

TÜRKİYE'DEKİ DOĞAL ZEOLİTLER VE İYON DEĞİŞİMİ UYGULAMALARI

Mahmut SOYLU, Ömür GÖKKUŞ*

Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, Türkiye

Geliş / Received: 11.07.2016

Düzeltilmelerin gelişi / Received in revised form: 18.10.2016

Kabul / Accepted: 19.10.2016

ÖZ

Su ve atıksu arıtımında iyon değişimi prosesi özellikle ağır metallerin ve sertlik yaratıcı unsurların giderimi için kullanılmaktadır. İyon değişimi prosesinde genellikle sentetik olarak üretilen polimerik reçineler kullanılmaktadır. Böylelikle su ve atıksularda bulunan inorganik kirleticiler reçinenin yapısında bulunan fonksiyonel gruplara bağlanarak uzaklaştırılabilmektedir. Ancak kullanılan sentetik iyon değiştiricilerin maliyetleri bu yöntemin kullanımını sınırlandırmaktadır. Diğer taraftan iyon değişim prosesinde sentetik zeolitlere alternatif olarak görülen doğal zeolitler ise atıksu arıtımı uygulamalarındaki performansı açısından sentetik reçinelerin gerisinde kalsa da maliyet yönüyle dezavantajlarını telafi etmektedirler. Doğal iyon değiştirici zeolit minerallerinin kaynakları açısından oldukça zengin olan ülkemizde iyon değişim uygulamalarının yaygınlaşması ekonomi ve erişilebilirlik anlamında oldukça önemli avantajlar sağlayacaktır. Bu çalışma kapsamında iyon değişimi uygulamalarında en sık rastlanan zeolit türleri incelenmiş ve bu zeolit türlerine ait su ve atıksu arıtımı uygulamalarından örnekler verilmiştir.

Anahtar kelimeler: İyon değişimi, atıksu arıtımı, zeolit

NATURAL ZEOLITES IN TURKEY AND ITS APPLICATIONS

ABSTRACT

In water and wastewater treatment, ion exchange process is especially used to remove heavy metals and elements leading to hardness. In general, polymeric resins produced synthetically are used in ion exchange process. In that way, inorganic contaminants in water and wastewater can be removed by binding to functional groups present in the resin structure. However, the cost of the synthetic ion exchangers, limits the wide range of application of the method. On the other hand, even if natural zeolites, seen as an alternative to the synthetic resins, are fall behind the synthetic resins in terms of the performance in the wastewater treatment applications, they compensate the disadvantage with their low cost. Proliferation of the ion exchange applications in Turkey, rich in resources of the natural ion exchanger zeolite minerals, will provide significant advantages in terms of economy and accessibility. In the scope of the study, the most common zeolite types, used in ion exchange applications, are investigated and some examples are given related to its applications in water and wastewater applications.

Keywords: Ion exchange, wastewater treatment, zeolite

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 352 207 6666; e-mail/e-posta: omurgokkus@erciyes.edu.tr

1. GİRİŞ

İyon değişimi, elektrostatik kuvvetler yardımı ile katı yüzeye (reçine) bağlı halde bulunan iyonların, atıksuda bulunan ve giderilmesi hedeflenen farklı özellikteki iyonlar ile yer değiştirmesi işlemidir. Değişim ekivalent miktardaki iyonlar arasında ve genellikle tersinir olarak gerçekleşir. Çözelti ile iyon değiştirici arasında gerçekleşen bu fizikokimyasal olaya iyon değişimi adı verilir. Bu değişim sonucunda, su numunesindeki kirleticilerin, reçine içerisindeki iyonlar ile yer değiştirmesi ile birlikte sudaki sertlik problemi ve standartları aşan kirletici parametreleri giderilmiş olur.

İyon değişimi ile reçinelerin iyon tutma gücü, birçok parametreye bağlıdır. Bunlar; pH, iyonik yük, iyonik yarıçap, reçinenin gözenekliliği, reçine hacmi, kolon yüksekliği ve sıcaklıktır.

İyon değişimi işleminde kullanılan iyon değiştirici reçineler, değişim süreci boyunca kapasitelerini azaltarak, bir tükenme noktasına ulaşırlar. Reçinelerin giriş suyundaki iyonların bir kısmını tutamayıp kaçırmaya başladığı bu noktaya kırılma noktası (breakthrough) denir [1]. Literatürde iyon derişiminin giriş kirletici değerinin %6'sına ulaşması durumunda reçinenin rejenere edilmesi gerekir [2]. Buna karşın pratikte, iyon derişiminin başlangıç değeri kadar yükselmesine olanak sağlanmaktadır.

