3525 0.

DOĞAL ZEOLİT (KLİNOPTİLOLİT) İLE ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

HALDUN KURAMA

DOKTORA TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
CEVHER HAZIRLAMA BİLİM DALI
ŞUBAT 1994

35258.

DOĞAL ZEOLİT (KLİNOPTİLOLİT) İLE ATIK SULARDAN AĞIR METAL İYONLARININ UZAKLAŞTIRILMASI

35258

Haldun Kurama

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

...ETİM KURUL...
...MERKEZİ

Danışman: Doç. Dr. Muammer Kaya

Şubat 1994

Haldun Kurama'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Doğal Zeolit (Klinoptilolit) İle Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

9. / 3. / 1994

Üye : Doç. Dr. Muammer Kaya

Üye : Doç. Dr. Hüseyin Özdağ

Üye : Doç. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23 MART 1994 gün ve 94-8/11 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada X-Ray analizleri ile klinoptilolit içeriği 0.87 olarak tespit edilen Bigadiç üst tüf birimi zeolitik tüflerinin kullanılmış sulardan ağır metal iyonları (Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++} ve Hg^{++}) nın azaltılmasında iyon değiştirici olarak kullanım olanakları araştırılmıştır.

Deneyler, klinoptilolit malzemenin iyon değiştirici yatak olarak kullanıldığı kolon uygulaması şeklinde tekrarlanan kapalı devre (close circuit)-sürekli ve sürekli sistem içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Ağır metal iyonları ile değişim işlemi öncesi NaCl çözeltisi ile ön işlemin değişim kapasitesini arttırdığının belirlendiği çalışmalarda uygun koşullar; 6 ml/dk akış hızı ve 42 BV NaCl kullanımı şeklinde tespit edilmiştir.

Ön işlem dışında değişim kapasitesi üzerinde etkili olan akış hızı, pH, yatak parça boyutu, yatak hacmi ve çözelti konsantrasyonu gibi uygulanan parametreleri tekrarlanan-sürekli sistem içinde test edilerek arıtım için uygun koşullar:

Yatak parça büyüklüğü; 0.600-0.850 mm,
Yatak hacmi; 30 cm^3, 23 gr,
pH; 4,5
Akış hızı; 9 ml/dk, 18 BV/h

şeklinde belirlenmiştir. Klinoptilolit değişim kapasitesinin çözelti konsantrasyon artışı ile orantılı olarak arttığı tespit edildiği, artan besleme konsantrasyonları ile yapılan çalışmalar sonrası, metal iyonlarına karşı çizilen iyon değişim izothermleri ile klinoptilolit seçiciliği;

$$Pb^{++} > Cu^{++},\ Cd^{++} > Hg^{++}$$

şeklinde belirlenmiştir.

Yukarıda belirlenen uygulanım koşullarında Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++} ve Hg^{++} metal iyonları için klinoptilolit değişim kapasitesi sırasıyla 0.7540, 0.6984, 0.6980, 0.5530 meg/g olarak tespit edilmiştir.

Uygun yeniden kullanım olanaklarının test edildiği rejenerasyon çalışmaları sonrası 6 ml/dk, 12 BV/h, 42 BV NaCl kullanımı ve pH 4.5 şartlarında % 98 şartlarında rejenerasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan kinetik çalışmalarda, klinoptilolit- ağır metal iyonu değişim işlemi için değişim hızı kontrolünün parçacık diffüzyonunun etkisinde olduğu ve diffüzyon hızının besleme konsantrasyonu ve değişim süresi ile orantılı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

SUMMARY

Utilization of Bigadiç upper zone zeolitic tuffs, which contains about % 87 Clinoptilolite (determined by X-Ray diffraction) for removal some heavy metal ions (Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Hg^{++}) from waste water was the main objective of this study.

Ion exchange studies were carried out under the continuous close-circuit system.

Before ion exchange tests, zeolite samples were pretreated with sodium chloride to improve the ion exchange capacity. The best pretreatment conditions are 6 cm^3/min (flowrate), 42 BV of NaCl solution use.

Other than pretreatment; particle size, bed volume, pH and flowrate affected the ion exchange capacity of Clinoptilolite. The best operation conditions for the highest ion exchange capacity is as follows:

Particle Size	= 0.6-0.850 mm
Bed Volume	= 30 cm^3
Flow Rate	= 18 BV/h
pH	= 4.5

The study of selectivity of the Na-exchange Clinoptilolite at different initial influent solution has been achieved by plotting the exchange isotherm relative to metal cations. This showed that the order of effiency of the zeolite decreasing as follows;

$Pb^{++} > Cu^{++}, Cd^{++} > Hg^{++}$

After the laboratory experiments under the close-circuit system, the ion exchange capasities of Clinoptilolite determined as below;

Pb^{++}	= 0.7540 meg/g
Cu^{++}	= 0.6986 meg/g
Cd^{++}	= 0.6980 meg/g
Hg^{++}	= 0.5530 meg/g

The rejenaration conditions have been determined and optimized in order to achive a good reproductibility of the results for chosen heavy metal ions. The following values for rejenerating solution were found as the best.

Flow Rate	= 12 BV/h
pH	= 4.5
Solution Volume	= 42 BV

The exchange kinetics has been also studied and found that the particle controlled diffusion predominated during the ion exchange process.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımın yönetimini kabul ederek bu tezi hazırlamamı sağlayan, çalışmalarımın her aşamasını ilgi ve yardımlarını gördüğüm hocalarım Doç. Dr. Muammer KAYA ve Prof. Dr. Rifat BOZKURT'a, Macaristan'da bulunduğum süre içerisinde gösterdikleri yakınlık ve destek için Miskolc Üniversitesi Fiziksel Kimya ve Maden Mühendisliği öğretim üyelerine, çalışmalarım esnasında yapıcı fikirleri ile desteklerini sağlayan Anadolu Üniversitesi ve Osmangazi Üniversitesi öğretim üye ve görevlilerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, yaşamım boyunca benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve beni sabırla destekleyen aileme şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

SUMMARY v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ŞEKİLLER DİZİNİ x

ÇİZELGELER DİZİNİ xvi

SİMGELER VE KISALTMALAR xvii

Sayfa

1. GİRİŞ 1

2. ZEOLİTLER 2

2.1. Kristal Yapı 2

2.2. Yapısal Özellikler 7

2.2.1. Hidratasyon ve dehidratasyon 7
2.2.2. Kristal yapıdaki katyon ve hidroksil grupları 9
2.2.3. Adsorbsiyon ve diffüzyon 10

2.3. Sentetik Zeolit Üretimi 14

2.4. Doğal Zeolitlerin Jeolojik Oluşumları 17

2.4.1. Birincil mağmatik zeolitler 18
2.4.2. Kontak başkalaşımı 18
2.4.3. Hidrotermal değişme 19
2.4.4. Deniz çökeltileri 19

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.4.5. Örtü diyajenezi 19
2.4.6. Açık hidrolojik sistem 21
2.4.7. Alkalin, tuzlu göl yatakları 21
2.4.8. Tuzlu, alkali topraklar (Günlenme) 21
2.4.9. Darbe krateri 22

2.5. Zeolit Kaynağı ve Dağılımları 22

2.6. Türkiye Zeolit Yatakları 22

2.6.1. Bigadiç bölgesi zeolitli tüflerin dünyadaki benzerleri ile karşılaştırılması 24

2.7. Zeolitlerin Kullanım Alanları 27

2.7.1. Moleküler elek uygulamaları 27
2.7.2. İyon değişim uygulamaları 28
2.7.3. Katalitik uygulama 30
2.7.4. Doğal zeolitlerin kullanım alanları 32

2.8. Doğal Zeolit Üreticileri 43

3. İYON DEĞİŞİMİ VE ZEOLİTLERİN İYON DEĞİŞTİRİCİ OLARAK KULLLANIMI 49

3.1. İyon Değişimi 49

3.1.1. Temel kurallar 49
3.1.2. İyon değişim dengesi 50

3.2. Endüstriyel Uygulanım ve Kontak Teknikleri 54

3.2.1. Kontak teknikleri 55
3.2.2. Kolon içerisinde iyon değişimi 56
3.2.3. İyon değişim kolonlarının dizaynı 60

3.3. Kinetik 61

3.4. Zeolitler İçindeki İyon Değişimi Reaksiyoları 66

3.4.1. Ana prensipler 66
3.4.2. İyon değişim izotermleri 68
3.4.3. İyon değişim kinetiği 70

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4. DENEYSEL ÇALIŞMA 73

4.1. Minerolojik ve Kimyasal Analiz 7

4.2. Kırma Testleri 76

4.3. İyon Değişim Deneyleri 83

4.3.1. Deneylerde kullanılan malzemeler ve cihazlar 83
4.3.2. Ön işlem çalışmaları 85
4.3.3. İyon değişimini etkileyen faktörler 88
4.3.4. İyon değişim dengesi 96
4.3.5. İyon değişim kapasitesi 105
4.3.6. Rejenarasyon çalışmaları 117

4.4. Kolon Dizaynı Uygulaması 119

4.5. Kinetik 122

4.5.1. Film diffüzyonu 124
4.5.2. Parçacık diffüzyonu 125

5. SONUÇ 127

EKLER

KAYNAKLAR DİZİNİ 128

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Zeolitlerin basit yapısal üniteleri 2
2.2. İkincil yapı üniteleri 3
2.3. Zeolit iskeletleri, çok yüzlüler 4
2.4. Zeolit yapısının yaygın gösterimi 4
2.5. Faujosit ve 4A oluşumu 5
2.6. Zeolitlerin içindeki kanallar 5
2.7. Klinoptilolitin kanal sistemi 6
2.8. Zeolit içerisinde hidroksil grup oluşumunun şematik gösterimi 10
2.9. Adsorbent maddeler için mikrogözenekler içindeki boşluk açıklığı dağılımı 11
2.10. Z.SM-5 yapısı 16
2.11. Değişik zeolitler için alüminyum atom konsantrasyonu ve SiO_2/Al_2O_3 oranı 16
2.12. Otojenik zeolit ve feldispatların paterni 17
2.13. Örtü diyajenezi içerisinde zeolit oluşumunun zonal dağılımı 20
2.14. $Na_2/CaO(+Si)/K_2O$ üçgen diyagramı 26
2.15. Zeolitlerin ısı depolama diyagramları 39
2.16. Tmi-2 santralinin arıtım devresi 41
2.17. Ağır metal iyonlarının kullanılmış sulardan uzaklaştırılması için arıtım dizaynı 42

3.1. Çözeltideki iyon değişimi 49
3.2. İyon değişim izotermleri 52
3.3. Su yumuşatımında kullanılan sabit yatak kullanımı uygulaması 55
3.4. Atık sulardan Cr^{++}, Cd^{++}, Pb^{++} uzaklaştırılmasında kullanılan hareketli yatak uygulaması 56
3.5. Sabit yatağın şematik gösterimi 57

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

3.6. Kolon içerisinde iyon değişimi 57
3.7. İdealize edilmiş kırınım eğrisi 58
3.8. İleri ve geri yerdeğiştirme hızlarının karşılaştırılması 64
3.9. İyon değişim izoterm tipleri 69
3.10. Değişim izotermi 70

4.1. Kristal tane büyüklüğü dağılımı 74
4.2. Temsili numunenin DTA analizi 75
4.3. Kırma akım şeması 76
4.4. Boyut dağılımı 77
4.5 Elek analizine alınan boyut gruplarının DTA analizleri 80
4.6. Elek analizine alınan boyut gruplarının X-Ray analizleri 82
4.7. Deney düzeneği 1 83
4.8. Deney düzeneği 2 84
4.9. Akış hızı değişimine bağlı olarak klinoptilolit tarafından tutulan Na^+ iyon miktarı değişimi 86
4.10. NaCl kosantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit tarafından tutulan Na^+ iyon miktarı değişimi 86
4.11. pH değişimine bağlı olarak klinoptilolit tarafından tutulan Na^+ iyon miktarı değişimi 87
4.12. Ön işlemden geçirilmiş yatak ile ön işlemden geçirilmemiş yatak kapasiteleri 87
4.13. Isı aktivasyonunun değişim kapasitesi üzerindeki etkisi 88
4.14. 500 mg Pb^{++}/lt besleme çözeltisi için yerdeğiştiren Pb^{++} iyon miktarının yatak parça boyutuna bağlı olarak değişimi 89
4.15. 500 mg Pb^{++}/lt besleme çözeltisi için, yerdeğiştiren Pb^{++} iyon miktarının değişen yatak hacimlerine göre değişimi 91

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

4.16. 200 mg Cd^{++}/lt besleme çözeltisi için, yerdeğiştiren Cd^{++} iyon miktarının değişen yatak hacimlerine göre değişimi 91
4.17. 200 mg Cd^{++}/lt besleme çözeltisi için, yerdeğiştiren Cd^{++} iyon miktarının pH'ya bağlı olarak değişimi 93
4.18. 300 mg Pb^{++}/lt besleme çözeltisi için, yerdeğiştiren Pb^{++} iyon miktarının pH'ya bağlı olarak değişimi 93
4.19. 500 mg Pb^{++}/lt besleme çözeltisi için, yerdeğiştiren Pb^{++} iyon miktarının kış hızına göre değişimi 94
4.20. 300 mg Cd^{++}/lt besleme çözeltisi için, yerdeğiştiren Cd^{++} iyon miktarının kış hızına göre değişimi 95
4.21. 500 mg Pb^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Pb^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 97
4.22. 1500 mg Pb^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Pb^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 97
4.23. 3000 mg Pb^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Pb^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 97
4.24. 4500 mg Pb^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Pb^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 98
4.25. 300 mg Cu^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 98
4.26. 600 mg Cu^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 98
4.27. 900 mg Cu^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 99
4.28. 1500 mg Cu^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 99
4.29. 2500 mg Cu^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 99

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

4.30. 300 mg Cd^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 100
4.31. 500 mg Cd^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 100
4.32. 800 mg Cd^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 100
4.33. 1600 mg Cd^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 101
4.34. 2500 mg Cd^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 101
4.35. 300 mg Hg^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 101
4.36. 600 mg Hg^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 102
4.37. 900 mg Hg^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 102
4.38. 1500 mg Hg^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 102
4.39. 2000 mg Hg^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 103
4.40. 2500 mg Hg^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 103
4.41. 3000 mg Hg^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++} iyon miktarının zamana göre değişimi 103
4.42. Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++}, Hg^{++} için elde edilen iyon değişim izothermleri 104
4.43. 300 mg/lt başlangıç konsantrasyonuna sahip Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++} iyonlarından oluşan besleme çözeltisi için klinoptilolit seçimliliği 105

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

4.44. Pb^{++} iyonu için artan besleme konsantrasyonları için klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı 106
4.45. X/m - C_e eğrisi 107
4.46. $C_e/X/m$ - C_e doğrusu 107
4.47. Cu^{++} iyonu için artan besleme konsantrasyonları için klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı 107
4.48. X/m - C_e eğrisi 108
4.49. X/m - C_e doğrusu 108
4.50. Cd^{++} iyonu için artan besleme konsantrasyonları için klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı 108
4.51. X/m - C_e eğrisi 109
4.52. $C_e/X/m$ - C_e doğrusu 109
4.53. Hg^{++} iyonu için artan besleme konsantrasyonları için klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı 109
4.54. X/m - C_0 eğrisi 110
4.55. $C_e/X/m$ - C_e doğrusu 110
4.56. Farklı metal iyonları için yerdeğişim miktarının besleme çözeltisi konsantrasyonuna göre değişimi 110
4.57. Na-yerdeğiştirmiş klinoptilolit yapının mikroskop altında görünümü 111
4.58. Na-yerdeğiştirmiş klinoptilolit yapı spektrumu 112
4.59. Yerdeğiştirmiş Pb^{++} iyonları içeren klinoptilolit yapının mikroskop altında görünümü 112
4.60. Yerdeğiştirmiş Pb^{++} iyonları içeren klinoptilolit yapı spektrumu 113
4.61. Yerdeğiştirmiş Cd^{++} iyonları içeren klinoptilolit yapının mikroskop altında görünümü 113
4.62. Yerdeğiştirmiş Cd^{++} iyonları içeren klinoptilolit yapı spektrumu 114
4.63. Yerdeğiştirmiş Hg^{++} iyonları içeren klinoptilolit yapının mikroskop altında görünümü 114

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sayfa

4.64. Yerdeğiştirmiş Hg^{++} iyonları içeren klinoptilolit yapı spektrumu 115
4.65. 200 mg Pb^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için Pb^{++} kırınım eğrisi 116
4.66. 75 mg Cd^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için Cd^{++} kırınım eğrisi 117
4.67. 50 mg Cu^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için Cu^{++} kırınım eğrisi 117
4.68. Pb^{++} iyonu rejenerasyon eğrisi 118
4.69. Cu^{++} iyonu rejenerasyon eğrisi 118
4.70. Cd^{++} iyonu rejenerasyon eğrisi 119
4.71. Pb^{++} iyonu için kırınım eğrisi 120
4.72. Kinetik yaklaşım için $\ln(C/C_0 - 1) - V$ doğrusu 121
4.73. Pb^{++} iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon değişim miktarı 122
4.74. Cu^{++} iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon değişim miktarı 122
4.75. Cd^{++} iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon değişim miktarı 123
4.76. Hg^{++} iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon değişim miktarı 123

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Kanal girişlerini kontrol eden açıklıkların serbest çap değerleri 7
2.2. Zeolitlerin dehidratasyon davranışları 8
2.3. Zeolit kompozisyonları ve adsorpsiyon kapasiteleri 12
2.4. Zeolit A için katyon değişiminin boşluk hacmi üzerine etkisi 13
2.5. Sentetik zeolitler 15
2.6. İjiyama'ya göre zeolitlerin oluşum sınıflaması 18
2.7. Dünya klinoptilolit dağılımı 24-25
2.8. Değişik ülkeler için kimyasal analiz değerleri 26
2.9. Moleküler elek zeolitlerin ticari adsorbent uygulamaları 27
2.10. İyon değişim uygulamaları 29
2.11. Zeolitlerin kataliz kullanımları 31
2.12. Seçilmiş bazı katalitik reaksiyonlar için besleme/ürün değerleri 31-32
2.13. Doğal zeolitlerin kullanım alanları 33

4.1. Elek analiz boyut grupları dağılımı 77
4.2. Elek analiz boyut grupları için kimyasal analiz değerleri 78
4.3. Elek analiz boyut grupları için X-Ray analiz sonuçları 78
4.4. Elek analiz boyut grupları için DTA analiz sonuçları 78
4.5. Ayırma faktörleri 105
4.6. $\ln (C/C_0 - 1) - V$ çizelgesi 121
4.7. Parçacık diffüzyon katsayıları 125

EK ÇİZELGELER

Çizelge 1. Farklı başlangıç konsantrasyonları için çözeltide kalan metal iyon miktarının zamana göre değişimleri.

Çizelge 2. İyon değişim izotherm değerleri

Çizelge 3. Langmuir eşitliği için deneysel olarak elde edilen X/m değerleri

Çizelge 4. Eskişehir içme suyu kimyasal kompozisyonu

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simge	Açıklama
a	İyonik türlerin termodinamik aktivitesi
BV	İyon değiştirici yatak hacmi
C_o	İyonik türlerin başlangıç konsantrasyonu
C_e	İyonik türlerin denge konsantrasyonu
D_i	İyonik türün difüzyon katsayısı
D_{AB}	A ve B iyonlarının birleşik difüzyon katsayısı
J_i	İyonik türlerin akı değerleri
K	Reaksiyon hız sabiti
K_B^A	A iyonunun B iyonu ile yerdeğişimi için molar seçicilik
M	İyon değiştirici kütlesi
M_i	İyonik türlerin moleküler ağırlığı
Q	Akış hızı
q_n	n. bölüm için iyon değiştirici tarafından tutulan iyon miktarı
q_n^*	Denge halinde iyon değiştirici tarafından tutulan iyon miktarı
r_o	Yuvarlak yatak parçacıklarının parçacık çapı
V_b	Kırınım noktasındaki çözelti hacmi
V_T	Toplam çözelti hacmi
Z_s	İyon değişim zonu yüksekliği
Z	İyon değiştirci yatak yüksekliği
α_B^A	Ayırma faktörü
γ^I	İyonik türlerin molar aktivite sabitleri
δ	Film tabakası kalınlığı
I^i	İyonik türlerin molar dağılım katsayısı
φ	Elektrik potansiyeli
μ	Viskozite
ε	Yatak boşluk miktarı
X	İyon değişim işlemi sonrası iyonik türün çözeltideki denge konsantrasyonu

1. GİRİŞ

1756 yılında Cronsted tarafından, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyu çıkartırken köpürmelerinden dolayı "kaynayan taş" olarak isimlendirilen zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin, kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Oksijen, alüminyum ve silisyumdan oluşan kristalin yapının en küçük yapı birimi SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Silisyum atomunun yerine alüminyum atomlarının geçmesi ile bozulan yük dengesi pozitif değerlikli, kristalin su ile temasında hareketli konuma geçen, metal iyonları ile dengelenir.

Zeolitlerin endüstriel uygulanım potansiyellerinin 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen, doğal zeolitlerin o dönemlerde yalnızca volkanik kayaçlar içerisindeki oluşumlarının bilinmesi, bu nadir bulunan kristallerin kolleksiyonlarda ve yerbilimi müzelerinde kalmalarına neden olmuştur. 1950'li yıllarda X-Ray analiz tekniğinin kullanımının ardından sedimanter kayaçlar içinde, özellikle klinoptilolit mineralinin yaygın varlığı ve spesifik özelliklerinin belirlenmesinin ardından, doğal zeolitler artan bir gelişimle endüstriyel kullanım alanı bulmuştur. Doğal zeolitler; klinoptilolit ($Na_6((AlO_2)_6(SiO_2)_{30})$ 24 H_2O); Breck 1974 NH_4, ağır metal ve radyoaktif iyonlara karşı gösterdikleri yüksek seçicilik, asit ortam dayanımları, moleküler elek özellikleri ve düşük uygulanım maliyeti nedeniyle günümüzde bir çok endüstriel arıtım tesisinde başarı ile kullanılmaktadır.

Genellikle endüstriyel tesis çıkış suların filtre edilmeden kullanım sularına verilmesi, maden yataklarının bulunduğu bölgelerden geçen yeraltı sularının akarsulara karışması ve dağıtıcı boruların korezyonu kullanım suları ile içinde yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşan ağır metallerin besleme zinciri içerisinde sindirimi, insan sağlığını ciddi ölçülerde tehlikeye sokmaktadır. Kullanım sularındaki ağır metallerin su içinde bulundukları forma veya seçilen arıtım yöntemi için istenilen yapıya dönüştürülerek arıtımı için geleneksel arıtım yöntemleri, çöktürme, flokulasyon, biyolojik arıtım ve iyon değişimi şeklinde sınıflandırılabilir. Bu yöntemler içinde arıtım çoğunlukla işlemin son basamağı şeklinde uygulanan iyon değişim işlemlerinde, iyon değiştirici yatak olarak klinoptilolit kullanımı, uygulanım basitliği ve düşük arıtım maliyeti nedeniyle tercih edilmektedir.

U.S. Bureau of Mines maden ve metalurjik tesis çıkış sularından ağır metal katyonlarının arıtımına yönelik araştırma çalışmalarına Reno araştırma merkezinde, Reno NV. sürdürmektedir. Klinoptilolit, kireç kullanılarak metallerin metal oksitler halinde çöktürüldüğü arıtım yöntemi yerine alternatif bir yöntem olarak geliştirilmektedir. US Geological Survey'de New Mexico Devlet Üniversitesi de benzer bir araştırma projesi üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir (Eyde 1992).

Bu çalışma daha önce yapılan jeolojik araştırmalarda zengin klinoptilolit rezervi saptanan Bigadiç bölgesi zeolitlerinin çevre koruma kapsamı içinde kullanılmış sulardan ağır metal iyonlarının arıtımı için kullanım olanağı araştırılmıştır.

2. ZEOLİTLER

2.1. Kristal Yapı

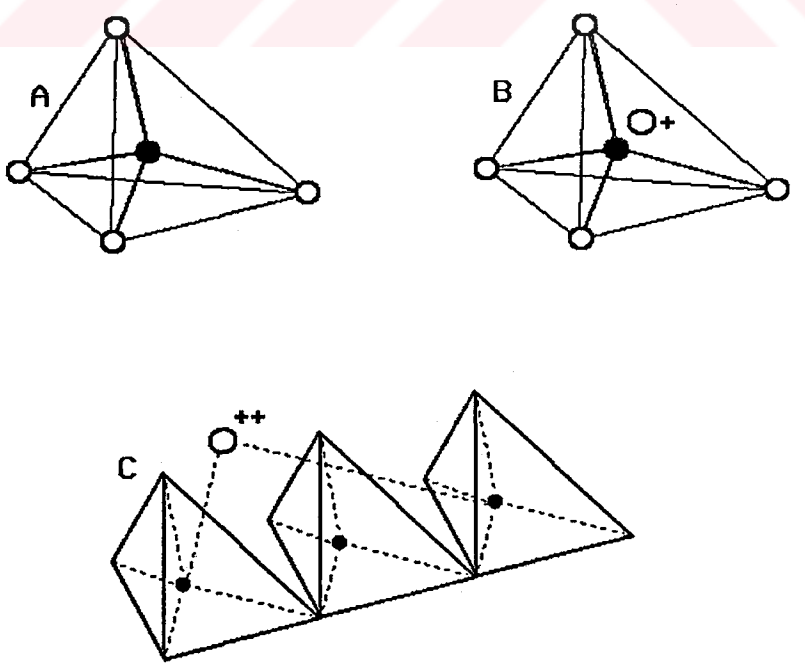
Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapısına sahip sulu alüminyum silikatlardır. Yapısal formülleri;

$$m_{2/n}O.Al_2O_3xSiO_2yH_2O$$

şeklindedir. Burada, m; Na^+ ve K^+ gibi +1 değerlikli veya Ca^{+2}, Mg^{+2} gibi +2 değerlikli metal katyonudur.

x; 2-10
y;2-7 arasında değişen bir katsayıdır.

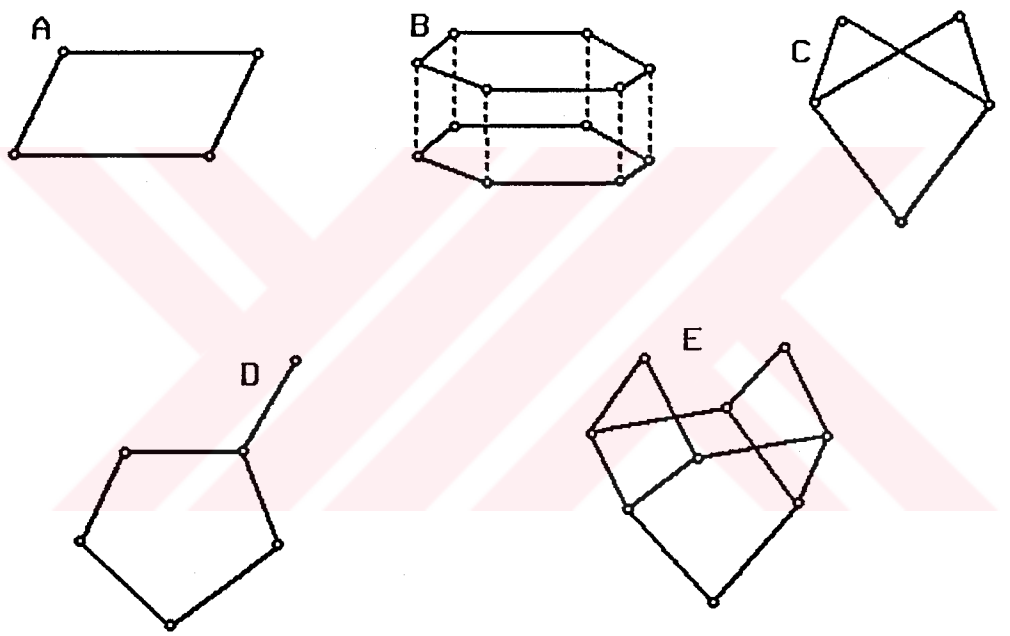
Oksijen (O), alüminyum (Al) ve silisyumdan (Si) oluşan kristalin yapının en küçük yapı birimi SiO4 veya AlO4 dörtyüzlüsüdür. Si veya Al atomu merkezde yer alırken, O atomları dörtyüzlünün köşelerinde yer alır. Böylelikle bir Si/Al atomunu dört O atomunun çevrelediği bir yapı oluşur (Şekil 2.1). Si atomunun yerine Al atomlarının geçmesi halinde bozulan elektrik yük dengesi, pozitif değerlikli metal katyonlarının varlığı ile dengelenir (Şekil (2.1 b-c)) (Clifton, 1987).



Şekil 2.1. Zeolitlerin basit yapısal üniteleri.

a) Si atomunun (karalı yuvarlak) merkezde O atomlarının (boş yuvarlak) ise uç kısımlarda yer aldığı dört yüzlü b) Si atomuyla Al atomunun yer değiştirdiği bir dörtyüzlü için yük dengesini sağlayan tek değerli metal katyonu c) Birden fazla dörtyüzlü için elektriksel yük dengesini sağlayan 2 değerli metal katyonu

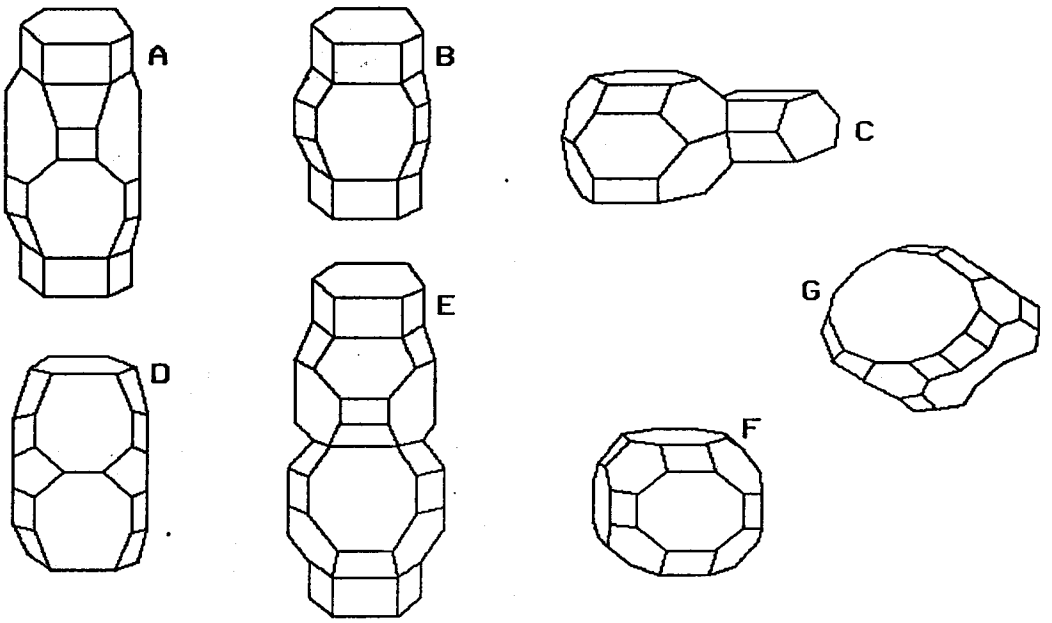
+3 ve +4 değerli alüminyum ve silisyum atomları -2 değerli oksijen atomlarının ancak -4 değerliğini karşılayabilirler. Bu nedenle oksijen atomları diğer bir silisyum atomları ile birleşirler. Si veya Al dörtyüzlülerinin köşelerinden birbirleri ile birleşmeleri ikincil yapı üniteleri (İ.Y.Ü) olarak adlandırılan yapının oluşmasına neden olur (Şekil 2.2) (Clifton, 1987).



Şekil 2.2. İkincil yapı üniteleri için örnekler; a) T4H; b) Ç6H; c) natrolit ünitesi; d) mordonit ünitesi; e) Stilbite Ünitesi

Bu üniteler, Tek dört halka (T4H), Tek altı halka (T6H), Tek sekiz halka (T8H), Çift dört halka (Ç4H), Çift altı halka (Ç6H), Natrolit ünitesi (4-1); mordenit ünitesi (5-1) ve stilbit ünitesi (4-4-1)'dir.

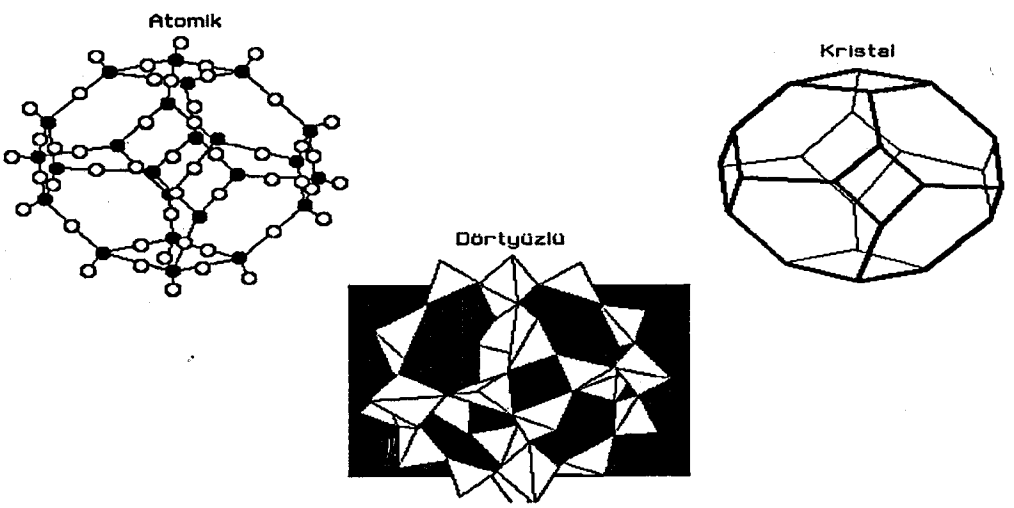
İkincil yapı ünitelerinin değişik şekillerde birleşmeleri polihedralları (çokyüzlüleri) oluşturur (Şekil 2.3) (Breck, 1974).



Şekil 2.3. Zeolit iskeletleri çokyüzlüleri.

a) çabazit (20 yüzden oluşan hegzagonal prizma şekli) b) qmelinit (14 yüzlü 2 tip) c) losed (17 yüzlü 2 tip'le 11 hedral kanrinit kek'ten oluşan yapı) d) erionit (23 yüzlü) e) levynit (1. tip 17 yüzlü) f) Zeolit A (1. tip 26 yüzlü) g) faujosite (2. tip 26 yüzlü)

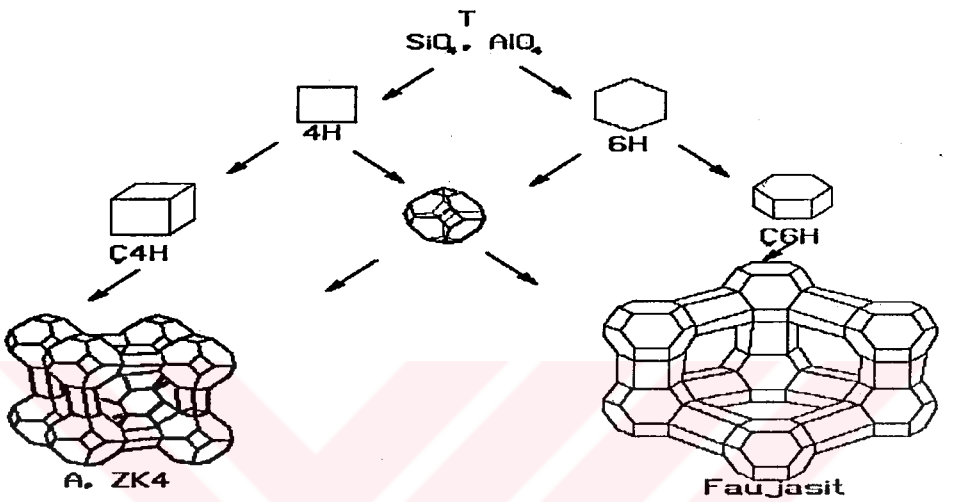
Bu dörtyüzlüler genellikle "top ve çubuk" modeli, "katı dörtyüzlü" ve "çok yüzlü" olarak gösterilirler (Şekil 2.4) (Çulfaz ve Yücel, 1984).



Şekil 2.4. Zeolit yapının yaygın gösterimi (sadolit alfa kek)

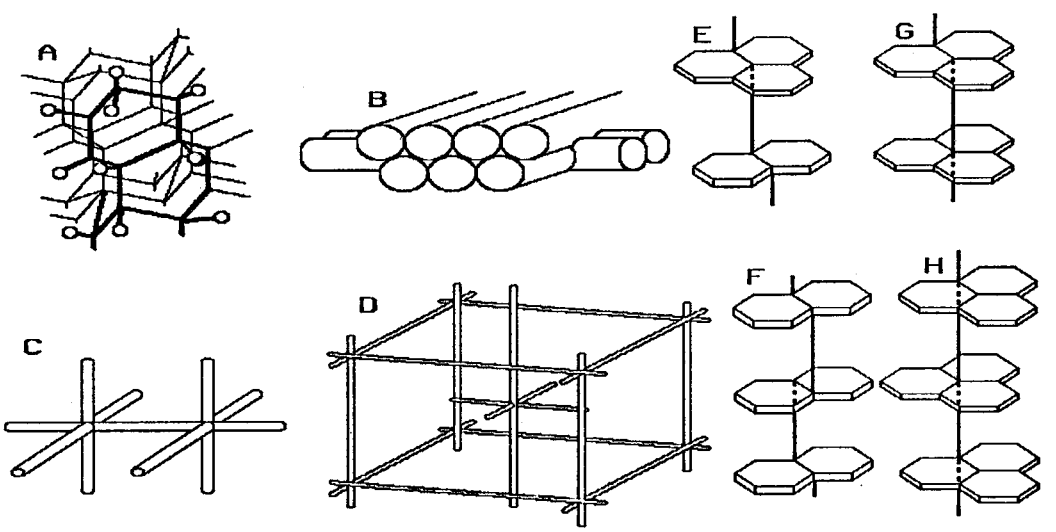
a) Top ve çubuk modeli atomları (Karalı yuvarlak, Si; boş yuvarlak, O) gösterir. b) Katı dörtyüzlü gösterim c) Çokyüzlü gösterim

Çokyüzlüler kendileri veya ikincil yapı üniteleri ile farklı kompozisyonlarda birleşmeleri ile kristal yapı oluşur. Şekil 2.5'e alfa kek veya kesik cubactahedronun Ç4H ile birleşmesi ile zeolit A, Ç6H ile birleşmesi ile faujosit minerali oluşur.

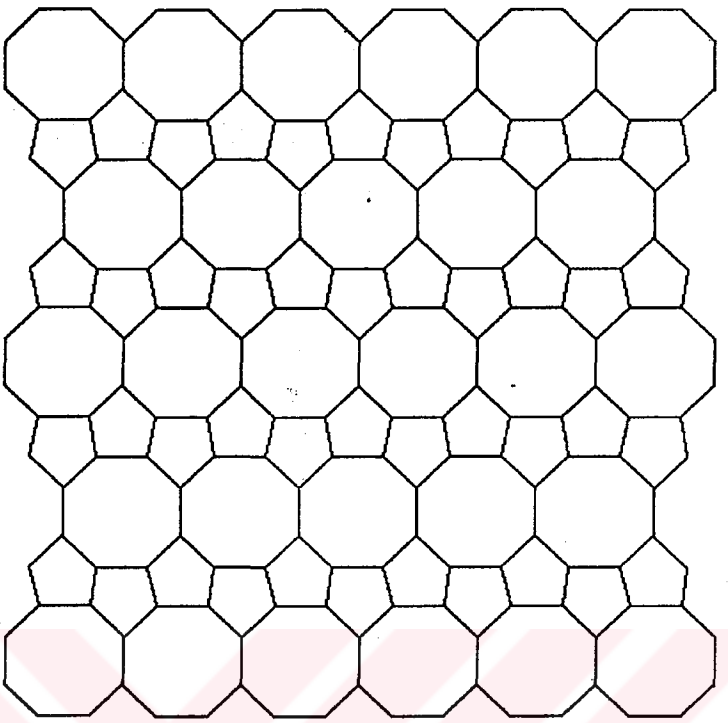


Şekil 2.5. Faujosit ve 4A oluşumu

Zeolit yapısı içindeki kanallar ve boşluklar ikincil yapı ünitelerinin birleşmeleri esnasında oluşur. Kanal açıklıkları mevcut katyon türüne, sıcaklığa ve yapısal oluşuma bağlı olarak farklı boyutlardadır. Pencere boyutları halkalardaki atom sayısıyla orantılıdır. Pencereler 4-12 arasında oksijen atomu ve eşit sayıda Al veya Si atomu içerir (Şekil 2.6, 2.7) (Clifton, 1987).



Şekil 2.6. Zeolitler içindeki kanallar. a ve b faujosit, zeolit X ve zeolit Y; c) Zeolit A; d) ZK-5 ; e) Çabazit; f) gmelinit; g) erionit; h) levynit.



Şekil 2.7. Klinoptilolitin kanal sisteminin görünümü.

Endüstriyel öneme sahip zeolitlerde pencere boyutları 8, 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencere boyutları sırasıyla 5, 6, 7 A° civarındadır. 4-6 halkalı zeolitlerin pencere açıklıklarının 2,5 A° civarında olduğu ve bu açıklıktan ancak çok küçük moleküllerin (su gibi) geçebileceği göz önüne alındığında pencere boyutlarının, zeolitlerin moleküler elek veya iyon değişim işlemleri için kullanımındaki önemi açıkça ortaya çıkmaktadır (Mole, 1983).

Çizelge 2.1. Kanal girişlerini kontrol eden açıklıkların serbest çap değerleri. Oksijen çapı 1,35 A° olarak göz önüne alınmıştır.

Zeolit	Halka Tipi	Serbest Boyut A°
Çabazit	8 halka	3.6 X 3.7
Edingtonit	8 halka	3.5 X 3.9
Erionit	8 halka	3.6 X 5.2
Faujasit	12 halka	7.4
Heulandit	8 halka	4.0 X 5.5
	10 halka	4.4 X 7.2
Mordenit	12 halka	6.7 X 7.0
	8 halka	2.9 X 5.7
Offretit	12 halka	6.4
	8 halka	3.6 X 5.2

Paulingit	8 halka	3.9
.....	8 halka	3.9
Phillipsit	8 halka	4.2 X 4.4
.....	8 halka	2.8 X 4.8
.....	8 halka	3.3
Stilbit	10 halka	4.1 X 6.2
.....	8 halka	2.7 X 5.7
Thomsonit	8 halka	2.6 X 3.9
Zeolit A.	8 halka	4.1
Zeolit ZK-5	8 halka	3.9
.....	8 halka	3.9

Çizelge 2.1'deki ölçümler teorik olarak ideal zeolitleri göstermektedir. Tam hidratasyon geri dönüşümsüz yapısal değişikliklere neden olur. Yapıda oluşabilecek bu hatalar kanalları tıkayabilir veya etkin pencere büyüklüğünü azaltabilir.

2.2. Yapısal Özellikler

Zeolitler, geniş uygulama alanları için spesifik kullanımı sağlayan, karakteristik özelliklere sahiptirler. Bu özellikler kabaca;

- Yüksek hidratasyon enerjisi,
- Hidrate oldukları zaman sahip oldukları düşük yoğunluk ve boşluk hacmi,
- Katyon değişim özellikleri,
- Dehidrate olmuş kristaller içerisindeki düzgün moleküler boyutlu kanal sistemi,
- Elektriksel iletkenlik,
- Gaz ve su buharı adsorbsiyonu,
- Katalik davranışları

şeklinde özetlenebilir.

2.2.1. Hidratasyon ve dehidratasyon;

Zeolitler bal peteğine benzer tek düze mikrogözeneklerden oluşan bir yapıya sahiptirler. Mineralin ısı ile temasında, kristal yapıda herhangi bir değişim olmaksızın, bu mikrogözenekler içerisindeki suyu kaybederler. Zeolitler, artan sıcaklık değerlerine karşı gösterdikleri yüksek stabilite miktarı ile benzer tür minerallerden ayrılırlar. Sıcaklık sınır değerleri zeolitin Si içeriğine göre 700-1200 °C arasında değişir. Dehidratasyon kristal yapıda mikroporların hacim ve şekilleri üzerinde etkilidir. Hidratasyona benzer şekilde dehidratasyon esnasında da yapısal stabilitesini koruyan zeolitler, dönüşümlü olarak dolup-boşalabilen bir mikrogözenek yapısı gösterirler. Bu

özellikleri zeolitlere özellikle adsorpsiyon uygulamaları için avantaj sağlar. Genel anlamı ile yapıdaki mikrogözeneklerin doldurulması anlamındaki adsorpsiyon ve yüzey alanı hesaplamaları diğer adsorbantlara oranla zeolitler için geçerli değildir (Clifton, 1987;Mole, 1983). Çizelge 2.2'de yaygın zeolit mineralleri için dehidratasyon özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.2. Zeolitlerin dehidratasyon davranışları

Zeolit	Ağırlık Kaybı Tip[2]	%	Yapısal Değişim	Not
Grup 1				
Analcim	C	[3]8.7	700°C'ye kadar değişim yok.	Yok.
Laumorit	S[4]	15.0	500°C'ye kadar yapısal değişim yok	200°C'nin altında yeniden hidratasyon
Phillipsit	S[5]	[6]18.0	160°C ve 200°C arasında yeni yapı	210°C'ye ısıtılmamaları halinde yeniden hidratasyon
Grup 2				
Erionit	C	14.8	750°C için stabilite	375°C'de H_2O için stabilite
Grup 3				
Zeolit A	C	22.5	700°C için stabilite	Katyonlara bağlı değişken stabilite
Grup 4				
Çabazit	C	23.0	700°C'de yapısal değişim yok.	Yok.
Faujasit	C	25.0	475°C için stabilite	Yok.
Omelinit	C	20.0	300°C'de yapısal değişim	Yok.
Zeolit L	C	16.7	800°C'de değişim yok.	Yok.
Zeolit X	C	26.2	700°C'de değişim yok.	Katyonlara bağlı değişken stabilite
Zeolit Y	C	26.0	760°C için değişim	Yok.
Grup 5				
Edingtonit	S[7]	13.1	500°C'de Feldispat'a dönüşüm	Yok.

Natrolit	S[8]	9.7	565°C'de yeni yapı; 785°C'de amorf yapı	785°C için yeniden hidratasyon; 970°C-1 010°C için nephelin
Thomsonit	S[9]	15.0	520°C'de yapısal bozulma	370°C'nin üstünde rehidratasyon görülmez.
Grup 6				
Mordenit	C	16.0	800°C için değişim yok.	Yok.
Grup 7				
Klinoptilolit	C	14.0	750°C'de değişim yok.	Yok.
Heulandit	S[10]	17.0	250°C'de heulandit "B" oluşumu	360°C'de yapısal bozulma
Stilbite	S[11]	17.0	120°C için değişim; 400°C'de bozulma	Yapısal bozulma

[1] Orijinal ağırlığı ana değer olarak alınmıştır. Termogravimetrik analiz yöntemi ile hesaplanmıştır.
[2] C - yükselen sıcaklık ile sürekli ağırlık kaybı; S - Artan sıcaklık ile kademeli ağırlık kaybı
[3] 400°C için
[4] 200°C, 370°C, 500°C
[5] 130°C
[6] 300°C
[7] 100°C, 250°C, 400°C
[8] 240°C
[9] 150°C - 300°C
[10] 100°C - 250°C
[11] 100°C - 200°C

2.2.2. Kristal yapıdaki katyon ve hidroksil grupları

Zeolit yapısındaki elektriksel yük dengesini sağlayan metal katyonlarının davranışları;

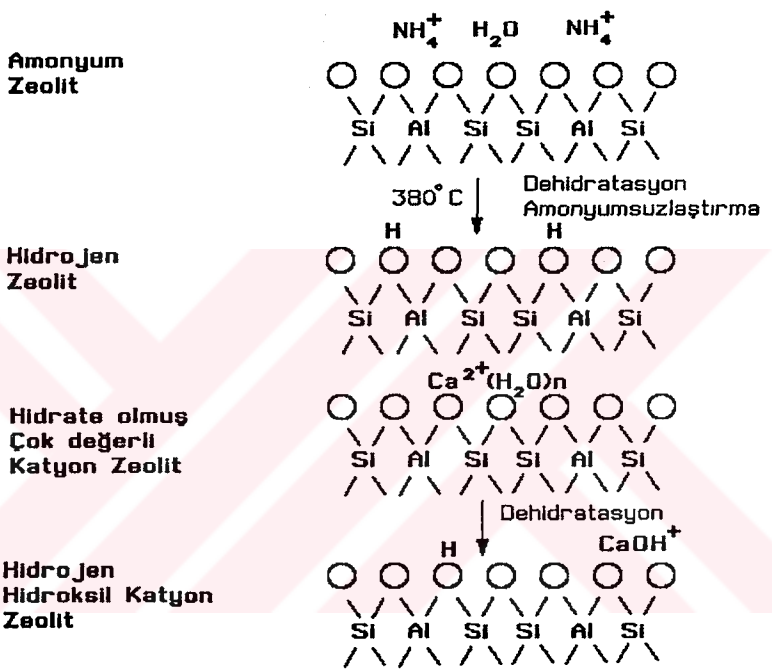
* İyon değişimi; zeolitin sulu çözelti ile temasında gözenekler içindeki metal katyonu, çözeltideki benzer iyonlarla yer değiştirir.

* Sulu ortamda hareketli olan bu katyonlar zeolit bünyesindeki suyun sıcaklık artışı ile yok edilmesi halinde, gözenek ve kanallar içerisinde sabit konuma geçerler ve katyon yerleşimlerinin pencerelere olan yakınlığı, etkin pencere boyutunda değişime neden olur.

* Gözenekler içerisindeki katyon türü, sayısı ve yerleri gözenek içerisinde elektriksel yük dağılımını etkiler.

şeklinde özetlenebilir. Sonuç olarak katyon değiştirme yolu ile zeolitlerin adsorpsiyon ve katalitik özellikleri değiştirilebilir. Kataliz reaksiyonları için diğer bir önemli parametre de, hidroksil gruplarının oluşumudur.

Zeolit kristallerinin terminal yüzeylerinde bulunduğu varsayılan hidroksil grup oluşumuna yönelik iki temel yaklaşım geçerlidir. Bunların ilki NH_4-yerdeğiştirmiş zeolitler için amonyumsuzlaştırma prosesi, ikincisi ise yapıdaki çokdeğerli katyonların hidrolizidir (Şekil 2.8) (Break, 1974).



Şekil 2.8. Zeolit içerisinde hidroksil grup oluşumunun şematik gösterimi.

