deneylerinde, temas süresini direkt veya dolaylı olarak etkileyen, debi, yatak yüksekliği, klinoptilolit miktarı ve hidrolik yükleme parametreleri ile tasarım ve işletmede önemli diğer parametrelerden olan dane çapı ve kolon çapı değiştirilerek en uygun işletme şartları ve boyut büyütmede etkili parametre belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çerçevede birinci grup deneysel çalışmalarda yapılan deneyler Tablo 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.3 Laboratuvar sürekli sistem deney düzeneği

Tablo 5.4 Sadece klinoptilolit kullanıldığı kırılma noktası (breakthrough) çalışmaları

Kolon Çapı, D (cm)	Dane Çapı, d (mm)	Q (ml/dk)	F (BV/saat)	EBCT T _{es} (dk)	Hidrolik Yükleme (m ³ /m ² dk)	h _{yatak} (cm)	Zeolit Miktarı (g)
2.6cm	1<d<2	5	6.65	9	0.0094	8.5	40
		10	13.3	4.5	0.019	8.5	40
		15	20	3	0.028	8.5	40
		5	3.3	18	0.0094	17	80
		10	6.65	9	0.019	17	80
		20	13.3	4.5	0.038	17	80
		15	10	6	0.028	17	80
	0.5<d<1	10	13.3	4.5	0.020	8.5	40
4.6cm	1<d<2	10.7	6.65	9	0.006	5.5	80
		10.7	13.3	4.5	0.006	2.9	40
		20.3	13.3	4.5	0.012	5.5	80
	0.5<d<1	10.7	13.3	4.5	0.006	2.9	40

Çalışmanın bir sonraki aşamasına mevcut arıtma tesisinde kum filtresi bulunması durumunda tesisin iyileştirilmesi (upgrade) amacıyla, klinoptilolit filtre malzemesi ile birlikte kullanım özellikleri irdelenmiştir. Kolonda en uygun klinoptilolit konumunun belirlenmesine yönelik olarak gerçekleştirilmiş kolon çalışmaları Tablo 5.5’de verilmiştir. Bu bölümde, kum ve klinoptilolit birlikte kullanılarak yapıldığı sürekli çalışmalarda çapı 2.6 cm olan cam kolon ve dane boyutu 1<d<2 mm aralığında klinoptilolit kullanılmıştır. Beler Baykal ve diğerlerinin (1994a, 1994b, 1996b ve 1996c), Beler Baykal ve Akça Güven (1997) ve Beler Baykal (1998), klinoptilolit ve filtre malzemesinin birlikte kullandıklarında klinoptilolit, tüm yatak hacmine oranının % 14’ü olarak belirledikleri oran esas alınarak İ.T.Ü. atıksuyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece önceki çalışmalar ile bu çalışma sonuçlarının karşılaştırılma olanağı sağlanmıştır. Tablodaki kolon yatak hacminde hidrolik kalış süresi ile kolon yatağında bulunan klinoptilolit iyon değişimi olayı için olan temas süresi (EBCT) birbirlerinden farklı zamanlardır. Kum ve klinoptilolitten oluşan kolonun yatak hacmi ve geçen debi oranı olan hidrolik kalış süresi 30 dk olmasına rağmen gerçekte klinoptilolit+kum karışımındaki kolondaki klinoptilolit temas süresi, aynı çaptaki kolona konan aynı miktarlardaki klinoptilolit temas süresine eşit olup 5 dk’dır. Daha önce yapılan temel kolon çalışmalarından elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin incelenmesi sonucu kabul edilebilir rejenerasyon sıklığına göre en uygun ve minimum kolon temas süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.5 Kum filtrelerinde kum ve klinoptilolit birlikte kullanıldığı kolon çalışmaları

<i>Yatak Özelliği</i>	<i>Q (ml/dk)</i>	<i>Hidrolik Bekleme Süresi(dk)</i>	<i>EBCT, T_c(dk)</i>	<i>h_{yatak} (cm)</i>	<i>Hidrolik Yükleme (m³/m² dk)</i>	<i>Zeolit Miktarı (g)</i>	<i>Zeolit Oranı (%)</i>
<i>Kum+zeolit karışık</i>	10	30	4.5	58	0.019	40	14
<i>Kum+zeolit üstte</i>	10	30	4.5	58	0.019	40	14
<i>Kum+zeolit altta</i>	10	30	4.5	58	0.019	40	14

Kum ve zeolit birlikte kullanıldığı filtrasyon kolonlarında klinoptilolit için en uygun yerin belirlenmesi amacıyla, klinoptilolit kolonda farklı konumlara yerleştirilerek kırılma noktası (breakthrough) eğrileri elde edilmiştir. Tablo 5.5'de bu alternatifler ve işletme şartları görülebilmektedir. Elde edilen neticeler bir sonraki bölümde verilmiştir.

İkinci grup deneysel çalışmalar

İkinci grup çalışmalarda, nitrifikasyon prosesi olan Paşaköy arıtma tesisi atıksuları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kısımdaki deneysel çalışmalarda kolonlara beslenen suyun genel karakterizasyonu Tablo 5.3'de sunulmuştur. Yapılan kolon çalışmaları sistem özellikleri Tablo 5.6'da verilmiştir. Buradaki çalışmalar, "birinci kısım" çalışmalarda gerçekleştirilen temel kolon ve filtrasyon kolonu çalışmaları benzeri çalışmalardır. İki farklı atıksu ile yapılan bu çalışmalarda evsel karakterdeki atıksulardan Bigadiç klinoptiloliti ile amonyak giderme özelliklerinin karşılaştırılması düşünülmüştür. Kum+klinoptilolit kolonu ile aynı miktardaki klinoptilolit bulunduğ u iki kolon Tablo 5.7'de verilen şartlar altında önce % 14 klinoptilolit hacim oranında ve daha sonra % 50 hacim oranlarında birlikte paralel olarak çalıştırılmış tır. Klinoptilolit hacmi % 14'den % 50'ye çıkarılarak önceki yatak hacminin 3.6 katı arttırılmış tır. Bu çalışma ile kum+klinoptilolit kolonunda iyon değişimi olayının kumdan etkilenip etkilenmediğ i veya kumun iyon değişimine herhangi bir etkisinin olup olmadığ ı araştırılırken aynı zamanda kolondaki klinoptilolit hacim artışının amonyak giderimine etkisi incelenmeye çalışılmış tır.

Tablo 5.6 Sadece klinoptilolit kullanıldığı kırılma noktası (breakthrough) çalışmaları

Kolon çapı, D(cm)	Dane Çapı, d(mm)	Q (ml/dk)	F (BV/saat)	h_{yatak} (cm)	EBCT T_c (dk)	Hidrolik Yükleme (m^3/m^2 dk)	Zeolit Miktarı (g)
2.6cm	1<d<2	23.5	480	13,3	3	0.044	66.5
		23.5	290	22	5	0.044	110
		23.5	180	35.4	8	0.044	177.5
		23.5	145	44	10	0.044	220
		23.5	96.6	66	15	0.044	330
		35.5	291.8	33	5	0.066	160

Tablo 5.7 Kum filtrelerinde kum ve klinoptilolit birlikte kullanılması

Yatak Özelliği	Q (ml/dk)	Hidrolik Bekleme süresi(dk)	EBCT T_c (dk)	h_{yatak} (cm)	Hidrolik Yükleme (m^3/m^2 dk)	Zeolit Miktarı (g)	Zeolit Oranı (%)
Kum+zeolit karışık*	10	30	4.5	58	0.019	40	14
Kum*	10	30	-	58	0.019	-	-
Kum+zeolit karışık**	35.5	10	5	66	0.066	160	50
Kum*	35.5	10	-	66	0.066	-	-

* İ.T.Ü. atık suyu

**Paşaköy Arıtma Tesisi atık suyu

Klinoptilolit amonyak giderme kapasitesinde pH'ın etkili bir parametre olduğuna Bölüm 4'de değinilmişti. Bu nedenle deneysel çalışma kapsamında pH 5, 6, 8, 9 ve atıksuyun orijinal pH değeri olan 7.1-7.3 ile kırılma noktası deneyleri gerçekleştirilmiştir. İstenen pH ayarlarını yapabilmek için ya NaOH veya HCl kullanılmıştır. Farklı pH'lardaki evsel nitelikli atıksu ile yapılan deneysel çalışmaların işletme şartları Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.8 Sürekli sistemde gerçekleştirilen pH kırılma noktası (breakthrough) çalışması işletim özellikleri

Kolon çapı, D (cm)	Dane Çapı, d (mm)	Q (ml/dk)	h_{yatak} (cm)	EBCT, T_c (dk)	Hidrolik Yükleme (m^3/m^2 dk.)	Zeolit Miktarı (g)
2.6cm	1<d<2	23.5	22	5	0.044	110

5.3.2.2 Pik Yüklemler

Bu bölümde kum, kum+klinoptilolit ve yalnızca klinoptilolit bulunduğu kolonların farklı özelliklerdeki pik amonyak yüklemeleri altında kolonların amonyak giderme başarıları incelenmiştir. 1.0<d<2.0 mm dane boyutunda

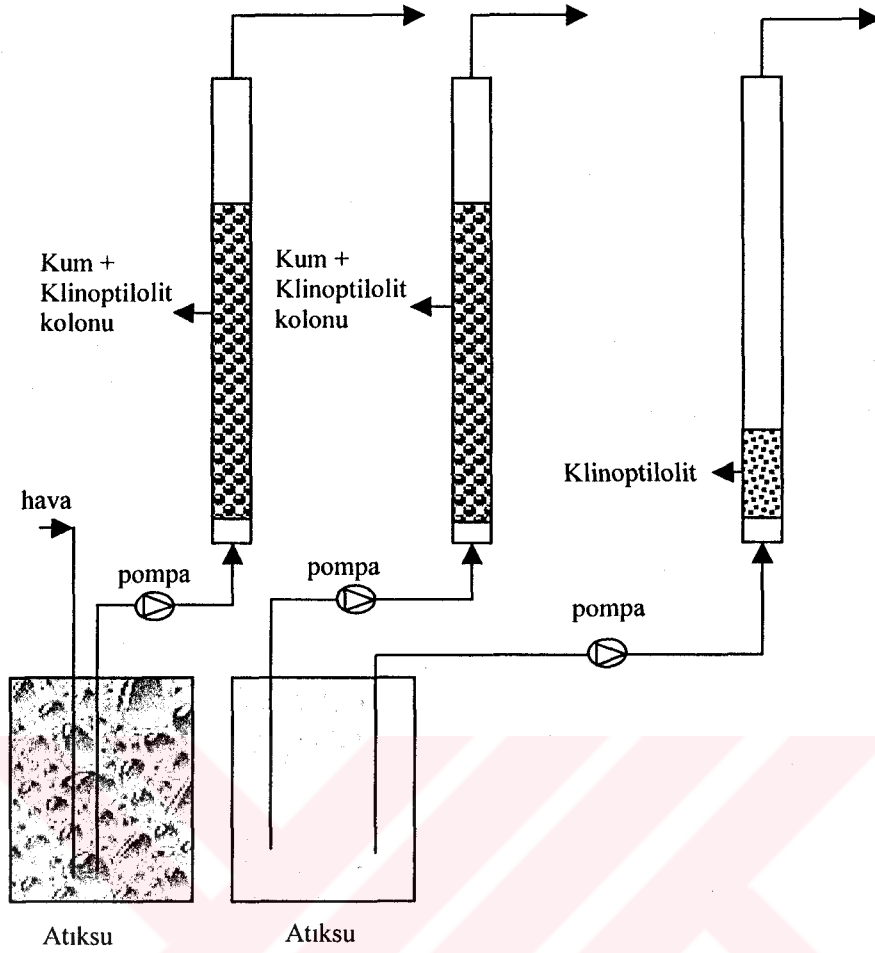
klinoptilolit ve 2-2.3 mm boyutunda iri kum, kolonlara ya tek başına veya birlikte konularak kum, kum+klinoptilolit (farklı oranlarda) ve sadece klinoptilolit kolonlarının 3-4 değişik konfigürasyonunda aynı şartlar altında paralel çalıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Kum+klinoptilolit kolonları, kum ve klinoptilolit homojen şekilde karıştırılarak veya iki farklı yatak katmanı olacak şekilde yerleştirilerek 58 veya 44 cm yatak yüksekliğinde kolonlar oluşturulmuştur. Bu çalışma kapsamında toplam 3 set pik yükleme çalışması yapılmıştır.

Pik yükleme çalışmalarında İ.T.Ü. kanal suyu ve Paşaköy arıtma tesisi çıkış suyu olmak üzere iki farklı atıksu ile günde 3-4 saat süre ile ortalama giriş amonyak konsantrasyonunun 2-5 katı olacak şekilde amonyak ile aynı anda beslenerek kolonlar paralel çalıştırılmıştır. Ortalama giriş amonyak konsantrasyonu 3-5 mg/L seviyesinde tutulmuş ve pik yükleme durumunda amonyak konsantrasyonu 15-23 mg/L ile 12-20 gün süresince günlük pik yüklemeler gerçekleştirilmiştir.

I. Pik yükleme çalışması

Bu pik yük çalışması İ.T.Ü. kanal suyu kullanılarak özellikleri Tablo 5.9'da belirtilen kolonlar ile yapılmıştır. Kum+klinoptilolit kolonlarında kullanılan kum ve klinoptilolit homojen olarak kolonlara konulmuştur. Bu kolonlardaki klinoptilolit miktarı 40 gram olup bu miktar kolon hacminin %14'üne karşılık gelmektedir. Bu deney seti çalışmasındaki kolonlar, iki adet kum+klinoptilolit kolonu ve bir adet diğer iki kolondaki klinoptilolite eşit miktardaki klinoptilolitin yalnız başına bulunduğu iyon değiştirici kolondan oluşmaktadır.

Kolonlara beslenen atıksu İ.T.Ü. kanal sistemi suyu olup su ikincil arıtma çıkış suyunu yansıtacak şekilde hazırlanmaya çalışılarak iki adet kum+klinoptilolit kolonundan birine havalandırılarak verilmiştir. Diğer iki kolona ise atıksular olduğu gibi verilmiştir. Şekil 5.4'de kullanılan kolonlar ve deney sistemi görülmektedir.



Şekil 5.4 I. Pik çalışması deney düzeneği

Tablo 5.9 İ.T.Ü. kanal atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışması

Yatak özelliği	Q (ml/dk)	Kolon Hidrolik Bekleme Süresi(dk)	Zeolit Temas EBCT T_c (dk)	h_{yatak} (cm)	Hidrolik Yükleme (m^3/m^2 dk)	Kolon Zeolit Hacim Oranı (%)	Zeolit (g)
Zeolit+kum karışık*	10	30	4.5	58	0.019	14	40
Zeolit+kum karışık	10	30	4.5	58	0.019	14	40
Zeolit	10	5	4.5	8.5	0.019	100	40

*Havalandırılmış atık su ile besleme yapılmıştır.

II. Pik Yükleme Çalışması

Bu bölümde kolonlar, Paşaköy ileri biyolojik arıtma tesisi son çöktürme çıkış suları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece İ.T.Ü.'de gerçekleştirilen laboratuvar çalışmalarının, gerçek bir arıtma tesisi çıkış suyu ile yapılan çalışmalarla karşılaştırma imkanı elde edilmiştir. Çalışmanın yapıldığı dönemde Paşaköy Arıtma

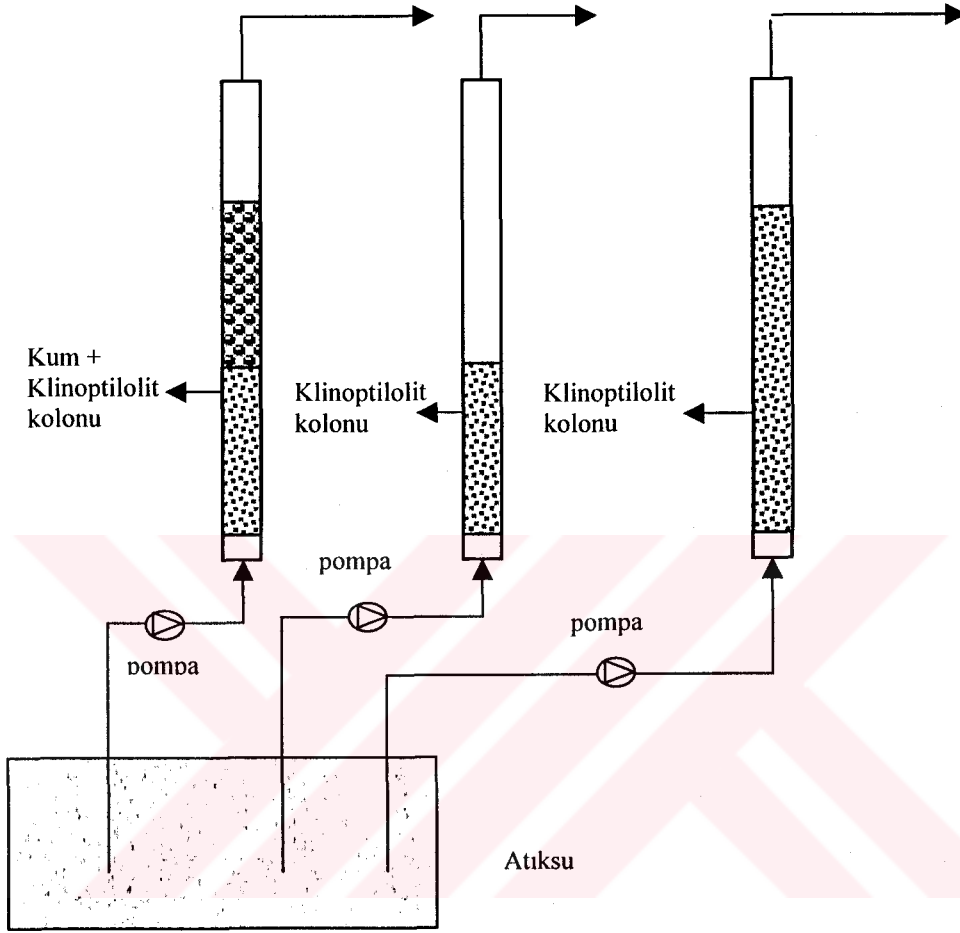
Tesisi askıda katı madde konsantrasyonu ortalama 10-20 mg/L, BOI_5 konsantrasyonu ortalama 5-20 mg/L seviyesinde değişmekte olup amonyak çıkış konsantrasyonu daha önce Şekil 5.2'de verildiği gibi zamanla değişimler göstermektedir.

Bu pik çalışmasında da aynı tür yaklaşım ile kolonlara beslenen amonyak konsantrasyonları amonyum klorür ilavesi ile veya çeşme suyu ile seyreltmek suretiyle pikler ayarlanarak laboratuvar deneyleri sürdürülmüştür. Bu çalışma 20 gün sürdürülmüştür. Sürekli deney çalışmalarının ilk kısmında elde edilen deney sonuçlarında kum+klinoptilolit kolonunda, klinoptilolit kolonun alt kısmına yerleştirilmiştir. İ.T.Ü.'de yapılan I. pik çalışmasında kolondaki klinoptilolit atıksu ile temas süreleri 4.5 dk ve kolona konan klinoptilolit miktarı kolon hacminin %14 (40 g)'ü iken bu pik çalışmasında klinoptilolit temas süresi yaklaşık 2 kat artırılarak 10 dakikaya ve klinoptilolit miktarı da 3.6 kat artırılarak kolon hacminin % 50 (110 g)'si olarak konulmuştur. Kum+klinoptilolit kolonundaki klinoptilolit miktarına eşit olan 110 gram klinoptilolit ve kum+klinoptilolit yatak yüksekliği olan 44 cm yatak yüksekliğini sağlayacak miktardaki 220 gram klinoptilolit ayrı ayrı kolonlara konularak diğer iki kolon teşkil edilmiştir. Bu üç kolonun özellikleri ve işletme şartları Tablo 10'da ve deney düzeneği ise Şekil 5.5'de gösterilmiştir Atıksu, ilave havalandırma yapılmaksızın direkt olarak kolonlara verilmiştir. Genellikle atıksudaki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun 4.5-6.65 mg/L aralığında değiştiği saptanmıştır. 13. günden sonra kum+klinoptilolit kolonuna direkt hava verilerek kolon havalandırılmaya başlanmıştır.

Tablo 5.10 Paşaköy arıtma tesisi çıkış suyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması

Yatak Özelliği	Q (ml/dk)	Kolon Hidrolik Bekleme Süresi (dk)	Zeolit Temas EBCT T_c (dk)	h_{yatak} (cm)	Hidrolik Yükleme ($\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ dk}$)	Kolon Zeolit Hacim Oranı (%)	Zeolit (g)
<i>Zeolit+kum*</i>	12	20	10	44	0.022	50	110
<i>Zeolit</i>	12	10	10	22	0.022	100	110
<i>Zeolit</i>	24	10	10	44	0.044	100	220

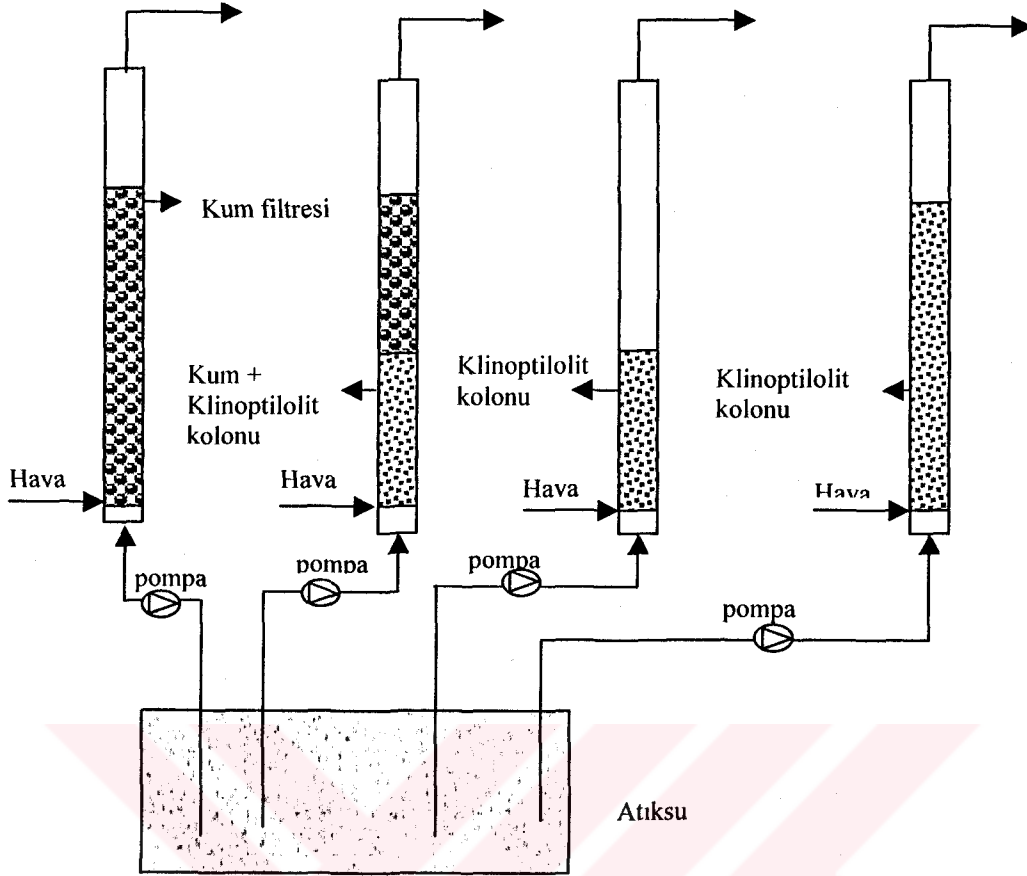
*Zeolit, kolonun alt kısmına konulmuştur.



Şekil 5.5 II. pik çalışması deney düzeneği

III. Pik Yükleme Çalışması

II pik yükleme çalışmasından farklı olarak sadece kumun bulunduğu ilave bir kolon daha eklenmiştir. Yapılan pik yükleme çalışmasında kolonlarda gözlenen biyolojik aktiviteyi arttırmak amacıyla oksijen kısıtı ortadan kaldırılarak hava girişi direkt olarak kolonun alt kısmından sağlanmıştır. Bu çalışmadaki kolonların özellikleri ve işletme şartları Tablo 5.11'de ve deney düzeneği Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 III. pik yükleme çalışması deney düzeneği

Tablo 5.11 Paşaköy arıtma tesisi çıkış suyu kullanılarak direkt kolonlara hava verilerek gerçekleştirilen III. pik yükleme çalışması

Yatak Özelliği	Q (ml/dk)	Kolon Hidrolik Bekleme Süresi (dk)	Zeolit Temas EBCT T _c (dk)	h _{yatak} (cm)	Hidrolik Yükleme (m ³ /m ² dk)	Kolon Zeolit Hacim Oranı (%)	Zeolit (g)
Kum	12	20	-	44	0.022	-	-
Zeolit + Kum*	12	20	10	44	0,022	50	110
Zeolit	12	10	10	22	0.022	100	110
Zeolit	24	10	10	44	0.04	100	220

*Zeolit, kolonun alt kısmına konulmuştur.

6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRMELER

Bigadiç klinoptiloliti ile amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi amaçlı bu çalışmanın ilk aşamasında, klinoptilolitinin amonyak giderme kapasitesi ve bu kapasiteye pH, sıcaklık ve dane çapı gibi diğer parametrelerin etkisi kesikli deneyler ile belirlenmiştir. İleriki aşamalarda Bigadiç klinoptiloliti ile iyon değişimi ile iyon değişiminde sürekli sistem davranışlarının esaslarının belirlenmesi ve bu doğrultuda amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi amaçlı tesis içi ve/veya çıkış suyu kalitesini iyileştirmeye (upgrade/polishing) yönelik değişik işletme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

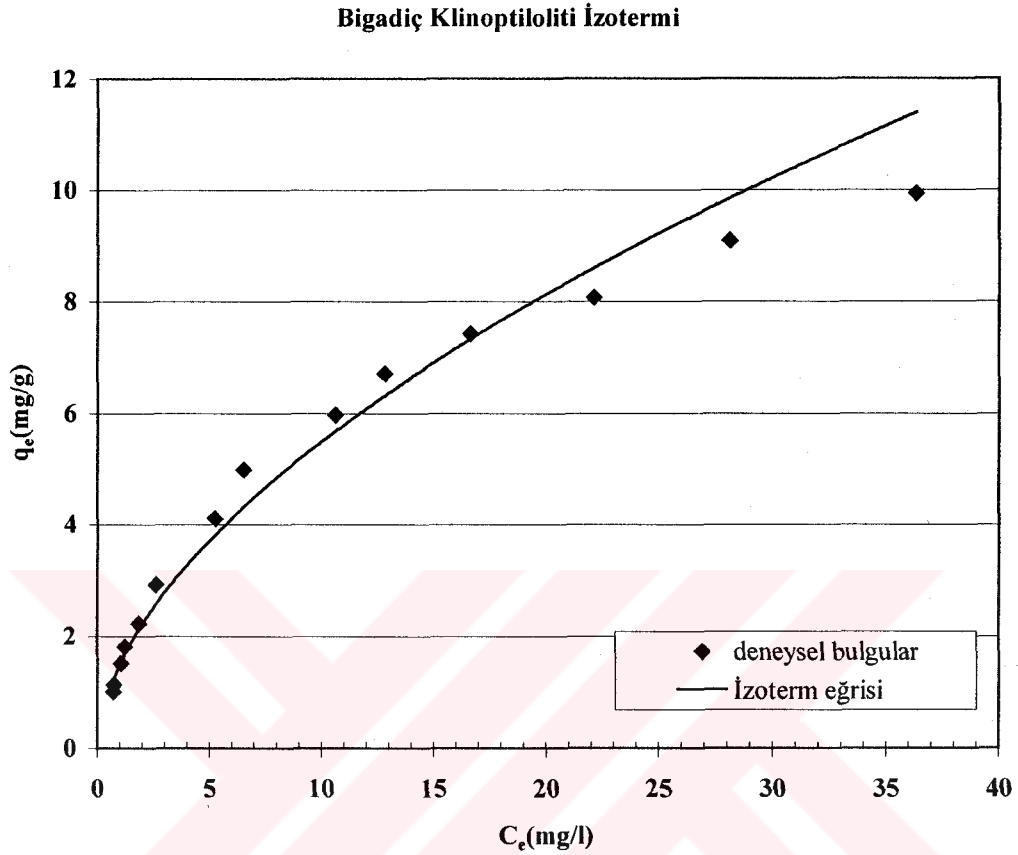
6.1. Kesikli Deneyler

Yapılan kesikli çalışmalarda, sabit sıcaklıkta Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin arıtmadan geçmiş gerçek evsel atıksudan amonyak giderim kapasitesini göstermeye yönelik olarak iyon değişimi izoterm eğrisi çizilmiştir. Gerçekte klinoptilolit ile iyon değişiminde klinoptilolitinin tuttuğu amonyum iyonudur. Amonyak ancak iyonik formda olduğunda iyon değişimi metodu ile giderilebilmektedir. Bölüm 4'de de bahsedildiği ve grafiği verildiği gibi su ortamında amonyak yoğun şekilde amonyum iyonu (NH_4^+) formundadır. Çalışma süresince tüm ölçümler amonyum iyonu (NH_4^+) formunda ölçülmüş ve amonyak olarak söylenmiştir.

Daha sonra bu izoterm sonuçlarının yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Balıkesir -Bigadiç klinoptilolitinin izoterm eğrilerinin literatürden bir çok çalışmada kullanıldığı bilinen bir zeolit olan Beli-Plast klinoptilolitiyle karşılaştırılması yapılmıştır.

Kesikli deney sırasındaki denge halinde çözeltideki amonyak konsantrasyonu (C_e) ölçülmüş, katı faz konsantrasyonu (q_e) ise bu değerlerden Denklem (5.4) ile hesaplanmıştır. Deney sonucunda elde edilen veriler ve hesaplamalar Tablo 6.1'de

verilmiştir. C_e ve q_e arasındaki ilişkinin ifadesi olan izoterm eğrisi ise Şekil 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1 Deneysel bulgular ile elde edilmiş Bigadiç klinoptilolitine ait amonyum değişimi izoterm modeli

Tablo 6.1 Paşaköy atıksu arıtma tesisi son çöktürme havuzu orijinal çıkış suyu ile yapılan izoterm çalışması deney sonuçları ve hesaplanan q_e ve C_e değerleri

Numune no	C_0 (mg/L)	M_{zeolit} (g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
1	46.4	0.1017	36.3	9.931
2	46.4	0.2014	28.1	9.086
3	46.4	0.3012	22.1	8.068
4	46.4	0.4021	16.6	7.411
5	46.4	0.5012	12.8	6.704
6	46.4	0.6003	10.6	5.963
7	46.4	0.8012	6.52	4.977
8	46.4	1.0012	5.23	4.112
9	46.4	1.501	2.61	2.917
10	46.4	2.501	1.24	1.805
11	46.4	3.0012	1.04	1.511
12	46.4	2.0039	1.86	2.222
13	46.4	4.0011	0.727	1.142
14	46.4	4.5001	0.718	1.015

Bölüm 2'de Denklem (2.5) ile verilen Langmuir izoterm modelinin lineerleştirilmesi ile elde edilen formülasyondaki $1/C_e$ 'ye karşılık $1/q_e$ çizilmek suretiyle Şekil 6.2'de görülen grafik elde edilmiştir. Grafikte belirtilen noktalardan en küçük kareler yöntemine göre en uygun doğru geçirilmiş ve regresyon analizi R^2 değeri hesaplanmıştır. Bu analiz sonucunda doğru denklemi ifadesi

$$Y = 0.5946X + 0.1034 \quad (\text{Denklem 6.1})$$

şeklinde ve $R^2=0.9929$ olarak belirlenmiştir. Denklem (6.1)'deki ifadede $Y=1/q_e$, $X=1/C_e$ 'yi göstermektedir. Bu doğru denkleminden Langmuir izoterm modelindeki katsayılar $q_{max}=9.67$ ve $b=0.1737$ olarak hesaplanmış ve bu durumda Langmuir izoterm modeli ifadesi Denklem (6.2) olarak saptanmıştır.

$$q_e = (1.68 C_e) / (1+0.1737C_e) \quad (\text{Denlem 6.2})$$

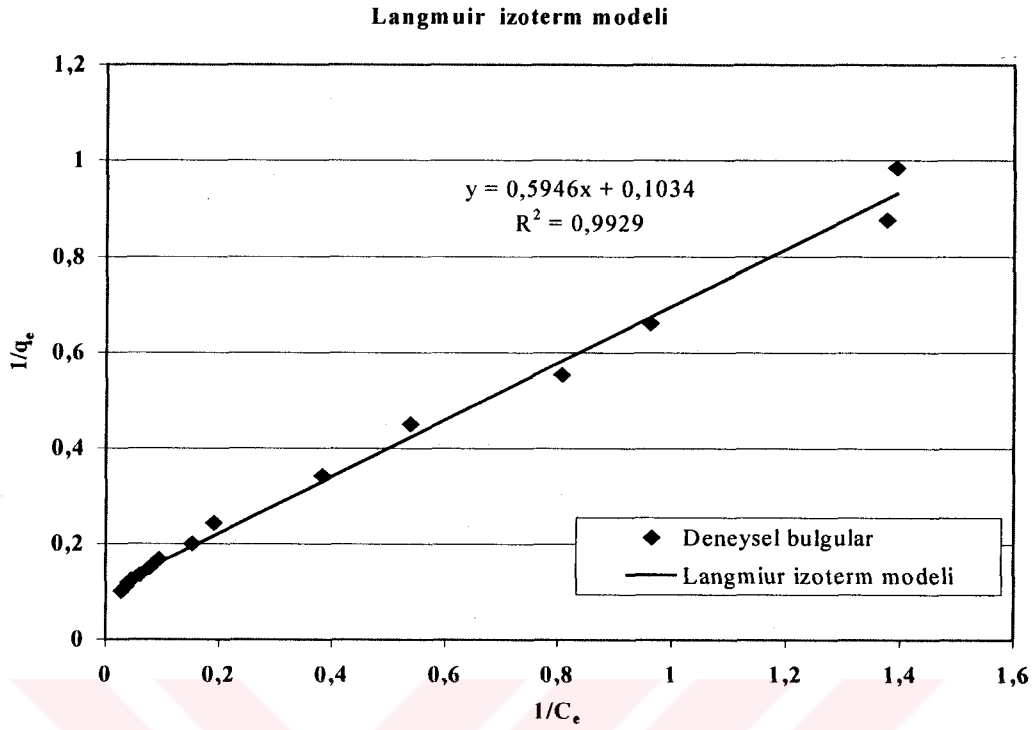
Freundlich izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali ise Denklem (2.4)'de verilmiştir. Deney verilerini $\text{Log}q_e - \text{Log}C_e$ eksen takımında işaretlenmesi ile bu noktalardan geçen en uygun doğru Şekil 6.3'de gösterilmiştir. Freundlich izoterminin lineerleştirilmiş hali olan bu doğrunun ifadesi Denklem (6.3)'de verilmiştir. Elde edilen doğrunun regresyon katsayısı $R^2 = 0.9839$ olarak tespit edilmiştir.

$$Y = 0.5653X + 0.4019 \quad (\text{Denklem 6.3})$$

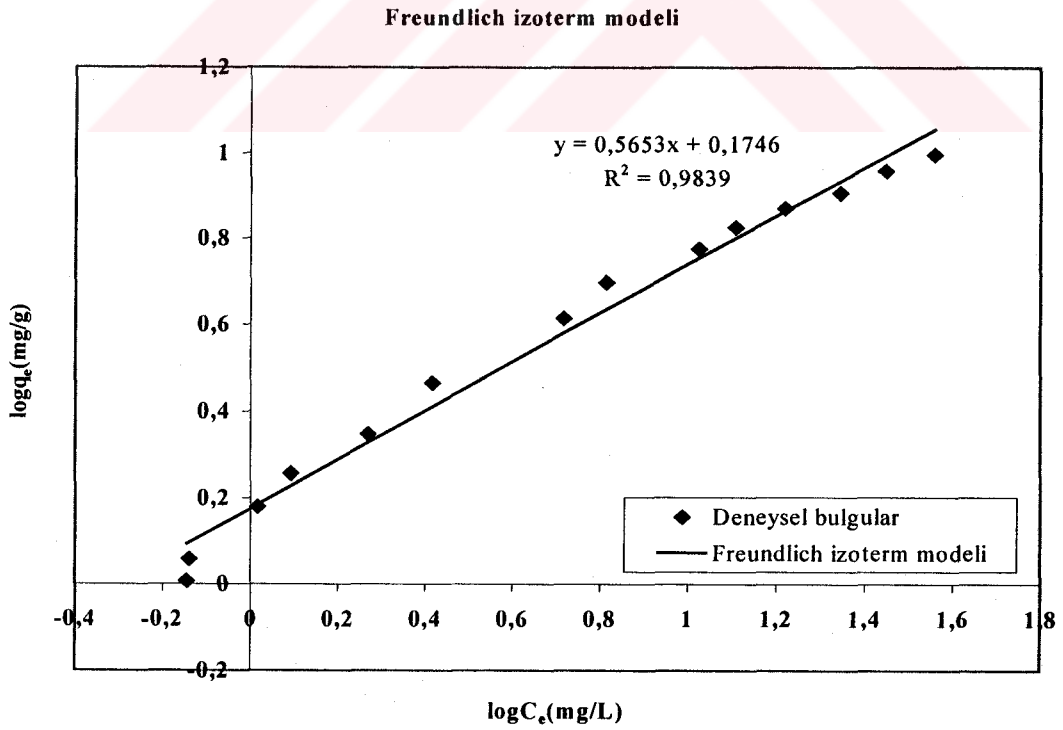
Denklem (6.3)'de $Y=\text{log}q_e$ ve $X=\text{log}C_e$ 'yi ifade etmektedir. Bu denklemden $K_f=1.4947$ ve $1/n=0.5653$ olarak belirlenmiştir. Hesaplanan değerlere göre Freundlich izoterm modeli Denklem (6.4)'de verildiği gibi yazılabilmektedir.

$$q_e=1.4947C_e^{0.5653} \quad (\text{Denklem 6.4})$$

Bu iki izoterm modeli için elde edilen denklemlerin regresyon katsayılarını karşılaştırıldığında her iki ifadenin de Bigadiç klinoptilolitinin çalışılan konsantrasyon aralığında amonyak adsorbsiyonunda gösterdiği davranışa uyuyor



Şekil 6.2 Paşaköy atıksuyu ile Bigadiç klinoptilolitinin amonyak tutma kapasitesi değişimi Langmuir izoterm modeli



Şekil 6.3 Paşaköy atıksuyu ile Bigadiç klinoptiloliti amonyak tutma kapasitesi Freundlich izoterm modeli

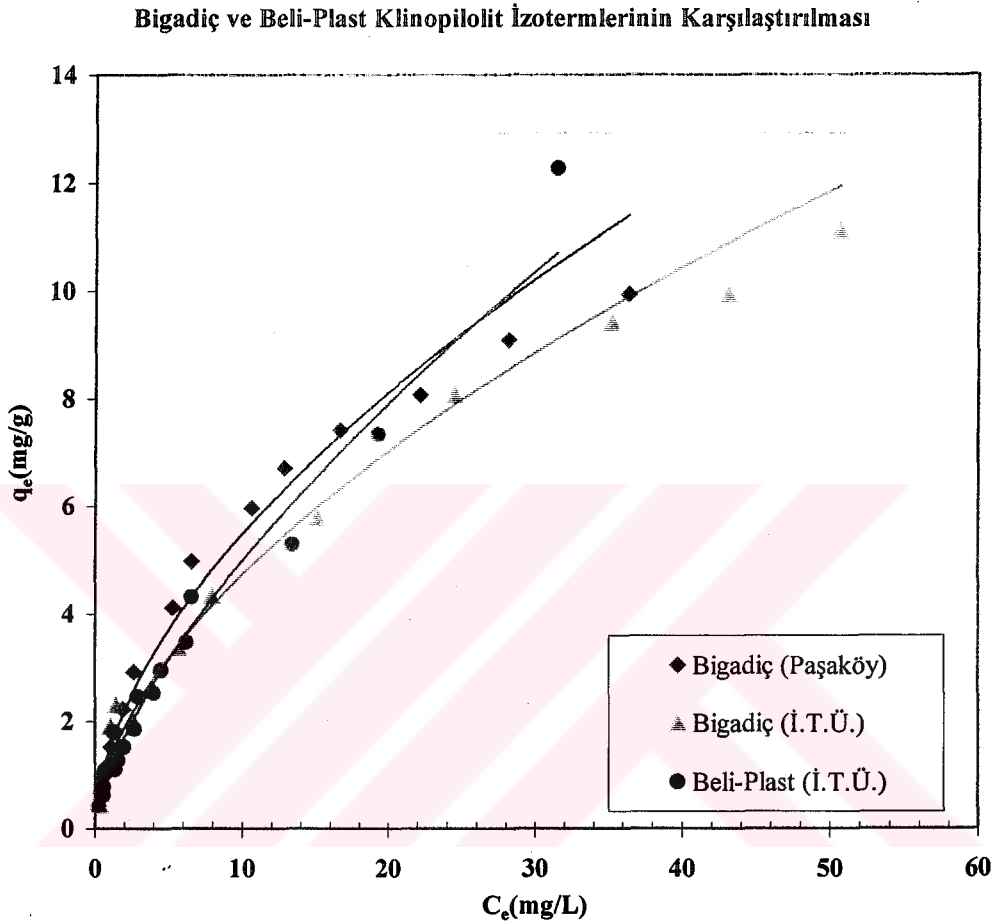
görünmekle birlikte Langmuir izoterm modelinin biraz daha uygun olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada, Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin amonyak giderme kapasitesi değişiminin ifade edildiği izoterm eğrisi, evsel nitelikli Paşaköy atıksuyu gibi gerçek bir atıksu ile elde edilmiştir. Şekil 6.1'deki izoterm eğrisinin Beli-plast (Bulgaristan) gibi literatürden bilinen başka bir klinoptilolit izotermi ile karşılaştırılması, 1996 yılında Beler Baykal ve diğerlerinin İ.T.Ü. kanal suyu kullanarak oluşturdukları Beli-Plast ve Bigadiç klinoptiloliti izoterm eğrileri ile Şekil 6.4'de görüldüğü gibi yapılmıştır. Şekildeki grafiklerden Paşaköy Arıtma Tesisi suyu ile elde edilen Bigadiç klinoptiloliti izoterm eğrisinden Beliplast kadar iyi amonyak tuttuğunu söylemek mümkündür. 26 mg/L denge amonyak konsantrasyonuna kadar Bigadiç (Paşaköy) klinoptilolitinin diğerlerinden daha iyi amonyak tuttuğu ve 26 mg/L'den daha yüksek amonyak denge konsantrasyonlarında Beli-Plast (İ.T.Ü.) klinoptilolitinin bir miktar daha iyi olduğunu Şekil 6.4'den söylenebilir.