İyon değişim proseslerinde kullanılan reçinelerin belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir. İyon değiştiricilerde aranan önemli özellikler; kimyasal, fiziksel ve ısıl kararlılık, kontrollü ve etkin değişim kapasitesi, homojenlik, hidrofilik yapı, hızlı iyon değişim ve rejenere imkânı olarak sıralanabilir [3].

İyon değişimi prosesinde kullanılan sentetik iyon değiştiricilerin yüksek maliyetleri, zeolitlerin önemini arttırmış ve iyon değişim işlemlerinde kullanılabilirliği pek çok çalışmaya konu olmuştur [4]. İyon değişimi uygulamalarında yaygın olarak kullanılan sentetik iyon değiştirici reçinelerin en önemli dezavantajlarından birisi yüksek maliyet olmakla birlikte, diğer bir önemli dezantajı da rejenerasyon sonrasında iyon değişim kapasitesindeki azalmalardır [5]. Doğal iyon değiştirme özelliğine sahip zeolitler ise hem maliyet, hem de rejenere edilebilirlik anlamında bu problemleri taşımamaktadırlar. Zeolitler birkaç rejenerasyon sonrasında dahi kapasitelerini yitirmemektedirler.

2. İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER

İyon değiştirici kullanımı temelde bazı önemli faktörlerin göz önünde tutulmasını gerektirmektedir. Bunlar sırasıyla (1) değiştiricinin yapısı ve reçine üzerindeki etkisi, (2) iyon değişim dengesi, (3) kinetiği, (4) bazı temel kullanım ve işletim teknikleri (geri yıkama ve rejenerasyon vs.), ve son olarak (5) reçine ve iyon değişim prosesinin kullanımını sınırlayan uygulamalar [6]. Bu nedenle kullanılacak iyon değiştiricinin seçimi uygulamada büyük önem taşımaktadır.

İyon değiştirici reçinelerin farklı kriterleri içeren sınıflandırılma şekilleri mevcuttur. İyon değiştiricilerin yapısal ayrımına göre sınıflandırılmasında, inorganik ve organik reçineler olmak üzere iki ana başlık kullanılır. Sınıflandırmada organik reçineler, katyonik, anyonik ve amfoterik iyon değiştiriciler olmak üzere üç alt gruba ayrıldığı görülür [7]. Başka bir sınıflandırma kriterinde ise iyon değiştiriciler yapısal özelliklerine göre inorganik, doğal organik ve sentetik reçine iyon değiştiriciler olarak sınıflandırılmaktadır [8]. Günümüzde analitik olarak önemli pek çok iyon değiştirici reçine artık polimer ilavesi ile hazırlanmaktadır [9]. Bu nedenle gerek ilave edilen polimerler ve gerekse de iyon değiştirici hazırlık işlemleri ile birlikte iyon değiştiricilerin elde edilmesi oldukça maliyetli bir süreç haline gelmektedir.

2.1. İyon Değiştiricilerin Sınıflandırılması

2.1.1. Sentetik İyon Değiştiriciler

Günümüzde su arıtımında iyon değişimi kapasitesi daha yüksek olan sentetik iyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır [10]. Sentetik yapıli reçineler, yüksek molekül ağırlıklı polimerik yapıdaki maddelerdir. Yapısal olarak iki kısımdan oluşurlar. Bunlardan ilki üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer), diğer kısım ise asidik ya da bazik, iyonlaşabilen fonksiyonel gruptur. Fonksiyonel grup hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmıştır. Polimer kısım, çözünmezliği ve reçinenin sağlamlığını temin ederken, fonksiyonel grubun çeşidi ve sayısı, iyon seçimi ve değişim kapasitesini belirler [10]. Bu tür reçineler için birim ağırlık başına değiştirilebilen iyon miktarları oldukça fazladır. Ayrıca sentetik iyon değiştirici reçineler jel yapıli olup böylelikle fonksiyonel gruplara daha iyi bir erişim sağlanabilmekte ve reçine içerisinde iyonların difüzyonu daha iyi gerçekleşebilmektedir. Bu tür reçineler kimyasal veya mekanik dış etkilere oldukça dirençlidirler ve yüksek sıcaklıklarda bile asit veya alkali çözeltilerde çözünmemektedirler. Sıvı çözeltilerde çok uzun temas sürelerinde

TÜRKİYE'DEKİ DOĞAL ZEOLİTLER VE İYON DEĞİŞİMİ UYGULAMALARI

bile yapısal özelliklerinde herhangi bir değişikliğe uğramamaktadırlar [8]. Sentetik iyon değiştiricilerin özellikle atıksulardan ağır metallerin gideriminde oldukça başarılı bir şekilde kullanıldığı bildirilmektedir. Ayrıca su ve atıksu arıtımında sentetik iyon değiştiricilerin kullanımı halinde diğer pek çok yöntemde karşılaşılan temel problemlerin üstesinden gelinebildiği rapor edilmektedir [11].