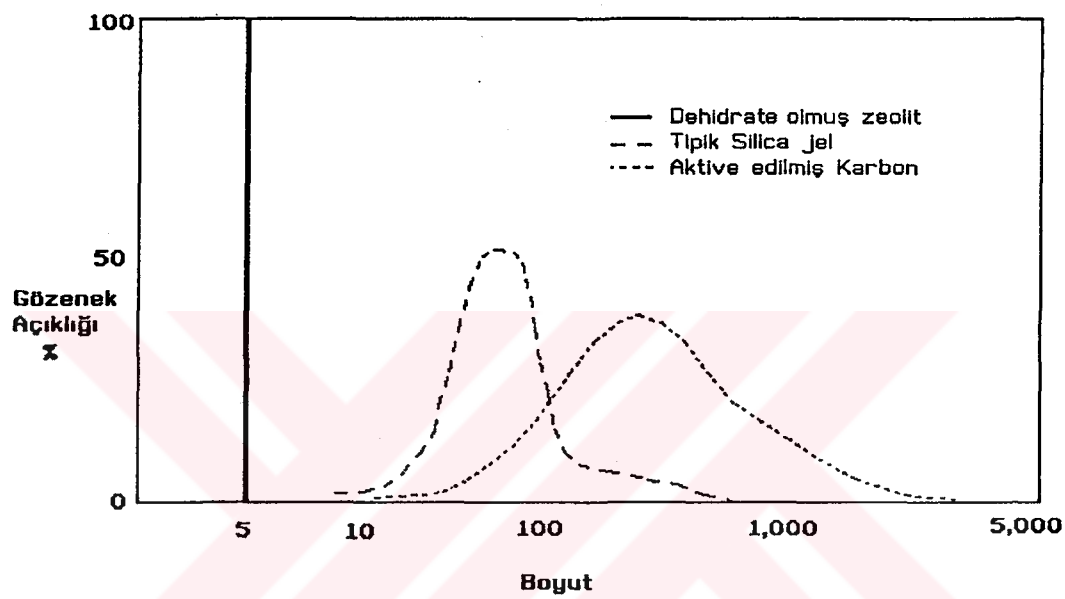
a) Zeolit Y, Si/Al = 2 için su çözeltisinden NH_4^+'nın yerdeğiştirme işlemini takiben zeolit dehidrate edilir. Sıcaklık yükselir, NH_3 elde edilir, ayrılan hidrojen atomu katyon yerine yerleşir.

b) Zeolit Y'nin çok katyonlu formunun dehidratasyonu esnasında, oluşan katyon hidrolizi. Tek değerli hidroksil katyon oluşumlarına ve hidroksil grup oluşumuna neden olur. 3 değerli nadir toprak katyonları daha fazla hidroksil grup oluştururlar.

2.2.3. Adsorbsiyon ve diffüzyon

<u>Moleküler eleme:</u> Moleküler eleme adsorblayıcı içerisindeki katyonların fiziksel özelliklerine ve elektriksel yük dağılımlarına bağlı seçimli adsorbsiyonu olarak tanımlanır. Ayırım sorbentin ve adsorbe edilecek maddenin karakteristeklerine bağlı olarak gerçekleşir. Üniform dağılıma sahip

gözenekli yapı, bir karışım içerisinden sadece gözeneklerden geçebilecek büyüklükteki belirli moleküllerin adsorbe edilmesini sağlar. Gözenek açıklığından daha büyük moleküller zeolit dışında kalır. Zeolitler diğer moleküler elek özelliğine sahip mineraller (aktive karbon, silika jel vs.) ile karşılaştırıldıklarında, geniş gözenek açıklığı dağılım aralığına sahip olmaları ve buna bağlı olarak daha fazla boyut için seçimli olmaları nedeni ile moleküler elemeye dayanan uygulamalar için avantajlıdırlar (Şekil 2.9) (Breck, 1974).



Şekil 2.9. Adsorbant maddeler için mikrogözenekler içindeki boşluk açıklığı dağılımı.

Moleküler eleme, zeolitin ısıtılmasından ve dehidratasyonundan etkilenir. Sıcaklık artışı kristal yapının bozulmasına ve artan sıcaklık ile orantılı olarak yapısal oksijen miktarındaki artış nedeni ile pencere genişlemesine neden olur. Dehidratasyon ise katyon yerdeğiştirmesi ile zeolit yapı içerisinde katyon yerleşiminin değişimi ve bunu takiben elektrik yük dağılımının değişmesine yol açar. Dehidrate olmuş zeolitler H_2O, CO_2 ve H_2S gibi polar molekülleri seçici olarak adsorbe eder. Bu seçicilik katyon pozisyonu, hidroksiller ve kristal yapının Si/Al değişime bağlı olarak özgün şarj dağılımından kaynaklanır. Moleküler elemede adsorbe edilen fazın yükü, boyut ve şekli de eleme işlemini etkiler.

Çizelge 2.3. Bazı zeolitlerin kompozisyonu ve adsorbsiyon kapasiteleri

Zeolit	Kompozisyonu	En geniş pencere boyutu (nm)	Adsorbe edilen en büyük molekül
A	$Na.AlO_2.2.H_2O$	0.42	C_2H_4
X	$Na.AlO_2.I.3SiO_2\ 3H_2O$	0.74	$(C_2H_9)_3N$
Analsim	$Na.AlO_2.2SiO_2\ H_2O$	0.26	NH_3
Mordenit	$Na.AlO_2.5SiO_2\ 3H_2O$	0.67 X 0.70	C_2H_4
Çabazit	$2Ca.4AlO_2.8SiO_2\ 13H_2O$	0.31 X 0.44	n-parafin
L	$Na/K.AlO_2.3SiO_2\ 2.5H_2O$	0.71	$(C_4H_9)_3N$
Klinoptilolit	$Na/K.AlO_2.5SiO_2\ 4H_2O$		O_2
Erionit	$Ca/Mg/2Na/2K.2AlO_2.6SiO_2\ 6H_2O$	0.36 X 0.52	n-parafin
Faujasit	$Na.Ca.Mg.5AlO_2.11SiO_2\ 19.6H_2O$	0.74	$(C_2F_3)_3N$
Offrerit	$2.5(Mg/Ca/2K).5AlO_2.13SiO_2\ 15H_2O$		Cyclohexan
Phillipsit	$K/Na.AlO_2\ 2.2SiO_2\ 2H_2O$		H_2O

Boşluk hacmi; Büyük değerlerdeki iç boşluk hacmi zeolitlerin cazip karakteristiklerinden biridir. Boşluk miktarı ampirik olarak türetilmiş bir çok değişkene bağlıdır. Bunlar;

1- Mikrogözenekler içine girebilme imkanı; Pencere boyutları ve geometrisi; diğer katyonlarca oluşturulan herhangi bir blok varlığı, Adsorbe edilen maddenin blok içine diffüzyonu
2- İç yapıdaki katyonların boyut şekli ve yerleşimleri
3- Sıcaklık
4- Basınç
5- Adsorbe olan molekülün boyutu, şekli.

Çizelge 2.4'de bazı zeolitler için boşluk hacmi ile adsorbe olabilecek molekül büyüklüğü arasındaki ilişki net bir şekilde görülmektedir. Küçük boşluk hacimlerinin büyük katyonlarca doldurulması boşluk hacminin azalmasına ve buna bağlı adsorbsiyon veya yer değiştirme işlemleri için kapasitenin düşmesine neden olur. Örneğin büyük Tı katyonlarının Na^+ ile yer değiştirmeleri boşluk hacminin % 30 azalmasına neden olur (Breck, 1974).

Çizelge 2.4. Zeolit A için katyon değişiminin boşluk hacmi üzerindeki etkisi.

Birim Hücre	Yoğunluk gr/cm³	Toplam Gözenek Hacmi A°³/Birim Hücre
$Li_8Na_4(A)\cdot 24\ H_2O$	1.91	735
$Na_{12}(A)\cdot 27\ H_2O$	1.99	833
$Ag_{12}(A)\cdot 24\ H_2O$	2.76	733
$Tl_{19.8}Na_{2.4}(A)\cdot 20\ H_2O$	3.36	584
$Ca_8(A)\cdot 30\ H_2O$	2.05	833

Diffüzyon; Kristal içerisinde adsorbe olan maddenin hareketi olarak tanımlanan "diffüzyon" işlemi, zeolitler için oldukça komplekstir. Diffüzyon hızı zeolit yapının kanal geometrisi ve boyutları, difüze olan moleküllerin şekil-boyut ve polaritelerine, katyon dağılımına, kafes hatalarına, diffüze olan maddenin kristal içerisindeki konsantrasyonuna, fiziksel ve kimyasal işlemlerle gerçekleştirilebilecek yapı değişikliklerine, diffüzyon ortamında safsızlık varlığına bağlı olarak değişir (Breck, 1974).

SiO_2/Al_2O_3 oranı: SiO_2/Al_2O_3 oranı kristal yapıyı oluşturan dörtyüzlünün kimyasal kompozisyonuna göre 1-100 arasında değişir. Zeolitlerin endüstriyel kullanımına direkt olarak etkiyen bu oranın zeolitler için dağılımı genel olarak üç kısımda toplanır (Ribeiro et al, 1984).

* Düşük SiO_2/Al_2O_3 oranına sahip zeolitler (1-1,5)
  A, X

* Orta SiO_2/Al_2O_3 oranına sahip zeolitler (2-5)
  A. Doğal zeolitler
  Erionit, çabazit, klinoptilonit, mordenit.
  B. Sentetik zeolitler
  Y, L, geniş gözenekli mordenit (zeolon), omega

* Yüksek SiO_2/Al_2O_3 oranına sahip zeolitler (10-100)
  A. Termodinamik modifikasyon
  Yüksek silisyum içerikli Y türü mordenit, erionit.
  B. Direk sentez
  ZSM-5

SiO_2/Al_2O_3 oranındaki azalma, artan alüminyum içeriği ve katyon miktarı ile orantılı olarak yerdeğiştirme kapasitesinin artmasına neden olur. Bu nedenle düşük SiO_2/Al_2O_3 oranına sahip

zeolitler maksimum yerdeğiştirme kapasitesine sahiptir. Alüminyum silikat yapı içerisinde yer alan katyonların yüksek elektrostatik alan farkları oluşturmaları zeolit A ve X'in bilinen gözenekli maddeler içerisinde en yüksek heterojen yüzeye sahip olmalarını sağlar. Bu zeolitler su ve polar moleküllere karşı gösterdikleri yüksek seçicilik nedeniyle kurutma ve saflaştırma işlemlerinde geniş ölçüde kullanılırlar. Düşük SiO_2/Al_2O_3 oranının zeolitlere sağladığı bir diğer önemli özellik de boşluk hacimlerinin bilinen en büyük değer olan 0,5 cm^3/cm civarına yükseltilmesine neden olmasıdır. Yüksek boşluk hacmi ekonomik tasarım için yüksek kapasite gerektiren saflaştırma ve toplu ayırım için zeolit kullanımını çekici hale getirir. Ancak, SiO_2/Al_2O_3 oranındıki azalma zeolitin stabilitesinde yani asit ve su buharı etkilerine karşı gösterdiği dirençte azalmaya neden olur. Bu durum dörtyüzlülerde bulunan alüminyumun su buharı, su ve asite karşı zayıf olmasından ileri gelir. Zeolitlerin SiO_2/Al_2O_3 oranları arttıkça sıcaklık ve asit etkilerine karşı dirençlerinde de artma meydana gelir. Stabilite, özellikle düşük pH değerlerinde yapılan iyon değişim reaksiyonları ve kataliz reaksiyonları için çok önemlidir. Parçalanma, hidrojenle parçalanma, izomerleşme gibi katalitik dönüşümler için katalizörlerin yüksek stabilite göstermeleri gerekir. SiO_2/Al_2O_3 oranının 1,5-5 arasındaki değerlerinde zeolit yüzeyi hala hetorejendir. Polar ve su moleküllerine karşı seçici özellik gösterirler. Ancak bu oranın çok yüksek değerlere ulaşması halinde yüzey tamamen hidrofobik hale dönüşür. Zeolit yapısındaki alüminyumun bir bölümü mineral asitleri veya kompleks oluşturma yolu ile uzaklaştırılabilir. Örneğin mordenitin kristal yapısındaki alüminyumun % 90'a kadar olan bölümü mineral asitler kullanılarak yapıdan uzaklaştırılabilir. Bu işlem esnasında moldenit yapısında önemli bir değişiklik meydana gelmez. Klinoptilolit için de benzer yaklaşımla kristal yapıdaki alüminyumun uzaklaştırılması mümkündür. Böylece katyondan yoksun molekül elekler hazırlanabilir. Hazırlanan bu ürünler petrokimya endüstrisinde zeolitlerin katalitik tepkimeler için katalizör olarak kullanılmalarını sağlar.

2.3. Sentetik Zeolit Üretimi

Sentetik zeolit üretimine ait ilk çalışma 1862 yılında St Clair Deville tarafından yapılmıştır. Deville cam tüp içerisinde potasyumsilikat (K_2SiO_3) ve alüminyumsilikat (Al_2SiO_3)'tan oluşan sulu çözeltiden 170 °C civarındaki sıcaklıkta levyiniti üretmiştir. Ancak 1940 yılına kadar geçen zaman içerisinde laboratuvar çalışmaları şeklinde gelişen üretim çalışmalarında istenilen başarı elde edilememiştir. 1940 yılından sonra faz yüzeylerinin özelliklerinin belirlenmesi için polarizon mikroskop yerine X-Ray ayırım tekniğinin kullanılması sentez çalışmalarındaki başarıyı arttırmıştır. Sentetik zeolitlerin büyük ölçekli üretimi 1960 yılındı Milton ve çalışma arkadaşlarının Union Carbide laboratuvarlarında geliştirdikleri yeni yöntemle başlamıştır. Milton geliştirdiği yöntemde, doğal zeolitlerin bazaltik kayaç içerisindeki oluşum şartları (yüksek sıcaklık, basınç) yerine daha uygun şartlarda (100 °C'nin altındaki sıcaklıklar ve açık hava basıncı) sentez işlemini gerçekleştirmiştir. Sentez işlemi birbirini izleyen eş reaksiyonlardan oluşur;

* Jel fazın çöktürülmesi
* Jelin çözülmesi
* Zeolit oluşumu
* Devam eden kristalizasyon ve kristal büyümesi
* Başlangıçtaki metastabil zonun çözülmesi

* Daha dayanıklı metastabil zonun oluşumu
* Devam eden kristalizasyon ve başlangıç kristalleri çözülürken yeni kristal fazın büyümesi
* Denge fazının oluşumu
* Kristalizasyon ve son kristal faz için kristal büyümesi (Breck, 1978).

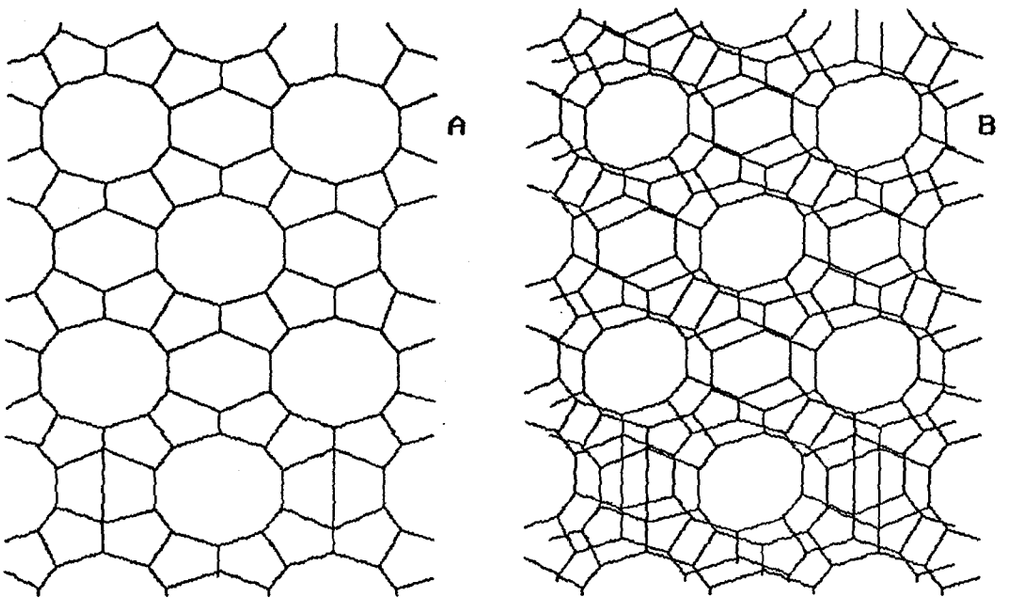
Zeolit üretimi için kullanılan hammaddeler kaolin türü kil mineralleri şeklindeki amorf katı maddeler (zeolit A) veya toprak alkalilerin (potasyum, sodyum, lityum, rubidium) alümina silikat jelleri (zeolit X, Y)'dir. Her iki üretim sürecinde de üretilen zeolit ince toz boyutundadır. Bu toz içerisinde zeolit kristalleri genellikle 0,5-5 mikrometre boyutlarındadır. Endüstriyel kullanım için toz boyutunun mümkün olmaması nedeni ile toz ürün, değişik türlerdeki kil bağlayıcılar kullanarak peletlenir. Zeolit X ve Y arasındaki en büyük farklılık Si/Al oranıdır. Zeolit X için bu değer 1-1,5 arasında değişirken, zeolit Y için sınır aralığı 1,5-3'tür. Bununla birlikte her iki zeolit türü de etkin gözenek boyutu ve kek hacmine sahiptirler. Bu özellikleri petrokimya endüstrisinde moleküler elek olarak kullanımlarını sağlar. Çizelge 2.5'de bazı minerallerin sentez koşulları görülmektedir (Çulfaz, Yücel, 1984).

Çizelge 2.5. Sentetik zeolitler; Na_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O sistemi

Zeolit Tipi	Tipik reaktif madde kompozisyonu mol/mol Al_2O_3			Sıcaklık °C	Zeolit kompozisyonu mol/mol Al_2O_3		
	Na_2O	SiO_2	H_2O		Na_2O	SiO_2	H_2O
A	2	2	35	20-175	1	2	4.5
R	3.2	4	260	100	1	3.5	5.7
S	2.4	6	80	80-120	1	4.6-5.9	6
X	3.6	3	144	20-120	1	2.0-3.0	6
Y	8	20	320	20-175	1	3.0-6.0	9
HS	2.8	3.0	34	100	1.16	2.1	2.8
	4	2		100	2.0	2.1	2.5

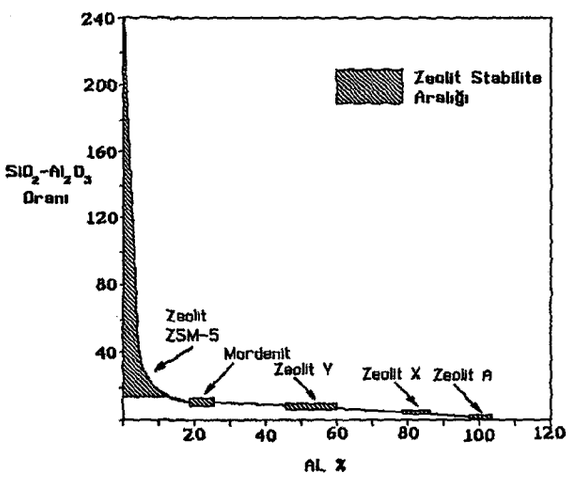
NOT: Zeolit A, R, S, X ve Y için reaktif maddeler sodyum alüminat, sodyum silikat, sodyum hidroksit ve kolloidal silika; zeolit HS için silika jeldir.

Tetrametil amonyum ($(CH_3)_4 NH_2O$) gibi üçüncül amonyum hidroksitlerde zeolit sentezinde katyon kaynağı olarak kullanılırlar. Amonyum bileşeni zeolit yüzeyini kontrol eder. Bu teknik ZSM-5 üretimi için temel proses sodyum ve tetrapropil amonyum iyonları içeren aliminyum silikat jelin reaksiyonundan oluşur. Başlangıç reaksiyon karışımı için Si/Al oranlarının ayarlanması değişik Si/Al oranına sahip sentetik ürün elde edilmesini sağlar. Si/Al oranlarındaki düzenlemeler iskelet topolojisinde bir değişiklik meydana getirmez. Beş üyeli halkalar içinde dötyüzlülerin tekrar eden düzenlemeleri ZSM-5 yapısını oluşturur (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. ZSM-5 Yapısı. a- 2 Boyutlu, b-3 Boyutlu Görünüm.

Sentetik ZSM-5 Değişken Si/Al oranına sahiptir. $Na_nAl_nSi_{96n}O_{192}16H_2O$ şeklinde formüle edilen genel yapıda sodyumlu yapı için n değeri 3-27 arasında değişen değerlere sahiptir. Yapı içerisindeki Al dörtyüzlü ve buna bağlı yerdeğiştirme köşeleri ideal bir zeolitten beklenebilir iyon değişimi ve tersinir dehidratasyon özelliği gösterir. ancak yapıdaki Al'un tamamen uzaklaştırılması halinde iyon değişim özelliğini kaybeder ve hidrofobik hale dönüşür (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Değişik zeolitler için alüminyum atom konsantrasyonu ve SiO_2 Al_2O_3 oranı.

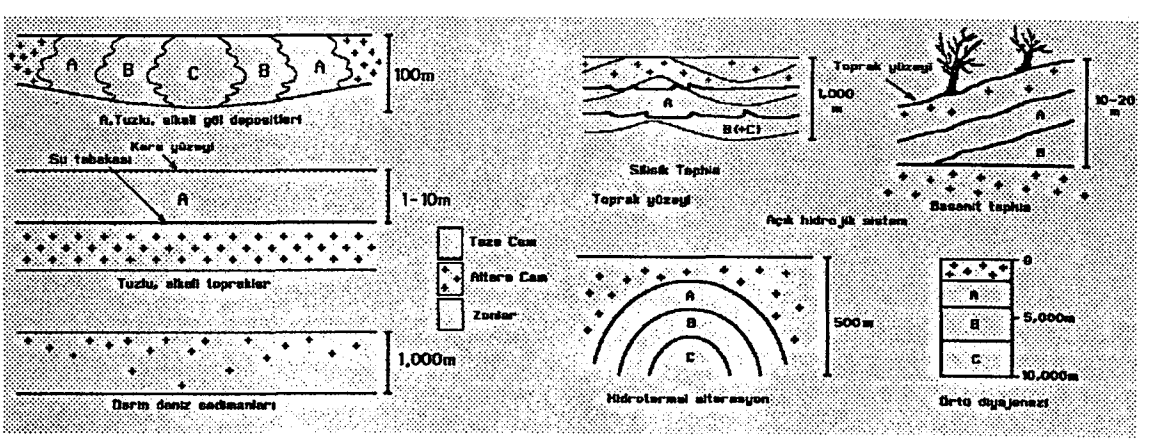
2.4. Doğal Zeolitlerin Jeolitik Oluşumları

Sulu aliminyum silikat yapısı gösteren doğal zeolitlerin 1756 yılında Crostel tarafından isimlendirilmesinin üzerinde bu yüzyılın ilk yarısına kadar geçen zaman içerisinde bu küçük ve kaba taneli kristallerin minerolojik tarifi ve kolleksiyon amaçlı toplanması bu alanda yapılan ilk jeolojik çalışmalardır. 1936 yılında Esscola günümüz bilgilerinini temelini oluşturan çalışmasında zeolitlerin en fazla metamorfik kayaç yüzeylerinde yataklandığını belirlemiştir. Oluşum çalışmaları daha sonraları Yeni Zelanda'da Coomb tarafından geliştirilmiş ve Japonyadan Ijima, Seki, Utada tarafından yapılan çalışmalarla ileri derecede incelenmiştir. ABD'de Hay, Giude ve Sheppard alkali ortamlarda ve tuzlu göl yataklarının yüzeylerinde veya yüzeye yakın kısımlarında oluşan zeolit yataklarını görmemizi sağlamışlardır. 1893 yılında Murrey ve Reynard tarafından derin deniz sedimanları içindeki zeolit varlığının belirlenmesinin ardından 1968-1975 yılları arasında Glomar-Challger tarafından hazırlanan derin deniz sondaj projesi derin deniz oluşumlarının ortaya çıkarılmasına ışık tutmuştur.

Zeolitler farklı fiziksel ve kimyasal şartlar altında değişik kayaç türleri içerisinde oluşurlar. Bununla birlikte genel eğilim volkanaklastik sedimanlar içinde, vitrik tüfün veya oldukca zayıf kristalli silikat minerallerinin alterasyonu ile büyük tonajlarda bulunma şeklindedir. Volkanik cam, killer, plajiyoklas, nefelin, biyojenik silikat, kuvars en yaygın olarak kullanılan kaynak materyallerdir.

Hay, zeolitleri oluşum yerlerine göre 6 jeolojik ortam veya hidrolojik sistem içerisinde sınıflamıştır (Hay, 1986).

1. tuzlu-alkali göller
2. tuzlu-alkali topraklar
3. derin deniz sedimanları
4. düşük sıcaklık açık hidrolojik sistem
5. örtü diyajenizi
6. Jeotermal-hidrotermal sistem.



Şekil 2.12. Otojenetik zeolit ve feldisfatların paternleri

Ijiyama kimyasal ve jeotermal farklılıkların oluşum üzerindeki etkisini içeren çalışmasında, zeolit oluşumunu Hay'a ek olarak magmatik ve krater içi oluşumları da içeren 9 jenetik sınıf içerisinde toplamıştır (Ijiyama, 1986).

Çizelge 2.6. Ijiyama'ya göre zeolitlerin oluşum sınıflaması

A - Yüksek sıcaklık değerlerinde jeotermal gradientlerin etkisi ile oluşan zeolit yatakları
1 - Birincil magmatik zeolitler
2 - Kontak başkalaşımı
3 - Hidrotermal değişim
4 - Örtü diyajenizi
B - Yüzey çarklarında kimyasal gradientlerin etkisi ile oluşan zeolit yatakları
5 - Yeraltı suyu sızıntısı (açık hidrolojik sistem)
6 - Günlenme (tuzlu-alkali topraklar)
7 - Alkali, tuzlu göl depositleri
C - Düşük sıcaklıklarda zeolit oluşumu
8 - Denizel ortam (deniz çökeltileri)
D - Darbe kraterleri içinde zeolit oluşumu
9 - Darbe krateri

2.4.1. Birincil magmatik zeolitler

Bu tür yataklanmanın ana minerali olan analsim, alkali kayaçlar içinde geç-oluşum minerali olarak meydana gelir. Genellikle iyi kristalleşmiş halde bulunmakla birlikte, Trachy basalt inklizyonları içinde globüler parçacıklar şeklinde analsim oluşumlarına rastlanabilmektedir.

Kristal yapı, çevreleyen kayaç ile akışkanın birbirine etkisi ile oluşurken, globüler yapı büyük ihtimalle sulu magmanın birbirine karışmayan iki sıvıya ayrımı sonucu magmatik emülsiyon içinde oluşmuştur (Hay, 1986; Ijiyama, 1986).

2.4.2. Kontak başkalaşımı

Zeolitler volkanoplutonik komplekslerle kontak oluşturan yaygın bir dağılım gösterirler. Bu kompleksler gözenek suyu ile dolu, feldispatik kumtaşı, volkanakalstik sedimanlar, poroz tephra dizilerinin karışımı şeklindedir.

Deniz tabanında toplanmış birkaç km kalınlığındaki neojen tabanlı asidik tephra ve volkanoklastik sediman yığılımları şeklindeki Tanzawa ve Misaka dağları (Japonya) kontak metamorfizma ile oluşan zeolit yatakları için örnek oluştururlar. Metamorfik mineraller inkulizif vücut etrafında yoğun bir oluşum gösterirler.

2.4.3. Hidrotermal değişme

Aktif jeotermal bölgelerde, zeolitler alkalinden zayıf asidik sıcak sulara çökelirler. Bu çökelim sıcaklık, yerli kayacın komposizyonu ve geçirgenliği, jeotermal akışkanın komposizyonu ile kontrol edilir. Klinoptilolit ve mordenit yüzeyde ve serin zon olarak oluşur. Analsim veya heulandit ve leomontit veya woirakit gibi az hidrate olmuş formlar daha serin ve sıcak zonlar şeklinde oluşurlar.

Yeni Zelanda-Wairakai, Wyoming-Yellowstone Park, Japonya-Onikabe ve İzlanda'daki zeolit oluşumları bu sistemin iyi birer örnekleridir. İzlanda'daki Hyaloklastik kayaç ve üçüncül bazaltik akımlarda, zeolit zonları düşük jeotermal bölegelerdeki jeotermal gradientlerin etkisi ile 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda, yaklaşık 1 km. derinlikte oluşmuşlardır.

Denizaltı hidrotermal aktiviteleri ise değişik bir model oluşturular. Analsim ve mordenit hidrotermal kil katmanlarının çevresinde zon oluştururlar. Kil tabakalarından, gözenekli vitrik tüfe göç eden sodyumca zengin hidrotermal su ile dakitik camın reaksiyona girmesi sonucunda, analsim ve mordenit yatakları meydana gelir. Hidrotermal değişim zonlarının üzerinde clinoptilolit-mordenit zonu yeralırken ferrierit klinoptilolit ve mordenit ile lokal olarak birleşir.

2.4.4. Deniz çökeltileri

En büyük hacimli zeolit yatakları bu tür sedimanlar içinde bulunurlar. Kostener'e göre bu miktarın % 2'si klinoptilolit, % 1,5'i phillipsit ve sonrasında analsimden oluşmaktadır. Phillipsite Pasifik ve Hint Okyanusunun yavaş sedimantasyon ve bazaltik alanlarında postmiyosen kahverengi killer, vitrik silis ve kalkerli oozes içerisinde 100 m'nin altındaki derinliklerde oluşurken, klinoptilolit Atlantik ve Pasifik kıyılarında hızlı sedimantasyonun olduğu bölgelerde denizel kil içerisinde 100 m'nin üzerinde yaygın olarak bulunurlar.

Deniz dibi sedimanları içindeki zeolitler, düşük ısı ve orta pH (7-8) değerlerinde camla gözenek suyunun reaksiyonu ile oluşurlar. Si içeriği dışında (4-65 ppm arası) sediman gözenek suyu deniz suyu ile benzer komposizyona sahiptir. Phillipsit tipik olarak bazaltik tephra'daki gibi düşük Si konsantrasyonlarında (20 ppm'den az) oluşurken, klinoptilolit yüksek silis içerikli (20-40 ppm) silisik tephra'dan oluşur (Sheppard, 1983).

2.4.5. Örtü diajenezi

Örtü diajenezi içinde yeralan zeolitler artan sıcaklık değerlerinde metamorfizmaya uğrayan kalın volkanoklastik sedimanlar içinde oluşurlar. Genel olarak iki zeolitik reaksiyon serisinden söz edilebilir.

İlk seri alkali reaksiyon serisi;

asidik volkanik cam + H_2O —> alkali klinoptilolit + mordenit + az kristobalit —>
analsim + kuvars + su —> albit + H_2O,

ikinci seri ise; kalsik reaksiyon serisidir. Bu seri

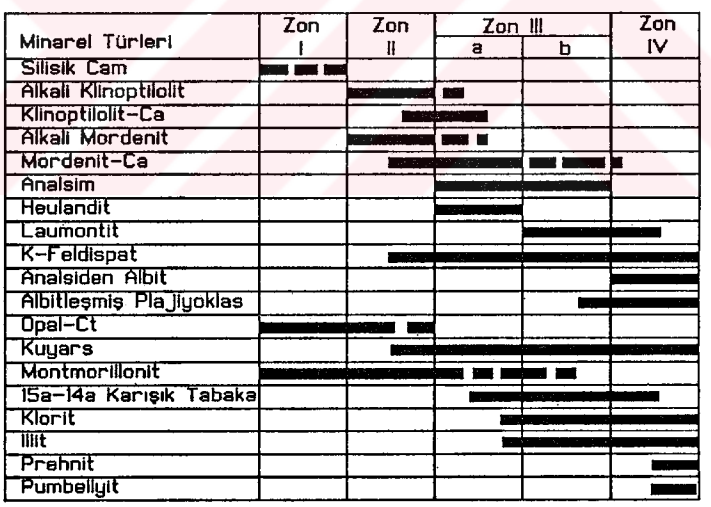
alkali klinoptilolit —> heulandit + kuvars —> laumandit + kuvars

şeklindedir. İlk seri ikinciye oranla daha sık rastlanan oluşum serisidir.

Genel olarak jeotermal gradientlerin etkisi altındaki bu tür yataklanmalarda zon sınırları oldukça belirgindir. Dört diyajenetik zon görülür.

Zon 1: Zeolitin olmadığı, özellikle smektit ve opal'e dönüşen cam shards'ları ile karakterize edilen zon.
Zon 2: Asidik camdan oluşan klinoptilolit ve mordenitin veya her ikisinin de bulunduğu zon.
Zon 3: Ön zeolitleme, analsim.
Zon 4: Analsimle yerdeğiştiren albitin olduğu zon.

Oldukça dayanıklı yapıya sahip laumontit de Zon 4'de albitle birlikte ortaya çıkabilir. Bu nedenle Zon 3 bazen 3-a (analsim-heulandit) ve 3-b (analsim-laumontit) olarak iki bölüme ayrılır. Şekil (2.13).'de bu zonlanmalar ve zonlara ait zeolit ve silikatların dağılımları görülmektedir.



Şekil 2.13.Örtü diyajenezi içerisinde zeolit oluşumunun zonal dağılımı

Asidik camın zeolite dönüşümü, sıcaklık, zaman, gözenek suyunun yapısı gibi faktörlerle etkilenirken, heulantit, laumontit reaksiyonu sıcaklığın yanısıra PH_2O, PCO_2 ve silikatın aktivitesi gibi faktörlerin etkisi altındadır. Japonyadaki yeşil tüf bölgesi bu tür yataklanma için örnek olarak verilebilir. Bu bölgedeki sıcaklık değişimi 41 °C - 124 °C arasındadır.

2.4.6. Açık hidrolojik sistem

Açık sistem tipi yataklar meteorik su şeklindeki yeraltı suyunun volkanik camla reaksiyonu sonucu poroz piraklastik materyalin içinde oluşurlar. Sistemin üst kısımlarında artan pH, SiO2 ve Na+K/H aktivite oranı nedeniyle cam bu bölgelerde zeolite dönüşür. Açık sistem zeolitleri yeraltı suyunun sistem boyunca aşağıya doğru hareketi ile düşey bir zonlanma gösterirler. Bu dizilim taze cam/klinoptilolit, phillipsit, çabazit/analsim şeklindedir. Taze cam ile klinoptilolit arasındaki keskin ayrım bu tür yataklanlanmaların karakteristiğidir. klinoptilolit içeriği % 90'lara kadar ulaşabilir.

Hawai'deki Koko kraterinin voasonit camsal türleri örnek olarak verilebilir. Burada üst tüfler 1,5-12 m. taze cam, opal, montmorillonit, daha düşük zon 1,5-0 m.'lik palogonit, phillipsit ve çabazit ve an alt zon analsimden oluşmuştur.

2.4.7. Alkalin, tuzlu göl yatakları

Zeolitler kurak ve yarı kurak iklimlerde tuzlu, alkali göl yatakları içinde yaygın olarak bulunurlar. Yüksek pH (9'dan büyük) nedeniyle silisli camsal tüf hızlı bir şekilde altere olur. Volkanik cam, biyojenik silis, zayıf kristallenmiş kil, montmorillonit, plajiyoklas, nephelin ve kuvars ile yerdeğiştiren analsim klinoptilolit, phillipsit, erionit, çabazit, ve mordenit bu tür ortamlarda görülen zeolit türleridir.

Playa göl kompleksleri içindeki camsal tüfler karakteristik bir zonlanma gösterirler. Dış tatlı su zonu altere olmamış camdan oluşurken, iç tuzlu zon zeolite dönüşmüş camdan oluşur. Yüksek tuz içeriğine sahip daha içteki zonda ise alkali-feldispat genellikle K-feldispat olarak bulunur. Analsimik zon ise zeolit-K feldispat zonu arasında yer alır. Focesen ve daha eski yataklarda lokal analsim veya diğer zeolit türleri ile yerdeğiştiren albit rastlanır.

Cam-zeolit reaksiyonu esnasında, katyon oranı Si/Al oranı ve suyun aktivitesi kimyasal kontrol parametreleridir. Camın çözünmesi tuzluluk ve pH ile kontrol edilir. California'daki Tecopa gölü karakteristik bir örnektir.

2.4.8. Tuzlu, alkali topraklar (Günlenme)

İklim, alkali ve tuzlu topraklarda oluşan zeolit yatakları için ana faktörlerden birisidir. Kurak ve yarı kurak bölgelerde sodyum karbonat (NaCO3)-bikarbonat (NaHCO3) 'ın buharlaşarak toprak yüzeyine konsantrasyonu ile bu tür zeolit yatakları oluşmuştur. Yağmur suyunun $NaCO_3$-HCO_3 çözünmüş toprak boyunca difuzyonu ve pH toprakta bulunan cam ve alimuna-silikatların altere olmasına neden olur. Bu tür zeolit yatakları 18 m kalınlıkta ve % 15-40 zeolit içeriğine sahiptirler. Analsim bu tür oluşumların en yaygın zeolit mineralidir.

Olduvai Gorge (Tanzanya), Luboi Plain (Kenya), San Juaguin Valley (ABD) bu yapıdaki zeolit yataklarıdır (Hay, 1986).

2.4.9. Darbe krateri

Bu tip oluşumda darbe meteordan meydana gelen cam, analsim ve smektite dönüşür. Reis darbe kraterinde (Almanya) yatakların mikrokanalları analsim, klinoptilolit, erionit, harmonit ve phillipsit ile doldurulur (Ijiyama, 1986).

2.5. Zeolit Kaynağı ve Dağılımları

Doğal zeolitleri, volkanik cam, amorf kil veya alümina silika jelin alterasyon ürünüdürler. Çoğunlukla değişim esnasında nefelin, plajiyoklas, ve smektit gibi kristalin materyalin yerini alarak ya da sıcak, soğuk sulardan kayacın kavite veya damarları içine çökelerek oluşurlar. Bir veya birkaç tür zeolitten oluşan zeolitik kayaçlar (zeolit içerikleri bazen % 90'lara kadar ulaşır) genellikle altere olmuş vitrik tüften oluşurlar. Farklı olarak, deniz katmanları ve derin deniz sedimanları içindeki klinoptilolitnin oluşum ortamlarında volkanik cama ait bulguların yokluğundan dolayı kil minerallerinden türedikleri düşünülmektedir. Ancak yine de bu bulgular volkanik cam yokluğuna karar vermek için yeterli değildir. Çoğu zaman altere olmuş cam parçalarının mikroskop altında tanınması oldukca güçtür (Ijiyama, 1986).

Zeolitik kayaçların dağılımı volkanizma ile çok yakından ilgilidir. Hidrotermal kontak metamorfizma örtü diyajenezi, yeraltı suyu sızması, kaynaklı zeolitler çoğunlukla kalın yığılımların ve eş zamanlı volkanizmanın oluştuğu daha genç cevher kuşaklarında ve sıcak spotlar içerisinde geniş bir dağılım gösterirler. Bu dağılım pasifik halkası için Yeni Zelanda, Japonya, Kore, Sakkalin, Alaska, Batı Amerika; Tethys bölgesi için İspanya, Fransa, İtalya, İsvicre, Yugoslavya, Romanya, Macaristan, Türkiye ve Rusyayı kapsar. Asidik vitrik tüf ve vitrik sedimanlar içindeki klinoptilolitler örtü diyajenezi kaynaklı gözüken ada yayı ve kıtalara yakın hızlı sedimantasyonun bulunduğu alanlarda derin deniz sedimanları ile iç yataklanma gösterirler. Yarı kurak iklimlerde volkanizma ile oluşan alkali tuzlu göl yatakları içinse Doğu Afrika ve Batı Amerika'daki oluşumlar gösterilebilir.

Bugün çok iyi bilinen Itoya (Japonya), Hector (Kaliforniya), Tokaj (Macaristan), Rhodope (Bulgaristan), Ozequi ve Khekordzula (Gürcistan) ve Aydağ (Azerbaycan) klinoptilolit yatakları; Itado ve Shiroiski (Japonya) mordenit yatakları, Bowie (Arizona) çabazit yatakları vitrik tüften türemişlerdir.

2.6. Türkiye Zeolit Yatakları

Türkiye zeolit yatakları üzerine ilk araştırmalar 1971 yılında Ataman tarafından başlatılmıştır. Batı Anadolu Bölgesini kapsayan bu çalışmalarda sedimanter orijinli analsim ve klinoptilolit yatakları saptanmıştır. Son yıllarda doğal zeolitlerin sentetik alternatifleri yerine potansiyel kaynak olarak kullanım ihtiyacının artması ile Türkiye zeolit yatakları hakkındaki araştırmalar Beseme (1976), ve diğer araştırmacıların (Özpeker, Atar vd., 1978) katkıları ile hızlı bir artış göstermiştir (Barış, 1987).

Türkiye'de belirlenen zeolit yatakları:

1. Bahçecik, Gölpazarı, Göynük (Balıkesir) ; Analsim
2. Polatlı, Mülk-Oğlakcı (Ankara); Analsim
3. Bigadiç, Osmancı, Kıyastepe ve Kadıköy (Balikesir); Klinoptilolit
4. Şaphane (Kütahya) ;Klinoptilolit
   Hisarcık (Gediz); Klinoptilolit ve analsim
   Yukarı Yoncaağaç (Emet); Klinoptilolit
5. Ege Bölgesi: Gördes, Urla, Kırkağaç ve Yağmurlu (Manisa); Klinoptilolit
6. Orta Anadolu (Kapadokya) Bölgesi: Eroinit, Çabazit, Klinoptilolit ve Mordenit

Bahçecik-Gölpazarı-Göynük: Bölgede yapılan çalışmalarda bol miktarda analsim ve laflinit (Na-Scaiyolit) belirlenmiştir. Analsim-laflinit porajenezinin geliştiği bu ortam Na^+ bakımından son derece zengindir.

Polatlı-Mülk (Oğlakcı): Dolamit ve analsim ana mineralleri oluşurken, kuvars, alfa-kristobalit, feldispat yanında belirli seviyelerde Klinoptilolit-erionit-philipsit tespit edilmiştir.

Şaphane (Kütahya): Gediz - Simav yolunu Şaphane sapağına 500 m. kala kateden zeolitli oluşumlar üzerinde volkanik kayaçlar, altında ise gritik kayaçlar gözlenmiştir.Ana Zeolit oluşumu Klinoptilolittir.

Hisarcık (Gediz): Klinoptilolitin dominant olarak bulunduğu bölge stratifik diziliminde, Klinoptilolitli seviyelerin altında analsim+kuvars+K-feldisfattan oluşan analsimli seviye yeralmaktadır.

Yukarı Yoncaağaç (Emet): Büyük miktarda Klinoptilolit içeren zeolit yatakları tespit edilmiştir.

Gördes: Gördes-Akhisar yolu üzerinde ve Gördes'ten 7 km. uzaklıktaki alan içerisinde yapılan çalışmalarda Klinoptilolit+alfa-kristobalit parajenezi saptanmıştır.

Urla: Bölgedeki çalışmalarda analsim- K feldispat porajenezi bulunmuştur.

Kırkağaç: Kırkağaç ve Yağmurlu bölgelerinde ise Klinoptilolit- K feldispat- Fillosilikat porajenezine rastlanmıştır.

Bigadiç (Balıkesir) Bölgesi: Yaklaşık 2 milyar tonluk rezervi ile Türkiye genelinde belirlenmiş en büyük zeolit oluşumudur. Bölgedeki Tülü ovasında alt tüf biriminde höulandit+Klinoptilolit, üst tüf biriminde ise Klinoptilolitin egemen olduğu geolitik yataklanma görülür.

Bölgesel jeolojik konumu açısından *Pondit Tektonik Birliği* içerisinde yeralan bu bölgede mezozoik yaşlı ofiyolitik kayaçlar ile, neojen yaşlı volkanik ve volkanosedimanter kayaçlar yeralmaktadır. Bunlardan ofiyolitik komplekslere ait kayaçlarla, alt miyosen yaşlı volkanikler

inceleme alanı orta bölümünde yeralırken, miyosen- alt pliyosen yaşlı sedimanter istifininin tabanını oluşturur. en üstte ise kuvaterner yaşlı bazalt ve alivyonlar yeralır.

Ortalama zeolit içeriği % 80 olan alt tüf biriminde yaygın mineraller Klinoptilolit ve heulandittir. Özellikle ince taneli tüflerde miktarı artan bu mineraller dasitik- riyodasitik bileşimli kristalin tüflerin bağlayıcı malzemesinden göl ortamında gelişen kapalı sistem zeolitleşme ürünüdürler (Büyükakyol, 1987).

Üst tüf birimi Klinoptilolitleşmiş riyolitik türde piroklastik bir olşumdur. Üst Tüf kalınlığı 45-100 m. arasında değişen ince taneli tüfler ve onun altında kalınlığı 115-230 m. arasındaki orta ve kaba taneli tüflerden oluşur.Her iki oluşumun da minerolojik bileşimi Klinoptilolit, sanidin, opal, oligoklaz ve biyotittir. Üst tüf birimin daha ince taneli bölümünde Klinoptilolitleşme oranı % 68-95 arasında iken orta kaba taneli, orta iri pümüsli, yer yer altere olmuş kaba taneli tüfde bu oran % 55-100 arasında değişmektedir (İ.T.Ü., UYG-Ar, 1989).

Mustafa Kemal Paşa (Bursa): Zeolitleşme neojen yaşlı volkanosedimanter çökerler içerisinde gerçekleşmiştir. Fındıcak ve Bükköy serisi tüfleri yaygın zeolitleşme gösterir. Asidik özellikteki ana kayaç içerisindeki camsı hamur bazı yerlerde kısmen bazı yerlerde ise tamamen zeolite dönüşmüştür. Göl ortamı zeolitleşmesi gösteren bu havzada klinoptilolit türü zeolit varlığı saptanmıştır.

Orta anadolu (Kapadokya) Bölgesi: Kayseri ile Tuz Gölü arasındaki Orta Anadolu Bölgesi Erciyes Dağı kaynaklı volkanik tüf platoları ile kaplanmıştır. Volkanik kayaç, volkanik camın üstünlüğünde, plajiyoklas, feldispat, hornblend, biotit ve proksenden oluşur. Bazı bölgelerde bu fazlar montmorillonit, erionit ve çabazit gibi zeolit mineralleri oluşturacak şekilde altere olmuşlardır. Karain, Karlık, Sarıhıdır ve Tuzköy başlıca oluşum bölgeleridir (Barış, 1987).

2.6.1. Bigadiç bölgesi zeolitli tüflerin dünyadaki benzerleri ile karşılaştırılması

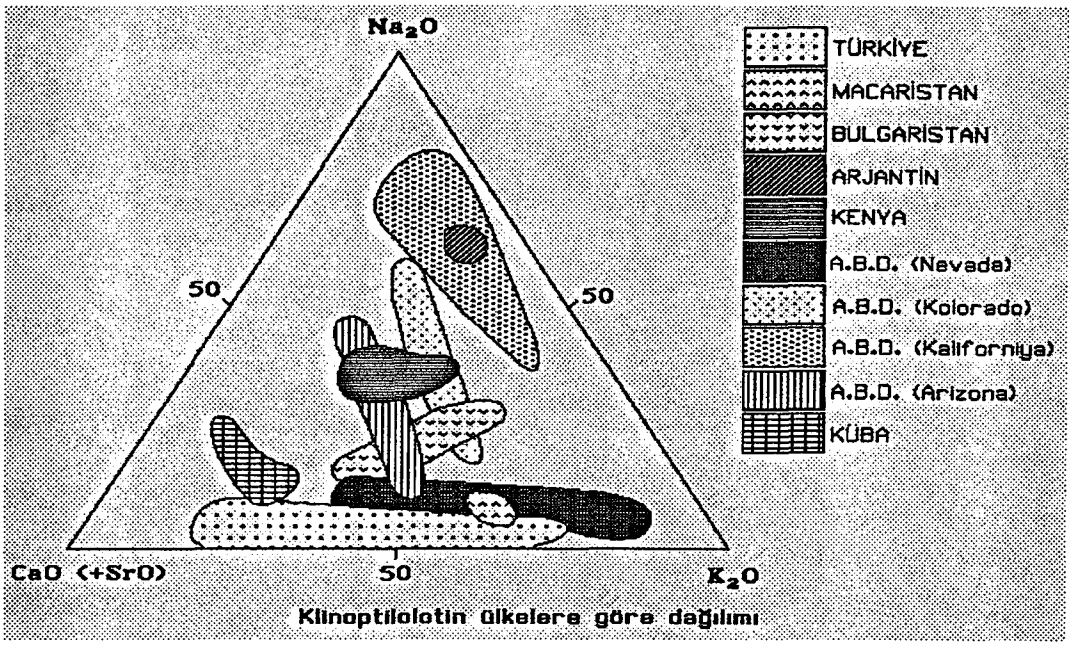
Dünyaya yayılmış bir çok ülkede klinoptilotit oluşumu mevcuttur. Bu yatakların çoğunda klinoptilotit kalitesi ile orantılı olarak yatakların bir çoğunda işletme çalışmaları yapılmakta ve elde edilen ürünler değişik endüstriyel prosesler için pazarlanmaktadır. Çizelge 2.7'de dünya klinoptilotit dağılımı ve kalitesi görülmektedir (İ.T.Ü., UYG-Ar, 1989).

Çizelge 2.7. Dünya klinoptilolit dağılımı

ÜLKE	OLUŞUM SAYISI	KALİTE
AVRUPA		
Bulgaristan	3	Mükemmel
Çekoslavakya	1	İyi
Danimarka	1	Fakir
Fransa	3	İyi
İngiltere	1	Fakir

Macaristan	1	Mükemmel
Polonya	2	İyi
Romanya	2	Mükemmel
Sovyetler Birliği	3	Mükemmel
İspanya	1	Mükemmel
İsviçre	1	Fakir
Yugoslavya	2	Mükemmel
Türkiye	2	Mükemmel
AFRİKA		
Angola	1	İyi
Güney Afrika Cum.	2	Mükemmel
Tanzanya	1	Mükemmel
ASYA VE AVUSTURALYA		
İran	1	Mükemmel
İsrail	2	Mükemmel
Pakistan	2	İyi
Çin	1	Mükemmel
Japonya	3	Mükemmel
Kore	2	Mükemmel
Yeni Zelanda	2	İyi
Avusturalya	2	İyi
GÜNEY AMERİKA		
Arjantin	2	Mükemmel
Şili	1	Mükemmel
KUZEY AMERİKA		
A.B.D	10	Mükemmel
Kanada	1	İyi
Küba	1	Mükemmel
Meksika	3	Mükemmel
Panama	1	Mükemmel

Klinoptilotit Na, K veya Ca'ca zengindir. Eğer Ca miktarı Na + K miktarını geçerse mineral höulandit olarak adlandırılır. Bu nedenle klinoptilotit yapısını belirlemede en yaygın kullanılan diyagram $Na_2/CaO(+SiO)/K_2O$ üçgen diyagramıdır. Şekil 2.14'teki diyagramda görülebileğiceği gibi Türkiye klinoptilotitleri K ve Ca acısından zengindir. Hatta alanın yarısının kalsiyumlu klinoptilotiti temsil ettiği söylenebilir. Bu açıdan Türkiye klinoptilotitleri ABD-California, Arjantin-Patagonya zeolitleri ile tezat teşkil ederken Nevada, Macaristan ve Küba zeolitleri ile benzerdir.



Şekil 2.14. Na_2/CaO(+SiO)/K_2O üçgen diyagramı

Ayırım için diğer bir parametre de klinoptilolitin Si/Al oranıdır.

Çizelge 2.8. Değişik ülkelere ait klinoptilotit kimyasal analiz değerleri.

	MACARİSTAN	MACARİSTAN	BULGARİSTAN	KÜBA	Y. ZELANDA	JAPONYA Hokkaido	ABD California	ABD Nevada	ABD Arizona	TÜRKİYE Bigadiç	TÜRKİYE Bigadiç
SiO_2	71.60	72.00	67.30	65.83	61.77	67.55	68.20	65.40	60.70	70.00	72.25
Al_2O_3	11.10	11.60	12.17	11.00	13.26	11.13	11.90	12.50	12.90	12.10	12.30
Fe_2O_3	1.15	1.21	1.02	1.16	0.59	0.15	0.82	1.33	3.11	0.70	0.71
K_2O	4.79	4.63	4.16	1.06	4.04	2.94	1.30	3.32	2.49	2.34	0.47
Na_2O	0.39	0.45	1.86	1.60	4.19	1.47	4.70	1.00	3.00	0.14	0.09
CaO	2.57	3.04	2.22	4.14	0.89	1.70	1.28	3.07	2.71	3.30	3.39
MgO	0.99	0.44	0.69	0.79	0.51	0.45	0.50	0.90	1.60	1.35	1.34
BaO					0.10					0.65	0.01
SrO					0.03	0.16				0.61	
TiO_2				0.25	0.41	0.04	0.10	0.11	0.45		0.09
H_2O	6.78	5.79	10.65	14.34	14.78	13.93	12.60	12.70	12.50	9.87	10.35
TOPLAM	99.37	99.16	100.07	99.63	100.57	99.60	101.60	100.33	99.46	101.06	100.00

Orhun ve arkadaşları (1991) tarafından yapılan çalışma sonrası Bigadiç klinoptilolitinin toplam iyon değişik kapasitesi, 2.06 ile 2.02 meg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç iyon değişim kapasitesi açısından da Bigadiç bölgesi zeolitlerinin dünyadaki benzerleriyle rekabet edebileceğini göstermektedir.