İ.T.Ü. kanal suyu ve Paşaköy atıksuyu ile saptanan Bigadiç klinoptiloliti izoterm eğrilerinden Bigadiç klinoptilolitinin amonyak tutma kapasitesinin daha iyi olduğu Şekil 6.4'den görülmektedir. Elde edilen her iki izoterm çalışması sonucunda, her ikisi de Bigadiç'ten alınan klinoptilolitler olmasına karşın kapasite farklılığı belirlenmiştir. Bu farklılık kullanılan atıksuların iyon dengesinin, pH ve sıcaklık farklılıklarının olması ve aynı yörenin zeolitleri olmasına rağmen zeolitin rezervin farklı noktalardan alınması gibi sebeplerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Genellikle doğal bir zeolit rezervinde, klinoptilolitinin özellikleri yatay ve düşey doğrultudaki mesafeye göre büyük farklılıklar gösterebildiği noktasından hareketle, bu farklılık beklenen bir sonuç olarak değerlendirilmektedir (Klieve ve Semmens, 1980).

Çalışmanın ileriki aşamalarında ele alınan pik yüklemeler için izoterm eğrileri incelendiğinde pik harici ortalama giriş konsantrasyonunun 3-5 mg/L olacağı düşünülürse, Bigadiç klinoptiloliti Paşaköy arıtma tesisi çıkış suyunda amonyak değişim kapasitesi 5 mg/L amonyak konsantrasyonu için 3.8 mg/g (0.22 meq/g) olduğu ve pik durumunda yaklaşık ortalama 20 mg/L amonyak ile karşılaşacağı düşünüldüğünde, klinoptilolitinin amonyak giderme kapasitesinin maksimum 8.0

mg/g (0.47 meq/g) olması beklenebilir. Beli-Plast klinoptilolitinin de benzer kapasiteleri verdiği Şekil 6.4'den görülmektedir. Bu çalışmada ulaşılan sonuçlara göre kullanılan Bigadiç klinoptilolitinin Beli-Plast'tan daha iyi amonyak gidereceğini söylemek mümkündür.



Şekil 6.4 Amonyak gideriminde farklı atıksu ve zeolitler ile elde edilen izotermelerin karşılaştırılması

Şekil 6.4'de farklı atıksu ve farklı klinoptilolit türleri ile elde edilen izoterm eğrilerinin karşılaştırılması yapılmış, Tablo 6.2'de ise Freundlich izoterm modeli yaklaşımı içinde izoterm katsayıları (K_f ve $1/n$) ve regresyon katsayıları (R^2) verilmiştir.

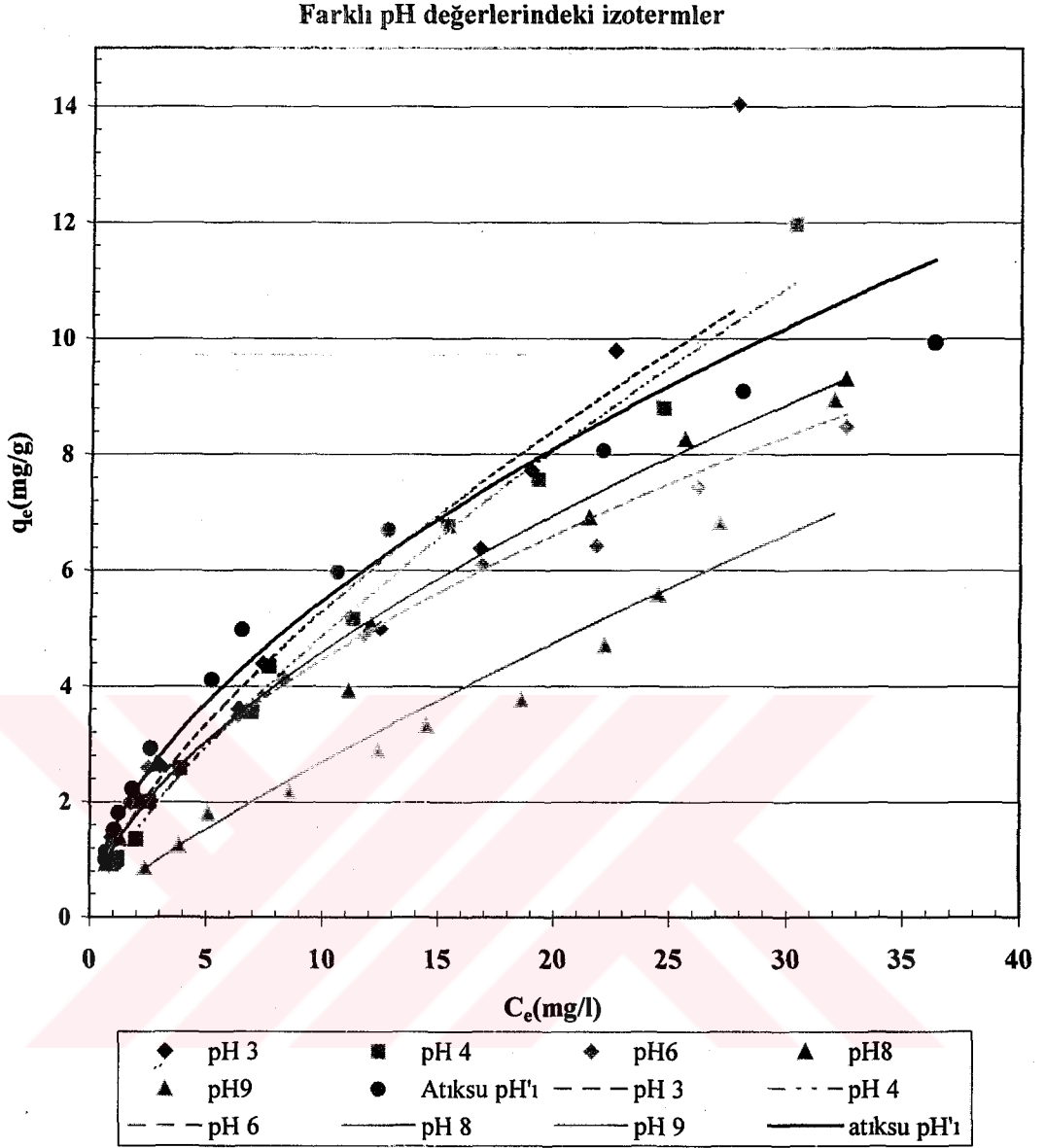
Katsayılar incelendiğinde adsorpsiyon gücünün bir fonksiyonu olan $1/n$, 0.56 ve 0.66 gibi değerler birbirlerine yakın olup adsorblayıcı madde kapasitesi ile ilgili olan K_f katsayısının 1.08-1.49 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Tablo 6.2 Bigadiç ve Beli-Plast klinoptilolitlerinin farklı atıksulardaki izoterm değerlerinin karşılaştırılması

Zeolit	(atıksu)	K_f	$1/n$	R^2
Bigadiç	(Paşaköy)	1.4947	0.5653	0.9839
Bigadiç	(İ.T.Ü.)	1.2966	0.5644	0.969
Beli-Plast	(İ.T.Ü.)	1.0833	0.6642	0.9676

pH izotermeleri

Bigadiç klinoptilolitinin amonyum giderim kapasitesinin değişimi pH 3, 4, 6, 8, 9 ve atıksuyun kendi pH değeri 7.1 gibi farklı pH'larda araştırılmıştır. Şekil 6.5'de sözü geçen pH değerlerinde yapılan kesikli deney sonuçlarının iyon değişimi izotermeleri görülmektedir. Gerçek evsel nitelikli bir atıksu kullanımı ile gerçekleştirilmiş olan bu deneylerde amonyak giderme kapasitesi bakımından en iyi sonuçlar pH 3 ile pH 8 aralığında elde edilmiştir. pH 8'in üzerindeki değerlere doğru gidildiğinde kapasitenin önemli ölçüde düştüğü pH 9 'da ise pH 7'ye göre oldukça azaldığı görülmektedir. 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. pH değerinin artışı ile su ortamındaki amonyum iyonu serbest amonyak (NH_3) formuna dönüşmektedir. Klinoptilolit tarafından amonyum iyonunun (NH_4^+) tutulmasından dolayı giderim azalmakta ve izoterm eğrilerinden kapasitenin düşmesi şeklinde görülmektedir. Bölüm 4.1'de bahsedildiği gibi pH değişimleri, amonyum-amonyak dengesini oldukça etkilemekte bu durumda da iyon değişimi prosesi etkilenmektedir.



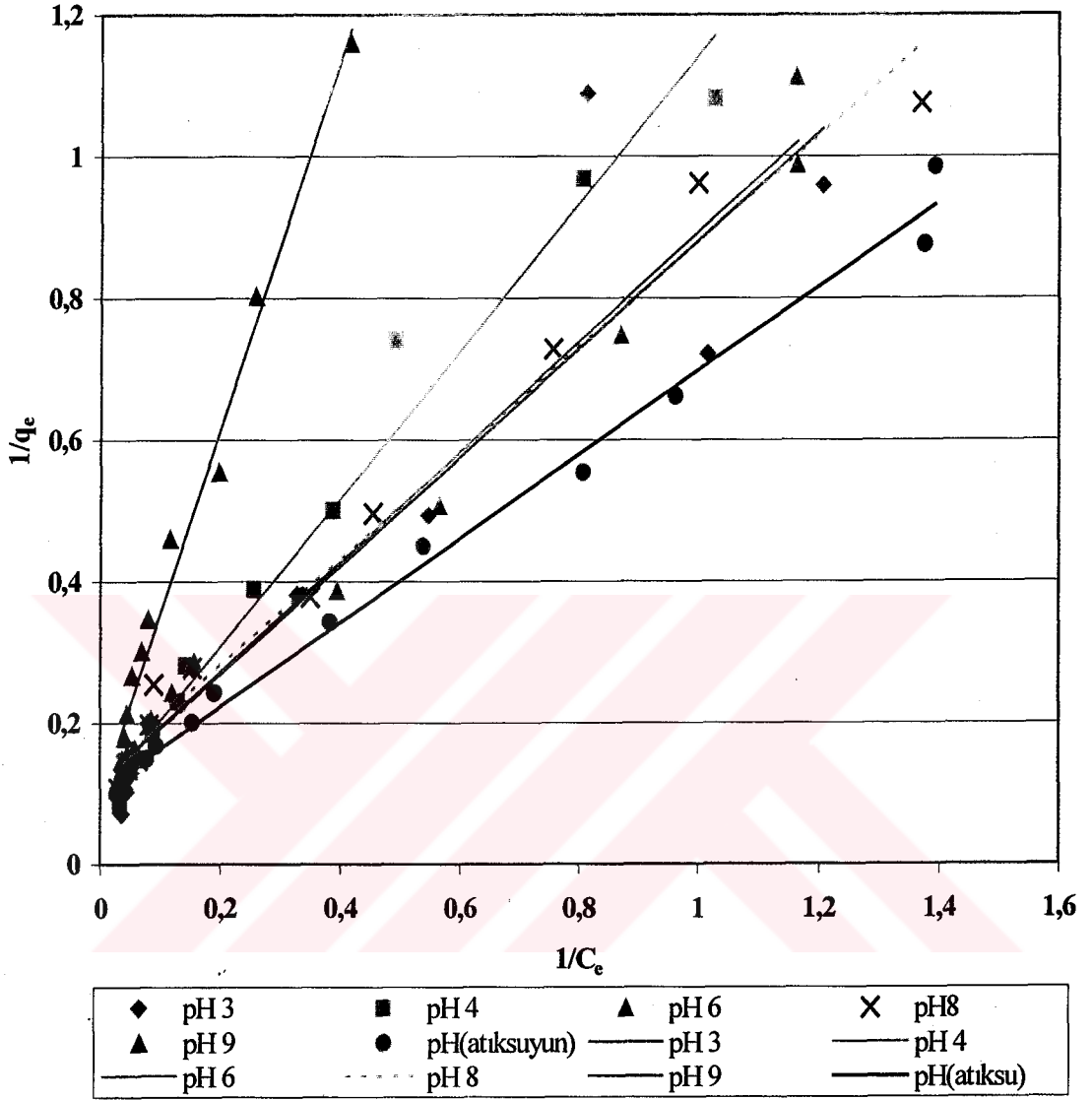
Şekil 6.5 Farklı pH'larda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyum adsorplama kapasitesi değişimi

Bigadiç klinoptiloliti ile Paşaköy atıkuyu gibi gerçek bir atıksuda yapılan kesikli çalışmalar sonucunda amonyum iyonu değişimi açısından en uygun pH değerinin pH 3 ve 8 aralığında olduğu belirlenmiştir. Şekil 6.5 incelenerek, giriş atıksu amonyum konsantrasyonu 5 mg/L olduğunda pH 3 için iyon değişimi kapasitesi 3.4 mg/g iken pH 8'de 3.0 mg/g olacağı ve giriş amonyum konsantrasyonu 20 mg/L olduğunda pH 3 için 8.4 mg/g ve pH 8 için 7.0 mg/g olabileceği söylenebilir.

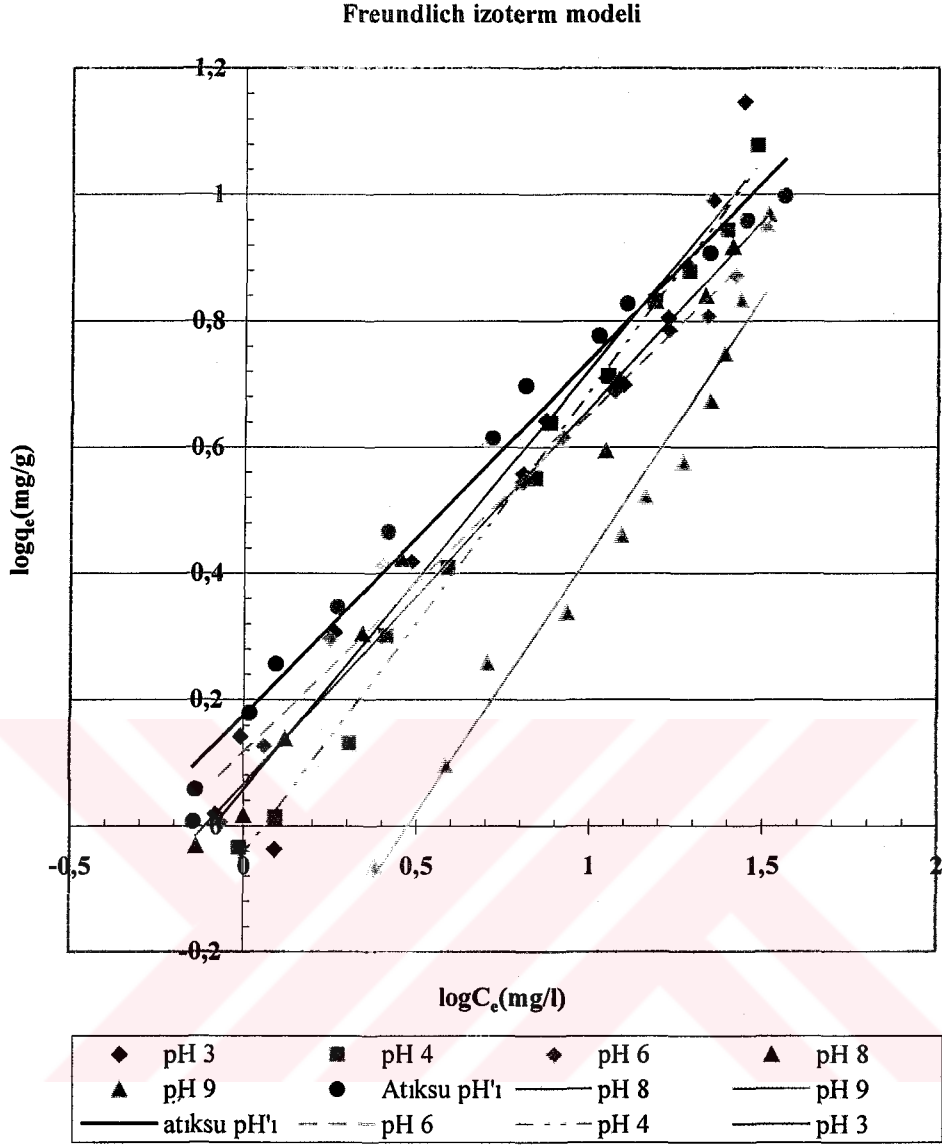
Yapılan deney sonuçlarından amonyağın Bigadiç klinoptiloliti ile iyon değişimiyle giderilmesinde uygun pH aralığının pH 3-8 olduğu görülmektedir. Evsel bir atıksuyun pH değerinin genellikle pH 6-9 aralığında olduğu düşünülürse, özellikle atıksuyun 6-8 aralığında olması durumunda iyon değişimi mekanizması fazla etkilenmez iken atıksuyun pH değeri 8'in üzerine çıkmaya başladığında kapasitede azalmanın olması beklenen bir sonuçtur.

Bigadiç klinoptiloliti ile farklı pH'lardaki evsel atıksudan iyon değişimi ile amonyum giderme kapasitesinin iki tip izoterm modelinden hangisine uyduğu araştırılmıştır. Daha önce de açıklandığı gibi Langmuir modeli ve Freundlich modeli için elde edilen izoterm doğruları sırasıyla Şekil 6.6 ve Şekil 6.7'de görüldüğü gibi çizilmiştir. Daha sonra bu iki izoterm modeli kullanılarak elde edilen en uygun doğru denklemlerinden, modellerin katsayılarının atıksu pH değişimine göre tek tek değeri belirlenmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin farklı pH değerlerine göre bulunan katsayıları ve regresyon analizi R^2 değerleri Tablo 6.3' de verilmiştir. Tablo 6.3'den Langmuir izoterm modeli katsayıları incelendiğinde pH 3, 6, 8 ve atıksuyun doğal pH'ı için b değerleri birbirlerine yakın olup 1.29-1.68 aralığında değişmektedir. Yalnızca pH 9 için olan b değeri 0.38 gibi oldukça farklı olduğu görülmektedir. Aynı şekilde q_{max} katsayısına bakıldığında pH 4 ve pH 9 için olan q_{max} değerleri diğer pH'ların q_{max} değerlerinden büyük oranda saptığı görülmektedir. Regresyon analizi katsayısı olan R^2 ise pH 3, 6, 8, 9 ve atıksuyun doğal pH değerinde makul derecede olduğu düşünülebilecek $R^2=0.9768-0.9925$ değerlerine ulaşmaktadır.

Langmuir izoterm modeli



Şekil 6.6 Farklı pH'larda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyum adsorblama kapasitesinin Langmuir izoterm modelleri



Şekil 6.7 Farklı pH'larda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyum adsorblama kapasitesi Freundlich izoterm modelleri

Tablo 6.3'den farklı pH'larda elde edilen Freundlich izoterm modeli katsayıları irdelendiğinde K_f değeri incelenen tüm pH'larda 1.24-1.35 arasında değerler almakta fakat $1/n$ katsayısı için pH 4 ve pH 9'da diğer değerlere göre farklılık arz ettiği görülmektedir.

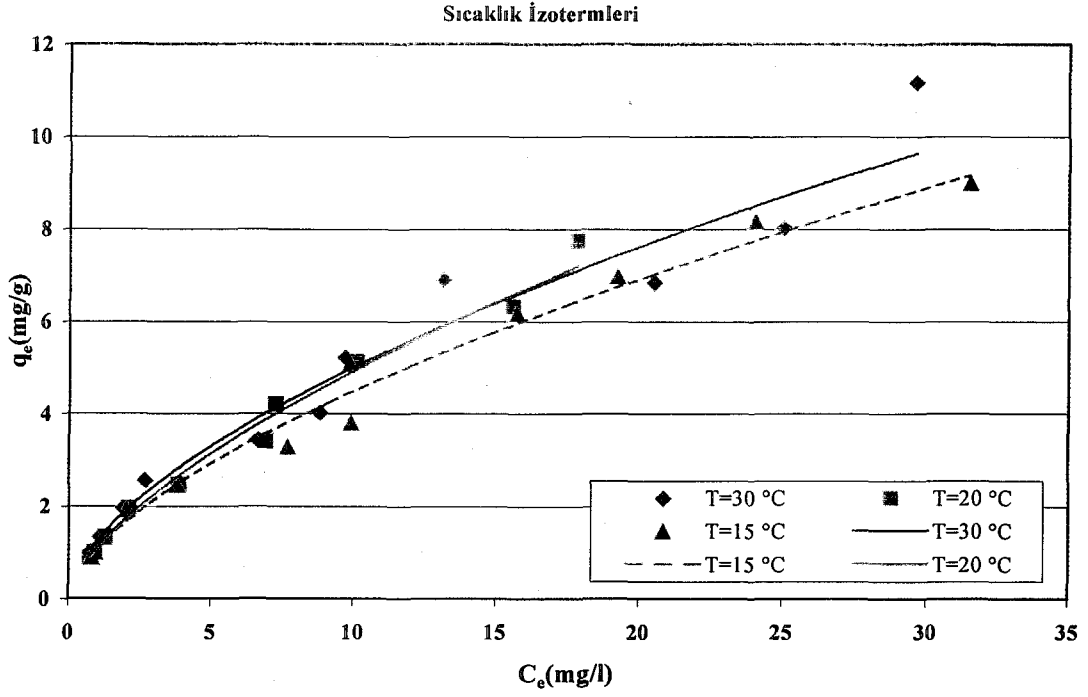
Tablo 6.3 Farklı pH değerlerinde yapılan izotermelerin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri katsayıları

	Langmuir İzoterm Modeli			Freundlich İzoterm Modeli		
	q_{max}	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
pH 3	6.66	1.306	0.9768	1.340	0.670	0.9575
pH 4	10.486	0.959	0.8698	1.257	1.042	0.9768
pH 6	6.649	1.288	0.9849	1.313	0.710	0.9916
pH 8	5.803	1.331	0.9806	1.347	0.752	0.9806
pH 9	27.760	0.384	0.9821	1.241	2.603	0.9821
Atıksu pH'ı	5.712	1.684	0.9925	1.271	0.594	0.9925

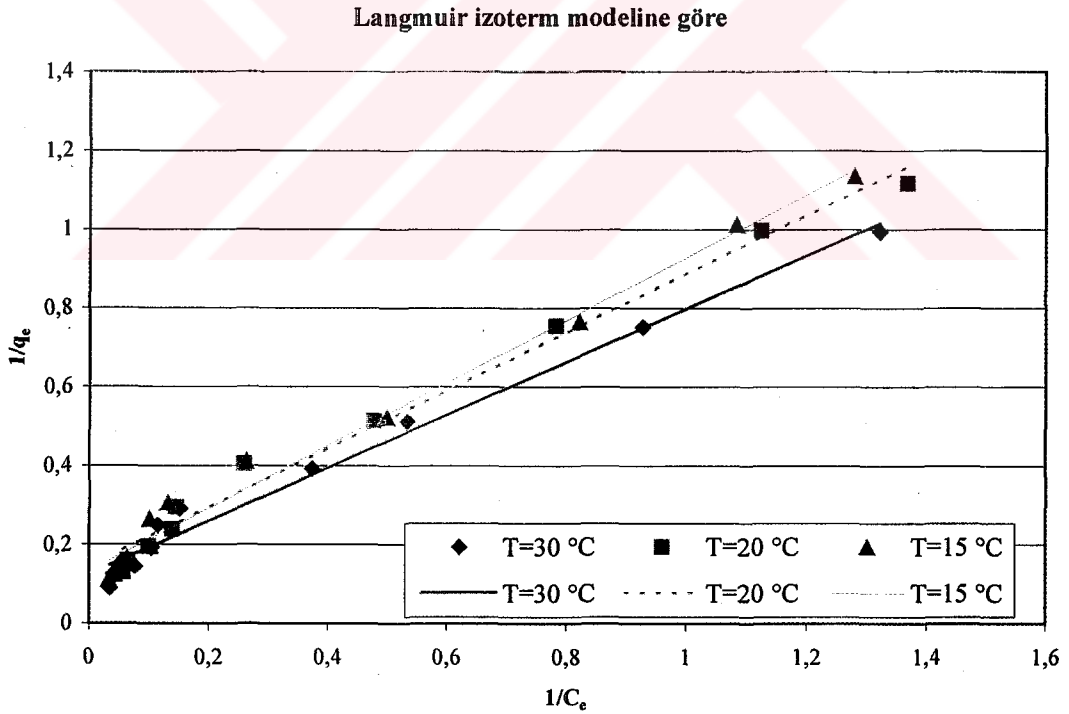
Sıcaklık İzotermeleri

Paşaköy atıksuyunun doğal pH 7.3 değerinde farklı sıcaklıklarda yapılan izoterm sonuçları Şekil 6.8'de gösterilmiştir. Sıcaklık 15 °C'den 20 °C'ye yükseltildiğinde, doğal pH değerinde sıcaklığın bir miktar daha amonyak değişimi kapasitesi üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 20 °C 'den 30 °C'ye çıkarılması ile amonyak değişim kapasitesine etkisinin önemli olmadığı Şekil 6.8'e bakarak söylenebilir.

Eğer kolon girişinde amonyak konsantrasyonunun normal yüklemde 5 mg/L olacağı düşünülürse, Bigadiç klinoptilolitinin Paşaköy arıtma tesisi çıkış suyunda 15 °C, 20 °C ve 30 °C'de amonyak değişim kapasiteleri sırasıyla, 3.0 mg/g, 3.2 mg/g ve 3.3 mg/g olduğu Şekil 6.8'den söylenebilmektedir. Pik yüklemde yaklaşık ortalama 20 mg/L amonyak ile karşılaşacağı düşünülürse, klinoptilolitinin amonyak giderme kapasitesilerinin 15 °C'de 6.9 mg/g ve 20 °C ile 30 °C'de çok yakın olup 7.6 mg/g ve 7.8 mg/g olabileceği grafikten görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm eğrilerinin hangi modele uyduğu Şekil 6.9 ve 6.10'daki izoterm modelleri ile izlenmeye çalışılmıştır. Langmuir ve Freundlich modellerine göre elde edilen model katsayıları ve regresyon analizi değerleri Tablo 6.4'de verilmiştir.

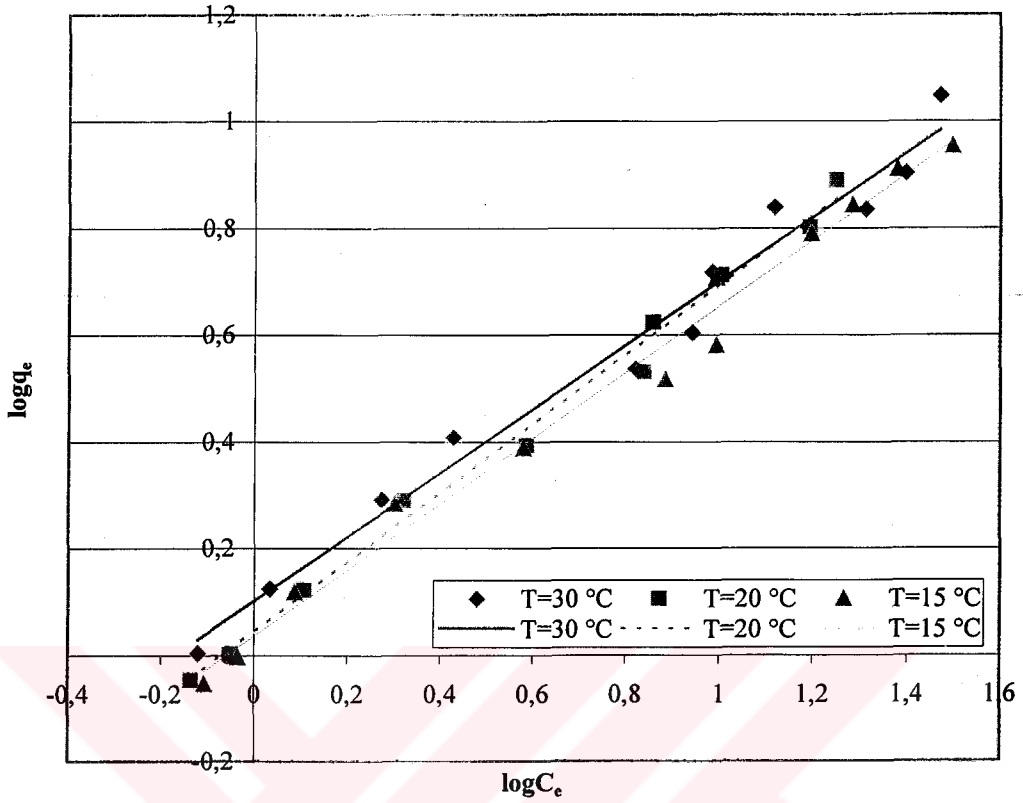


Şekil 6.8 Atıksuyun doğal pH değerinde sıcaklık artışının Bigadiç klinoptilolitinin amonyak iyonu değişimine etkisi



Şekil 6.9 Farklı sıcaklıklarda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyak adsorblama kapasitesi değişimini Langmuir izoterm modelleri doğruları

Freundlich izoterm modeli



Şekil 6.10 Farklı sıcaklıklarda Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksudan amonyak adsorblama kapasitesi değişimi Freundlich izoterm modelleri doğruları

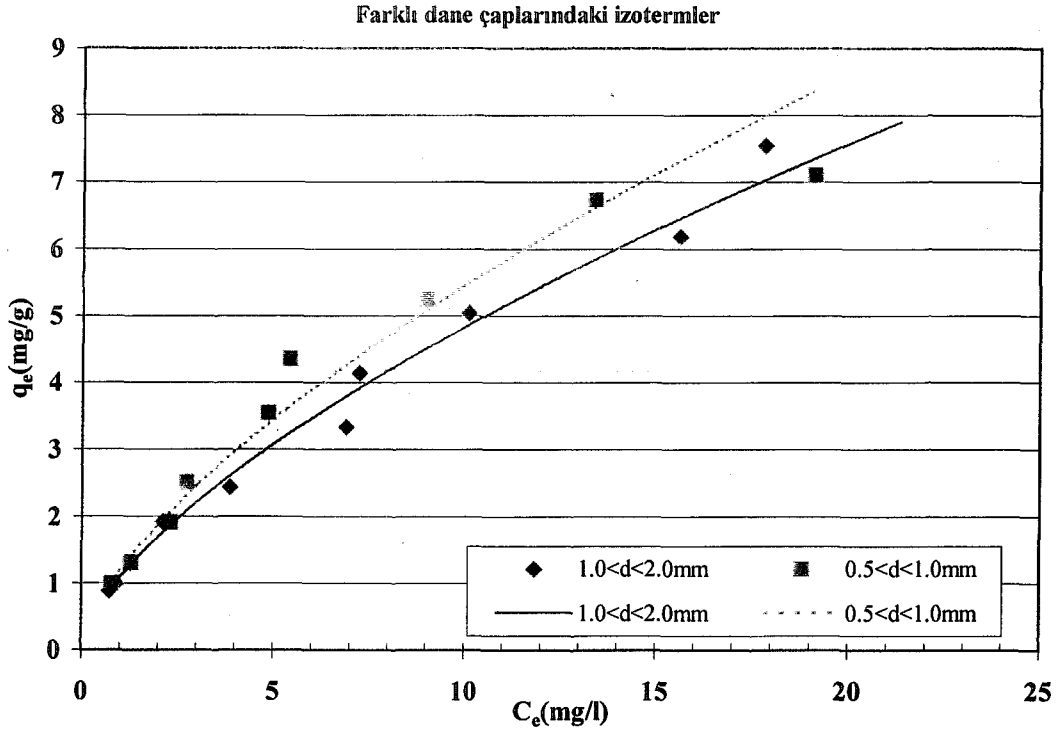
Bölüm 4'de anlatıldığı gibi sıcaklık, izoterm çalışmalarında difüzyon hızını bir miktar artırıcı etki yapmaktadır. Öte yandan Lin ve Wu (1992) ile McLaren ve Farquhar (1973) yaptıkları deneysel çalışmalarda, sudaki amonyum-amonyak dengelerinin sıcaklık ve pH'ya bağlı olarak değişimlerinden dolayı sıcaklık artışının anlamlı bir etkisinin olmadığını ifade etmişlerdir.

Tablo 6.4 Farklı sıcaklıklarda yapılan izotermelerin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri katsayıları

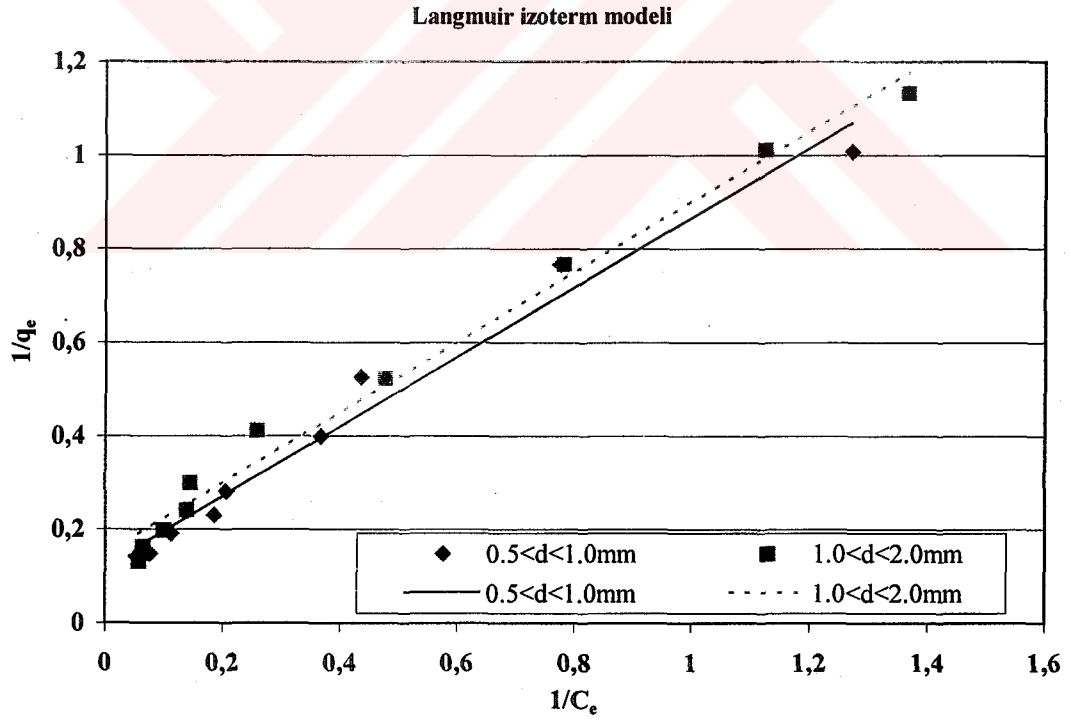
Sıcaklık (°C)	Langmuir İzoterm Modeli			Freundlich İzoterm Modeli		
	q_{max}	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2
15	7.5471	0.1664	0.9869	1.0854	0.6181	0.9863
20	6.9348	0.1937	0.9878	1.1028	0.651	0.9921
30	8.0064	0.1851	0.9846	1.2626	0.5998	0.9784

Farklı Dane Çaplarında Yapılan İzotermeler

Zeolit dane boyutu küçüldüğünde amonyum iyonu değişim reaksiyonu ve kinetiğinin daha hızlı ve etkin olduğu bir çok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (Mercer vd., 1970; Jorgensen v.d, 1976; Hlavay vd.; 1982; Schoeman, 1986; Booker vd., 1996). Bu çalışmada da doğal pH değerinde gerçek bir atıksu ile iki farklı dane boyutunda yapılan izoterm çalışması sonuçları Şekil 6.11'de görülmektedir. $0.5 < d < 1.0$ mm dane boyut aralığında iyon değişimi kapasitesi $1.0 < d < 2.0$ mm dane boyutuna göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Özellikle amonyak konsantrasyonu arttıkça küçük dane boyutunun daha iyi amonyak tuttuğu görülmektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm modeli analizleri Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de görülmekte olup bu modellerin katsayıları ile regresyon analizi değerleri Tablo 6.5'de verilmiştir.

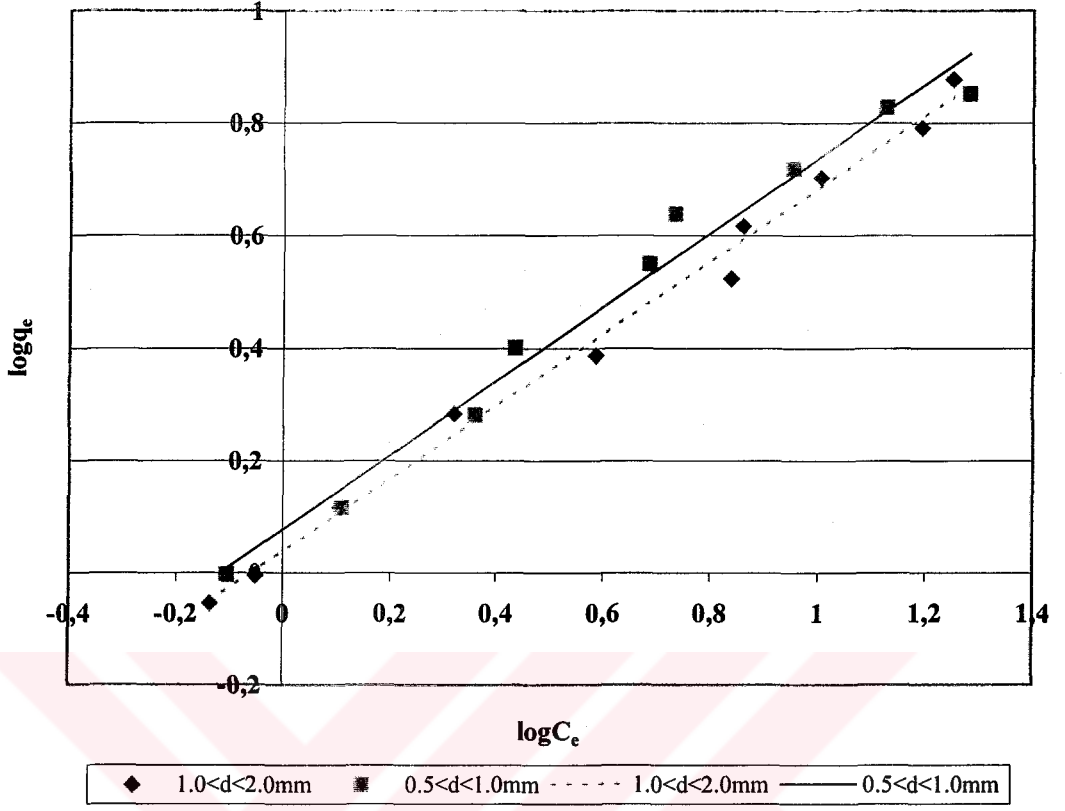


Şekil 6.11 Dane çapına göre izotermierin değışimi



Şekil 6.12 Farklı dane çaplarındaki amonyak tutma kapasitesinin Langmuir modeli ile ifadesi

Freundlich izoterm modeli



Şekil 6.13 Farklı dane boylarındaki amonyak tutma kapasitesinin Freundlich modeli ile ifadesi

Tablo 6.5 Farklı dane boyunda yapılan izotermelerin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri katsayıları

Dane boyu d, (mm)	Langmuir İzoterm Modeli			Freundlich İzoterm Modeli		
	q_{max}	b	R^2	K_f	1/n	R^2
1.0<d<2.0	6.7843	0.1953	0.9874	1.0874	0.6482	0.9922
0.5<d<1.0	8.2034	0.1636	0.9774	1.1945	0.6598	0.9796

6.2. Sürekli Deneyler

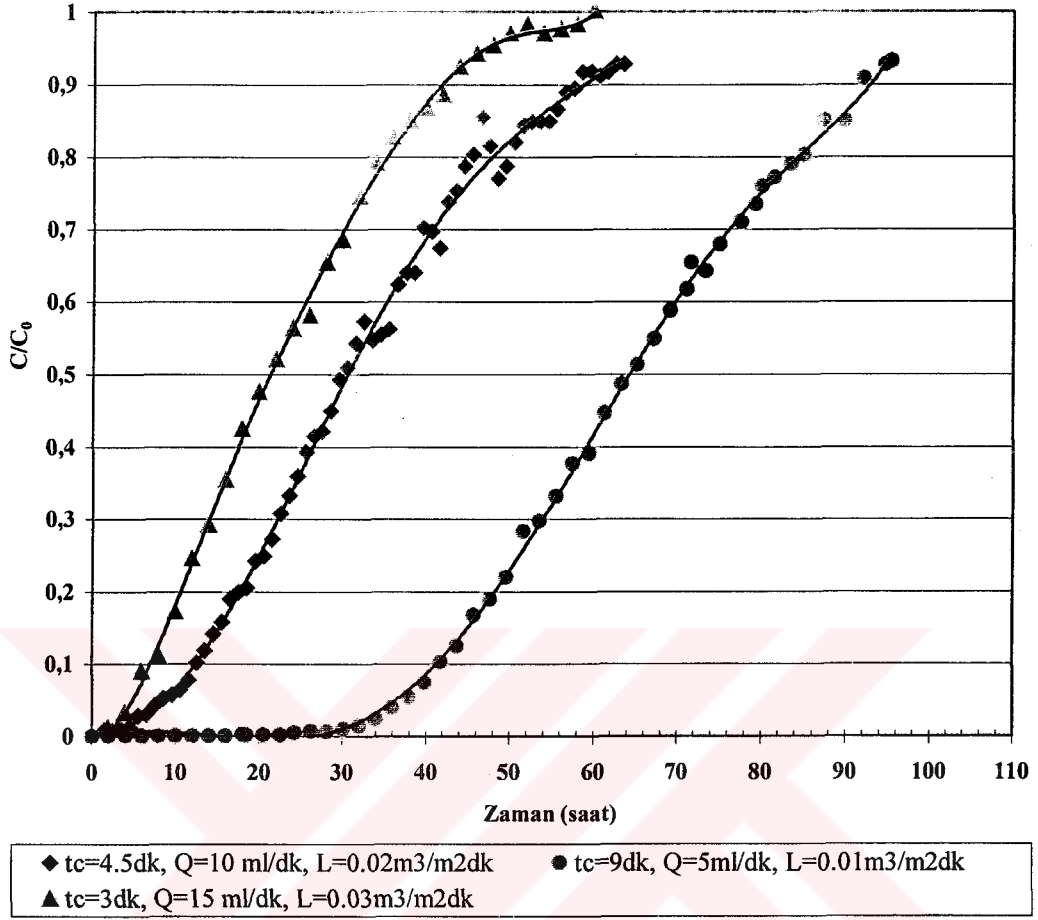
Kesikli deneyleri takiben yapılan sürekli deneylerde $15-20 \text{ mgNH}_4^+-\text{N/L}$ olacak şekilde verilen giriş amonyak konsantrasyonlarında farklı tasarım ve işletme şartlarında Bigadiç klinoptilolitinin kırılma noktası (breakthrough) eğrileri oluşturulmuştur. Temas süresi ve temas süresini etkileyen debi, hidrolik yükleme, yatak yüksekliği / malzeme miktarı, kolon çapı gibi parametreler ile, iyon değişiminde etkili parametrelerden olan dane çapı ve pH'ın kolon tasarım ve işletimine etkileri araştırılmıştır. Sürekli deneylerle gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise, tesis içi iyileştirme (upgrade) ile ilgili olarak kum filtresinde en uygun kum ile klinoptilolit oranı, klinoptilolit filtre içindeki en uygun yerine yönelik çalışılarak, Bigadiç klinoptilolitinin filtrasyon kolonunda filtre malzemesi ile birlikte kullanımı incelenmiştir. Bahsedilen tüm bu çalışmaların ışığında, klinoptilolit bulundugu iyon değiştirici kolon, kum ile klinoptilolit birlikte bulundugu kolon ve sadece kumun bulundugu kolonların değişik konfigürasyonlarının farklı işletme şartlarında pik amonyak yüklemeleri altındaki amonyak ve/veya amonyak piklerini giderme davranışları incelenmiştir.