2.1.2. Doğal İyon Değiştiriciler

İyon değişimi proseslerinde başlangıçta iyon değiştirici reçine olarak yüksek poroziteli kum kullanılmıştır. Bu malzemelerin genel adı zeolittir [10]. Zeolitlerin adsorplama ve katalizör özelliklerinden sonra en önemli üçüncü özellikleri katyon değiştirme yetenekleridir [12]. Ayrıca bu malzemeler suların yumuşatılmasında kullanılan ilk iyon değiştiricilerdir.

2.2. Zeolit Tanımı

Zeolit kelimesi ilk olarak 1756 yılında İsveçli bir mineralog olan Cronstedt tarafından kullanılmıştır. Cronstedt, belirli silikat minerallerinin davranışlarını ifade etmek amacıyla boraks incisi testini (borax bead test) kullanmıştır [13]. “Zeolit” kelime olarak “kaynayan taş” anlamına gelen ve volkanik killerin su ortamında değişime uğramasıyla milyonlarca yıl önce oluştuğu varsayılan doğal minerallerdir. Zeolitler birbirine oksijen atomları ile bağlanmış, dörtyüzlü AlO_4 ve SiO_4 'in bir ağ yapısı oluşturması ile meydana gelmiş alümina silikatlardır [14].

Zeolitlerin oluşum ortamları üzerine yapılan ilk çalışmalarda; alkali topraklar, tuzlu alkali göller, derin deniz tortulları, düşük sıcaklıkta açık hidrolojik ve jeotermal sistemlerin zeolit kaynağı olduğu görülmektedir [15]. Daha sonraları 1930'lu yıllarda X-ışını kırınımı (XRD), kızıl-ötesi (IR) absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans (NMR), elektron spin rezonans (ESR) gibi ölçüm yöntemlerinin gelişmesiyle deniz ve göl ortamlarındaki oluşumları da saptanmıştır [16]. Yapılan araştırmalar ile zeolitlerin yüksek iyon değiştirme kapasitesi, yüzeye soğurma, moleküler elek olma özellikleri, kristal yapısının bozulmadan su alıp-vermeye uygunluğu, düşük yoğunluğu gibi endüstriyel sahaya yararlı birçok özelliği belirlenmiştir [17].

İyon değişim işlemlerinde kullanılacak en uygun zeolit türünün Na yapılı Klinoptilolit olduğu öngörülmektedir [18]. Bu kanyı destekleyen önemli hususlar arasında Klinoptilolitin hiçbir alüminosilikat yapısında olmayan makro ve mikro porlara sahip oluşu ve bu sayede elde ettiği geniş yüzey alanı yer almaktadır. Klinoptilolitin bir gramının yüzey alanının, $10 m^2$ civarında olduğu bildirilmektedir [4]. Ayrıca zeolitlerin gram başına 3-4 meq aralığında iyon değişimi kapasitesine sahip oldukları belirtilmektedir [4]. Bu değerlerin sentetik iyon değiştirici verimlerine nazaran düşük düzeylerde olduğu düşünülebilir, ancak zeolitlerin temin edilmesi oldukça kolaydır. Ayrıca zeolitler maliyet açısından da oldukça avantajlıdır.

2.3. Zeolitlerin Kristal Yapıları

Zeolitler, suyun (H_2O) varlığına bağlı olarak düşük basınç ve sıcaklıklarda oluşmuş ve boşluklu bir yapıya sahip minerallerdir. Diğer silikat minerallerine göre çok daha açıklıklı bir kafes yapısı olan zeolitler, bu sayede daha düşük yoğunluğa sahiptir. Zeolitlerin belirlenmesinde büyük önem taşıyan ilkelerden ilki “sürdürülebilir yük dengesinin olması, ikincisi ise oluşum koşulları altında duraylı bir yapının meydana gelmesi için atomların birbirine geçmesi ya da birbiriyle uyumlu olmasıdır [19].

Düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı, sağlam yapılı olan zeolitler kolayca kesilip işlenebilirler. Doğada genelde renksiz kristal tuzları halinde bulunurlar ve ortalama gözenek çapları 2-8 Å arasında değişir [20]. Zeolitlerin yoğunlukları, yapılarında bulunan katyon türüne göre farklılık göstermektedir ve genellikle 1,9-2,3 g/cm^3 arasında değişim gösterir. Adsorbent olarak kullanılan zeolitlerin yüzey seçiciliği Si/Al oranına dayanmaktadır [21].