2.7. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin alterasyona uğramış volkanik küller şeklinde yapı malzemesi olarak kullanımları 2000 yıl öncesine dayanmaktadır. Tarihsel gelişim içersinde farklı özelliklere sahip zeolit türlerinin katılımları ile doğal zeolitlerin bir çok ülkede yapı malzemesi amaçlı kullanımları artan bir eğilimle sürmektedir.

Zeolitlerin endüstriyel proseslerde ilk kullanımları, kristalin zeolitlerin moleküler elek davranışları ve bu özelliklerin kullanıldığı ayırım işlemlerindeki yüksek performanslarına dayalı olarak 1940'lı yılların son döneminde başlamıştır. Devam eden yıllarda, kristalin, yapı, içerik ve özellikleri iyi şekillendirilmiş sentetik zeolitlerin üretilmesi ile zeolitler, Absorpsiyon ve katalitik proseslerde bilinen adsorbant ve katalitik malzemeler yerine etkin bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu konudaki ilk örnekler arttırılmış kapasite ve daha büyük selektivite değerleri ile Zeolit A ve X'in kurutma ve safsızlaştırma işlemlerinde aktive edilmiş alüminyum ve silika jel yerine kullanılmalarıdır. Sentetik zeolitlerin katalitik parçalama proseslerinde akışkan veya hareketli yataklar şeklinde uygulamaları 1962 yılında başlamıştır. Gelişim daha yüksek aktiviteye sahip Zeolit Y'nin ve petrol rafinasyonundaki spesifik reaksiyonlar için ZSM-5 üretilmesi ile devam etmiştir.

Doğal zeolitlerin sedimanter yataklar içindeki büyük potansiyel yataklarının bulunmalarından sonra artan kullanımlarına ek olarak, son yıllarda termal ve kimyasal reaksiyonlarla modifiye edilmiş doğal zeolitlerin özel amaçlı kullanımları ile endüstriyel prosesler için zeolit talebi artarak gelişimini sürdürmektedir. Günümüzde 40'a yakın doğal zeolit minerali, 150'nin üzerinde sentetik zeolit bulunmakla birlikte bilinen doğal zeolitlerin % 10'u, sentetik zeolitlerin ise % 10'dan fazlası başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Zeolitlerin uygulanım alanları kullanım amaçlarına göre Çizelge 2.9'da gösterildiği şekilde özetlenebilir.

2.7.1. Moleküler elek uygulamaları

Çizelge 2.9. Moleküler elek zeolitlerin ticari absorbant uygulamaları.

A - SAFSIZLAŞTIRMA
- I - Kurutma
  - Doğal gaz (LNG içerikli)
  - Parçalanmış gaz (etilen tesisi)
  - Yalıtkan cam
  - Soğutucu
- II - CO_2 uzaklaştırılması
  - Doğal gaz
  - Kroyojenik hava ayırma tesisi
- III - Sülfür bileşiklerinin uzaklaştırılması
  - Doğal gaz ve sıvılaştırılmış petro gazının temizlenmesi
- IV- Kirlilik önleme
  - Hg NO_2, SO_4'ün uzaklaştırılması

B - BULK AYIRMA
- I - Normal/izoparafin ayırma
- II - Xylene ayırma
- III - Olefin ayırma
- IV - Havadan O_2 ayırma
- V - Şeker rafinasyonu

Zeolitlerin safsızlaştırma ve ayırma işlemlerinde seçimli adsorbent olarak tercih edilmeleri moleküler elek özelliklerinden ve diğer adsorbentlerde bulunmayan sürekli dipol moment ve katyonlarla moleküller arasındaki özel etkileşimden kaynaklanmaktadır. Ayırma işlemleri genel olarak moleküler elek özelliklerine dayanırken saflaştırma her iki özelliğin etkisi altındadır. Zeolit A, X, Y ve mordenit ticari adsorbentler olarak kullanılan en yaygın zeolit türleridir. Zeolit A'nın gözenek boyutları içerdiği katyon türüne göre farklılık gösterir. Sodyum (Na) iyonlarının Kalsiyum (Ca) iyonları ile yerdeğiştirdiği Ca-Zeolit A'nın gözenek açıklıkları Sodyumlu (Na) türüne oranla yaklaşık % 30 daha büyüktür. Aradaki bu fark her iki türün farklı proseslerde uygulanmasını sağlar. Normal parafin molekülleri 3 A° yarıçapa sahip iken bağlı bulunduğu hidrokarbon zincir veya aromatik karbonlar için bu değer 5 A° civarındadır. Ca5A zeoliti doğal gazolin ve gazyağı gibi değişik hidrokarbonlarda normal parafin ayırımı ve elde edilmesi için oldukca uygundur. İzomerik parafin ve cyclic hidrokarbonlar gözenek dışında kalır. Moleküler elemeğe bir diğer örnekte 3 A°'lık gözenek açıklığı ile doymamış hidrokarbonların dehidratasyonunda etilen ve diğer molekülleri gözenekleri dışında tutan KA zeoliti için verilebilir.

Soğutucuların kurutulmasında da zeolitlerin moleküler elek özelliklerinden yararlanılır. Soğutucu molekül boyutlarının NaA tarafında adsorbe edilemeyecek kadar büyük olması kurutma işlemini gerçekleştirir. Ayrıca NaA 1 ve 2 karbon atomu içeren (CO_2 gibi) maddeleri kolaylıkla adsorbe ederken yavaş bir şekilde adsorbe olan (propylen hariç) propan ve daha yüksek değerli hidrokarbonlar fiziksel olarak dışarıda kalır. Bu nedenle NaA, doğal gazdan su ve CO_2 gibi safsızlıkların uzaklaştırılmasında kullanılır. Mikro gözenek sistemine iki molekülün girmesinin mümkün olduğu durumlarda ayırım, bir tanesinin tercih edilerek diğerinin bırakılması şeklinde gerçekleşir. Zeolitler su, CO_2, SO_2 gibi polar veya polarize olabilen doymamış molekülleri seçimli olarak adsorbe ederler. Oksijen-nitrojen ayırımında ayrımı sağlayan ana parametre nitrojen moleküllerinin selektif olarak adsorbe edilmesidir. Benzer şekilde doğal gazdan sülfür bileşenlerinin ayrılmasında da zeolitlerin hidrojensülfür ve merkaptanlar gibi sülfür bileşiklerine karşı gösterdikleri yüksek seçicilik esas alınmıştır (Breck, 1974).

2.7.2. İyon değişim uygulamaları

Zeolit A, B, X'in endüstriyel ve evsel atık suların yumuşatılmasında yüksek performansları nedeniyle permütit tipi organik reçineler yerine kullanılmaları bu alandaki ilk uygulamalarıdır. Ancak organik reçinelerin rejenerasyon safhasında gösterdikleri teknik performans avantajı 1970'li yıllara kadar sentetik zeolit kullanımının sınırlı kalmasına neden olmuştur. 1970'lerin sonunda

çevre kirlenme standartlarına getirilen yeni düzenlemeler, endüstrinin (atık proseslerinde) iyon değişim uygulamalarına olan ilgisini arttırmıştır (Flanigen, 1978).

Çizelge 2.10. İyon değişimi uygulamaları

Kullanım	Avantajları
CS^{+} ve Sr^{++} radyoizotoplarının uzaklaştırılması Linde AW-500	Stabilite Düşük çözünürlük Yüksek seçicilik Boyutsal stabilite
Atık sulardan NH_4^{+} uzaklaştırılması Linde F, Linde W	Yarışan iyonlar için NH_4^{+} seçiciliği
Deterjan katkı maddesi Zeolit A, Zeolit X (ZB-100, ZB-300)	Ca^{++} ve Mg(Mç)$^{++}$ iyonlarının selektif yerdeğişimi temiz çevre
Radyoaktif atık depolama	Benzer şekilde Cs^{+} ve Sr^{++} uzaklaştırılması
Su kültürü AW 500	NH_4^{+} seçiciliği
Kidney diyaliz çözeltisinin rejenerasyonu	NH_4^{+} seçiciliği
Evcil hayvanlar için NPN kaynağı	Selektif iyon değişimi ile NH_4^{+} miktarının toksik değerlerin altına indirilmesi
Ayırımı Metal ayırımı ve kazanımı	Değişik metaller için seçicilik
İyon değişimi Gübre	NH_4^{+} veK+ bitki besinlerinin yavaş bir hızla (düşük bir hızla) toprağa verilmesi

Sedimanter zeolit yataklarının bulunması ve doğal zeolit özelliklerinin tamamen belirlenmesinin ardından özel seçicilikleri ve proses maliyetleri açısından genellikle modifiye edilmiş doğal zeolitlerin hakimiyetinin gözlendiği bu alanda sentetik zeolitler yaygın olarak deterjan katkı maddesi şeklinde kullanılırlar.

Sentetik zeolitlerin fosfat yerine deterjan üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmasındaki ana avantajlar; deterjan bünyesindeki zeolitlerin su yumuşatma özelliği göstermesi ve çevre koruma kapsamı içerisinde fosfatlı deterjan imalinin sınırlandırılmasıdır. Göl veya nehirlere fosfatın artan şarjının eutropehikasyonun oluşumuna neden olması deterjan üreticilerinin STPP (sodyumtripolifosfat) yerine zeolit A'yı kullanmalarına yol açmıştır. Zeolit A'nın yüksek teorik katyon değiştirme kapasitesi (7meg/g) nedeni ile su içerisinde yapısındaki Na^{+} iyonları ile Ca^{++} iyonlarının yerdeğişim reaksiyonlarında oldukça aktifdir. Bu özellik co-builder olarak deterjan imalinde tercihli kullanımını sağlar. Buna ek olarak zeolit A çok az miktarda dahi kirlenmeye neden olabilen demir ve mangenez iyonlarını ortamdan uzaklaştırarak deterjan katkılı kirlenmeyi minimuma indirmektedir.

2.7.3. Katalitik uygulama

Katalitik reaksiyonlar, kristalin katalizörlerinin boşlukları içerisinde gerçekleşir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılacak malzemenin gözenek boyutları mutlaka reaksiyona girecek malzemelerin içeri girebileceği boyutlarda olmalıdır. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygun olmamaları sentetik zeolit kullanımını gündeme getirmiştir. Günümüzdeki yaygın kullanıma temel oluşturan ilk araştırmalar 1958 yılında Union Carbite, Mobil Oil Corp., ESSO şirketlerine ait laboratuvar çalışmalarıyla hidrojen iyonunun asidik özellikleri ve asidik stabilite, çok değerli metal katyonları, zeolit X'in dekatyonize yapısı, zeolit A'nın yeni şekil-seçimlilik yapısının geliştirilmesi ile başlamıştır.

Zeolitlerin hidrokarbon dönüşümleri içerisinde ilk kullanımı parçalama prosesinde ham materyalden sıvı fuel-oil üretiminde katalizör olarak zeolit X'in kullanımı ile başlar. Lewis merkezleri ile uygun hidroksil gruplarının karşılıklı etkileşimleri kraking proseslerinde çok değerli metallerin, özellikle toprak alkali metallerin varlığı hidroksil grup içindeki hidrojenin aktivitesini arttırır. Çok değerli iyon varlığı ile arttırılmış katalitik aktivite, seçimlilik ve diğer amorf silis-alüminyum katalizörlere oranla yaklaşık % 20 daha yüksek ürün verimi gibi nedenlerden dolayı zeolitlerin kullanımı katalitik parçalamada yeni bir dönemin açılmasını sağlamıştır. Hidrokarbon molekülleri ile zeolit katalizörler arasındaki çok yüksek hidrojen iyonu dağılımı, yüksek değerli moleküller arası hidrojen transferi hızı gibi özellikler parçalama reaksiyonlarında zeolitlerin kullanım yaygınlığını arttıran faktörlerdir.

Gelişen yıllarda zeolitlerin katalitik parçalama işlemlerindeki kullanımları yeni materyal ve proses uygulamaları şeklinde devam etmiştir. Zeolit X'e oranla daha stabil ve aktif olan zeolit Y'nin zeolit X'in yerine almasıyla başlangıçtaki % 5 ile % 10 arasındaki zeolit katkı oranı giderek artarak % 40'lara kadar yükselmiştir (Flanigen, 1978).

Çizelge 2.11. Zeolitlerin kataliz kullanımları.

Hidrokarbon Dönüşümü	Seçimli Şekillenme
Alkilleme	Dehidratasyon
Kraking	Metanolden Benzin Eldesi
Hidrokraking	Organik Kataliz
İzomerleşme	İnorganik
Hidrojenasyon ve Dehidrojenasyon	H_2S Oksidasyonu
Hidroalkilleme	NO_2 İndirgenmesi
Metanlaşma	CO Oksidayonu
	H_2O __ $O_2 + H_2$ Dönüşümü

Çizelge 2.12. Seçilmiş bazı katalitik reaksiyonlar için besleme/ürün değerleri.

Proses	Besleme/Ürün	Rakip Özellikler
Katalitik reforming	Naphtha/benzin	Aktivatör gerekli değil, Besleme için ön zenginleştirme minimum
Polimerizasyon	Düşük moleküler ağırlıklı Olefin/Benzin	Korosif değil
Alkilleme	Aromatik ve düşük değerli Olefinik Akımlar/değerli Alkiller	Korosif değil; Besleme ön zenginleştirmesi minimum
Hidroalkilleme	Toluene/Benzen	Yüksek aktivite, geliştirilmiş selektivite
Hidrojerasyon	Benzen/Siklohekzan	Geliştirilmiş sülfür direnci
Hidrojerasyon (yağ/oil)	Doymamış oil/Doymuş oil	Yüksek seçicilik, düşük polimerizasyon
Seçici hidrojenerasyon	Straight and blanched olefins/ n-alkanes and blanched olefins	minimum ayırma problemi
Metanizasyon	Sentetik gaz/Methan	Yüksek miktar; Etkilere karşı direnç

Dehidrajerasyon	Etilbenzen/Sitren	Geliştirilmiş seçicilik
Dehidratasyon	Alkol+Asit/Ester	Geliştirilmiş hız ve miktar
Dehidrahalojerasyon	Alkali halinde/Olefin	Moleküler elek

Çizelge 2.11 ve 2.12'den görülebileceği gibi bir diğer kullanım alanı da sulu parçalama ve parafin izomerasyonudur. Zeolit bünyesindeki kuvvetli adsorbatif kuvvetlerle ilişkili olarak yüksek asit dayanımları ve seçicilikleri bu proseslerde zeolitlerin tercihini sağlayan faktörlerdir. Yüksek gözenek açıklığı ve hidrotermal modifikasyon ile elde edilen asidik yapı zeolit katalizörlerin kullanımını sağlar. Zeolit Y izomerisazyon reaksiyonlarında normal parafinin oktan sayınının yükseltilmesinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Uzun ömür, sülfür etkisine karşı direnç ve nonkorozif özellikler zeolit Y'yi diğer katalizörlerden ayıran faktörlerdir.

Seçilmiş yapılandırma (selectoforming) prosesinde offretite-erionite tipi katalizörler non-normal parafin moleküllerini adsorpsiyon reaksiyonlarında dışarıda bırakarak (moleküler eleme özelliği) normal parafin moleküllerinin parçalanmasını sağlar. Şekil-seçimlilik uygulamasına bir diğer örnek te mordenitenin kullanıldığı dewaxing işlemidir.

Petrol sanayinde kullanılan diğer zeolitler mordenit ve ZSM-5'tir. ZSM-5 katalitik uygulamalarda en fazla ilgi çeken katalizördür. Aktiviteyi sağlayacak yeterlilikte ve hidrofobik yapının korunabileceği miktardaki silisyum içeriği ve 6 A°'luk gözenek ve boyutu reaksiyon esnasındaki yüksek stabilitesi ile bir çok katalitik dönüşüm reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolitler;

- n-hegzan gibi organik safsızlıkların sudan uzaklaştırılması,
- styrene üretimi içim etyl benzen sentezi,
- izomerik saf xylene üretimi için C8 aromatiklerinin izomerasyonu,
- katalitik dewaxing,
- metanol'den benzin üretimi,
- kömür veya sentetik, doğal gazdan sıvı yakıt üretimi

gibi proseslerde pilot tesis ölçeğinde 35 yıldır birçok ülkede kullanılmaktadırlar (Mupton, 1983).

2.7.4. Doğal zeolitlerin kullanım alanları

Zeolitlerin endüstriyel uygulamadaki potansiyelleri 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen, doğal zeolitlerin o dönemlerde yalnızca volkanik kayaçlar içindeki oluşumlarının bilinmesi ve gerek birkaç mineralin birarada bulunması nedeniyle tek mineral olarak ayrılmalarındaki zorluk, gerekse de teknolojik özellikleri hakkındaki bilgi eksikliği araştırmaların sentetik zeolitler üzerinde yoğunlaşmasına neden olmuştur. 1950'li yıllara kadar yapı sanayindeki kullanımları ile sınırlı kalan doğal zeolitlerin endüstriyel uygulamaları, sedimanter yataklar içerisindeki büyük miktarlardaki

zeolit kaynaklarının bulunmasından sonra araştırmacıların artan ilgileri ile spesifik özelliklerinin belirlenmesinin ardından artan bir gelişim göstermiştir. Doğal zeolitler NH_4^+'e, ağır metal iyonlarına (Cu^{++}, Pb^{++}, Cd^{++}, Hg^{++} vb.), radyoaktif iyonlara (Sr^{++}, Cs^+) karşı gösterdikleri özel seçicilik, asit ortamlardaki yüksek stabilite, moleküler elek özellikleri ve birim maliyetlerindeki ucuzluk (1'e 4 oranında) gibi nedenlerle sentetik zeolitlerin kullanımlarının uygun olmadığı proseslerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Son yıllarda araştırmacıların belirli özellikler için uygun pazar arayışlarına yönelmeleri sonucu klasik uygulama alanlarının dışındaki kullanılabilirlikleri ve özel prosesler için fiziksel ve kimyasal modifikasyonları ile arttırılmış özellikleri doğal zeolitlere olan talebi arttırmıştır.

Doğal zeolitlerin kullanım alanları Çizelge 2.13'de verildiği gibi özetlenebilir.

Çizelge 2.13. Doğal zeolitlerin kullanım alanları.

Bulk Uygulamaları	Adsorbsiyon / ion Değişimi Uygulamaları
Kağıt dolgu maddesi	* Havadan Oksijen ve Nitrojen ayırımı
Pozzolinik çimento ve agregat	- Oksijen üretimi
Yapı taşı	- Kömürün gazlaştırılması
Hafif ağırlıklı agregat	- Baca gazı temizlenmesi (NO_x, SO_2, CO_2)
Gübre ve toprak düzenleyici	* Kurutma ve saflaştırma işlemlerinde
Hayvan yemi katkı maddesi	asite dayanıklı adsorbent
Antibiyotik malzeme ve	- Doğal gaz saflaştırılması
dişmacunu katkı maddesi	- Petro ürünleri üretimi
Seramik malzeme katkı	* Pis koku giderimi
maddesi	* Nem içeriği kontrolü, nem çekici madde
	* Güneş enerjisi yoplama
	* Doğal gaz taşıyıcı malzeme
	* İyon değişimi uygulamaları
	- Radyoaktif atık ayırma
	- Atık ve kullanma sularının temizlenmesi
	- Su kültürü
	* Maden yataklarının aranması
	* Metalurji
	* Petrol sızıntılarının temizlenmesi

Yapı taşı

Tarihsel olarak incelendiğinde volkanik kül ve altere olmuş tüflerin yapı taşı olarak kullanılmaları doğal zeolitlerin bilinen en eski uygulamalarıdır. Zeolitik tüfler genel olarak düşük yoğunluk, yüksek porozite ve homojenite, birbirleri ile sıkı sıkıya bağlanmış yapıları ile karakterize edilirler. Bunlar düşük ağırlıklıdırlar ve kolayca kesilebilirler.

Mitla (Mayan Centre), Monte Alban (Güney Meksika) da son yıllarda yapılan çalışmalarda, bir çok binada kullanılan tüflerin % 85-90 oranında mordenit ve klinoptilolitten oluştuğu bulunmuştur. Etla, Tecoatlan ve Tejupanda'da lokal kullanımlar için hala işletilmektedirler. Kullanıma bir diğer örnekte Japonya için verilebilir. Yeşil tüf bölgesi olarak adlandırılan yataklara ait (Otsonomiya City) % 80-85 klinoptilolit ve az miktarlarda montmorillonit, selodorit ve camdan oluşan malzemeler yüzlerce yıldır benzer amaçlar için kullanılmışlardır. (ref) Orta İtalya Napoliten tüfleri, Batı Almanya Leacher Sea bölgesi tüfleri, Orta Avrupa'da bir çok ünlü katedral ve binaların yapımında kullanılmışlardır (Mupton, 1983).

Pozzonik Çimento ve Beton

Eski Bizanslıların Napoliten yeşil tüfleri yol, su kanalları ve kentsel binaların yapımında kullanmaları pozzonik materyalin ilk ve yoğun kullanıldığı en eski dönemlerdir. İtalya'nın diğer bölgeleri ve Almanya'daki Eyfel bölgesindeki benzer özelliklerdeki altere tüf ve volkanik küller, bu dönemde Romalılar tarafından bütün Avrupa'nın çimento üretiminde kullanılmak amacıyla işletilmişlerdir. Zeolitlerin pozzonik çimento içindeki spesifik reaksiyonları tam olarak bilinmemekle birlikte yüksek silis içerikleri nedeniyle beton üretimi esnasında oluşan fazla kireci nötralize eden termik santral ürünü uçucu kül ve çok ince öğütülmüş pumis etkisine benzer bir aktivite gösterdikleri açıktır.

Zeolit pozzolan için en önemli uygulama alanı son ürünün sürekli yeraltı suyu korrezyonuna maruz kalacağı hidrolik çimento içerisindedir. Zeolit katkı stabiliteyi sağlamaktadır.

Zeolit materyalin kullanıldığı en çarpıcı örnek 1912 yılında Amerika Birleşik Devletlerinde 386 km uzunluğundaki su kanalı imalidir. Yapım için gerekli olan Portland çimento miktarının yaklaşık % 25'inin zeolit katkılı çimento ile sağlanması yaklaşık 1.000.000 $'lık bir kazanç sağlamıştır.

Yugoslavya, Bulgaristan, Rodos ana bileşeni klinoptilolit ve analsimden oluşan zeolit materyalin, çimento katkı maddesi olarak geniş kullanım alanı bulduğu diğer bölgelerdir.

Hafif Aggrete

Doğal zeolitlerin hafif aggrete olarak kullanımları yapı sanayiinde kullanım alanı bulduğu üçüncü bölümdür. Halen Avrupa'da, özellikle İtalya'da birçok zeolit yatağı hafif aggrete yapımı için işletilmektedir. Hafif aggretelerde çoğunlukla perlit ve volkanik cam, düşük yoğunluklu peletler içerisinde patlatılarak beton yapımında kullanılırlarken, yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonları ile benzer şartların zeolitler için de geçerli olması, zeolitlerin bu alanda yoğun kullanımlarına neden olmuştur. Sırbistan'daki slovenion yatakları en iyi örneklerden biridir. Klinoptilolite malzemenin 1200-1400 °C arasında pişirilmesiyle mükemmel nitelikli aggreteler elde edilmektedir (Gennaro et al, 1984).

Kağıt Dolgu Malzemesi

Yüksek parlaklık ve beyazlığa sahip zeolitler, adsorbatif yapı ve bağlayıcı özellikleri gibi yapısal özellikleri ve kaolin, bentonit gibi bulking reaktiflerin aşırı pahalılığı nedeniyle kağıt endüstrisinde gittikçe artan miktarlarda dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde doğal zeolitlerin kağıt endüstrisinde kullanımlarına yönelik araştırma ve uygulamalar Japon üreticilerin hakimiyeti altında gelişimini sürdürmektedir.

Yamagata (İtalya) beyaz tüfleri (ana bileşeni klinoptilolit ve çok az miktarlarda mordenit) yüksek kaliteli beyaz kağıt üretiminde oldukca yaygın kullanımları ile dikkati çeken yataklardan biridir. Zeolit materyalin ince öğütülmesi ve bunu takiben siklon klasifikasyonu ile 10 mikrometre boyutunda 0.03'ten daha az aşınma ile 80 parlaklıkta ürün elde edilmektedir. Benzer amaçlı kullanım için diğer bir örnek de Macaristan'daki Tokaj yataklarıdır. Bu yataklarda Japon araştırmacıların katkılarıyla kağıt dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Hayvan Yemi Katkı Maddesi

İlk defa 1965 yılında Japon araştırmacılar tarafından başlatılan mordenit ve klinoptilolit türü doğal zeolitlerin hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar günümüzde birçok ülkede yaygın olarak kullanılan ürünlerin üretimi ve pazarlanması şeklinde devam etmektedir. Domuz, tavuk ve geviş getiren hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda % 5 ve % 10 oranlarında değişen miktarlarda zeolit ilavesinin; normal beslemeye oranla daha hızlı büyüme, dışkılardan kaynaklanan kötü havanının ortamdan uzaklaştırılması, ilk yumurta bekleme süresinin azaltılması ve yüksek yumurta verimi beslenme için gereken ürün miktarı azalması ile bağlantılı olarak, artan kar marjı gibi olumlu etkilere neden olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Zeolit katkı, hayvan sindirim sistemi içerisinde Na, K iyonlarının ortamdaki NH_4^+ iyonları ile yer değiştirmeleri sonucu azot depolama görevi yapmakta ve depolanan bu NH_4^+ iyonlarını daha sonra kademeli olarak geri verilmesi ile hızlı bir gelişim ve ağırlık artışı sağlanmaktadır.

Macaristan Béké şirketince yapılan araştırma çalışmalarında buzağı yetiştirme programı içerisinde Na'lu zeolitlerin katkı maddesi olarak kullanılması sonucu günlük 77 gramlık artış elde edilmiştir. Benzer işlemi domuzlar için deneyen Konda ve Wagai % 5 oranında klinoptilolit katkıyla beslenen domuzlarda % 25'e varan ağırlık artışı tesbit etmişlerdir.

Zeolit katkının diğer bir avantajı da hayvan dışkılarıyla havaya karışan hastalık yapıcı ve gelişmeyi önleyici etkilere sahip amonyak ve H_2S gazının yapı içerisine adsorbe edilmesidir. Böylelikle ahır içerisinde kuru, temiz ve daha az kokulu bir yaşama ortamı yaratılmaktadır.

Tarımsal amaçlı kullanım

Öğütülmüş zeolitik tüflerin Japon çiftçilerce asidik volkanik toprakları nötralize etmek için kullanıldığı yaklaşık 100 yıldır bilinmektedir. Günümüzde de doğal zeolitlerin en büyük tüketim alanlarından biri konumundaki tarımsal uygulamalar;

- gübre- toprak hazırlanması,
- tarımsal mücadele,
- toprak kirliliği kontrolü

şeklinde özetlenebilir.

Klinoptilolit ve mordenitin yüksek adsorpsiyon ve iyon değişim kapasiteleri, özellikle klinoptilolitin amonyum iyonlarına karşı gösterdiği seçicilik bu tür zeolitlerin toprakların hazırlanmasında tercihli olarak yaygın kullanımlarını sağlamıştır. Su tutma özellikleriyle gerek toprağın ekin öncesi hazırlanması gerekse amonyum bazlı gübrelerin (nitrojen kaynağı olarak kullanılan) toprağa verdikleri aşırı konsantrasyon değerlerindeki toksit etkisinin önlenmesi için amonyum iyonlarının zeolit yapı içerisine alınarak uzun zaman aralıklarında toprağa geri verilmesi ile etkin gübre kullanımı ve birim maliyette tasarruf gerçekleşmektedir.

Klinoptilolitenin amonyum iyonlarına karşı gösterdiği seçimlilik NH_4^+-klinoptilolit materyalinin N-bazlı gübrelerde katkı malzemesi veya doğrudan gübre olarak kullanılmasını sağlamaktadır. İyon değişimi özelliğinin kullanıldığı bir diğer uygulama da beslenme zinciri içinde istenmeyen ağır metal katyonlarının ve radyoaktif sızıntıların topraktan uzaklaştırılmasıdır.

Birleşik Devletler Topluluğunda Çernobil kazasından sonra ülke zeolitlerinin büyük kısmı radyoaktif etkilerin ortadan kaldırılması amacıyla kullanılmıştır.

Doğal zeolitlerin sentetik türlere yakın büyük adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle mantar ve diğer bulaşıcı hastalıklara neden olan mikropları öldürücü ilaç taşıyıcı olarak kullanılmaları ve bunları zaman içerisinde toprağa geri vererek sağlıklı ürün eldesi için kullanımları da yaygın tüketim alanlarından biridir.

Gaz/adsorpsiyon-katalizör

Kontrollü adsorpsiyon ve desorbsiyon koşullarında hidrokarbonların saflaştırılması ve petrol endüstrisindeki katalik tabanlı uygulamalarda materyal kullanımı, bu prosesler için artırılmış özellikleriyle genel olarak sentetik zeolitlerin hakimiyeti altındadır. Doğal zeolitlerin düşük adsorpsiyon kapasiteleri ve bu tür reaksiyonlar için istenmeyen Fe vb. türdeki metal katyonlarının yapı içerisindeki varlığı kullanımı engellemekle birlikte, klinoptilolite ve mordenit gibi bazı türlerin asit ortam dayanıklılıkları, birim materyal ve işlem maliyetindeki ekonomiklik ve özellikle son yıllarda artan bir gelişimin gözlendiği doğal zeolitlerin kimyasal ve termal modifikasyonları belirli alanlarda doğal zeolitlerin de kullanımı gündeme getirmiştir.

Asidik gazların kurutulması ve saflaştırılması doğal zeolitlerin kullanıldığı uygulamalardan biridir. Klinoptilolit-mordenitin asit ortamlardaki devamlı operasyonlarda gösterdikleri stabilite, doğal gazdan su ve CO_2 ayrımında bu tür materyalin ekonomik kullanımı sağlamaktadır. Bu tür uygulama için ilk örnekler 1970-1972 yılları arasında Union Carbide Corp.'ın gerçekleştirdiği klinoptilolite türü (Aw-500) zeolitlerin çok düşük pH'larda (pH yaklaşık 2,5) klorinlerden su, stok-gaz emisyonlarından CO_2 ve reformer hidrojen akımlarından HCl'ün uzaklaştırılmasına yönelik kullanımlarıdır. Union Carbide benzer şekilde MRG Corp.'da doğal zeolitleri kullanarak doğal gazdan H_2O, CO_2 ve H_2S ayrımını % 25'e varan değerlerle elde etmeyi başarmıştır. Kent atık depolama alanlarından metan gazı üretiminde de uygulama alanı bulan bu proses de organik maddenin çürümesiyle oluşan % 50 metan, % 40 CO_2 içeren hamgaz, başlangıçta iki ön işlemle nem, hidrojen sülfür ve diğer gazlardan temizlenmekte ve daha sonra kuru gaz, peletlenmiş zeolit adsorpsiyon kolonundan geçirilerek CO_2'den temizlenmektedir (Mupton, 1983).

Doğal malzemenin katalitik proseslerde kullanımına yönelik çalışmalar, 1972 yıllarında Mobil Oil Corp., daha sonra Japonya'da hidrokarbon dönüşümleri içerisinde benzen ve Xylen'den taluene ayrımı için H-Zeolit (mordenit, klinoptilolit) kullanımı ve birçok ülkedeki benzeri uygulamalara ek olarak son yıllarda Pratley Perlite Mining Co. tarafından bu tür dönüşümlerde oldukça etkin kullanıma sahip ZCM-5 ile benzer niteliklere sahip modifiye edilmiş klinoptilolit üretimi ile doğal zeolit kullanımında bir artış gözlenmektedir.

Doğal gaz taşıyıcı madde

Doğal zeolitlerin adsorpsiyon ve ekonomik özelliklerinin kullanıldığı bir diğer uygulama da doğal gaz taşıyıcısı olarak kullanılmalarıdır. Doğal gazla çalışan kamyon ve otolarda pahalı ve ağır metal tanklar yerine doğal malzemenin kullanılması ile gerek adsorpsiyon kapasitesinde artış gerekse de ekonomiyle birlikte emniyet sağlanmaktadır (Munson, 1971).

Havadan oksijen/nitrojen ayrımı

Oksijen Üretimi

Zeolitlerin seçimli olarak kolaylıkla azotu (N) absorbe etmeleri ile havadan oksijenin elde edilmesi mümkündür. Bu tür bir ayrımda elde edilen gaz % 95 O_2 ve çok az miktarlarda argondan oluşur. Japonya'da Toyohashi şehrinde kurulmuş küçük tesiste 1968 yılından beri doğal mordenit kullanılarak % 90 oranında O_2 içeren ürün 500 m^3/saat'lik bir kapasite ile elde edilmektedir. Tesis her bir kolon için asit-yıkama işleminden geçirilmiş 13 tonluk mordenit ile dolu 3 kolondan meydana gelmiştir. Aynı tesisten istenildiği takdirde % 99,95 saflıkta nitrojen elde edilmesi mümkündür. Tamula mordenit yerine klinoptilolit kullanımını test etmiş, kullanımın mümkün olduğunu ancak klinoptilolitenin mordenit oranla adsorpsiyon kapasitesinin daha düşük olduğunu saptamıştır.

Zeolit adsorpsiyon prosesi büyük ölçekte sıvılaştırma prosesleri içinde ucuz oksijen kaynağıdır. Bu proses içerisinde bira ve şarap yapımı için kullanılan nitrojenin de benzer şekilde elde edilmesi,

bu endüstrinin pahalı silindir gaz ve sıvı bağımlılığını azaltmaktadır.

Birçok endüstriyel işlemde doğal zeolitlere oranla sentetik zeolit kullanımının yaygın olmasına rağmen, operasyon maliyetinin toplam ürün maliyeti için önemli olduğu kullanımlarda klinoptilolit ve mordenit gibi doğal zeolitler tercihli olarak kullanım imkanı bulmaktadır. Bu kullanım yerleri Lee tarafından aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır:

- Demir-çelik üretiminde ikinci ergitme prosesi,
- Nehir, ufak göl ve havuzların havalandırılması,
- Kağıt ve pulp endüstrisinde kirlenme kontrolü,
- Ozon jeneratörler için besleme gazı,
- Kimyasal reaksiyonlar.

Kömürün gazlaştırılması

Derin veya yüksek kükürt içeriğine sahip kömür yataklarının işletilmesinde uygulanan yöntemlerden biri de kömürün yeraltında gazlaştırılmasıdır. Bu uygulamada zeolit kullanımı;

- kömürün yakılması için değişik saflıkta oksijen üretimi,
- yanma sırasında oluşan SO_2, NO_2 ve hidrokarbonların adsorpsiyonu

şeklinde gerçekleşmektedir.

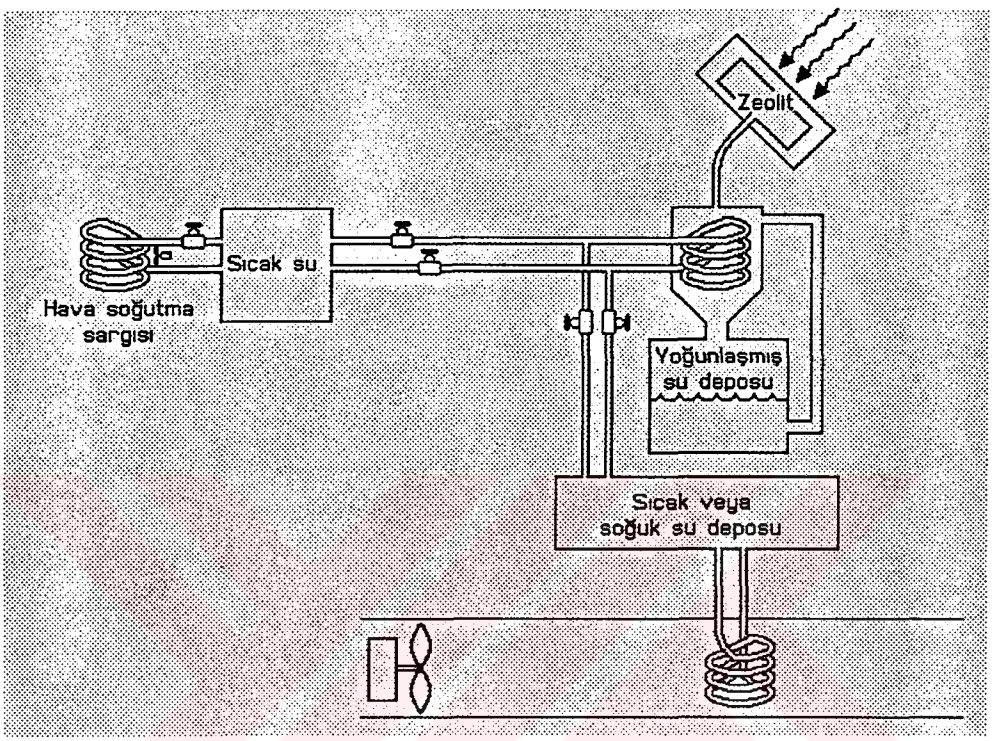
Baca gazlarının temizlenmesi

Petrol ve kömür yakan tesislerin bacalarından çıkan SO_2 ve diğer kirletici gazlar (NO_2 ve yanmamış hidrokarbonlar)'ın zeolit adsorpsiyon kolonlarından geçirilerek arındırılması mümkündür. Bu amaçla yapılan çalışmalar mordenit/klinoptilolitin yüksek CO_2 konsantasyonlarında bile etkin bir SO_2 ayrımını sağladığını ortaya koymuştur (Ishikawa 1972, Tervi 1974, Smola 1975) (Mupton, 1983).

Güneş enerjisi depolama

Doğal zeolitler, ısıtma ve serinletme amaçlı kullanımlar için güneş enerjisi stok edici ortam olarak kullanılırlar. Enerji yoğunlaştırma-buharlaştırma prosesine benzer şekilde stok edilir. Gaz katı tarafında adsorbe edildiğinde genellikle dışarıya doğru bir ısı çıkışı görülür. Ters proses ise ısı girişini gerektirir. Su-zeolit sisteminde zeolit malzeme, içinde tutuldukları kap boyunca güneş kollektörinden sağlanan sıcak hava ile kurutulur. Zeolit ısıtıldığında adsorbe ettiği suyu dışarıya verir. Bu işlem sonucunda hava su ile dolu konuma dönüşür. Uygun bir ısı değiştirici kullanılarak su buharı yoğunlaştırılır ve yoğunlaştırma ısısı dışarıya verilir. Zeolit dehidrate edildiğinde ısı üretimi için potansiyel hale geçer. Havadaki su buharı zeolit tarafından adsorbe edilir ve

adsorpsiyon ısısı dışarıya verilir. Bu işlem sonucunda kuru-ılık hava elde edilir. Kurutma işleminde zeolitin su buharını dışarıda bırakarak sürekli enerji stok etmesi, oda sıcaklığını düşürür. Bu proses ısı alımının olmadığı zamanlarda mümkün olan en yüksek sıcaklığın korunması için etkin bir izolasyonun gerektiği sistemlere oranla daha avantajlıdır (Clifton, 1987, Yörükoğulları, 1985.).



Şekil 2.15. Zeolitlerin ısı depolama diyagramı

İyon değişimi

Yüksek seçici katyon değiştirme kapasiteleri, doğal zeolitlerin su kültürü, tarım ve diğer alanlarda spesifik katyon içeriklerinin kontrolünde kullanılmalarını sağlar.

Su kültürü

Belirli bir konsantrasyon değerinin üzerindeki amonyum varlığı, su içinde yaşayan organizmalar için toksik etkiye sahiptir. Akvaryum, havuz gibi kapalı sistemlerde ve yüksek yoğunlukta balık kültürünün bulunduğu suların yeniden kullanılması halinde, balıkların normal biyolojik beslenme aktivitesi olarak veya üre gibi nitrojen içerikli atıklarından dolayı su içerisindeki amonyum konsantrasyonu hızla yükselerek toksik konsantrasyon seviyesine ulaşır. Bu zararlı etkinin azaltılması için mikrobiyolojik filtreler kullanılabilir. Ancak düşük ısı, hastalık kontrolü için antibiyotik kullanımı, ağır metaller, şok yükleme, metanol ve sülfit gibi değişken etkiler nitrifiye edici bakterileri engelleyebilir veya öldürür.

Biyolojik filtre operasyonunun yeniden devreye sokulmasına kadar su içerisindeki amonyum konsantrasyonu hızla yükselir. Tüm bu olumsuz sebeplerden dolayı doğal zeolitlerin tek başına veya mevcut sisteme ek olarak amonyum değişim özelliklerine dayalı kullanımı önem kazanmıştır. Johnson ve Sieburth (Riberio et al, 1986) çalışmalarında yüksek tuzluluk içeren sularda zeolit iyon değişim sisteminin biyolojik arıtıma ek olarak, düşük yoğunluklu sularda ise ana temizleyici sistem olarak kullanımının daha etkin olduğunu belirlemiştir.

Doğal zeolit kullanımı taşıma işlemleri esnasında da su içerisindeki amonyum iyon konsantrasyonunun kontrolü için de kullanılmaktadır.

Su temizlenmesi

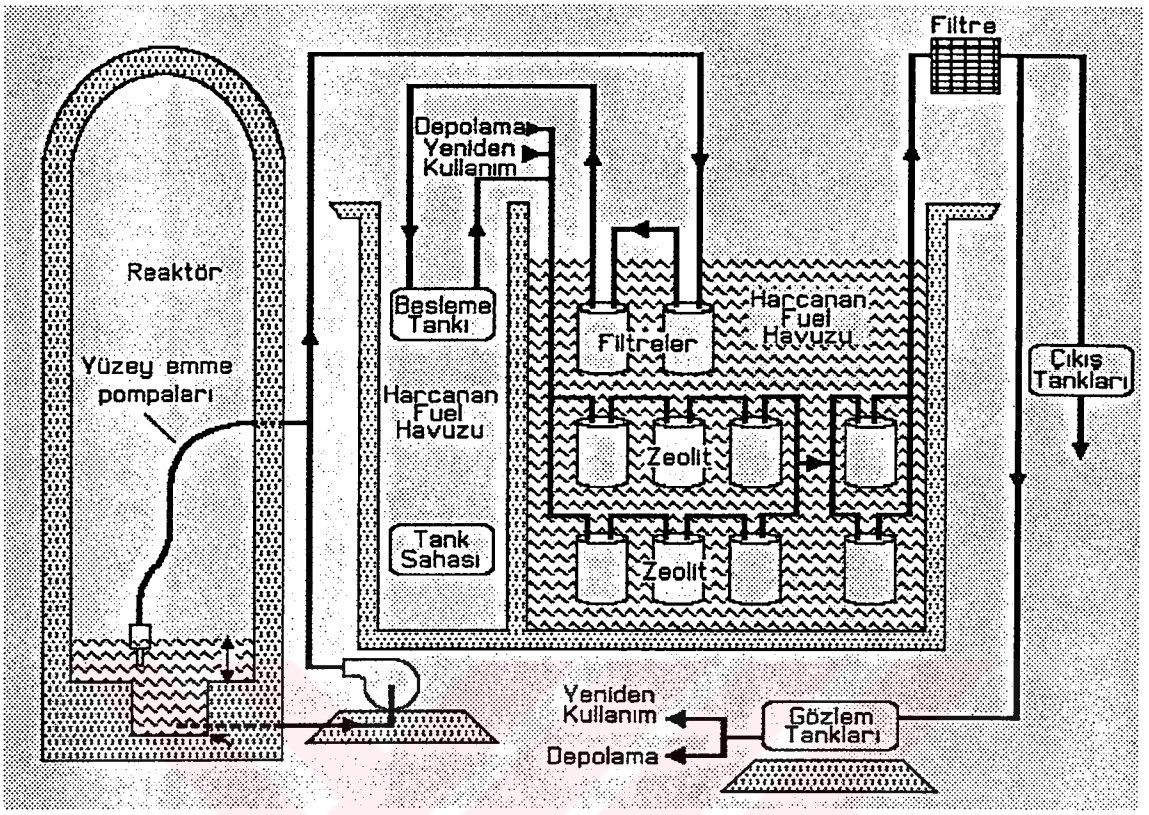
Yüksek spesifik katyon değiştirme kapasitelerine bağlı olarak atık su arıtım sistemlerinde kolon operasyonları şeklinde uygulanan iyon değişim reaksiyonları doğal zeolitlerin en büyük tüketim alanlarından biridir. Atık sulardan;

- radyoaktif metal arıtımı,
- NH_4^+ ayrımı,
- ağır metal katyonlarının ayrımı

amacıyla günümüzde dünya üzerine dağıtılmış birçok arıtım tesisinde yüzbinlerce ton doğal zeolit (özellikle klinoptilolit) yüksek randımanla kullanılmaktadır.

Doğal zeolitlerin büyük ölçek iyon değişim prosesleri ilk defa 1960 yılında A.B.D. Atomic Energy Company desteğinde Hanford Laboratuvarlarında gerçekleştirilen uygulamaya dayanmaktadır. Ames tarafından geliştirilen ayırım prosesinin kullanıldığı çalışmada, Hector klinoptiloliteleri kullanılarak nükleer atık sulardan radyoaktif stronsiyum (Sr) ve seryum (Cs) iyonlarının etkin ayrımı gerçekleştirilmiştir. Büyük ölçek uygulanım ve stok problemleri nedeniyle daha sonraki yıllarda proses uygulamasında bir yavaşlama gözlenmiş ise de, düşük tenörlü çıkış sularından Cs iyonunun konsantre edilmesi şeklinde uygulama devam etmiştir. 1.5 meg/g'lık yer değiştirme kapasiteleri ile Cs iyonları ile dolu durumdaki klinoptiloliteler enerji gereksiniminde kullanılmak amacıyla potansiyel kaynak olarak stoklanmıştır.

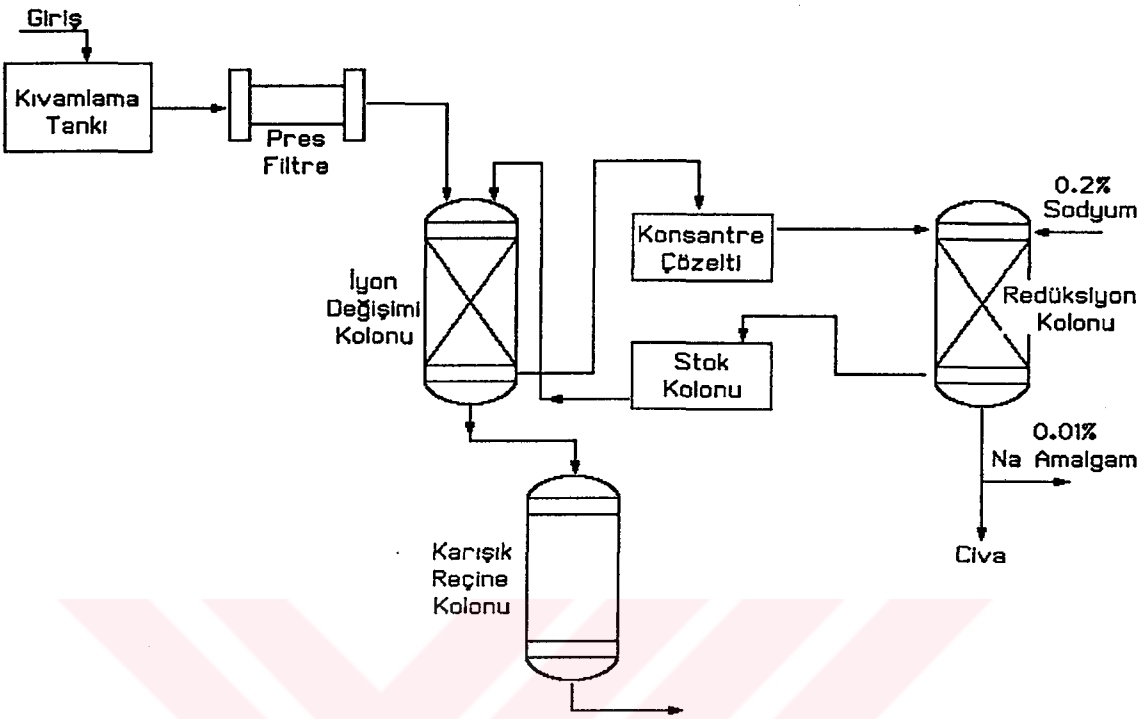
1979 yılında Three Mile Island (TMI-2, Pennsylvania) nükleer santralindeki kazadan sonra, yüksek radyasyon stabilite özellikleri nedeniyle zeolitler, kirlenmiş sularda radyoaktif iyonların temizlenmesi amacıyla artan bir ilgiyle kullanılmaya başlanmıştır. TMI-2'deki temizleme operasyonunda doğal (klinoptilolit) ve sentetik (zeolit A) 10 m^3'lük karışım şeklinde kullanılmıştır (Griffitns, 1987). Radyoaktif su, zeolit karışım içeren seri kolonlar boyunca pompalanır. Herbir kolon dolduğunda yeni bir kolon devreye girerek 0.6 mgal'luk kirli su arıtılmıştır.



Şekil 2.16. TMI-2 Santralinin Arıtım Devresi

Düşük değerlerdeki radyoaktif element içeren atık suların temizlenmesi prosesi yan ürün olarak NH_4^+ iyonlarının da arıtımı için de zeolit kullanımının etkinliğine dikkat çekmiştir (Ames, 1970). Ames tarafından yapılan çalışmalarda, AW-400 (klinoptilolit) kullanılarak evsel atık sularda NH_4^+ iyonları uzaklaştırılmıştır. Bu işlem, doğal zeolitlerin ikinci önemli endüstriyel kullanımıdır. Klinoptilolit yatak tarafından tutulan amonyum daha sonra hava sıyırma ile ayrılmakta ve tuzlu su kullanılarak yatak rejenere edilmektedir. Tanoe Gölü kenarında kurulan küçük ölçek mobil yerdeğiştirme ünitesi kirlenmiş sulardan NH_4^+ arıtımı için başlatılan ilk çalışmadır. İyon değiştirici yatak olarak klinoptilolit türü malzemenin kullanıldığı tesiste yetersiz pH kontrolü nedeniyle $CaCO_3$ problemine rağmen % 97'lik randımanla arıtım gerçekleştirilmiştir. Günümüzde bu uygulamayı temel alan birçok tesis, A.B.D. (Mineapolis, Virginia, California vs.), Bulgaristan, Macaristan, Romanya, Fransa ve Japonya'da aktif bir şekilde çalışmaktadır.

NH_4^+ iyonlarının yanısıra çevre sağlığını ciddi şekilde etkileyen diğer bir kirletici faktör de su içerisindeki ağır metal varlığıdır. Ağır metal iyonlarının çözeltiden uzaklaştırılması kimyasal çöktürme, aktifleştirilmiş karbon ile adsorpsiyon, liç, ultra filtrasyon ve iyon değişimi gibi birçok proses ile sağlanabilir (Maruyana et al, 1975).



Şekil 2.17. Ağır metal iyonlarının kullanılmış sulardan uzaklaştırılması için arıtım dizaynı

Bütün bu metodlar içerisinde iyon değişim prosesi düşük arıtım maliyeti, uygulanım basitliği gibi nedenlerden dolayı daha cazip görülmektedir. Yatak dolgu malzemesi olarak genellikle klinoptilolit türü zeolitlerin kullanıldığı sürekli kolon operasyonları sonucunda su içerisindeki kirletici metaller,

$$Pb^{++} > NH_4^{++} > Cu^{++}, Cd^{++} > Zn^{+2}, CO^{+2} > Ni^{+2} > Hg^{+2}$$

seçimlik sıralaması içinde arıtılmaktadır (Renne's Station, Fransa) (Blanckhard et al, 1984).