6.2.1 Temel Kolon (Kırılma Noktası) Deneyleri

Bu kısımda, Bigadiç klinoptiloliti kullanılarak, debi, hidrolik yükleme, yatak yüksekliği / malzeme miktarı, kolon çapı gibi temas süresini doğrudan ve dolaylı etkileyen parametreler ile dane çapı ve pH'ın iyon değişimi metodu ile amonyak giderme prosesinin nasıl etkilendiği kırılma noktası (breakthrough) eğrileri ile incelenmiştir.

Temas süresine debinin etkisinin incelenmesi amacıyla malzeme miktarı (40 gram) ve dolayısıyla hacmi sabit tutularak sadece kolon besleme debisi değiştirilmiştir. Kolon özellikleri ve işletim şartları Tablo 5.4'de verilmiştir. Burada debi 5-15 ml/dk aralığında değiştirilerek 2.6 cm kolon çapında 3, 4.5 ve 9 dakika temas süreleri elde edilmiştir.

Debi değişimi ile elde edilen kırılma noktası eğrileri
($D=2.6$ cm çap, $1.0 < d < 2.0$ mm, 40 g zeolit, $h_{yatak}=8.5$ cm)



şekil 6.14 Eşit miktarda klinoptilolit bulunan ve temas sureleri farklı kolonların kırılma noktası (breakthrough) eğrileri

Çalışmada, deneylerde uygulanılan temas suresi değerlerinin, klinoptilolit ile amonyak giderimi ile ilgili olarak literatürde laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarda rastlanmış temas sureleri değerlerine uygun olduğu Tablo 4.3'den de grlebilmektedir.

şekil 6.14'de sabit malzeme (40 g) miktarında sadece debi değişimi ile elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri verilmiştir. 3 dakika gibi kısa temas suresinde kolondaki Bigadiç klinoptilolitinin amonyak değişim kapasitesi sınırlı olmakta ve kolon kısa surede dolmaktadır. Temas suresinin 5 dk'ya çıkarılması ile kolonun verimli bir şekilde kullanılabilirlik suresi uzamakta ve dolayısıyla rejenerasyon sıklığı azalmaktadır. Özellikle 9 dakikalık temas suresine bakıldığında kolondaki klinoptilolitinin amonyak tutma kapasitesi artarak kırılma noktası

(breakthrough) eğrisinin diğer eğrilerden ayrılarak daha çok ötelendiği görülmektedir. Buradan hareketle, beklenildiği gibi temas süresi uzadıkça kolonun kapasitesinde artış olmakta ve kolon işletim süresi uzamaktadır. 3 dakika temas süresindeki kolonun kırılma noktası (breakthrough) eğrisinden kolonun kapasitesinin çok kısa sürede dolduğu ve bu nedenle evsel nitelikli atıksulardan amonyak gideriminde Bigadiç klinoptilolitinin kullanılması durumunda bu temas süresinde kolonun çalıştırılmasının anlamlı olmadığı anlaşılmıştır. 5 dakika temas süresinin ise daha iyi olduğu ama en iyi kapasite kullanımına 9 dakikada ulaşıldığı Şekil 6.14'den görülmektedir. Buradaki sonuçların daha önce Beler Baykal ve Güven (1997), Beler Baykal ve diğerleri (1996b ve 1998)'nin Beli-Plast (Bulgaristan) klinoptiloliti ile yaptığı çalışmalarda bulgular ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Adsorbsiyon ve iyon değiştirici kolonların işletimi, kolon çıkışında istenen çıkış konsantrasyonu değeri esas alınarak gerçekleştirilmektedir. Kolon çıkışında, aşılması istenmeyen konsantrasyon (limit konsantrasyon)'un görülmesi durumunda, kolona su girişi kesilmekte ve kolon rejenerasyona alınmaktadır. Bu durumda rejenerasyon sıklığını belirleyici unsur, kolon çıkış konsantrasyonundaki limit değer olmaktadır. Bu çalışmada limit değere ulaşılan kadar kolonun işletmede kaldığı süre, kolon servis süresi olarak belirtilmiştir.

Çalışma sırasında kolon çıkışında istenen limit konsantrasyon, giriş konsantrasyonu ($C_0 \approx 20 \text{ mg/L}$)'nun % 10'u olacak şekilde yani yaklaşık 2 mg/L amonyak konsantrasyonu olarak kabul edilmiş ve kolonların işletimi ile ilgili servis süresi ve rejenerasyon sıklığı bu değer esas alınarak yorumlanmıştır. Bu durumda, temas süresi 3 dk olduğunda kolonun % 90'ın üzerinde verimle çalışabildiği süre, yani servis süresi 7 saat, 5 dk temas süresi için servis süresi 12.5 saat ve 9 dk için ise 42 saat olduğu Şekil 6.14'den ve Tablo 6.6'dan görülmektedir. Temas süresinin artırılması kolon işletim süresinin uzamasını sağlamak ve bunun sonucunda da kolon rejenerasyon sıklığını azaltmaktadır.

Tablo 6.6 40 ve 80 gram klinoptilolit bulunan 2.6 cm kolon çapında işletim şartları ve temas sureleri ile servis sureleri değişimi

Zeolit Miktarı (g)	Q (ml/dk)	EBCT, T _c (dk)	h _{yatak} (cm)	Hidrolik Ykleme (m ³ /m ² dk.)	Servis Suresi* (saat)
40g	15	3	8.5	0.028	7
	10	4.5	8.5	0.019	12.5
	5	9	8.5	0.0094	42
80g	20	4.5	17	0.038	16
	15	6	17	0.028	29
	10	9	17	0.019	39
	5	18	17	0.0094	98

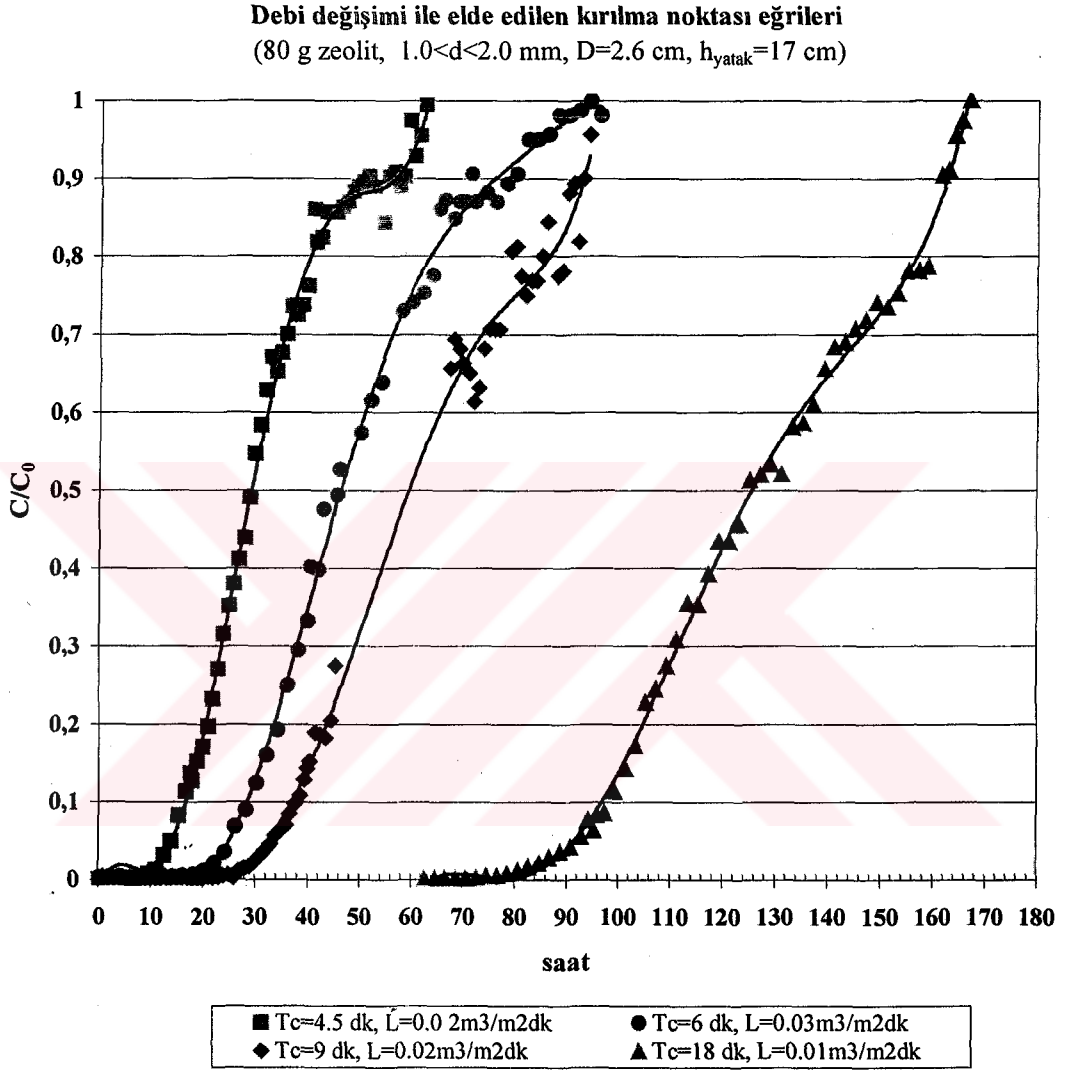
(*)%10 C/C₀

2.6 cm iç çaplı kolonda klinoptilolit miktarının iki kat artırılarak 40 gram'dan 80 gram'a çıkartılması, yatak ysekliği ve kolon yatak hacminin de iki kat artması anlamına gelmektedir. Bölüm 2'de verilen Denklem (2.6) uyarınca, temas suresinin sabit debide yatak hacminin artışı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Eşit debide malzeme miktarı (80 gram), başka bir deyişle malzeme hacminin iki kat artışı ile kolon temas suresi 2 kat armaktadır. Debideki artışı da malzeme miktarı artışı gibi iki kat gerçekleştirildiğinde temas suresinin değişmediği ve sadece hidrolik yklemenin farklılaştığı Tablo 6.6'dan grlebilmektedir.

Malzeme miktarının 40 gram'dan 80 gram'a ykseltilmesi durumunda 5-20 ml/dk debiler için elde edilen 4.5, 6, 9 ve 18 dakika temas sureleri için kırılma noktası (breakthrough) eğrileri şekil 6.15'de ve kolonların diğer özellikleri ile işletim şartları ise Tablo 5.4'de verilmiştir. Aynı debide kolon malzeme miktarı (40-80 gram) iki kat artarken temas surelerinde de iki kat artışı olmakta ancak kolon kesiti değişmediği için hidrolik yklemeler, Tablo 6.6'da görüldüğü gibi aynı kalmaktadır. Hidrolik ykleme, birim kesite birim zamanda gelen atıksu hacmi olup bunun matematiksel ifadesi Denklem (2.8)'de görüldüğü gibi debinin kolon kesatine oranıdır. Bundan dolayı ancak debi veya kolon kesit alanının değişimi ile hidrolik yk değişimleri olabilmekte, malzeme hacmi veya yatak ysekliği değişimlerinin hidrolik ykn değişmesine neden olmadığı, debi artışı ile temas suresinin tersine hidrolik yklemenin arttığı Tablo 6.6'dan izlenebilmektedir.

Servis surelerinin değişimi daha önce bahsedildiği gibi % 90 verim sağlayacak şekilde kolonun çalıştırılması esas alınarak incelenirse, örneğin 10 ml/dk sabit debide ve kolon çapı da değişmediği için 0.019 m³/m² dk sabit aynı hidrolik

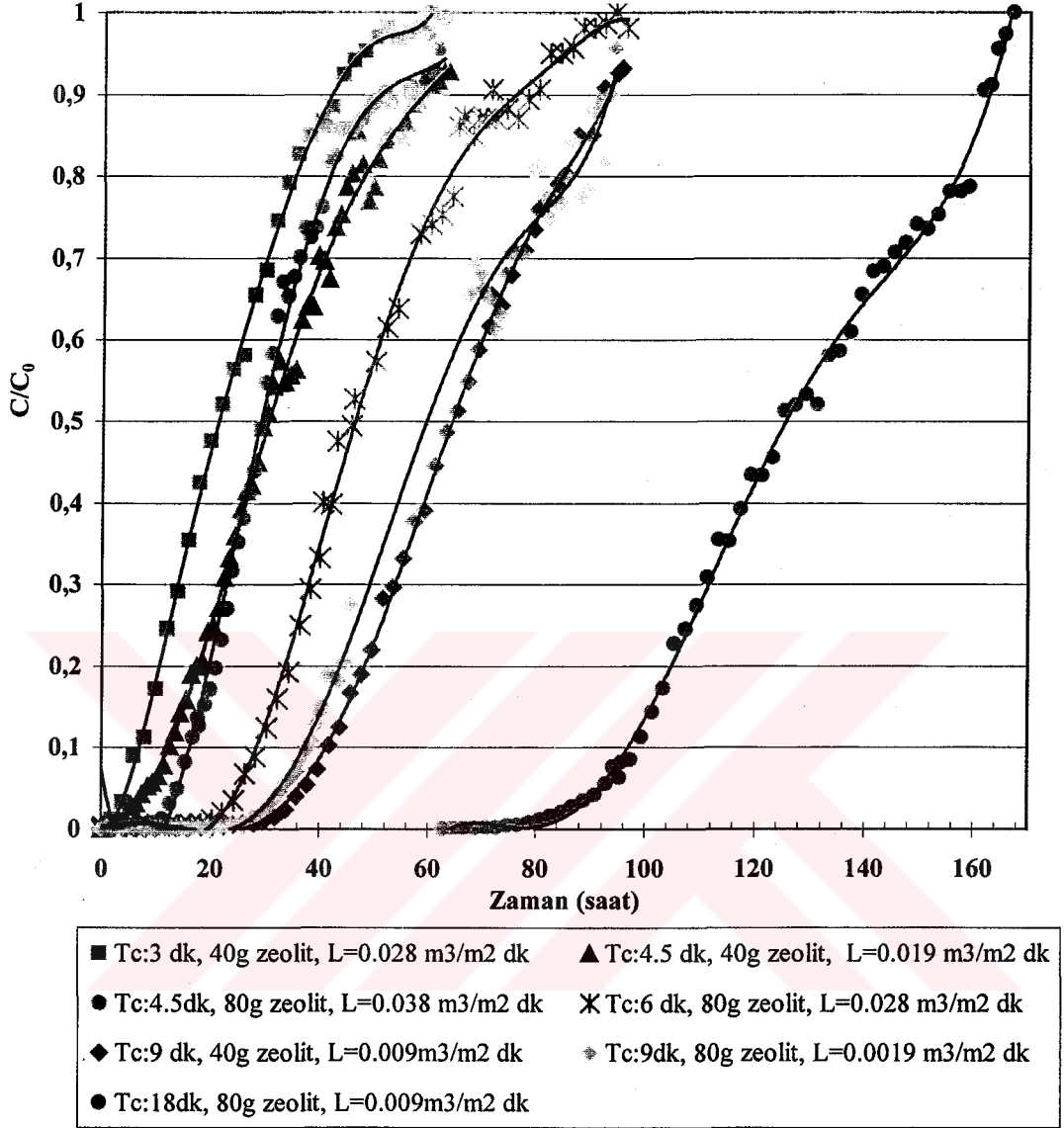
yüklemde, temas süresi 80 gram klinoptilolit kullanıldığında 4.5 dk'dan 9 dk'ya iki kat artarken servis süresi 12.5 saat'ten 39 saat'e çıkarak yaklaşık 3 kattan daha fazla artmıştır. Sonuç olarak, klinoptilolit miktarı ve buna bağlı olarak temas süresi iki kat arttırıldığında servis süresinin yaklaşık üç kat arttığı belirlenmiştir.



Şekil 6.15 80 gram zeolit için farklı kolon temas sürelerinde kırılma noktası (breakthrough) eğrileri

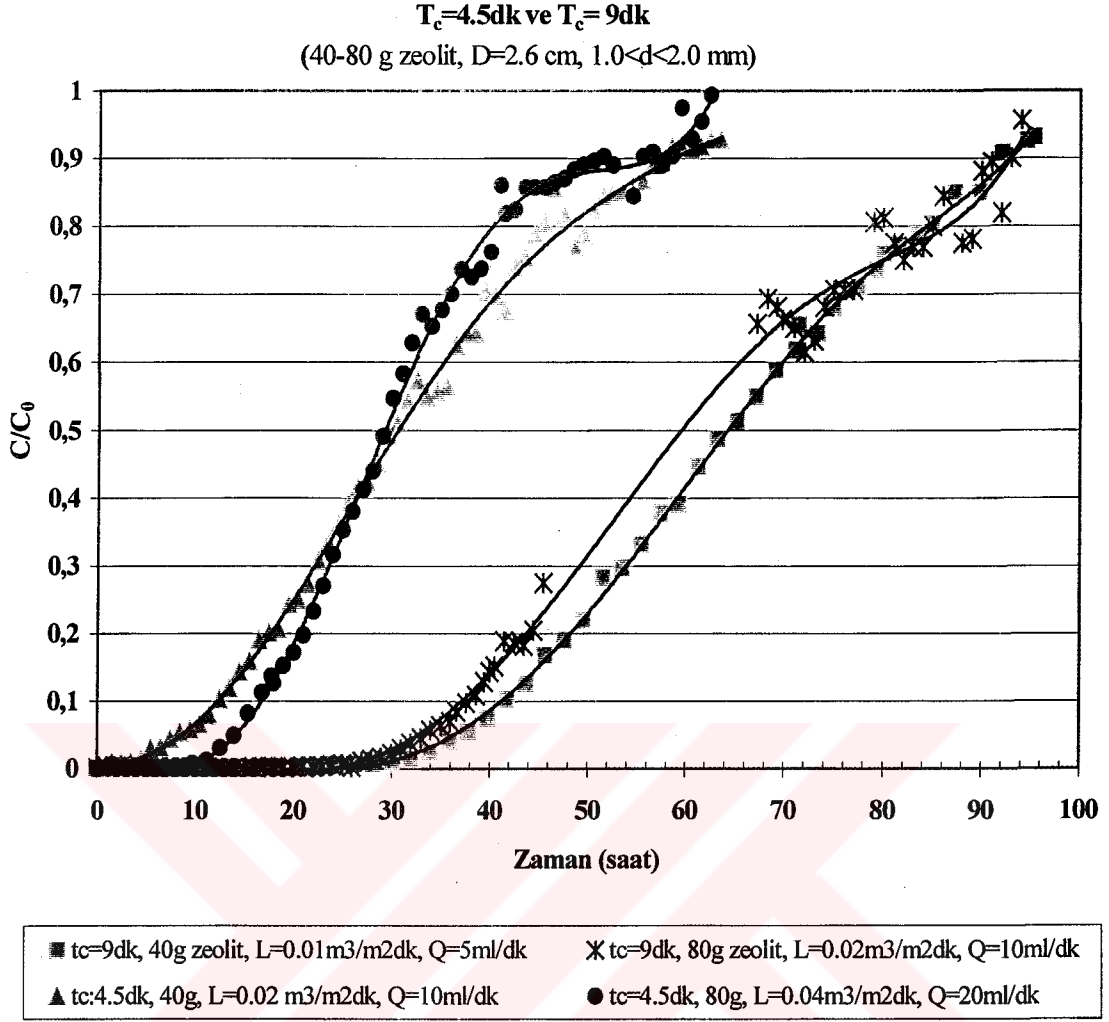
Tablo 6.6.'da, 2.6 cm kolon çapında, 40 ve 80 gram klinoptilolit miktarlarındaki kolon işletim şartları ve servis süreleri verilmiş olan tüm kolonların zamana karşı kolon çıkış amonyak konsantrasyonlarıyla oluşturulan kırılma noktası eğrileri Şekil 6.16'da tek bir grafikte gösterilmiştir.

Debi ve malzeme miktarı (yatak yüksekliği) değişimi ile farklı temas süreleri
($D=2.6$ cm, $1.0 < d < 2.0$ mm, 40-80 g zeolit, $h_{\text{yatak}}=8.5-17$ cm)



Şekil 6.16 2.6 cm çaplı kolonda 40 ve 80 gram klinoptilolit bulunması durumunda farklı debi ve temas sürelerinde kırılma noktası (breakthrough) eğrileri

Temas süresinin, malzeme miktarı ve debi değişikliğinden herhangi biri ile uzatılmasının, kolondaki klinoptilolit kullanım kapasitesini ve servis süresini arttırdığı Şekil 6.16'daki kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinden açıkça görülmektedir.



Şekil 6.17 Aynı kolonda klinoptilolit miktarı iki katına çıkarıldığında kırılma noktası (breakthrough) eğrisi değişimi

Şekil 6.17’de malzeme miktarı yani yatak yüksekliğinin iki katına çıkarılması ve aynı zamanda debi değişikliği ile elde edilen 4.5 ve 9 dk temas sürelerine karşılık gelen kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin hepsi karşılaştırılmak üzere ayrıca çizilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi aynı temas süresinde kolon kırılma noktası (breaktrough) eğrileri birbirlerine benzer karakterler göstermektedir. % 90 ve üzerindeki verim için belirlenen servis süreleri birbirlerine yakın olup ortalama servis süreleri 4.5 dakika için 14 saat ve 9 dakika için 40 saat olduğu izlenmiştir.

Bu kısımda, kolon yatak yüksekliğinin kırılma noktası (breakthrough) eğrilerine etkisi Paşaköy arıtma tesisi çıkış suyu kullanılarak incelenmiştir. Debi ve dolayısıyla hidrolik yükleme sabit tutularak sadece kolon yatak yüksekliği değiştirilmiştir. Aynı kolonda yatak yüksekliği artışı, malzeme miktarının artması

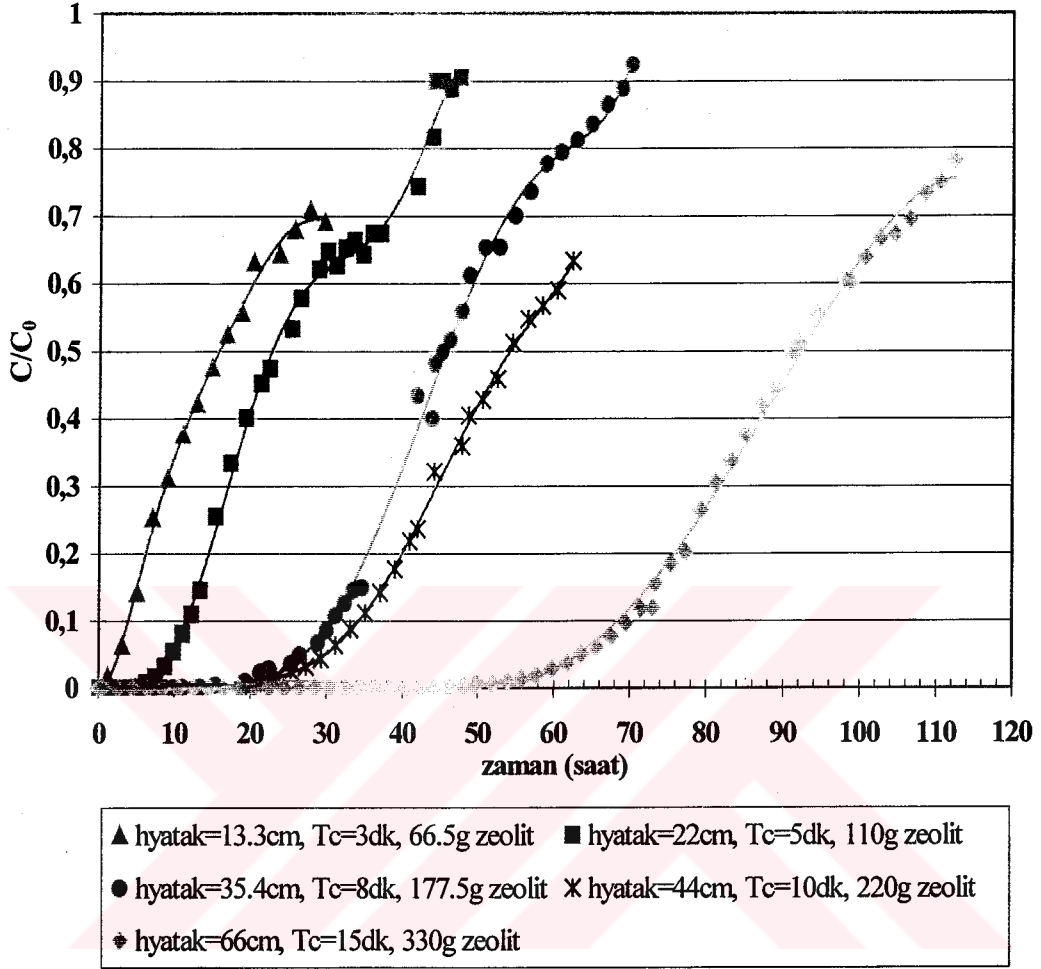
ile gerçekleştiğinden dolayı kolonun temas süresi de artmıştır. Temas sürelerindeki değişikliğin, yatak yüksekliği veya başka bir deyişle malzeme hacmi değişikliği ile doğru orantılı olduğu Denklem (2.7)'de ve Denklem (2.9)'daki eşitliklerden anlaşılmaktadır. Kolonların özellikleri ve çalışma şartları Tablo 5.6 ve bu şartlarda çalıştırılan aynı özellikteki kolonların kırılma noktası (breakthrough) eğrileri şekil 6.18'de verilmiştir. En küçük yatak yüksekliği olan 13.3 cm değerine karşılık gelen 3 dakika temas süresinde, daha önceki yapılan çalışmalara benzer şekilde kolonun iyon değişimi kapasitesinin çok çabuk dolduğu ve bu yatak yüksekliğinin normal işletme durumunda seçilmesinin uygun olmadığı belirlenmiştir. $L=0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dk}$ sabit hidrolik yükleme için 22 cm minimum yatak yüksekliği olarak uygun bulunmuştur. Yatak yüksekliği artışı ile temas süresi artmış ve kolonların kırılma noktası (breakthrough) eğrileri ötelenerek kolon işletim süreleri dikkate değer ölçüde uzamıştır. 2.6 cm kolon çapında ve $1.0 < d < 2.0 \text{ mm}$ dane boyutundaki kolonların $L=0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dk}$ olarak yüzeysel hidrolik yükleme sabit tutularak % 90 verimle çalıştırılması esas alındığında, yatak yüksekliğinin 13.3 cm'den 66 cm'ye artırılması ile kolon servis sürelerinin 4 saat'ten 69 saate ulaştığı adığı Tablo 6.7'de de kolaylıkla izlenebilmektedir.

Tablo 6.7 $L=0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dk}$ hidrolik yükleme ile işletimi sırasında farklı yatak yükseklikleri, malzeme miktarı ve temas sürelerine karşılık kolon servis sürelerinin değişimi

Yatak yüksekliği (cm)	Temas süresi (dk)	Zeolit Miktarı (g)	Servis Süresi (saat)
13.3	3	66.5	4
22	5	110	12-16
33	8	177.5	30
44	10	220	34,5
66	15	330	69

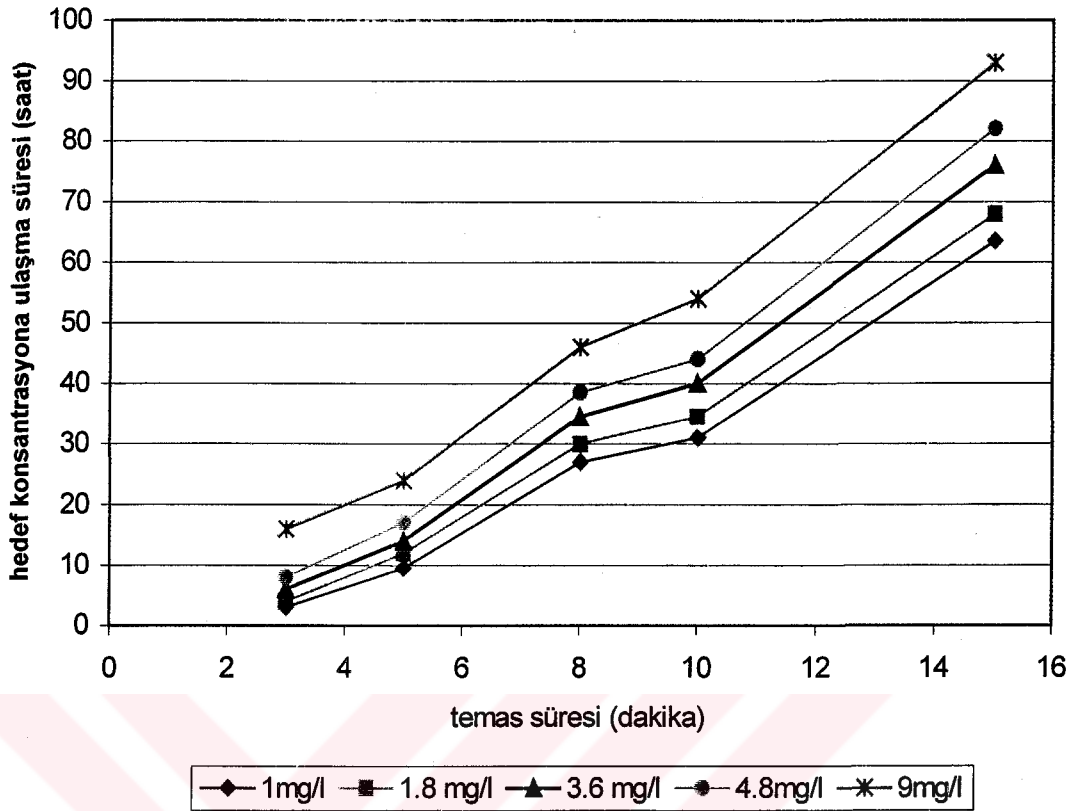
Sabit hidrolik yüklemde farklı kolon yatak yükseklikleri

($L=0.044 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dk}$, $D=2.6\text{cm}$, $1.0<d<2.0\text{mm}$)



Şekil 6.18 Sabit yüzeysel hidrolik yüklemde kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin değişimi

Kolonların değişik verimlerde çalıştırılması durumlarında, hedef değer (limitdeğer) olarak farklı çıkış konsantrasyonları esas alındığında, farklı temas sürelerinde bu konsantrasyonlara ulaşma zamanı değişmektedir. Şekil 6.18'deki kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinden faydalanılarak temas sürelerine göre farklı hedef konsantrasyonlarında kolon işletim sürelerinin değişimleri Şekil 6.19'da görüldüğü gibi oluşturulmuştur. Temas süresi artırıldıkça hedef konsantrasyonun görülme süresi oldukça uzamakta ve dolayısıyla kolonun rejenerasyon sıklığı azalmaktadır.



Şekil 6.19 Hedef çıkış konsantrasyonlarına göre servis süresi ve temas süresi ilişkisi

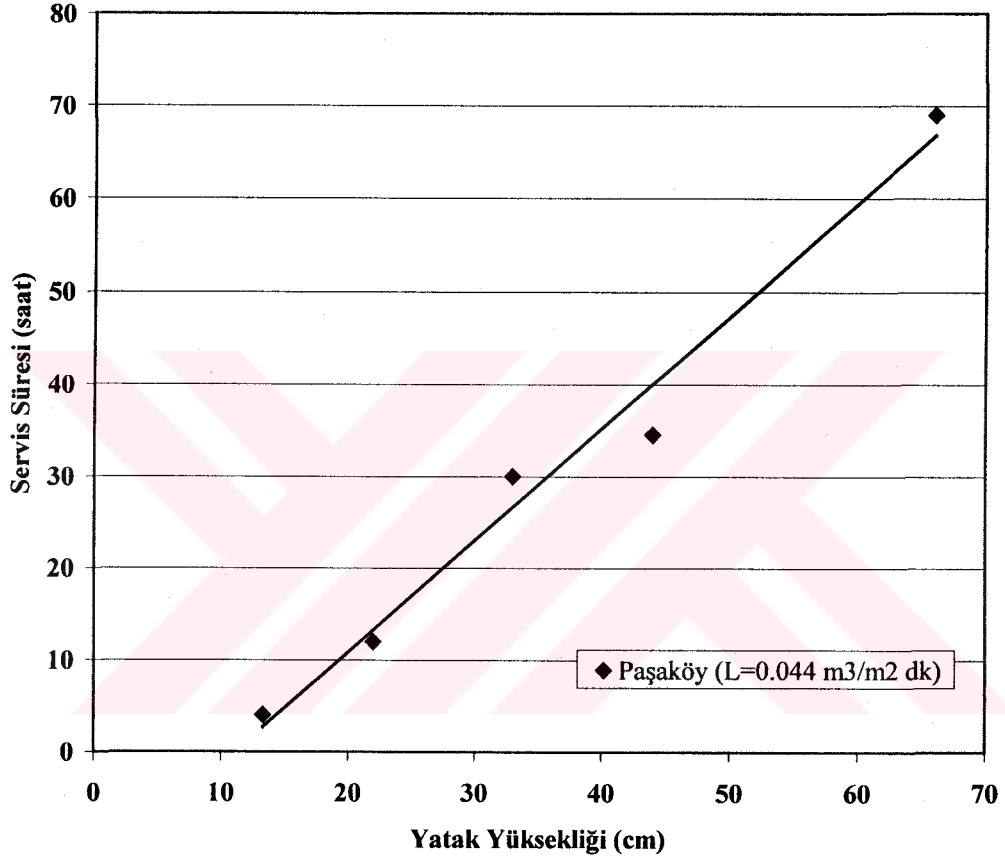
Temas süresi artımıyla hedef konsantrasyona ulaşma süresi arasında sürekli artan bir ilişki mevcuttur. Hedef konsantrasyonların farklı temas sürelerindeki grafikleri karşılaştırıldığında aralarında bir paralellik olduğu izlenebilmektedir.

Sabit kolon çapında ve debide yani aynı hidrolik yüklenmede, malzeme ilavesiyle yatak yükseklikleri değiştirilerek farklı temas süreleri elde edilmiştir. % 90 ve üzeri verim için belirlenen servis süreleri ve yatak yüksekliği arasında Şekil 6.20'deki gibi doğru orantılı bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Snoeyink ve Summers (1999) da sabit hidrolik yüklemde yatak yükseklikleri ve kolon işletim süresi arasında bu tür bir ilişkinin olabileceğini belirtmişlerdir. Şekil 6.20'deki noktalardan geçen T_s servis süresini ve h_{yatak} ise yatak yüksekliğini ifade ettiği doğrunun denklemi

$$T_s = 0.445h_{yatak} - 14.308$$

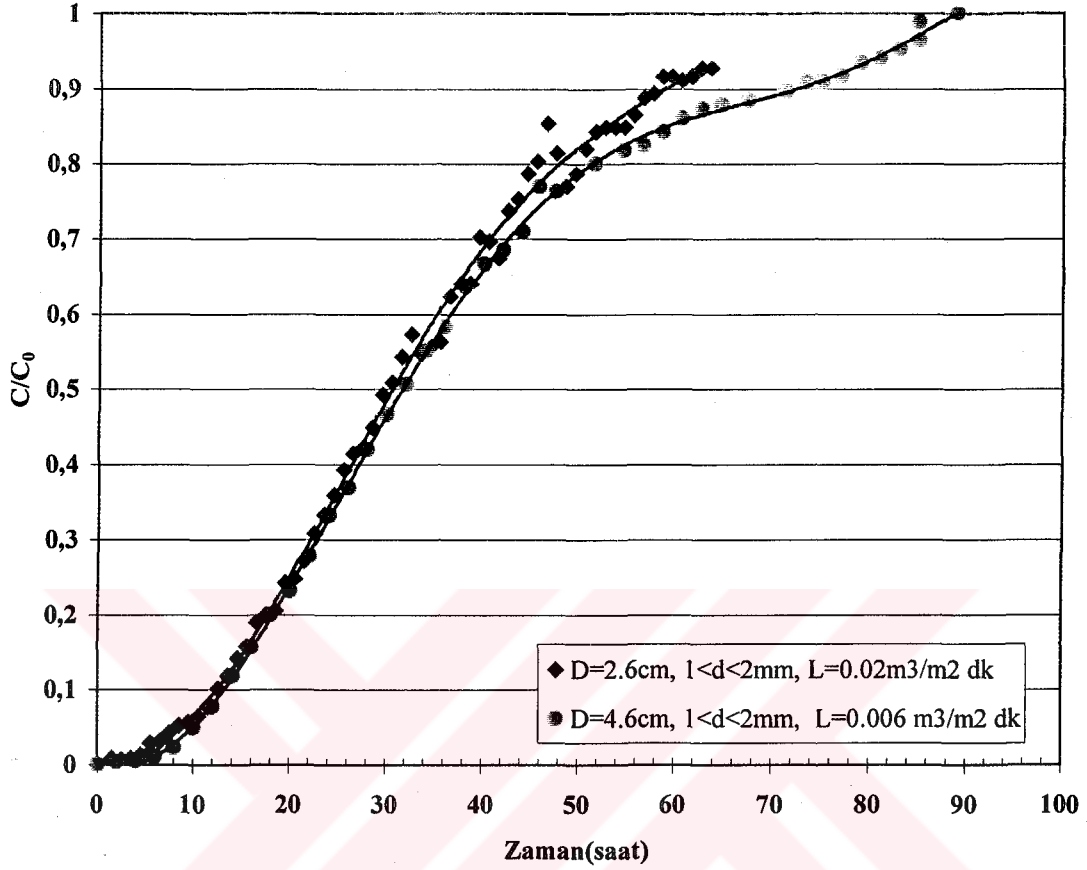
(Denlem 6.7)

olarak tespit edilmiştir. Doğru denkleminin regresyon analizi katsayısı $R^2 = 0.9803$ olduğu belirlenmiştir. İşletmede, istenen hidrolik yüklemde yatak yüksekliği ayarlanarak temas süresinin ayarlanması mümkün olacağı düşünülebilir. Eğer hesaplanan yatak yüksekliği yüksek çıkarsa seri bağlı kolonların kullanılması söz konusu olabilir.