2.4. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler için güncel olarak kullanılan üç ayrı sınıflama söz konusudur. Bunlardan ilk ikisi özel olarak tanımlanan “kristal yapı görünüşü” temeline dayanırken, üçüncü sınıflandırmada ise benzer özelliklere sahip olan zeolitler, benzer gruplar içinde incelenmektedir [19].

Zeolitlerin yapısal sınıflamalarından ilki, belirli kafesler ile kafes topolojisi temeline dayanan ve üç harften oluşan bir kodlama ile isimlendirilen sınıflandırmadır [22]. Bu sınıflandırma için, Klinoptilolit ve Höyländit mineralleri özdeşdir ve kafes kodu her iki zeolit için de “HEU” olarak verilmiştir. Bu ismin verilme nedeni ise, Höyländit mineralinin Klinoptilolitten daha önce adlandırılmış olmasıdır. Benzer şekilde Natrolit minerali de

M. SOYLU, Ö. GÖKKUŞ

grubu içerisinde adlandırılan ilk mineraldir ve grup içerisinde yer alan diğer mineralleri tanımlamak için “NAT” grup adı kullanılmaktadır. Zeolitlerin bu şekilde sınıflandırılması ile adlandırıldığı bazı ana gruplar Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Grup adlarına göre zeolitlerin sınıflandırılması [22]

Grup Adı	Zeolit Türü
ANA	Amonyolösit, Analsim, Lösit, Polusit, Wairakite.
CHA	Şabazit, Willhendersonite.
ERI	Eriyonit
GIS	Amisit, Garonit, Gismondin, Gobinsit.
HEU	Klinoptilolit, Höylandit.
LAU	Lamontit.
NAT	Gonardit, Mezelit, Natrolit, Paranatrolit, Skolesit.

Zeolitlerin sınıflandırılması için kullanılan ikinci yöntem ise, sınıflandırma için “ikincil yapı birimleri” (İYB) ifadesinin temel alındığı sınıflandırmadır. Bilindiği üzere zeolitler için birincil yapı birimi tetrahedraldir. Sözü edilen İYB’ler ise dörtüzlünün geometrik olarak düzenlenmiş halleridir ve genel olarak silikat minerallerinde dörtüzlüler, halkalar, zincirler, levhalar ya da kafesler şeklinde dizilirler. Breck [23] tarafından İYB geometrisi temeline dayanan 7 ayrı zeolit grubu Tablo 2’de gösterilmektedir. Bu sınıflandırmanın dezavantajı silikat minerallerinin İYB modelinde dikkate alınmayan, çoğunlukla ilave çokyüzlü (polyhedral) birimlerin bulunmasıdır [19].

Tablo 2. İYB geometrisine göre zeolitlerin sınıflandırılması [23]

Grup No	Zeolit Türü
1 (S4R – single 4-ring)	Analsim, Lamontit
2 (S6R – single 6-ring)	Erionit
3 (D4R – single 4-ring)	A, N-A, ZK-4
4 (D6R – single 6-ring)	Şabazit
5 (Kompleks T ₅ O ₁₀)	Natrolit, Mezelit
6 (Kompleks T ₈ O ₁₆)	Mordenit
7 (Kompleks T ₁₀ O ₂₀)	Höylandit, Klinoptilolit

Zeolitlerin sınıflandırılmasında kullanılan üçüncü sınıflama şeması, İYB’ye benzer olup, geçmişte keşfedilmiş ve adlandırılmış zeolitleri de kapsamaktadır. Zeolit grup isimlerinin bir kombinasyonunu kullanan bu şema, birçok jeolog tarafından yaygın olarak kullanılan özel İYB’lere sahiptir. Gottardi ve Galli tarafından 1985 yılında hazırlanan bu sınıflandırma şeması Tablo 3’te gösterilmiştir [24].

2.5. Önemli Zeolit Türleri

2.5.1. Klinoptilolit

Kimyasal formül; (Na_{0,5}K_{2,5})(Ca_{1,0}Mg_{0,5})(Al₆Si₃₀)O₇₂·24H₂O

Klinoptilolit yüksek absorpsiyon kapasitesi, katyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon kapasiteleri ile en çok tercih edilen zeolit tipidir. Dünyada yaklaşık olarak 4 milyon ton/yıl zeolit kullanılmaktadır. Bu zeolitler arasında en yaygın olarak kullanılan zeolit grubu Klinoptilolittir. Klinoptilolitin kristal sistemi monoklinik ve ısıya dayanıklıdır [25]. Klinoptilolit 700°C’ye kadar kristal yapısını korur. Si/Al mol oranı 0,425/5,25 düzeyindedir. Moleküler eleklerinin hazırlanmasında asitle işlem gerekir. Aside karşı oldukça dayanıklı bir mineraldir. Kimyasal elek, gıda ve yem katkısı ve ayrıca koku ve gaz absorbanı olarak kullanılabilir. Kristal boşluğu yaklaşık %39 civarındadır. Klinoptilolit, SO₂, H₂S ve CO₂ gibi gazların tutulmasıyla havanın oksijence zenginleştirilmesinde, çeşitli kurutma ve saflaştırma teknolojilerinde ve radyoaktif izotopların tutulmasında kullanılır [26].