Kent atık su arıtım teknolojisi içerisinde aktifleştirilmiş biyolojik arıtım işlemi sonrasındaki çamur genellikle kabul edilemeyecek oranlarda kirlilik içerir. Biyolojik arıtım sonrası arta kalan safsızlıkların uzaklaştırılması için genellikle kimyasal metodlar kullanılır. Askıdaki katı parçacıklar, sentetik polimer veya alüminyum sülfat eklenmesi ile pıhtılaştırılırken fosfor ve fosfatların çöktürülmesi içinse alüminyum/demir tuzları, kireç kullanılır. Amonyum uzaklaştırma prosesi ise nitrifikasyon veya iyon değişim reaksiyonlarıyla gerçekleştirilir. Arıtım sistemine zeolit eklenmesi çamurun aktivitesini artırırken askıdaki katı parçacıkların uzaklaştırılma randımanını ve üç değerli katyonların fosfat çöktürme etkisini de artırmaktadır. Amonyum iyonlarının uzaklaştırılması için nitrifikasyona oranla iyon değişimi, daha ucuz ve kolloid organik malzemenin arıtımındaki etkililiği nedeniyle uygun arıtım yöntemi olarak kabul görmektedir. Amonyum iyonlarıyla dolu yatak % 2

(ağırlıkça) KCl/NaCl çözeltileri ile pH > 10 şartında rejenere edilerek yeniden kullanılmaktadır. Macaristan'da Ballotonberency, Dunakeszi, Zalaejerszej arıtma tesislerinde başarı ile uygulanan bu ayırım sonucunda çıkış suyu maksimum 2 mg/lt amonyum iyonu içermektedir (Kallo, 1986).

2.8. Doğal Zeolit Üreticileri

A.B.D.

A.B.D., 1992 yılı doğal zeolit üretimi 35 Kt olarak gerçekleşmiştir. 1991 yılı ile karşılaştırıldığında (18 Kt) hızlı bir büyüme gösterdiği söylenebilir. Bu artış miktarının büyük çoğunluğu St. Cloud Mining'in Goldfield Corp. grubuna aittir. Bugün A.B.D.'de 8 şirket, büyük çoğunluğu besin katkı maddesi, su kültürü, tarım uygulamalarında kullanılan ürünlerini başarı ile pazarlamaktadır (Eyde, 1993).

* GSA Resources	- Çabazit Yatak: Bowie, AZ Tesis: Tucson, AZ
* UOP	- Çabazit Yatak: Bowie, AZ Tesis: Mobile, AL
* American Resource	- Klinoptilolit Yatak: Amargosa Valley, CA Tesis: Ash Meadows, NV
* Non-Scents	- Klinoptilolit Yatak: Superior, AZ Tesis: Houston, TX
* Steelhead Specialty Mineral	- Klinoptilolit Yatak: Barstow, CA Tesis: Dunn Siding, CA
* Teague Mineral Products	- Klinoptilolit Yatak: Jump Creek ve Castle Creek, ID Tesis: Adrian, OR
* US Zeolites	- Klinoptilolit Yatak: Bitter Creek, WY Tesis: Fort Collins, CO

* Zeotech	- Klinoptilolite Yatak: Tilden, TX Tesis: Tilden, TX

Bu şirketlerin dışında ilk endüstriyel ürünün 1961 yılında piyasa sürüldüğü gözönüne alındığında, gelişim içerisinde açılan, kapatılan veya el değiştirilen birçok şirketten söz edilebilir. Bu değişimler için ana sebepler; yüzlerce tonluk rezerve rağmen doğal zeolit talebinin yetersizliği ve ürünlerin endüstriyel prosesler için gereken şartlardan uzak olarak sadece stok fraksiyonları şeklinde pazarlanmasıdır. A.B.D.'deki genel market yapısını ve potansiyel kullanımları göstermesi açısından açılan, kapatılan, günümüzde de üretimlerine devam eden doğal zeolit üretici firmalar aşağıda verilmiştir (Griffith, 1987):

DOUBLE EAGLE PETROLEUM & MINING CO: Budahorn (New Mexico), Orena (Idaho), Fish Creek Mountain (Neveda) yatakları için pazarlamaya oranla araştırma ve geliştirme çalışmaları ile tanınan şirket daha sonra tüm yataklarını kiralamış veya satmıştır.

INTERNATIONAL MINERAL & CHEMICAL CO (IM): Şirket 1985 yılına kadar Double Eagle'dan kiralanan yataklarda kırma-sınıflandırma-paketleme işlemleri ile - 50 mesh, + 50 -20 mesh, +20 -2 mesh boyutlarında klinoptilolite pazarlamıştır.

AIMCOR: 1985 yılında IM'in el değiştirmesiyle üretime başlamıştır. Double Eagle'dan kiralanan benzer şekilde üretime devam etmiştir.

PHELPS DODGE CO (PDC): Mudhill (Barstow) yataklarından elde edilen çeşitli boyut gruplarında klinoptilolit pazarlamıştır.

TENNECO MINERALS CO: 1985 yılında PDC'nin el değiştirmesiyle doğal zeolit üretimine başlayan şirket Mudhill yataklarına ek olarak Neveda, Washington, Idaho, Oregon yataklarını kullanarak, yüzey madenciliği ve ufalama tesisi aktiviteleri sonrasında çeşitli boyut gruplarında klinoptilolit, Çabazit, Mordenit, Phillisit ve Erionit pazarlamıştır. Tenneco şirketine ait iki ticari ürün;

- Sweet PDZ: Doğal klinoptilolitin amonyum iyonlarınca doldurulması sonucunda elde edilen bu ürün pis koku giderilmesinde ve gübre olarak kullanılmıştır.

- Stinky Pinks: Ayak ter kokularının giderilmesini sağlayan ayakkabı boyutlarında ufak paketçikler halinde kullanılmıştır.

Şirket 1987 yılında Steelhead Resources şirketine satılmıştır.

ANACONDA CO: PDC ile benzer zamanlarda Ash Meadows yataklarına ait zeoliti kullanan şirket 1983 yılında üretimini bırakarak sahip olduğu yatak ve boyut küçültme tesisini Zeolit International Inc.'e devretmiştir.

ZEOLIT INTERNATIONAL INC: Eski Anaconda ürünlerini pazarlayan şirket 1985 yılında East West Minerals NL'ye satılmıştır.

EAST WEST INTERNATIONAL NL: Ash Meadows ve eski Anaconda'ya ait yataklarda ve bunlara ek olarak Harpley Lake, Oregon, Roma, Oregon, Neveda, Bowie yataklarında üretim yapan şirket -3/8 ", -3/8 " +4 mesh, +4 mesh, -4 +8 mesh, -4 + 35 mesh, -4 mesh, -8 + 20 mesh, -20 + 35 mesh ve -35 mesh boyutlarında 1.85 meg/g iyon değişim kapasiteli klinoptilolit pazarlamıştır. Bu ürünler su kültürü, tarım, atık su arıtımı, nem çekici madde, ağır metal ve nükleer artık taşıyıcı, yağ ve gres adsorbent materyal olarak uzun yıllar kullanılmıştır. East West 1990 yılında diğer şirketlerle ortaklık kurarak tehlikeli atık, hayvan besini katkı maddesi üretimini artırmıştır.

TEAGUE MINERAL PRODUCT: Doğal zeolit pazarının başarılı üreticilerinden biridir. Seçimli klinoptilolit üretimi yapan şirket, yüzey madenciliği, kırma, kurutma ve öğütme aşamaları sonrasında paketlenen ürünü pazarlamaktadır. 1983 yılında Adriyan'da mikron boyutunda öğütme yapan öğütme tesisinin faaliyete geçmesi ile 10 mikron boyutunda elde edilebilen toz klinoptilolit, serbest akabilen antikek reaktifleri ile boya sanayi dolgu maddesi ve yapıştırıcı olarak pazarlanmıştır. Bunun dışında sınıflandırılmış ürün, mantar öldürücü ilaç taşıyıcısı, sıvı gübre için çöktürücü reaktif ve hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanım alanı bulurken, granül boyuttaki malzeme su arıtımı, gaz adsorpsiyonu ve toprak düzenleyici olarak kullanılmak üzere satılmaktadır.

Şirket ürettiği klinoptilolit malzemenin kullanım alanını genişletmek için, özellikle Japonya'da kağıt dolgu malzemesi olarak kullanılan klinoptilolite benzer özelliklerde ürünü piyasaya sürmüştür.

ATEC INC: 1982 yılında kurulan şirket Wyoming yataklarında klinoptilolit üretmektedir. Şirket çeşitli boyut gruplarında sınıflandırdığı ürünü ham materyal olarak satmak yerine su akıntılarından amonyum iyonlarının seçimli adsorpsiyonu için hazırlanmış hareketli yatak prosesine ait bölümler halinde pazarlamaktadır. Şirket tarafından dizayn edilen bu prosesin etkililiği sentetik zeolit kullanımına göre daha fazladır.

GSA RESOURCES: 1986 yılında zeolit pazarına giren bu şirket W.R. Grace's Şirketinden satın aldığı Bowie yataklarından elde edilen çabazit ağırlıklı ürün, özellikle nükleer atık arıtım amaçlı satılmaktadır. Ayrıca özel amaçlı katalitik reaksiyonlar için ürettiği zeolitleri modifiye ederek spesifik katalizörleri de pazarlayan şirketin üçüncü ilgi alanı sağlık açısından tehlikeli maden atıklarının yeraltı suyuna karışarak oluşturduğu zararlı etkinin azaltılmasını sağlayan iyon değiştirici üretimidir. Bu konudaki ilk çalışmalar Montana bölgesi için denenmiş ve başarılı sonuç alınmıştır (Eyde, 1989). Şirket 1991 yılında CABSORB isimli yeni ürününü pazarlamaya başlamıştır. 43 A° gözenek açıklığına sahip bu ürün, metandan sülfit uzaklaştırılması gibi adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Şirket 1991 yılında, HERSCHELLİTE adı ile piyasaya yeni bir ürün sunmuştur. Bu ürün yeraltı su etkilerinin önlenmesi amacıyla toprağa yavaş bir hızla nitrojen ve K vermektedir (Eyde, 1992).

ZEOTECH CORP: 1983 yılında Leonard Mineral's CO.'nın Zeolit grubu olarak kurulan şirket, Tilden yataklarından %55-60 oranına sahip klinoptilolit üretmektedir. Şirket, Cat Litter alanında

A.B.D.'deki en büyük üreticidir. Şirkete ait piyasayadaki ticari ürünler:

Z-ROCK:	Şirketin ilk ticari ürünüdür. Demir lekesinin çıkartılması ve paketlerdeki büzülmeyi önleme amaçlıdır.
Turflite:	Toprak düzenleyici.
TX:	Cat Litter ve akvaryum ürünü.
Super Zeolit:	Akvaryum ürünü.
Decco Stone:	Dekoratif taş.

Zeo Charb: 1991 yılında sert, geçirgen karbon matriksler şeklindeki ürünler klinoptilolit ve çabazitin ince parçacıklarının aglomerasyonu sonucu kalsinasyon prosesi ile elde edilmektedir. Her iki ürün de içme suyundan kurşun iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili kullanıma sahiptir.

UOP: Union Carbide ve GSA ile birlikte Bowie yataklarından üretim yapan şirket, ABSCENTS ve SMELLRITE ürünlerini pazarlamaktadır. Satış fiyatları oldukça pahalı olan bu moleküler elek malzemelerden ABSCENTS, ayak ve vücut bakım tozu gibi kişisel bakım malzemesi; SMELLRITE ise Cat Litter olarak kullanılmaktadır.

ST. CLOUD MINING: Doğal zeolit pazarına 1990 yılında giren şirket chchillo negro (ortalama % 80-90 klinoptilolite içeren) yataklarını kullanmaktadır. Şirket, animal litter ve katyon değiştirici üretmektedir.

KÜBA

Yaklaşık 600 kt'lik üretim miktarı ile Sovyet Cumhuriyetlerinin dışında dünyanın en büyük doğal zeolit üreticisidir. Üretim genel olarak klinoptilolitin hakim olduğu mordenit ve heulantit türü yüksek kalsiyum içerikleri ile karakterize edilen, ülke boyunca dağılmış 22 adet yataktan gerçekleştirilmektedir. Küba zeolitlerinin katyon değiştirme kapasitesi ortalama 1.4 meg/g'dir. Doğal zeolitlerin endüstriyel kullanıma aktarılmasına yönelik ilk araştırmalar 1974 yılında başlamış ve ilk zenginleştirme tesisi 1982 yılında kurulmuştur. Bugün Küba, boya malzemesi, dolgu maddesi, parlatıcılar için aşındırıcı ve temizleme ürünleri, pozzolant ve hafif beton, tarım uygulamaları için gübre ve böcek ilacı taşıyıcısı, hayvan besini katkı maddesi gibi çok değişik alanlarda üretim yaparken, özellikle Meksika, Kolombiya, İspanya'ya vücut bakım tozu, koku kontrol ürünleri ihraç etmektedir (Eyde, 1988).

GÜNEY AFRİKA

Yalnızca bir şirket zeolit çıkarmakta ve pazarlamaktadır.

PRETLEY PERLITE MINING CO: Şirket Güney Afrika'nın bilinen tek maden yatağı olan

Hluhlowa'dan üretim yapmaktadır. Natal eyaleti içerisinde yer alan Hluhlowa'dan %80-90 tenörlü klinoptilolite, %75-80 saflıkta mordenite türü zeolitlerle birlikte perlite, bentonite ve ufak miktarlarda opalinsilikattan oluşan bir yataklanma mevcuttur. Şirketin etkin olduğu ana üretim faaliyeti hayvan besini katkı maddesi pazarıdır. Bunun dışında üretilen zeolitlerin diğer bir uygulama alanı da su temizleme prosesleridir. Derin maden ocaklarında yoğun patlatma çalışmaları sonrası ocak sularında yüksek değerlere ulaşan amonyum iyon konsantrasyonunun soğutm ekipmanları ve bağlantı elemanları üzerindeki etkisinin azaltılması amaçlı kullanımda büyük başarı sağlanmıştır.

MACARİSTAN

Doğal zeolit pazarında oldukça önemli bir paya sahip Macaristan'da üretim yapılan doğal zeolit yatakları ve içerikleri; Zemplen Dağları sedimanter kayaçları içerisinde klinoptilolit ve mordenit, Bodrogkersztür volkanik tüfleri içerisinde mordanite ve Raka sedimanter kayaçları içerisinde klinoptilolit, Ujhuta içerisinde klinoptilolit ve mordenit şeklinde bir dağılım gösterirler.

Ülkede en yoğun kullanım vücut ve antiseptik tozlar şeklindeki kişisel bakım ürünleri ve koku kontrol maddesi şeklindedir. Bunun dışında doğal zeolitlerin (klinoptilolit) su temizleme amaçlı kullanıldığı tesisler de mevcuttur. OEA zeolit içeren tüf malzemeden ZEOVİT RCL-O, PİGOZEN 801, ZOVİT RCLM-OO ve AKVASORB ticari isimli ürünleri iç ve dış piyasada pazarlamaktadır.

ZEOVİT RCL-O : Domuz yemi katkı maddesidir. % 40 < klinoptilolit, % 10 > mordenit ve % 20 > montmorillonit kompleksi.

PİGOZEN 801 : Domuz yemi katkı maddesidir. % 25 < klinoptilolit, ve % 15 > mordenit kompleksi.

ZOVİT RCLM-OO : Buzağı yemi katkı maddesidir. % 35 < klinoptilolit, ve % 20 > montmorillonit kompleksi.

AKVASORB : Amonyum iyon değiştirici klinoptilolit.

BULGARİSTAN

Genellikle su temizleme amaçlı üretimleri ile tanınan ülkede doğal zeolitlerin kullanıldığı tesisler mevcuttur.

İTALYA

Doğal zeolitlerin genellikle yapı taşı olarak kullanıldığı İtalya'da Campi Flegrei (Naples) ve Campanian (Güney İtalya) büyük miktarlarda zeolit yataklarının görüldüğü ana bölgelerdir. %

50'den daha fazla philipsite içerikleri ile karakterize edilen Campi Flegrei yatakları yüksek dayanım ve yatak yoğunlukları nedeniyle iyon değişim uygulamaları için oldukça uygun nitelikleri ile dikkati çekerken, Campanian'daki çabazit içerikli tüfler ise yüksek termal stabilite ve uygun su buharı adsorpsiyon kapasiteleri ile adsorbsiyon uygulamaları için tercih edilmektedir.

JAPONYA

Bugün Japonya'da yaklaşık 14 şirket doğal zeolit üretmektedir. Bu şirketlerden ancak yarısı iyi nitelikli ürün elde etmekte ve yalnızca iki şirket yüksek üretim miktarları ile dikkati çekmektedir.

ZEIKLITE CH MINING CO: İtaya bölgesi klinoptilolit yataklarına üretim yapan şirket, ürünlerini tarımsal amaçlı kullanım ve yüksek beyazlıkları nedeniyle kağıt dolgu malzemesi olarak pazarlamaktadır.

SUN ZEOLITE IND. CO: Futatsui-machi ve Yamamotagun (Akita) şirket tarafından kullanılan yataklardır. Tarımsal amaçlı klinoptilolit pazarlamaktadır.

Japonya'da adsorpsiyon ve su temizleme prosesleri için endüstrinin ihtiyaçlarına uygun niteliklerde üretim yapan diğer doğal zeolit üreten şirketler Shinshin Development Co. Ltd., Hamamich Kohsan Co. Ltd. ve Asahi Kasei Kogyo Co. Ltd.

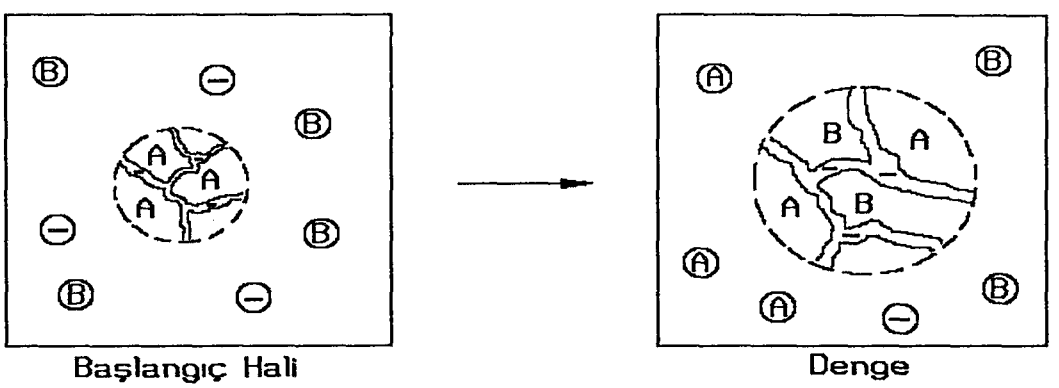
3. İYON DEĞİŞİMİ VE ZEOLİTLERİN İYON DEĞİŞTİRİCİ OLARAK KULLANIMI

3. 1. İyon Değişimi

3. 1. 1. Temel kurallar

Bir çok katı madde su ile temas ettiklerinde, katı fazdaki iyonlarla sıvı fazdaki iyonlar arasında kimyasal bir reaksiyon meydana gelir. İyon değiştirici katı madde içindeki bazı iyonlar, katı maddenin yapısında bir değişim olmaksızın, çözeltideki benzer iyonlarla yer değiştirirler. Bu olay iyon değişimi olarak tanımlanır (Garrels, 1982). İyon değişimi stokiyometrik, geri dönümlü ve kütle transfer kanunlarının geçerli olduğu bir prosestir. Değişim işlemi yer değiştiren iyonun türüne göre (anyon, katyon) anyonik ve katyonik değişim olarak ikiye ayrılır. İyon değişimi genel anlamıyla adsorbsiyona benzer bir işlem olmakla birlikte, adsorbsiyonda iyonik katı madde (elektrolit veya elektrolit olmayan) bir değişim işlemi olmaksızın katı madde tarafından tutulurken, iyon değişiminde çözeltiden uzaklaştırılan her iyon benzer işaretli eşdeğer miktardaki diğer tür ile yer değiştirir.

Genel olarak basitleştirilmiş bir iyon değişim işlemi Şekil 3.1' de görülmektedir (Helfferich, 1962).



Şekil 3.1. Çözeltideki iyon değişimi; katyon değiştirici içindeki A iyonları çözeltideki B iyonları ile yer değiştirir.

A formundaki bir iyon değiştirici BY çözeltisi içine konulduğunda, iyon değiştirici içerisindeki zıt A iyonu çözeltiye doğru hareket eder. B zıt iyonu ise benzer şekilde yer değiştirici madde içerisine geçer. Belirli bir zaman sonunda sistem dengeye ulaşır. Yani iyon değişim dengesi elde edilir. Bu noktada hem iyon değiştirici hem de çözelti A ve B iyonlarını içerir. İki zıt iyonun konsantrasyon oranları birbirinden farklıdır.

İyon değiştiricinin zıt iyon içeriği, iyon değişim kapasitesi olarak isimlendirilir. Bu değer gerek iyon değiştirici malzemeyi karakterize etmesi, gerekse değişim operasyonunda sayısal hesaplamalarda kullanımı nedeniyle önemli bir faktördür. İyon değişim işlemi esnasında zıt iyonların karşılıklı yer değiştirmelerinin yanı sıra eş iyon adsorpsiyonu ve genişleme (Swelling) işlemleri de meydana gelir. Eş iyonlar yapı şarjı ile benzer işaretlere sahiptirler ve bu iyonların iki sıvı faz (boşluk sıvısı ve dış çözelti) arası dağılımları eş iyon adsorbsiyonu olarak tanımlanır. Genişleme ise, çözücü (su veya diğer polar) moleküllerin iyon değiştiricinin kanal ve boşlukları içerisine hareketi ile oluşur.

İyon değişimi temel olarak bir diffüzyon prosesidir. Değişim hızı zıt iyonların hareketine bağlıdır. Her ne kadar değişim işlemi kimyasal reaksiyon kinetiği ile bir benzerlik gösterse de, diffüzyon hız kanunları sistem için geçerlidir.

3. 1. 2. İyon değişim dengesi

Basit bir iyon değişim sistemi üç fazdan oluşur; yer değiştirici-dış çözelti-su buharı. Normal operasyon şartlarında ne iyon değiştirici ne de çözelti termodinamik anlamda ideal davranış göstermezler. İyon değişim reaksiyonunda, sistemi oluşturan parametreler ve sonuçları önceden tahmin edebilmek için yerdeğiştirici ile yer değiştiren iyon arasındaki ilişki, çözücü ve çözünen moleküller ve çözeltinin özellikleri hakkında yeterli bilgiye ihtiyaç vardır. Buhar fazı termodinamik çalışmalarda referans düzlemi olarak kullanılır (Townsed, 1986).

İyon değiştirici çözelti ile temas ettirildiğinde, denge sistemini etkileyen faktörler;
- Genişleme (Swelling)
- Elektrolit adsorpsiyonu
- İyon değiştiricinin seçiciliği
- Özel ilgi

şeklinde sıralanabilir. Bu faktörlerden ilk ikisi stokiyometrik değildir. Her ne kadar iyon değişim işlemi için yan prosesler ise de, sistem denge çalışmalarında değerlendirilmesi gereken faktörlerdir.

Genişleme ve Genişleme Basıncı

İyon değiştirici maddeler su ve polar çözücüler içinde sınırlı oranlarda genişleme gösterirler. ionogenic grupları taşıyan monomerik yapı birimlerinden oluşurlar. Bu gruplar çözücü polar

moleküllerce çevrelenme eğilimi gösterirler. Bu eğilim, su moleküllerinin dış çözeltiden, yer değiştirici içine doğru hareket etmelerine neden olur. Genişlemeye yol açan diğer bir faktör de iyon değiştirici içerisinde iyonların çözülmesi sonucu yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşması ile dış çözelti ile yerdeğiştirici arasında oluşan konsantrasyon farklılığı nedeniyle ek çözücü ilavesi ile sulanma istemidir. Çözücü moleküllerin içeriye doğru hareketi yerdeğiştirici madde içerisinde genişleme basıncının artmasına neden olur. Eğer yer değiştirici, iskelet yapısında bir miktar elastisiteye sahip ise genişleme meydana gelecektir. Elastik matriks çözücü moleküllere yer ayırabilmek için bir miktar genişler. Matriksin genişlemesi gözenek sıvısı üzerinde genişleme basıncına neden olur. Genişleme dengesi, çözücü molekülleri yerdeğiştirici dışına itmek için sıkıştırma eğilimine sahip genişleme basıncı ile genişleme kuvvetlerinin dengesi ile elde edilir (Hefferich, 1962).

Genişlemenin büyüklüğü; çözücünün yapısı, çapraz bağlanma derecesi, sabit iyonik grupların yapısı, zıt iyonun yapısı, iyon-çifti oluşumu ve birleşimi çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Bu değişkenlerin etkileri aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

Kuvvetli bir genişleme
- düşük çapraz bağlanma
- düşük dış çözelti konsantrasyonu
- düşük zıt iyon değerliği
- büyük zıt iyon değeri
- zıt iyonlarla-sabit iyonik gruplar arasında özel bir ilginin olmadığı durumlarda elde edilir.

İyonik Katı Madde Adsorbsiyonu;

İyon değiştiriciler çözelti ile temas ettiklerinde çözeltiden katı madde adsorbe ederler. Bu işlem geri dönümlüdür ve saf çözücü yıkanması ile iyon değiştiriciden ayrılırlar. Kuvvetli elektrolit adsorbsiyon davranışı zayıf veya elektrolit olmayan adsorbsiyonundan bir miktar farklılık gösterir. elektrolit olmayan adsorbsiyonu iyonik olmayan katı maddelere benzer şekilde gerçekleşir. Adsorbsiyon izotermleri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluk gösterir. Dağılım katsayısı dış çözelti konsantrasyonunun yüklenmesi ile genellikle azalır.

Kuvvetli elektrolitler için adsorbsiyon, farklı olarak, iyon değiştirici içerisinde sabit iyonik gruplarla zıt iyon arasındaki elektrostatik kuvvetin etkisi ile gerçekleşir. İyon değiştiricilerde oluşan elektrostatik etkinin nedenini anlamak için katyonik bir iyon değiştiricinin sulu bir elektrolit çözelti içerisine konulduğunda her iki fazdaki benzer iyon hareketlerinin incelenmesi gerekir. Yüksek dış çözelti konsantrasyonu her iki faz arasındaki konsantrasyon farklılığının oluşumuna neden olur. Bu durumda iyon değiştirici içerisindeki katyon konsantrasyonu çok yüksek iken benzer şekilde çözelti içerisinde de anyon konsantrasyonu büyük değerlerdedir. Eğer iyonlar nötr değerlikte iseler bu konsantrasyon farklılığı zıt diffüzyon işlemi ile yumuşatılabilir. Ancak yüklü iyonlar için diffüzyon prosesi elektronötralitenin dağılmasına, yani şarjın her iki faz arasında ayrılmasına neden olur. Bir

kaç eş anyonun yer değiştirici sınır bölgesine doğru hareketi ve benzer şekilde bir kaç katyonun da yerdeğiştirici dışına doğru benzer bölgeye hareketi ile iki faz arasında büyük bir elektriksel alan şiddeti oluşur. DONNAN potansiyeli olarak isimlendirilen bu potansiyel farklı yönlerden gelecek iyon transferine engel olur (Heffirch, 1962).

Böylelikle donnan potansiyeli eş iyonların iyon değiştirici içine hareketini önlemiş olur, yani denge sağlandığında iyon değiştirici içerisindeki zıt iyon konsantrasyonu yüksek değerlerde kalırken, eş iyon konsantrasyonu çözeltiye oranla çok düşük değerlere ulaşacaktır. Donnan dışarıda tutma potansiyeli,

- iyon değiştiricinin yüksek kapasite değeri, yüksek çapraz bağlanma
- sulu denge çözeltisi
- düşük zıt iyon değerliği
- yüksek eş iyon değerliği

halinde kuvvetli olacaktır.

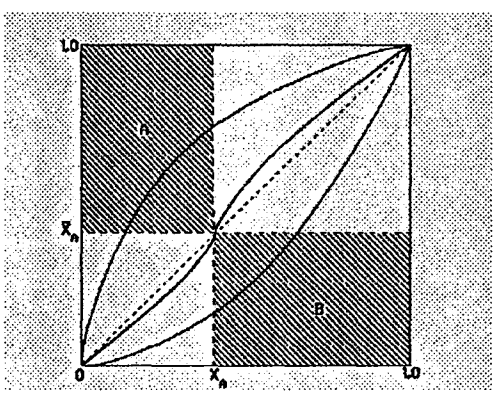
Genişleme ve elektrolit adsorpsiyonu iyon değişim reaksiyonlarında görülen ek işlemlerdir. İkili bir iyon değişim sistemi için genel yapı;

$$Z_A \bar{M}_B + Z_B M_A = Z_A M_B + Z_B \bar{M}_A$$

Bu eşitlikte,

M_A,M_B, reaksiyonda yer alan iki zıt iyonu;Z_A,Z_B ise bu katyonlara ait değerlikleri göstermektedir. (—) işareti ise iyon değiştiri içerisinde yer alan belirli bir iyonu temsil eder.

Denge çalışmaları öncelikle iyon değiştiricinin selektivitesinin bir sonucudur. Bu seçicilik ayırma faktörü (a), selektivite katsayısı veya dağılım katsayı ile tanımlanır. Şekil 3.2'de tipik bir katyon değişim izotermi görülmektedir. (Breck, 1974)



X- gözönüne alınan iyonların eşdeğer değerleri

Şekil 3.2. İyon değişim izotermleri

Denge izotermi diğer değişkenleri sabit tutularak çözeltideki X_A fraksiyonuna bağlı olarak iyon değiştirici içerisindeki zıt iyonun eş değerliğine karşılık olarak çizilir. İyon değiştiricinin A veya B iyonlarına karşı bir tercih göstermemesi halinde (Hypothetical system) iyon değiştirici içindeki A ve B iyonlarının eşdeğer fraksiyonları çözelti içerisindekilerle benzer şekilde eşit olacaktır. Bu durumda yer değiştirme izotermi lineerdir. Ancak gerçekte iyon değiştiriciler bir iyonu diğer iyona oranla tercihli olarak seçerler. Eğer A iyonu tercih edilirse izoterm negatif eğimlidir ve yukarıya doğru diyagonal uzanır. B iyonunun tercih edilmesi halinde ise pozitif eğilimlidir ve diyagonal olarak aşağıya doğru iner. Bazen iyon değişim izotermleri karakteristik olarak "S" şeklindedirler. Bu durum her iki aktif grubun aynı zıt iyonu tercih etmeleri ile gerçekleşir.

Ayırma faktörü

İyon değiştiricinin iki zıt iyondan birisine karşı gösterdiği seçicilik ayırma faktörü olarak tanımlanır. Bu büyüklük pratik uygulamalar, örneğin kolon performans hesaplamaları için oldukça kullanışlı bir parametredir (Helffrich, 1962).

$$\alpha_B^A = \frac{\bar{M}_A M_B}{\bar{M}_B M_A}$$

eşitliği ile bulunabileceği gibi izoterm'den de kolaylıkla elde edilebilir. Ayırma faktörü (1) alan A'nın alan B'ye bölünmesi ile elde edilir.

Selektivite katsayısı

İyon değişim dengesinin tanımlanmasında ayırma faktörü yerine selektivite katsayısı da kullanılır. Bu katsayı teorik çalışmalar için oldukça uygundur (Helffrich, 1962).

$$K_B^A = \frac{M_A^{|Z_B|} M_B^{|Z_A|}}{M_B^{|Z_A|} M_A^{|Z_B|}}$$

Termodinamik denge sabiti

İyon değiştirici ve çözelti içerisindeki denge sabiti ve zıt iyonların aktiviteleri arasındaki ilişki aktivitelerin tanımlanmasına bağlıdır. Elektrolit adsorpsiyonunun ve genişlemenin ihmal edildiği bir sistem için denge sabiti

$$K_B^A = \frac{\bar{a}_A^{|Z_B|} a_B^{|Z_B|}}{\bar{a}_B^{|Z_A|} a_A^{|Z_B|}}$$

eşitliği ile bulunur.

a: Reaksiyona giren iyonların aktivitesini göstermektedir. Doğru termodinamik denge sabitinin bulunmasında, pratikte her iki fazın ideal olmayan davranışları hakkında yeterli bilgiye sahip olmak gereklidir. İdeal olmayan davranış literatürde aktivite sabitleri ile düzenlenir (Tchobanoglous, 1979).

İyon değiştirici;

- yüksek değerli zıt iyonu
- daha küçük eşdeğer hacimli (çözülmüş) zıt iyonu
- polarize olma derecesi daha büyük zıt iyonu
- matriks veya sabit iyonik gruplarla daha kuvvetli etkileşime sahip zıt iyonu
- eş iyonlarla en az kompleks oluşturan zıt iyonu

tercih eder (Tchobanoglous, 1979). Genel olarak katyon değiştiriciler için tercih sıralaması

$Ba^{++}>Pb^{++}>Sr^{++}>Ca^{++}>Ni^{++}>Cd^{++}>Cu^{++}>Co^{++}>Zn^{++}>Mg^{++}>UO_2^{++}>Ti^{+}>Ag^{+}>Cs^{+}>Rb^{+}>Ka^{+}>NH_4^{+}>Na^{+}>Li^{+}$.

Benzer sıralama anyon değiştiriciler için

$SO4^{--}>$oxalat$>I^{-}>NO_3^{-}>CrO_4^{--}>Br^{-}>SCN^{-}>Cl^{-}>$format$>$asetat$>F^{-}$ şeklindedir.

Sistem dengeye ulaştıktan sonra çözelti içerisindeki belirli iyonların iyon değiştirici içerisindeki miktarlarının bulunması (iyon değişim kapasitesi) bulunması için uygun metodlar;

* Kapalı sistem (tekrarlanan) süreksiz testler: adsorpsiyon reaksiyonlarına benzer şekilde Freundlich veya Langmuir eşitlikleri kullanılır.
* Kolon testleri: Kırınım eğrisinin eldesi ile iyon değişim kapasitesi hesaplanır .

3. 2. Endüstriyel Uygulanım ve Kontak Teknikleri

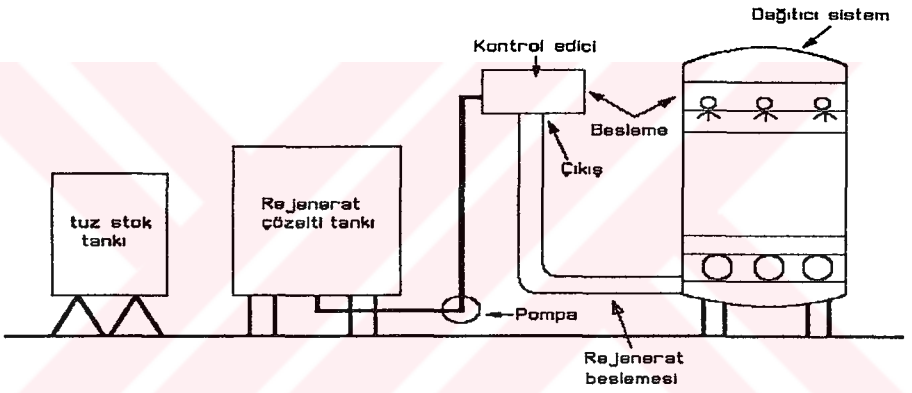
İyon değişimi prosesinin endüstriyel ölçekte ilk kullanımı, iyon değiştirici malzeme olarak doğal zeolitlerin kullanıldığı su yumuşatma işlemleridir. İlerleyen yıllarda daha yüksek değişim kapasitesine sahip sentetik organik reçinelerin üretilmesi ile zeolitlerin yerini tamamen sentetik reçineler almıştır. Sentetik katyon değiştirici reçineler polimerik malzemelerdir. Bunlar sulfonik, phenolik ve karboksilik gibi reaktif gruplara sahiptir. İyonlarına ayrılabilir ve yer değiştiren katyonlarla yüklenirler.

İyon değişimi su ve atıksu temizlemesinde yaygın olarak kullanılır. Su yumuşatımı, demineralizasyon, tuzsuzlaştırma, amonyum uzaklaştırılması, atık sulardan ağır metal giderimi ve bazı radyoaktif atıkların temizlenmesi iyon değişim prosesinin etkin kullanıldığı arıtım alanlarıdır.

3.2.1. Kontak teknikleri

Adsorpsiyon için geçerli olan operasyon teknikleri iyon değişimi için de kullanılır. Bunlar batch, kolon veya akışkan yatak prosesleridir. Kolon prosesleri iyon değiştirici yatağın sabit olduğu sabit yatak veya hem yatak malzemesinin hem de sıvının hareketli olduğu hareketli yatak uygulamalarından oluşur. Bütün temas sistemleri içerisinde kolon uygulamaları en yaygın kullanılan tekniklerdir. Kullanımı arttırıcı en önemli parametre çalışma maliyetinin ucuzluğu ve yer değiştirici materyalin yüksek yer değiştirim kapasitesidir.

Sabit yataklarda çözelti geçişi aşağı veya yukarı akışlı olarak dizayn edilebilir. Genellikle iyon değişim dengesi iyon değişim işleminin yanı sıra granül yatak malzemesinin filtre olarak da kullanılabilmesi açısından aşağı akışlı iken, rejenerasyon devresi yukarı akışlıdır (Şekil 3.3) (Tchobanoglous, 1979).



Şekil 3.3. Su yumuşatımında kullanılan sabit yatak kullanımı uygulaması.

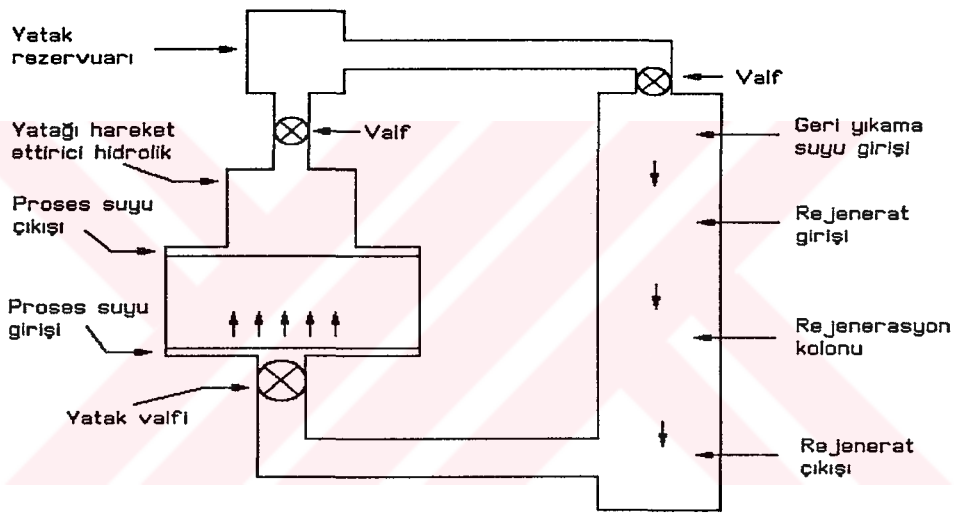
Arıtım sistemi; içerisinde iyon değiştirici yatağın yer aldığı yer değiştirme kolonu, tuz stok tankı, rejenerant çözelti tankı ve diğer bağlantı ekipmanlarından oluşur. Yumuşatma devresinde su yatağın üst bölümünden girer ve sabit akış hızında (1-8 g/dk/ft^2) aşağı doğru ilerler. Çıkış suyunda kabul edilebilir sertlik kırınım noktası değerine erişildiğinde, kontrol edici devreye girer ve beslemeyi durdurur. Yumuşatma esnasında oluşabilecek safsızlıkların giderilmesi için geri yıkama devresini takiben tuzlu su kontrollü akış hızında yatağın rejenere edilmesi için yatak boyunca geçirilir. Rejenerasyon işlemini takiben rejenerant çözeltiden geri kalan artığın uzaklaştırılması için yavaş ve uzun süreli bir yıkama yapılır. Rejenere edilen yatak tekrar yumuşatım devresine alınır.

Hareketli yatak iyon değişim kolonlarında ise besleme çözeltisi yatak boyunca yukarı doğru hareket ederken, iyon değiştirici yatak kolon boyunca aşağı doğru hareket eder. Hareketli yatak kolonları için malzeme dengesi;

$Q_L (C_1 - C_2) = L_s (X_1 - X_2)$ şeklindedir.

Q_L: Çözelti akış hızı, L_s: İyon değiştirici yatak hızı, C_1 ve C_2 ise kolon girişi (en alt) ve çıkışındaki çözelti içerisindeki zıt iyon konsantrasyonu, X_1 ve X_2; kolon enalt ve en üstü için katı fazdaki zıt iyon konsantrasyonudur.

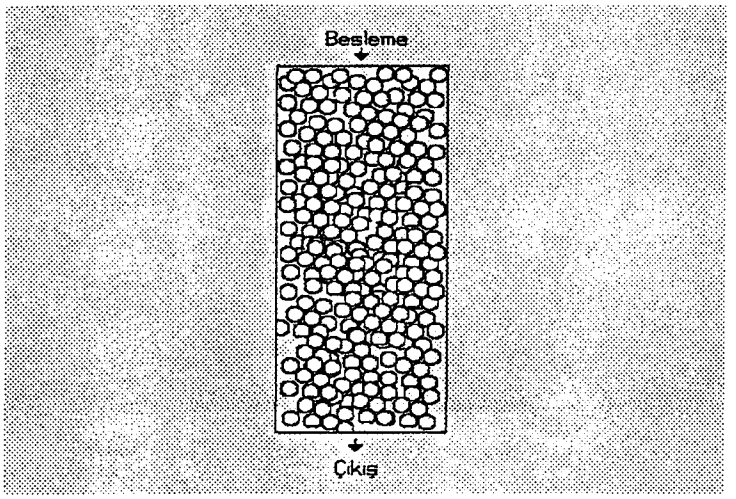
İyon değişim kolonunun minimum teorik yüksekliği iyon değişim zonunun yüksekliğine eşittir. Bununla birlikte kolon yüksekliğinin, operasyon esnasında oluşabilecek kütle transfer hareketlerini de dengeleyebilmesi için minimum teorik yükseklikten büyük olması gerekir. Pratikte sabit yataklı kolon uygulamaları için kolon yükseklikleri ve hesaplama eşitlikleri hareketli yataklı kolonlar için de geçerlidir (Tchobanoglous, 1979).



Şekil 3.4. Atık sulardan Cr^{++}, Cd^{++}, Pb^{++} uzaklaştırılasında kullanılan hareketli yatak uygulaması.

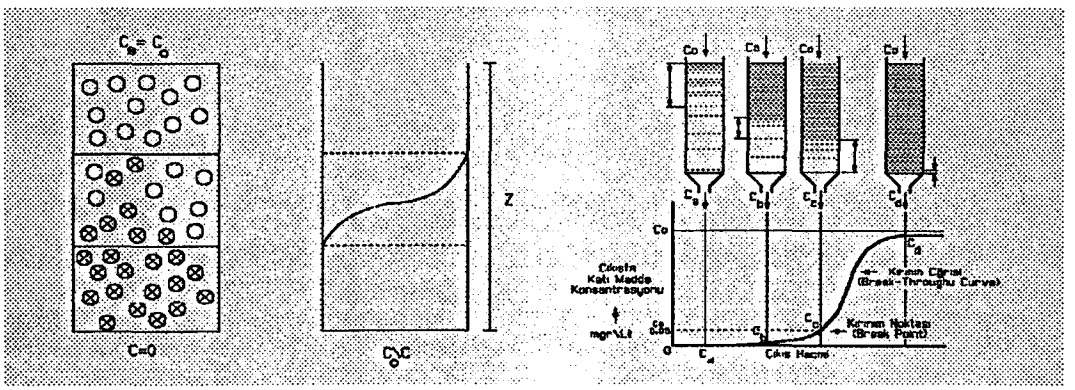
3.2.2. Kolon içerisinde iyon değişimi

İyon değişimi istenen iyonların bulunduğu çözelti iyon değiştirici tanelerden oluşan yataktan geçirilir. Çıkış komposizyonu ve bu komposizyonun zamana bağlı değişimi; iyon değiştiricinin özelliklerine (iyonik yapı, kapasite, çapraz bağlantı derecesi, boyut), besleme çözelticisinin komposizyonuna ve operasyon şartlarına (akış hızı, pH, sıcaklık) bağlıdır (Hellferich, 1962).



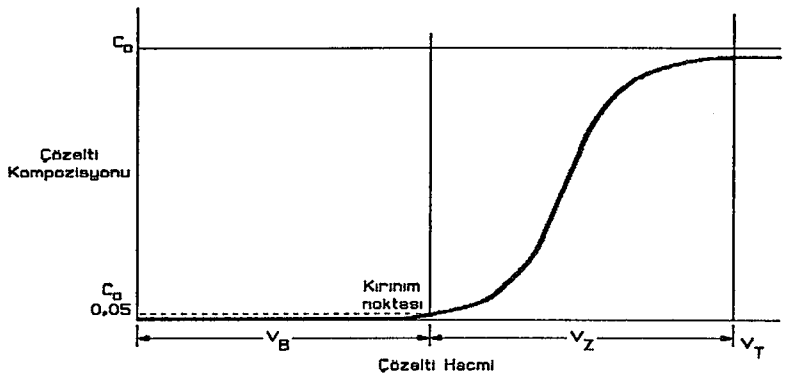
Şekil 3.5. Sabit yatağın şematik gösterimi.

İkili bir sistemde sabit yatak içerisindeki hareketi tanımlayabilmek için elektrolit AY içinde B iyonunun A iyonu ile yer değiştirmesi gerektiğini farz edelim. Çözelti ilk defa kolona beslendiğinde yatağın üst kısmındaki nispeten dar bir zon içerisinde B iyonlarının tamamı A iyonları ile yer değiştirir. Çözelti bu durumda BY iyonları içermektedir. Yatağın alt kısımlarına doğru komposizyonunda her hangi bir değişiklik olmaksızın ilerler. Eğer sürekli bir besleme söz konusu ise yatağın üst tabakası sürekli olarak taze BY iyonları ile karşı karşıya kalacaktır. Sonuçta bu kısım tamamen B formuna dönüşür ve etkinliğini kaybeder. İyon değişiminin olduğu zon aşağıya doğru hareket eder.Belirli bir zaman sonra b noktasında kabaca yatağın yarısı B iyonlarınca dolu durumdadır. Ancak çıkış konsantrasyonu hala sıfırdır. c noktasında iyon değişim zonunun en alt kısmı yatağın en alt noktasına erişir. Bu nokta B iyonlarının kırınım (breakpoint) noktasıdır. Çıkış konsantrasyonu (C_e) aniden değişir. Ve bu noktadan sonra B iyonları çıkış çözeltisinde görülmeye başlanır. Operasyonlar genellikle bu noktada durdurulur ve kolon AY ile rejenere edilir. Kırınım noktasından sonra devam edilmesi halinde çıkış konsantrasyonu hızla yükselir ve d noktasında giriş konsantrasyonuna ulaşır. Yatak içerisindeki tüm A iyonları çözeltideki B iyonları ile yerdeğiştirir. Bu noktada bütün yatak çözelti ile dengelenir (Şekil 3.6) (Tchobanoğlous, 1979).



Şekil 3.6. Kolon içerisinde iyon değişimi.

Kırınım noktasında yatağın alt tabakaları henüz tamamen B formuna dönüşmemiştir. Bu noktada yatağın iyon değişim kapasitesi (kırınım noktası öncesi tüm B iyonlarının miktarı) kırınım kapasitesi olarak adlandırılır. Doğal olarak yatağın (tüm) yerdeğişim kapasitesinden düşüktür.



Şekil 3.7. İdealize edilmiş kırınım eğrisi.

$$Z_S = Z\left[\frac{V_Z}{V_T - 0.5V_Z}\right]$$

Z_s = iyon değişim zonu yüksekliği
V_T = toplam çözelti hacmi
V_B= kırınım noktasındaki çözelti hacmi

$$V_Z = V_T - V_B$$

Kolon operasyonları için ilk yaklaşım pratik olarak etkin kullanımdır. Etkinlik iyon değiştirici malzemenin kırınım kapasitesinin değişim kapasitesine oranı olarak tanımlanan kolon kullanım derecesi ile değerlendirilir. Açıktır ki, kırınım keskin iken kullanım derecesi de yüksek olacaktır. Bu halde A ve B zonlarının birbirleri üzerine çakışma miktarı da küçük oranlarda kalır. A ve B zonları arasındaki sınır keskinliği denge şartına, iyon değişim hızına ve operasyon şartlarına bağlıdır.

İyon değişim dengesi, iyon değiştici tarafından B (beslemedeki zıt iyon) iyonu tercih edildiğinde istenilir (Favurable). A'nın (başlangıçtaki iyon değiştirici içindeki) tercihinde ise istenmeyen (unfavurable) konumundadır. Yani seçimlilik sınır keskinliğini etkileyen faktörlerden biridir. Seçimliliğin kuvvetli olması sınır keskinliğinin yüksek olmasına neden olur. İstenilen denge durumunda sınırın arkasındaki bütün A iyonları seçimli olarak B iyonları ile yerdeğiştirir ve sonuçta sınır içerisinde tutulurlar. Benzer olarak sınırın önündeki B iyonları da seçimli olarak yeniden sınır ile temasa kadar iyon değiştirici tarafından tutulurlar. İstenilen denge sınırı düzleştirmeye eğimli herhangi bir probleme karşı ters etki gösterir. Yani sınır dik konumdadır. Bu dengeleme konumunda steady-state şekle erişilir. Bu şekil sınırın, kolonun daha alt kısımlarına doğru hareketi esnasında değişmeden kalır. Diğer yandan istenilmeyen denge durumunda ise bu durum tamamen tersinedir. Denge sınırın dağılımını destekler. Sınır keskin değildir ve sınırın kolon boyunca hareketi ile giderek diffüze konuma dönüşür. Sınırın dağılımı hareket mesafesi ile orantılı olarak artar. Değişim

esnasında iyonlar kısmen çözelti içerisinde kısmen de sabit yatak içerisinde hareket ederler. Bu nedenle iyonlarının ortalama migrasyon hızı, hareketli ve sabit fazlar arasındaki dağılımlarına bağlıdır. Dağılım katsayısı ($\lambda_i' = C_i/C_j$), migrasyon oranını verir. Şimdi sırasıyla B ve A iyonlarından oluşan ve kesin bir çakışma ile birbirini izleyen iki zonun kolon içerisindeki migrasyonunu inceleyelim. İyon değişimi stokiyometrik bir prosesdir. Toplam konsantrasyon (C) çözelti ve iyon değiştirici içinde değişmez. C, bütün kolon boyunca sabittir ve besleme konsantrasyonuna eşittir. İyon değiştirici içerisindeki toplam konsantrasyon (C) de sabittir ve sabit iyonik grupların konsantrasyonuna eşittir. Böylelikle ait oldukları zonlar kolon içerisinde A ve B'nin dağılım katsayıları zıt iyonun yapısından bağımsız olarak birbirine eşittir. Migrasyon hızı besleme konsantrasyonunun artışı ile artar sabit iyonik grup konsantrasyonu ile azalır. Doğal olarak akış hızı ile doğru orantılıdır. Çakışma içinse durum farklıdır. Burada zıt iyonlar birbirleri ile rekabet ederler. Tercih edilen iyon daha yüksek dağılım katsayısına sahiptir. Dolayısı ile daha düşük hızda hareket eder. Bu yaklaşım zon içerisinde birden fazla zıt iyonun varlığında her zaman doğrudur (Helferich, 1962).