Şekil 6.20 Sabit hidrolik yüklemde yatak yüksekliği ve servis süresi değişimi

Farklı kolon çaplarında
($T_c=4.5$ dk, $1.0 < d < 2.0$ mm, 40 g zeolit)



Şekil 6.21 Farklı kolon çaplarında kırılma noktası (breakthrough) eğrileri

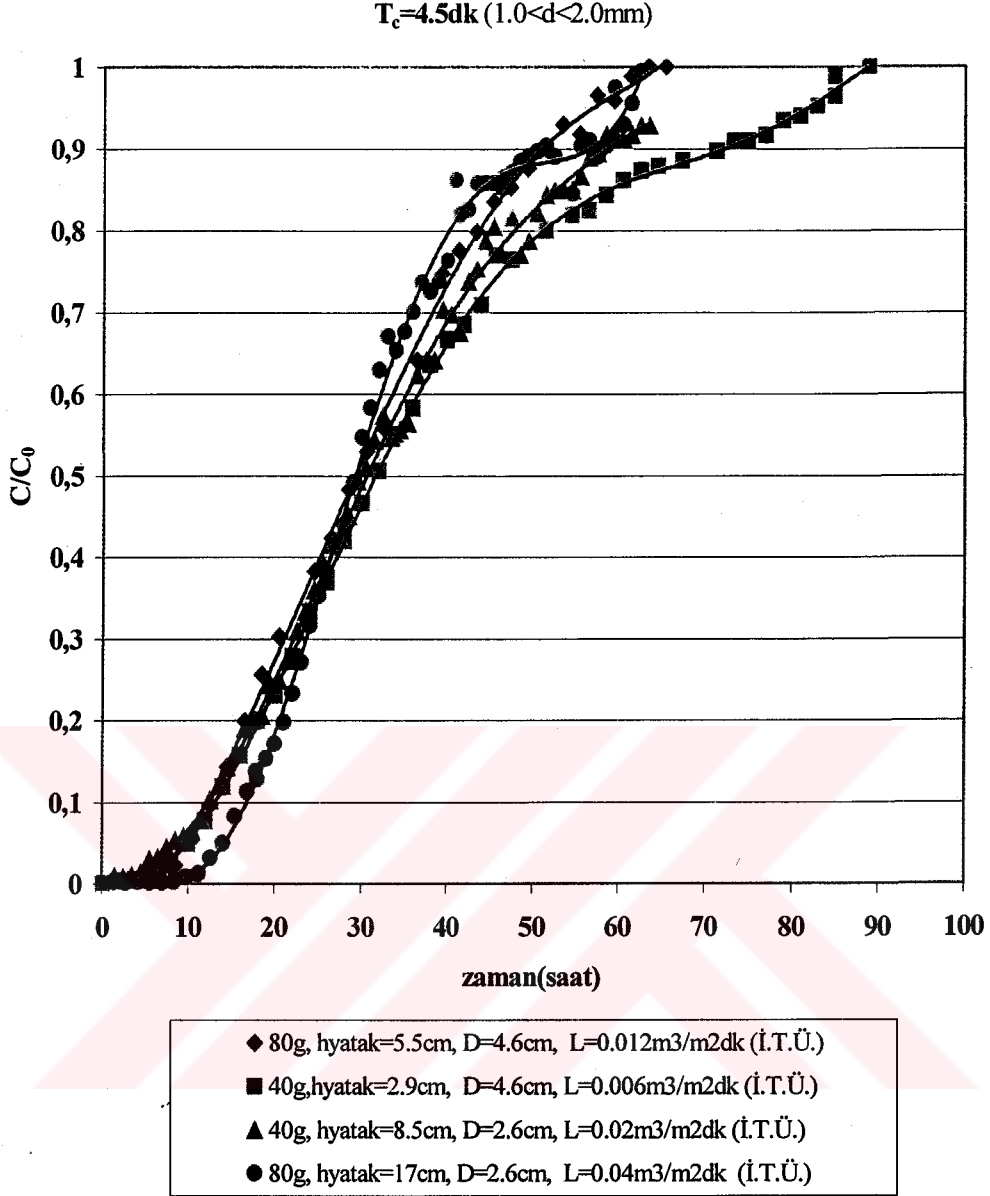
Farklı kolon çapı ve hidrolik yüklemelerde, fakat aynı temas süresinde 40 gram klinoptilolit ile elde edilmiş kırılma noktası (breakthrough) eğrileri Şekil 6.21’de ve kolonların diğer özellikleri ise Tablo 5.4’de verilmiştir. Farklı kolon çapında, sabit debi girişi olsa bile hidrolik yükleme bağıntısının verildiği Denklem (2.8)’e göre hidrolik yüklemeler farklı olmaktadır. Kolon kesitindeki artışlar hidrolik yüklemeyi azaltırken debideki artışlar tersine hidrolik yüklemeyi arttırmaktadır. Kolon çapındaki artış aynı malzeme miktarı için kolondaki yatak yüksekliğinin azalmasına neden olmaktadır. 40 gram klinoptilolit 2.6 cm çapındaki kolona yerleştirildiğinde, yatak yüksekliği 8.5 cm olarak ölçülürken, çap 4.6 cm’e çıkarıldığında eşit malzeme miktarında kolon yatak yüksekliğinin 2.9 cm’e indiği belirlenmiştir. Yapılan kolon hacmi hesabında, bu farklı çaplar için yakın hacimler elde edilmektedir. Bu durumda kolon çapı değişse bile kolon malzeme hacmi değişmediği için sabit

debide 4.5 dakika sabit temas süresi elde edilmiştir. Çap büyümesi ile hidrolik yüklemdeki değişiklik oranı, küçük kolon çapının büyük kolon çapına oranının karesi kadar olmaktadır. Şekil 6.21'deki kırılma noktası (breakthrough) eğrilerine bakarak malzeme miktarı sabit kalmak koşulu ile aynı temas süresi ve debide, sadece kolon kesiti değişimi ile oluşan hidrolik yükleme farklılıklarında kolon kırılma noktası eğrileri aynı karakterde olup üst üste çakışık çıkmıştır.

Debi, temas süresi (4.5 dk) ve klinoptilolit hacmi sabit olduğu için kolon çapı değiştirilse bile kolonların % 90 verimle çalıştırılması durumunda servis süresi 12.5 ve 13 saat olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma şartları altında kolon çapının değişiminin, servis süresini etkilemediğini söylemek mümkün görünmektedir.

İ.T.Ü. atıksuyu kullanılarak kolon temas süresi 4.5 dakika sabit olacak şekilde diğer parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri Şekil 6.21'de bir arada verilmiştir. Burada tüm kırılma noktası (breakthrough) eğrileri 4.5 dakika temas süresi için elde edilmesine rağmen kolon çapları 2.6 ve 4.6 cm, hidrolik yüklemeler; 0.006, 0.012, 0.019 ve 0.038 m³/m²dk ve yatak yükseklikleri; 2.9, 5.5, 8.5 ve 17 cm olmak üzere birbirlerinden farklıdırlar. Şekildeki kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin gösterdiği davranışa göre gerçek bir atıksu kullanıldığı halde aynı temas süresinde kolon işletim parametresi olan hidrolik yükleme ve tasarım parametresi olan kolon çapı değişimi ile kırılma noktası eğrilerinde önemli bir değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır.

Eğer elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri, kolonların % 90 verimin üzerinde çalıştırılması durumları için değerlendirilirse, aynı temas süresinde hidrolik yükleme ve kolon çapı değişimi durumunda, kolon servis süresinin benzer olduğu görülmektedir. Şekil 22'den de görüldüğü gibi kırılma noktası (breakthrough) eğrileri birbirlerine yakınlık arz etmektedir. Hidrolik yüklemesi 0.038 m³/m²dk olan kolonun servis süresi 16 saat olup diğer 3 kolonun servis süresi 13 saat olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.22 Farklı yatak yükseklikleri, kolon çapları ve hidrolik yüklemelerde, 4.5 dk temas süresi için elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri

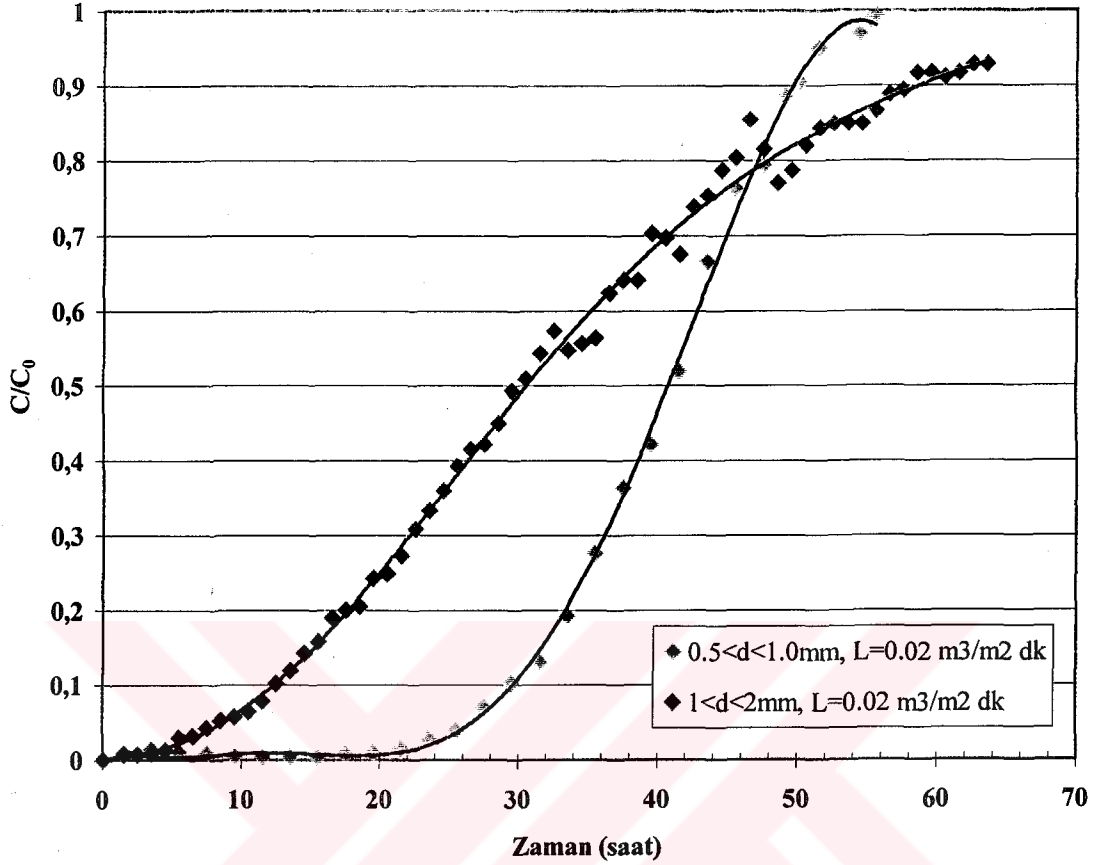
Sonuç olarak çalışmanın buraya kadar olan bölümünden, Bigadiç klinoptiloliti ile amonyak giderimi ele alındığında belirleyici esas parametrenin temas süresi olduğu, temas süresini etkileyen diğer tasarım ve işletme parametrelerinin bireysel etkisinin temas süresine oranla öneminin beklendiği gibi daha az olduğu kırılma noktası analizlerinden açıkça ortaya konmuştur.

Seçilen hidrolik yük değeri, kolon tasarımında temas süresini ile kolon boyutlarını (kolon kesiti ve kolon yatak yüksekliği gibi) etkilemektedir. Bu çalışmadaki kolon

hidrolik yüklemeleri $0.006-0.066 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{dk}$ aralığında olup, klinoptilolit ile amonyak giderimi ile ilgili literatürde rastlanan, laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalardan oluşturulan Tablo 4.3 deki hidrolik yükleme ve temas süresi değerlerine uygun olduğu görülmektedir.

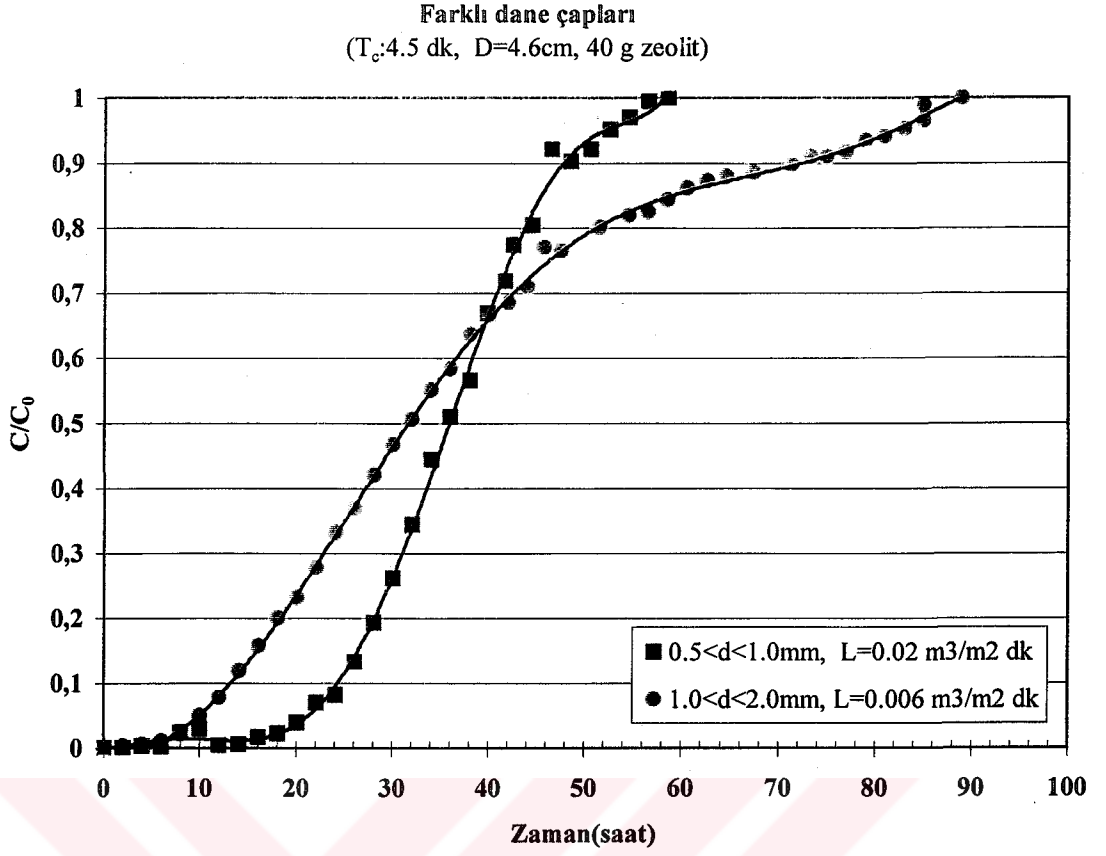
Klinoptilolit dane boyutunun etkisi, aynı şartlarda çalıştırılan 2.6 cm çaplı kolonda $1 < d < 2 \text{ mm}$ ve $0.5 < d < 1.0 \text{ mm}$ farklı klinoptilolit dane boyutu olduğunda elde edilen kolon kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin incelenmesiyle araştırılmıştır. Her iki kolonun işletmesi, kolon temas süresi 4.5 dakika olarak sabitlenerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.23’de görüldüğü üzere dane çapının küçültülmesi, kırılma noktası (breakthrough) eğrisinin izlediği yolu oldukça ileriye ötelemektedir. Bu iki kırılma noktası eğrisi, % 90 verim elde edecek şekilde çalıştırılması durumu için irdelenirse, küçük dane boyutu ile çalışılan kolonun işletme süresinin büyük dane çaplı kolona göre en az 16 saat daha fazla olduğu ve toplam 29.5 saate ulaştığı belirlenmiştir.

Farklı dane çapları
($T_c=4.5$ dk, $D=2.6$ cm, 40 g zéolit)



Şekil 6.23 2.6 cm kolon çapında klinoptilolit dane çapının kırılma noktası (breakthrough) eğrisine etkisi

Yukarıda bahsedilen çalışmanın benzeri, dane çapı farklılığının kolon çapı değiştirildiğindeki etkisinin izlenmesi amacıyla kolon çapı 4.6 cm için gerçekleştirilmiştir ve bu kolon çalışma şartları Tablo 5.4'de verilmiştir. Yine 4.5 dakika temas süresinde, dane çapı $1 < d < 2$ mm ve daha küçük çaplı $0.5 < d < 1.0$ mm klinoptilolit kullanılarak kırılma noktası (breakthrough) eğrileri Şekil 6.24'deki gibi saptanmıştır. Dane çapının küçültülmesinin 4.6 cm kolon çapında da 2.6 cm kolon çapında olduğu gibi kırılma noktası (breakthrough) eğrisinde önemli bir zaman ötelemesi yaptığı görülmektedir. Daha önceki servis süresi kıyaslamasındaki % 90 artırım özelliğini dikkate alarak dane çapı küçültüldüğünde Şekil 6.24'de 4.6 cm kolonda dane çapı değişikliğinin etkisi incelenirse aynı hacimdeki malzeme miktarı



Şekil 6.24 4.6 cm kolon çapında, klinoptilolit dane çapının kırılma noktası (breakthrough) eğrisine etkisi

ve aynı temas süresinde, kolon kullanım süresi 12 saat daha uzayarak 13 saatten 25 saate ulaştığı görülmektedir. Dane çapının küçültülmesinde kolon kullanım süresini artırıcı etkisi azımsanamayacak kadar yüksektir. Dane çapının küçültülmesi malzemenin yüzey alanının artması ve değişim kinetiğinin hızlanmasına sebep olmakta ve bu nedenlerden dolayı aynı miktardaki malzemenin daha etkin kullanımı söz konusu olmaktadır Bir çok araştırmacı, klinoptilolit dane boyutunun küçülmesi ile yüzey alanının arttığını ve iyon değişimi kinetiğinin çok daha kolay ve etkin bir şekilde gerçekleştiğini ifade etmişlerdir (Hlavay, 1982; Schoeman, 1986, Booker, 1996, Nguyen ve Tanner, 1998).

Yapılan deneylerden de özellikle bu tür dinamik bir sistemde küçük dane çapı sayesinde malzemenin iyon değişimi kapasitesinin yüksek oranda kullanılmasının kolon işletim süresini arttırdığı saptanmıştır. Bunun yanında dane çapının küçültülmesinin servis süresini artırıcı etkisi olmasına rağmen küçük dane çapındaki malzemenin boşluk oranı büyük dane çapındaki malzemeye göre daha azdır. Bu nedenle sudaki askıda katı maddeler ile çok çabuk tıkanması, kolon

basıncı ve hidrolik yük kayıplarının artması gibi durumlarla karşılaşılır. Bu durumda kolonun geri yıkama sıklığı artar (Mercer vd., 1970 ve EPA, 1975). Bundan dolayı gerçek tesiste geri yıkama sıklığı ve hidrolik yük kayıpları ve rejenerasyon kademesini de dikkate alarak optimum işletim için en uygun dane boyutunun belirlenmesi gereklidir.

Buraya kadar verilen deneysel çalışmalar, diğer parametrelerin değiştirilmesi ile temas sürelerinde görülen değişimin % 90 ve üzerinde veriminin sağlandığı servis süresine olan etkileri, oluşturulan Tablo 6.8, Tablo 6.9 ve Tablo 6.10 özet tabloları ile incelenebilmektedir. Kullanılan malzeme miktarı iki kat artırıldığında debi sabit kalmak şartıyla temas süresi bir önceki temas süresinin iki katına çıkmıştır. Bu durumda servis süresi 2.6 cm kolondaki çalışmalarda minimum 2.3 kat ve maksimum 4.14 kat arttığı görülmüştür. Temas süresi uzadıkça servis süresi artış oranının azaldığı Tablo 6.8'den izlenebilmektedir. 4.6 cm kolon çapında malzeme miktarı iki katına çıkarıldığında temas süresi, malzeme hacim artışı nedeniyle iki kat artmakta ve 4.5 dakika temas süresinde servis süresi 12.5 saat iken 9 dakika temas süresinde 49 saat'e 3.92 kat artarak yükselmektedir. Kolon çapı 2.6 olduğunda aynı temas süreleri için elde edilen artış oranı 3.12 olduğu belirlenmiştir.

Tablo 6.8 $1 < d < 2$ mm dane çaplı klinoptilolit için temas sürelerinin artışına karşılık kolon servis süreleri ve servis süreleri artış oranı değişimleri

Temas Süresi Artışı (T_c , dk)	Servis Süresi Artışı (T_s , saat)	Servis Süresi Artış Oranı (kat)	Açıklama
3 → 6	7 → 29	4.14	Debi, hidrolik yükleme, kolon çapı (2.6cm) ve dane çapı sabit olup sadece malzeme miktarı 2 katına çıkarılmıştır.
4.5 → 9	12.5 → 39	3.12	
9 → 18	42 → 98	2.3	
4.5 → 9	12.5 → 49	3.92	Debi, hidrolik yükleme, kolon çapı (4.6cm) ve dane çapı sabit olup sadece malzeme miktarı 2 katına çıkarılmıştır.

Tablo 6.9 Sabit temas süresinde, farklı kolon çaplarında *dane boyutu* $1 < d < 2$ mm'den $0.5 < d < 1$ mm'ye küçültüldüğünde servis süresi ve servis süreleri artış oranı değişimleri

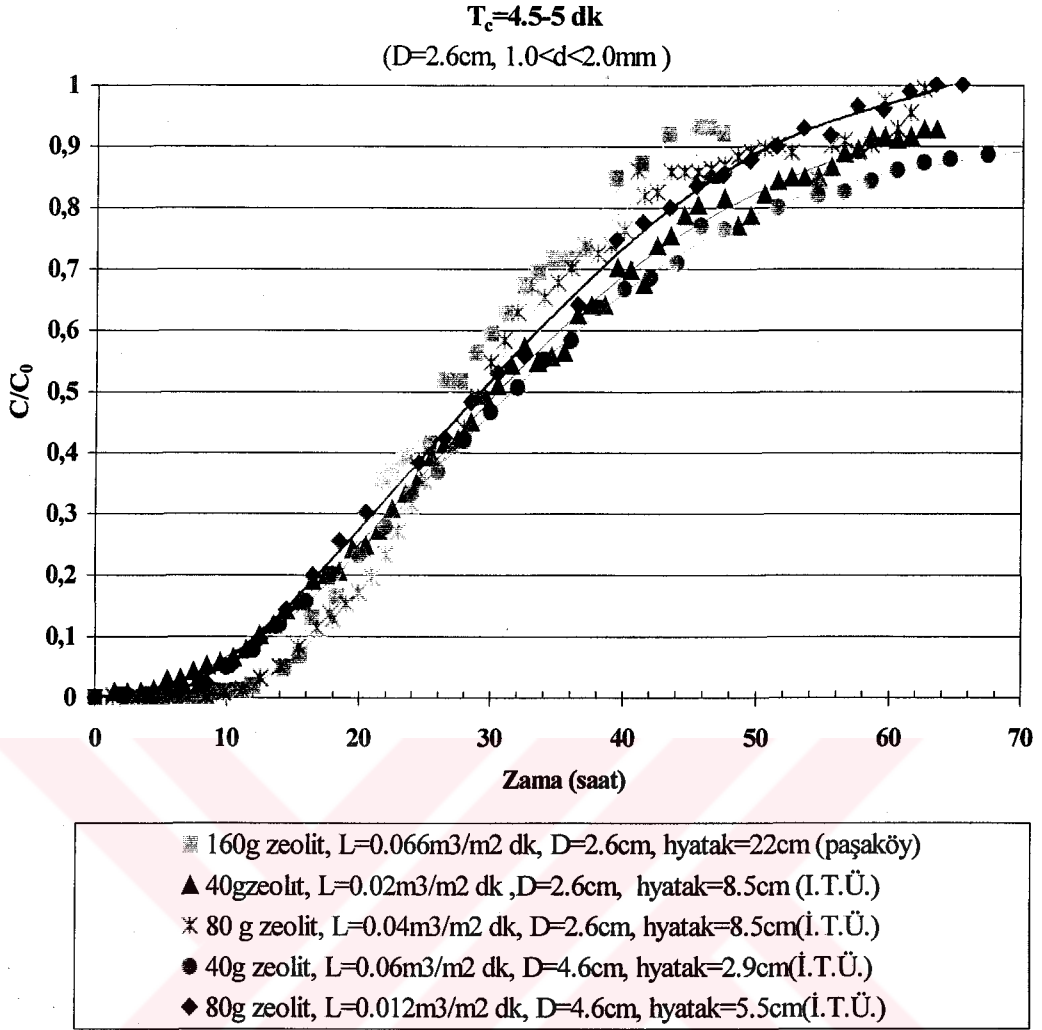
Temas Süresi (T_c , dk)	Çap (cm)	Servis süresi Artışı (T_s , saat)	Servis Süresi Artış oranı (kat)	Açıklama
4.5	2.6	12.5→29.5	2.36	Debi, hidrolik yükleme, temas süresi, malzeme miktarı sabit olup, sadece dane çapı küçültülmüştür.
	4.6	13.0→25	1.92	

4.5 dakika temas süresinde 2.6 cm kolon çapında, dane çapı $1 < d < 2$ mm'den $0.5 < d < 1$ mm'ye düşürüldüğünde servis süresi 2.36 kat artarken kolon çapı 4.6 cm olduğunda 4.5 dakika temas süresi ile dane çapı $1 < d < 2$ mm'den $0.5 < d < 1$ mm'ye değiştirildiğinde servis süresi artış oranı, yaklaşık 1.92 kat olduğu Tablo 6.9'dan izlenebilmektedir. Dane çapı küçültülmesi ile ortalama 2.14 kat servis süresi artışı olmuştur.

Debi ve malzeme miktarı hiç değiştirilmeden temas süresi 4.5 dakika için kolon çapı 2.6 cm'den 4.6 cm'e ve 9 dk temas süresi için de kolon çapı 2.6 cm'den 4.6 cm'e yükseltilerek elde edilen servis süreleri Tablo 6.10'da verildiği gibi karşılaştırılmıştır. Aynı temas sürelerinde kolon çapı değişikliği ile servis süresinin pek değişmediği söylenebilir. Servis süresindeki ortalama artış oranı 1.15 olmaktadır.

Tablo 6.10 Temas süresi 4.5 dk ve 9.0 dk sabit tutulup sadece kolon çapının değişiminin servis süresine etkisi

Temas süresi (T_c , dk)	Servis Süresi (T_s , saat)	Servis Süresi Artış Oranı (kat)	Açıklama
4.5	12.5→13	1.04	Kolon çapı 2.6cm→4.6cm'e çıkarılmıştır
9	39 →49	1.25	

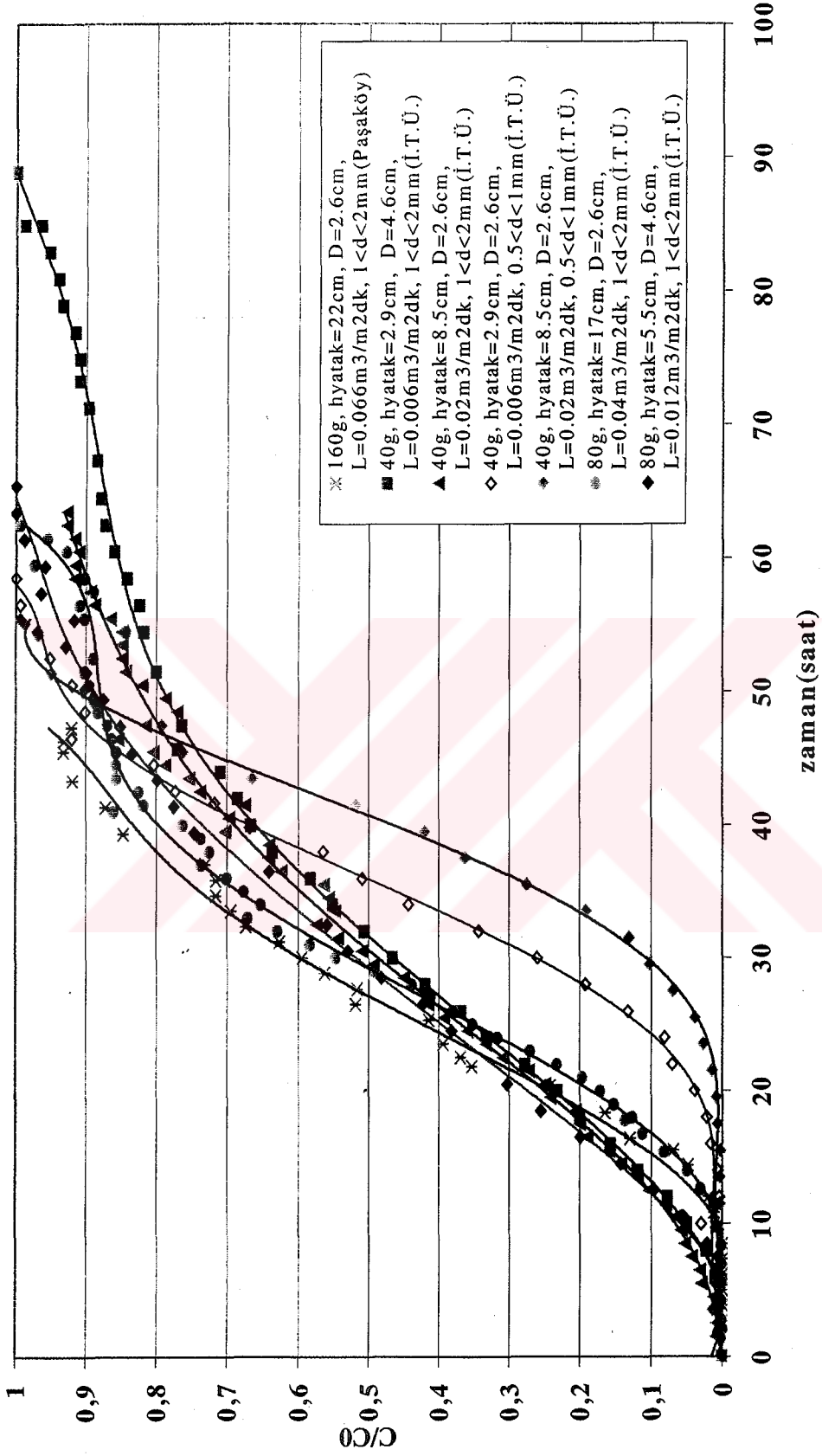


Şekil 6.25 Evsel nitelikli farklı atıksuların sabit temas süresinde ve değişik kolon işletim şartlarındaki kırılma noktası (breakthrough) eğrileri

Çalışmanın ilk aşamasında İ.T.Ü. ve daha sonraki aşamasında Paşaköy atıksuları kullanılmıştır. Yakın temas süresi (4.5-5 dk)'nde kolon çapı, malzeme miktarı / yatak yüksekliği, ve hidrolik yükleme farklılıklarının yanısıra atıksuların farklı kaynaktan olması durumunda kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin nasıl etkilendiğinin karşılaştırılması amacıyla Şekil 6.25 hazırlanmıştır. Kolon çapları 2.6 ve 4.6 cm olarak değişirken, kolon yatak yükseklikleri 2.9, 5.5, 8.5, 17 ve 22 cm ve hidrolik yüklemeler ise 0.006, 0.012, 0.02, 0.04 ve 0.066 m³/m²dk olmak üzere farklılıklar göstermesine rağmen kırılma noktası (breakthrough).eğrilerinin genel görünümünün belli bir aralıkta birbirleriyle benzerlik içerisinde oldukları gözlenmiştir.

Evsel nitelikli atıksudan Bigadiç klinoptiloliti ile amonyağın giderilmesi amaçlandığında, yaklaşık 5 dk temas süresinde 15-20 mg/L giriş amonyak konsantrasyonu için iyon değiştirici kolon, farklı işletme şartlarında çalıştırılrsa bile görülebilecek genel kapasitenin Şekil 6.25'deki eğrilere benzer olması beklenebilir. Elde edilen bu sonuçlar, bu tür bir prosesin gerçekleştirilmesinde fikir verici nitelikte olup ilk yaklaşımın yapılmasında kullanılabilir özelliktedir.

Gerçek atıksular ile çalışılması, atıksudaki diğer katyonların etkisi ve pH gibi parametrelerin, kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinde bir miktar farklılık meydana getirmesi doğaldır. Fakat genel olarak tüm kırılma noktası eğrilerinin % 90 verim elde edilecek şekilde servis süreleri karşılaştırıldığında, saptanan servis süreleri aralığının 12.5-16 saat olduğu belirlenmiştir. Sadece aynı temas süresinde klinoptilolit dane çapı küçültüldüğünde, kolon kırılma noktası eğrileri ve servis süresi Şekil 6.25'deki kırılma noktası eğrilerine göre büyük farklılık göstermektedir. Bu durum Şekil 6.26'dan görülebilmektedir. Kolon çapı, hidrolik yükleme, yatak yüksekliği ve atıksu içeriğinin farklı olması aynı temas süresinde kırılma noktası (breakthrough) eğrileri dane çapının farklı olması kadar etkili olmamaktadır.



Şekil 6.26 Eysel nitelikli farklı atıksuların sabit temas (4.5-5dk) süresinde ve değişik kolon işletim şartlarında kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin davranışı

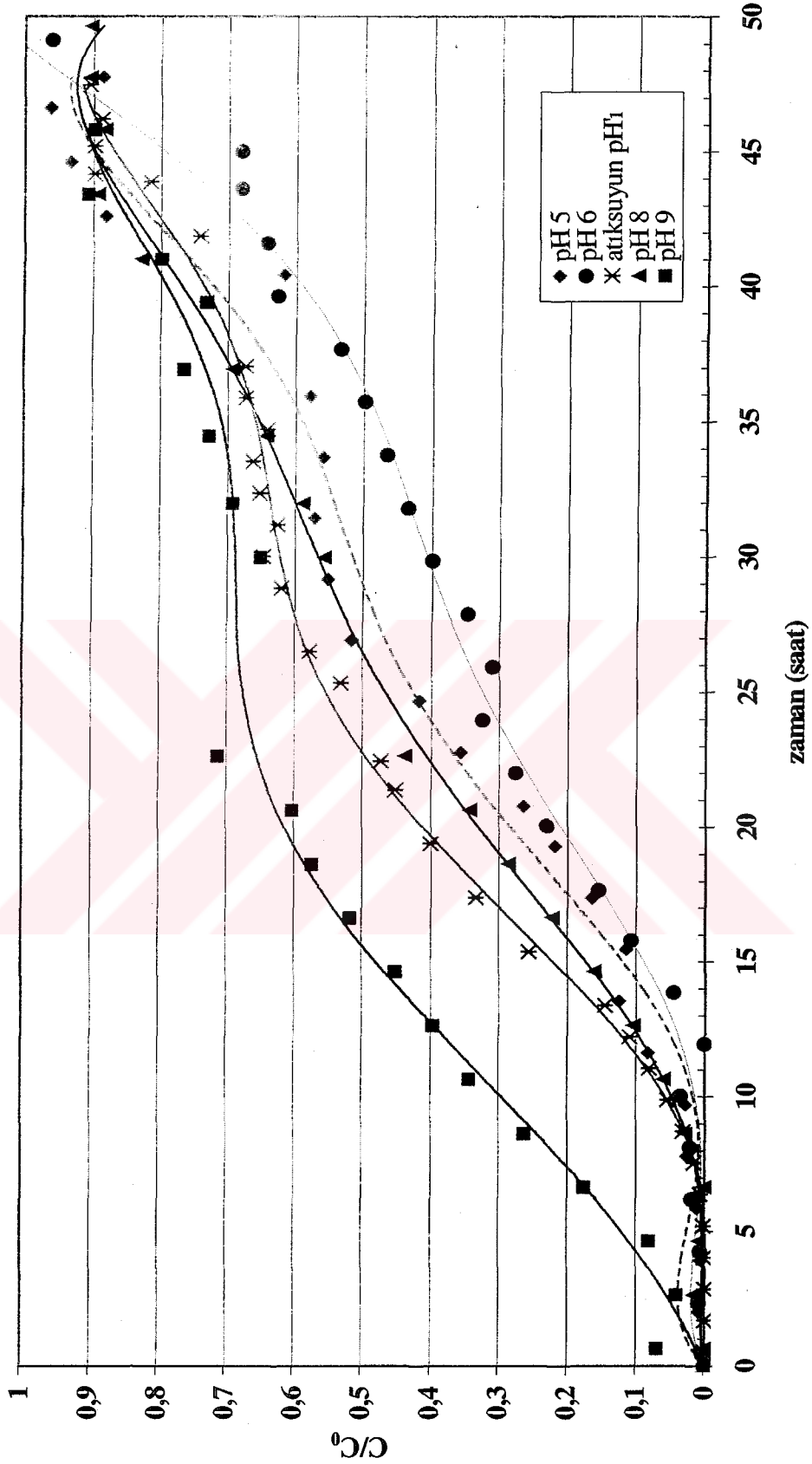
Atıksuyun pH Değişimlerinin Etkisi

Bu kısım deneylerde, Paşaköy Arıtma Tesisi atıksuyu gibi gerçek, ikincil arıtmadan geçmiş bir atıksu kullanarak klinoptilolit ile iyon değişimi metodunda amonyak giderimine pH'ın etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla Tablo 5.8'deki işletme şartlarında kolon çalışmaları yapılmıştır. pH 5, 6, 8, 9 ile doğal atıksuyun pH 7.1-7.3 değerlerinde elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri Şekil 6.26'da verilmiştir. Kırılma noktası eğrileri karşılaştırıldığında en yüksek amonyak gideriminin pH 6'da gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durumda % 90 verimle işletme esasına göre servis süresi, doğal pH değeri olan 7.1-7.3'de 11 saat iken pH 6'da ise 14 saat olmaktadır. Gerçek evsel nitelikli bir atıksudan Bigadiç klinoptiloliti yardımıyla amonyak giderimi için en uygun pH aralığının pH 5-8 olduğu ve en iyi sonucun ise pH 6'da gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Daha önceki deneylerde (Bölüm 6.1) aynı tip atıksu kullanılarak yapılan pH izoterm çalışmaları sonucunda ise uygun pH aralığı pH 3-8 olarak belirlenmiştir. Literatürde sentetik evsel nitelikli atıksu kullanarak yapılan kolon çalışmalarında ise klinoptilolit ile iyon değişimi yoluyla amonyak gideriminde en ideal pH değerinin 6 olduğu tespit edilmiş ve optimum pH aralığı 4-8 olarak verilmiştir (Koon ve Kaufman, 1975). Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen kesikli ve sürekli deneylerde ve literatürde rastlanan çalışmalarda, klinoptilolit ile amonyak değişimi açısından en kötü pH seviyesinin pH 9 ve pH 9'un üzeri olduğu saptanmıştır. Klinoptilolit tarafından tutulan amonyak aslında amonyum iyonudur. Yüksek pH seviyesinde de serbest amonyak haline geçen amonyum iyonu miktarı Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi oldukça arttığından klinoptilolit ile iyon değişimi prosesi bundan fazlaca etkilenmektedir.

Evsel atıksuların pH değeri pH 5-8 aralığında olduğunda, Bigadiç klinoptiloliti ile amonyak giderime veriminin etkilenmesi beklenmez iken, pH 8'in üzerine çıkılmaya başladığında iyon değişimi prosesinin kötüleşmesi sonucu verimde azalmanın olması beklenen bir sonuçtur. pH asidik tarafta olduğunda pH 6 ve altında prosesdeki verim değişimi daha az beklenebilir. Genel olarak evsel atıksuyun pH aralığı pH 6-9 aralığında rastlanmaktadır ve klinoptilolit pH 6-8 aralığında verimli bir şekilde kullanımı sağlanırken pH 8'in üzerinde proses veriminde düşme beklenmelidir.

Giriş atıksuyu pH değerinin amonyak giderimine etkisi

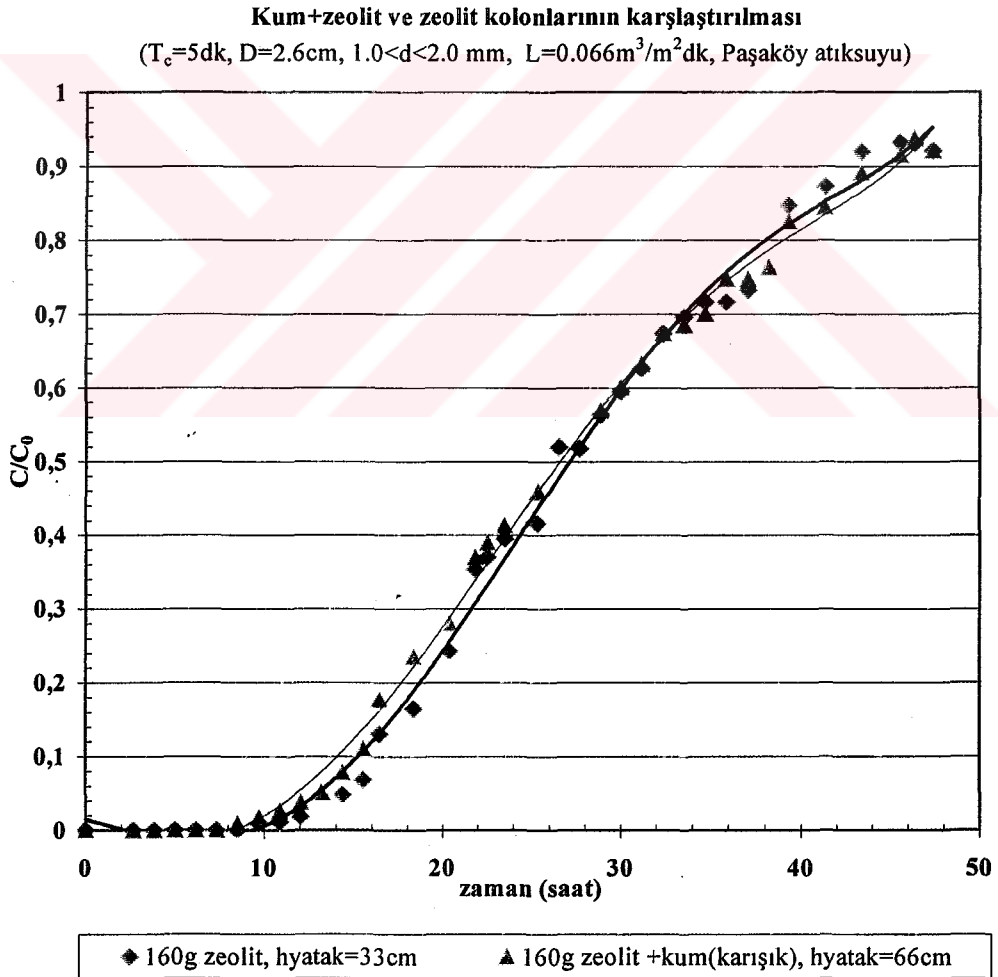
($T_c=5$ dk, $L=0.044$ m³/m² dk, $1.0 < d < 2.0$ mm dane çapı ve $D=2.6$ cm)



Şekil 6.27 Gerçek evsel atıksuyun farklı pH'larında amonyak kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin değişimi

Filtrasyon Kolonu Deneyleri

Bu çalışmada ayrıca, faaliyet halindeki bir arıtma tesisinde kum filtresi bulunması durumunda, klinoptiloliti kum filtresi içerisine koyarak tesisin amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderilmesinin sağlaması yoluyla tesis içi iyileştirmenin (upgrading) yapılabilirliği sınanmıştır. Bu doğrultuda deneysel çalışma kapsamında içerisinde, klinoptilolit kolonu ve kum+klinoptilolit karışımı birlikte olan kolonların kırılma noktası eğrileri eşit işletme şartları altında karşılaştırılmış, klinoptilolitin, kum+klinoptilolit filtresi içindeki en uygun yeri ile kum klinoptilolit oranlarının prosese etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Kum ile klinoptilolit ve aynı miktarda yalnız başına klinoptilolit bulunan kolonlar paralel çalıştırılmış ve Şekil 6.28'deki kırılma noktası (breakthrough) eğrileri belirlenmiştir. Kolonların diğer özellikleri

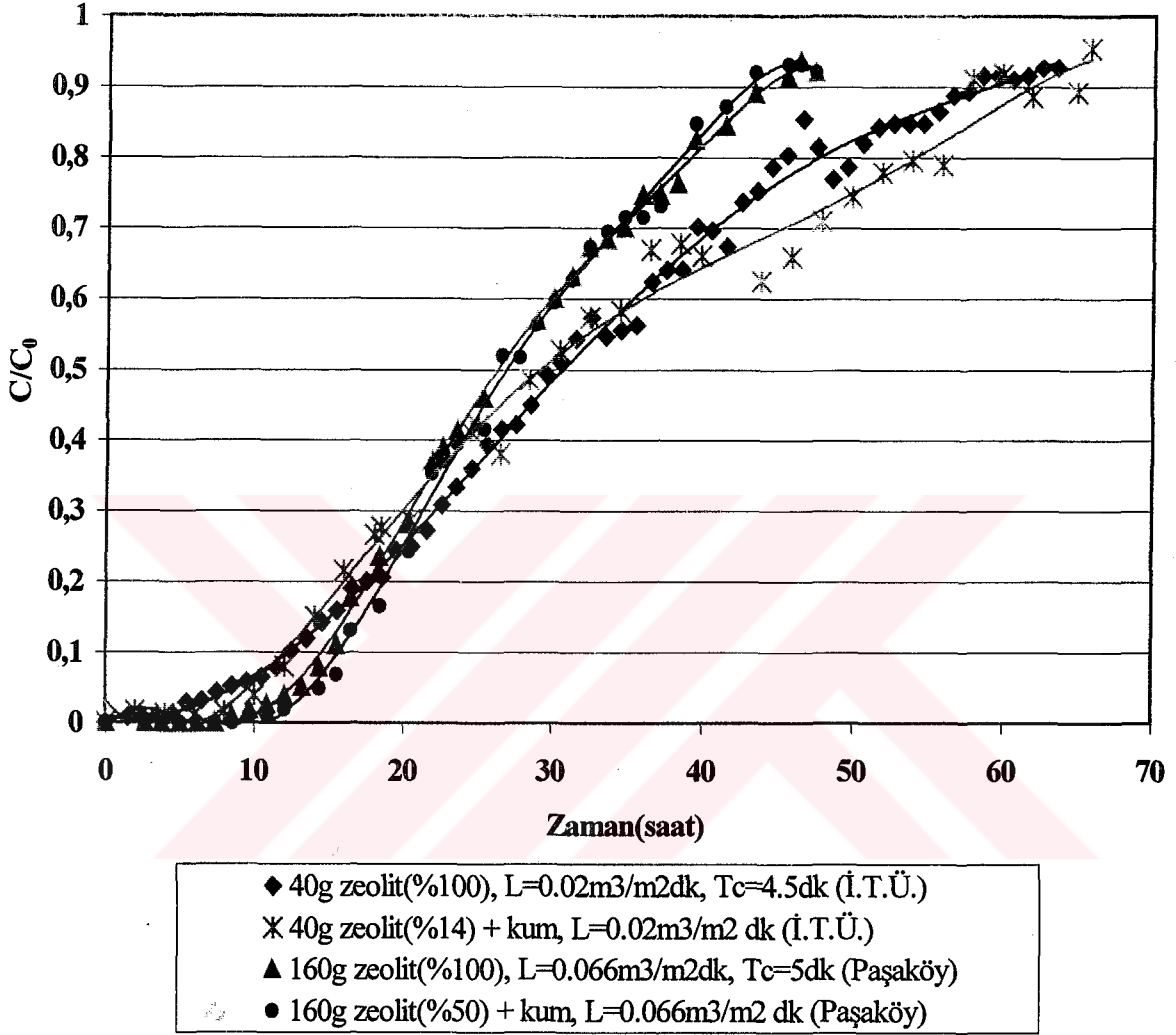


Şekil 6.28 Klinoptilolit-kum karışımı kolon ile sadece klinoptilolitin bulunduğu kolonların kırılma noktası eğrilerinin karşılaştırılması

ve çalışma şartları Tablo 5.8'de verilmiştir. Paşaköy atıksuyu kullanılarak sabit amonyak yükü altında aynı atıksu ve aynı şartlarda çalıştırıldığında, bu iki kolonun kırılma noktası (breakthrough) eğrileri üst üste gelecek kadar uyumlu ve yakın çıkmıştır. Bu durumda her iki kolonun da aynı miktarda amonyak giderim kapasitesine sahip olduğunu ve klinoptilolit filtre malzemesi ile birlikte kullanıldığında iyon değişimi kapasitesinin değişmediği, yani malzemenin filtrelerde kullanımı ile amonyak değişim kapasitesinde kayıp olmadığı belirlenmiştir. Kumun da amonyak gideriminde herhangi bir etkisi olmadığını söylemek mümkündür. Akça Güven (1997), Beli-Plast klinoptiloliti ile yaptığı aynı tür deneylerde de benzer sonuca ulaşılmıştır.