TÜRKİYE'DEKİ DOĞAL ZEOLİTLER VE İYON DEĞİŞİMİ UYGULAMALARI

Tablo 3. Özel İYB'lere sahip zeolitlerin sınıflandırması [24]

Grup No	Zeolit Türü
Fibröz Zeolitler	Natrolit.
Tek Bağlı, 4 Zincirliler	Analsim, Lamontit.
Çift Bağlı, 4 Zincirliler	Amisit, Filipisit.
6 Zincirliler (Tek ve Çift Bağlılar)	Şabazit, Erionit.
Mordenit Grubu	Mordenit.
Höyländit Grubu	Höyländit, Klinoptilolit.

2.5.2. Şabazit

Kimyasal formül; $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Kristal sistemi rombohedral olarak tanımlanır. Mohs sertliği 4-5, yoğunluğu $2,05-2,10 \text{ g/cm}^3$ değerindedir. Kristal boşluğu %47, Si/Al oranı 1,6-3 arasında değişim gösterir. Isıya oldukça dayanıklı bir mineraldir. %47 SiO_2 , %20 Al_2O_3 , %5 CaO , %7 N_2O ve %21 H_2O 'dan oluşur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Genelde Ca^{+2} iyonları içeren yapı, bazen Na^+ ve K^+ içerebilir [26].

2.5.3. Analsim

Kimyasal formül; $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Bu mineral cam parlaklığında, renksiz ve genellikle kristal biçimindedir. Kristal sistemi kübik olarak tanımlanmaktadır. Oluşumu, küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde gerçekleşir. Analsimin yaklaşık % 14,1'ini Na_2O , %23,2'sini Al_2O_3 , %54,5'ini SiO_2 ve %8,2'sini H_2O oluşturur [27]. Sertliği 5-5,5 yoğunluğu $2,25 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kristal örgü ağı $1,85 \text{ g/cm}^3$ olan analsimin Si/ Al oranı 1,63'dür. Kalsiyumca zengin analsim türünün oda sıcaklığında dehidratlanması ile argon, azot, metan ve etan gibi molekülleri kolay adsorpladığı bilinmektedir.[26].

2.5.4. Eriyonit

Kimyasal formül; $[\text{K}_2(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_7(\text{H}_2\text{O})_{30}] [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$

Eriyonit, zeolit mineralleri grubuna ait, doğal olarak oluşan bir elyafı bir mineraldir. Genellikle ayrışma ve yeraltı su ile değiştirilen volkanik küllerde bulunur. Sertliği 3,5-4 ve yoğunluğu $2,02-2,13 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kristal örgü ağı $1,73 \text{ g/cm}^3$ olan mineralin Si/ Al oranı 1-2 arasındadır. Erionit ilk Durkee, Oregon yakınlarındaki riyolit lav boşluklarına beyaz yünlü lifli kitleler olarak, 1898 yılında AS Eakle tarafından tarif edilmiştir [28].

2.5.5. Höyländit

Kimyasal formül; $[(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5}, \text{K})_9(\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Al}_9 \text{Si}_{27} \text{O}_{72}]$

Höyländit, zeolit mineralleri grubuna ait, doğal olarak oluşan bir masif ve taneseli yapıya sahip bir mineraldir. Genellikle bazaltik kayalardaki botluklarda stilbit ile birlikte oluşur. Sertliği 3,5-4 ve yoğunluğu $2,10-2,20 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kristal sistemi triklinik olan mineralin ayırıcı özellikleri arasında kristal formu, rengi ve parlaklığı gibi spesifik özellikler yer alır. Höyländit, sedimanter kayalarda ikincil mineral olarak bulunur [29].

2.5.6. Lamontit

Kimyasal formül; $[\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}] [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$

İyon değişim kapasitesi düşük olan bir hidratlı kalsiyum alüminyum silikattır. 1800'lü yılların başında keşfedilen bu minerale farklı isimler verilmiş olsa da, şu anki adı 1821 yılında K.C. Von Leonhard tarafından verildi. Lamontitin kristal sistemi monokliniklidir. Sertliği 5,5 ve yoğunluğu $2,20-2,26 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kristal örgü ağı $1,45 \text{ g/cm}^3$ olan analsimin Si/Al oranı 1,26'dür [30].