İyon değişim hızı ve operasyon şartları da sınırın keskinliğini etkiler. Çözeltinin herhangi bir hacim elementinin yatak tabakasıyla teması sınırlı bir zaman birimi içinde gerçekleşir. Bu zaman çoğunlukla lokal dengeye erişilebilmesi için yetersizdir. Diğer bir deyişle iyon değişimi, sınırın tabaka boyunca hareketine çözelti içerisindeki komposizyon değişiminin uygunluk sağlayabileceği hızlılıkta değildir. Lokal dengeye erişilmesindeki hata sınırın dağılmasına neden olur. İyon değişim hızının yüksek ve sınır hareketinin düşük olduğu durumda istenilene oldukca yakın lokal dengeye erişilir. Tabaka keskinliği düşük hızlarda sınır tabaka boyunca hareket ederken tabaka içerisindeki çözelti komposizyonu çok hızlı bir şekilde değiştiğinden düşük iyon değişim hızından oldukca etkilenir. Lokal denge için gereken yüksek iyon değişim hızı küçük parçacık boyutuna ve düşük çapraz bağlantıya sahip iyon değiştirici kullanıldığında ve yükseltilmiş sıcaklık şartlarında elde edilir. Bununla birlikte çok küçük parçacık boyutunun kolonun akış direncini yükselteceği, yüksek sıcaklığın ise istenmeyen kimyasal reaksiyonlara sebeb olarak seçimliliği azaltacağı mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. Düşük sınır hareketi ise akış hızının ve besleme konsantrasyonun azaltılması, iyon değiştiricinin hacim kapasitesindeki artışla sağlanır. Ancak migrasyon hızındaki herhangi bir azalmanın gerekli olan zamanı da azaltacağı unutulmamalıdır.

Kolon boyutu ve şeklinin kullanım derecesi üzerindeki etkisi incelendiğinde, kolon boyutundaki artışın (sabit çapraz bağlantı şartında) kırınım ve yerdeğiştirme kapasitesini arttırdığı söylenebilir. Ancak uzun kolon kullanımı daha fazla iyon değiştirici kullanımını gerektirir ve bu halde akış direnci de daha yüksek olacaktır.

Diğer bir değişkende kolonun görünüş oranı (uzunluk/çap) dır. Yüksek görünüş oranı (sabit yatak hacmi ve akış hızı altında) istenilen denge durumu için kullanım oranını arttırırken yüksek akım direnci ve yüksek akış hızına da neden olur.

Sonuç olarak belirli sınırlar altında yüksek kullanım derecesi;

-besleme çözeltisindeki zıt iyon için yüksek seçimliliğe sahip iyon değiştirici kullanımı,

-küçük ve uniform parçacık dağılımı,
-yüksek hacim kapasitesi,
-düşük çapraz bağlantı,
-düşük akış hızı,
-düşük besleme konsantrasyonu ile elde edilir (Helferich, 1962).

3.2.3. İyon değişim kolonlarının dizaynı

Adsorbsiyon kolonları için geçerli olan kinetik yaklaşım tekniği iyon değişim kolonlarının dizaynında da kullanılabilir. Kinetik yaklaşım tekniğinin dezavantajı hesaplamada birim hidrolik akış hızı etkisini gözönüne almamasıdır (Tchobanoglous, 1979).

Kinetik yaklaşım

Bu metod Thomas (1948) tarafından geliştirilen kinetik eşitliği kullanır. Bu eşitlik:

$$\frac{C}{C_0} \cong \frac{1}{1+e^{\left(\frac{K_1}{Q\,(q_0 m - C_0 V)}\right)}}$$

C = Çıkış iyon konsantrasyonu
C_0 = Giriş iyon konsantrasyonu
K_1 = Hız sabiti
q_o = Yerdeğiştiren iyonun katı fazdaki maksimum konsantrasyonu gr/gr
m = İyon değiştirici miktarı (gr)
V = Toplam hacim (lt)
Q = Akış hızı (lt/h)

Yukarıdaki eşitlikte sağ tarafın sol tarafa eşitliğinde çapraz çarpım eşit olacaktır. Her iki tarafın logaritması alındığında

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_1 q_o m}{Q} - \frac{K_1 C_o V}{Q}$$

dizayn eşitliği elde edilir. Bu eşitlik doğru denklemi (y = b + mx) ile benzerdir. Bu durumda

$y = \ln (C_o / C - 1)$;
$x = V$;
$m = K_1 C_o / q$ ve
$b = K_1 q_o m / Q$

olacaktır.

3.3. Kinetik

İyon değişimi gerçekte bir diffüzyon prosesidir. Diffüzyon mekanizması zıt iyonların yeniden dağılmasından meydana gelir. Birbirinde farklı en az iki iyonun elektriksel akı değerler birbirleri ile eşleştirilir.Bu durumda elektronötralitenin korunumu stokiyometrik yerdeğişimi gerektirir. Yani denge konumunda net elektrik şarj yükünün transferinin önlenebilmesi için yerdeğiştiren zıt iyonların akılarının büyüklük olarak birbirlerine eşit olması gerekir. İyonik akıları eşitliğe zorlayan düzenleme mekanizması diffüzyon prosesi ile oluşan elektriksel alandır. Sistem içerisinde hızlı iyonlar doğal olarak yüksek hızlarda diffüze olma eğilimindedirler. Ancak sistemde hızlı iyonlar tarafından gerçekleştirilen herhangi bir fazla yük transferinden sözedilemez. Oluşan alan şarjı hızlı iyonlar üzerinde yavaşlatıcı, yavaş iyonlar içinse hızlandırıcı etki gösterir. Bu şekilde elektronötralite korunur. Diğer bir deyimle diffüzyon prosesi her iki zıt iyon için de diğerine oranla daha yavaş olan zıt iyonun diffüzyonu doğrultusunda elektrik transferi üretir. stokiyometrik davranıştan sapma elektrolit adsorbsiyonu ve genişleme işlemleri ile gerçekleşir. İyon değişimi ile eş zamanda oluşan eş iyon adsorbsiyonu normal şartlarda Donnan mekanizması ile önlenirken, genişlemenin hız üzerindeki etkisi ihmal edilebilir (Townsed, 1986).

İyon değişim hızı taşınım mekanizmasına bağlıdır.

- İyonun bulk çözeltiden katı yerdeğiştiriciyi çevreleyen sınır tabakasına hareketi.
- İyonun film-katı yüzeyi boyunca diffüzyonu (film diffüzyonu).
- İyonun yerdeğiştirme yönüne kadar katı madde içerisindeki porozlar içindeki diffüzyonu (parçacık diffüzyonu veya Pore diffüzyonu).
- Reaksiyon ile iyonun yerdeğiştirmesi.
- Yerdeğiştiren iyonun katı madde içindeki diffüzyonu.
- Yerdeğiştiren iyonun film içindeki diffüzyonu.
- Yerdeğiştiren iyonun çözeltiye hareketi (Tchobanoglous, 1979).

Bu hareket mekanizması içerisindeki etkin olan iki diffüzyon mekanizması mevcuttur. Parçacık ve film diffüzyonu. Bununla birlikte diğer faktörlerin; arayüzey fazı adsorbsiyon hızı, kimyasal reaksiyon hızının kinetik kontrolünde etkin olmadığı söylenemez. Yine de bu reaksiyonlara ait teorik hız tahminin kompleksliği kinetik hesaplamalarda diğer iki mekaznizmayı üstün kılmaktadır (Townsed, 1986).

Parçacık difüzyonunun değişim hızını kontrol etmesi halinde yalnızca tane içerisindeki konsantrasyon değişimi gözönüne alınır. Yerdeğiştiren akı, sabit yatak içerisindeki şarj konsantrasyonu ve diffüzyon sabitleri ile doğru, tane çapı ile ters orantılıdır. Akı büyüklüğü; film kalınlığı, film içerisindeki diffüzyon sabitleri ve çözelti konsantrasyonundan bağımsızdır. Film diffüzyonunda ise konsantrasyon değişimi yalnızca film tabakası ile sınırlıdır. İyonik akı değeri; çözelti konsantrasyonu, diffüzyon sabitleri ile doğru, film kalınlığı ile ters orantılıdır. Akı büyüklüğü; tane içerisindeki diffüzyon sabiti, tane çapı ve sabit şarj konsantrasyonlarından bağımsızdır.

Hız kontrolü belirlemesi aşağıda verilen basit bir sınıflama ile sağlanabilir (Helfrich, 1962).

$$\frac{X\bar{D}\delta}{CDr_o}\left(5 + 2\alpha_B^A\right) << 1$$

Parçacık difüzyon kontrolü

$$\frac{X\bar{D}\delta}{CDr_o}\left(5+2\alpha_B^A\right) >>$$

Film difüzyon kontrolü

X = Sabit iyonik grubun konsantrasyonu
C = Çözelti konsantrasyonu

$\bar{D}$ = İyon değiştirici içindeki birleşik difüzyon katsayısı
D = Film içerisindeki birleşik difüzyon sabiti
r_o = Tane çapı
δ = Film kalınlığ

$$\alpha_B^A = \frac{\bar{C}_A C_B}{\bar{C}_B C_A} = \text{Ayırma Faktörü}$$

konsantrasyon molar olarak alınmıştır.

Elektrolit çözelti içindeki elektrik alanı iyonların transferini sağlar. Akım doğrultusunda herhangi bir iyonun (i) transferi; konsantrasyon (c_i)'a karşı elektrik potansiyeli (j) ve iyonların elektrokimyasal değerliliği (z_i) ile orantılıdır.

$(J_i)_{el} = - u_i c_i z_i \text{ grad } j$ u = iyonik türün elektrokimyasal hareketliliği

Elektrokimyasal hareketlilik, iyonların bireysel difüzyon katsayıları ile ilgilidir (Nerst-Einstein eşitliği).

$$u_i = \frac{D_i f}{RT}$$

f = Faraday sabiti; R = Gaz sabiti; T = Sıcaklık

Çözelti içindeki elektrik transferi konsantrasyon değişimlerine bağlı olarak yalnızca statik difüzyon kuvveti ile etkilenir.

$(J_i)_{dif} = - D_i \text{ grad } c_i$

Bu durumda iyonik türün net akı transferi;

$$J_i = (J_i)_{dif} + (J_i)_{el} = -D_i\left(\text{grad}C_i + C_i Z_i \frac{f}{RT}\text{grad}\vartheta\right)$$

Bu ilişki Nerst-Planck eşitliği olarak bilinir. Sistem içerisinde elektriksel alanın dış kaynak tarafından oluşturulması dışında bütün elektriksel alan oluşumları için geçerlidir.

Bu durumda sistem

$Z_A\overline{C}_A + Z_B\overline{C}_B = -W\overline{C}$ Sabit elektronötralite

$Z_A J_A + Z_B J_B = 0$ Elektrik alanı yok.

W = Sabit iyonik şarjın işareti (Katyon değiştiriciler için -1, anyon değiştiriciler için +1) şeklinde sınıflandırılır. Farklı eş iyonlar için akı denklemi;

$$J_A = \left[\frac{\overline{D}_A\overline{D}_B\left(Z_A^2\overline{C}_A + Z_B^2\overline{C}_B\right)}{Z_A^2\overline{C}_A\overline{D}_A + Z_B^2\overline{C}_B\overline{D}_B}\right]\text{grad}\overline{C}_A$$

olacaktır. Bu eşitlik Ficks'in 1. kanunun özel bir şeklidir.

$J_A = -\overline{D}_{AB}\text{grad}\overline{C}_A$ Ficks'in 1. Kanunu

Eşleştirilmiş birleşik difüzyon katsayısı bir tek difüzyon katsayısı olarak tanımlanır. Ancak bu katsayı iyon değiştiricinin iyonik kompoziyonuna bağlı olarak değişkendir.

$$\overline{D}_{AB} = \frac{\overline{D}_A\overline{D}_B\left(Z_A^2\overline{C}_A + Z_B^2\overline{C}_B\right)}{Z_A^2\overline{C}_A\overline{D}_A + Z_B^2\overline{C}_B\overline{D}_B}$$

İyon değiştirici içinde;

$\overline{C}_A << \overline{C}_B$ birleşik difüzyon katsayısı $\overline{D}_A$
$\overline{C}_B << \overline{C}_A$ birleşik difüzyon katsayısı $\overline{D}_B$

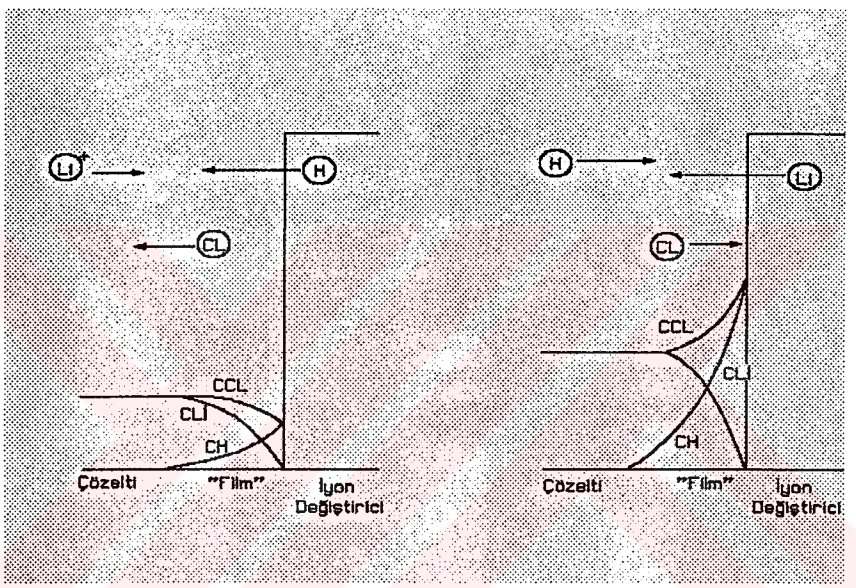
değeri olarak kabul edilir.

Genel kural, daha düşük konsantrasyona sahip birleşik difüzyon hızı üzerinde daha kuvvetli etkiye sahiptir. Elektrik alanı her bir iyon üzerinde etkindir. Bu sebeple en küçük kompanent daha az etkili iken ana kompanentin büyük miktardaki transferi sağlanır.

Akı denklemi ile materyel dengesinin kombinasyonu $\dfrac{\partial\,\overline{C}_A}{\partial\,t} = \dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial\,r}\left(r^2\overline{D}_{AB}\dfrac{\partial\,\overline{C}_A}{\partial\,r}\right)$

şeklinde ifade edilir. Zıt yönlerin ileri geri yerdeğiştirme hızları karşılaştırıldığında oldukça ilginç sonuçlar gözlenmiştir. Aynı zaman aralığı için ileri ve geri reaksiyonlar "yerdeğişim, hızlı iyonun başlangıçta yerdeğiştirici içinde olması halinde hızlıdır." sonucu elde edilmiştir. Hız farkı dönüşüm prosesine bağlı olarak artmaktadır. İleri ve geri yerdeğiştirme hızlarının karşılaştırılması Şekil 3.8'de açık bir şekilde görülmektedir. H^+ / Na^+ yerdeğişimi (D_H / $D_{Nağ} \cong 7$), için yaklaşık yarı katlık bir zaman farkı ortaya çıkarken Na^+ / Sr^{++} (D_{Na} / $D_{Sr} \cong 15$) için fark daha da büyümektedir.

Eğer başlangıçta tane içerisinde bulunan iyon, oldukça hızlı ise karşılaştırılabilir kesin bir sınır parçacığın merkezine doğru hareket eder. Ters halde ise sınır difüze olur ve tanenin dolması daha uniformdur. Bu karışım difüzyon sabitinin iyonik kompozisyon üzerindeki bağımlılığının sonucudur.



Şekil 3.8. İleri ve geri yerdeğiştirme hızlarının karşılaştırılması

Birinci halde dış kabukta hızlı iyonun konsantrasyonu düşük, tanenin merkezinde ise yüksektir. Böyle bir durumda karışım difüzyon katsayısı merkez boyunca azalır ve dış kabuk hızlı bir dönüşüm gösterir. Bu halde, merkez yakınındaki yerdeğiştirme yavaş olarak kalır. İkinci halde ise, ters durum geçerlidir. Karışım difüzyon katsayısı merkez boyunca artar. Bu nedenle proses merkeze hızlı bir şekilde ulaşır. Bu sonuç farklı hareketliliğe sahip zıt iyonların proses hızı üzerinde oldukça etkili olduklarını göstermektedir. Ancak unutulmamalıdır ki bu karşılaştırma A'nın B'ye tamamen dönüştüğü sistemler için geçerlidir. Dönüşümün az olması halinde düz ve ters reaksiyon hızları arasındaki farklılıktan az olacaktır. Bu durum iz bileşenlerinin sınırlı hallerinde ortaya çıkar. İz kompanentleri ileri ve geri reaksiyonun hızını belirler. Karışım difüzyon katsayısı iz kompanentlerin bireysel difüzyon katsayılarına eşittir ve sabit olarak kalır.

Film difüzyonun kontrolü altındaki bir sistemde ise difüzyon yarı sabit ve tek boyutlu proses şeklinde gerçekleşir. Film ve parçacık difüzyonları arasında iki farklılık vardır. Parçacık difüzyonunda Donnan mekanizması ile eş iyonlar ihmal edilirken film difüzyonunda ihmal edilemez ve eş, zıt iyon konsantrasyonları birbirine eşittir. Bunun dışında film difüzyonu kontralü altındaki bir sistemde

iyon değiştiricinin seçimliliği de mutlaka hesaba katılmalıdır. Sınırlı durumlar için iki analitik çözüm geçerlidir. Bunlardan biri iyonların farklı hareketliliklerine izin verirken eşit iyon değerliliği, selektiviteye sahip olmayan iyon değiştirici ve sınırlı çözelti hacmi gibi sınırlamalara sahiptir. Diğer çözümde ise selektivite etkisi ve oldukça geniş sınırlardaki çözelti hacmi kabul edilirken zıt iyonların eşit hareketliliğe sahip olmaları istenir.

Film difüzyon katsayısının hareket noktası; Ficks'in 1. kanununa bağlı olarak

$$J_A = D\frac{\Delta C_A}{\delta}$$

$\Delta C_A = C'_A - C_A$ = filmin iki sınırı arasındaki konsantrasyon farkı
C'_A = iyon değiştirici/film arayüzeyindeki konsantrasyon,
C_A = bulk çözeltideki konsantrasyon,
d = film kalınlığı.

Sistem için malzeme dengesi,

$$\frac{-d\overline{Q}_A}{dt} = FJ_A$$

$\overline{Q}_A$ = denge durumunda iyon değiştirici içindeki iyon miktarı
F = iyon değiştiricisinin toplam yüzey alanı.

Farklı hareketliliğe sahip iyonlar için iç difüzyon katsayısının hesaplanmasında iyon değitirici / film ara yüzeyinde sınır kondisyonu;

$$r = r_0,\ t \geq 0,\quad C'_A(t) = \frac{\overline{C}_A(t)\ C'(t)}{\overline{C}}$$

Farklı hareketliliğe sahip iyonlar film içerisinde difüzyon potansiyelinin oluşmasına neden olur. Bu potansiyel eş iyon değişimini üretir. A, B, Y için fraksiyonel denge erişim değeri ($U_{(t)}$);

$$U(t) = \frac{D_B Y^2(t) - D_A}{D_B - D_A}$$

$$Y(t) = \frac{C'(t)}{C} = \frac{D_A C'_A(t) + D_B C'_B(t)}{D_B C}$$

Eşit hareketliliğe sahip iyonlar için film difüzyonu incelendiğinde, eşit hareketlilik nedeniyle film içerisinde herhangi bir elektriksel alan oluşumundan bahsedilemez. Eş iyon hareketi yoktur. İç difüzyon katsayısı sabittir. Difüzyon prosesi izotopik işlemler yalnızca iyon değiştirici / film ara yüzeyindeki sınır şartları ile ayrılır.

Sınır şartları;

$$r = r_0 \quad t \geq 0 \qquad C'_A(t) = \frac{\bar{C}_A(t)C}{Z_A\bar{C}_A(t) + \alpha_B^A(\bar{C} - \bar{Z}_A(t))}$$

Sınırlı çözelti hacmi için

$$\ln[1 - u(t)] + \left(1 - \frac{1}{\alpha_B^A}\right) u(t) = -\frac{3DC}{r_0 \delta \bar{C} \alpha_B^A} t$$

Film difüzyon kontrolü için diğer bir yaklaşım da film kalınlığı (d) yerine Sherwood numarasının (Sh) kullanımıdır. Yuvarlak parçacıklar için,

$Sh \cong 2 K_f r_o / D = 2r_o / d$

K_f = Film içerisndeki kütle transfer sabiti
r_o = Parçacık boyutu

Sherwood numarası Reynold ve Schmidt numaralarının fonksyonundur. Bu ilişki;

$Sh \cong 0.37\ Re^{0.6} Sc^{1/3}$ $\quad 20 < Re < 150.000$
$Sh \cong 2+0.37\ Re^{0.6} Sc^{1/3}$ $\quad Re < 20$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte Schmidt numarası (Sc);

$Sc \cong V / D$ ile hesaplanır.
V= Kinomatik viskozite, oda sıcaklığında su çözeltileri için $V = 10^{-2}$ cm^2 / sn

Yuvarlak taneli kolon uygulamaları için Gillilant empirik bir yaklaşımla film kalınlığını $d \cong 0.1 r_o$ $Re^{-0.84}$ olarak hesaplamıştır (Hellferich, 1962).

3.4. Zeolitler İçindeki İyon Değişimi Reaksiyonları

3.4.1. Ana prensipler

İyon değişim işlemlerinde kullanılan iyon değiştiriciler negatif veya pozitif şarja sahip yapı birimlerinin değişik dizilimlerle oluşturdukları iskelet yapısıyla karakterize edilirler. Birim yapıdaki bu şarj iskelet yapı içerisindeki ters işaretli iyonlar ile dengelenir. Zeolitler ve benzer olarak tabakalı silikatlarda şarjı dengeleyen katyonlar bulunur. Ancak tabaka yapılı silikatlar için yapı içerisinde bu tür bir katyonun varlığı mineralin iyon değişim özelliğine sahip olmasını gerektirmez. Yapı içerisinde katyonlar mutlaka hareketli olmalıdır. Hareketlilik şarj yoğunluğu ile ilgilir. Eğer tabakadaki

anyonik şarj yoğunluğu yeterli büyüklükte ise tabakalar su moleküllerini dışarıda tutacak şekilde birbirlerine sıkıca bağlanırlar ki böyle bir durumda hareketlilikten söz edilemez (Mika yapısı). Bu durum zeolitler, diğer tabaka yapılı mineraller, örneğin montmorillonit için incelendiğinde düşük şarj yoğunluğunun tabaka boyunca dağıldığı görülür. Bu durumda tabaka bağımsız hareket kabiliyetine sahip olacağından su moleküllerinin adsorbe edilmesine izin verilir. Katyonlar hareketlidir. Bu hareketlilik dış çözeltideki katyonlarla yer değişimi sağlar.

Zeolitler iyon değişimi esnasında görülen kabarma ve elektrolit olmayan adsorbsiyonu için gösterdikleri özelliklerle diğer inorganik maddelerden ayrılırlar. Killerden farklı olarak üç boyutlu rijid kristal yapıları, çözücü polar molekülleri zeolit içerisine adsorbe olmasına rağmen reaksiyon esnasında yapıda önemli bir genişlemenin meydana gelmesine izin vermez. Genişleme basıncının oldukça yüksek değerlere ulaşması halinde dahi molar hacmindeki değişiklik çok ufak değerlerdedir. Benzer olarak çok yüksek çözelti konsantrasyonları dışında tuz emme miktarı da düşüktür. Zeolitlerin tuz emme miktarı, sıcaklık ve anyon türünden bağımsız iken katyon türü, katyon yoğunluğu ve iskelet yapıya bağlı olarak farklı zeolit türleri için değişik değerlerdedir. Örneğin, 25 °C'de zeolit X, Y'ye oranla üç kat daha fazla tuzu bünyesine alır (5 N'lik NaCl konsantrasyonu için zeolit X'de bu değer 0.5 g. iken Y için 0.17 g.'dır). Si/Al oranı da tuz emmeyi etkiler. Düşük Si/Al oranlarında tuz emme de düşük değerlerdedir. Sonuç olarak zeolitler için en az tuz emme hali düşük dış çözelti konsantrasyonu ve yüksek değişim kapasitesinde elde edilecektir (Towsend,1986).

Matriks özelliklerinin yanı sıra zeolitleri diğer organik ve inorganik yerdeğiştiricilerden ayıran en önemli özellikleri seçicilikleridir. Zeolitler bir çok iyon değiştirici malzemeye oranla daha seçicidirler. Bu faktör moleküler elek ve boşluk gereksinimi gibi sterik etkiler ve yapısal kuvvetlere bağlı olarak değişir.

Zeolitlerin değişik katyonlara karşı gösterdikleri eleme üç değişik mekanizma altında toplanabilir. 1-Katyon boyutunun zeolit yapı içerisindeki kanal ve gözeneklere giremeyecek kadar büyük olması. 2-Zeolit yapı üzerindeki şarj dağılımının katyon için uygun olmaması. 3-Sulu çözelti içerisinde hidrate olmuş katyonlarını boyutları nedeniyle katyonların diffüze oldukları gözenek veya kanal açıklıklarının çözülmüş katyonların yerleşmesi için çok küçük olması. (Hellferich,1962)

Seçicilik katyon-anyon ayırma uzaklığı ile doğrudan bağlantılı olan elektrostatik çekim kuvvetine de bağlıdır. Ames zeolitlerin katyon değişim seçiciliğinin anyonik köşe ayırımının bir fonksiyonu olduğunun ileri sürmüştür. Bu ayırım Si/Al oranı ile ilgilidir. Bu oranın büyük olduğu (klinoptilolit gibi) durumda, iki değerli katyonlar ayırım açıklığının küçük olması halinde iki anyonik köşe için de yeterlidir. Eiseman seçicilik modeli katyon hidratasyon ve elektrostatik iyon bağlanma enerjilerinin her ikisini de içerir. İki yarışan zıt iyondan bir tanesinin tercihi serbest hidratasyon enerjileri arasındaki farka veya bunların sabit anyonik köşelerle etkileşimlerinden oluşan kolombik enerjilerine bağlıdır. (Mclaren,1973)

Zeolitlerin iyon değişim reaksiyonlarında seçimine yönelik bir diğer faktör de stabiliteleridir. Çözelti komposizyonu ve pH stabiliteyi etkileyen ana faktörlerdir. Zeolitler genellikle yükseltilmiş pH değerlerinde (5.5-10.5) diğer inorganik iyon değiştiricilere (zirkonyum, fosfat) oranla daha stabildirler ve çok düşük hızlarla çözülürler. Düşük pH değerlerinde proton değişimini takiben

alüminyum iskeletin yavaş çözünürlüğü kademeli olarak iyon değişim kapasitesinin düşmesine neden olur. Çözülme reaksiyonu düşük Si/Al oranına sahip zeolitler için sıçaklık artışı ile orantılı olarak çaık hızlı bir şekilde gelişir. Bununla birlikte çözünürlük üzerine yapılan çalışmalar zeolitlerin sulu çözelti stabilitelerinin silis içeriğindeki artışla orantılı olarak arttığını göstermiştir. Yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler (mordenite, klinoptilolite) düşük çözülme hızlarıyla çok uç pH değerleri hariç (1-2,13-14) değerlerde de başarıyla uygulanabilmektedir. Koon ve Kaufman kostik ve distile edilmiş su çözeltileri ile yaptıkları çalışmada klinoptilolitin 2 saatlik bir temas süresi sonunda yalnızca yüksek pH değerlerinde çözülmesinin meydana geldiğini ve pH değerleriyle orantılı olarak çözülme hızlarının 11.5,12,12.5 için sırasıyla % 1.8 / gün, % 3.0/gün ve % 4.8 / gün olduğunu saptamışlardır. Büyük su miktarlarına karşılık daha küçük miktarlardaki zeolit teması gerektiren atık sulardan NH_4'ün uzaklaştırılması amaçlı çalışmada çıkış suyunda yalnızca 10 ppm'lik bir Si çözülmesinin meydana geldiği görülmüştür. Bu hesaplama ile bütün yatağın tamamen çözülmesi için yaklaşık 1 yıl gerekecektir. Benzer şekilde Blanchard, Martin ve Maunaye de ağır metal iyonları için yaptıkları çalışmada düşük kayıp hızları ile başarılı sonuçlar almışlardır (Riberio,1984). Ek olarak çözelti içerisinde yüksek katyon, silikat veya alüminyun konsantrasyonunun zeolit çözülmesini azaltacağı beklenen bir gerçektir. Doğal su için bu iyonların çözelti içerisindeki konsantrasyon değerleri Si için 1-15 mg/l, Al için 0.03-0.05 mg/l ve katyonlar için 0.5-2.0 mg/l değerlerindir. Bu değerlere sahip suyun zeolit ile temasında çözülme çok yavaş olacaktır.

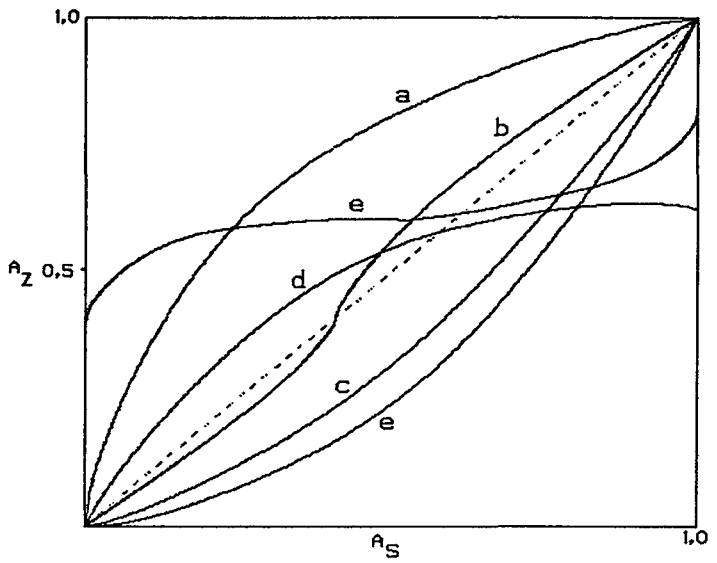
3.4.2 İyon değişim izotermleri

$$Z_A B^{Z_B^+}_{(Z)} + Z_B A^{Z_A^+}_{(S)} \Leftrightarrow Z_A B^{Z_B^+}_{(S)} + Z_B A^{Z_A^+}_{(Z)}$$

Z_A, Z_B, A ve B yerdeğiştiren katyonların değerliliklerini; z, zeolit s ise çözelti fazı göstermek üzere zeolitler için iyon değişim reaksiyonu yukardaki şekilde verilebilir. Denge durumu için değişim izotermleri, ayırma faktörü

$$\alpha \frac{A}{B} \left(\alpha \frac{A}{B} \equiv \frac{A_z B_s}{B_z A_s} \right) \text{'ya}$$

bağımlı olarak 5 tip altında sınıflandırılır (Breck, 1974).



Şekil 3.9. İyon değişim izoterm tipleri.

a: giren katyon için zeolit kompozisyonun tam selektivitesi
b: zeolit içerisindeki artan equvalent miktar ile giren katyonun ters selektivitesi
c: ayrılan katyon için zeolit tam selektivite
d: tamamlanmamış yerdeğiştirme
e: 2 zeolit faz oluşumu

$\alpha \frac{A}{B} > 1$ den büyük olduğu durumda giren iyon için zeolit tam bir selektivite gösterir ve değişim eğrisi diyagonal olarak yukarı doğru uzanır (a);

$\alpha \frac{A}{B} < 1$ durumda ise eğri diyagonal olarak aşağıya doğru uzanır

Birçok durumda seçicilik yerdeğiştirme derecesi ile birlikte değişir ve b'deki duruma benzer sigmoidal eğriler görülür. d eğrisinde ise $X_{max} < 1$, giren iyon için iyon eleme etkisi nedeniyle tamamlanmamış bir iyon değişimi görülmektedir.

İyon değişim izotermlerinden iyon değişim reaksiyonunun termodinamik parametrelerinin hesaplanması da mümkündür. Kütle hareket oranı (k_m) termodinamik denge sabiti ve çözelti, zeolit fazdaki iyonların aktivite katsayıları ile ilgilidir.

$$K_a = K_m r \left(\frac{f_A^{Z_B}}{f_B^{Z_A}} \right)$$

ve

$$r = \left(\frac{\gamma_B^{Z_A}}{\gamma_A^{Z_B}} \right)$$

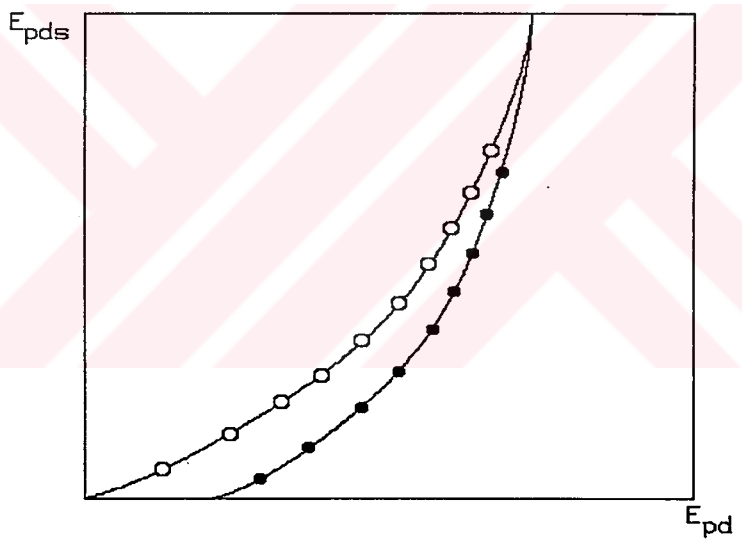
γ_A ve γ_B A ve B iyonları için sırasıyla çözelti içerisindeki aktivite sabitleri ,

f_A ve f_B ise A ve B iyonları için sırasıyla çözelti içerisindeki aktivite sabitleridir .

$$K_a = \frac{aA_o^{Z_B}\, aB_s^{Z_A}}{aB_o^{Z_A}\, aA_s^{Z_B}}$$

eşitliği ile K_a'nın değeri Dyer and Enamy (1981)'da izlenen klasik yöntemle aktivite sabitleri hesaplanarak bulunur.

Loizidou ve Townsend doğal klinoptilolit ile sodyum-kurşun dengesi için yaptıkları çalışmada K_a değerini Pb/Na klinoptilolit için 0.1 equvalent/dm³ ve 0.5 equvalent/dm³'lük çözelti normaliteleri altında sırasıyla 21.87 ve 24.90 olarak tesbit etmişlerdir. Şekil 3.10'da belirtilen çözelti koşulları için elde edilen yerdeğişim izotermi görülmektedir.



Şekil 3.10. Değişim izotermi.

3.4.3 İyon değişim kinetiği

İyon değişim reaksiyonlarında iyon değişim hızı genellikle iki diffüzyon mekanizması ile kontrol edilir. Bunlar film ve parçacık diffüzyonudur. Film diffüzyonu yer değiştirici yüzeye çok yakın sınır tabakası boyunca hareketin hız kontrolünü içerirken parçacık diffüzyonu yerdeğiştirici matriksdeki iyon değişim hızını göz önüne alır. Değişim hızının film diffüzyonu tarafından kontrol edilmesi halinde değişim parametrelerinini zeolit özelliğinden çok sınır tabakaya ait olacağa açıktır. ancak değişim işlemi esnasında zeolit yapıdaki kanal ve gözenek özelliklerinin reaksiyon üzerindeki etkisi gözönüne alındığında hız kontrolü için etkin olan proses parçacık diffüzyonudur. Bu nedenle

zeolit sistemler için yapılan bir çok araştırma parçacık kontrolünün baskın olduğu rejimlerde yapılmıştır.

Zeolit yapı içerisindeki değişim hızının belirlenmesinde temel yaklaşım Fick's 1 ve 2 kanunlarıdır.

J = - D grad C	I. Kanun,
dc/dt = div D grad C	II. Kanun.

Her iki eşitliktede görülen (D) difüzyon katsayısı için farklı iyonlar için birleştirilmiş tek bir hız sabiti olarak ifade edilen D_{AB} katsayısı gözönüne alınır. Bu katsayı sabit değildir ve zeolit komposizyonuna bağlı olarak değişir.

Ca^{++} yerdeğiştirmiş bir zeolit minerali Na^{+} içeren bir çözelti içerisine konulduğunda, başlangıçta çözelti ile kristal arayüzeyinde her iki iyon konsantrasyonunda mevcut olacaktır. Parçacık difüzyonunun kontrolü altındaki sistemde Ca^{++} ve Na^{+} için 0'dan farklı konsantrasyon farkları Na^{+} iyonlarının zeolit içerisine ve Ca^{++} iyonlarının çözeltiye doğru difüzyonu ile hızlı bir şekilde gelişecektir. Reaksiyon zamanının artmasıyla konsantrasyon farkı Na^{+} iyonlarının kristal yapı içerisine geçmesiyle son bulur. Batch çalışmaları için böyle bir sistemde zıt difüzyon katsayılarının hesaplanmasında Helfferich tarafından geliştirilen ve reçineler için oldukca başarılı sonuçlar alınan eşitlikler kullanılır. Bununla birlikte Brooke-Rees, Duff-Rees zeolitlerin kinetik mekanizması üzerinde yaptıkları çalışmalarda, iyonik akı değerinin belirlenmesinde konsantrasyon farklılığına oranla aktivite farklılığının daha etkin olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu yaklaşımdan hareketle birleşik akı değeri;

$$D_{AB} = \frac{D_A D_B \left[Z_A^2 \bar{C}_A \frac{\partial \ln \bar{a}_B}{\partial \ln \bar{c}_B} + Z_B^2 \bar{C}_B \frac{\partial \ln \bar{a}_A}{\partial \ln \bar{c}_A} \right]}{D_A \bar{C}_A Z_A^2 + D_B \bar{C}_B Z_B^2}$$

eşitliği ile elde edilir.

Semmens zeolitleri iyon değiştirici yatak olarak kullanıldığı, atık sulardan NH_4 iyonlarının uzaklaştırılmasına yönelik kolon uygulamaları için basit bir modelleme geliştirmiştir.

$$\frac{dq_n}{dt} = \frac{K_{pf} a_p}{D_z \varepsilon} \left(q_n^{\cdot} - q_n \right)$$

$$K_{pf} a_p = \frac{60 D_{pf} D_z \varepsilon}{d_p^2}$$

Burada;

K_{pf}=kütle transfer katsayısı,

a_p=zeolitin dış yüzey alanını,
D_E=dağılım oranını,
D_{pf}=NH_4 iyonunun katı faz dağılım oranını,
d_p=zeolit yatağın eşdeğer küresel boyutunu,
q^*_n=denge durumunda katı fazdaki NH_4 iyon konsantrasyonunu,
q_n=ilgili bölüm için katı fazdaki NH_4 konsantrasyonunu

göstermektedir. Her iki eştliğin birleştirilmesi ile hız eşitliği elde edilir.

$$\frac{dqn}{dt} = \frac{60\ D_{pf}}{dp^2}\ (qn^* - qn)$$

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bigadiç bölgesi üst tüf birimine ait stok sahasının farklı yerlerinden alınarak karıştırılmış yaklaşık 130 kg'lık örnekler torbalanarak deneysel çalışmalarda kullanılmak amacıyla O.G.Ü. M.M.F. Maden Bölümü laboratuvarına getirilmiştir. Bu miktarın yaklaşık 50 kg'lık kısmı temsili olarak ayrılarak, mineralojik ve kimyasal analiz, kırma-eleme ve iyon değişim deneyleri yapılmıştır.

4.1. Minerolojik ve Kimyasal Analiz

İyon değişim deneylerinde kullanılacak malzemenin minerolajik ve kimyasal yapısının belirlenmesi amacıyla temsili olarak alınan örnekler üzerinde;

- Optik mikroskop
- X-ray analizleri
- DTA analizleri
- Kimyasal analiz

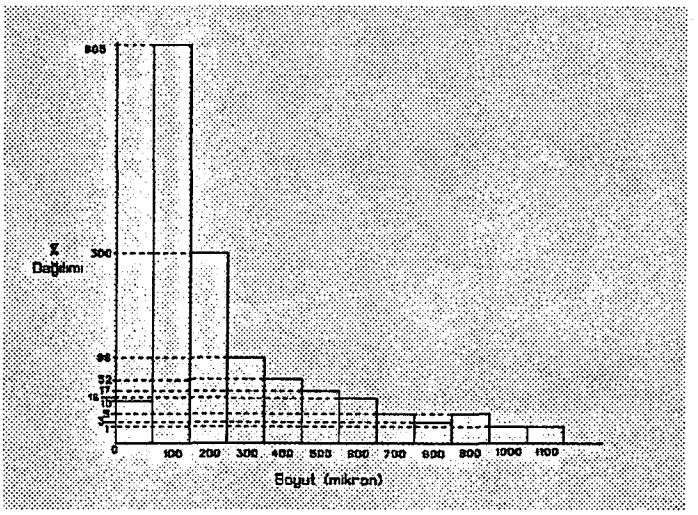
çalışmaları yapılmıştır.

Mikroskobik olarak gri, kirli gri ve kirli bej renkli hiçbir bileşeni gözlenmemekle birlikte, bazı örneklerde yeşil, kirli sarı pümüs ve siyah mika tanelerinin belirlenebildiği tüf görünümüne sahip malzemenin X ışınları difraksiyonu ve polarizon mikroskop incelemeleri sonucu saptanan mineraller,

* Klinoptilolit
* Kuvars
* K Feldispat
* Opal
* Plajioklas
* Biyotit

şeklindedir. Genel olarak Klinoptilolit + Kuvars + K-Feldispat yapısının görüldüğü örneklerde hakim mineral klinoptilolittir.

Hazırlanan ince kesitlerin Miskolc Üniversitesi (Macaristan) Petrografi bölümünde Jeol marka görüntü analiz cihazı kullanılarak belirlenen kristal tane büyüklüğü dağılımı Şekil 4.1'de görülmektedir. İncelemeye alınan 1311 kristal tanesi için ortalama boyut 0.1 mm'dir.



Şekil 4.1. Kristal tane büyüklüğü dağılımı.

Tüf malzemelerinin klinoptilolit miktarının belirlenmesi amacıyla X-ışınları (XRD) kırınım tekniğinden yararlanılmıştır. Belli yansımaların şiddetlerinin değişimi arasındaki ilişki ile kayacın klinoptilolit miktarı,

$$w_i = \frac{K_i . I_i}{\Sigma_{i=1}^{n} K_i . I_i} 100$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Bozkaya, 1992).

Bu eşitlikte w_i: Kayaçtaki mineralin yüzdesi,
K : Ortalama yanıt oranı,
I : Kullanılan pik şiddeti (mm) dir.

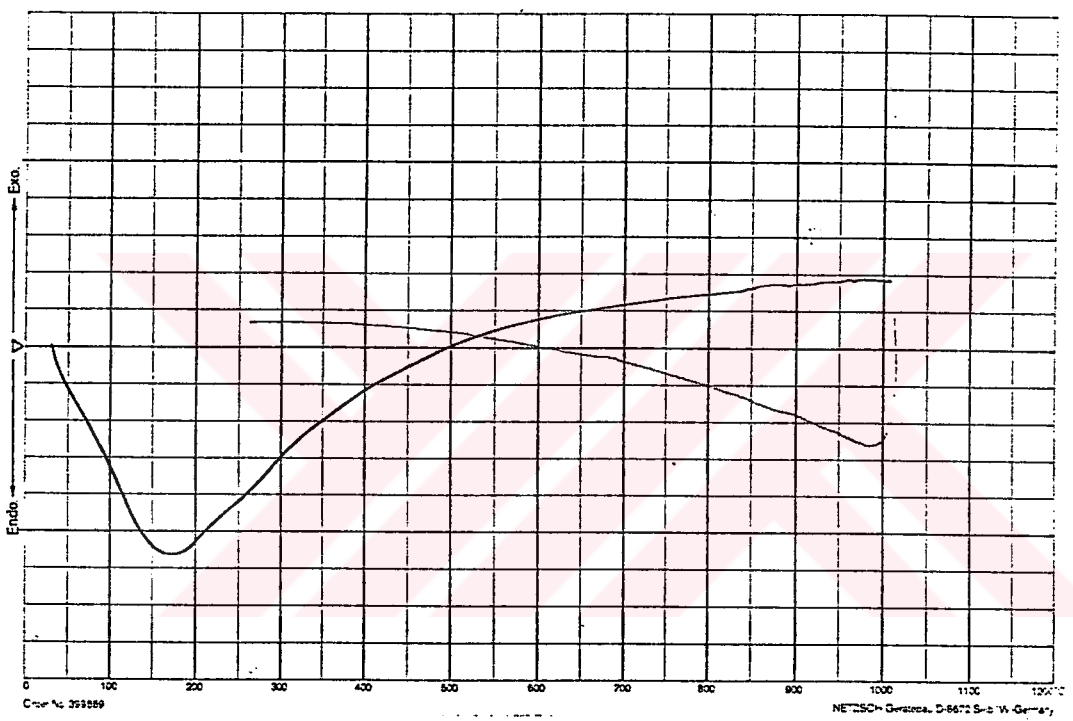
Yapılan hesaplamalar sonucu;

$W_{Klinoptilolit}$	: 87.34	= % 87
$W_{Feldspat}$	: 10.87	= % 11
W_{Kuvars}	: 1.90	= % 2

olarak tespit edilmiştir. Hesaplamalar için, K sabiti olarak $K_{Klinoptilolit}$ = 4.00, K_{Kuvars} = 0.35 ve $K_{Feldispat}$ = 1.62 olarak alınmış ve incelenen klinoptilolit pikleri içinde (2.79; 2.97; 3.55; 3.77; 3.96; 4.67; 5.12; 5.24; 5.90; 6.75; 7.89 ve 9.02) en büyük şiddete sahip 3.96 piki, feldispat için 3.18 veya 3.20 piki, kuvars için ise 3.34 A° piki kullanılmıştır (Şekil 4.5).

Minerallerde 450 °C'den sonra absorbsiyon enerjisinin yenildiği, böylece absorbe edilen suyun buharlaştığı kabul edilir. Bu sıcaklık değeri mineralin türüne göre bu değerden daha az veya fazla olabilir. Genelde bu sıcaklık civarında ağırlık kaybı nedeniyle bir pik oluşur. Bu pike kadar olan kayıp, nem kaybını; bundan sonraki kayıp ise kristal suyunun açığa çıktığı sıcaklığı gösterir

(Heulandit ve Klinoptilolit yapısal olarak birbirine çok benzemekle birlikte dehidratasyon ve stabilite davranışları tamamiyle farklıdır (Breck, 1974). Her iki minerale ait DTA eğrileri incelendiğinde Klinoptilolitin 750°C ve yukarısına kadar yapısında herhangi bir değişim görülmezken, Heulandit B için 230°C ve Heulandit için 300°C civarında değişim görülmektedir). Deneylerde kullanılan örneğe ait DTA analizleri incelendiğinde 160°C civarında büyük bir endotermik reaksiyon ve artan sıcaklık değerlerinde ise yapıda herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu veriler çalışılan örneğin Klinoptilolit olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.2. Temsili numunenin DTA eğrisi.

Çalışılan örneğe ait kimyasal analiz değerleri aşağıda verilmiştir.

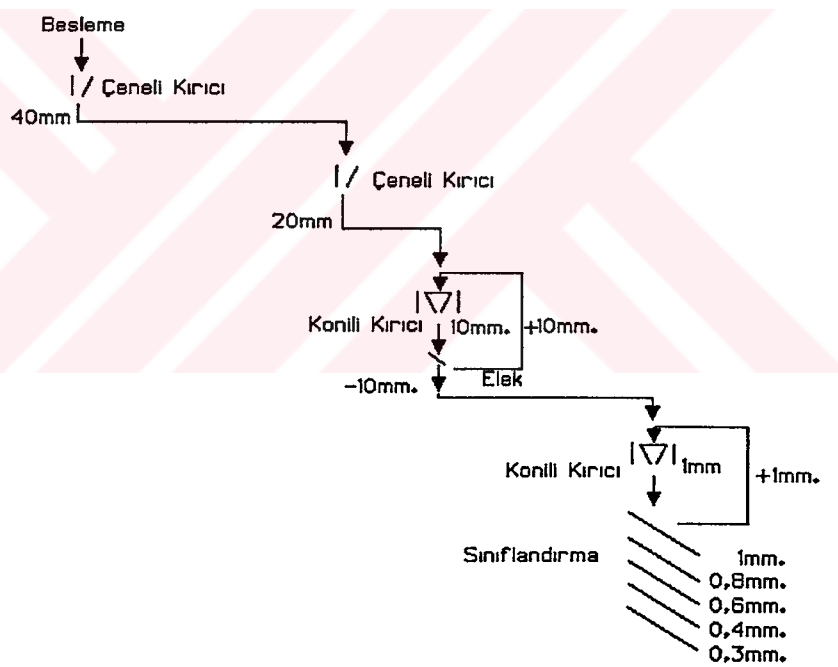
	%
SiO_2	64.00
Al_2O_3	13.56
Fe_2O_3	1.35
TiO_2	0.12
CaO	3.61
Na^+	0.445
K^+	3.61
H_2O	5.67

Bu sonuçlar klinoptilolit örneğin Ca^{++} ve K^{+} miktarları açısından zenginliği nedeniyle Ca-Klinoptilolit olduğunu göstermektedir. Gerek Klinoptilolitin diğer zeolit grubu minerallerinden ayrılmasında (Heulandit 3.75), gerekse iyon değişim işlemleri için önemli olan, (Si/Al oranı, 4.25-5.25 arasında değişmektedir). Kimyasal analiz değerleri kullanılarak, çalışılan örnek için;

SiO_2/Al_2O_3 = 4.72 olarak tespit edilmiştir.

4.2. Kırma Testleri

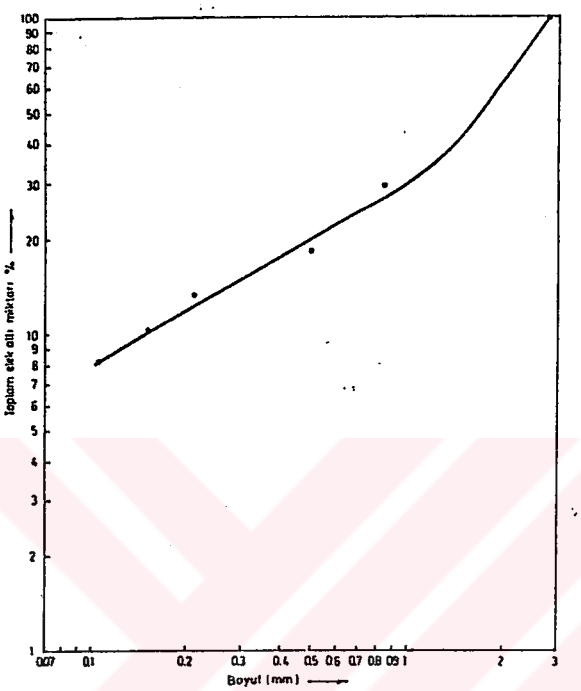
İyon değişim uygulamalarında, iyon değiştirici malzeme kullanım boyutu genellikle 0.8-0.6 mm 0.3-0.4 mm sınırları arasındadır. Bu nedenle deneysel çalışmalarda kullanılmak amacıyla ayrılan 50 kg'lık kısım kırma işlemine tabi tutulmuştur. Boyut küçültme işlemi sonrası istenilen ürün boyutunun birbirine çok yakın olması ve Klinoptilolit malzemenin kırılgan yapısı dikkate alınarak kırma işlemi kademeli olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. Kırma akım şeması

Numune öncelikle boğaz açıklığı 40 mm'ye ayarlanan çeneli kırıcıdan geçirilmiştir. 40 mm'nin altına indirilen malzeme çeneli kırıcının boğaz açıklığı 20 mm'ye ayarlanarak tekrar kırılmış ve ürün 20 mm'nin altına indirilmiştir. Malzemenin boyut küçültme karakterinin incelenmesi için bu üründen 1 kg'lık örnek alınarak elek analizi yapılmıştır. Farklı boyut grupları için elek altı ve elek üstü değerleri hesaplanarak Şekil 4.4'de verilen elek altı eğrisi çizilmiştir. Elek altı eğrisi incelendiğinde iri boyutlardaki eğiminin ince boyutlara oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Eğimdeki bu değişim tüf malzemesinin zeolitli kriptokristalin bir bağlayıcı ile bağlanmış taneli ve boşluklu yapısı

ile açıklanabilir.Bu sonuç Bigadiç tüflerinin kırılma karakteristiğinin incelendiği İ.T.Ü. UYG.-AR. Merkezi (1989) tarafından elde edilen neticeler ve Hector (ABD) Klinoptiloliti kırılma karakteristiği ile uyum göstermektedir. Sonuç olarak istenilenden daha ince malzeme miktarının minimumda tutulabilmesi için iki kademeli çeneli kırıcı ve kapalı devre çalışan 2 kademeli konili kırıcı kullanımının uygun olacağı kabul edilmiştir



d_{50} = 1 mm
d_{80} = 2.4 mm

Şekil 4.4. Boyut dağılımı

Çizelge 4.1. Elek analizi boyut grupları dağılımı

Boyut (mm)	Miktar (%)	Elek Üstü (%)	Elek Altı (%)
-2.80 +2.00	57.63	57.63	100
-2.00 +0.85	13.28	70.91	42.37
-0.85 +0.50	10.79	81.70	29.09
-0.50 +0.30	2.49	84.19	18.30
-0.30 +0.212	2.50	86.69	15.81
-0.212 +0.15	2.48	89.17	13.31
-0.15 +0.106	2.49	91.66	10.33
-0.106	8.34	——	8.34

Elek analizine alınan boyut gruplarında malzemenin genel karakteristiklerinin (mineralojik, kimyasal, yapısal) değişimi, bu boyut grupları için X-Ray, DTA, ve kimyasal analiz değerleri belirlenerek incelenmiştir.