İ.T.Ü. ve Paşaköy atıksuları ile yapılan kum filtresi deneylerinde, kolonlardaki kum ve klinoptilolit oranları sırasıyla % 14 ve % 50 olarak farklı olacak şekilde alınmış ve kolonların özellikleri ile işletme şartları Tablo 5.8'de verilmiştir. Şekil 6.29'da bu farklı klinoptilolit+kum oranlarında elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri görülmektedir. Kolon hacminin %14'ü olacak şekilde kolona 40 gram klinoptilolit doldurulmuş yine eşit miktarda klinoptilolit kullanılarak kum ve zeolitin karışık bulunduğu kolon teşkil edilmiştir. İki kolon İ.T.Ü. atıksuları ile klinoptilolit temas süresi 4.5 dakika olacak şekilde paralel olarak çalıştırılmıştır. Aynı şekilde % 50 klinoptilolit hacim oranında 160 gram sadece klinoptilolit ve kum+klinoptilolit kolonu Paşaköy atıksuları ile aynı şartlarda 5 dakika klinoptilolit temas süresinde işletilmiştir. Kolonlarda kum ile birlikte kullanılan klinoptilolit oranları ve atıksu kaynakları farklı olsa bile 4.5-5 dakika gibi yakın temas sürelerinde kolonların iyon değişimi kapasitelerinin benzer olduğu ancak kırılma noktası eğrilerinin eğimlerinin hidrolik yüklemelerdeki farklılık ve iki değişik gerçek atıksu ile çalışılmasından dolayı bir miktar ayrıldığı gözlenmiştir. Kırılma noktası eğrileri, % 90 ve üzerinde verim sağlayacak şekilde kolonların işletilmesi incelendiğinde İ.T.Ü. için 4.5 dakika klinoptilolit temas süresinde kolon servis süresinin 13 saat ve Paşaköy atıksuyu için 5 dakika klinoptilolit temas süresinde kolon servis süresinin 16 saat olduğu belirlenmiştir. Kolonlardaki klinoptilolit hacminin tüm kolon yatak hacmine oranı % 14'den % 50'ye çıkarıldığında başka bir deyişle 3.5 kat arttırıldığında, kolon hizmet sürelerinde 0.82 oranında yaklaşık 3 saatlik bir farklılık tespit edilmiştir.

Kolonlarda farklı oranlarda zeolit ve zeolit+kum(karışık)
(D=2.6cm, 1.0<d<2.0mm)

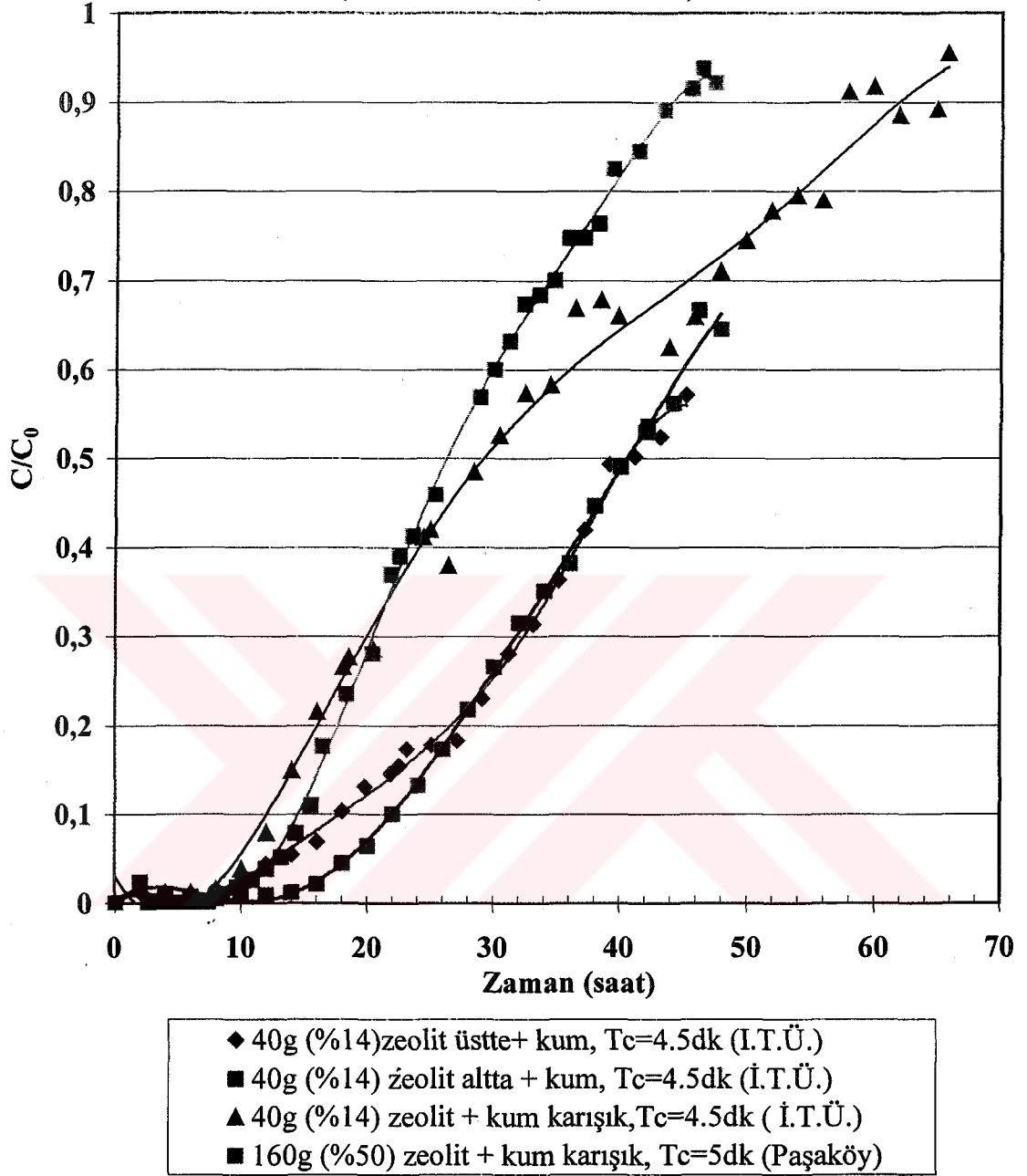


Şekil 6.29 Farklı oranlardaki kum–klinoptilolit ve klinoptilolit kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin karşılaştırılması

Kum filtresi içinde, kum ve klinoptilolit birlikte kullanımı sırasında klinoptilolit, en yüksek amonyak gideriminin sağlanması için kolonun neresine yerleştirilmesinin uygun olacağı, farklı kolon dizilişleri denenerek araştırılmıştır. Bu amaçla, kum ve klinoptilolit karışık bulunması, klinoptilolit kumun üstünde veya altında olması gibi alternatifler için kırılma noktası (breakthrough) eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerin çıkarılması sırasında Tablo 5.5'de de izlenebildiği gibi her zaman aynı özelliklere sahip kolon ve aynı miktarda (40 gram) klinoptilolit

kullanılmıştır. Şekil 6.30'da bu kolonların işletimi sonucu elde edilen kırılma noktası eğrileri görülmektedir. Burada klinoptilolit, kolonun alt ve üst kısmında kullanılması hallerinde her zaman kum ve klinoptilolit karışık olduğu durumdan daha iyi amonyak giderimi sağlandığı en yüksek klinoptilolit kapasitesinin ise kolonun alt bölgesine yerleştirildiğinde olduğu belirlenmiştir Kırılma noktası (breakthrough) eğrilerine bakarak % 90 ve üzerinde amonyak gideriminin sağlandığı servis süreleri karşılaştırıldığında; klinoptilolit altta olması durumunda 22 saat ile en yüksek servis süresine ulaşılırken klinoptilolit üstte olduğunda bu süre 18 saate düşmekte ve klinoptilolit kum ile karışık olduğunda ise 12 saat olmaktadır. Anlaşıldığı gibi klinoptilolit kolonun alt kısmına yerleştirilmesi ile yaklaşık 10 saatlik daha uzun kullanım süresi sağlanmakta ve kolon rejenerasyon sıklığı günde iki kere yerine neredeyse günde bir kereye düşürülebilmektedir. Kum ve klinoptilolit, tek bir filtrasyon kolonu içinde ayrı iki tabaka halinde yerleştirilmesi durumunda, kolonun geri yıkanması ve rejenerasyonu sırasında kum ve klinoptilolit yataklarının düzeninin sağlanması gereklidir.

Kum+zeolit kolonunda en uygun zeolit yeri
(D=2.6cm kolon, $1 < d < 2$ mm)



Şekil 6.30 Kum+klinoptilolit kolonunda klinoptilolit farklı konumlarda yerleştirilmesi sonucu elde edilen kırılma noktası (breaktrough) eğrileri

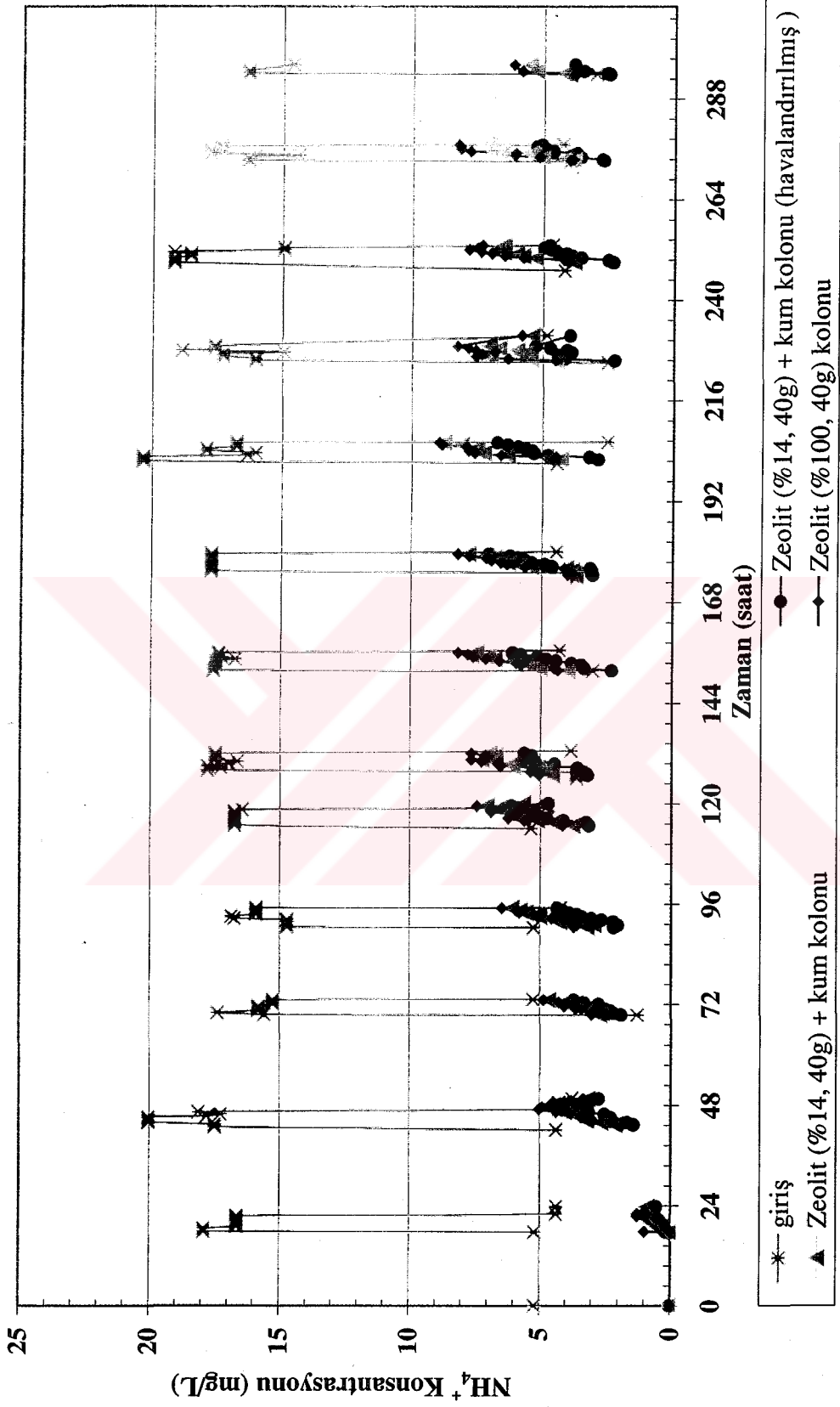
6.2.2 Pik Yüklemeleler

Temel kolon ve filtrasyon çalışmalarının ışığında değişik konfigürasyonda farklı işletme şartları altında pik yükleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. I. pik yükleme çalışması, İ.T.Ü. kanal suları ile 5 dakika temas süresinde ilk defa Bigadiç klinoptilolitinin pik amonyak yükleri altındaki performansının izlendiği çalışma niteliğindedir. Klinoptilolit temas süresi 10 dakika olan II. ve III. pik yükleme çalışmalarında, ikincil arıtmadan geçmiş gerçek atıksu ile amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi araştırılmıştır. Bu yolla sistemin gerçek atıksudaki başarısı irdelenmiştir. Bu kısımdaki çalışmanın genelinde İyon değiştirici kolon, çok amaçlı filtreler ve biyofiltreler değişik şartlarda pik yüklere maruz bırakılarak amonyak giderme başarıları incelenmiştir.

I. Pik Yükleme Çalışması

İ.T.Ü. kanal suyu kullanıldığı I. pik yükleme çalışmasında, kolonların zeolit temas süreleri temel kolon çalışmasındaki verilerin ışığında 4.5 dakika olarak ayarlanmıştır. Tablo 5.9'da kolonların diğer özellikleri ile Şekil 5.4'deki deney düzeneği oluşturularak, 13 gün kesintisiz bu pik yükleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Sisteme her gün bir kerelik 3 veya 4 saat süre ile 14-21 mg NH_4^+/L aralığında değişen pik yükleme beslemesi yapılmış ve pik harici zamanlarda ise giriş konsantrasyonu 3-5 mg NH_4^+/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney sistemi, sadece 40 g klinoptilolit bulduğu iyon değiştirici kolon ile kum ve 40 g klinoptilolit karışık olarak bulunduğu kum+ klinoptilolit kolonlarından ibarettir.

Şekil 6.31'de deney sistemi kolonlarının giriş ve çıkış amonyak konsantrasyonları görülmektedir. İlk 24 saat içindeki pik yüklemede kolonların amonyak çıkış konsantrasyonlarının sıfıra yakın değerlerde olduğu ve daha ileriki piklerde klinoptilolit iyon değişimi kapasitesinin büyük oranda kullanılmaya başlanmasıyla kolon çıkış konsantrasyonlarının artmaya başladığı izlenmiştir. İlk günde tüm kolonların çıkış konsantrasyonlarının yaklaşık birbirlerine yakın olduğu ancak 4. günde havalandırılmış atık su ile beslenen kolonun çıkış konsantrasyonu diğer iki kolonun oksijen konsantrasyonundan daha yüksek olmasından dolayı bu



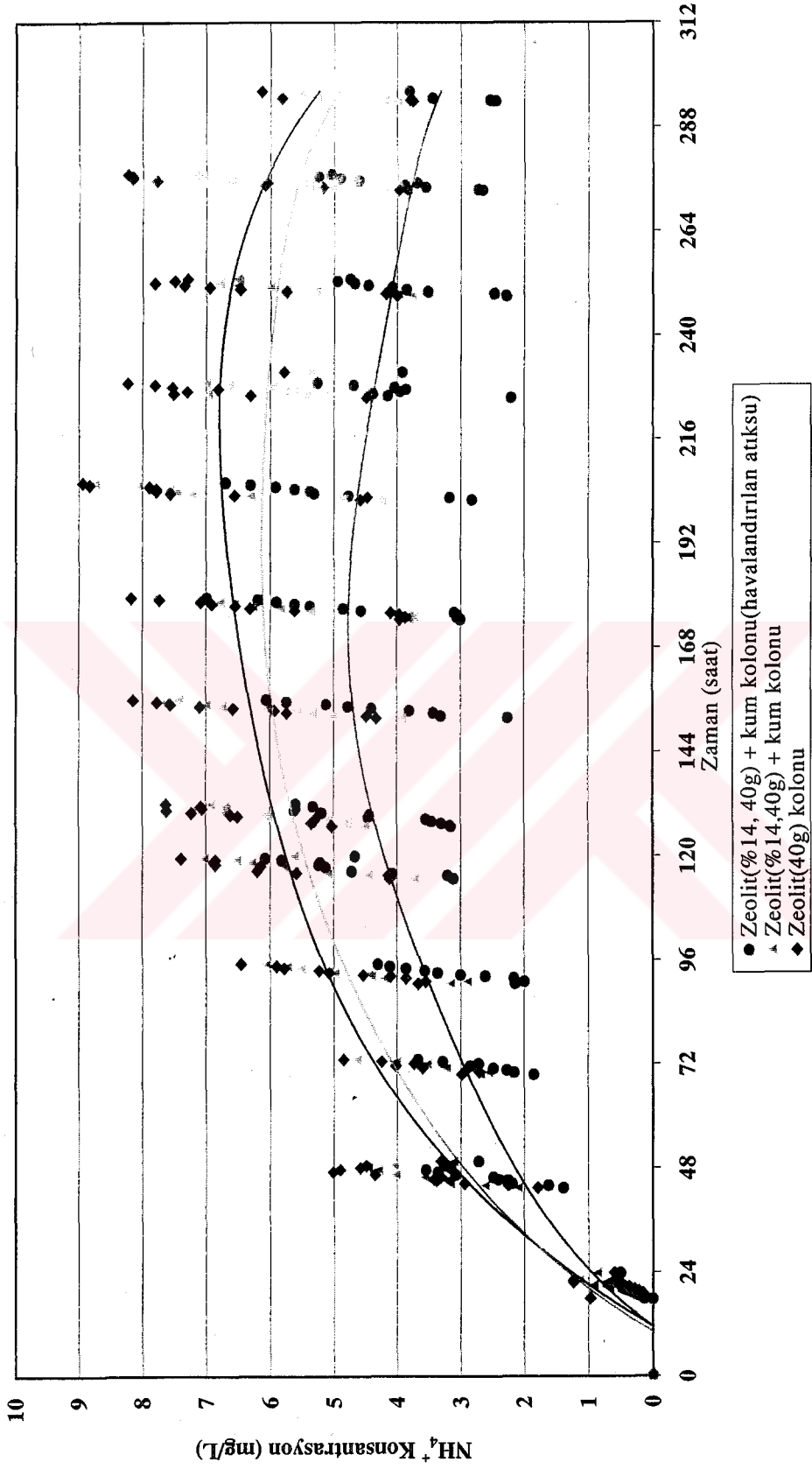
Şekil 6.31 4.5 dakika zeolit temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışması kolon giriş ve çıkış amonyak (NH_4^+) konsantrasyonlarının zamanla değişimi

kolonun çıkış konsantrasyonlarının daha düşük değerlere ulaştığı görülmüştür.

Bu farklılığın kolonun havalandırılmış atık su ile beslenmesi nedeniyle kaynaklanan biyolojik aktivite (nitrifikasyon) ile ilgili olduğu düşünülmüştür. Bu kolon ile diğer kum+klinoptilolit kolonu arasındaki tek fark, kolonlara verilen atıksudaki oksijen konsantrasyonu içeriğidir. Bu durumda, diğer kolona göre daha yüksek olan oksijen girdisi, nitrifikasyonu teşvik etmiş ve daha yüksek amonyak tüketimi söz konusu olmuştur. Nitrifikasyon bakterileri oksijenli ortamda faaliyet gösteren organizmalar olduğundan ortamdaki oksijenin az olması biyolojik aktiviteyi sınırlamıştır.

Bu pik çalışmasında kolonlardan birine atıksuyun havalandırılması ile daha yüksek oksijen verilmiş ve bunun da biyolojik aktiviteyi arttırdığı görülmüştür. Ancak atıksuyun maksimum oksijen içeriği, suyun doygunluk konsantrasyonuna kadar olabilmektedir. Bundan daha fazla kolona atıksu ile oksijen temini mümkün değildir. Atıksuyun ulaşabileceği maksimum çözünmüş oksijen konsantrasyonu sıcaklık ve tuzluluğa bağlı olarak temiz suda 20°C sıcaklık için 9 mg/L olarak verilmiştir (Metcalf&Eddy, 1991). 1 mg/L NH_4^+ 'ün nitrata dönüşebilmesi için yaklaşık 4.3 mg/L oksijene ihtiyacı vardır (Metcalf&Eddy, 1991; Randal vd., 1992). Kolonda büyüyen nitrifikasyon bakterileri atıksudaki oksijeni kullanarak amonyağı nitrata dönüştürmektedirler. Bu durumda kolonda nitrifikasyon ile uzaklaştırılabilecek maksimum amonyak konsantrasyonunun yaklaşık 2-2.5 mg/L civarında olması beklenir. İki aynı özellikteki kum+klinoptilolit kolonu sonuçları incelendiğinde ise havalandırılan atıksu ile beslenen kolon çıkış amonyak konsantrasyonu, diğer kolonun çıkış konsantrasyonlarından yaklaşık olarak 1.6-2.5 mg/L seviyesinde daha düşük olduğu saptanmıştır.

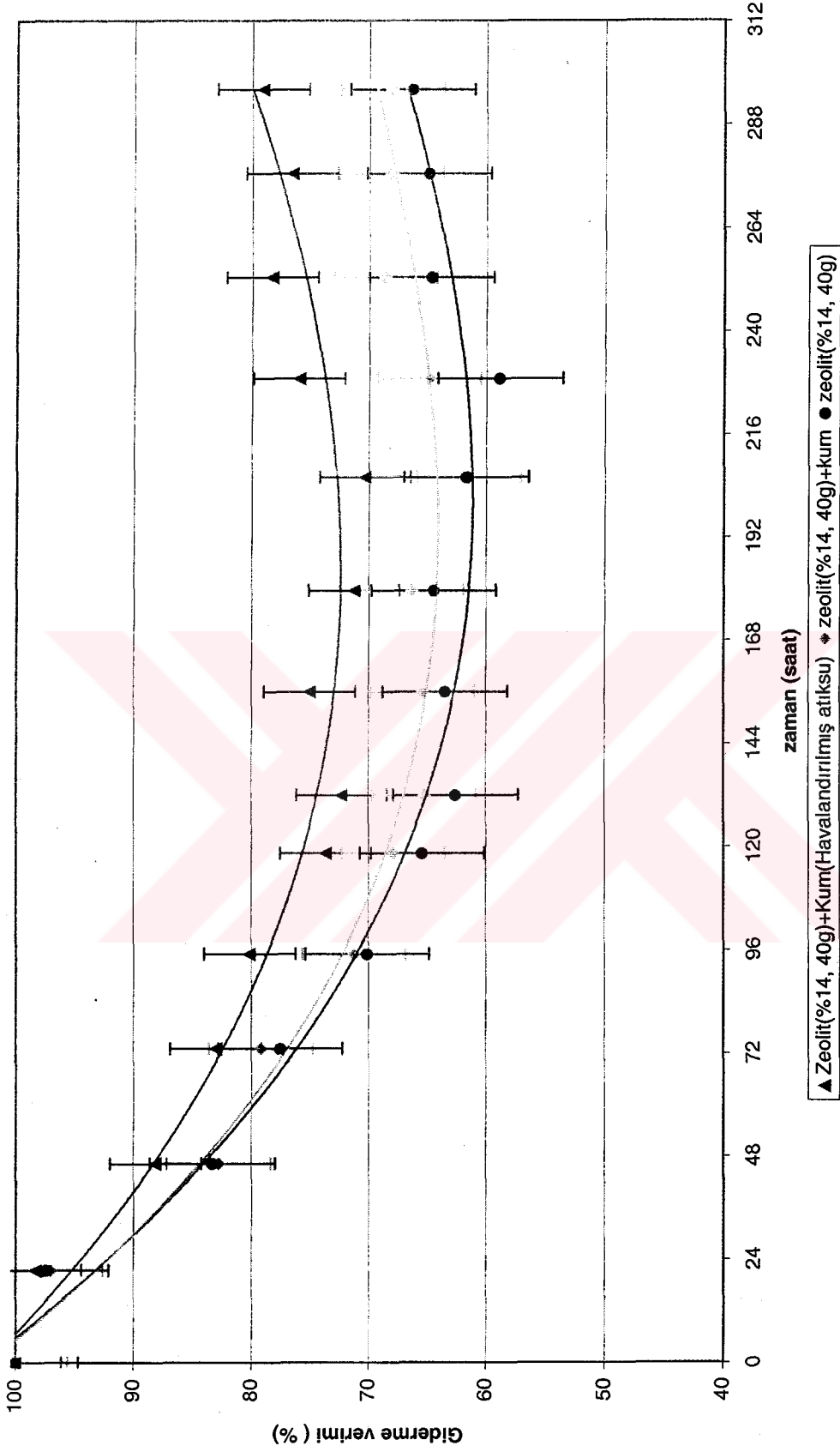
Şekil 6.32 incelendiğinde üç kolon yaklaşık olarak 2. günden itibaren havalandırılmış atıksu ile beslenen kolon çıkış amonyak konsantrasyonlarının diğer kolonlara göre anlamlı derecede farklılık gösterdiği görülmüştür. Havalandırılmayan atık su ile beslenen kum+klinoptilolit ve klinoptilolit kolonu çıkış amonyak konsantrasyonları arasında ilk 8 gün'de bariz bir farklılaşma izlenmemiştir. Ancak 9. günde tüm kolonlar arasında amonyak çıkış konsantrasyonlarında bir miktar ayrılma olmuştur. Ekstra oksijen girişi olmayan



Şekil 6.32 4.5 dakika zeolit temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışması kolon çıkış amonyak (NH_4^+) konsantrasyonlarının zamanla değişimi

kum+klinoptilolit kolonu ve yalnız klinoptilolit bulundugu kolonlar karşılaştırıldığında, kum+klinoptilolit kolonunun daha düşük çıkış konsantrasyonu verdiği Şekil 6.31 ve 6.32'de görülmektedir.

Her iki kolonda aynı miktarda klinoptilolit olmasına karşın kolondaki malzeme miktarı (yatak yükseklikleri) ve kolon hidrolik bekleme süreleri farklıdır. Bu durumda hidrolik bekleme süresi daha uzun ve yüzey malzemesi daha fazla olan kum+klinoptilolit kolonunun kısıtlı oksijende bir miktar daha fazla amonyakı giderebildiği düşünülmüştür. Her bir kolon için, kolon giriş konsantrasyonları altında verdikleri çıkış konsantrasyonlarının Ek A'da verilen Şekil A.1, Şekil A.2 ve Şekil A.3'deki gibi değiştiği belirlenmiştir. Tüm kolonların maksimum amonyak çıkış konsantrasyonuna 7. veya 8. günlerdeki pik amonyak yüklemelerinde ulaşılmıştır. 8. günden sonra tüm kolonların çıkış konsantrasyonu azalmaya başlamaktadır. Kolon çıkış konsantrasyonları Şekil 6.32 incelendiğinde 8. gün (192. saat)'den sonra her kolonun kendi ortam şartlarının müsaade ettiği sayıda nitrifikasyon bakterilerinin ürettiği ve dolayısıyla pik amonyak girişlerinde tüm kolonlarda daha önceki gün'lere göre çıkış konsantrasyonlarında azalma başladığını söylemek mümkündür. Kolonlar kendi aralarında kıyaslandığında beklenildiği gibi her zaman en iyi amonyak giderimi, havalandırılmış atıksu ile beslenen kum+klinoptilolit (% 14, 40 g) kolonunda olduğu, her bir kolon içinelde edilen noktalardan geçirilen en uygun eğrilerden kolaylıkla görülebilmektedir. Aynı özellikteki kum+klinoptilolit kolonu ile karşılaştırıldığında atıksudaki fazla oksijenin nitrifikasyon bakterilerinin faaliyetleri için teşvik edici olduğu anlaşılmaktadır. Kolonlarda hem fizikokimyasal (iyon değişimi) hem de belli bir süre sonra biyolojik (nitrifikasyon) aktivite birlikte çalışarak kolon girişindeki piklerin giderildiği söylenebilir. Bu durumda biyolojik aktivitenin amonyak giderimine olumlu etkisi olmaktadır. Çalışılan üç kolonun pik yükleme sırasındaki amonyak giderme verimlerinin nasıl değiştiği, her bir kolon için bir günlük piklerde ölçülen konsantrasyonların % 95 güveninirlik seviyesi (confidence level)'nde bulunan ortalama nokta ve sapmalarından geçen en uygun eğrilere göre değerlendirilmiştir. Şekil 6.33'de her kolon için % 95 güveninirlik seviyesine göre belirlenen ortalama noktalardan geçen en uygun eğriye göre verimlerin değişimi izlenebilmektedir. Ortalama olarak minimum giderme veriminin % 59 ile klinoptilolit tek başına bulunduğu iyon değiştirici kolonda olduğu görülmektedir.



Şekil 6.33 4.5 dakika zeolit temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile gerçekleştirilen I. pik yükleme çalışması ortalama amonyak (NH_4^+) giderme verimlerinin zamanla değişimi

Klinoptilolit ve kumun birlikte olduğu kolonda, tek başına klinoptilolitin bulunduğu iyon değiştirici kolona göre genellikle % 3-4 daha yüksek verim ile çalıştığı tespit edilmiştir.

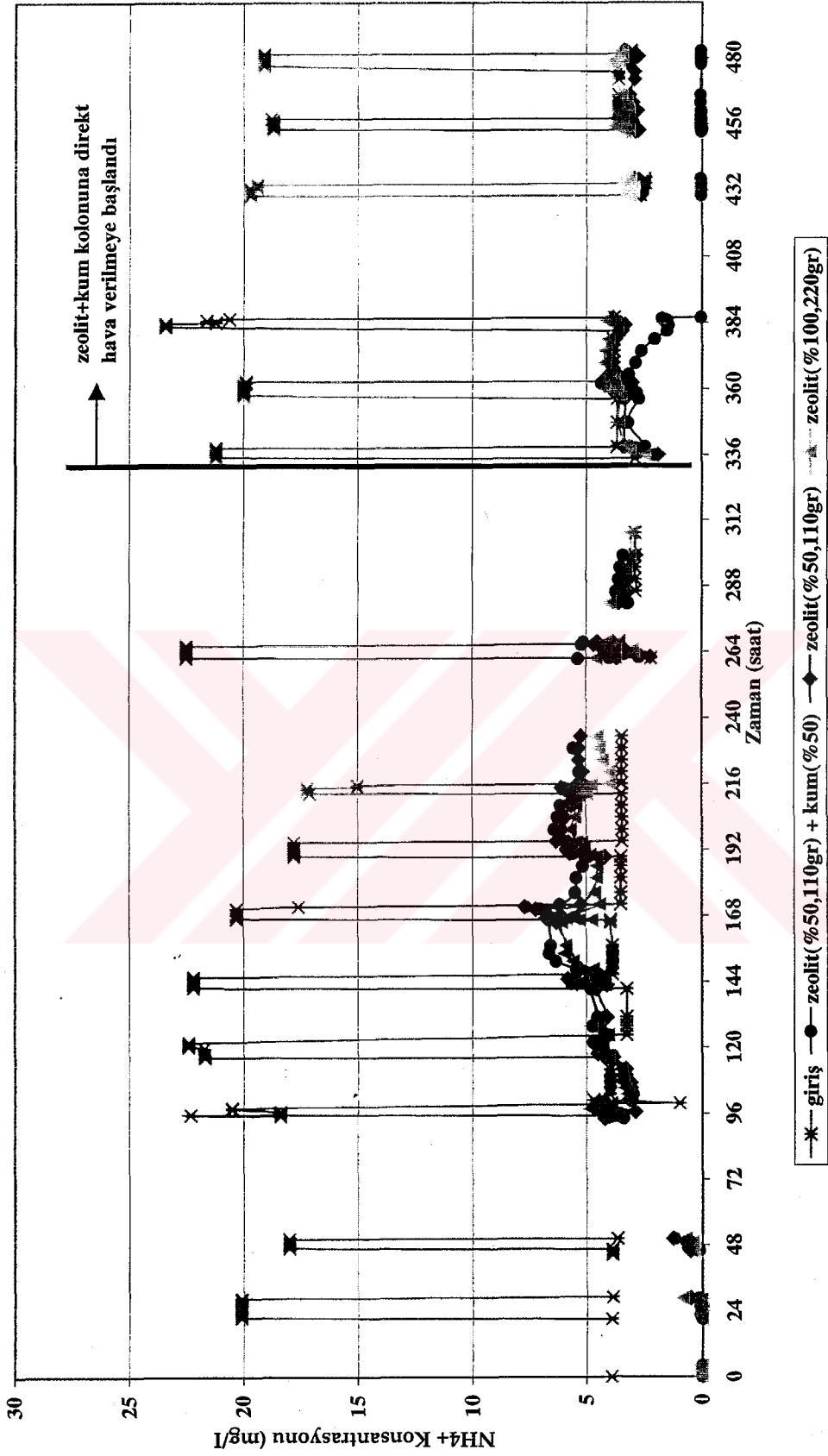
En uygun verim eğrilerine göre, amonyak gideriminin minimum olduğu noktalar karşılaştırıldığında havalandırılmış atıksu ile beslenen kum+klinoptilolit kolonu, % 70 giderme verimi ile diğer kum+zeolit kolonundan % 8 ve zeolit kolonundan % 11 daha iyi verim sağlamaktadır. Kolon verimleri 9. günden sonra zamanla artarak 13. günde havalandırılan atıksu ile beslenen zeolit+ kum kolonu % 78, diğer kum+zeolit kolonu % 69 ve zeolit kolonu % 66 verimlere ulaşmaktadır. Bu şartlarda kolonların amonyak çıkış konsantrasyonları sırasıyla 3.6 mg/L, 5 mg/L ve 6 mg/L olmuştur.

Kum ve zeolit karışımı olan iki kolon arasındaki fark sadece kolona verilen oksijen miktarının fazla olmasıdır. Bu da bize oksijen kısıdının amonyak giderimini etkilediği ve eğer oksijen kısıdı olmaz ise daha yüksek amonyak konsantrasyonlarının giderilebileceğini göstermiştir.

II. Pik Yükleme Çalışması

Paşaköy ileri arıtma tesisi çıkış sularının kullanıldığı bu pik yükleme çalışmasının I. pik yükleme çalışmasından en önemli farklılıklarından birisi, birinci kademe azot prosesinden geçmiş evsel nitelikli gerçek bir atık su ile yapılmış olmasıdır. Diğer bir farklılık ise kolonlardaki zeolit temas süresinin 4.5 dakikadan 10 dakikaya yükseltilmesidir. Bu pik yükleme çalışmasının deney düzeneği Şekil 5.5 ve kolonların işletme şartları Tablo 5.10'da verilmiştir. Deney sistemindeki kolonlardan biri çok amaçlı filtre olup, kolonun alt kısmında 110 gram klinoptilolit (% 50) ve üst kısmında kum (% 50) ayrı yataklar şeklinde teşkil edilmiştir. Diğer iki kolondan birisi çok amaçlı filtredeki klinoptilolite eşit miktarda (110 g) klinoptilolitin yalnız başına bulunduğu kolon ile diğeri çok amaçlı filtredeki yatak yüksekliğine eşit yükseklikte, sadece klinoptilolitin bulunduğu kolondur. Bu çalışmada, sadece kum+klinoptilolit kolonuna 335. saatte direkt hava verilerek nitrifikasyon kısıdı kaldırılmış ve kolonlar arasındaki farklılıklar gözlenmiştir.

Kolonların giriş amonyak yükleri ve bu yükler altında kolon çıkış amonyak konsantrasyonları Şekil 6.34'de izlenebilmektedir. Üç kolon aynı zeolit temas



Şekil 6.34 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması kolon giriş ve çıkış amonyak (NH₄⁺) konsantrasyonlarının zamanla değişimi

süresinde çalıştırıldığı için çıkış amonyak konsantrasyonları, pik yüklemeler altında birbirlerine yakın olmuştur. Kolonların tümü başlangıçtaki ilk iki pik yüklemeyi çok iyi gidererek 1 veya 1 mg/L'nin altında çıkış konsantrasyonlarına ulaşılmasını sağlamışlardır. 2. günden 7. güne kadar olan piklerdeki kolon çıkış konsantrasyonları genel olarak artarak devam etmiştir. En yüksek çıkış konsantrasyonunun görüldüğü 7. günde esas olarak, yaklaşık 20 mg/L pik amonyak girişinin ortalama 13 mg/L'sinin tüm kolonlardaki klinoptilolit tarafından iyon değişimi yoluyla tutulduğu gözlenmiştir. 7. günden sonra ise çıkış amonyak konsantrasyonlarında genel olarak azalma eğilimi görülmüştür. Amonyak çıkış konsantrasyonlarındaki azalma durumu 11. ve 12. güne kadar sürmüştür. Kolonlar işletmeye alındığı ilk günde sadece iyon değişiminin olması beklenen bir durumdur. Ancak kolonun işletimi sırasında zamanla nitrifikasyon bakterilerinin adaptasyonu ve gelişimi gerçekleşmekte ve amonyağın bir kısmı, biyolojik yolla da giderilmektedir

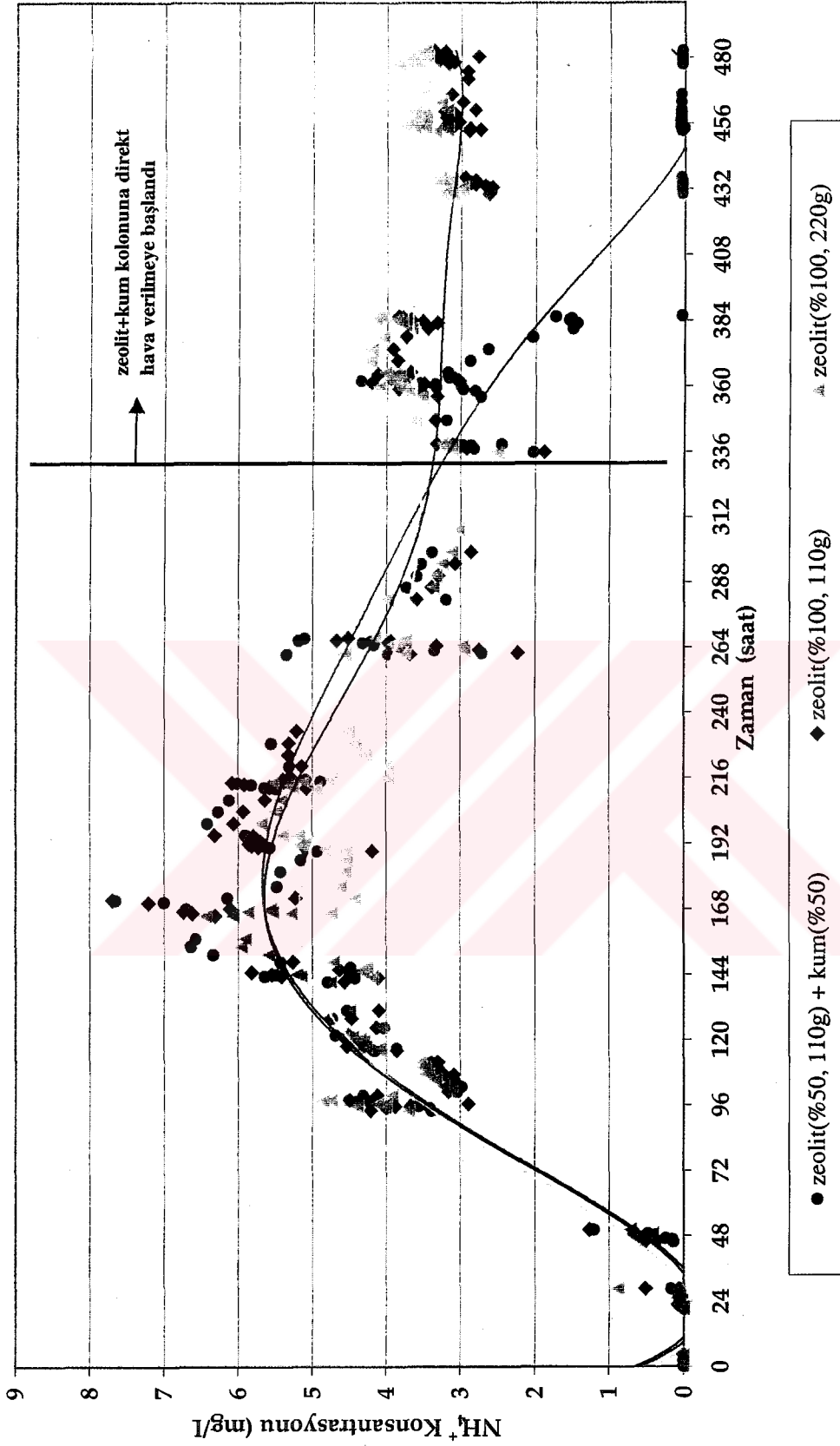
Kolonların çıkış konsantrasyonları, 96. ve 240. saatleri arasında sürekli numune alınarak izlenmiş ve 120. saat sonunda pik yükleme sırasında tutulan amonyağın bir kısmının yeni pik yüklemebaşlangıcına kadar kadar sıvı ortamına geri verildiği, kolonların çıkış amonyak konsantrasyonlarının giriş amonyak konsantrasyonlarından daha büyük olduğu yani desorpsiyonun gerçekleştiği açıkça izlenmiştir. Her bir kolonda görülen desorpsiyon olayı ayrı grafikler halinde Ek A'da verilen Şekil A.4, Şekil A.5 ve Şekil A.6'da açık bir şekilde görülebilmektedir.