2.5.7. Mordenit

Kimyasal formül; $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

M. SOYLU, Ö. GÖKKUŞ

Kristal yapısı ortorombik olarak tanımlanır. Kristal yoğunluğu $2,13 \text{ g/cm}^3$ civarında olan bu mineralin, yaklaşık %28'lik bir kristal boşluğu vardır. 8 halkalı yapının Si/Al oranı 4,17-5,0 aralığında değişir. Mineral, oldukça kararlı bir yapıya sahiptir. Bu mineralin adsorplayabileceği en büyük molekülün C_2H_4 olduğu bilinmektedir. Havanın oksijenle zenginleştirilmesinde ve endüstriyel birçok alanda önemli kullanım alanları mevcuttur [26].

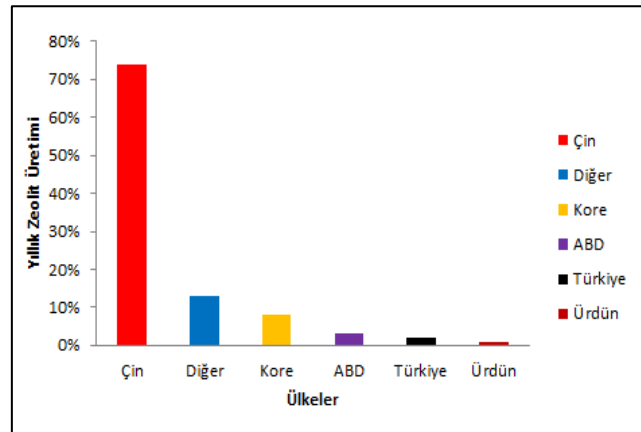
2.5.8. Filipsit

Kimyasal formül; $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Kristal sistemi ortorombik olarak tanımlanır. Kristal yoğunluğu $2,15 \text{ g/cm}^3$ civarında olan bu mineralin Si/Al oranı 1,7-2,4 arasında değişim gösterir. Kristal özgül ağırlığı $1,58 \text{ g/cm}^3$ olan mineralin toplam boşluk hacmi %30'dur. Kristal yapısı 200°C 'nin üzerinde bozulmaya başlar. Adsorplayabileceği en büyük molekül, su (H_2O) molekülüdür [26].

2.6. Dünyada ve Türkiye'de Zeolit Kaynakları

1950'li yıllardan sonra, volkanik kayalara ek olarak deniz ve göl tüflerinin de zeolit içerdiğinin saptanması sonucu, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir [31]. Dünyadaki zeolit rezervlerinin belirlenmesi 1950'lerden sonra mümkün olmuştur. Dünyada zeolit üretiminin en fazla yapıldığı ülke Çin'dir. Üretim yapan diğer önemli ülkelerin bazıları; Küba, Japonya, ABD, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır [32]. Dünya genelinde çıkarılan zeolit türleri yıllık üretim miktarlarına göre Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Dünyada ülkeler bazında yıllık zeolit üretimleri [32]

Ülkemizde zeolit adına yapılan ilk keşif 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında bulunan doğal bir zeolit türüne aittir [33]. Ülkemizdeki önemli zeolit oluşumları Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit ve Analsim minerallerinden oluşmaktadır [34]. Ülkemizdeki zeolit kaynakları Şekil 2 ve Tablo 4'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Zeolit Yatakları Haritası [35]

TÜRKİYE'DEKİ DOĞAL ZEOLİTLER VE İYON DEĞİŞİMİ UYGULAMALARI

Tablo 4. İyon Değiştirici Reçineler [34].

Zeolit Yatakları	Türleri
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Avaş, Mallıhan, (Beypazarı, Mihaliççık)	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasavaz	Analsim
Balıkesir - Bigadiç	Klinoptilolit
Emel – Yukarı Yoncaagaç	Klinoptilolit
Kütahya - Şaphane	Klinoptilolit
Geniz, Hisarcık	Klinoptilolit
İzmir - Urla	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
Kapadokya Yöresi	Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit

3. ZEOLİTLERİN ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ALANINDAKİ KULLANIMI

Zeolit, dünya genelinde yaygın bir mineral oluşu, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri, ekonomik açıdan uygun bir adsorbent oluşu gibi etmenler nedeniyle araştırmacılar tarafından ilgi görmüş ve bu mineral üzerinde birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda sıralanmaktadır.