Çizelge 4.2. Elek analizi boyut grupları için kimyasal analiz değerleri

Boyut (mm)	Miktar (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	SiO_2/Al_2O_3
+2.80	49.83	65.60	14.02	1.34	4.67
-2.80 +2.00	7.80	64.46	13.45	1.26	4.79
-2.00 +0.85	13.28	63.88	12.96	1.16	4.92
-0.85 +0.50	10.79	62.39	12.55	1.31	4.97
-0.50 +0.30	2.49	62.89	12.49	1.35	5.03
-0.30 +0.212	2.50	63.35	12.54	1.40	5.05
-0.212 +0.15	2.48	63.88	12.69	1.48	5.05
-0.15 +0.106	2.49	60.83	12.16	1.38	5.05
-0.106	8.34	60.04	12.05	1.30	4.98
	100.00	64.18	13.29	1.30	4.80

Çizelge 4.3. Elek analizi boyut grupları için X-Ray analiz sonuçları

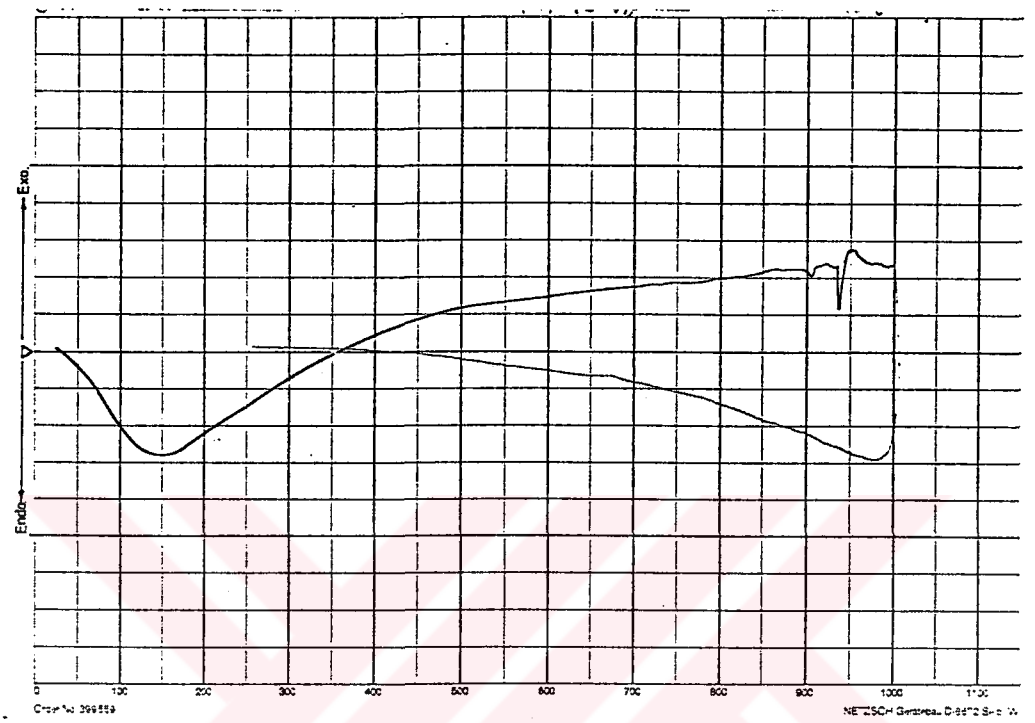
Boyut (mm)	% Miktar		
	$W_{Klinoptilolit}$	$W_{Feldspat}$	W_{Kuvars}
+2	87	11	2
+0.5	88	10	2
+0.3	87	11	2
+0.212	86	12	2
+0.150	87	11	2
-0.150	86	12	2
Ana numune	87	11	2

Çizelge 4.4. Elek analizi boyut grupları için DTA analiz sonuçları

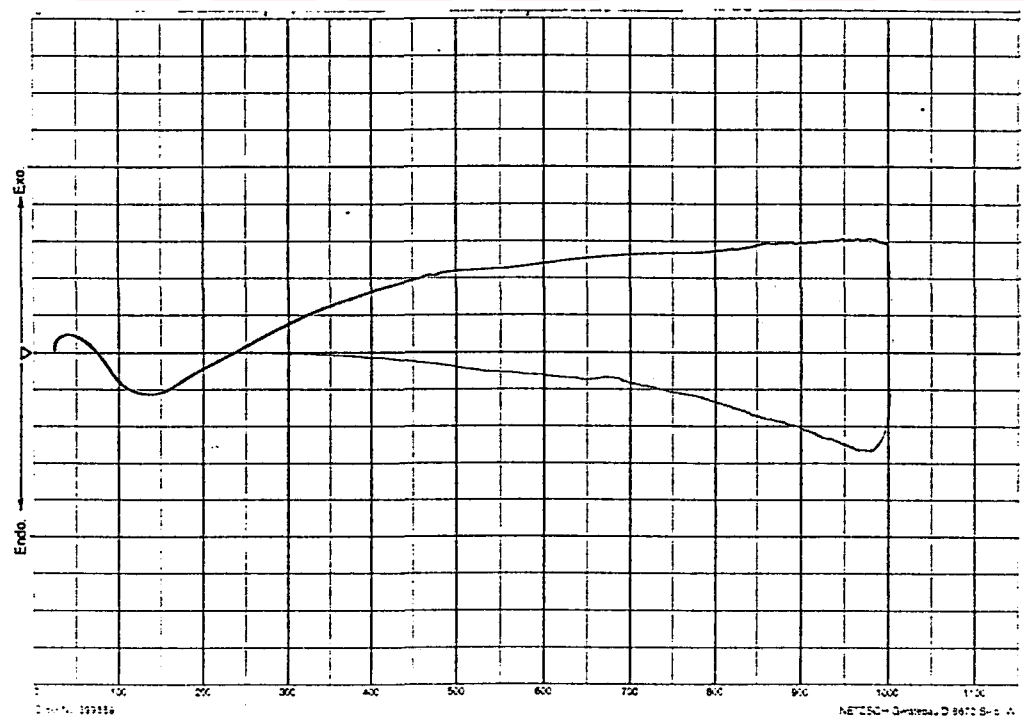
Boyut (mm)	Değişim
+2.80	Yok
+0.5	Yok
+0.3	Yok
+0.106	Yok
Ana numune	Yok

Operasyon Şartları:

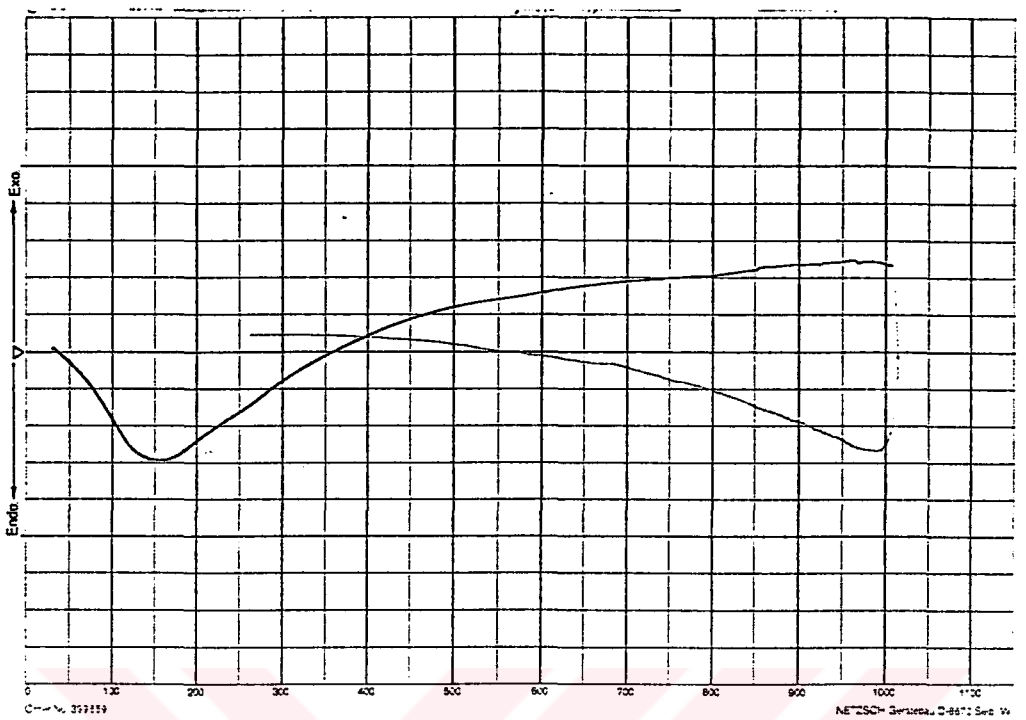
Oran; 0.2 V/cm, 1 mV/cm, Hız; 1 mV/K, 0.1 V/cm, Referans; Kalsine Kaolen, Program; 1000 °C



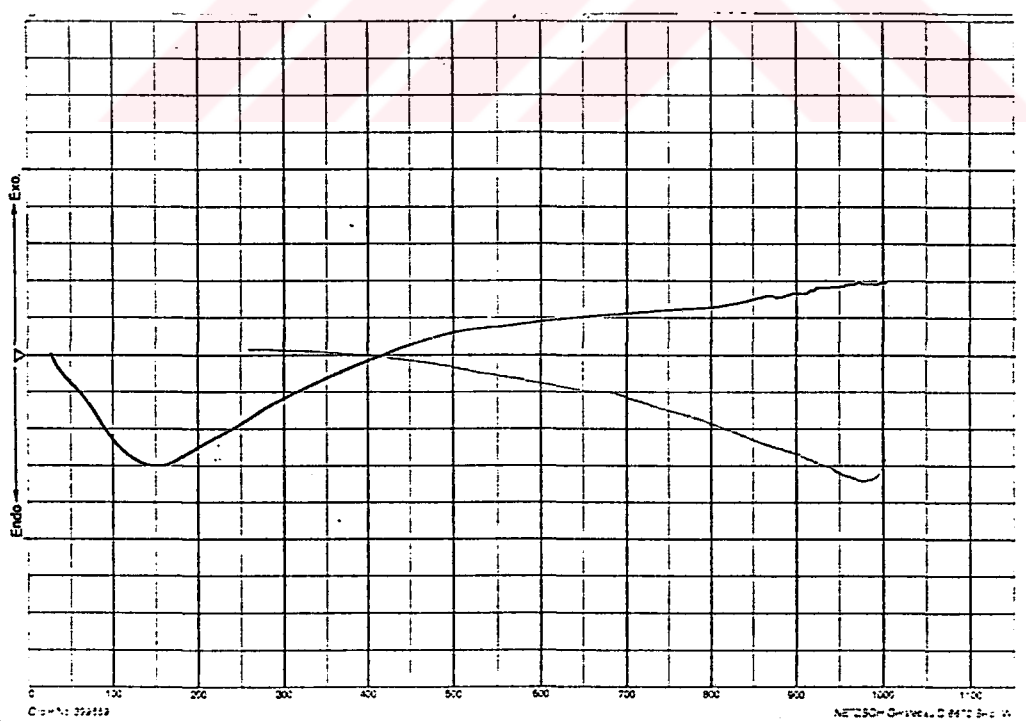
Boyut Grubu; + 2.80 mm.



Boyut Grubu; + 0.5 mm.



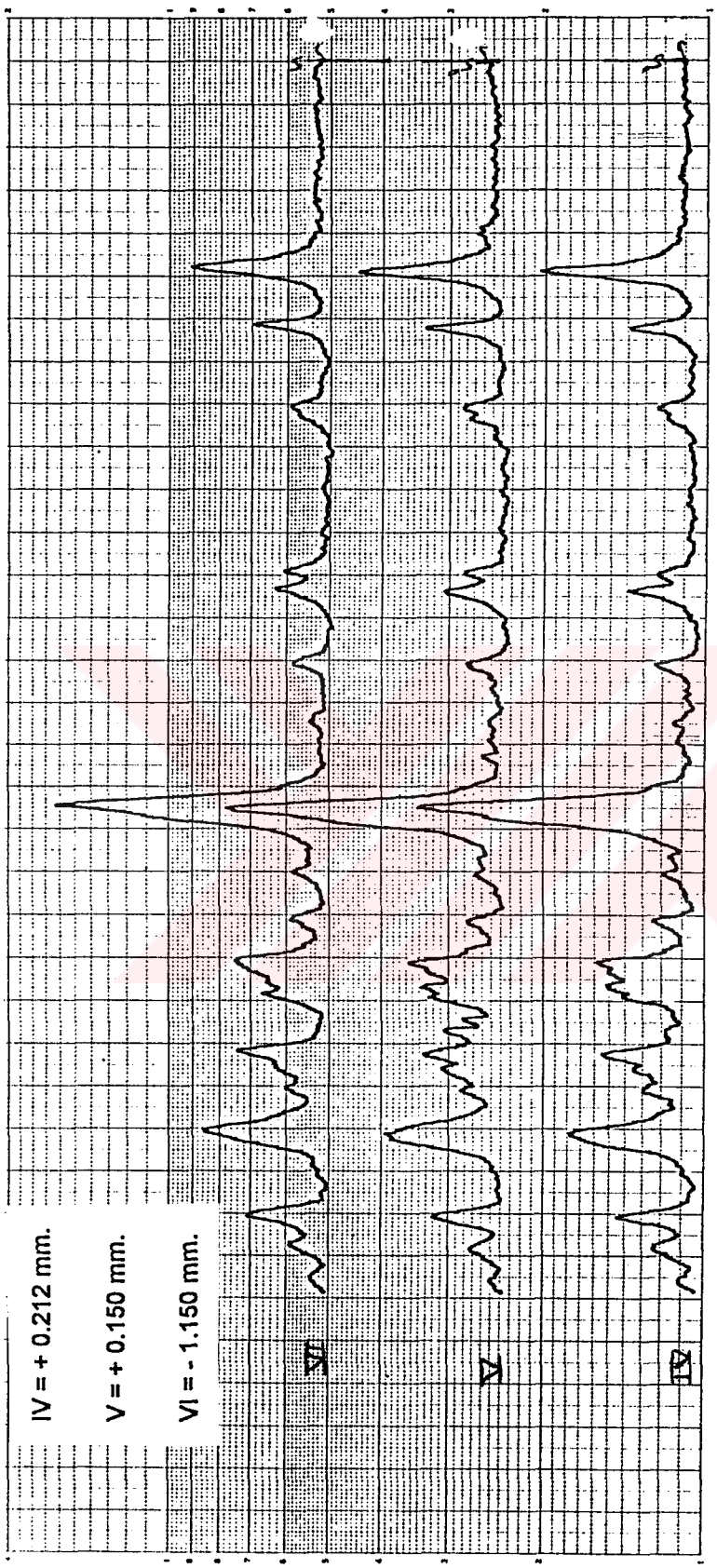
Boyut Grubu; + 0.3 mm.



Boyut Grubu; + 0.106 mm.

Şekil 3.5. Elek analizi boyut grupları için DTA analiz sonuçları.


I = + 2 mm.
II = + 0.5 mm.
III = + 0.3 mm.
III
II
I
KLN = Kliноptilolit
F = Feldspat
Q = Kuvars
2.73 KLN
2.79 KLN
3.07 KLN
3.19 KLN
3.17 F
3.21 F
3.36 Q
3.38 KLN
3.42 KLN
3.55 KLN
3.70 F
3.96 KLN
4.37 KLN
4.63 KLN
5.12 KLN
5.24 KLN
5.90 KLN
6.75 KLN
7.89 KLN
8.92 KLN
30
20
10
2θ



Şekil 3.6. Elek analizi boyut grupları için X-RAY analiz sonuçları.

4.3. İyon Değişim Deneyleri

4.3.1. Deneylerde kullanılan malzemeler ve cihazlar

Bigadiç bölgesi Klinoptilolitlerinin Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++} ve Hg^{++} metal iyonları için değişim kapasitesinin belirlenmesine yönelik çalışmada sentetik besleme çözeltilerinin hazırlanması için kullanılan malzemeler aşağıda verilmiştir.

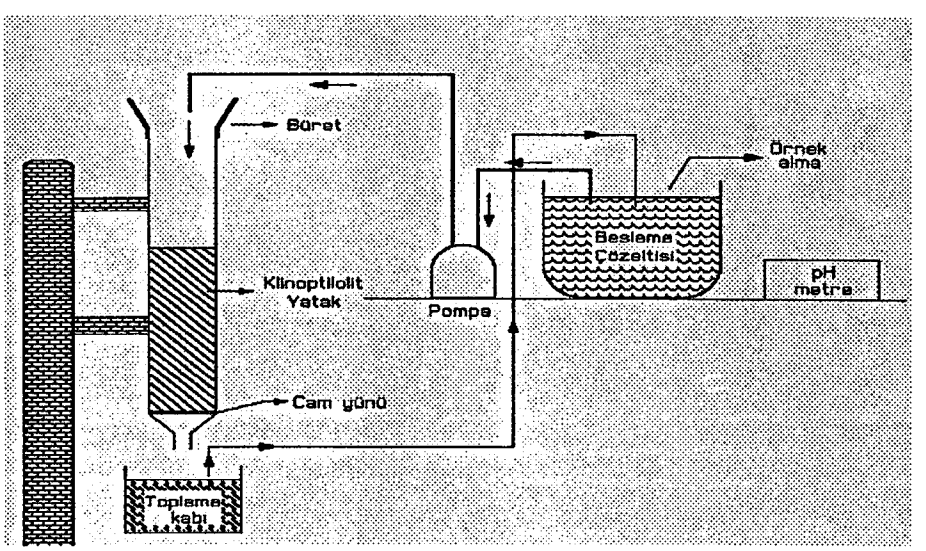
A- Ön işlem ve rejenerasyon çalışmaları

NaCl

B- İyon değişim devresi

Kurşun Nitrat ($Pb(NO_3)_2$)
Kadmiyum Nitrat ($Cd(NO_3)_2.4H_2O$)
Civa (2) Nitrat ($Hg(NO_3)_2$)
Bakır Nitrat ($Cu(NO_3)_2.8H_2O$)

Ön işlem, iyon değişimi ve rejenerasyon çalışmaları 2 farklı ölçekteki deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Ön işlem, iyon değişimi ve rejenerasyon işlemleri için operasyon performansını etkileyen, yatak malzemesi boyutu,yatak hacmi, pH, akış hızı, işlem süresi ve besleme çözeltisinin konsantrasyonu gibi faktörlerin değişim işlemi üzerindeki etkileri ve en iyi şartlarda Klinoptilolitin değişim kapasitesinin belirlendiği çalışmalar Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Endüstriyel kullanıma yönelik küçük ölçek test çalışmaları ise Şekil 4.8'de gösterilen deney sisteminde gerçekleştirilmiştir.

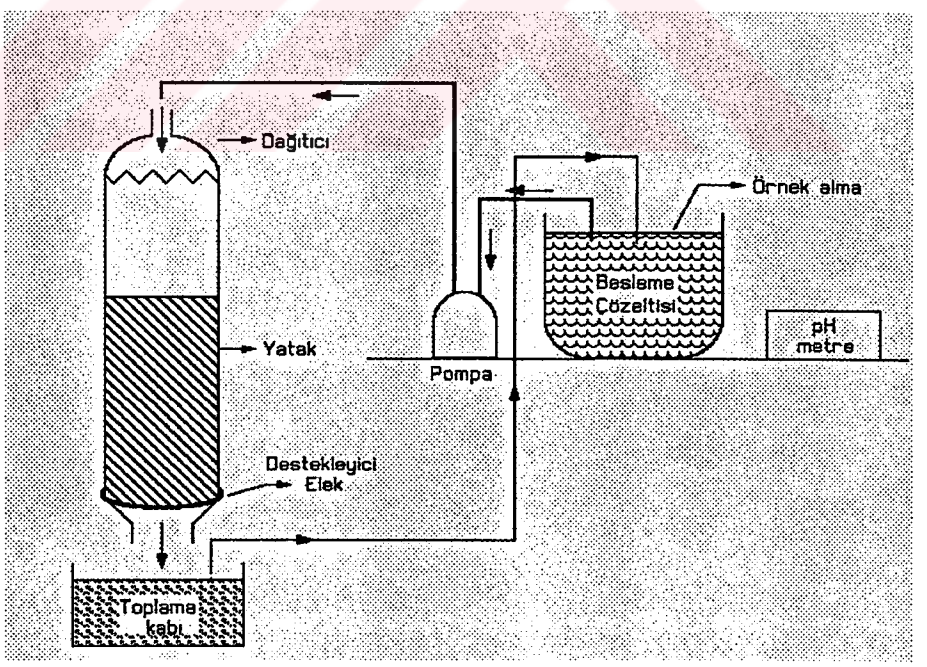


Kolon
Yüksekliği = 56.65 mm.
İç çapı = 10.6 mm.
Dış çapı = 12.8 mm.
Yatak
Yüksekliği = 33.99 mm.

Şekil 4.7. Deney düzeneği 1

İlk bölüm için, kolon olarak standart 50 ml'lik büret kullanılmıştır. Kolon içerisinde cam yünü ile desteklenen Klinoptilolit yatak ile sentetik çözelti arasındaki iyon değişimi için temas, ayarlanabilir çıkış debisine sahip peristaltik pompa yardımıyla besleme kabından alınan çözeltinin kolonun üst kısmından aşağı doğru verilmesi ile sağlanmıştır. Değişim esnasında devamlı homojen bir akış hızının elde edilmesi için yatak üzerinde belirli yükseklikte su sütunu oluşturularak değişim işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem öncesi ve işlem sırasında pH metre ile sürekli ölçümler alınarak ortam pH'ının sabit kalması sağlanmıştır. Tekrarlanan sürekli testler için örnek alımı 1 litre hacimli besleme kabından belirli zaman periyotlarında (1 saat) gerçekleştirilmiş ve iyon değişim dengesine ulaşıldıktan sonra besleme işlemi durdurulmuştur. Kırınım eğrisinin elde edilmesine yönelik sürekli test çalışmalarında ise örnekler kolon çıkışından alınmış ve çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonu ile aynı olduğu anda işlem durdurulmuştur. İyon değişim işlemi sonrası klinoptilolit yatak temiz su (distile su/çeşme suyu) ile yıkanarak kurutulmuş ve tartılmıştır.

Büret ölçeğinde elde edilen optimum şartların endüstriyel ölçeğe (scale-up) aktarılabilmesine yönelik çalışmalar; PVC malzemeden üretilen kolon içerisinde 36 cm yüksekliğinde klinoptilolit yatak oluşturularak, pompa yardımı ile besleme kabından alınan giriş çözeltisinin kolon üst kısmındaki dağıtıcıdan (kolon içerisinde kanallanmanın önlenmesi için) geçirilerek yatak ile teması şeklinde gerçekleştirilmiştir. NaCl tuz çözeltisi ile ön işlem sonrası yıkama işlemini takiben iyon değişim devresine geçilmiştir. Çıkış konsantrasyonun giriş konsantrasyonuna ulaşması ile iyon değişim devresi durdurularak yatak önce temiz su ile yıkanmış ve daha sonra rejenerasyon devresine alınmıştır.



Kolon
Yüksekliği = 85 cm.
İç çapı = 4.5 cm.
Yatak
Hacmi = 573.91 cm^3.

Şekil 4.8. Deney düzeneği 2

Her iki sistem için de rejenerasyon devresinde benzer yöntem kullanılmıştır. NaCl tuz çözeltisi ile temas ettirilen iyon değiştirici yatak iyon değişim işlemi sonrası yatakta kalabilecek tuz

birikimlerinin uzaklaştırması için temiz su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

Ön işlem, iyon değişimi ve rejenerasyon bölümlerine ait örneklerin sodyum analizleri Jenway PFP7, alev fotometresinde, metal iyonu analizleri ise Perkin-Elmer 400 ve PF9100 Phillips atomik absorbsiyonunda standart analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.2. Ön işlem çalışmaları

Klinoptilolit, iyon değişim işlemlerinde kullanılmadan önce, diğer endüstriyel kullanımlara benzer şekilde belirli boyut gruplarına sınıflandırılır. Boyut etkisinin yanı sıra fiziksel ve kimyasal aktivasyonda klinoptilolitin iyon değişim kapasitesi üzerinde etkilidir. Ames (1962, 1964, 1971), Murphy (1976), Seyfort (1975). Jorgensen (1976), Semmens ve Klieve (1979) asit ile işlem, tuz çözeltisi (NaCl), ısı ile aktivasyon gibi ön işlemlerin klinoptilolitin iyon değişim kapasitesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ames; asit ile işlemin kapasite üzerinde artırıcı bir etki yaratmadığını; Murphy, asit + NaOH tekniğinin değişim kapasitesini % 20 artırdığını; Seyfort; tuz çözeltisi ile yeniden işlemin asit ile yıkamaya oranla daha iyi sonuçlar verdiğini, Jorgensen ise yalnızca NaOH ile ön işlemin klinoptilolit aktivasyonu için yeterli olduğunu ve Semmens ve Klieve ise ısı aktivasyonunun diğer ön işlemlere oranla daha etkili olduğunu ileri sürmüşlerdir (Klieve, et al, 1980). Sonuç olarak klinoptiloliti sodyum formuna dönüştürmek amacıyla NaCl çözeltisi ile rejenerasyonun tüm örnekler için değişim kapasitesi artırırken diğer ön işlemler kllinoptilolit yatağına ve kapasite ölçüm tekniklerine bağlı olarak değişik değerler vermektedir .

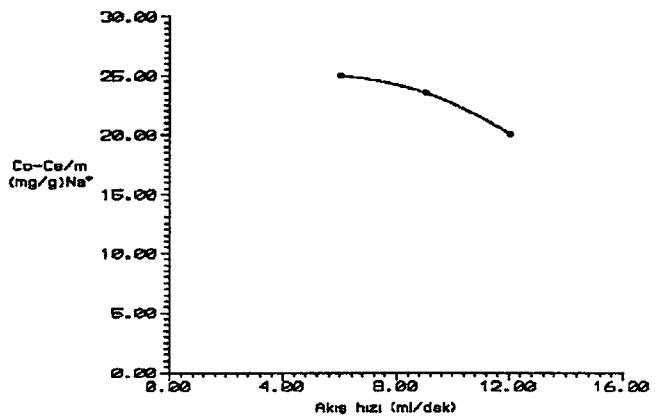
Klinoptilolitin iyon değişim proseslerinde kullanımını sağlayan faktörlerden birisi de belirli iyonlara karşı gösterdiği seçicilik kadar, değişim operasyonun maliyetidir. Değişim işlemlerinde maliyeti artıran parametrenin rejenerasyon devresi olduğu göz önüne alındığında, en az reaktif harcamasının en uygun yöntem olacağı açıktır.

Ön işlemler için göz önünde bulundurulması gereken diğer bir faktör de uygulanan yönteme bağlı olarak klinoptilolit çözünmeden dolayı meydana gelen ağırlık kaybı değişimidir. Isı aktivasyonu % 4'lük bir ağırlık kaybına neden olurken sırasıyla NaOH ve asit ile işlem için bu değerler % 2 ile % 9'dur.

Çalışmada kullanılan Bigadiç bölgesi klinoptilolitleri kalsiyum formundadır. Bu nedenle iyon değişim devresi öncesi sodyum formuna dönüştürülmesi için örnekler NaCl tuz çözeltisi ile ön işlemden geçirilmiştir. Çözelti akış hızı (flow rate), çözelti konsantrasyonu ve ortam pH'ının değişim performansı üzerindeki etkisi incelenerek değişim için en uygun şartlar belirlenmiştir.

Akış Hızı

Sabit pH (5-6), çözelti konsantrasyonu (30 g NaCl/lt), yatak hacmi (30 cm^3, 23 g) için değişik akış hızları altında Na^+ değişimi şekilde görülmektedir.



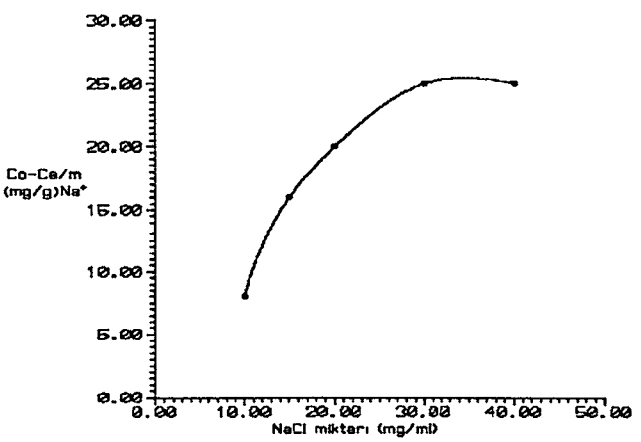
C_o : Başlangıç konsantrasyonu (mg/lt)
C_e : Çıkış konsantrasyonu (mg/lt)
m : Klinoptilolit yatak kütlesi (g)

Şekil 4.9. Akış hızı değişimine bağlı olarak kinoptilolit tarafından tutulan Na^+ iyon miktarı değişimi.

Akış hızı artıkça Na^+ değişim miktarında bir azalma görülmektedir.

NaCl Konsantrasyonu

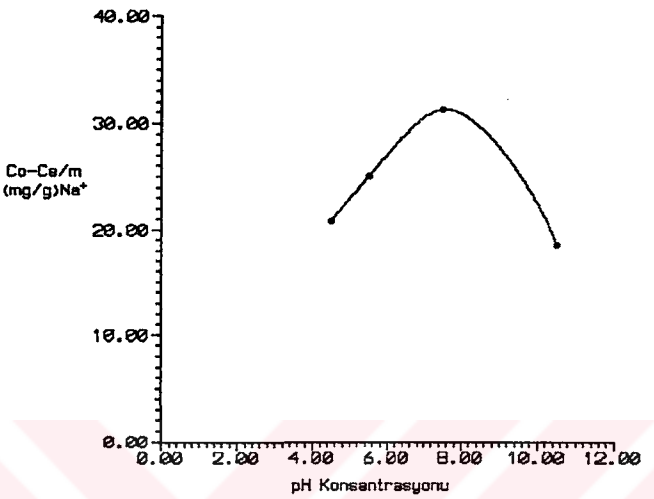
Sabit pH (5-6), yatak hacmi (30 cm^3, 23 g) ve akış hızında (6 ml/d, 12 BV) NaCl konsantrasyonu etkisi incelenmiştir. NaCl konsantrasyon artışına bağlı olarak yer değiştiren Na^+ miktarında da bir artış olduğu ve 30 mg/lt NaCl konsantrasyonundan sonra değişim kapasitesinde herhangi bir artışın meydana gelmediği görülmüştür (BV=Yatak hacmi=30 cm^3).



Şekil 4.10. NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit tarafından tutulan Na^+ iyon miktarı değişimi.

pH

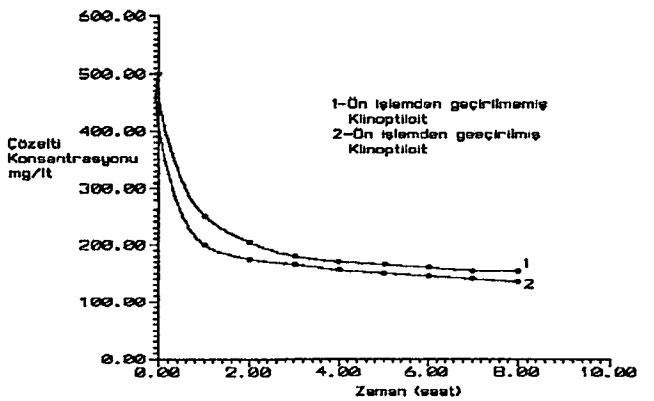
Yukarıda belirlenen sabit parametreler; NaCl konsantrasyonu (30 g/lt), yatak hacmi (30 cm^3/ 23 g) ve akış hızı (6 ml/d) için değişen pH değerlerine göre Na^+ iyonu değişimi incelenmiştir.



Şekil 4.11. pH değişimine bağlı olarak klinoptilolit tarafından tutulan Na^+ iyon miktarı değişimi.

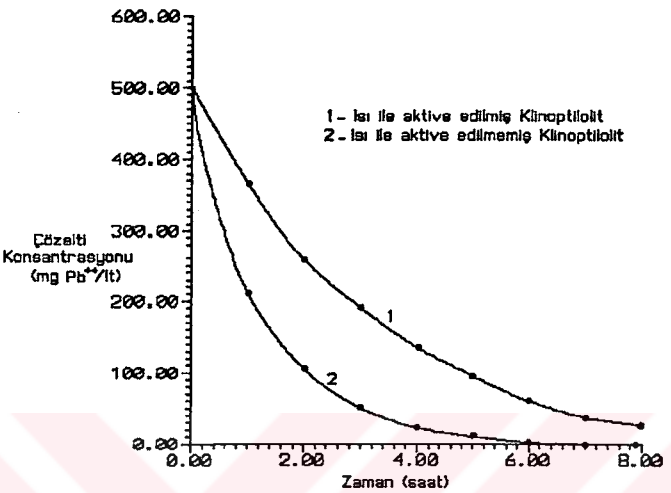
Şekil 4.11'den de görülebileceği gibi değişim işlemi için en uygun pH 7,5'tur. Sonuç olarak, 6 ml/d akış hızı; pH 7.5 ve 30 g/lt NaCl miktarı tuzla ön işlem için en uygun şartlardır. Ön işlem sonrası klinoptilolit yatak saf suyla yıkanmış ve iyon değişim işlemleri öncesinde 100 °C'de, etüv içerisinde bir gece bekletilmiştir.

NaCl ile ön işlemden geçirilmiş ve geçirilmemiş klinoptilolit yatağı değişim kapasitelerinin incelenmesi için yapılan deneyler sonucunda, ön işlemin klinoptilolitin iyon değişim kapasitesini arttırdığı tesbit edilmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Ön işlemden geçirilmiş yatak ile, ön işlemden geçirilmemiş yatak değişim kapasiteleri.

NaCl ile ön zenginleştirme işlemine ek olarak Semmens ve Klieve tarafından belirtilen ısı aktivasyonunun değişim kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Isı aktivasyonu için numune 600 °C'de bir saat bekletildikten sonra bir gece soğutulmuştur. Isı aktivasyonuna ait değişim eğrisi Şekil 4.13.'de görülmektedir.



Şekil 4.13. Isı aktivasyonunun değişim kapasitesi üzerindeki etkisi.

Isı aktivasyonunun Bigadiç bölgesi zeolitleri için uygun olmadığı görülmüştür.

4.3.3. İyon değişimini etkileyen faktörler

İyon değişim işleminin etkinliği, iyon değiştirici malzeme (klinoptilolit) özellikleri (parça boyutu, kimyasal kompozisyonu ve işlem esnasındaki dayanımı vs.), akışkan özellikleri (çözelti konsantrasyonu, çözelti içerisindeki değişimi istenen maddenin çözünürlüğü vs.) ve uygulanım karakteristikleri (yatak boyutu, akış hızı, pH, sıcaklık, ortamda diğer çözünmüş madde varlığı ve işlem süresi gibi) faktörlere bağlı olarak değişir. Kullanılmış sulardan ağır metal iyonları (Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++}, Hg^{++})'nın uzaklaştırılmasına yönelik bu çalışmada, iyon değiştirici malzeme olarak seçilen klinoptilolitin ön işlem sonrası seçilen metal iyonları için en uygun işlem şartlarının belirlenebilmesi amacıyla;

- Klinoptilolit parça boyutu
- Yatak hacmi
- pH
- Akış hızı
- İşlem süresinin

değişim kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. İyon değişim işlemleri Şekil 4.7'de belirtilen deney sistemi içerisinde seçilen metal iyonları tuzlarının distile su içerisinde çözülmesi ile elde edilen sentetik besleme çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar bölüm

sonunda belirtilerek, artan çözelti konsantrasyonları için değişim dengesi ve kapasite hesaplamasına yönelik çalışmalar bu şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

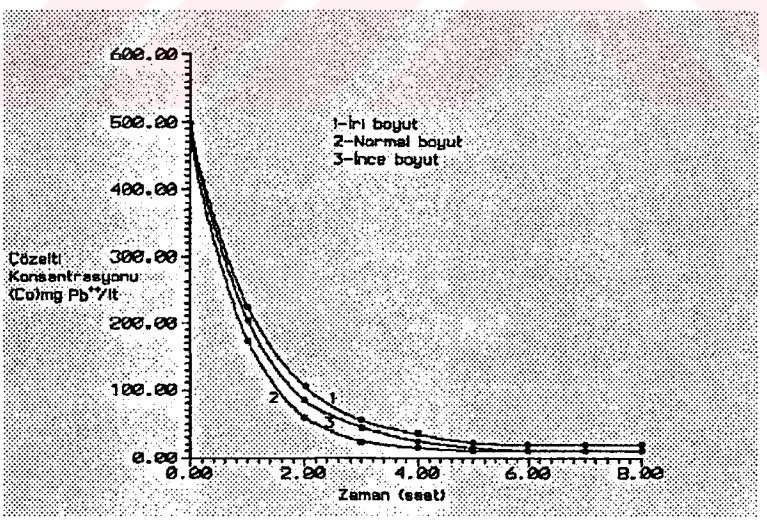
Parça Boyutu

Kırma işlemi sonrası, 0.850-2 mm; 0.6-0.850 mm ve 0.425-0.6 mm boyut gruplarında sınıflandırılan klinoptilolit için yapılan çalışmalar aşağıda belirtilmiştir.

Deney Şartları

-1-
Sabit tutulan parametreler.
Besleme çözeltisi konsantrasyonu : 500 mg Pb^{++}/lt
Akış hızı : 12 ml/d
Yatak hacmi: 30 cm^3
pH : 4.5

Parça boyutu değişkeni
1. 0.850-2 mm
2. 0.6-0.850 mm
3. 0.425-0.6 mm



Şekil 4.14. 500 mg Pb^{++}/lt besleme çözeltisi için yer değiştiren Pb^{++} iyon miktarının yatak parça boyutuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.14.'den de görülebileceği gibi, iri boyut (0.825 - 2 mm)'lu malzemenin kullanılması durumunda, diğer boyut gruplarına oranla değişim oranı düşmektedir. 0.425-0.6 mm boyutu en iyi randımanın elde edildiği sonuç olarak gözükmekle birlikte, azalan akış hızları için (rejenerasyon-ön işlem) kolon içerisinde tıkanmaların meydana gelmesi nedeniyle işlem sonu benzer randıman değerlerine sahip 0.6-0.850 mm boyutu uygun boyut aralığı olarak belirlenmiştir.

Yatak Hacmi

Değişim kolonu içerisinde uygun yatak boyutunun belirlenmesi amacıyla diğer değişken parametreler sabit tutularak değişen yatak hacimleri için değişim zamanının fonksiyonu altında çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu ve değişim miktarının dağılımı incelenmiştir.

Deney Şartları

-1-

Sabit tutulan parametreler:
Besleme çözeltisi konsantrasyonu : 500 mg Pb^{++}/lt
Akış hızı : 7,5 ml/d
Parça boyutu : 0.6-0.850 mm
pH : 4.5

Yatak hacmi değişkeni
20 cm^3
30 cm^3

-2-

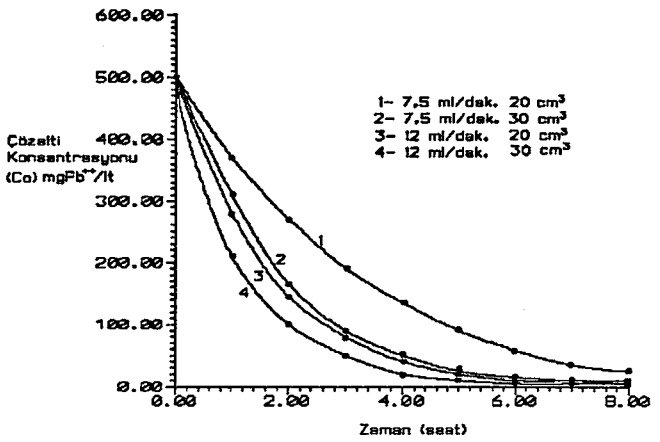
Sabit tutulan parametreler:
Besleme çözeltisi konsantrasyonu : 500 mg Pb^{++}/lt
Akış hızı : 12 ml/d
Parça boyutu : 0.6-0.850 mm
pH :4.5

Yatak hacmi değişkeni
20 cm^3
30 cm^3

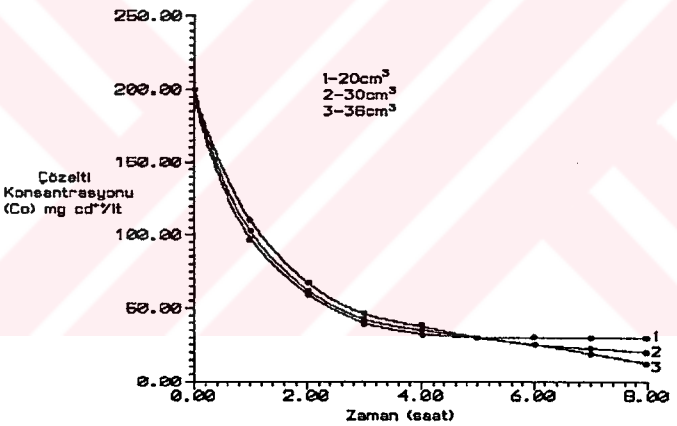
-3-

Sabit tutulan parametreler:
Besleme çözeltisi konsantrasyonu : 200 mg Pb^{++}/lt
Akış hızı : 7.5 ml/d
Parça boyutu : 0.6-0.850 mm
pH : 4.5

Yatak hacmi değişkeni
20 cm^3
30 cm^3
36 cm^3



Şekil 4.15. 500 mg Pb^{++}/lt besleme çözeltisi için yer değiştiren Pb^{++} iyon miktarının değişen yatak hacimlerine göre değişimi.



Şekil 4.16. 200 mg Cd^{++}/lt besleme çözeltisi için yer değiştiren Cd^{++} iyon miktarının değişen yatak hacimlerine göre değişimi.

Şekil 4.15. incelendiğinde 20 cm^3'lik yatak hacmi kullanımının, 30 cm^3'ye oranla denge değerine erişmek için akış hızı ile orantılı olarak daha fazla süreye ihtiyaç göstermesi, başlangıç ve çıkış ara değerleri için değişim miktarları arasındaki fark nedeni ile uygun olmadığı görülmektedir. Şekil 4.16. incelendiğinde ise Şekil 4.15.'den farklı olarak 36 cm^3lik yatak hacmi kullanımı incelenmiş ancak, çıkış değerindeki çok ufak farklılık dışında 30 cm^3'lik yatak hacmi kullanımı ile belirgin bir farklılık gözlenememiştir. 30 cm^3'lik yatak hacmi kullanımı sonucu, Breck (1973) ve Klieve-Semmens (1979)'in yaptıkları çalışmalarla benzerdir. Her iki araştırmacı da toplam kapasite ölçümleri için çalışmalarında 50 cm^3'lik kolon içerisinde 30 cm^3'lik yatak kullanmışlardır.

pH

Kullanılmış sularda metal iyonları; çözünür, çözünmeyen, inorganik, metal organik, oksitlenmiş veya indirgenmiş formlarda bulunurlar. Bu nedenle metal uzaklaştırmaya yönelik arıtım prosesleri metalin çözeltide bulunduğu forma göre seçilir veya çözelti içerisindeki metal iyonları arıtma prosesine uygun forma dönüştürülür. Kullanılmış sularda metal iyonlarının iyon değişimi veya adsorpsiyon yöntemi ile arındırılmaları için iyonik halde kalmaları istenir. Metal iyonlarının iyonik formları da bulundukları sulu ortamın pH'ı ile yakından ilgilidir. Asitik pH değerlerinde birçok metal iyonu iyonik yapıda iken pH'ın artması halinde metal iyonları metal hidroksitler halinde çökelirler. Bu genel yaklaşım içinde iyon değişim işlemi üzerinde pH'ın etkisi incelenirken metal iyonlarının iyonik halde bulundukları asidik pH'lar dikkate alınmış ve iyon değiştirici olarak kullanılan malzemenin asit ortam dayanımı da göz önünde tutularak değişim aralığı pH 4.5-6 arasında sınırlandırılmıştır.

Deney Şartları

-1-

Sabit tutulan parametreler:

Besleme çözeltisi konsantrasyonu : 200 mg Pb^{++}/lt
Akış hızı : 7 ml/d
Parça boyutu : 0.6-0.850 mm
Yatak hacmi : 30 cm^3

pH değişkeni

5.2
6

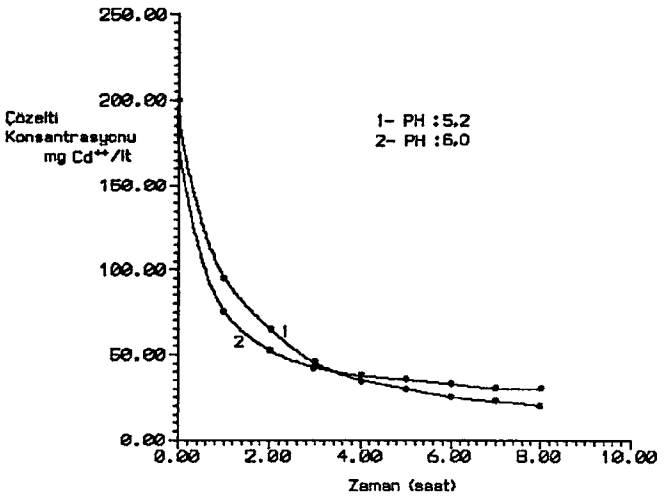
-2-

Sabit tutulan parametreler:

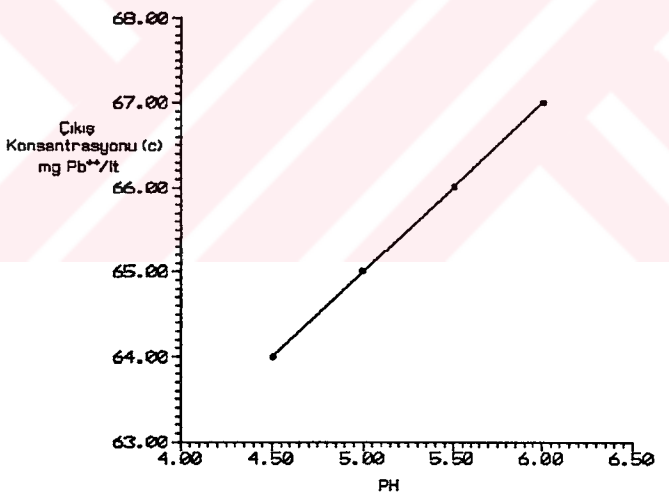
Besleme çözeltisi konsantrasyonu : 300 mg Pb^{++}/lt
Akış hızı : 12 ml/d
Parça boyutu : 0.6-0.850 mm
Yatak hacmi : 30 cm^3

pH değişkeni

4.5
5.2
6



Şekil 4.17. 200 mg Cd^{++}/lt besleme çözeltisi için yer değiştiren Cd^{++} iyon miktarının, pH'a bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.18. 300 mg Pb^{++}/lt besleme çözeltisi için yer değiştiren Pb^{++} iyon miktarının, pH'a bağlı olarak değişimi.

Akış Hızı

İyon değişim işlemi esnasında değişim işleminin etkinliği büyük ölçüde işlem sırasında karşılıklı yer değiştiren iyonlar arasında istenilen denge durumunun elde edilebilmesine bağlıdır. İstenilen denge, besleme çözeltisi içerisinde yer değiştirmesi istenilen metal iyonu ile klinoptilolit bünyesindeki Na^{+} iyonunun eşdeğer miktardaki karşılıklı yer değişimi ile sağlanır. Değişim için gerekli temas süresi de çözeltinin yatak boyunca geçiş hızı ile direk olarak bağlantılıdır. Bu çalışmada akış hızının 6, 9 ve 12 ml/d değerleri için zamana bağlı olarak klinoptilolit yatak tarafından tutulan metal iyonu miktarı incelenerek deney sistemi için uygun akış hızı tespit edilmiştir.

Deney Şartları

-1-

Sabit tutulan parametreler:

Besleme çözeltisi konsantrasyonu : 500 mg Pb^{++}/lt

Parça boyutu : 0.6-0.850 mm

Yatak hacmi : 30 cm^3

pH : 4.5

-2-

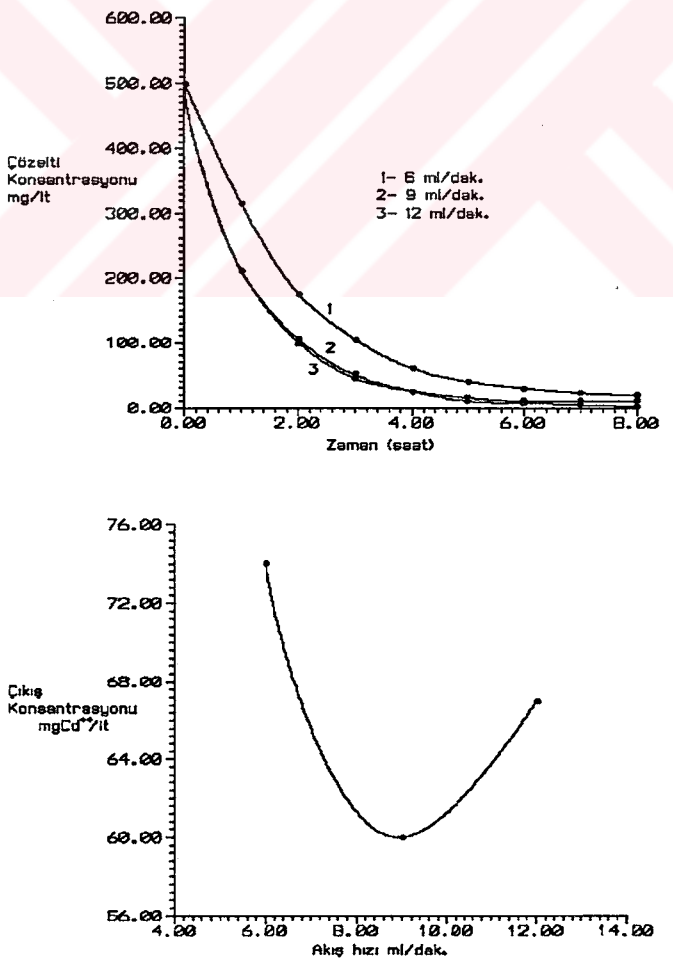
Sabit tutulan parametreler:

Besleme çözeltisi konsantrasyonu : 300 mg Cd^{++}/lt

Parça boyutu : 0.6-0.850 mm

Yatak hacmi : 30 cm^3

pH : 4.5



Şekil 4.19. 500 mg Pb^{++}/lt besleme çözeltisi için yer değiştiren Pb^{++} iyon miktarının, akış hızına göre değişimi.