Ortamda nitrifikasyon bakterilerinin ya hiç ya da yeteri kadar bulunmaması durumunda pik sonrası desorpsiyon yoluyla su ortamına verilen amonyak her zaman girişten yüksek olmaktadır. Bu durum Şekil 6.34'den izlenebilmektedir. Pik sonrası klinoptilolit yüzeyinde tutulan amonyağın sıvı ortama geri verilmesi ve kolon malzemesine tutunarak gelişen bakteriler ile tüketilmesi sonucu, hem kolon çıkış konsantrasyonunun sadece iyon değişiminin olduğu duruma göre daha da iyileşmesi, hem de klinoptilolit yüzeyinin yeniden kullanılabilir olması sağlanabilmektedir. Bu durum klinoptilolit belli aralıklarla, sistem devrede iken kısmi rejenerasyonu gerçekleşmesi olarak açıklanabilir. Literatürde de Bölüm 4.2'de bahsedilen Beli-Plast klinoptiloliti ve zeolit ihtiva eden yapay bir filtre malzemesi olan Filtralite ZL yapılan çalışmalarda benzer sonuçlara ulaşılmıştır

(Oldenburg,ve Sekoulov, 1995; Beler Baykal vd., 1996b; Beler Baykal ve Akça Güven, 1997; Beler Baykal, 1998; Oldenburg, 1999; Gisvold vd., 1999 ve 2000).

Şekil 6.35'de üç kolonun çıkış amonyak konsantrasyonları, kendi aralarında değerlendirme yapabilmek için ayrıca verilmiş ve her bir kolonun verilerine uyan en uygun eğri geçirilerek, kolonların amonyak piklerini gidermedeki genel eğilimleri incelenmeye çalışılmıştır. Bu şekilden, pik yükleme altında 3 kolonun da en yüksek amonyak çıkış konsantrasyonlarının 7. günde olduğu belirlenmiştir. En yüksek çıkış konsantrasyonuna 7.7 mg/L ile 110 gram zeolitin bulunduğu kolonda ulaşılmıştır. Kum (% 50)+klinoptilolit (% 50, 110 g) kolonunda ise 7. günde maksimum 7 mg/L amonyak çıkışı gözlenirken, sadece 110 gram zeolit içeren kolonun, iki katı (220 g) zeolit bulunan kolonda, 6.5 mg/L ile en düşük amonyak konsantrasyonu çıkışı izlenmiştir. Kolonların çıkış konsantrasyonlarının 7. günden sonra düşmeye başladığı saptanmıştır. 12. günde tüm kolonlar yaklaşık aynı konsantrasyonu vermekte ve giriş ile çıkış konsantrasyonlarının pik sonrasında bile yakın olduğu gözlenmiştir. Tüm kolonlardaki zeolit temas sürelerinin 10 dakika olmasından dolayı, aynı pik yüklemeler altındaki çıkış konsantrasyonlarının da birbirlerine çok benzer olduğu 14 gün süresince izlendiğinde görülmüştür. Aynı şekilde temel kolon çalışmalarında da debi, hidrolik yükleme, yatak yüksekliği / malzeme miktarı ve kolon çapı gibi diğer parametrelerin farklı, sadece temas sürelerinin aynı olması durumunda, kolon kırılma noktası eğrilerinin birbirlerine çok benzer olduğu saptanmıştı. Bu pik yükleme çalışmasında 14. günde (335. saat) sadece kum+klinoptilolit kolonuna direkt olarak hava girişi sağlanmış ve kolonda var olan nitrifikasyon bakterileri için oksijen kısıdı ortadan kaldırıldığında, 2 gün gibi kısa bir zamanda çıkış amonyak konsantrasyonu sıfıra inmiş ve bu durumun 4 günlük izleme süresince devam ettiği görülmüştür. Havalandırma yapılmayan diğer iki kolonda ise sürekli aynı seviyedeki pik yüklemeler altında kolonların bir süre (bu sistem için yaklaşık 14 gün) sonra belli bir kararlılığa ulaşarak ortalama 3-3.5 mg/L çıkış konsantrasyonları verdiği saptanmıştır.

Çalışmanın 17. gün'ünden sonraki kısmı incelendiğinde, 18-20 mg/L giriş amonyak piklerinde, havalandırma yapılmayan kolonlarda daha çok iyon değişimi ile piklerin giderildiği ve çıkış konsantrasyonlarının 3-3.5 mg/L mertebesine geldiği izlenmiştir. Ancak kolonun direk havalandırılması ve bu yolla nitrifikasyonun da



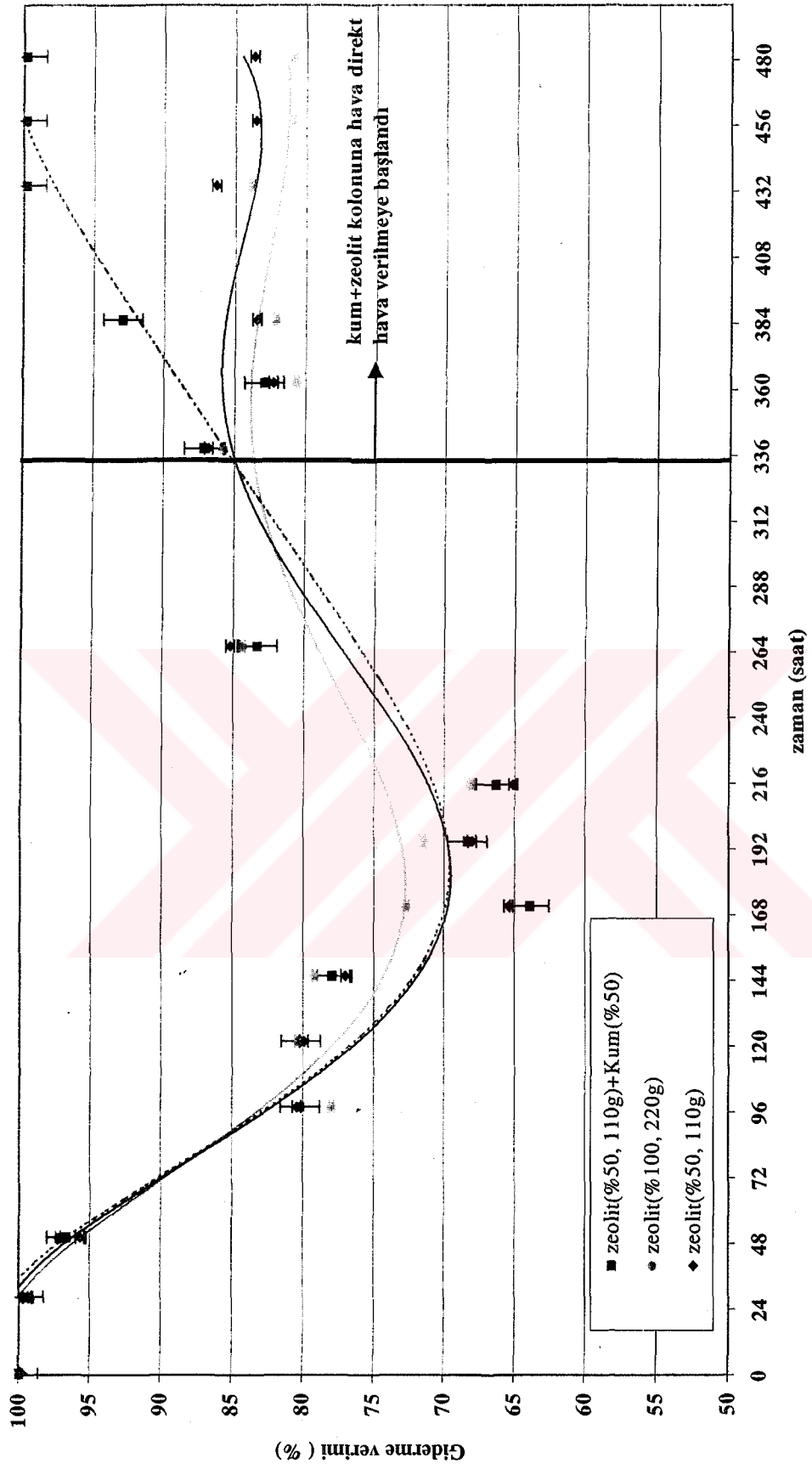
Şekil 6.35 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması kolon çıkış amonyak (NH_4^+) konsantrasyonlarının zamanla değişimi

arttırılması ile kolona giren amonyağın tamamının, hem iyon değişimi hemde nitrifikasyonun ortak etkisi ile giderildiği görülmüştür. Gisvold ve diğ. (1999 ve 2000) yaptıkları çalışmada da kolonlara direkt hava vererek biyolojik faaliyeti teşvik etmişler böylece 80-110 mg/L amonyak pikleri altında sıfır amonyak çıkış konsantrasyonlarına ulaşabilmişlerdir.

Kolonda oksijen olduğunda sayıları artan nitrifikasyon bakterileri hem pik yüklemde iyon değişimi sırasında gelen amonyağın bir kısmını hem de pik yükleme sonrasında zeolitin ortama desorpsiyon mekanizması ile bıraktığı amonyağı tüketmektedirler. Nitrifikasyon bakterilerinin varlığı ile kolon çıkışında her zaman girişten daha düşük amonyak çıkışı elde edilmektedir. Burada görülen kısmi rejenerasyon ile zeolitin kullanım süresinde uzama olmaktadır. Ortamda nitrifikasyon bakterilerinin bulunmaması durumunda pik sonrası desorpsiyon yoluyla su ortamına verilen amonyak nedeniyle kolon çıkışında giriş amonyak konsantrasyonundan daha yüksek amonyak görülmesi beklenen bir durumdur.

Kolon çıkış konsantrasyonları incelendiğinde, ilk 5 gün içerisinde nitrifikasyon bakterileri adaptasyon ve gelişim safhasını gerçekleştirmiş ve 5. amonyak gideriminin olduğu sonucuna varılmıştır. Kolonlardaki klinoptilolit iyon değiştirici özelliği yanında nitrifikasyon bakterileri için bir katı yüzey malzemesi olmuştur. Bu durumda klinoptilolit iyon değiştirici olarak kullanılırken diğer taraftan da biyofilmin geliştiği bir biyofiltre malzemesi olarak faydalanılması düşünülebilir.

Şekil 6.36'da çalışmadaki kolonların % 95'lik güvenirlilik mertebesi (confidence level) 'nde her bir pik yükleme altında elde edilen verilerin ortalama amonyak giderme verimlerini ve bu değerden sapma aralıkları görülmektedir. Sistem çalıştırılmaya başlandığı andan 335. saate kadar olan kısım incelendiğinde kum+zeolit (110 g) kolonu ile 110 gram ve 220 gram zeolitin bulunduğu kolonların verimlerinin en az % 64 ve en çok % 86 mertebesinde olduğu saptanmıştır. Zeolit miktarının iki katına çıkarılması aynı temas süresinde (10 dakika) verimde anlamlı bir farklılık yaratmamıştır. Ancak kolonlardan birine sınırsız hava girişi sağlandığında, nitrifikasyon bakterileri için gerekli olan oksijen kısıdı ortadan kalmıştır. Genellikle tüm kolonların işletimi oda sıcaklığında ve pH 7-7.5 seviyesinde olduğu için nitrifikasyon bakterisi için tek kısıtlayıcı unsur oksijen olmuştur. Kum+ zeolit kolonunda oksijen kısıdının ortadan kaldırıldığı 335. saatten



Şekil 6.36 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yüklenme çalışması ortalama amonyak (NH_4^+) giderme verimlerinin zaman göre değişimi

sonra verim hızla artarak Şekil 6.36'dan görüldüğü gibi % 100'e ulaşmıştır. 110 gram zeolitin bulunduğu kolon ile 220 gram zeolitin bulunduğu kolonun verimlerinin 312. saatte belli bir kararlılıkta sırasıyla % 82-84 ve % 81-% 85 civarında olduğu saptanmıştır.

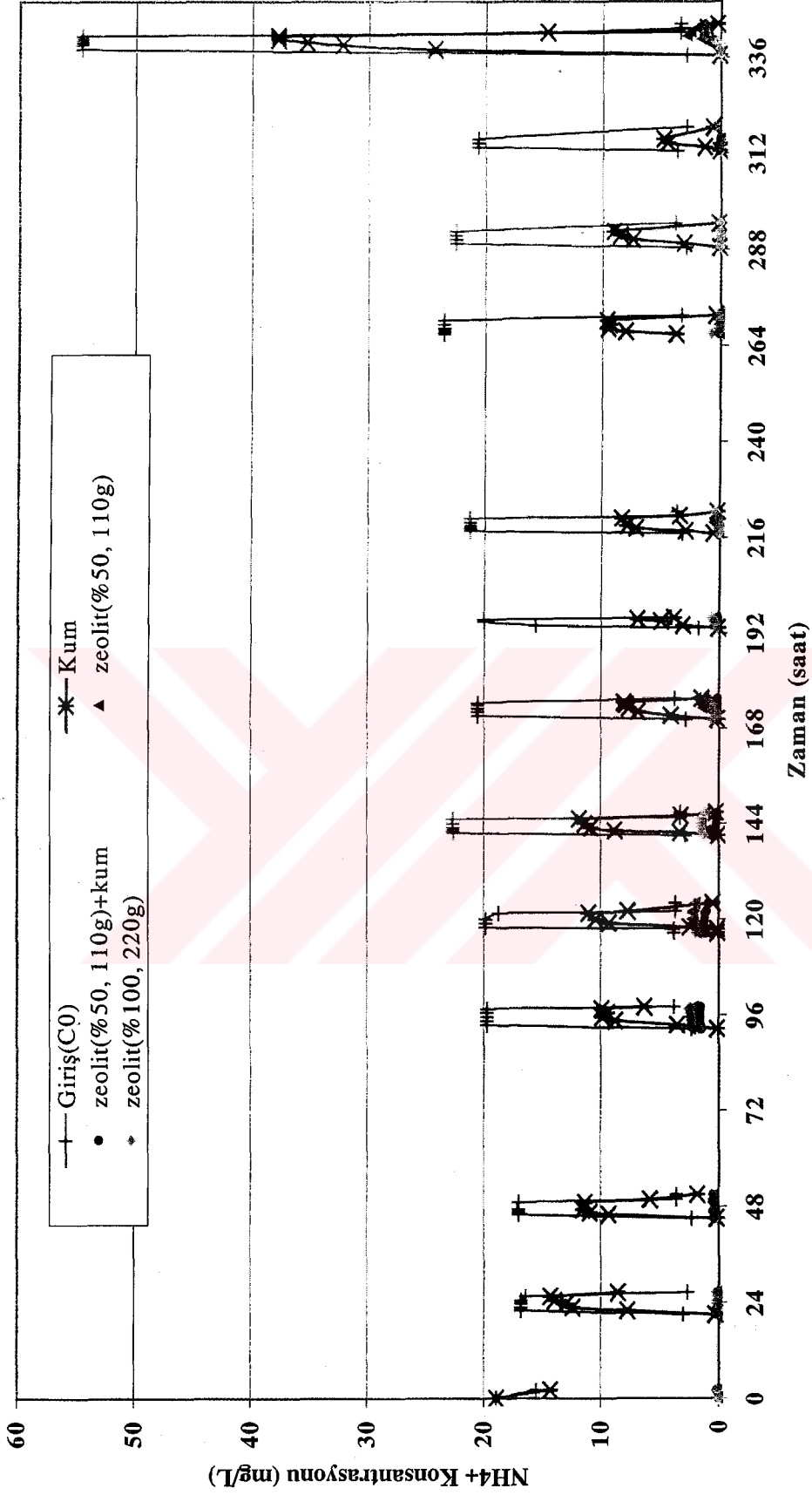
III. Pik Yükleme Çalışması

II. pik yükleme çalışmasının son kısmında, klinoptilolit biyofiltre malzemesi olarak kullanımından alınan olumlu sonuçlar doğrultusunda III. pik yükleme çalışmalarının yapılması düşünülmüştür. Daha önceki pik yükleme çalışmalarında kolonlarda gözlenen biyolojik aktiviteyi arttırmak amacıyla oksijen kısıdının kaldırıldığı bu çalışmadaki kolonların özellikleri ve işletme şartları Tablo 5.11'de ve deney düzeneği Şekil 5.6'da verilmiştir. II. pik yüklemesindeki kolonlara ilave olarak sadece kumun bulunduğu dördüncü bir kolon sisteme eklenmiştir. Tüm kolonların alt kısmından direkt hava girişi sağlanmış ve sistem 14 gün kesintisiz çalıştırılmıştır. Bu pik çalışmasında da II. pik çalışmasında olduğu gibi Paşaköy atıksuyu kullanılmış ve tüm kolonların zeolit temas süresi 10 dakika olarak ayarlanmıştır. Kum kolonundaki hidrolik bekleme süresi kum+klinoptilolit kolonu bekleme süresine eşit olup 20 dakika olarak hesaplanmıştır.

Sistemdeki kolonların pik giriş ve çıkış amonyak konsantrasyonları Şekil 6.37'de görülmektedir. Genellikle pik giriş konsantrasyonları 20-25 mg NH_4^+ /L olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sadece çalışmanın son gününde amonyak girişi, ortalama pik yüklemenin neredeyse 2 katından ve normal yüklemenin 12 katından fazla olan 54.6 mg NH_4^+ /L şok amonyak konsantrasyonu ile kum+klinoptilolit kolonu hariç diğer kolonlar beslenerek durumları izlenmiştir.

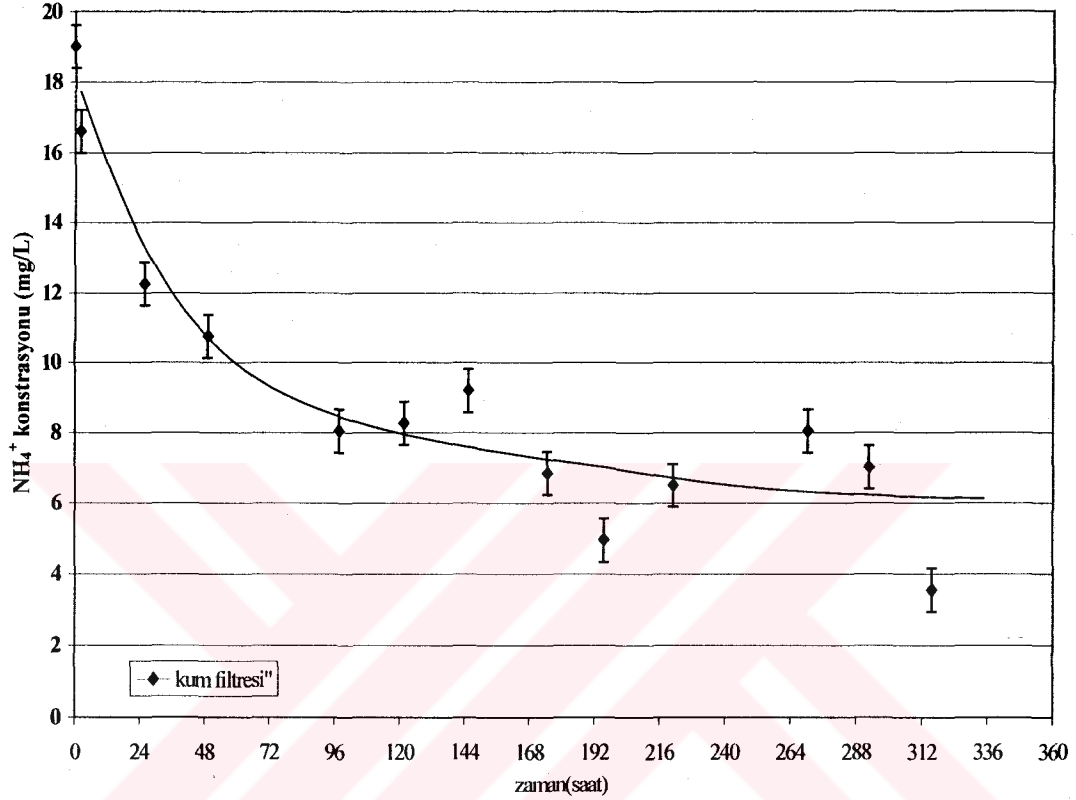
İyon değiştirme özelliği olmayan kumun, diğer kolonlarla birlikte 4. Kolon olarak çalıştırıldığında pik amonyak yükleri altında pikleri gideremediği Şekil 6.37'den açıkça görülmektedir Burada kum nitrifikasyon bakterilerinin geliştiği katı yüzey malzemesi olmuştur ve izlenen zaman süresince sadece biyolojik aktivitenin amonyak piklerini sönmüleyemediği saptanmıştır.

Kum kolonunun, her pikdeki çıkış konsantrasyon değerlerinin % 95'lik güvenilirlik seviyesinde belirlenen ortalama konsantrasyonlar ve ortalama noktadan olan sapmalar Şekil 6.38'de verilmiştir. Kolondaki biyokütle adaptasyon ve gelişimi



Şekil 6.37 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile gerçekleştirilen III. Pik yükleme çalışması kolon giriş ve çıkış amonyak (NH_4^+) konsantrasyonlarının zamanla değişimi

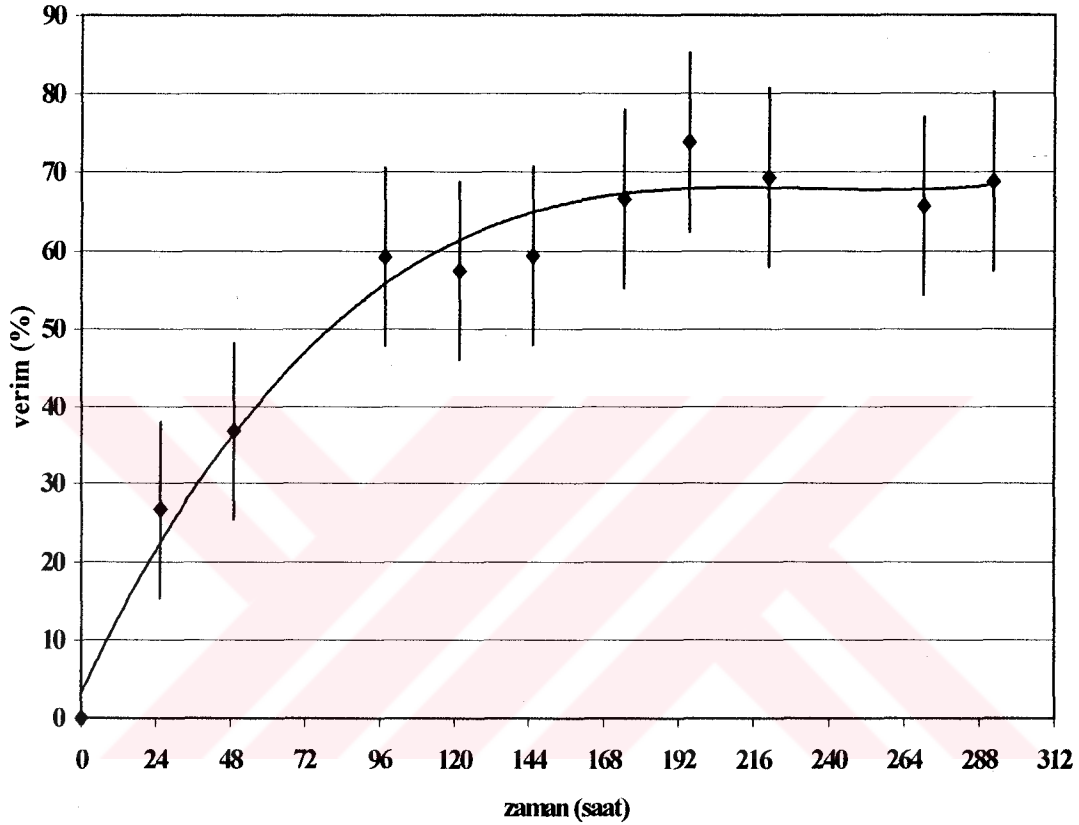
safhasında nitrifikasyon bakterilerinin sayıları hızlı bir şekilde arttığı için ilk 5 gün (120 saat) süresince amonyak çıkış konsantrasyonu artan hızla azalmaktadır. 5. günden sonra nitrifikasyon bakterilerinin çoğalma hızı, daha az bir hızla devam



Şekil 6.38 III. pik yükleme çalışması kum kolonunun ortalama çıkış amonyak (NH₄⁺) konsantrasyonlarının zamana göre değişimi

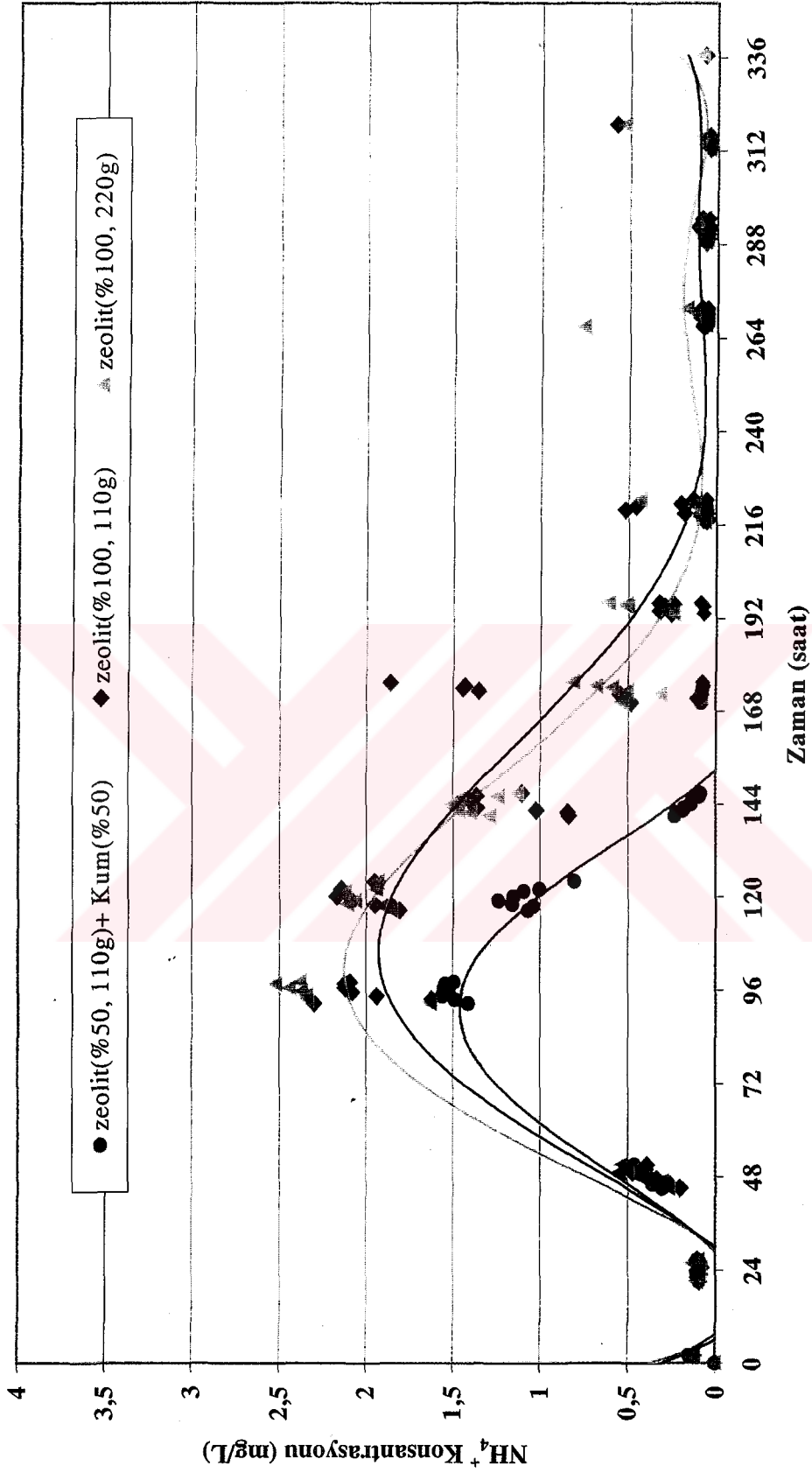
etmektedir. Şekil 6.39'da ise kum kolonu amonyak giderme verimlerinin değişimi görülmektedir. Nitrifikasyon bakterilerinin adaptasyonu ve gelişimi sonucu ilk 5 gün (120 saat)'e kadar verimde hızlı bir artış görülmekte ve 5 gün (120 saat)- 7 gün (168 saat) aralığındaki zaman sürecinde verimdeki artış, bir süre daha devam etmekte ve 7. gün'den sonra daha yatışkın bir durum göstermektedir. Bu durum bakteri popülasyonunun genel gelişim karakteristiğidir (Metcalf & Eddy, 1991). Bu kolonda sadece inert bir malzeme olan kum olduğundan fizikokimyasal (iyon değişimi) olaylar gerçekleşmemekte sadece biyolojik aktivite (nitrifikasyon) gözlenmektedir. Ortamda bir iyon değiştirici olmadan nitrifikasyon bakterilerinin pik amonyak giderimi Ek A'daki Şekil A.7'de giriş ve çıkış konsantrasyonları ile izlenebilmektedir.

Şekil 6.39'daki veriler ışığında, kum kolonu pik yükler altında çalıştırıldığında maksimum ortalama % 73 verim ile bakterilerin amonyak giderme verimine ulaştığı izlenmiştir. 10. gün'den sonraki son safhalarda verim yatışkın hale gelmiş ve ortalama % 69'a ulaşmıştır.



Şekil 6.39 III. Pik yükleme çalışması kum kolonunun ortalama amonyak (NH_4^+) giderme verimlerinin zamana göre değişimi

Diğer zeolit bulunan havalandırılmış kolonların çıkış amonyak konsantrasyonları Şekil 6.40'da verildiği gibi her kolonun çıkış konsantrasyonlarından en uygun eğri geçirilerek daha kolay incelenebilmektedir. Ayrıca bu kolonların tek tek giriş ve çıkış konsantrasyonları Ek A'da verilen Şekil A.8, Şekil A.9 ve Şekil A.10'da görülebilmektedir. Pik yüklemeler altında en yüksek amonyak çıkış konsantrasyonu 4. gün (96. saat)'de 220 gram (% 100) zeolit bulunan kolon çıkışında 2.5 mg/L olarak saptanmıştır. Aynı günde en düşük amonyak çıkışı 1.1 mg/L ile kum+zeolit kolonunda elde edilmiştir.

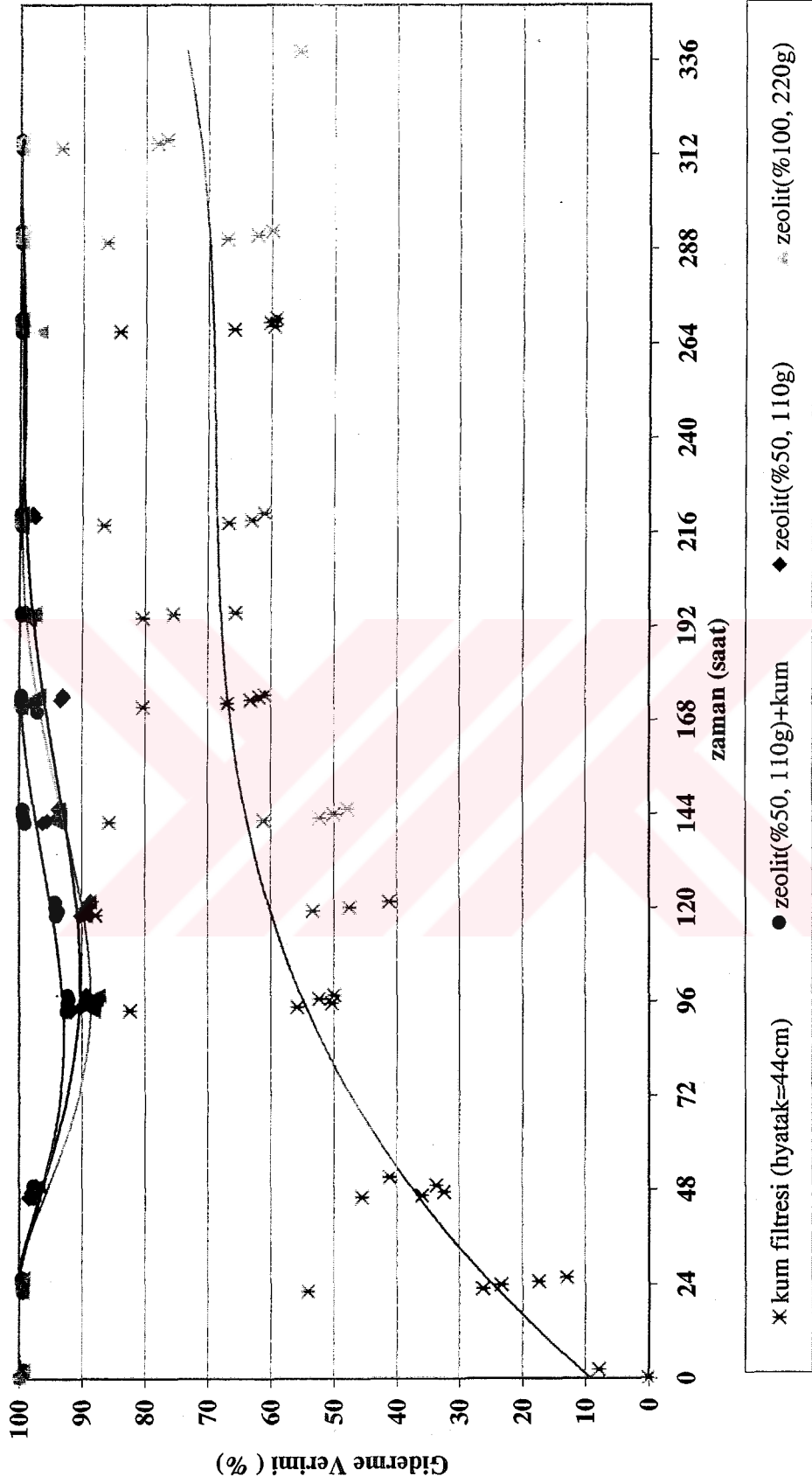


Şekil 6.40 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile gerçekleştirilen III. Pık yükleme çalışması çıkış amonyak (NH_4^+) konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Ayrıca deney düzeneğinin deney süresince gözlenmesi sonucunda, altta zeolit üstte kum bulunan bu kolonda, kum zeolite göre daha ağır olup zeolitın verilen hava basıncı ile hareketlemesi ve dolayısıyla mikroorganizma kaçışı diğer kolonların aksine engellemiştir. Ayrıca kullanılan kumun dane boyutu zeolite göre daha büyük olmasından dolayı daneler arasındaki boşluk oranı yüksektir. Bu durumda oksijen dağılımının daha kolay ve üniform olabildiği bunun da olaya olumlu etkisinin olduğu düşünülmüştür.

Sonuç olarak zeolit bulunan kolonlar pik yüklemelerde çıkış amonyak konsantrasyonunu hem iyon değiştirici ve hem de biyofiltre yüzey malzemesi olarak çalışarak sönmölmektedir. Pik yükleme sonrası düşük amonyak konsantrasyonu beslemesi sırasında iyon değiştirici zeolit ortamdaki amonyak konsantrasyonu ile dengeye gelebilmek için tuttuğu amonyağı sıvı ortama vermekte ve kolonda bulunan nitrifikasyon bakterileri ile bu amonyak da nitrate dönüştürölmektedir. Bu yolla zeolitın gözenekleri yeni amonyak iyonlarını tutmak için boşalmakta ve kısmi rejenerasyonu gerçeklemektedir. Kolonların çalıştırılmaya başlandığı 10 gün içerisinde kum filtresi kolonu hariç hepsinin pik yüklemede çıkış amonyak konsantrasyonunun sıfır veya sıfıra yakın değerlere indiğı görölmüştür. Kolonlar 4 gün daha izlendiğinde benzer pikler altında çıkış konsantrasyonlarının değişmediğı saptanmıştır. Bu durumda sistemdeki adsorpsiyon-desorpsiyon ve nitrifikasyon hızlarının hep aynı düzeyde gerçekleştiğini ve bundan dolayı sistemdeki zeolitlerin rejenerasyona ihtiyacı olmayacağını düşünülebilir. Ancak kolonların çıkış nitrat konsantrasyonları izlenerek böyle bir sistemin atıksuyun nitrat konsantrasyonuna ne oranda artırıcı etkisi olduğunun belirlenmesi toplam azot standardının tuturulması açısından gereklidir.

Kolonlara direkt hava verildiğı durumda nitrifikasyon bakteri gelişiminin hızlı olduğu gözlenmiştir. Kum+zeolit kolonunda 4 gün içerisinde yeterli sayıda nitrifikasyon bakterilerinin adaptasyonu ve gelişimi sağlandığı ve bu nedenle I. ve II. pik yükleme çalışmasına göre nitrifikasyon bakterilerinin popölasyonunun daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir. Bundan dolayı III. pik çalışması amonyak giderme verimleri diğer pik yükleme çalışmalarına göre çok daha yüksek olmuştur. Şekil 6.41'de kolonların amonyak giderme verimleri grafik olarak verilmiştir. 220



Şekil 6.41 Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması kolonlarının ortalama amonyak (NH_4^+) giderme verimlerinin zamanla değişimi

gram zeolitin bulunduğu kolonda elde edilen minumum verim 4. gün'de % 88 olmuştur. Aynı miktarda iki zeolitin bulunduğu diğer kum+zeolit kolonu ve sadece zeolit kolonundaki verimler aynı olup en düşük verimin görüldüğü 4. gün'de % 90-93 değeri elde edilmiştir. Kum+klinoptilolit kolonu 7. gün'de % 100 verime ulaşırken diğer iki zeolit kolonu 10. gün'de % 100 verime ulaşmıştır. Sistem kendi içinde kararlı duruma ulaştığında da bu verimler devam etmiştir. Gisvold ve diğ. (1999 ve 2000), biyofiltre malzemesi (Filtralite ZL) ile yaptıkları pik amonyak yükleme çalışmalarında 1.4-2.2 saat gibi oldukça uzun temas süresi kullanarak aylar mertebesinde rejenerasyona hiç gerek duymadan verimli bir şekilde sistemin çalıştığını görmüşlerdir. Bu çalışmada ise 10 dakika gibi düşük bir temas süresi ile tatmin edici verimlere ulaşılmıştır. Bu durum arıtma tesislerinin kapasiteleri açısından önemlidir.

14. gün'de klinoptilolit bulunan iki kolona ve kum kolonuna $C_0=54.6 \text{ mgNH}_4^+/\text{L}$ gibi neredeyse pik yüklemenin iki katından fazla şok yükleme verilmiştir. Kolonların amonyak çıkış konsantrasyonları Şekil 6.37'de görülmektedir. 110 gram zeolitin bulunduğu kolonun çıkış konsantrasyonu 2.85 mg/L iken 220 gram zeolit bulunan kolonun çıkış konsantrasyonunun 1.5 mg/L olduğu belirlenmiştir. Bu şok yüklemede kum kolonunun çıkış konsantrasyonu ise 37 mg/L civarında olmuştur. Kum ile teşkil edilmiş bir biyofiltre ancak gelen şok yükün 17 mg/L 'sini biyolojik aktivite ile giderirken, Bigadiç klinoptilolitinin biyofiltre malzemesi olarak kullanılması durumunda, en az 52 mg/L' yi kolaylıkla giderdiği görülmüştür.