3.1. Zeolitler ile Ağır Metal Giderimi

Zeolitin ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı için, iyon değişim kinetiği oldukça önemlidir. Özellikle iyon değişimi işlemlerinde kullanılan zeolitin iyon değiştirme kapasitesi ve süreç içi kinetik davranışı, adsorplanan ya da giderilen ağır metal konsantrasyonuna doğrudan etki sağlar [36].

3.1.1. Klinoptilolit ile Atıksulardan Ni⁺² Giderimi

Gorimbo ve ark. [37]'nin 2012 yılında gerçekleştirdiği çalışmada Güney Afrika'ya özgü KwaZulu-Natal yöresi Klinoptiloliti ile atıksulardan Ni⁺² iyonlarının giderimi incelenmiştir. Çalışma, araştırmacıların sentetik olarak hazırladığı atıksu numunesinin doğal ve modifiye edilmiş zeolitler ile muamelesi sonrası çeşitli çıkarımlar sağlama amacını taşımaktadır. Elde edilen sonuca göre kullanılan zeolitin atıksularda ağır metal giderimi için uygun olduğu ortaya konmuştur. Farklı konsantrasyonlarda kirleticiler ve farklı temas sürelerinde yürütülen deneysel çalışmalar ile Ni⁺² gideriminin %30'lara ulaştığı gözlemlenmiştir. Bir diğer bulgu ise rejenere edilen zeolitin (Klinoptilolit) iyon değişim kapasitesinde çok fazla değişim olmamasıdır [37].

3.1.2. Gördes Yöresi Klinoptiloliti ile Ağır Metal Giderimi

Özer ve Akçay [38]'in 2007 yılında gerçekleştirdiği çalışmada Gördes madenlerinden temin edilmiş Klinoptilolit ile Pb⁺², Ni⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² ağır metallerinin giderimleri incelenmiştir. Elde edilen bulgular ışığında; Klinoptilolitin değişik ortamlara yüksek bir iyon değişim seçiciliği ve direnç olarak istenilen özellikleri ile ağır metaller giderimi ve çevre kirliliği kontrolüne uygun bir iyon değiştirici olduğu tespit edilmiştir. Temas süresi, başlangıç çözelti pH'sı, katı-sıvı oranını ve ilk metal katyon konsantrasyonu, tek iyon sorpsiyon parametreleri olarak tespit edilmiştir. Tek ve karışık çözeltilerin silisyum/alüminyum oranı teorik ve eşdeğer değişim kapasiteleri ortaya konulmuştur. Çalışma kapsamında deneysel adsorpsiyon sabitleri ve dağıtım katsayıları belirlenmiştir. Çalışmada ağır metal adsorpsiyonlarının sırasıyla; Pb⁺² için 0,299-0,730 meq/g, Zn⁺² için 0,108-0,251 meq/g, Cu⁺² için 0,022-0,227 meq/g ve son olarak Ni⁺² için 0,017-0,173 meq/g aralığında olduğu tespit edilmiştir.

3.1.3. Doğal Zeolit ile Atıksulardan Pb⁺² Giderimi

Dursun ve Pala tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada yapay olarak hazırlanan atıksu numunesinde Klinoptilolit Pb (II) iyonu adsorpsiyon kapasitesi araştırılmıştır. Deneyler, farklı pH ve sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek giderim verimi pH 5 değerinde ve 30°C 'de gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ağır metal gideriminin yaklaşık %66 olduğu rapor edilmektedir [39].

3.1.4. Doğal Zeolitler ile Atıksulardan NH₄⁺ Giderimi

Uğurlu ve Pinar tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada ülkemizde çıkarılan iki farklı yöreye ait zeolit (Klinoptilolit) minerali ile atıksu numunesinden NH₄⁺ giderimi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan zeolitlerin ilki Gördes yöresine, diğeri ise Bigadiç yöresine aittir. Deneysel çalışmalar, kesikli sistemlerde (belirli miktarda zeolit sabit bir hacimdeki sızıntı suyuyla karıştırılması) ve sürekli bir sistemde (dolgu kolon) yürütülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçlar ile her iki zeolit de sızıntı suyundan amonyak giderme potansiyellerinin olduğunu anlaşılmaktadır. Amonyak giderim veriminin %61-79 aralığında olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca Gördes zeolitinin Bigadiç zeolitinden yaklaşık %9 daha fazla amonyak giderme kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Araştırmacılar ayrıca yürüttükleri çalışmada partikül büyüklüğü ve başlangıç amonyak konsantrasyonlarının bu kapasiteyi doğrudan etkilediğini rapor etmektedirler [40].