Yatak malzemesi parça boyutu	: 0.6-0.850 mm
Yatak hacmi	: 30 cm^3 (23 gr)
pH	: 4.5
Akış hızı	: 9 ml/dak (18 BV)
İşlem süresi	: 8 saat

4.3.4. İyon değişim dengesi

İyon değişim işleminde, iyon değiştirici bir malzemenin belirli bir iyon için değişim kapasitesi, bir önceki biçimde incelenen faktörler dışında ve bu iyon için iyon değiştiricinin gösterdiği seçimliliğe bağlı olarak değişir. Artan besleme çözeltisi konsantrasyonu ve yüksek seçimlilik değişim kapasitesinin de artmasına neden olur. Bu çalışmada besleme çözeltisi artışına bağlı olarak iyon değişim etkinliğinin belirlenmesi için;

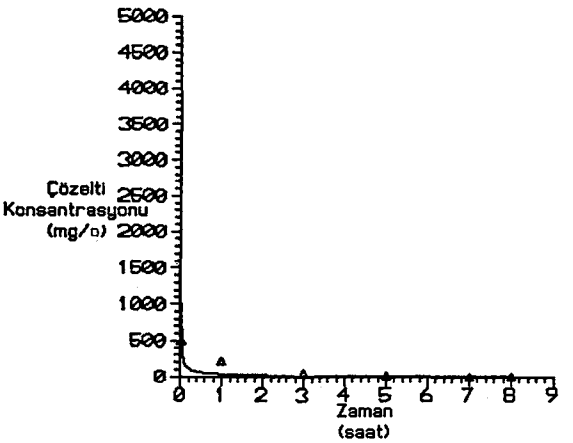
Kurşun (Pb^{++}) iyon değişimi;
500, 1500, 3000, 4500 mg Pb^{++}/lt

Kadmiyum (Cd^{++}) iyon değişimi
300, 500, 800, 1600, 2500 mg Cd^{++}/lt

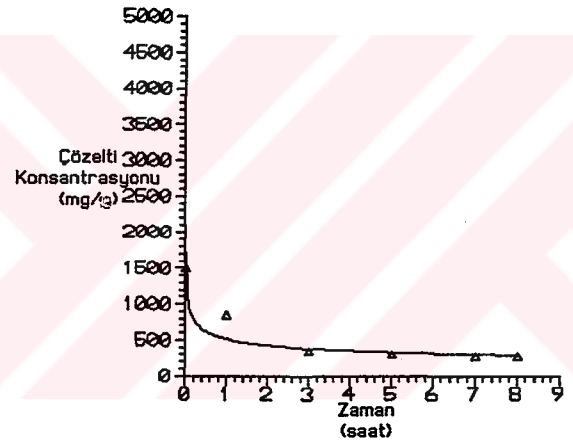
Bakır (Cu^{++}) iyon değişimi
300, 600, 900, 1500, 2500 mg Cu^{++}/lt

Civa (Hg^{++}) iyon değişimi
300, 600, 900, 1500, 2500, 3000 mg Hg^{++}/lt

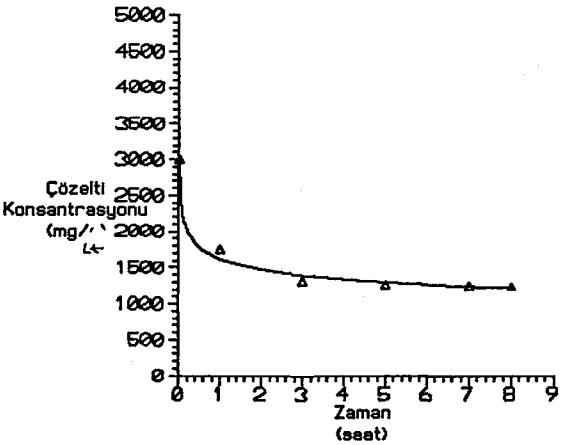
konsantrasyona sahip besleme çözeltileri ile deneyler yapılmış ve deney sonuçları Şekil 4.21 ile Şekil 4.41 arasında verilmiştir. Şekiller incelendiğinde artan besleme çözeltisi konsantrasyonu ile klinoptilolitin değişim kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Bu artış nispeten düşük konsantrasyonlar için oldukça yüksek değerlere ulaşırken, artan değerler için değişim miktarı artışı giderek azalmakta ve belirli bir konsantrasyon değerinde sona ermektedir (Şekil 4.56).



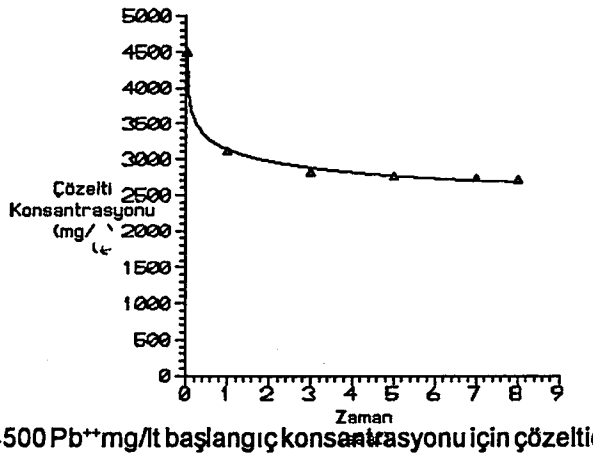
Şekil 4.21. 500 Pb^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Pb^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



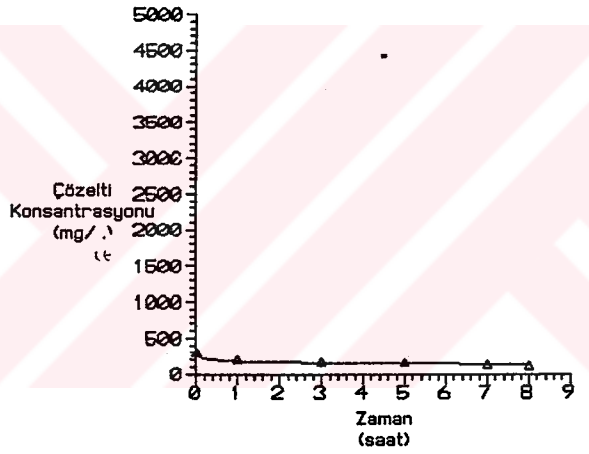
Şekil 4.22. 1500 Pb^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Pb^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



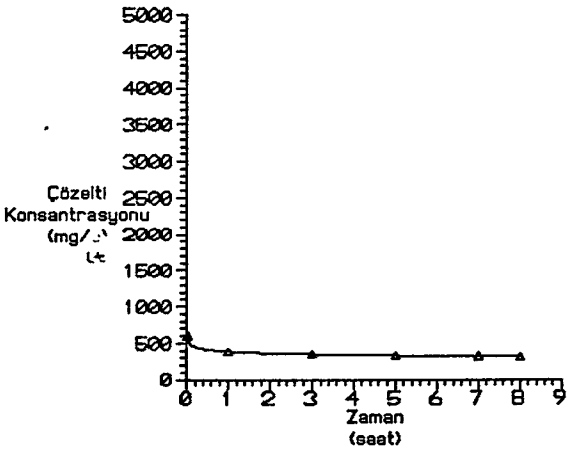
Şekil 4.23. 3000 Pb^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Pb^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



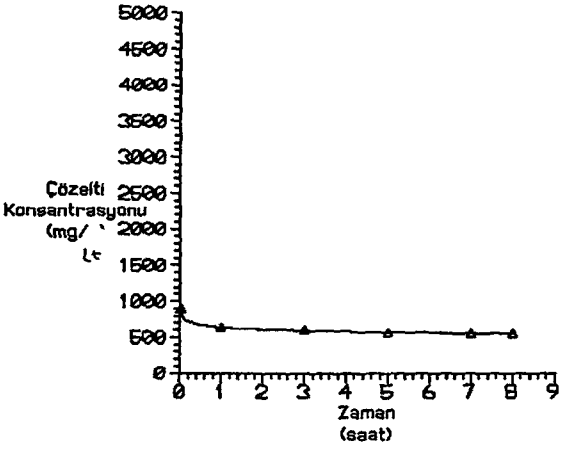
Şekil 4.24. 4500 Pb^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Pb^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



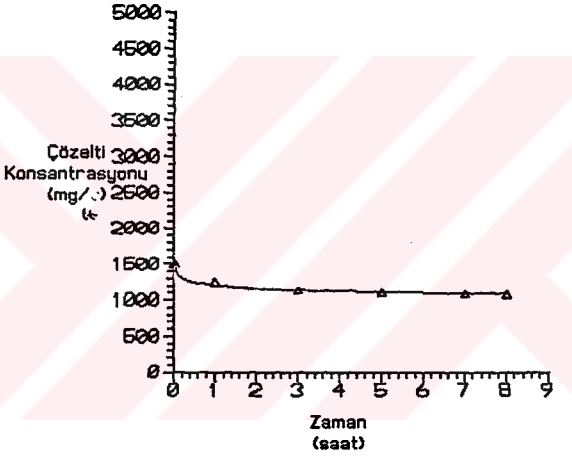
Şekil 4.25. 300 Cu^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



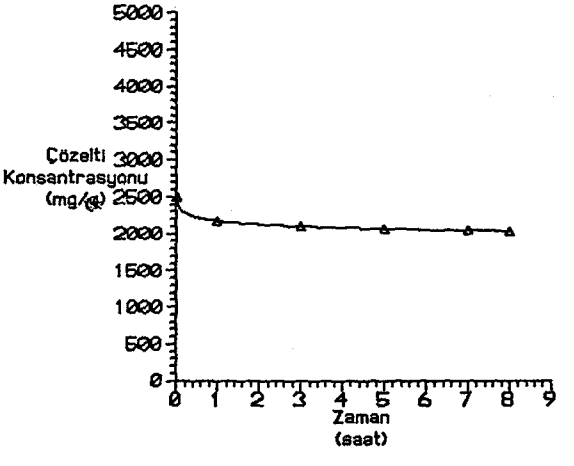
Şekil 4.26. 600 Cu^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



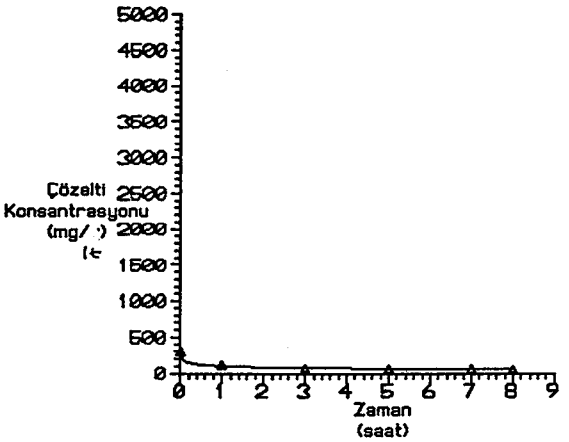
Şekil 4.27. 900 Cu^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



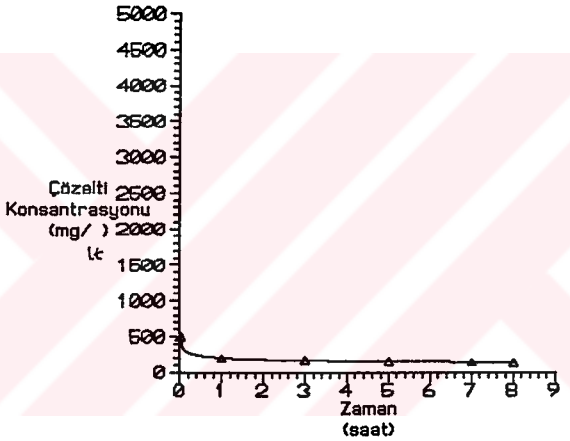
Şekil 4.28. 1500 Cu^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



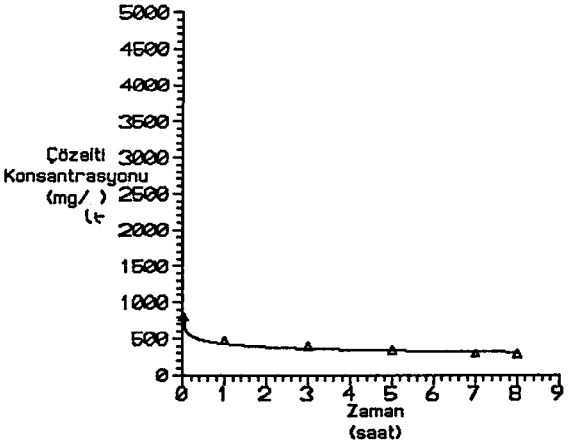
Şekil 4.29. 2500 Cu^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cu^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



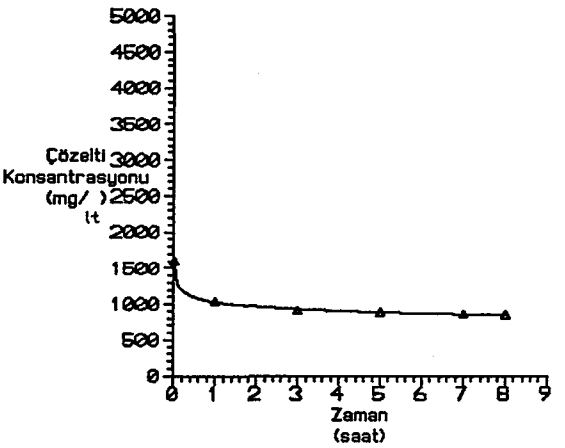
Şekil 4.30. 300 Cd^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



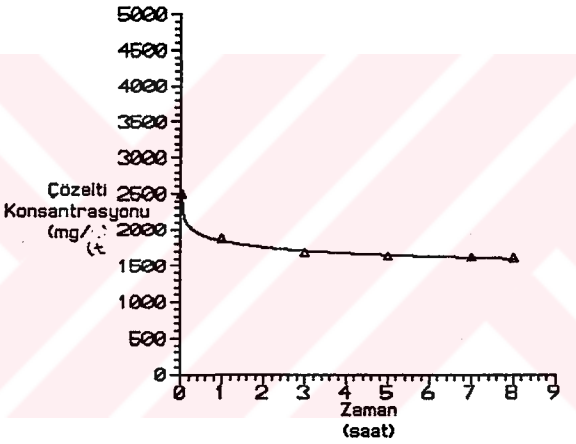
Şekil 4.31. 500 Cd^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



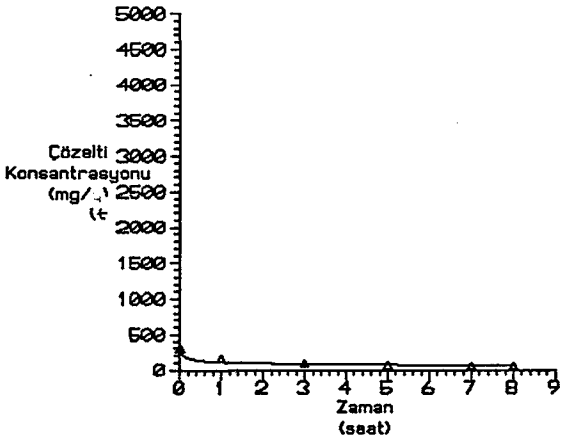
Şekil 4.32. 800 Cd^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



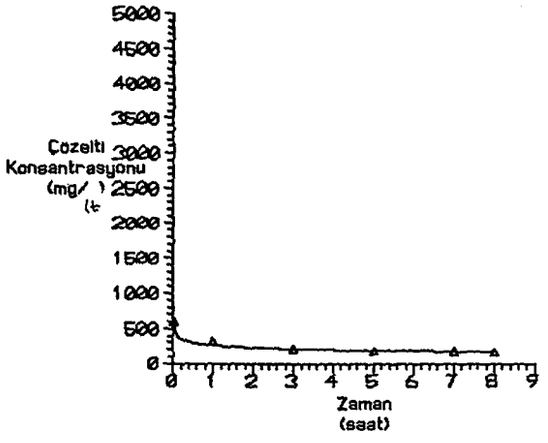
Şekil 4.33. 1500 Cd^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



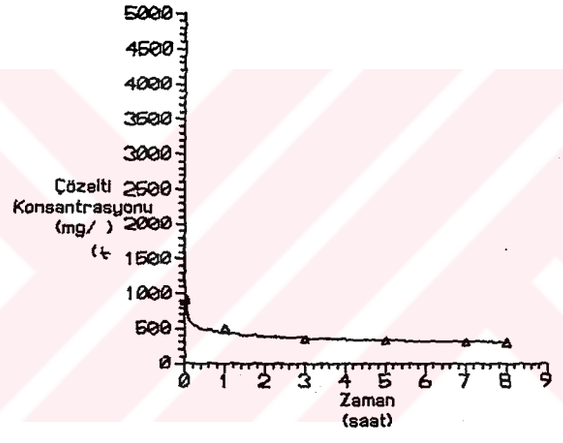
Şekil 4.34. 2500 Cd^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Cd^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



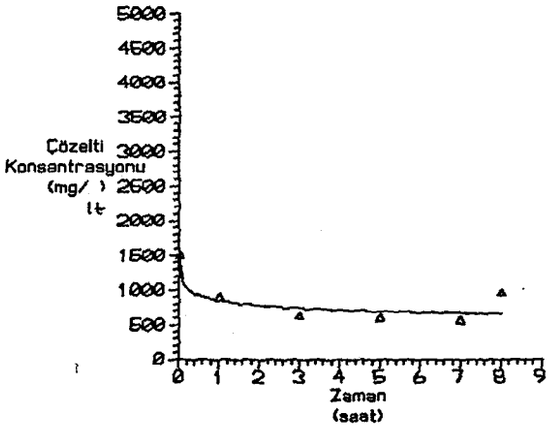
Şekil 4.35. 300 Hg^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



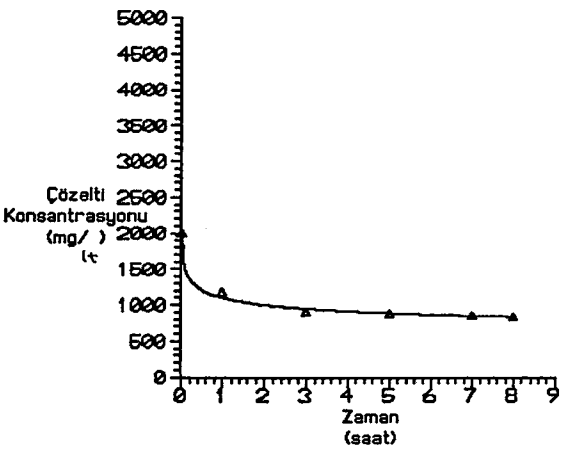
Şekil 4.36. 600 Hg^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



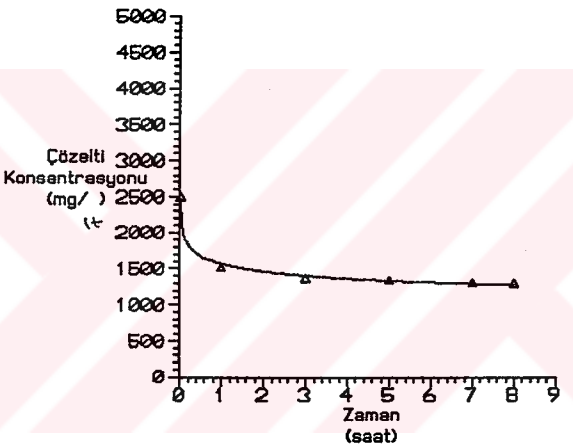
Şekil 4.37. 900 Hg^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



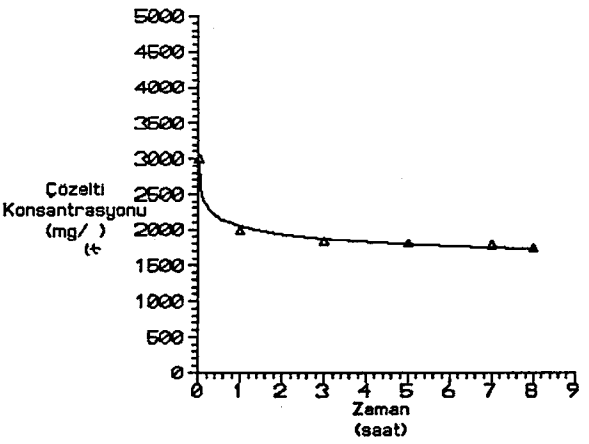
Şekil 4.38. 1500 Hg^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



Şekil 4.39. 2000 Hg^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



Şekil 4.40. 2500 Hg^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.



Şekil 4.41. 3000 Hg^{++}mg/lt başlangıç konsantrasyonu için çözeltide kalan Hg^{++}iyon miktarının zamana göre değişimi.

İyon Değişim Dengesi

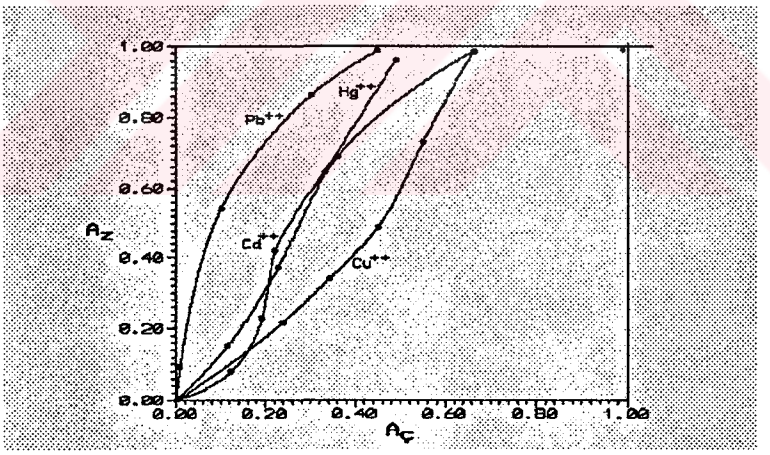
Ön işlemden geçirilmiş klinoptilolit ile çözeltideki metal iyonları arasındaki yer değişim reaksiyonu;

$$M_{(ç)}^{+2} + 2\,Na_{(z)}^{+1} = M_{(z)}^{+2} + 2\,Na_{(ç)}^{+1}$$

şeklinde yazılabilir. Burada (ç) ve (z) sırasıyla çözelti ve zeolit fazı göstermektedir. Değişim dengesi öncelikle iyon değiştiricinin seçimliliğinin bir sonucudur ve bu seçimliliğe bağlı olarak farklı çözelti konsantrasyonlarına karşı klinoptilolit faz içerisindeki denge değerlerini gösteren değişim izotermleri ile karakterize edilir. Seçilen metal iyonları; Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++}ve Hg^{++} için değişim işlemi sonrası yer değiştiren metal iyonunun çözelti içerisindeki miktarı; $m_ç$ (mol/dm³) ve klinoptilolit içindeki miktarı; m_z (mol/kg) değerleri sabit yatak hacmi için artan çözelti konsantrasyonlarında yapılan deneylerde elde edilen denge konsantrasyonları kullanılarak hesaplanmıştır.

$$m_ç = 2m^M{}_ç/(2m^M{}_ç + m^{Na}{}_ç)$$
$$m_z = 2m^M{}_z/(2m^M{}_z + m^{Na}{}_z)$$

Elde edilen $m_ç$ ve m_z değerlerine göre, Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++} ve Hg^{++} için çizilen iyon değişim izotermleri Şekil 4.42 de görülmektedir.



Şekil 4.42. Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++}ve Hg^{++} için yer değişim izotermleri.

Gerek değişim izotermleri, gerekse değişim değerlerinden elde edilen ayırma faktörleri (a) (Çizelge 4.5) incelendiğinde deneylerde kullanılan klinoptilolitin Pb^{++} iyonlarına karşı oldukça seçici olduğu görülmektedir. İyon eleme etkisi nedeniyle "S" şeklinde değişim eğrisi veren Cu^{++}, Cd^{++} iyonları için birbirine çok yakın değerler elde edilirken, Hg^{++} için ayırım etkinliği diğer metal iyonlarına oranla daha düşük değerdedir. Göz önüne alınan deney sistemi için klinoptilolitin farklı metal iyonlarına karşı gösterdiği seçicilik;

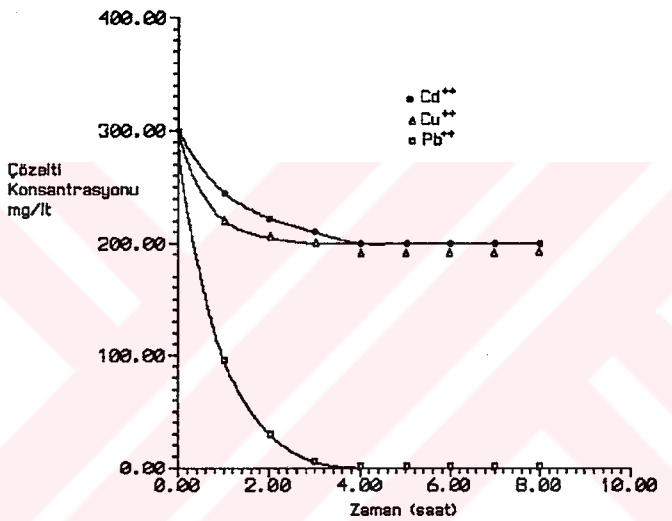
$Pb^{++} > Cu^{++}, Cd^{++} > Hg^{++}$

şeklinde belirlenmiştir.

Çizelge 4.5 Ayırma faktörleri.

İyonlar	Pb^{++}	Cu^{++}	Cd^{++}	Hg^{++}
α	189.94	72.60	72.50	59.87

Bu sonuç, 300 mg/lt'lik başlangıç konsantrasyonuna sahip Pb^{++}, Cu^{++} ve Cd^{++} iyonlarından oluşan besleme çözeltisi ile yapılan çalışmada da görülmektedir.



Şekil 4.43. 300 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip Pb^{++},Cu^{++},ve Cd^{++} iyonlarından oluşan besleme çözeltisi için klinoptilolitin seçimliliği

4.3.5 İyon değişim kapasitesi

Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++}, Hg^{++} metal iyonları için artan besleme çözeltisi konsantrasyonları için denge durumunda birim klinoptilolit tarafından tutulan metal iyonu miktarlarının (x/m) denge derişimlerine (c_e) karşı grafikleri çizildiğinde Langmuir tipine uydukları gözlenmiştir.

$$x / m = (abc_e) / (1 + bc)$$

x/m : Yer değiştiren iyonun klinoptilolit içindeki birim ağırlığı (mg/g)
a, b : Langmuir katsayıları
c_e : İyon değişimi sonrası çözeltide kalan metal iyonu denge konsantrasyonu (mg/lt)

Langmuir eşitliği için geçerli olan;

- Yerdeğiştirici içerisinde aynı enerjiye sahip yeterli sayıda sabit yerdeğişim yerinin varlığı,
- Değişim işleminin geri dönümlü olması

gibi uygulanım koşulları deney sistemimiz için de geçerlidir. Bu nedenle Langmuir yöntemi ile yerdeğişim kapasitesinin belirlendiği işlemler dizisi takip edilerek seçilen metal iyonları için klinoptilolitin maksimum değişim kapasitesi hesaplanmıştır. Langmuir eşitliği sabitleri

$c_e/(x/m)$-c_e doğrusu çizilerek elde edilir.

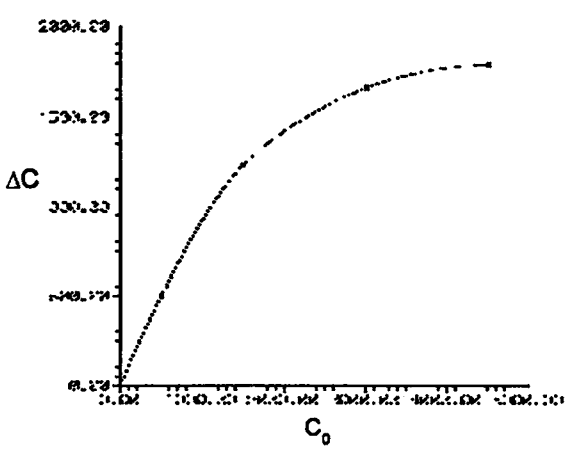
$c_e/(x/m) = (1/ab) + (1/a)c_e$ eşitliği

y=d+cx doğru denklemi formundadır.

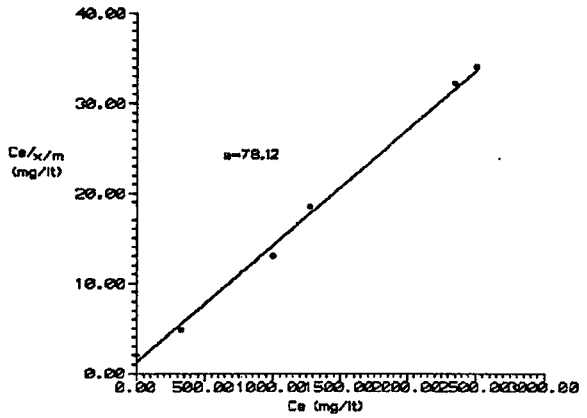
Burada 1/a doğrunun eğimi, 1/ab de doğrunun y eksenini kestiği noktaya eşittir. Eşitlik incelendiğinde maksimum x/m'in a'ya eşit olduğu görülür. Deney değerlerinin Langmuir eşitliğine aktarılmalarıyla elde edilen doğrular ve deneysel olarak elde edilen x/m-c_e değerleri ile Langmuir sabitleri kullanılarak bulunan x/m-c_e değerleri Şekil 4.44-4.55'de görülmektedir. Bu sonuçlara göre seçilen metal iyonları için elde edilen maksimum yerdeğişim kapasitesi;

Pb^{++}= 0.7540 meg/g
Cu^{++}= 0.6986 meg/g
Cd^{++}= 0.6980 meg/g
Hg^{++}=0.553 meg/g

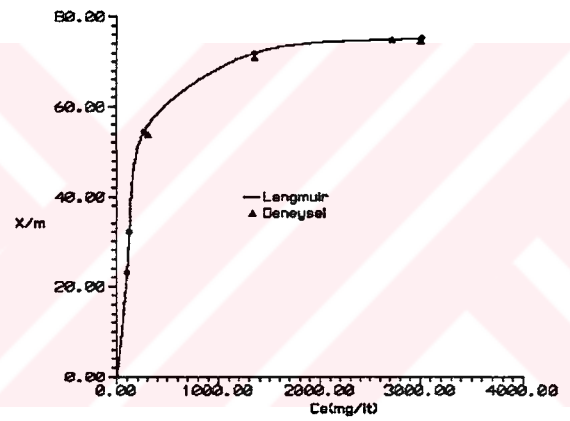
şeklinde bulunmuştur.



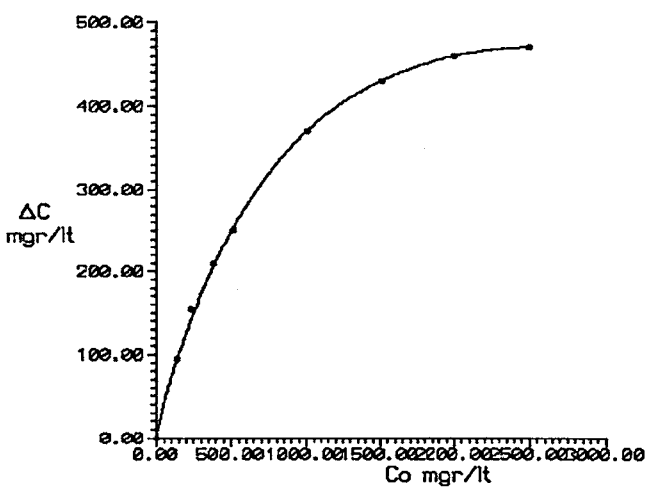
Şekil 4.44. Pb^{++} iyonları için artan besleme konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı



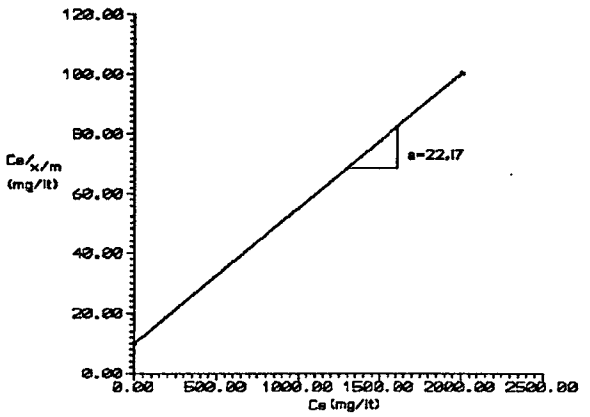
Şekil 4.45. x/m-c_e eğrisi



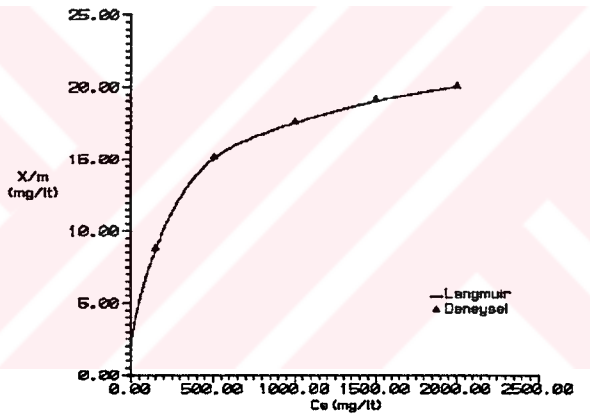
Şekil 4.46. c_e / (x/m) -c_e doğrusu



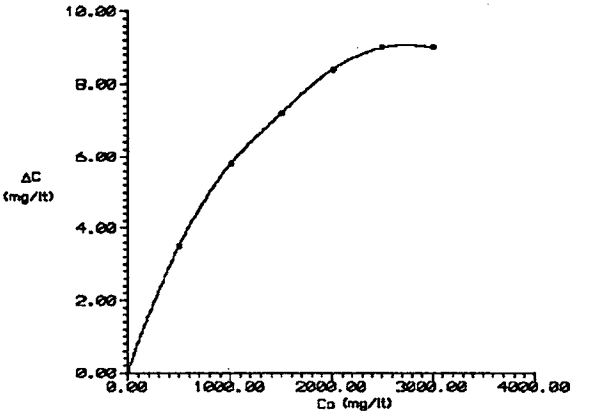
Şekil 4.47. Cu^{++} iyonları için artan besleme konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı



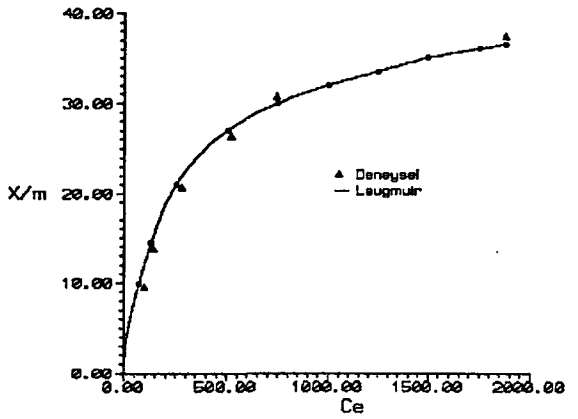
Şekil 4.48. x/m-c_e eğrisi



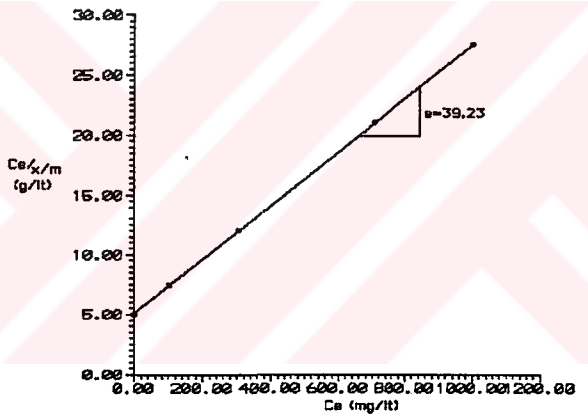
Şekil 4.49. c_e / (x/m) -c_e doğrusu



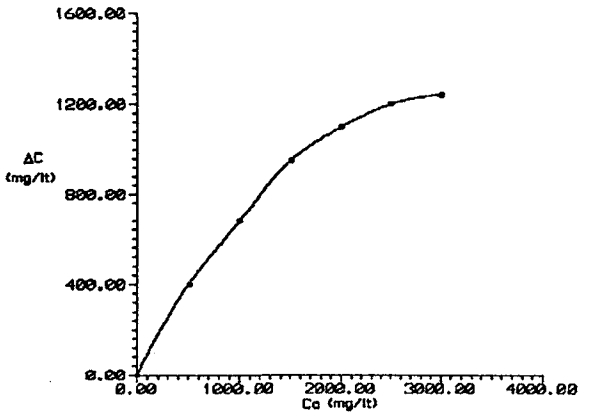
Şekil 4.50. Cd^{++} iyonları için artan besleme konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı



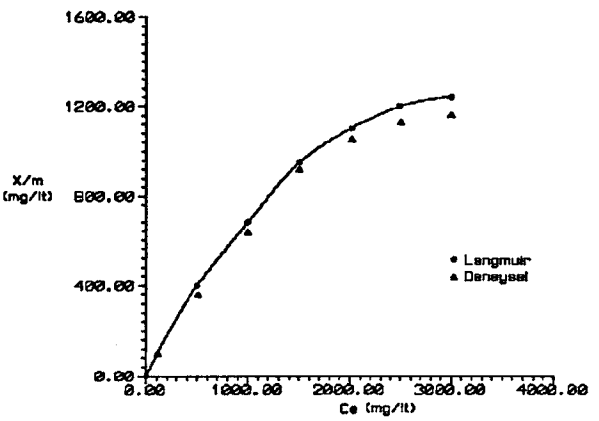
Şekil 4.51. x/m-c_e eğrisi



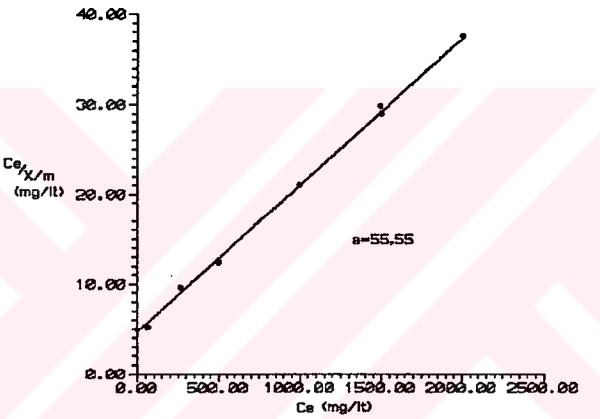
Şekil 4.52. c_e / (x/m) -c_e doğrusu



Şekil 4.53. Hg^{++} iyonları için artan besleme konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı

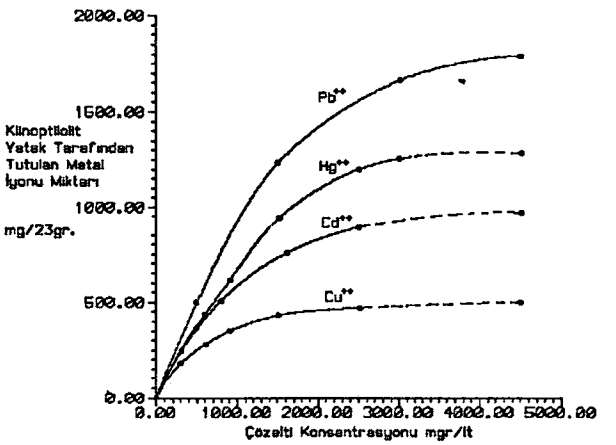


Şekil 4.54. x/m-c_e eğrisi



Şekil 4.55. c_e / (x/m) -c_e doğrusu

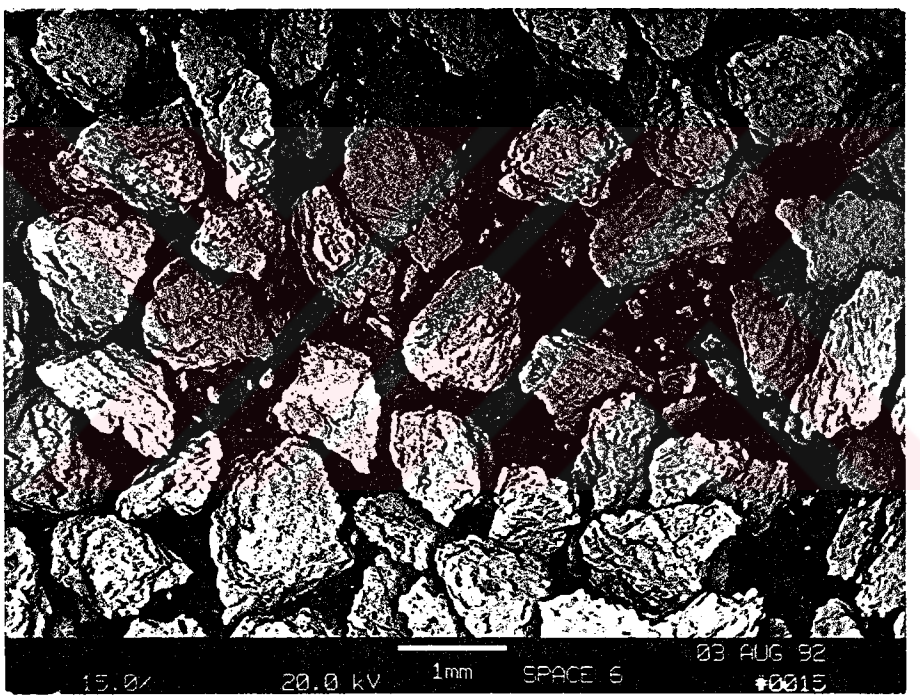
Langmui eşitliği ile elde edilen maksimum kapasite değerleri ve deneysel olarak elde edilen değerler Şekil 4.56'de verilmiştir.



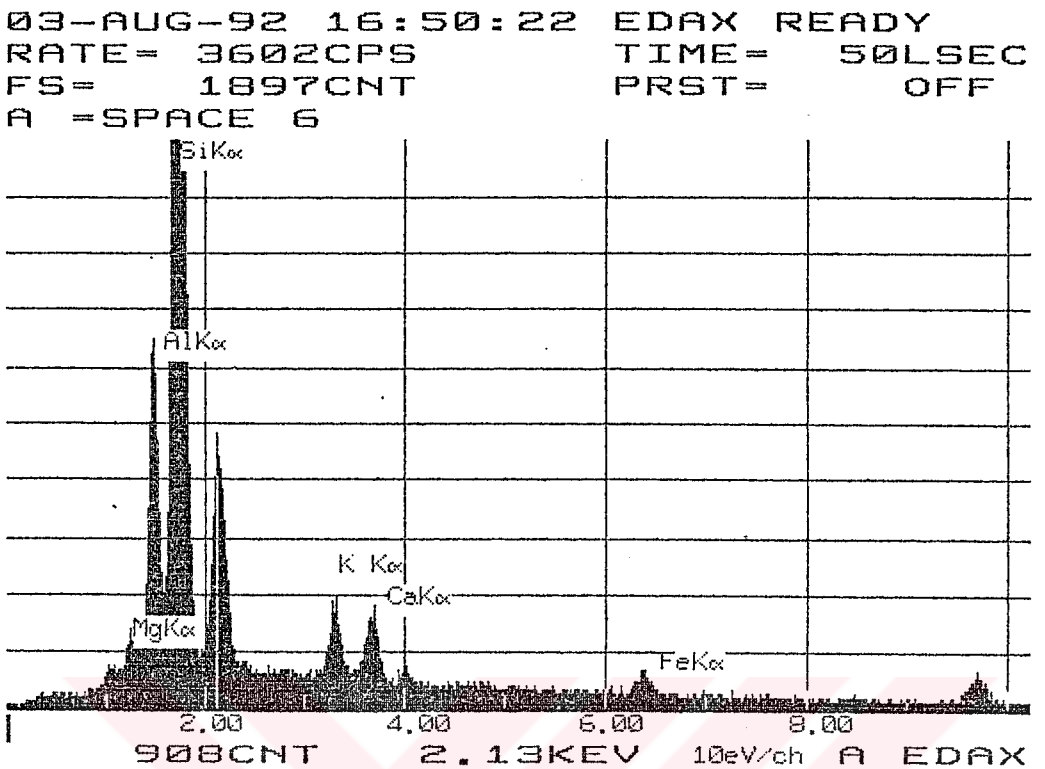
Şekil 4.56. Farklı metal iyonları için yerdeğişim miktarının besleme çözeltisi konsantrasyonuna göre değişimi.

İyon değişim dengesine ulaşıldığı kabul edilen başlangıç konsantrasyonları için iyon değişim dengesi sonrası temiz su ile yıkanarak kurutulan yatak malzemesi (klinoptilolit) değişim işlemi sonrasında tane yapısındaki değişimlerin belirlenmesi için Miskolc Üniversitesi (Macaristan) Petrografi Bölümü'nde AMRAY 1830J, EDAX taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiştir. İnceleme sonucu elde edilen fotoğraf, spektrumlar ve operasyon şartları aşağıda verilmiştir.

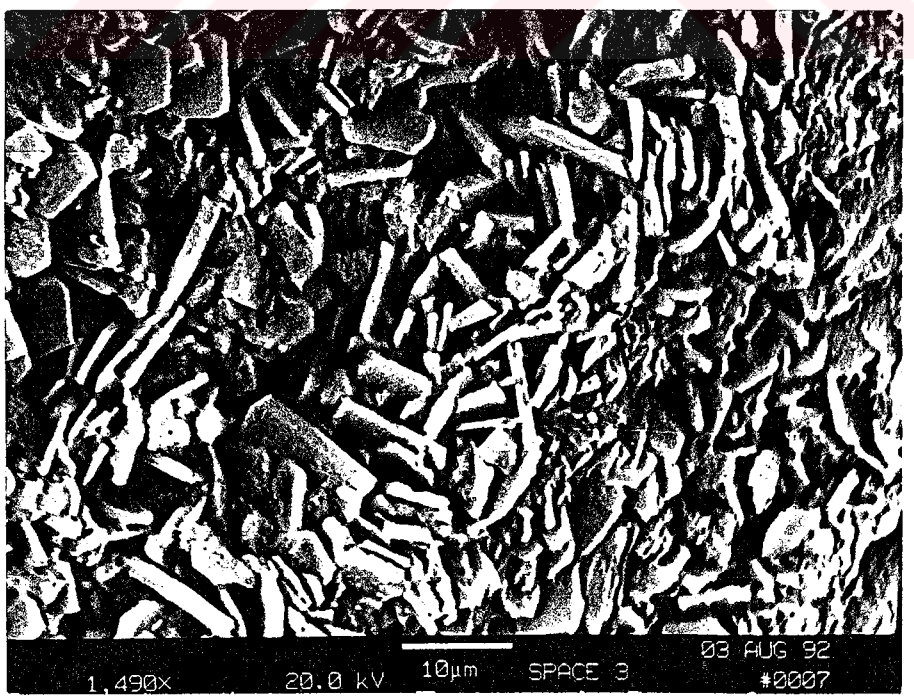
Operasyon şartları; Taramalı mikroskop: AMRAY 1830J, EDAX enerji dağıtıcı sonda W-katot, Si (Li)-dedektör: Hızlandırıcı voltaj:20 kV, çözme gücü: 148.7 eV. Örnek hazırlanması Au buharı ile yüzey temizlenmesi ve yapıştırmadan oluşmuştur.



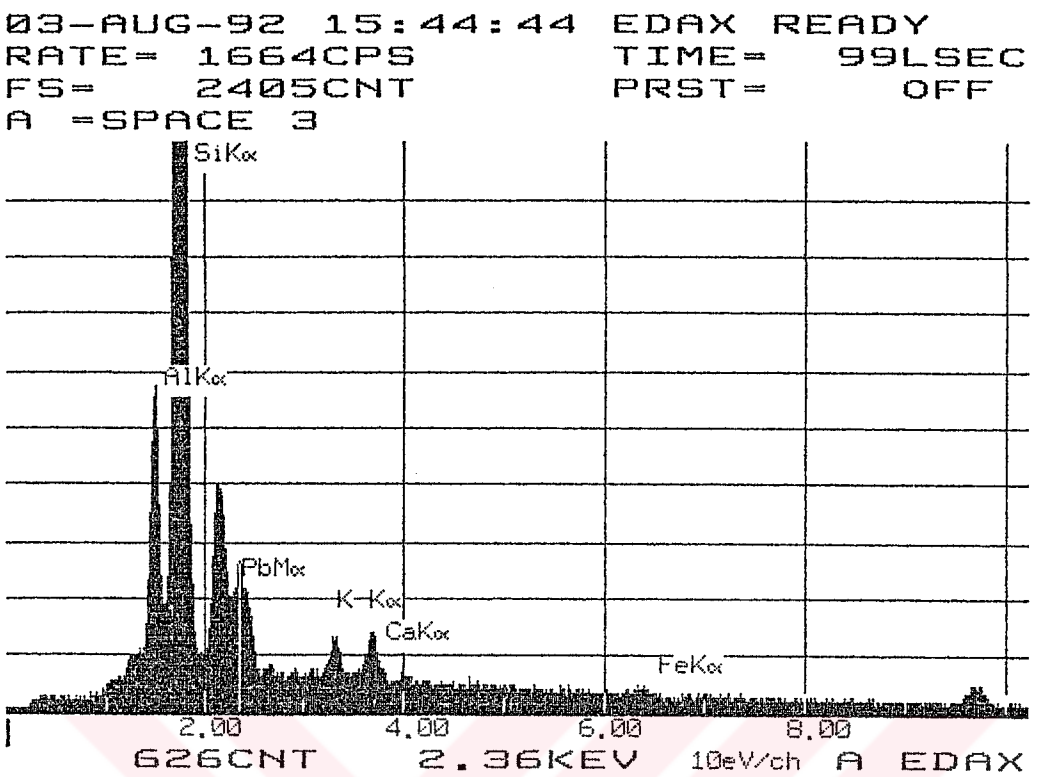
Şekil 4.57. Na-yerdeğiştirmiş klinoptilolit yapının mikroskop altında görünümü



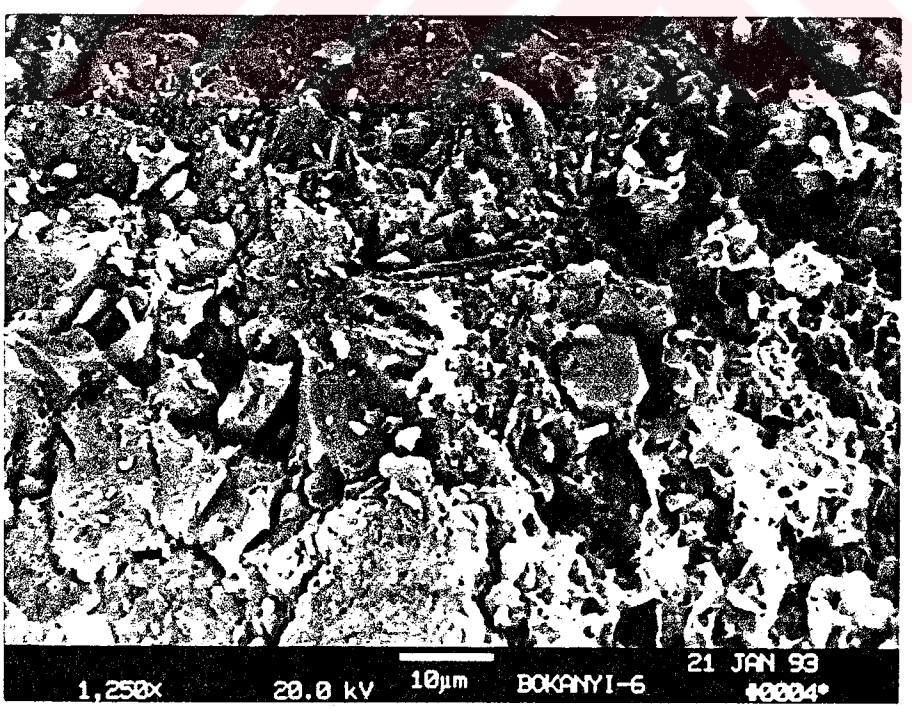
Şekil 3.58. Na-yerdeğiştirmiş klinoptilolit yapı spektrumu



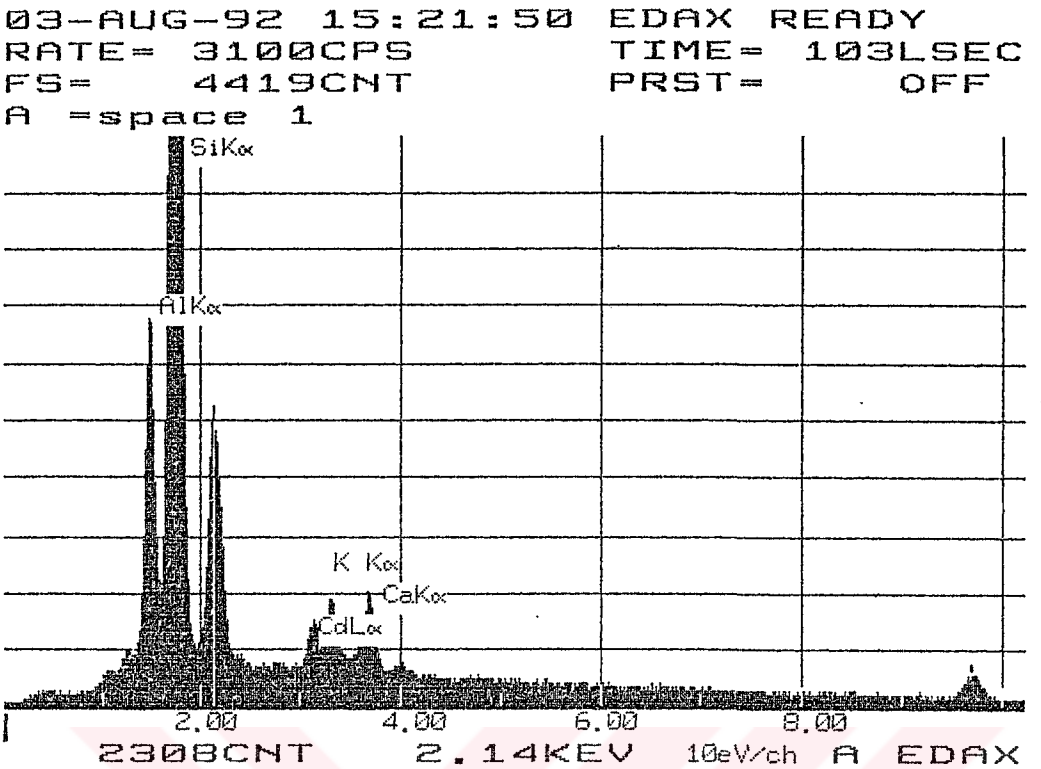
Şekil 4.59. Yerdeğiştirmiş Pb^{++} iyonlarını içeren klinoptilolit yapının mikroskop altında görünümü.