Yapılan üç pik yükleme çalışması değişik miktarlarda zeolit (40, 110 ve 220 g) bulunan kolonlar, farklı atıksu (İ.T.Ü. ve Paşaköy atıksuyu- havalandırılmış veya havalandırılmamış) ve farklı kolon işletim şartları (temas süresinin 4.5 dk veya 10 dk alınması) altında gerçekleştirilmiştir ve bunların karşılaştırılması için Ek A'da verilen Şekil A.11 çizilmiştir. Temas süresinin 4.5 dakikadan 10 dakikaya çıkarılması ile amonyak piklerinin gideriminin arttığı ancak aynı temas süresinde zeolit miktarının artırılmasının anlamlı olmadığı görülmüştür. Bu durum temel kolon çalışmalarında malzeme miktarı artışının aynı temas sürelerinde etkili olmadığı sonucu ile uyumludur.

Klinoptilolitinin mevcut kum filtresinde bir miktar kumun yerine konulmasıyla askıda madde giderimi yanında iyon değişimi yoluyla amonyak gideriminin

sağlandığı çok amaçlı filtreye yönelik olarak, çalışma kapsamında yapılan değişik alternatif çalışmalar Ek A'da Şekil A.12'de verilmiştir. Kolon hacminin % 14'ü ve % 50'si olacak kadar klinoptilolit konduğu kolonlar 4.5 dk ve 10 dk zeolit temas süresi esaslı olarak ya atıksu havalandırılarak veya atıksu olduğu gibi beslenerek yada kolona direkt hava girişi ile hava sağlanarak pik yükleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En yüksek verim ise kolona hava girişi olduğu durumda sağlanmıştır.

Özellikle kolonlara direkt hava verildiğinde, 10 dakika temas süresindeki kolonlarda nitrifikasyon bakterilerinin adaptasyon ve gelişim süreçlerinin hızlanarak 7 gün'den 4 gün'e düştüğü saptanmıştır. Aynı zamanda kolonun direkt havalandırılması ile nitrifikasyon için gerekli oksijen kısıdı kalktığı için yüksek bakteri faaliyeti gerçekleşmiş ve bu durumda amonyak gideriminde de artış gözlenmiştir. Klinoptilolit bir biyofiltre malzemesi olarak kullanılmasıyla çok kısa temas sürelerinde bile kumdan çok daha başarılı amonyak ve/veya amonyak piklerini giderdiği belirlenmiştir. Kum sadece biyokütle yüzey malzemesi olarak görev yaparken, klinoptilolit hem bir iyon değiştirici hem de biyokütle yüzey malzemesi olarak kullanılabilmekte ve iyon değiştirici özelliğinden dolayı yüksek verimleri kolaylıkla sağlayabilmektedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Yapılan bu çalışma ile gerçek bir atıksu ve gerçek bir arıtma tesisinde ikinci kademe amonyak ve/veya amonyak pik yüklerinin giderimi için Bigadiç klinoptilolitinin kullanıldığı iyon değişimi yönteminin uygulanabilirliği ve bu yöndeki başarısı laboratuvar ölçeğinde kesikli ve sürekli deneyler ile incelenmiş ve bu konuda temel esaslar ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Balıkesir-Bigadiç klinoptilolitinin evsel atıksulardan amonyak ve/veya amonyak pik yüklerinin giderilmesinde başarı ile kullanılabileceği, gerçek atıksuların kullanıldığı kesikli ve sürekli çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu kapsamda yapılan çalışmalar sonucunda Bigadiç klinoptiloliti kapasitesinin, literatürde ayrıntılı incelenmiş olan Beli-Plast (Bulgaristan) klinoptiloliti kapasitesine benzer davranış gösterdiği belirlenmiştir.
- Yapılan kırılma noktası (breakthrough) analizleri sonucu temas süresinin, kendisini etkileyen debi, hidrolik yükleme, yatak yüksekliği / malzeme hacmi, kolon çapı gibi parametrelere göre çok daha etkili olduğu saptanmıştır. Beklendiği gibi temas süresinin, pilot tesis ve gerçek tesis bazında kolon boyutunun büyütülebilmesi için esas alınacak öncelikli parametre olduğu Bigadiç klinoptiloliti ile yapılan çalışmalar sonucunda da sayısal olarak ortaya konmuştur.
- Kolonda kullanılan iyon değiştirici malzeme miktarının artırılmasında, aynı temas süresi esas alındığında, malzeme miktarının kolon kullanım süresine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

- Yapılan temel kolon çalışmalarında, kolon işletiminde istenen verimlere ulaşılması için yatak yüksekliği / malzeme hacmi, hidrolik yükleme, debi ve kolon çapı değişimlerinin temas süresi kadar etkili olmadığı, bu parametrelerin farklı değerlerinde aynı temas süresinde elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrilerinin benzer olduğu saptanmıştır.
- Bigadiç klinoptiloliti ile amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi için İ.T.Ü kanal suyu ve Paşaköy Arıtma Tesis çıkış suları olmak üzere atıksu farklılığında bile aynı temas süresinde elde edilen kırılma noktası (breakthrough) eğrileri kabul edilebilir sınırlar içinde birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.
- Klinoptilolit kullanıldığı iyon değiştirici kolon veya çok amaçlı filtrelerde, kolon temas süresinin 5 dakikadan küçük seçilmemesi durumunda İ.T.Ü. ve Paşaköy atıksularının her ikisi için % 90 ve üzerinde verim elde edilmesi hedef alındığında kolon kullanım süresinin makul olduğu görülmüştür. İlaveten 8 veya 10 dakika gibi kısa temas sürelerinde gün mertebesindeki süreler ile kolonun rejenerasyon yapılmadan dahi işletilebileceği belirlenmiştir.
- Sabit hidrolik yüklemede ve debide temas süresinin değişimi, kolon malzeme miktarı değiştirilerek başka bir deyişle yatak yüksekliği değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yatak yüksekliği artışı ile kolon servis süresi artımı arasındaki ilişkinin doğru orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir.
- Klinoptilolit dane boyutunun beklendiği gibi amonyak değişim kapasitesinde önemli olduğu, küçük dane boyutunda kapasitenin daha yüksek olduğu kesikli izoterm çalışmaları ve özellikle sürekli kırılma noktası (breakthrough) eğrileri ile görülmüştür. Tasarım aşamasında, dane boyutunun küçültülmesi ile elde edilen verimin artacağı düşünülmese de rağmen, kolon işletiminde dane boyutunun küçük olmasının tıkanma ve hidrolik kayıpların yüksek olmasına bağlı olarak ve işletmede bir takım zorluklar ile karşılaşılabilir. Bu nedenle tüm bu faktörlerin dikkate alındığı geniş bir değerlendirme çalışması ile uygun dane boyutunun belirlenmesi önem taşımaktadır.

- Bigadiç klinoptiloliti ile pH 3-9 değerlerinde gerçek atıksu kullanılarak yapılan kesikli deneyler sonucunda; atıksu pH değerinin iyon değişimi kapasitesini pH 3-8 aralığında fazla etkilemediği ancak pH 9' ve üzeri değerlerde kapasitenin önemli derecede azaldığı görülmüştür. Paşaköy atıksuyu ile gerçekleştirilen kolon çalışmalarında ise özellikle pH 6'da en yüksek amonyak değişim kapasitesine ulaşılmış ve pH 5-8 aralığında kapasite kabul edilebilir seviyede kalmıştır. Kesikli çalışmalarda olduğu gibi kolon çalışmasında da en az amonyak değişim kapasitesi pH 9'da izlenmiştir. Eğer evsel atıksu pH değeri pH 6-8 aralığında ise klinoptilolit ile amonyum iyonu değişiminin olumsuz olarak etkilenmeyeceği söylenebilir.
- Yapılan çalışmalarda klinoptilolit tarafından tutulan amonyumun bir kısmının pik sonrası kolon giriş konsantrasyonunun azalması nedeniyle sıvı ortama geri verildiği yani desorpsiyon olduğu izlenmiştir. Bu durumda kolon çıkışında giriş amonyak konsantrasyonundan daha yüksek çıkış konsantrasyonu izlenmiştir.
- İkinci kademe amonyak ve/veya amonyak pik yüklerinin gideriminde klinoptilolit iyon değiştirici veya çok amaçlı filtrasyon ünitesindeki filtrasyon malzemesi ile birlikte veya tek başına bir biyofiltre malzemesi olarak kullanılabileceği, gerçek evsel nitelikli atıksu kullanılarak sınanmış ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir.
- Filtre malzemesi olarak kum ile birlikte klinoptilolit kullanılması hali ile klinoptilolit yalnız başına iyon değiştirici olarak kullanılması durumunda elde edilen kırılma noktaları eğrilerinin çakıştığı belirlenmiştir. Klinoptilolit, kum ile birlikte çok amaçlı filtrede kullanıldığında iyon değişimi kapasitesinin değişmediği ve kumun da iyon değişimi olayına herhangi bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.
- Çok amaçlı filtrasyon ünitesinde kum ve klinoptilolit karışık kullanımı halinde, klinoptilolit oranı % 14'den % 50'ye 3.6 kat artırıldığında aynı temas süresi için, % 90'lık amonyak giderme veriminin sağlandığı ve servis sürelerinde önemli bir etkinin olmadığı görülmüştür.

- Tesiste filtrasyon ünitesi bulunması durumunda tesis içi iyileştirme amacıyla filtrasyon kolonunda filtre malzemesi ile birlikte klinoptilolit yerleştirilmesi ile kolaylıkla çok amaçlı filtre haline dönüştürülerek amonyak ve/veya amonyak pik yüklerinin giderilmesi sağlanabilmektedir. Hatta bu tarz teşkil edilen çok amaçlı filtrenin biyolojik aktivite ile desteklenmesi durumunda kolonun kullanım süresi artmaktadır. Çok amaçlı filtrenin teşkilinde klinoptilolit ve kumun yerlerinin önem taşıdığı bu çalışma ile belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre yukarı akışlı bir filtrede klinoptilolit filtrenin altına konması ile en uzun servis süresine erişildiği, klinoptilolit kumun üstünde veya kum ile karışık bulunmasına göre kolon kullanım süresinin 10 saat kadar uzadığı belirlenmiştir.
- Direkt havalandırılmalı bir kolonda klinoptilolit biyofiltre malzemesi olarak kullanıldığında, genellikle biyofilm oluşumu ve nitrifikasyon bakterilerinin adaptasyonu ve gelişiminin kolon işletmeye alındıktan sonraki yaklaşık 4 veya 5 günlük bir sürede gerçekleştiği saptanmıştır. 7 gün sonra ise biyofiltre kolonunun pik amonyak giderimi % 99 'un üstüne çıkmaktadır.
- Klinoptilolit bulunduğu kum filtresi ve iyon değiştirici kolonlarda fizikokimyasal (adsorpsiyon-desorpsiyon) olayların yanısıra biyolojik (nitrifikasyon) faaliyetlerin de beraber gerçekleşmesi durumunda, klinoptilolit pik amonyak ve/veya amonyak yüklerini giderme veriminin arttığı saptanmıştır.
- Klinoptilolit+kum kolonunun, kumun yalnız başına bulunduğu kolona göre amonyak piklerini sönmüleme başarısı daha yüksek olmaktadır. Kum filtresinde nitrifikasyon bakterileri için hava kısıdı kaldırılrsa bile piklerin sönmülenmesinde başarısız olduğu tespit edilmiştir.
- Avrupa birliği standartları gibi sıkılaştırılmış standartlara uyum sağlanması hedeflendiğinde arıtma tesisi çıkışında, bu yeni sıkılaştırılmış azot standartlarına ulaşabilmek önem taşıyacaktır. Bu durumda amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimi, klinoptiloliti iyon değiştirici malzeme olarak kullanarak sağlanabileceği ve bu yolla toplam azot standardına ulaşılmasının mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır. Buna karşın, klinoptilolit çok amaçlı filtre / biyofiltre olarak kullanılması halinde, nitrifikasyon sonucu nitrat üretimi

nedeniyle toplam azot standardının ne derece tuturulabileceği hakkında ayrıca inceleme yapılmamıştır.

- Yapılan bu çalışma ile klinoptilolit ile amonyak ve/veya amonyak piklerinin giderimindeki esaslar ortaya konulurken ülkemizdeki atıl durumdaki yüksek rezerv kapasiteli Bigadiç klinoptiloliti kullanılmıştır. Bu yolla Bigadiç klinoptilolitinin atıksu arıtımında kullanılabilirliği sağlanarak ekonomiye katkısı ve Türkiye'nin Avrupa Birliği'nin atıksu arıtımı konusundaki azot standardını önerilen yolla gerçekleştirebilmesi sağlanabilecektir.

7.2 Öneriler

- Sisteme verilen amonyak ve /veya pik amonyak konsantrasyon değerlerinin bu çalışmada incelenen aralıktan daha düşük tutulması durumunda amonyak ve/veya amonyak piklerinin gideriminde klinoptilolit kapasite değişiminin incelenmesi ve giderme veriminde herhangi bir değişiklik olup olmadığının incelenmesi araştırılmaya değer bir konu olarak görülmektedir.
- Tesis çıkış suyunun iyileştirilmesi amacıyla ilave edilecek olan ve ikinci kademe amonyak gideriminde kullanılacak iyon değiştirici kolonun arıtma tesisi hattında olması (online) veya sadece pik yükleri sönmölemek amacıyla gerektiğinde devreye girecek şekilde (offline) çalıştırılması durumları için kolonun maksimum süre kullanılabilirliğinin sağlanması konularında çalışılması önerilmektedir.
- Bigadiç klinoptilolitinin iyon değiştirici olarak kullanımında rejenerasyon seçeneklerinin sağlanan verim ve maliyetler bakımından karşılaştırılması, optimum işletme şartlarının belirlenmesi klinoptilolitinin kullanılabilirliğinin ortaya konulması bakımından önem taşımaktadır.
- Klinoptilolitinin amonyak desorpsiyonunun izlenmesi ve hangi şartlar ve durumlarda maksimuma erişebildiğinin belirlenmesi rejenerasyon açısından önemli bir konudur.

- Kolonlarda 15, 20 dakika ve daha uzun temas sürelerine çıkılarak pik yüklemeler altında her bir kolonun çıkış konsantrasyonları incelenebilir.
- Filtrasyon ünitesinde asıl amaç askıda ve koloidal haldeki maddeleri tutmaktır. Klinoptilolit konularak çok amaçlı filtre haline dönüştürülen filtrasyon ünitesinde basınç değişimleri, geri yıkama sıklığı ve klinoptilolit rejenerasyonu gibi konularda filtrenin optimum işletiminin sağlanabilmesi için ilave bilgiye ihtiyaç vardır. Bu durumda pilot ölçekli çalışmanın yapılarak gerçek arıtma tesisindeki işletmeye esas oluşturacak bir filtrasyon ünitesinin işletimiyle büyük yararlar sağlanacağı düşünülmektedir.
- Filtre kolon profili boyunca mikroorganizma faaliyetinin amonyak yükünün giderimi bazında değerlendirilmesi ve nitrifikasyon ürünleri olan nitrit, nitrat ile amonyak ve oksijen tüketimlerinin belirlenmesi yoluyla iyon değişimi ve nitrifikasyon olayları hakkında daha kapsamlı bilgi sağlanabilecektir. Ayrıca kolon sistemlerinin çıkışında nitrat konsantrasyonunun incelenmesi ile toplam azot bazında çıkış suyuna nitrat etkisi belirlenebilecektir.
- Klinoptilolit kullanıldığı biyofiltre kolonuna verilecek optimum hava miktarının belirlenmesinin, sistemin ekonomikliğinin sağlanması için gerekli olduğu düşünülmektedir.
- Klinoptilolit kum ile birlikte filtrasyon ünitesinde kullanılmasında, bir iyon değiştirme prosesinde ve bir biyofiltre yüzey malzemesi olarak kullanıldığı tesis içi iyileştirme seçeneklerinde, klinoptilolit dayanımı ve klinoptilolit maksimum ömrü önemlidir. Bu yönde bilgi birikiminin sağlanması bu tür sistemlerin gerçek kullanılabilirliğinin belirlenmesi açısından anlamlıdır.
- Kolon pik yükleme çalışmaları sırasında kullanılan 2.0 mm dane çapının üzerindeki boyutlara çıkılmasıyla, kolonun direkt havalandırılması halinde, havanın daha homojen dağılımı ve daha etkin biyolojik aktivite sağlanabileceği düşünülmüştür. Ancak kolonda askıda katı madde giderimi de amaçlanıyor ise bu durumda amaçlar çerçevesinde en uygun dane çapının seçimi gereklidir. Filtrenin çok amaçlı kullanımı için askıda katı madde ve biyolojik aktivitenin birlikte izlendiği ilave çalışmaların da yapılması gerekli olacaktır.

- Sorensen ve Jorgensen (1993) ile McVaigh ve Weatherly (1999), klinoptiloliti bir yüzey malzemesi olarak kullandıkları çalışmalarında nitrifikasyon ile gördükleri denitrifikasyonun bu çalışmanın ileriki aşaması olarak izlenmesi ve özellikle kolon direkt havalandırılmadığında, denitrifikasyonun kolonun hangi bölgesinde ve ne derecede gerçekleştiğinin araştırılmasıyla bu tür kolonlarda azot giderimi açısından faydalı bilgilere ulaşılmasının sağlanabilecektir.
- Kolonda kullanılan klinoptilolitinin makul seviyede verimini sürdürebilmesinin geri yıkama sıklığı, rejenerasyon ve aşınmaya göre belirlenmesinin klinoptilolitinin kullanılabilirlik süresinin tespitinde önemli olacağı düşünülmektedir.
- Filtre malzemesi üzerinde büyüyen mikroorganizmaların geri yıkama olayı sırasında filtreden ayrılmasının kolon verimini nasıl etkileyeceği ve filtre malzemesinin çok amaçlı kullanılabilirliği irdelenebilir.
- Kullanılan klinoptilolitinin nasıl değerlendirilebileceği konusunda; gübre eldesi için kullanımı, hayvan yemi olarak kullanılabilirliği, toprakta toprak ıslahı için kullanılması gibi alternatiflerin gerçekleştirilebilirliğinin belirlenmesi ve bu yolla amonyak gideriminde kullanılmış klinoptilolitinin değerlendirilmesinin sağlanması ayrı bir konu olarak ele alınabilir.

KAYNAKLAR

- Akça Güven, D.**, 1996. Klinoptilolit ve kum filtresi kullanılarak amonyak piklerinin giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ataman, G.**, 1977. Batı Anadolu zeolit oluşumları, *Yerbilimleri*, C3, No: 1-2, 85-94. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yayın organı.
- Axente, D., Abrudean, M., Baldea, A.**, 1983. Adsorption on Romania natural clinoptilolite, *Zeolites*, 3, 259-260.
- Aydos, Z.**, 1994. Karamürsel çevresindeki volkanik tüflerin ve zeolitleşmenin jeolojik, minerolojik ve petrografik incelemesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Barrer, R.M.**, 1978. Cation exchange equilibria in zeolites and feldspathoids, *Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use*, Pergamon Press, Oxford, pp. 385-396.
- Baysal, O., Gündoğdu, N., Temel, A. ve Öner, F.**, 1986. Bigadiç zeolit oluşumlarının ekonomik jeolojik incelenmesi projesi, Proje kodu: Yuvam/85-2, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ankara.
- Belir Baykal, B. 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, 1993.
- 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., 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 Güneş, Ş.**, 1996a. Klinoptilolit kullanımı ile atıksulardan amonyak giderimi, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, 6(1), 25-32.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I.**, 1994a. Post equalization of ammonia peaks, *Water Research*, 28(9), 2039-2042.

- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I., 1994b.** Stagewise operation and second stage removal of ammonia peaks, *İ.T.Ü. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*, İstanbul, Türkiye.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I., 1996b.** Arıtma tesislerinde kademeli işletim ve amonyak piklerinin ikinci kademe arıtımı, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, **6(1)**, 19-24.
- Belir Baykal, B., Oldenburg, M. and Sekoulov, I., 1996c.** The use of ion exchange in ammonia removal under constant and variable loads, *Environmental Technology*, **17**, 717-726
- Bernal, M.P. and Lopez-Real, J.M., 1993.** Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent material, *Biosource Tech.*, **43**, pp. 27-33.
- Blanchard, G., Maunaye, M., and Martin, G., 1984.** Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* **18(12)**, pp. 1501-1507.
- Booker, N.A., Cooney, E.L., and Priestley A.J., 1996.** Ammonia removal from sewage using natural Australian Zeolite, *Wat. Sci. Tech.*, **34(9)**, 17-24.
- Bürküt Y., Esenli V. ve Çelenli A., 1996.** Bigadiç zeolitik tüflerinin bazı anyonik iyon değiştirme yetenekleri, *Yer Bilimleri*, **29**
- Bürküt Y., Esenli V. ve Çelenli A., 1997.** Bigadiç zeolitik tüflerinin bazı katyonik iyon değiştirme yetenekleri, *Su ve Çevre Sempozyumu*, 2-5 Haziran , İstanbul.
- Clark, Jr. R.M., Lykins, 1991.** Granular activated carbon design, operation and cost, Lewis Publishers.
- Cooney, E.L., Booker, N.A., Shallcross, D.C and Stevens, G.W., 1999.** Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. II. Pilot-scale study using continuous packed column process, *Separation Sci. and Tech.*, **34(14)**, pp.2741-2760.
- Council Directive (91/676/EEC), 1991.** Concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources, *Official Journal of the European Communities*.
- Curkovic, L., Cerjan-stefanovic, S., and Filipan, T., 1997.** Metal ion exchange by natural and modified zeolites, *Wat. Res.* **31(6)**, pp.1379-1382.
- Czaran, E., Meszaros-Kis, A., Domokos, E. and Papp, J., 1988.** Separation of ammonia from wastewater using clinoptilolite as ion exchanger, *Nuclear and Chemical, Waste Management*, **8**, pp. 107-113.

- Çelenli A., Bürküt, Y., Suner, F., 1994.** Industrial usage of natural zeolites for removal of heavy metal ions: an example from Turkey, *Proceedings second SEGMITE International Conference on Export Oriented Development of Mineral Resource Sand Mineral Based Industries*, Karachi, Pakistan, April 11-14.
- Çolpan, İ., Yalçın, S., Çetin, O., Gündoğdu, N., 1986.** Farklı düzeylerde zeolit içeren rasyonların merns kuzularında besi performansı, karkas özellikleri ile bazı kan ve rumen sayısı meabolitleri üzerine etksi, *Doğa Bilim Dergisi*, D1, 10, 32-44.
- Desborough, G.A., 1996.** Clinoptilolite-rich rocks in agricultural use for soil amendment and potential nitrogen-pollution mitigation, *U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey*, Open-file report 96-065, Denver. Colorado, USA.
- DPT, 1996.** Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt-1, Lületaş-Tabakalı Sepiyolit-Atapulgit (Paligorskit), Grafit, Mika, Barit, Talk, Alunit, Zeolit, T.C. Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Yayın No:DPT:2421-ÖİK:480, Mart,
- EPA, 1973.** Process Design Manual for Carbon Adsorption, EPA 625/1-71-002a..
- EPA, 1975.** Process Design Manual for Nitrogen Control, Technology Transfer, October.
- Erdem Şenatalar, A., Sirkecioğlu, A., Güray,I., Esenli, F. ve Kumbasar, I., 1992.** I. Characterization of the clinoptilolite-rich tuffs of Bigadiç: Variation of the ion-exchange capacity with pretreatments and zeolite content, *Proceedings from The Ninth Int. Zeolite Conference*, Volume II, Montreal.
- Esenli, F., 1999.** Zeolit, *İstanbul Maden İhracatçılar Birliği Endüstriyel Mineral Envanteri*, s. 223-227, Ed. Önal, G., Yüce, A.E., Özpeker, I., ve Güney, A.
- Gisvold, B., Ödegaard, H. and Föllesdal, M., 1999.** Enhanced removal of ammonium by combined nitrification / adsorption in expanded clay aggregate filters. *Proceedings of the 4st LAWQ Conference on Biofilm Reactors*, NewYork, USA, 17-20 October.
- Gisvold, B., Ödegaard, H. and Föllesdal, M., 2000.** Enhanced removal of ammonia in nitrifier biofilters by the use of a zeolite containing expanded clay aggregate filtermedia. Design, operation and economics of large wastewater treatment plants, *Wat. Sci. Tech.*, 41(9), 107-175.
- Göktekin, A., 1989.** Bigadiç Tülü Ovası zeolitlerinin teknolojik özelliklerinin araştırılması projesi kesin raporu, İ.T.Ü. Yer Bilimleri ve Yer Altı Kaynakları Uygulama -Araştırma Merkezi, İstanbul.

- Green, M., Mels, A., Lahav, O., and Tarre, S., 1996.** Biological – ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent, *Wat. Sci. Tech.*, **34(1-2)**, 449-458.
- Ha, K. and Suzuki, M., 1984.** Model calculation of chemical regeneration of spent clinoptilolite from ammonia treatment, *J. of Chem. Eng. of Japan*, **17(3)**, pp. 297-303.
- Ha, K., 1987.** Removal and recovery of Ammonium ion from wastewater by adsorption on natural zeolite, *Korean J. of Chem. Eng.*, **4(2)**, pp. 149-153.
- Haralambous, A., Maliou, E., ve Malamis, M., (1992).** The use of zeolite for ammonium uptake *Wat.Sci. Tech.*, **25(1)** pp.139-145
- Hlavay, J., Olazsi, G. and Inczedy, J., 1982.** Investigation on natural Hungarian zeolite for ammonia removal, *Water Res.*, **16**, 417-420.
- Jama, M.A. and Yücel, H., 1990.** Equilibrium studies of sodium-ammonium, potassium-ammonium, and calcium-ammonium exchanges on clinoptilolite, *Separation Sci. and Tech.*, **24(15)**, pp.1393-1416.
- Jelinek, R.T., 1979.** Comparative evaluation of clinoptilolite minerals for wastewater renovation application, *Master Thesis*, Univ. of Colorado, Dept. of Civil, Environmental, and Architectural Eng., Colorado, USA.
- Jorgensen, S.E., Libor, O., Graber, K.L. and Barkacks, K., 1976.** Ammonia removal by use of clinoptilolite, *Water Res.*, **10**, 213-224.
- Kesraoul-Ouki, S., Cheeseman, C., and Perry, R. 1993.** Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environ. Sci Technol.*, **27**, pp 1108-1116.
- Klieve, J.R. and Semmens, M.J., 1980.** An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal, *Water Research*, **14**, pp.161-168.
- Komarowski, S. and Yu, Q., 1997.** Ammonium removal from wastewater using Australian natural zeolite: Batch equilibrium and kinetic studies, *Env. Tech.*, **18**, pp. 1085-1097.
- Koon, J.H. and Kaufman, W.J., 1975.** Ammonia removal from municipal wastewater by ion exchange, *Journal WPCF*, **47(3)**, 448-465.
- Kurama, H. ve Kaya M., 1995.** Heavy metals removal by ion exchange using Turkish clinoptilolite: Pb^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Hg^{++} / Na^{+} equilibria and kinetics, *Proceeding of the 5th Symposium of The Mining Chemistry*, 7-10 November , Istanbul, Turkey.

- Kütük, A.C., Yüksel, M., Sözüdoğru, S., Öner, F., Kayabalı, İ., 1996.** Gördes zeolitli (klinoptilolit) tüflerinin minerolojisi ve bitki yetiştirme ortamında kullanımı, *TMMOB, Jeoloji Müh. Odası Yayını*, 48.
- Lahav, O. and Green, M., 1998.** Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration, *Water Research*, 32(7), pp. 253-257.
- Leppert, D., 1990.** Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: Alternatives for treating contaminated soil and water, *Mining Engineering*, pp.604-908, June.
- Liberti, L. and Lopez, A., 1994.** Application of a physicochemical method for removal and recovery of nutrients from wastewater, in *Nutrient Removal from Wastewaters*, pp. 371-378, Eds. Horn, N.J., Lowe, P., Stentiford, I.
- Liberti, L., Boari, G ve Passino, R., 1979.** Phosphates and ammonia recovery from secondary effluents by selective ion exchange with production of a slow release fertilizer, *Water Research*, 13, pp.65-73.
- Liberti, L., Boari, G., Petruzeelli, D., and Passino, R., 1981.** Nutrient removal and recovery from wastewater by ion exchange, *Wat.Res.*, 15, 337-342.
- Liberti, L., Limoni, N., Lopez, A., Passino, R. ve Boari, G., 1986.** The 10 m³/h RIM-NUT demonstration plant at West Bari for removing and recovering N and P from wastewater, *Wat.Res.*, 20(6), 735-739.
- Lin, S.H. and Wu, C.L., (1996).** Ammonia removal from aqueous solution by ion exchange, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 553-558.
- Maliou, E., Malamis, M., and Sakellarides, O., 1992.** Lead and cadmium removal by ion exchange, *Wat. Sci. Tech.* 25(1), pp. 133-138.
- McLaren. J.R., and Farquhar, G. J., 1973.** Factor effecting ammonia removal by clinoptilolite , *Journal of Environmental Eng. Div. ASCE*, No EE4, 73, 429-446.
- McVeigh, R. and Weatherley, L., 1999.** Ammonium ion (NH₄⁺) removal from secondary effluent through ion-exchange: The activity and effect of biological activity and the presence of other cations, *Wat. Sci. Tech.* 40(2), pp. 143-149.
- Mercer B.W., Ames, L.L., Thouhill, C.J., Vanslyke, W.J., Deau, R.B., 1970.** Ammonium removal from secondary effluents by selective ion exchange, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 42, 95-107.
- Metcalf, Eddy, 1991.** Wastewater Engineering - Treatment, Disposal, and Reuse, Third Edition, McGraw-Hill Inc., Singapore.

- Milan, Z., Sanchez, E., Weiland, P., Las Pazos, C., Borja, r., Mayari, R. and Roviroso, N., 1997.** Ammonia removal from anaerobically treated piggery manure by ion exchange in columns packed with homo ionic zeolite, *Chem. Eng. Journal*, **66**, pp. 65-71.
- Miller, H., Mulburger, M.C., Rimks, R.R., Groef, S.P., Rega, T.M., Zickefouse, C.S., 1983.** Manuals of practice for water pollution control, nutrient control manual of practice, No F07.
- Mumpton, F.A., 1978.** Natural zeolites: a New industrial mineral commodity, natural zeolites, occurrence, properties and uses, Pergamon Press, Oxford, pp. 3-27.
- Nguyen, M.L. and Tanner, C.C., 1998.** Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites, *New Zealand J. of Agricultural Res.*, **41**, pp. 427-446.
- Oldenburg, M. and Sekoulov, I., 1995.** Multipurpose filters with ion exchanger for the equalization of ammonia peaks, *Wat. Sci. Tech* , **32(7)**, 199-206.
- Oldenburg, M., 1999.** Einsantz von gemischenaus zeolith und tragermaterial zur stickstoff elimination, *Hamburger Berichte Zu Siedlungswasserwirtschaft, Gessellschaft zur Förderung der Forschung und Entwicklung der Umwelttechnologien an der TechnischerUniversitat Hamburg-Harburg e.v., Hamburg, Germany.*
- Orion Instruction Manuel Ammonia Electrode, 1979.** Model 95-10, Orion Research, USA.
- Öztürk, E., Sarica, M., Karaçay, N., 1996.** Etlik piliç rasyonlarına zeolit (klinoptilolit) ilavesinin besi performansına ve karkas özelliklerine etkileri, *IV. Ulusal Nükleer Tarım ve Hayvancılık Kongresi*, 25-27 Eylül, Bursa.
- Papachristou, P., Haralambous, K.J., Loizidou, M. and, Spyrellis. N., 1993.** Studies on the nickel removal from aqueous solutions, *J. Environmental Sci. Health* , **A18(1)**, pp. 135-142.
- Pujol, R., Lemmel, H., Gousailles, M., Vedry, B., 1996.** Nitrification capacities with an up-flow biofiltration reactor, *Proceedings of 3rd IAWQ specialized Conference on Biofilm Systems*, Copenhagen, August
- Randal, C.W., Barnard, J.L. and Stensel, H.D., 1992.** Design and Retrofit of Wastewater treatment Plants for Biological Nutrient Removal, *Water Quality Management Library*, Vol. 5, Technomic Publishing.
- Reynolds, T.D and Richards, P.A., 1996.** Unit Operations and Process in Environmental Engineering, Second Edition, PWS Publishing Company.

- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., Parkin, G.F., 1994. Chemistry for Environmental Engineering, McGraw Hill Inter Edd., Civir Eng. Series.
- Schoeman, J.J., 1986. Evaluation of a south African clinoptilolite for ammonia-nitrogen removal from an underground mine water, *Water SA*, **12(2)**, 73-82.
- Sekoulov I. and Oles, J., 1993. Multiple use of filter units in wastewater treatment, *European Filtration Congress Proceedings*, Royal Flemish Society of Engineers Publication, 2.109-2.120, Belgium.
- Semmens, M.J. and Goodrich, Jr. R.R., 1977 a. Biological regeneration of ammonium-saturated clinoptilolite, I. Initial observations, *Env.Sci. and Tech.*, **11(3)**, 255-259.
- Semmens, M.J. and Martin, W.P., 1988. The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions, *Water Research*, **22 (5)**, pp. 537-542.
- Semmens, M.J., 1984. Cation-exchange properties of natural zeolites, in *zeo-agriculture use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, pp.623-271, Eds. Pon, W.G and Mumpton, F.A..
- Semmens, M.J., Porter, P.S., 1979. Ammonium removal by ion exchange: Using biologically restored regeneration, *Journal of WPCF*, **51(12)**, 2928-2940.
- Semmens, M.J., Wang, J.T. and Booth, A.C., 1977 b. Biological rejeneration of ammonium-saturated clinoptilolite, II. Mechanism of regeneration and influence of salt concentration, *Env.Sci. and Tech.*, **11(3)**, 260-266.
- Semmens, M.J., Wang, J.T., and Booth, A.C., 1977c. Nitrogen removal by ion exchange: Biological regeneration of clinoptilolite, *Journal of WPCF*, 2431-2444
- SERL Report, 1971. Optimation of ammonia removal by ion exchange using clinoptilolite, for Environmental Protection Agency, Water Pollution Control Research Series, **17080 DAR 09/71**.
- Sirkecioğlu, A., 1993. Bigadiç klinoptilolit rezervinin NH_4^+ değişimi ve CO_2 adsorpsiyonu yardımıyla karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sirkecioğlu, A., 1987. Atıksulardan amonyum uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Sirkecioğlu, A., Altav, Y. and Erdem-Şenatalar, A., 1995b. Adsorption H_2S and SO_2 on Bigadiç Clinoptilolite, *Separation Science and Technology*, **30(13)**, pp.2747-2762.

- Sirkecioğlu, A., Erdem-Şenatalar, A., 1990.** Mineralogical and chemical properties of Bigadic Clinoptilolite, *Int. Earth Sciences congress on Aegean Regions, IESCA, Proceeding Vol I*, pp.291-301, Eds. Savaşın, M.Y., Eronat, A.H.
- Sirkecioğlu, A., Erdem-Şenatalar, A., 1995a.** Removal of ammonium ions from wastewaters by Bigadiç clinoptilolite, *J. of Engineering and Environmental Science*, **19**, 399-405.
- Snoeyink, V.L., and Summers, R.S. 1999.** Water quality and treatment handbook of community water supplies, *AWWA*, 5th edition, McGraw-Hill, USA.
- Sorensen, B.H. and Jorgensen, S.E., 1993.** The removal of nitrogen compounds from wastewater, *Studies of Environmental Science* **54**, pp.215-233. Elsevier, Amsterdam.
- Standart Methods for Examination of Water and Wastewater (1995).** 19th Edition, APHA/AWWA/WEF, Washington, ABD.
- Suzuki, M. and Ha, K 1984.** Equilibrium and rates of ammonia ion exchange by clinoptilolite, *J. of Chem. Eng. of Japan*, **17(2)**, pp. 139-145.
- Tchernev, D.I. 1978.** Solar energy application of natural zeolites, in *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*, Eds. Sand, L.B. and Mumpton, F.A., Pergamon Press. Oxford, pp.479-486.
- Torii, K., 1978.** Utilization Natural zeolites in Japan, in *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*, Eds. Sand, L.B. and Mumpton, F.A., Pergamon Press. Oxford, pp.441-450.
- Tüzüner, A., Tınay, E., 1984.** Biga yöresi zeolitlerinin (klinoptilolit) toprağın bazı fiziksel özelliklerine olan etkileri, *Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Toprak Su Genel Müdürlüğü Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, No. 110, Rapor No.48*, Ankara.
- Utine, M.T., Ataman, G., 1976.** Yurdumuzdaki doğal zeolitlerin demir-çelik sanayinde gerekli oksijenin üretilmesinde kullanılma olanağı, *Yerbilimler*, **2(2)**, sh. 312-320.
- Weber, M.A., Barbarick, K.A., Westfall, D.G., 1984.** Application of clinoptilolite to soil amended with municipal sewage sludge, in *Zeo-Agriculture Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture*, pp.623-271, Eds. Pon, W.G and Mumpton, F.A..
- Weber, W.J., 1972.** Physicochemical processes for water quality control, Wiley-Interscience, New York, pp. 261-305.
- Wilson, T.E., and Ridel, M.D.R., 1975.** Studies of the removal of ammonia nitrogen by ion exchange, *AIChE Symposium Series*, **71**, pp. 118-125.

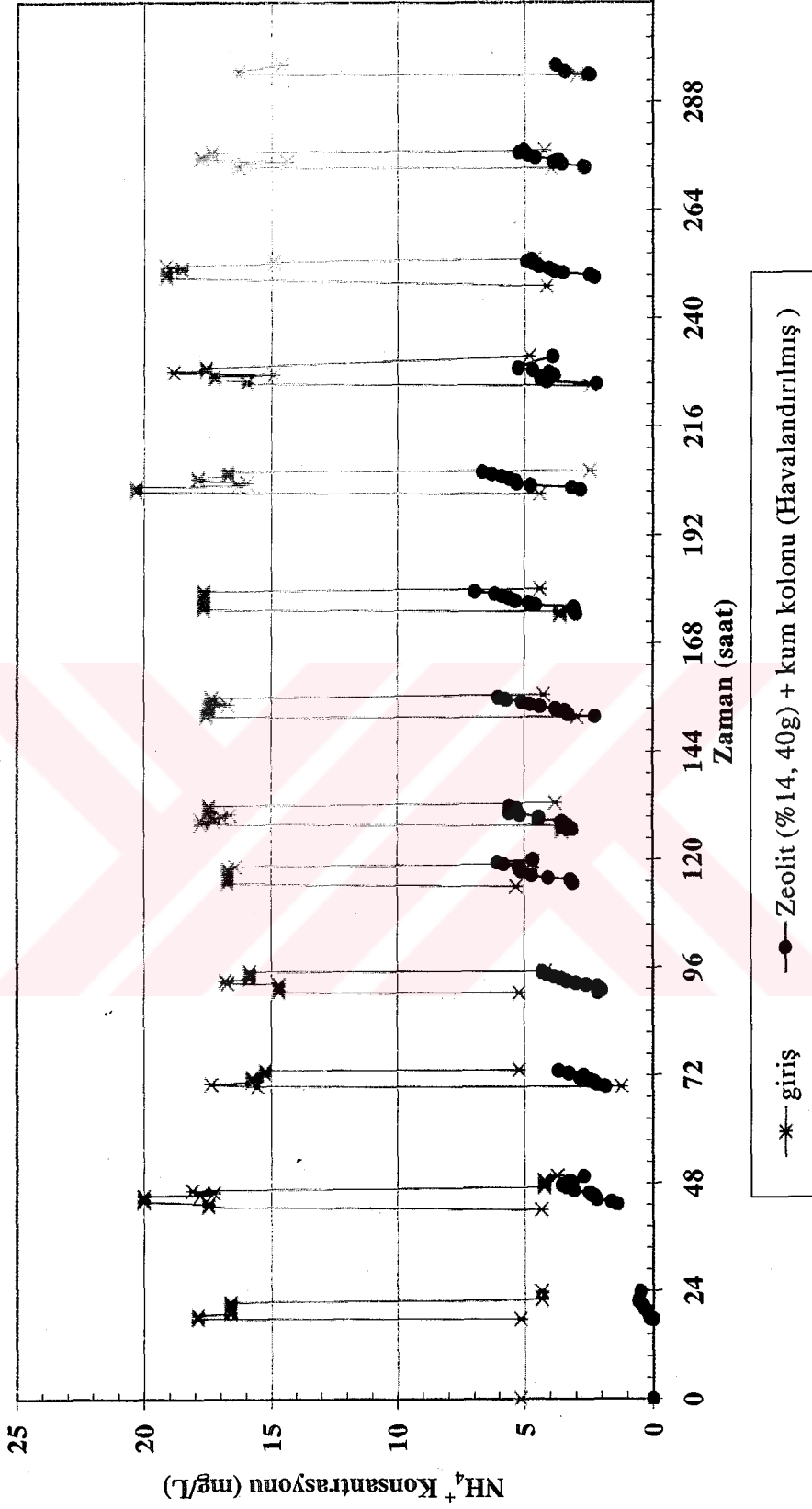
Yörükoğulları, E., 1987. Isı depolama malzemesi olarak doğal zeolitler, *III. Ulusal Kil Sempozyumu*, 21-27 Eylül, Bildiriler, 403-409.

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

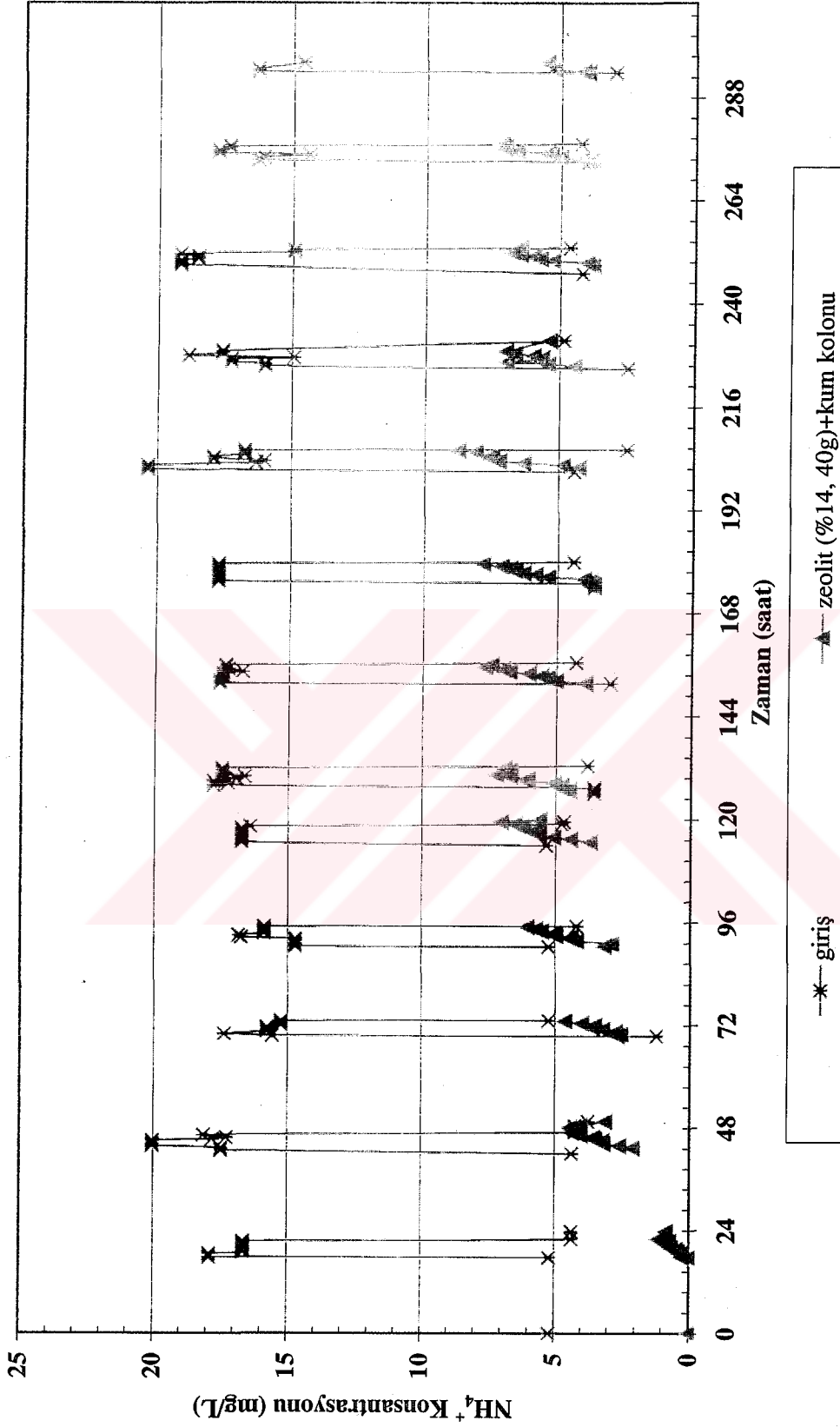


EK-A

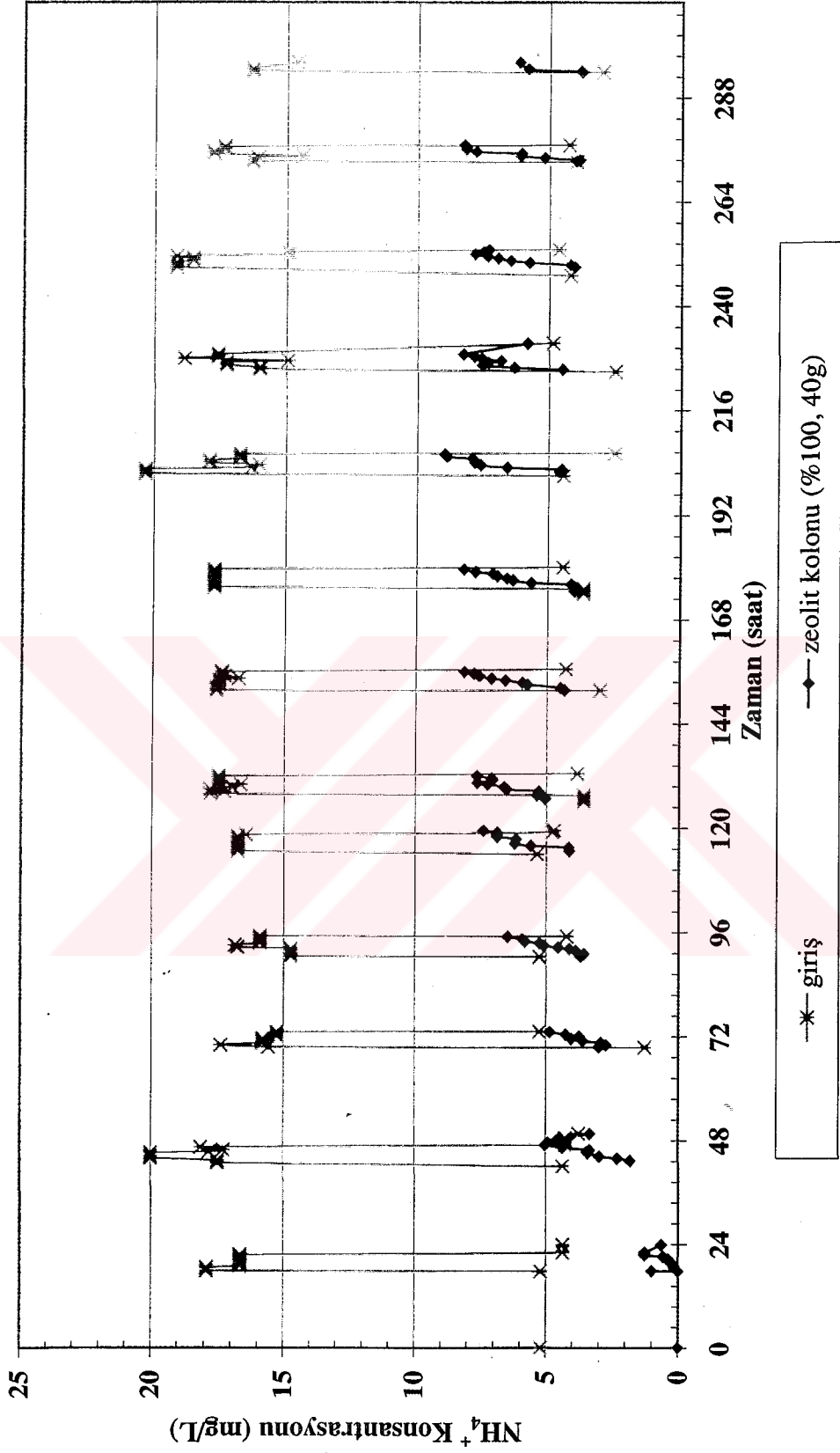
PİK YÜKLEMELER



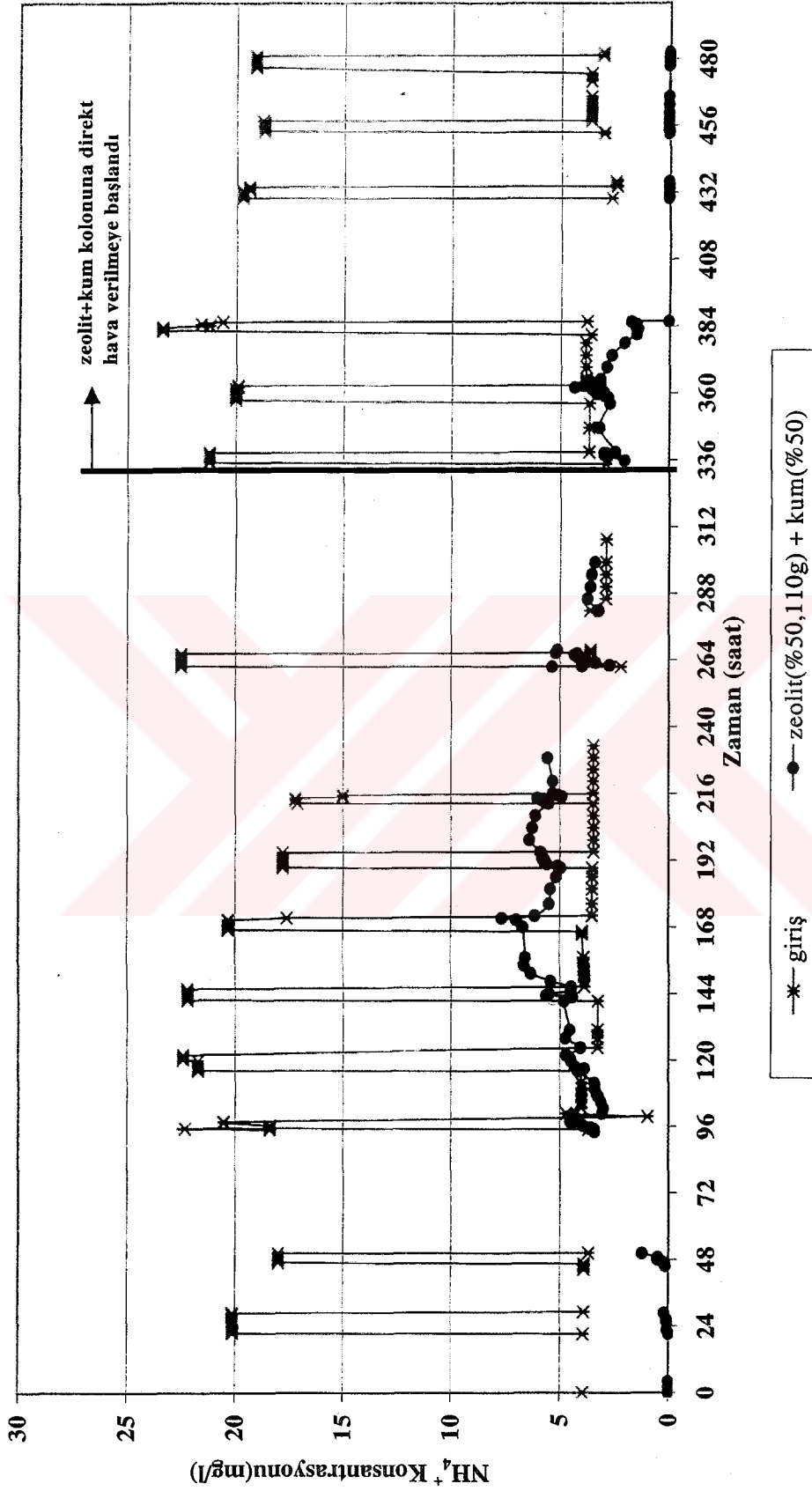
Şekil A.1 4.5 dakika zeolit temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışmasındaki havalandırılmış atıksu ile beslenen zeolit+kum kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



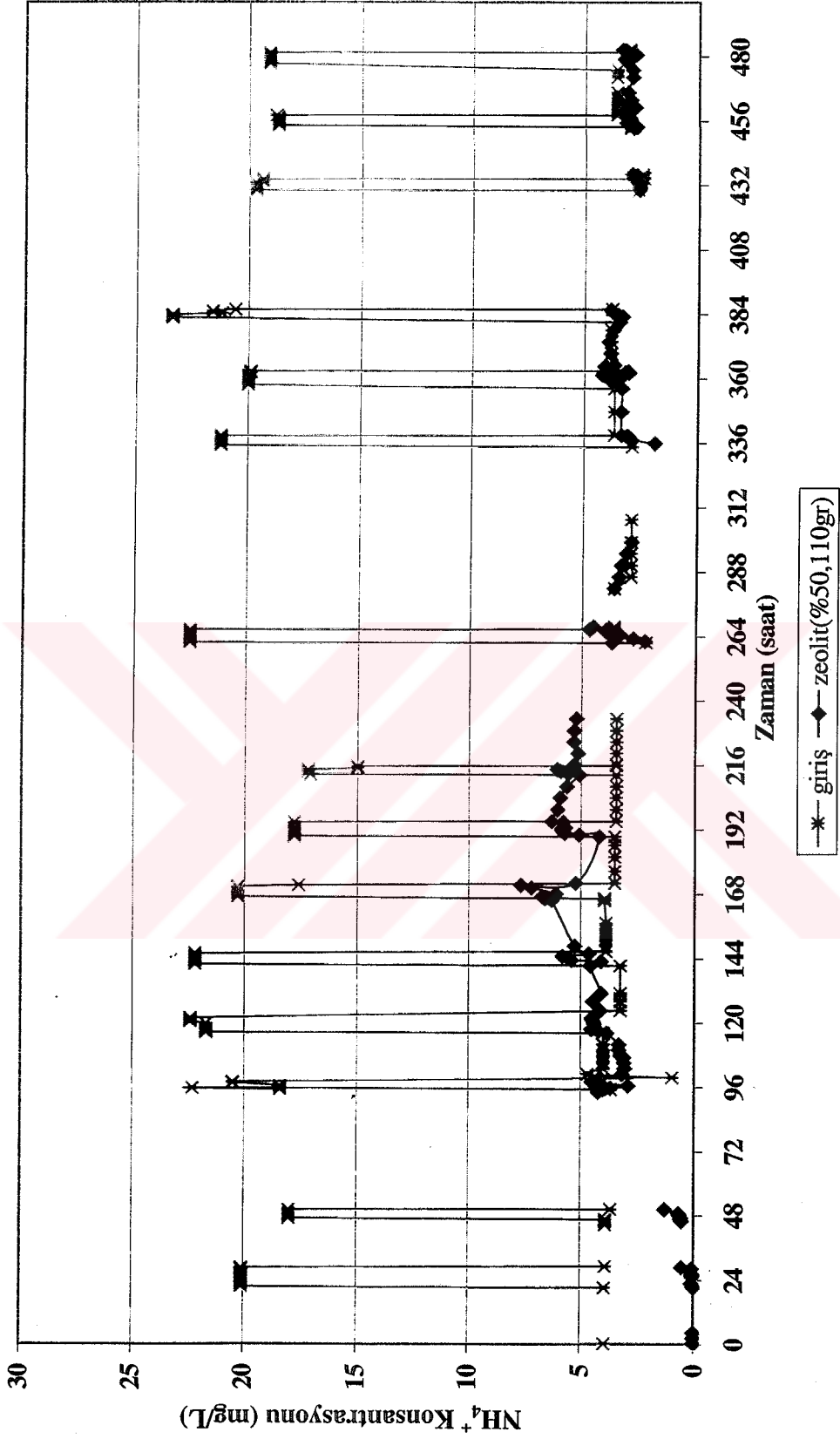
Şekil A.2 4.5 dakika zeolit temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışması havalandırılmamış atıksu ile beslenen zeolit+kum kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



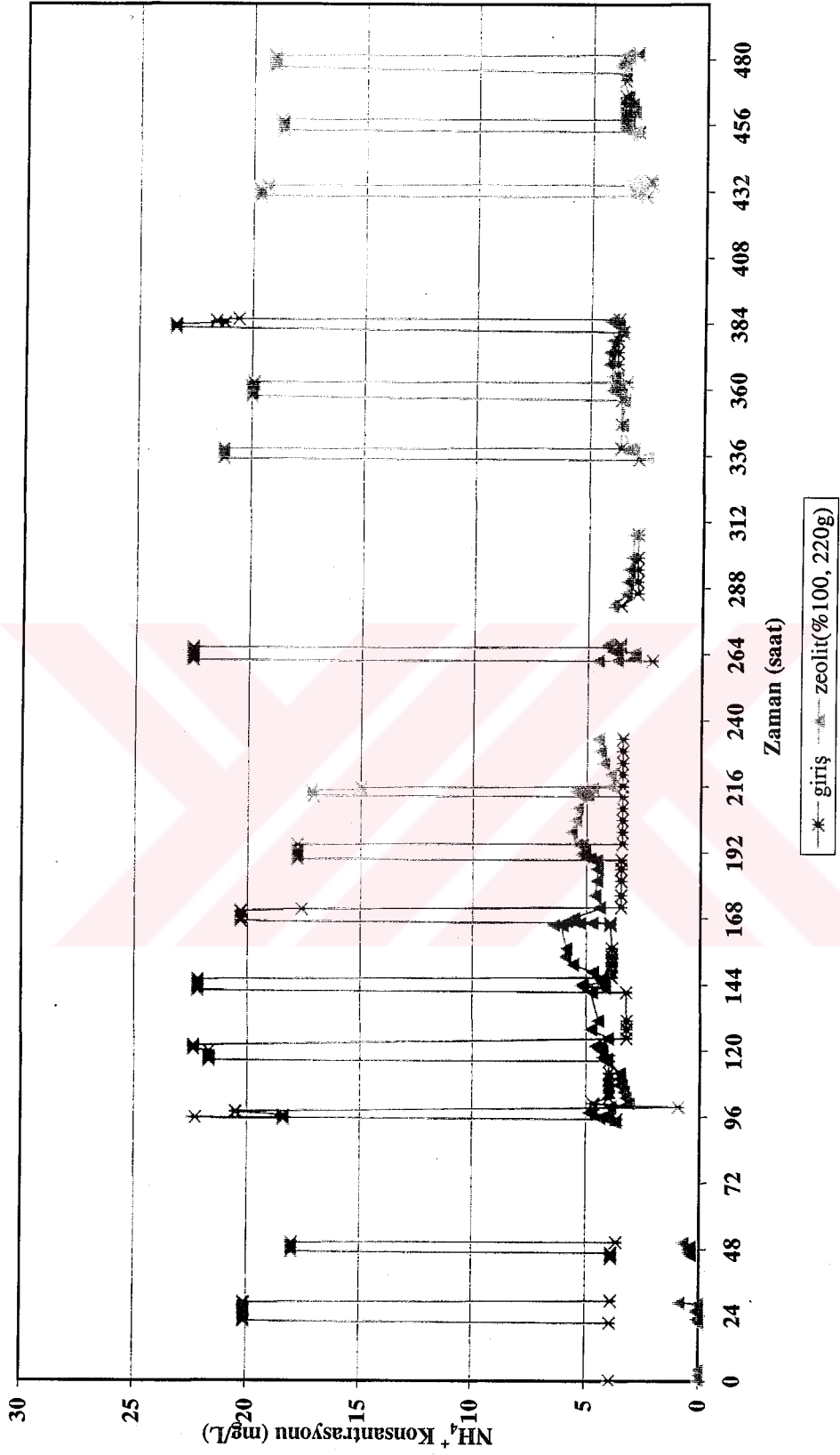
Şekil A.3 4.5 dakika zeolit temas süresinde İ.T.Ü. atıksuyu ile yapılan I. pik yükleme çalışması havalandırılmamış atıksu ile beslenen zeolit kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişim



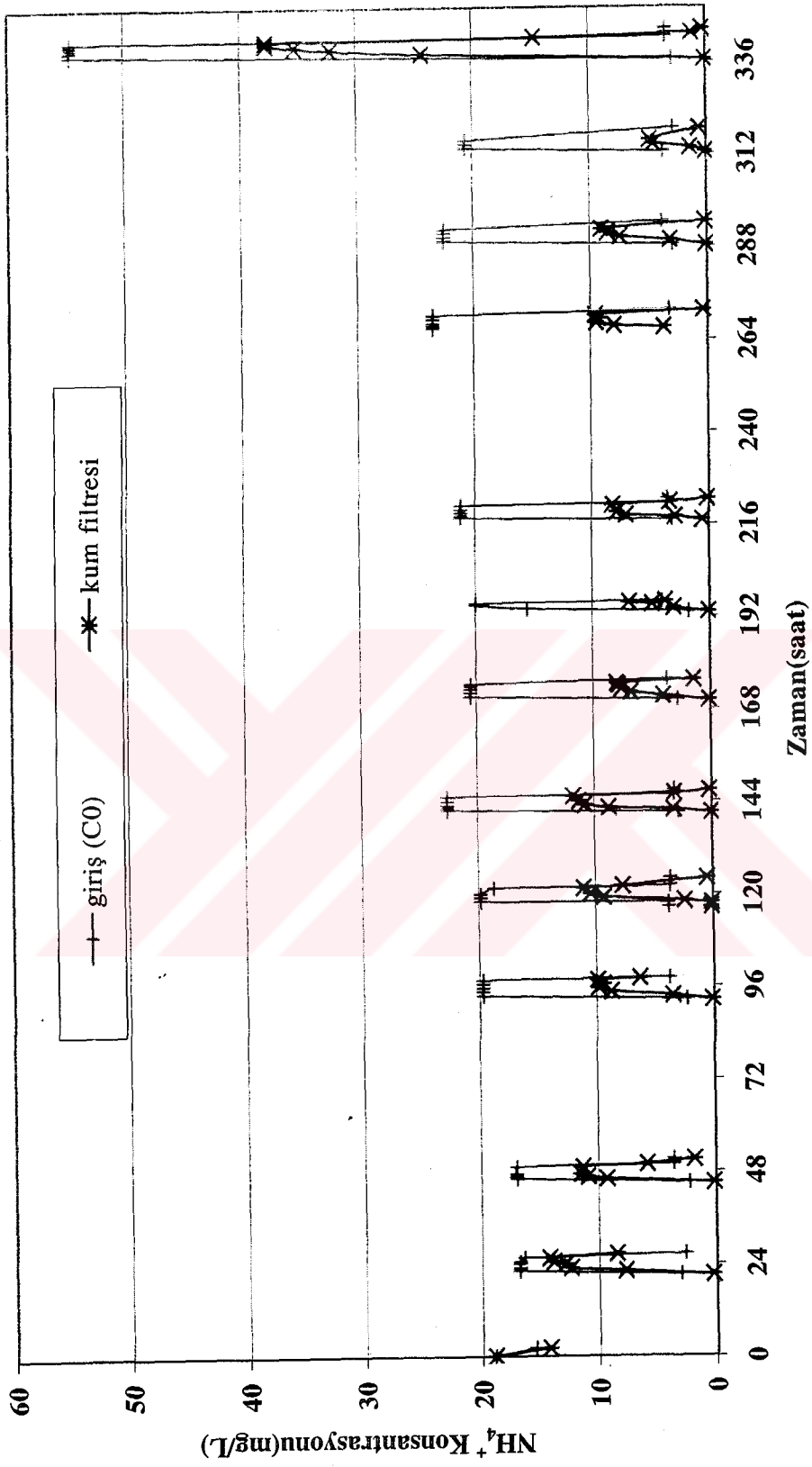
Şekil A.4 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması zeolit+kum kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



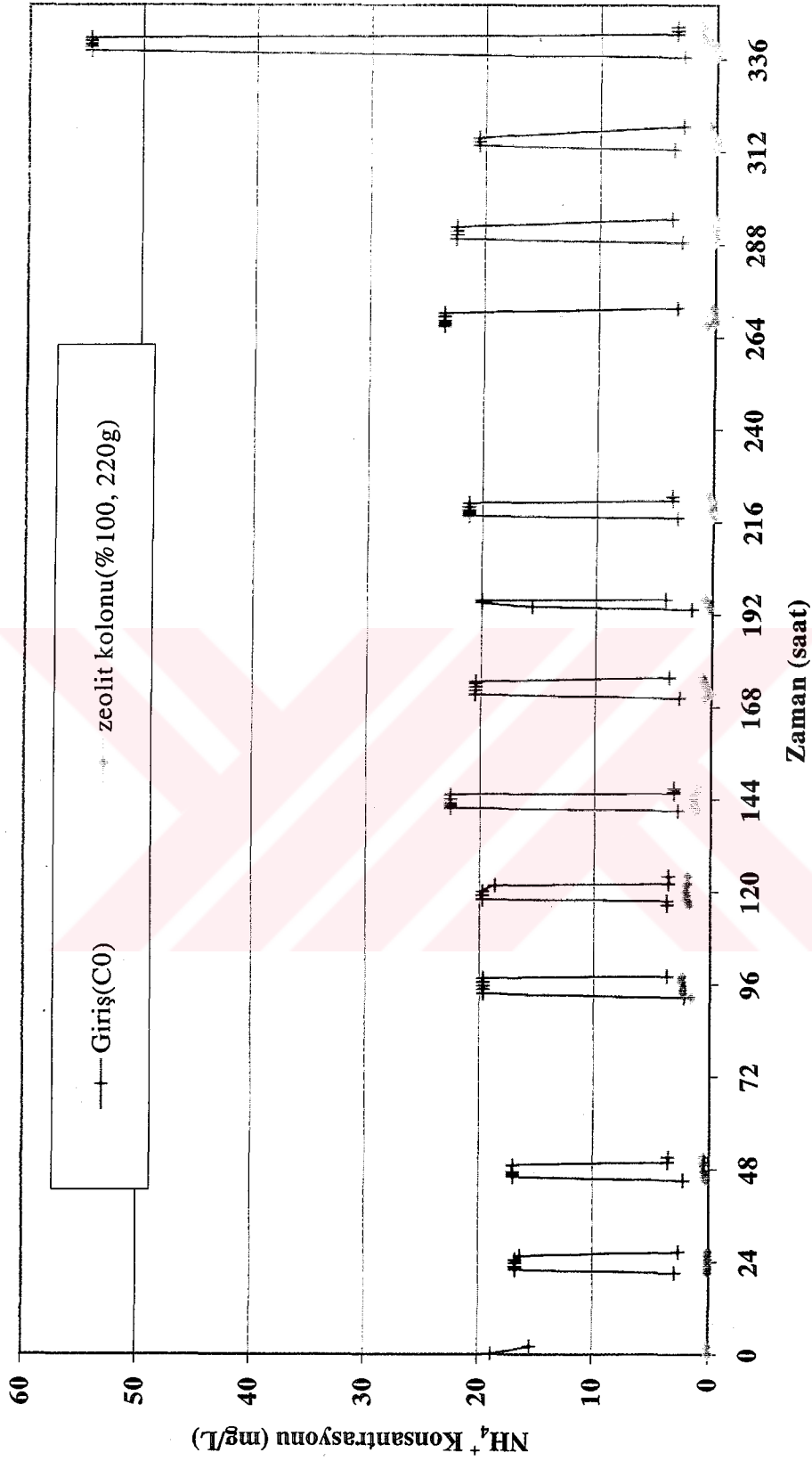
Şekil A.5 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması 110 gram zeolit kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



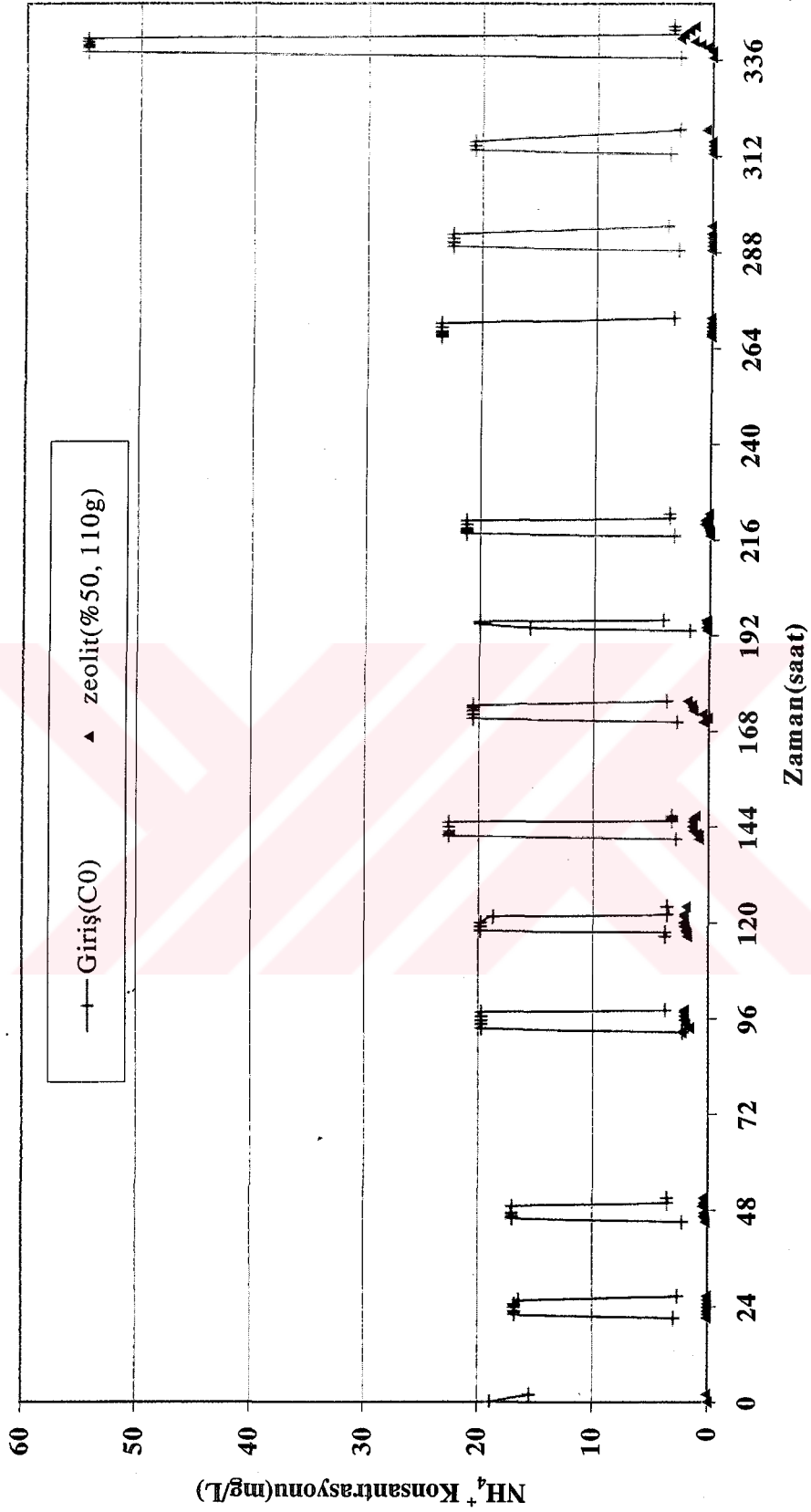
Şekil A.6 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan II. pik yükleme çalışması 220 gram zeolit kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



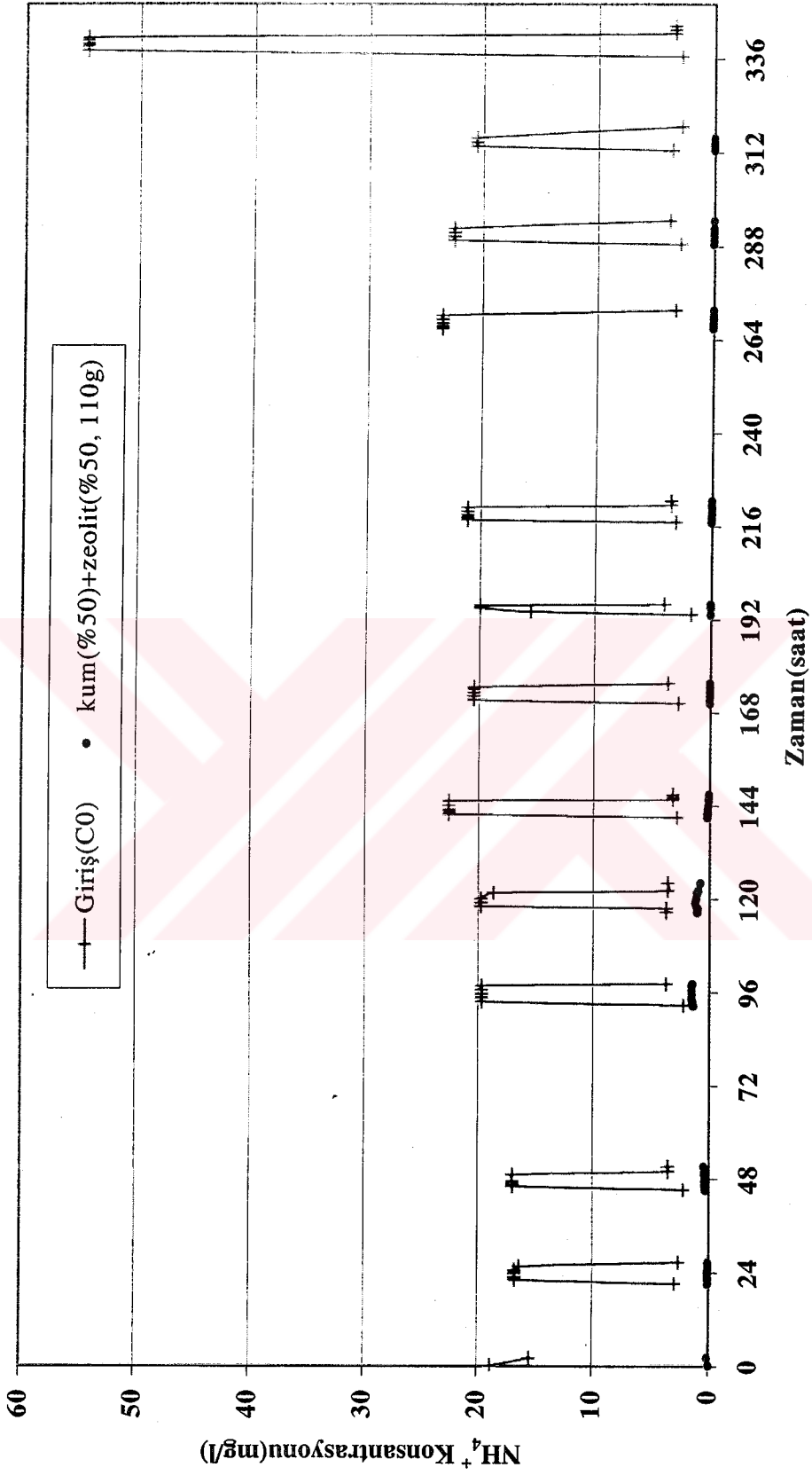
Şekil A.7 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması kum kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



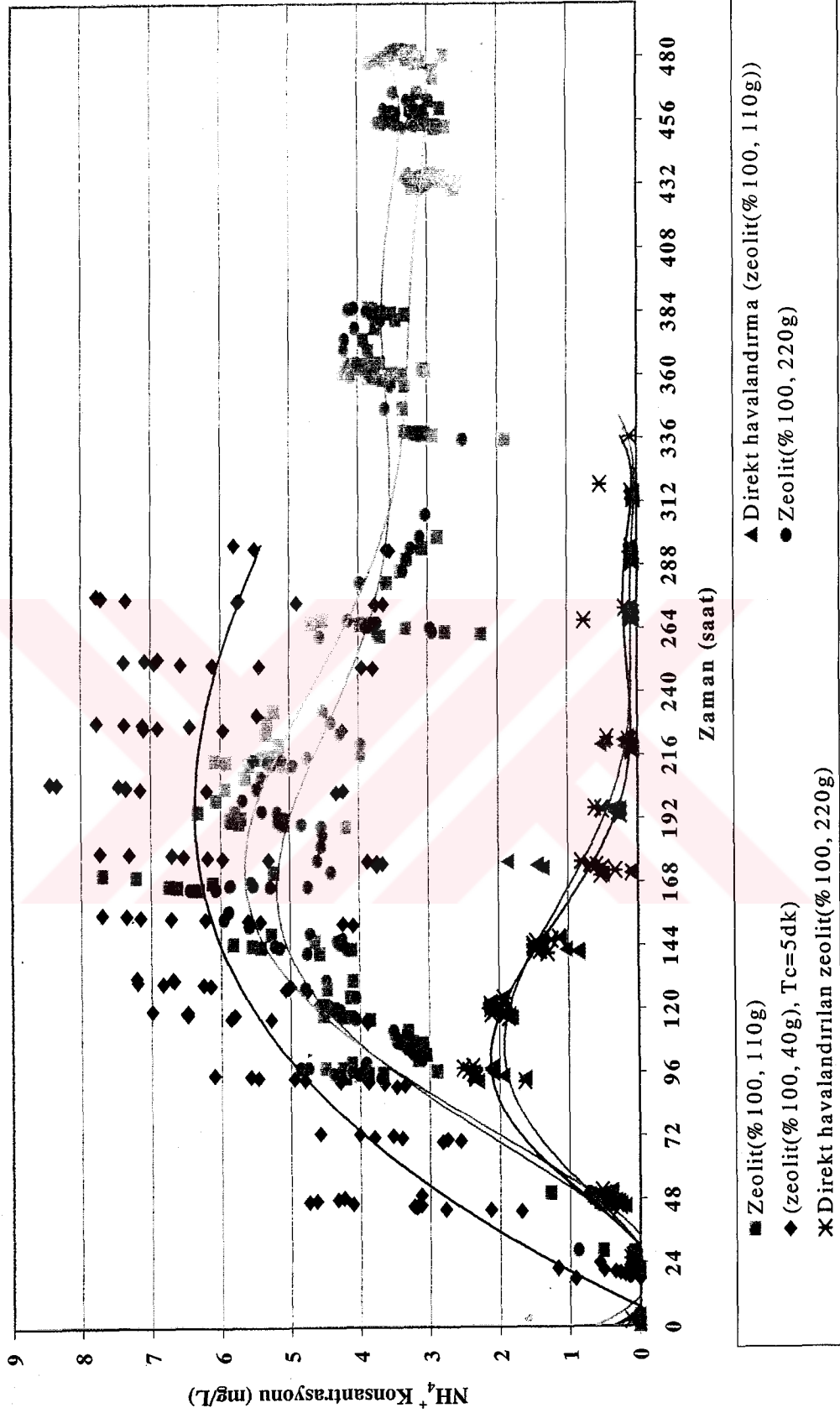
Şekil A.8 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması 220gram zeolit kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



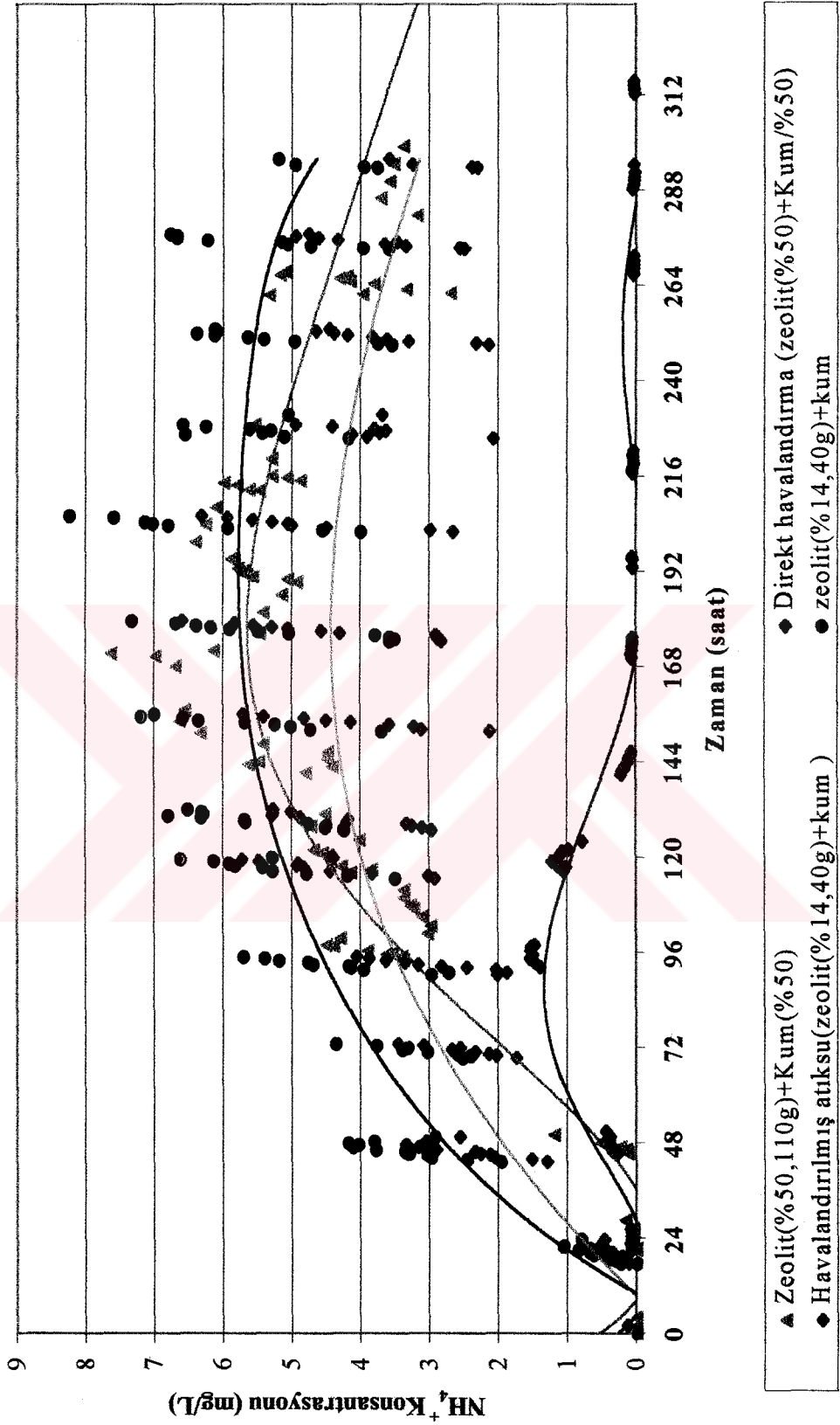
Şekil A.9 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması 110 gram zeolit kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil A 10 10 dakika zeolit temas süresinde Paşaköy atıksuyu ile yapılan III. pik yükleme çalışması zeolit (%50, 110 g) +kum (% 50) kolonu amonyak giriş ve çıkış konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil A.11 Zeolit kolonlarının değişik işletme şartları altında karşılaştırılması



Şekil A.12 Değişik işletme şartlarında kum+zeolit kolonlarının karşılaştırılması

ÖZGEÇMİŞ

Hatice İNAN, 29 Haziran 1968'de Aydın'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Aydın'da tamamladıktan sonra 1985 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisan eğitimine başladı. 1989 yılında mezun oldu ve yüksek lisans sınavını kazanıp bir yıllık İngilizce hazırlık okumaya başladı. "Mathematical Modelling of an Activated Sludge Treatment Plant" konusundaki yüksek lisans tezini 1993 yılında bitirdi ve aynı yıl bu bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Burada çeşitli projelerde çalıştı ve su temini, bilgisayar programlama, kullanılmış suların arıtılması konularında ders asistanlıkları yaptı. 1994 yılında İstanbul'a yerleşerek İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı ve aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde doktora başladı. İstanbul Üniversitesi'ndeki asistanlığı sırasında su temini, su ve atıksuların arıtılması, temel işlemler gibi derslerde yardımcılıklarda bulundu. Bu yıllarda çeşitli yurt dışı NATO ASI kurslarına katıldı. 1997 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre mühendisliği Bölümü'nde çalışmaya başladı ve aynı yıl Eda Elif adında bir kızı oldu. 1998 yılında Amerika'ya giderek University of Illinois at Urbana-Champaign'de Civil and Environmental Engineering Bölümü'nde Prof. Dr. Vernon L. SNOEYINK ile " İçme Sularından Bromat ve Perklorid Giderimi' adlı projede araştırmacı olarak 1 yıl süreli çalıştı. 1999 yılında Türkiye'ye dönerek doktora tez çalışmalarına tekrar başladı. Gebze Yüksek Teknolojisi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde su ve atıksu laboratuvarı kurulması konusunda çalışmalarda bulundu ve şu anda atıksu arıtma teknolojileri konusundaki ders asistanlığını sürdürmektedir.