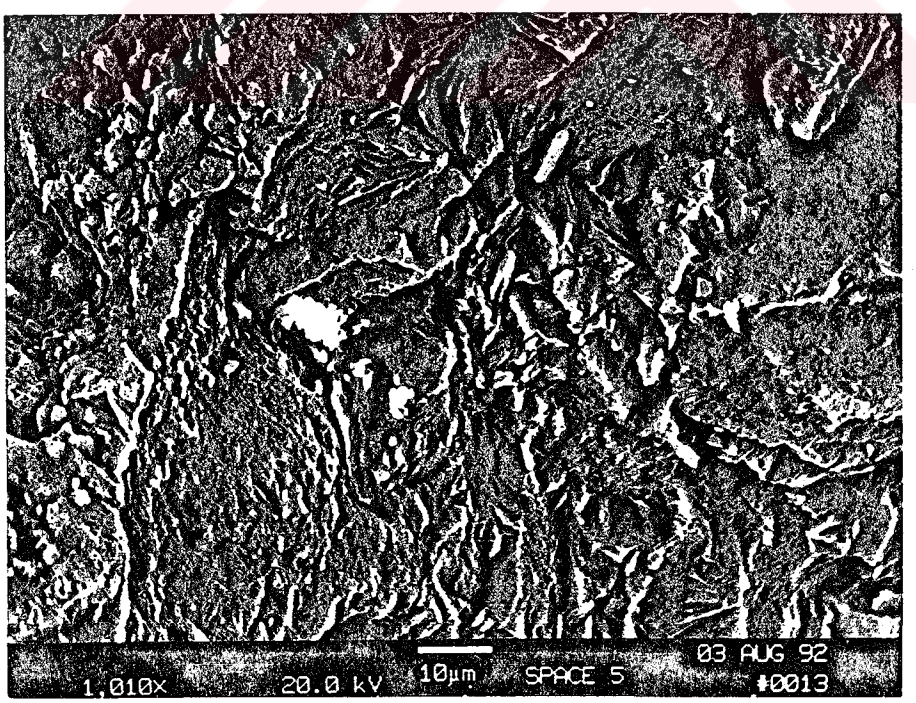
Şekil 4.60. Yerdeğiştirmiş Pb^{++} iyonlarını içeren klinoptilolit yapı spekturumu



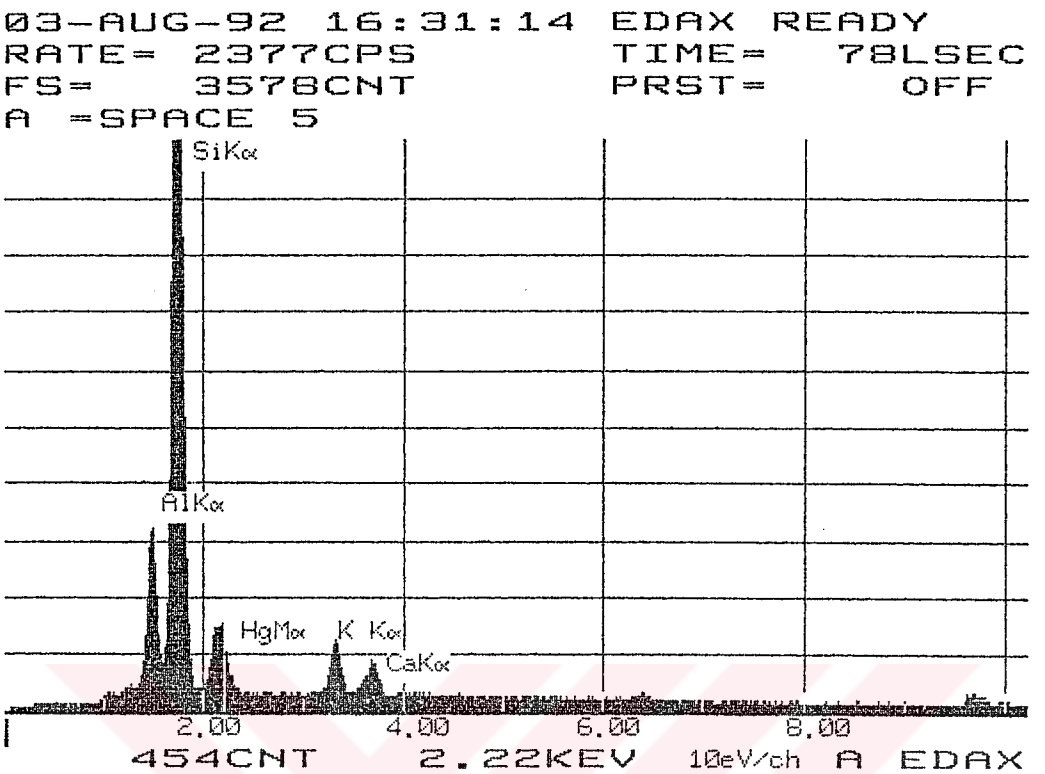
Şekil 4.61. Yerdeğiştirmiş Cd^{++} iyonlarını içeren klinoptilolit yapının mikroskop altında görünümü



Şekil 4.62. Yerdeğiştirmiş Cd^{++} iyonlarını içeren klinoptilolit yapı spekturumu



Şekil 4.63. Yerdeğiştirmiş Hg^{++} iyonlarını içeren klinoptilolit yapının mikroskop altında görünümü



Şekil 4.64. Yerdeğiştirmiş Hg^{++} iyonlarını içeren klinoptilolit yapı spekturumu

Langmuir eşitliği ile Pb^{++}, Cu^{++}, Cd^{++} iyonları için elde edilen maksimum kapasite değerleri, Ek Çizelge 4'de ana kimyasal kompozisyonu verilen Eskişehir arıtma tesisi çıkışı çeşme suyu içerisinde belirli miktarlarda metal tuzlarının çözünmesi ile 200 mg Pb^{++}/lt, 75 mg Cd^{++}/lt ve 50 mgCu^{++}/lt konsantrasyonlarında sentetik olarak hazırlanan besleme çözeltileri kullanılarak sürekli sistem içerisinde denenmiştir. Belirtilen giriş suyu konsantrasyonu için deney şartları;

yatak boyutu	: 0.6-0.850 mm,
yatak hacmi	: 30 cm^3,
akış hızı	: 9 ml/dak, 18 BV,
pH	: 4.5.

Çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna ulaşması ile iyon değişim işlemi durdurulmuştur. Belirli zaman periyodlarında (1 saat) alınan örnek değerleri kullanılarak Pb^{++}, Cu^{++} ve Cd^{++} için elde edilen kırınım eğrileri Şekil 4.65-67'de verilmiştir. Seçilen ağır metal iyonları için Klinoptilolitin yer değişim kapasitesi (Q_m) kırınım eğrisi üzerinde kalan alan hesaplanarak tespit edilmiştir. Pb^{++}, Cu^{++} ve Cd^{++} için hesaplanan değişim kapasitelerinin daha önce belirlenen maksimum kapasite değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Q_m = Vt (İyon değişimi için kullanılan toplam hacim) * C_o (Giriş konsantrasyonu)-(Eğri altında kalan alan) olarak tanımlandığında, eğri altında kalan alan Simpson yöntemi kullanılarak hesaplanabilir. (Altaç, 1993)

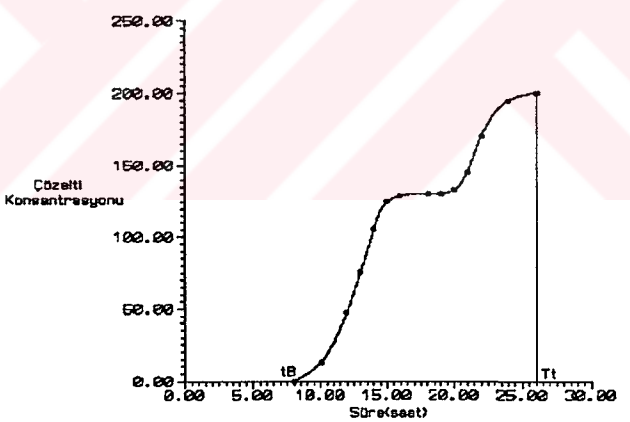
Eğri altında kalan;

$$I = \frac{h}{3}\left[f_o + f_n + 4\sum_{\substack{i:1 \\ \text{tek}}}^{n-1} f_i + 2\sum_{\substack{i:2 \\ \text{çift}}}^{n-2} f_i \right] + \text{hata}$$

Burada;

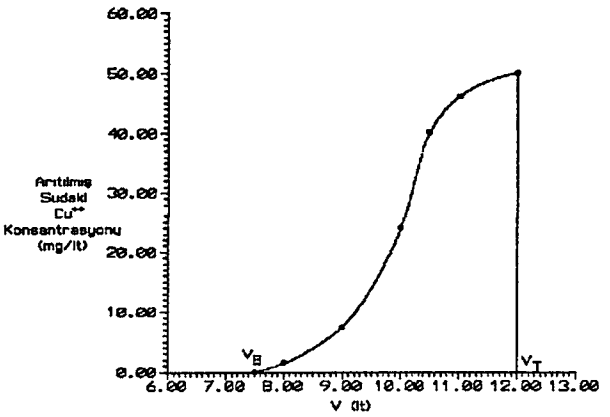
h : örnek aralığını,
f_o : fonksiyonun başlangıç noktası değerini,
f_n : fonksiyonun son noktasındaki değerini

göstermektedir.



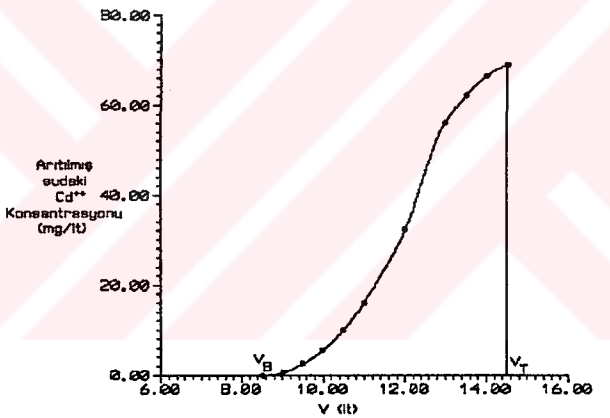
Q_{Pb}=1778 mg / 23 g = 77.82 mg / g

Şekil 4.65. 200 mg Pb^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için Pb^{++} kırınım eğrisi.



Q_{Cd}= 899.39 mg / 23 g = 39.1 mg / g

Şekil 4.66. 75 mg Cd^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için Cd^{++} kırınım eğrisi.



Q_{Cu}=498.84 mg / 23 g = 21.68 mg / g

Şekil 4.67. 50 mg Cu^{++}/lt başlangıç konsantrasyonu için Cu^{++} kırınım eğrisi.

4.3.6. Rejenarasyon çalışmaları

Bu bölümde sürekli sistem iyon değişimi deneyleri sonrası metal iyonları ile yüklenen klinoptilolit yatağın bir sonraki iyon değişim işlemi için yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Rejenerasyon deneyleri için pH faktörü dışında ön işlem için belirlenen deney koşullarının uygun olacağı kabul edilirken, yatak tarafından tutulan metal iyonlarının rejenerasyon çözeltisindeki Na^+ iyonları ile yerdeğişimi esnasında metalik hidroksitlerin çözelmesinin önlenmesi için pH 4.5 olarak seçilmiştir.

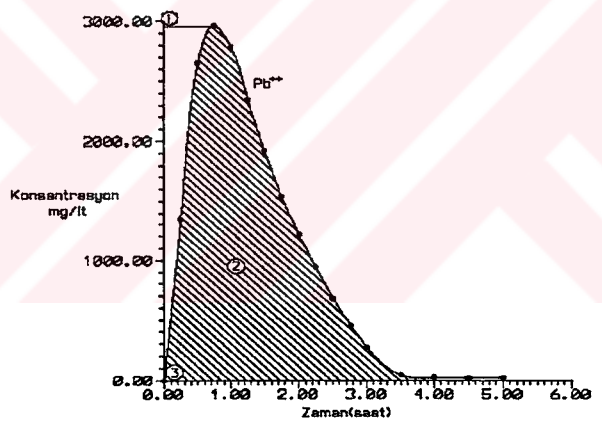
Deney şartları

Akış hızı	: 6 ml/dak (12 BV/S)
NaCl konsantrasyonu	: 30 g NaCl/lt
Rejenerasyon Çözelti miktarı	: 42 BV
pH	: 4.5

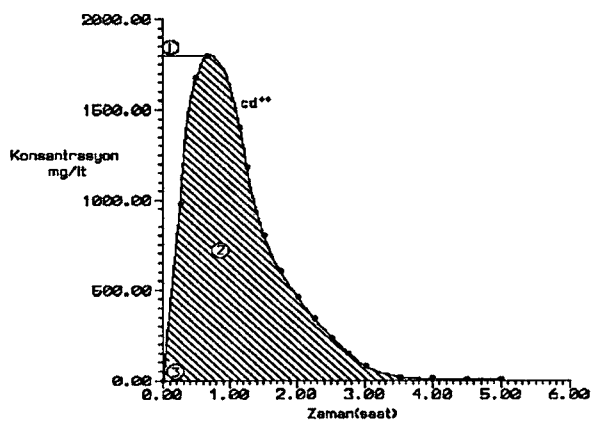
Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++} iyonları için elde edilen rejenerasyon eğrileri Şekil 4.68-70'de verilmiştir. Şekilllerde (1) maksimum konsantrasyonu, (2) rejenerasyon etkinliğini, (3) ise klinoptilolit içinde kalan konsantrasyon değerini göstermektedir. Rejenrasyon eğrileri altında kalan alanlar, nümerik olarak hesaplanarak seçilen metal iyonları için rejenerasyon işleminin verimliliği;

$$R_V = \frac{\text{Hesaplanan toplam miktar - Kalıcı konsantrasyon miktarı}}{\text{Yatak tarafından tutulan metal iyonu miktarı}} x100$$

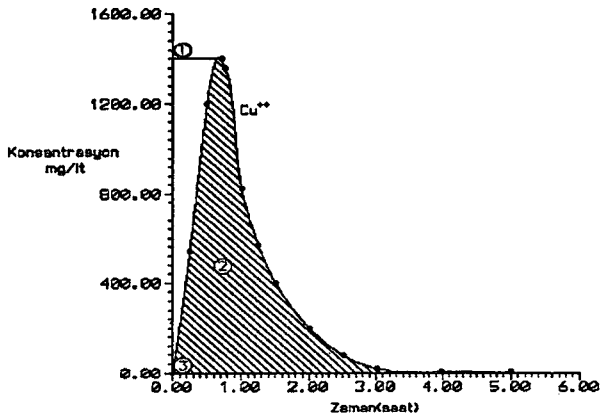
eşitliği ile Pb^{++} için % 98.58, Cd^{++} için % 98.59 ve Cu^{++} için % 98.48 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.68. Pb^{++} iyonu rejenerasyon eğrisi



Şekil 4.69. Cu^{++} iyonu rejenerasyon eğrisi



Şekil 4.70. Cd^{++} iyonu rejenerasyon eğrisi

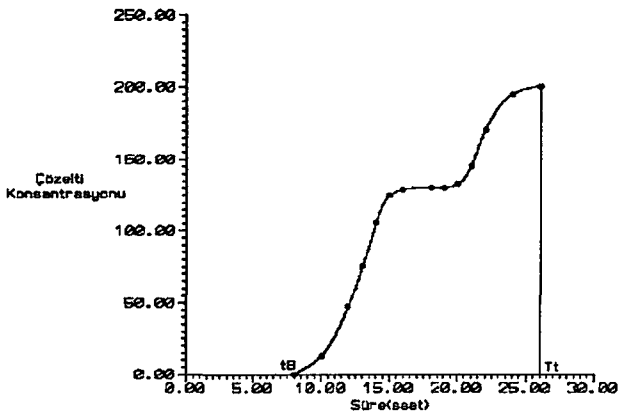
4.4. Kolon Dizaynı Uygulaması

Atık sularda ağır metal iyonları (Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++}, Hg^{++})'nin arıtılmasında klinoptilolitin seçilen metal iyonları için arıtıcı malzeme olarak kullanımının test edildiği kesikli ve sürekli test çalışmaları ile belirlenen optimum şartlar ve klinoptilolitin farklı metal iyonları için elde edilen yerdeğişim kapasitesi endüstriyel boyutta kullanıma yönelik dizayn işleminde gözönüne alınan ana parametrelerdir. Bu çalışmada büyük ölçekli arıtım dizaynı için daha önce tanımlanan kinetik yaklaşım tekniği kullanılmıştır.

Gerek atık sularda rastlanan ana kirletici parametre olması, gerekse klinoptilolitin diğer metal iyonlarına oranla yüksek seçimliliğe sahip olduğu Pb^{++} iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasına yönelik test çalışmaları Şekil 4.8'de belirtilen deney sistemi içinde gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları Şekil 4.71'de gösterilen kırınım eğrisiyle özetlenmiştir. Kinetik yaklaşım tekniğinin uygulanımının BV/h birimi şeklinde ifade edilen akış hızı için test kolonu ile dizayn kolonunun aynı değerde uygulanması halinde geçerli olduğu göz önünde bulundurularak büyük ölçek kolonu için de akış 18 BV/h olarak seçilmiştir.

Deney koşulları

Yatak hacmi	: 574 cm^3, 440 g,
Akış hızı	: 18 BV/h,
Yatak boyutu	: 0.6-0.850 mm,
pH	: 4.5.



Şekil 4.71. Pb^{++} iyonu için kırınım eğrisi

Şekilde kırınım noktasındaki hacim değeri V_B, tam dolum için geçen su hacmi ise V_T olarak işaretlenmiştir.

Küçük ölçek test çalışması değerleri kullanılarak kinetik yaklaşım tekniği içinde, büyük ölçek için gereken operasyon şartları belirlenerek elde edilen sonuçlar büyük ölçekte elde edilen kırınım eğrisi ile karşılaştırılmıştır.

$$\frac{C}{C_o} \cong \frac{1}{1+e^{\left(\frac{K_1}{Q\,(q_o m - C_o V)}\right)}}$$

eşitliğinin

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}-1\right) = \frac{K_1 q_o m}{Q} - \frac{K_1 C_o V}{Q}$$

şeklinde ifade edilmesi mümkündür. Bu haliyle eşitlik y=b+mx şeklinde bir doğru denklemi olarak ele alınabilir.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}-1\right)$$

karşılık V değerleri kullanarak elde edilen doğrunun eğimi

$$\frac{K_1 C_o}{Q}$$

ve doğrunun y eksenini kestiği b değeri de

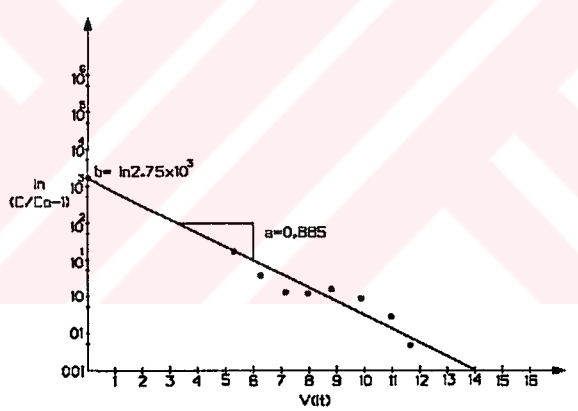
$$\frac{K_1 q_o m}{Q}$$

olacaktır. Doğrunun elde edilmesi için gereken değerler Şekil 4.65'de görülen kırınım eğrisi kullanarak oluşturulan Çizelge 4.6 aşağıda görülmektedir.

Çizelge 4.6. Kinetik yaklaşım çizelgesi

V (lt)	C (mg/lt)	C/C_0	C_0/C	$C_0/C - 1$
5.40	12.5	0.0625	16.000	15.000
6.48	50.0	0.2500	4.000	3.000
7.56	105.0	0.5250	1.904	0.904
8.64	130.0	0.6500	1.538	0.538
9.72	130.0	0.6500	1.538	0.538
10.8	137.5	0.6875	1.454	0.454
11.88	177.5	0.8875	1.126	0.126
12.96	195.0	0.9750	1.020	0.020
14.04	200.0	1.0000	1.000	0.001

Çizelge 4.6'da elde edilen değerler kullanılarak çizilen doğru Şekil 4.72'de verilmiştir.



Şekil 4.72. $\ln(c/c_0-1)$ - V doğrusu

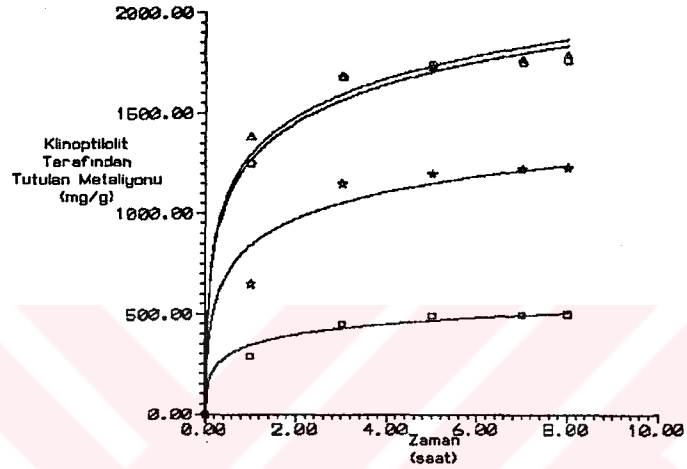
Doğrunu eğimi a, 0.885 ve b değeri ln 2.75 . 10^{+3} olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden K_1, 2.3895 ve yerdeğişim kapasitesi q_0, 0.07782 mg/g olarak bulunur. K_1 ve q_0 değerleri genel denkleme aktarıldığında dizayn kolonu için gereken madde miktarı (m) veya kırınım noktasına ulaşılması için gereken zaman (t) ve iyon değişim zonunun yüksekliği hesaplanır.

m = 440 g
T = 8.91 saat
Z_s= 35.32 cm

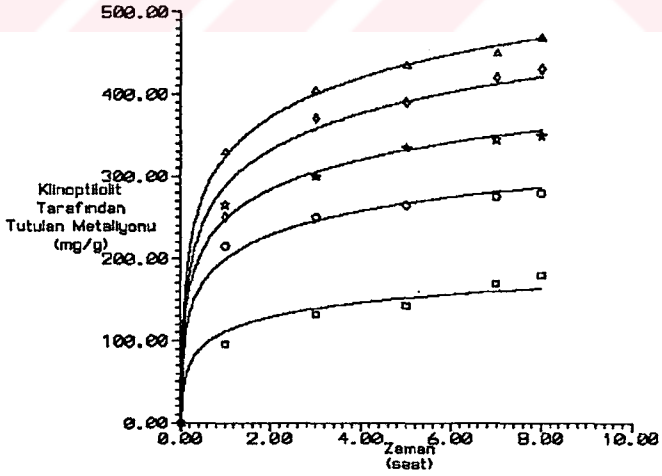
olarak hesaplanmıştır. Bu değerler deneysel olarak bulunan değerlerle tam bir uyum göstermektedir.

4.5. Kinetik

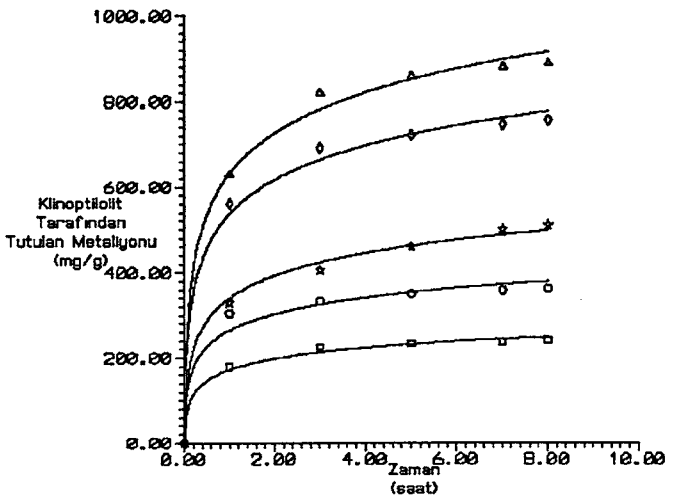
İyon değişim işlemlerinde değişim hızı üzerinde etkili olan ana parametrelerin parçacık ve film diffüzyonu olduğu göz önüne alınarak tekrarlanan sürekli test işlemleri için artan besleme konsantrasyonlarından elde edilen sonuçlar kullanılarak diffüzyon hızları hesaplanmıştır. Artan besleme çözeltileri için klinoptilolit yatak tarafından tutulan metal iyonu miktarlarının zamana göre değişimi Şekil 4.73-77'de verilmiştir.



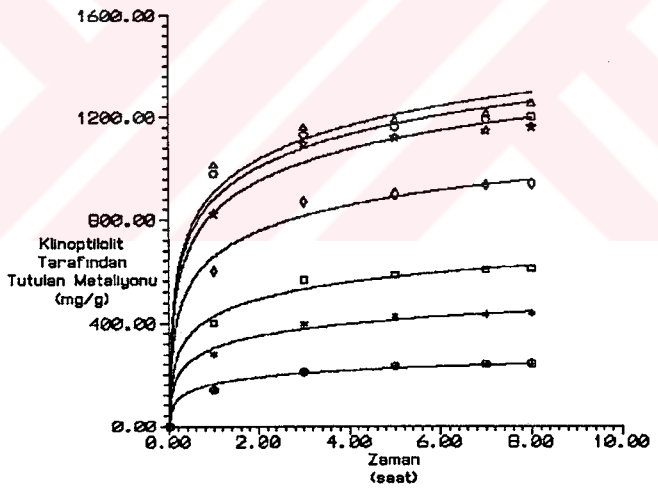
Şekil 4.73. Pb^{++} iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı değişimi



Şekil 4.74. Cu^{++} iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı değişimi

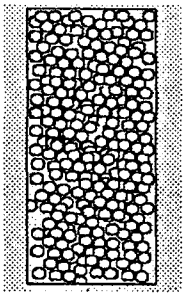


Şekil 3.75. Cd^{++} iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı değişimi



Şekil 3.76. Hg^{++} iyonu için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarında klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarı değişimi

4.5.1. Film diffüzyonu



Φ = 10.6 mm

ρ_{KLN} = 2.18 g/cm³
r_{KLN} = 0.07 cm

BV= 30 cm³

Film diffüzyonunun hesaplanması için gereken, yatak boşluğu ε ve Reynold Katsayısı (R_e) (Yianatos, at all, 1986) aşağıdaki fomüller kullanılarak hesaplanmıştır.

Yatak Boşluğu; klinoptilolit parçacıkların küre şeklinde oldukları varsayılarak bir klinoptilolit tanesinin hacmi;

$V_{KLN} = R^3\pi = 1.346 \times 10^{-4}$ cm³ ve tane ağırlığı

$m_{KLN} = V\rho_{KLN} = 2.934 \times 10^{-4}$ g

olarak bulunur. Buradan yatak boşluğu ε = 0.6483 olarak hesaplanır.

Reynold Katsayısı;

$$R_e = \frac{d_e . J . \rho_L}{\mu_L}$$

$$d_e = 4R_h,\ R_h = \frac{d_p\ (1-\varepsilon)}{6\ \varepsilon},\ de = 4\ \frac{d_p\ (1-\varepsilon)}{6\ \varepsilon}$$

$$J = \frac{Q}{A\varepsilon}$$

d_e = eşdeğer çap (cm)
R_h = hidrolik yarıçap (cm)
q_L = sıvı yoğunluğu (su için 1)
m_L = sıvı viskositesi (su için 10^{-2})
Q = akış hızı (mlt/sn)
A = kesit alanı (cm²)

Buradan Reynold Katsayısı 0.6636 olarak bulunmuştur.

Sherwood empirik formülleri kullanılarak;

$\delta = 0.1\ r_o\ R_e^{-0.84}$,

$S_h = 2r_o / \delta$ ve

$S_h = 2 + 0.37 R_e^{0.6}\ S^{1/3}$

$S_c = \upsilon / D_f$ eşitliklerinden $D_f = 1.25 \times 10^{-7}$ cm²/sn olarak bulunmuştur.

4.5.2. Parçacık diffüzyonu

Seçilen metal iyonları için diffüzyon hızları artan başlangıç çözeltisi konsantrasyonları ile yapılan çalışmalardaki 1,3,5 ve 7. saatlerde klinoptilolit tarafından tutulan iyon miktarları için Semmens (1978) tarafından geliştirilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{dq_n}{dt} = \frac{60 D_{pf}}{d_p^2} (q_n^* - q_n)$$

GRAPHER paket programı ile artan besleme konsantrasyonu değişim değerleri (1, 3, 5 ve 7. saatlerdeki metal iyonu konsantrasyonu)'ne karşı gelen fonksiyonlar belirlenmiştir. Farklı metal iyonları için farklı artan besleme konsantrasyonlarında 1, 3, 5 ve 7. saatlerdeki diffuzyon hızları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.7. Parçacık diffüzyon katsayıları cm²/s

Pb^{++}

Diffüzyon Katsayısı ($x10^{-5}$)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt) 500	1500	3000	4500
D_1	2.99	2.69	3.06	5.50
D_3	4.42	6.44	9.26	6.75
D_5	16.7	10.0	22.2	7.41
D_7	89.9	3.72	31.7	15.6
D_{ort}	43.6			

Cu^{++}

Diffüzyon Katsayısı ($x10^{-6}$)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt) 300	600	900	1500	2500
D_1	2.44	5.29	5.05	2.92	4.09
D_3	1.44	3.82	2.86	2.92	2.96
D_5	1.09	4.58	5.72	2.63	3.34
D_7	2.96	9.81	1.22	7.51	4.27
D_{ort}	7.35				

Cd^{++}

Diffüzyon Katsayısı ($x10^{-6}$)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt) 300	500	800	1600	2500
D_1	4.93	7.80	3.41	4.79	4.28
D_3	6.28	5.21	1.95	4.29	5.28
D_5	10.2	7.27	2.46	5.34	7.40
D_7	14.0	14.1	8.78	1.33	15.8
D_{ort}	13.2				

Hg^{++}

Diffüzyon Katsayısı ($x10^{-6}$)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt) 300	600	900	1500	2000	2500	3000
D_1	2.96	3.48	3.63	3.46	4.32	6.78	6.40
D_3	3.15	4.45	5.65	5.61	7.33	7.10	5.39
D_5	6.04	9.12	6.11	5.89	7.08	7.45	4.72
D_7	21.5	15.6	21.8	33.6	14.8	21.3	5.22
D_{ort}	19.1						

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Deneylerde kullanılmak için Bigadiç bölgesi üst tüf bölgesi biriminden temsili olarak alınarak karıştırılmış tüf malzemesinin X-Ray incelemeleri sonucu klinoptilolit içeriği % 87 olarak hesaplanmıştır.

Elek analizine alınan farklı elek fraksiyonları üzerinde yapılan kimyasal analiz, X-Ray DTA çalışmaları sonrası belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. NaCl ile önişlem klinoptilolitin değişim kapasitesini arttırmaktadır.

Klinoptilolitin Pb++ iyonları için oldukça selektif olduğu ve etkinliğin Pb++> Cu++, Cd++> Hg++ şeklinde azalan bir eğilim gösterdiği belirlenmiştir.

Farklı konsantrasyonlar için yapılan deneylerde klinoptilolit değişim kapasitesinin çözelti konsantrasyon artışı ile paralel olarak arttığı ve 8 saatlik bekleme süresi sonucunda denge fazına ulaşıldığı saptanmıştır.

Seçilen metal iyonları için klinoptilolit değişim kapasitesi; Pb++; 0.7540, Cu++; 0.6984, Cd++; 0.6980, Hg++; 0.5530 meg/g olarak hesaplanmıştır.

Sürekli test çalışmaları sonrası rejenerasyon işleminin etkinliği Pb++, Cu++ ve Cd++ iyonları etkinliği sırasıyla % 98.58, % 98.48, % 98.59 olarak belirlenmiştir.

Cu++ çözeltisi ile yapılan deneylerde, klinoptilolit yatağın çözelti ile uzun süreli teması sonrasında, bazı materyal tanelerinin açık mavi renkle kaplandıkları görülmüştür. Çalışmalarında benzer yapıyı gözlemleyen BLANCHARD et. al. (1983)'e göre bu durum Cu++ iyonları materyal içerisinde yer değiştirdiklerinde, zeolit tarafından tutulan katı türleri zeolit yüzeyinde büyüme göstermeleri şeklinde açıklanmaktadır.

Kinetik çalışmalar ile iyon değişim hızının film difüzyonuna oranla parçacık difüzyonunun kontrolu altında olduğu ve difüzyon hızının seçilen tüm metal iyonları için denge konsantrasyonu değerine kadar artan bir eğilim gösterdiği belirlenmiştir. Pb++, Cu++, Hg++ için difüzyon hızının düşük konsantrasyon değerleri için yüksek, metal iyonuna bağlı olarak değişen belirli bir konsantrasyon değerinden sonra ise düşme gösterdiği görülmektedir. Cd++ için ise genel anlamda yukarıdaki eğilim geçerli olmakla birlikte düzenli bir dağılım elde edilememiştir.

Laboratuvar çalışmalarıyla elde edilen ayırım parametreleri önerilen arıtım yönteminin pilot tesis ölçeğinde kullanım için uygun olacağını göstermektedir. Kurulacak böyle bir tesisin gerek Bigadiç bölgesindeki büyük potansiyel kaynağın değerlendirilmesi, gerekse de düşük işlem maliyeti ile daha sağlıklı bir çevre için uygun bir yaklaşım olacaktır.

Bu çalışmada denenmeyen 0.15 mm. altı boyut grubunun farklı ön işlemlerle modifikasyonu sonrası, peletlenerek elde edilen ürünün kullanım parametrelerinin test edilmesi önerilebilir.

KAYNAKLAR

Ardalı Y., Büyükgüngör H., 1990, Endüstriyel atık sulardan aktif karbon adsorbsiyonu ile ağır metal arıtımı. İTÜ 2. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, 1/1 ALTAÇ, 1993, Nümerik Analiz, O.G. Ünv.

Barış İ., 1987, Asbestos and erionite related chest diseases, Hacettepe University., pp 113- 130

Barrer R.M., 1968, Zeolites, Chem. Ind., 1203 p.

Barrer R.M., Townsend R.P., 1978, J. Chel. Soc. Fraday Trans I., 745-55 p.

Blanchart G., Maunaye M. and Martin G., 1984, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Water Research, Vol.18, No.12, 1501-1507 p.

Bozkaya Ö., 1992, Kişisel görüşme.

Breck W.D., 1978, Synthetic zeolites;properties and applications, Ind. Min.

Breck W.D., 1974, Zeolites moleculer sieves, Wiley, Newyork.

Büyükakyol M., 1987, Zeolitler, Etibank Araştırma ve Geliştirme Dairesi Başkanlığı Yayınları, 549 68.

Ciambelli P., Corbo P. and Liberti L., 1985, Ammonia removal from municipal water by phillipsite, Zeolites 539-547 p.

Clifton R.A., 1987, Natural and synthetic zeolites, B. of Mines Inf. Cir., IC 9140.

Dyer A., Cnamy H., 1981, The platting and interpration of ion exchange isotherms in zeolite systems, Seperation Science and Technology.

Drzay B., Hocevar S. and Pejovnik S., 1985, Zeolites (Int. Zeolite Symposium, Portugal Sep. 3-8), Elsevier.

Ershow A.V., Yaremenko L.V. and Lebedeva L.V., 1984, Removinç Ammonia nitrojen from municipal waste waters with transcorpathian Clinoptilolite Rock, Khimiya İ. Tekhologiya Vady. Vol.6 No.1, 71-75.

Eyde H.T., Edye T.D., 1988, Zeolites, Mining Engineering, June 1988, 437 p.

Eyde H.T., 1989, Zeolites, Mining Engineering, June 1989, 425 p.

Eyde H.T., Shelton V., 1991, Zeolites, Mining Engineering, June 1991, 618-619 p.

Eyde H.T., 1992, Zeolites, Mining Engineering, June 1992, 492 p.

Eyde H.T., 1993, Zeolites, Mining Engineering, June 1993.

Flanigen M.E., 1978, Moleküler sieve zeolite technology -The first twenty- five years., Pure Gappl. Chem., Vol. 52, 2191-2211 p.

Garrels R.M., Christ L.C., 1981, Solution, Minerals and Equilibrian.

Gaspard A.M., Nevel A. and Martin G., 1983, Clinoptilolite in drinking water treatment for NH4+ remevol, Water Reserch, Vol.3, 279-288 p.

Gennaro M., Coiella C. and Aieilo R., 1984, Italian zeolites 2. minerological and technical features of campanian tuff, Industrial Mineral, Sep. 1984, 97-109 p.

Gottardi G., 1986, The Crystal Chemistry of Natural Zeolites, Pure & Appl. Chem., Vol. 58, No.10, 1343-1349 p.

Griffiths J., 1987, Zeolites Cleaning Up., Industrial Minerals., Jan. 1987, 19-33 p.

Hay R.L., 1986, Geologic occurence of zeolites and some associated minerals, Pure & Appl. Chem., Vol. 58, No.10, 1239-1942 p.

Helfferich F., 1962, Ion exchange, London Mc Grow-Hill Comp.

Iijima A., 1986, Geology of Natural Zeolites and Zeolitic Rocks, Pure & Appl. Chem., Vol. 52, 2115-2130 p.

İ.T.Ü. Uyg- Ar., 1989, Bigadiç Tülü ovası zeolitlerinin teknolojik özelliklerinin araştırılması, İ.T.Ü

Jorgensen, S.E., Libar, O. and Graber, K.L., 1976, Ammonia removal by use of Cilinoptilolite, Water Research, Vol. 10., 213-224p.

Loizidou, M., Towsend, R.P.,1987, Ion exchance properties of Natural Cilinoptilolite Part.2 Lead-Ammonium equibria, Zeolites, Vol.7, 153-160 p

Lund, H.F., 1971, Industrial Pullotion Control Hanbook, Section, 9-14 Mc Grow Hill Comp.

Kallo, D., 1986, Zeolites; Occulance, Properties and Use, Akademia.

Klieve, J.R., Semmens, M.J.,1980, An evoluation of pretreated Natural zeolite for Ammonium removal, Water Research, Vol. 14, 161-168 p

Maruyama, H.F., Hannah, S.A. and Cohen, J.M., 1975, Metal removal by physical and chemical treatment proceses, J. of WPCF, Vol.47, No.5, 962-974p.

McLaren, J.R., Farquhar, G.J., 1973, Factors Affecting Ammonnia Removel by Clinoptilolite, Ind.Minerals, Vol.1, Society of Mining Engineers,

Munson R.A., Clifton R.A., 1971, Natural gas storage with zeolites, B of Mines Technical Progress Report., TPR 38.

McCoy, G., Bino, M.J. and Altememi, A., 1986, External Mass Transfer During the Adsorbsion of Various pullutants on to activated carbon, Water Researchs, Vol.20, No.4, 435-442p.

Mole, T., Sanders, J.U., 1983, Zeolite properties and structures, Metal Forum, Vol.6, No.3, 161-167p.

Mupton, A.F., 1983, Commercial utilizations of Natural zeolites, Ind. Minerals, Vol.2, Society of Mining Eng.

Orhun, Ö., Yörükoğulları, E., Ünaldı, T., 1991, Doğal zeolitin (klinoptilolit) katyon değişim kapasitesinin tayini, 5. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Anadolu Üniversitesi.

Riberio, F.R., Rodriques, A.E. and Rollmann, L.D., 1984, NATO A.S. Series, No.80.

Semmens, J.M., Klieve, J. and Schnobrich, D., 1981, Modelling Ammonium exchange and regeneration on Clinoptilolite, Water Research, Vol.15, 655-666p.

Semmens, J.M., 1978, US Patent, No.4, 098-690.

Semmens, J.M., BoothC.A. and Tauxe, W.G., 1978, Clinoptilolite column ammonia removal model, Am.Soc. of Civil Eng. Proceedings, Vol.104, 13684-13693.

Sheppard, A.R., 1983, Zeolites in sedimantary rocks, Ind. Minerals, Vol.2, Soc. of Mininig Eng.

Tarasevich, Y.I., 1988, Natural zeolites in water treatment process, Khimiya İ. Technologiya Vody, Vol.10, No.3, 210-218p.

Tarasevich, Y.I., 1989, Crystallochemical principles of selectivity of Natural zeolites for large cations, Khimiya İ. Technologiya Vody, Vol.11, No.4, 305-310p.

Tchobanoglous, G., 1979, Wastewater Engineering; Treatment disposal reuse, Metcalf and Eddy Inc., 920p.

Townsend, P.R., 1986, Ion Exchange in zeolites basic principles, Pure and Appl. Chem., Vol.58, No.5, 246-253p.

Townsend, P.R., Loizidou, M. 1984, Ion Exchange properties of Natural clinoptilolite ferrite and mordenite Part 1, Zeolites, Vol.4, 191-196p.

Townsend, P.R., 1986, Ion Exchange in zeolites, some recent developments in theory and practice, Pure and Appl.Chem., Vol.58, No.10, 1359-1386p.

Treybal, E.R.,1965, Mass transfer operations, Chapter 11, 492-568.

Yan, Y.T., 1988, US Patents No.4, 098.690

Yianatos, J.D., Finch, J.A. and Laplante, A.R., 1986, Holdup profile and bubble size distribution of flotation columns froths, Can. Metal Quarterly., Vol.25, 23-29.

Yücel, H., Çulfaz, A., 1984, Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları, ODTÜ, cilt.3, sayı.10.

EK ÇİZELGELER

Çizelge 1. Farklı başlangıç konsantrasyonları için çözeltide kalan metal iyonu miktarının (mg/l) zamana göre değişimi.

Pb^{++} için

Zaman	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)			
(saat)	500	1500	3000	4500
1	213	850	1750	3115
3	50	350	1320	2820
5	10	300	1260	2770
7	3.5	275	1250	2730
8	2.5	209	1240	2710

Cu^{++} için

Zaman	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)				
(saat)	300	600	900	1500	2500
1	205	385	635	1250	2170
3	168	350	600	1130	2095
5	158	335	565	1110	2065
7	130	325	555	1080	2050
8	120	320	550	1070	2031

Cd^{++} için

Zaman	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)				
(saat)	300	500	800	1600	2500
1	120	195	470	1040	1869
3	76	166	395	910	1680
5	68	150	340	880	1640
7	63	142	300	855	1620
8	60	138	290	845	1610

Hg^{++} için

Zaman	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)						
(saat)	300	600	900	1500	2000	2500	3000
1	160	320	500	900	1175	1520	1985
3	90	335	335	630	905	1370	1840
5	68	315	315	600	880	1340	1810
7	60	295	295	565	853	1310	1787
8	58	290	290	560	839	1300	1745

Çizelge 2. Farklı meal iyonları için iyon değişim izothermi

	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)				
Pb^{++}	500		1500	3000	4500
$A_ç$	$8,7\ 10^{-3}$		0.100	0.300	0.448
A_z	0,094		0.540	0.860	0.987

	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)				
Cu^{++}	300	600	900	1500	2500
$A_ç$	0.239	0.344	0.451	0.550	0.663
A_z	0.216	0.353	0.489	0.730	0.986

	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)			
Cd^{++}	300	800	1600	2500
$A_ç$	0.115	0.229	0.360	0.664
A_z	0.150	0.372	0.687	0.986

	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)				
Hg^{++}	300	900	1500	2500	3000
$A_ç$	0.124	0.193	0.2225	0.3319	0.490
A_z	0.079	0.229	0.4181	0.6471	0.960

Çizelge 3. Langmuir eşitliği için C_e - $C_e/x/m$ tablosu

C_0 ; Başlangıç konsantrasyonu (mg/lt)
C_e ; İyon değişim dengesi sonrası çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyona (mg/lt)
ΔC ; İyon değişim dengesi için klinoptilolit tarafından tutulan metal iyonu miktarı (mg/lt)
x/m ; İyon değişim dengesi sonucu 1 g klinoptilolit tarafından tutulan metal iyonu miktarı (mg/g).

Pb^{++}

C_0	C_e	ΔC	x/m	$C_e/x/m$
500	25	4975	21.63	0.115
1500	269	1231	53.52	5.025
3000	1349	1660	72.17	18.56
4500	2710	1790	77.82	34.82

Cu^{++}

C_0	C_e	ΔC	x/m	$C_e/x/m$
300	120	180	7.82	15.33
600	320	280	12.17	26.29
900	550	350	15.21	36.14
1500	1070	430	18.69	57.23
2500	2031	469	20.39	99.60

Cd^{++}

C_0	C_e	ΔC	x/m	$C_e/x/m$
300	60	240	10.43	5.75
500	138	362	15.33	8.76
800	290	510	22.17	13.07
1600	845	755	32.82	25.74
2500	1610	890	38.69	41.60

Hg^{++}

C_0	C_e	DC	x/m	C_e/x/m
300	58	242	10.52	5.51
600	163	437	19.00	8.57
900	290	610	26.52	10.93
1500	560	940	40.86	13.70
2500	1300	1200	52.17	24.91
3000	1745	1255	54.56	31.98

Çizelge 4. Eskişehir Arıtma Tesisi Çıkış Suyu Kimyasal Kompozisyon Parametreleri

pH	7.3
Renk (°H)	< 5
Bulanıklık (NTU)	0.34
Top. Çöz. Katılar (mg/lt)	200
Al (mg/lt)	0.02
Fe (mg/lt)	1.55
Cl (mg/lt)	0.9
Coli Bakteri	——
Alkalinite, $CaCO_3$	176.6
NO_3	1.55
NO_2	0.016

* Tombul, M. "Eskişehir yeraltı suyunun içme ve kullanma suyu olarak değerlendirilmesi" yüksek lisans tezi. 1991, A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

Deneysel Bölüm İçinde Geçen Hesaplama Örnekleri

X-Işınları kırınım tekniğiile mineral miktarının bulunması

Hesaplama örneği, kayaçın kum miktarının hesaplanması

$$W_i = \frac{K_i I_i}{\Sigma^n_{i=1} K_i I_i}$$

I_{KLM} = 67 mm K_{KLM} = 4.00

I_θ = 17 mm K_θ = 0,35

I_{FLD} = 20 mm K_{FLD} = 1,62

$$WI_{KLM} = \frac{4.00 \times 67}{(4 \times 67) + (0.35 \times 17) + (1.62 \times 20)} \times 100 = 87.48 \cong \% 87 \text{ Klinoptilolit}$$

Parçacık Diffüzyon Katsayısının Hesaplanması

$$\frac{dq_n}{dt} = \frac{60 D_{pf}}{d_p^2} (q_n^* - q_n)$$

Formülde $\frac{d_{qn}}{d_t}$ yerine artan besleme çözeltileri için Klinoptilolit yatak tarafından tutulan metal iyonunun zamana göre değişim değerleri kullanılarak elde edilen y = a + blnx şeklindeki fonksiyonun türevi alınarak bulunan değerler kullanılmıştır.

Seçilen metal iyonları için artan besleme çözeltisi konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen fonksiyonlara ait a ve b katsayıları çizelgede verilmiştir.

	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)			
Pb^{++}	500	1500	3000	4500
A_a	342.81	841.34	1266.77	1295.68
A_b	77.12	191.68	272.23	272.95

	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)				
Cu^{++}	300	600	900	1500	2500
A_a	110.80	199.23	247.17	287.14	323.45
A_b	25.45	42.11	52.60	64.45	69.68

	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)			
Cd^{++}	300	800	1600	2500
A_a	172.43	340.79	537.71	631.93
A_b	36.62	75.03	114.51	135.98

	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/lt)				
Hg^{++}	300	900	1500	2500	3000
A_a	164.22	427.65	556.28	878.26	905.41
A_b	36.98	93.54	144.39	182.68	188.21

Farklı Metal İyonları İçin Değişim İzotermlerinin Çiziminde Kullanılan Mç ve Mz Değerlerinin Belirlenmesi

Hesaplama örneği,

$$m_ç = \frac{2\, m_ç^{Pb}}{2\, m_ç^{Pb} + m_ç^{Na}} \qquad m_z = \frac{2\, m_z^{Pb}}{2\, m_z^{Pb} + m_z^{Na}}$$

$m_ç^{Pb} = 2\ 41\ 10^{-5}$ mol/dm³ $\qquad m_z^{Pb} = 1\ 42^{-3}$ mol/dm³

$m_z^{na} = 5\ 43\ 10^{-3}$ mol/kg $\qquad m_z^{Pb} = 00\ 27\ 17$ mol/kg

Buradan $m_ç = 8\ 7\ 10^{-3}$

$m_z = 0.094$

hesaplanır.

ÖZGEÇMİŞ

14.05.1963 yılında Bolu'da doğdu. 1981 yılında İstanbul Üsküdar Lisesi'ni bitirdi. Aynı yıl Anadolu Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde yüksek öğrenime başladı. Temmuz 1985'te mezun olduktan sonra aynı bölümde yüksek lisans öğrenimine başladı. 1986 yılında araştırma görevlisi olarak bu bölüme kabul edildi. 1988 yılında yüksek lisans öğrenimini tamamlayarak doktora programına başladı. Doktora programına devam ederken 1989 yılında yabancı dil öğrenmek amacıyla 5 ay süre ile İngiltere'deki Rumnay College'da öğrenim gördü. 1991 yılında Milli Eğitim Bakanlığı Kültür Bursu'nu kazanarak 3 ay süre ile Miskolc Üniversitesi (Macaristan)'nde tez çalışmalarına devam etti. Halen Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

MERKEZ