3.2. Zeolitler ile Sertlik Giderimi

Sabah ve arkadaşları tarafından 1999 yılında gerçekleştirilen çalışmada doğal zeolit kullanımı ile suların yumuşatılma işlemleri incelenmiştir. Çalışmada, ülkemizde rezerv bakımından oldukça zengin olan, Balıkesir-Bigadiç üst tuf birimi zeolitik tüfleri (Klinoptilolit) ile su sertliğinin giderilme potansiyeli araştırılmıştır. Çalışmada su kaynağı olarak, sertlik derecesi yüksek ve klorlama hariç herhangi bir ön arıtma işlemi uygulanmamış Selçuk Üniversitesi Kampüs kullanım suyu ile işlem yapılmıştır. Bunun için -0,85'den +0,60 mm' ye kadar değişim gösteren fraksiyon aralığında zeolit numuneleri NaOH ile rejenere edilerek, iyon değiştirme kolonundaki zeolitik yataktan sabit akış hızında geçen suyun zamana bağlı sertlik değişimi incelenmiştir. Rejenerasyon şartları bu şekilde optimize edildikten sonra zeolitik yatağa beslenen atıksuyun akış hızının ve kolonda bırakılan su birikintisinin suyun sertliğinin giderilmesine etkisi de araştırılmıştır. Sonuç olarak; zeolit yataktan geçen suyun sertliği, en düşük değere, besleme suyu hızı 10 mL/dak tutularak ve 0,75 M NaOH ile rejenere edilmiş zeolit kullanılarak düşürülmüş ve bu şartlarda çalışılması durumunda, en yüksek işletme kapasitesine ulaşılabileceği tespit edilmiştir [41].

4. SONUÇLAR

Son yıllarda dünya genelinde önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği, adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımını giderek arttırmaktadır.

Ülkemizde bol miktarda bulunması ile birlikte genel olarak gözlemlenen zeolit oluşumları Klinoptilolit, Hölandit ve Analsim minerallerinden oluşmaktadır. Zeolit türlerinin su ve atıksu uygulamalarında özellikle sertlik giderimi ve ağır metal giderimi gibi çeşitli alanlarda önemli bir potansiyel oluşturduğu bilinmektedir. Diğer taraftan doğal zeolitler enerji sektörü, tarım ve hayvancılık sektörü ve pek çok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Günümüzde özellikle nüfusun hızla arttığı ve sanayileşmenin sürekli geliştiği ülkelerde içme suyu kalitesinin yükseltilmesi, atık suların yeniden değerlendirilebilir hale getirilmesi veya çevreye zarar vermeyecek hale getirilmesi, hava kirliliğinin önlenmesi gibi çevresel problemler, o ülkeler için çözülmesi gereken en önemli problemlerin başında gelmektedir. Ülkemiz de tüm bu çevresel sorunlarla karşı karşıya olması sebebiyle çevre kirliliğinin önlenmesinde ortaya konulabilecek en makul ve ekonomik çözümlerin araştırılması noktasında sorumluluk sahibi olmalıdır. Bu anlamda ülkemizde tespit edilen zeolit madenlerinin rezervlerinin, kullanım alanlarının ve teknolojik özelliklerinin araştırılması gereklidir. Böylece doğal zeolit potansiyelimizin belirlenerek ülke ekonomisine katkı sağlamasının yansısı, ülkemizde su ve atıksu arıtımı alanında ve çevre kirliliğini önlemek amacıyla kullanılmasıyla da büyük yararlar sağlayacaktır. Böylelikle hem ülkemizde var olan doğal kaynakların faydalı olarak kullanımı hem de çevre kirliliğinin azaltılmasında önemli bir adım atılmış olacaktır.

TÜRKİYE'DEKİ DOĞAL ZEOLİTLER VE İYON DEĞİŞİMİ UYGULAMALARI

KAYNAKLAR

- [1] WEBER W.J., “Physicochemical Processes for Water Quality Control”, Wiley Interscience, New York, USA, 1972.
- [2] EBRAHIMI, S., ROBERTS, D.J., “Sustainable Nitrate-Contaminated Water Treatment Using Multi Cycle Ion-Exchange/Bioregeneration of Nitrate Selective Resin”, Journal of Hazardous Materials, 262, 539-544, 2013.
- [3] HELFFERICH, F.G., LIBERTI, L., “Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange”, Martinus Nijhoff, Boston, USA, 1983.
- [4] DEMİR, E., YALÇIN, H., “Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler”, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7(2), 70-79, 2014.
- [5] KOCAER, F.O., ALKAN, U., “Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularının Aritim Alternatifleri”, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7, 47-55, 2002.
- [6] NACHOD, F.C., SCHUBERT, J., “Ion Exchange Technology”, Academic Press, New York, USA, 2013.
- [7] DORFNER, K., “Ion Exchangers”, Walter de Gruyter, New York, USA, 1991.
- [8] INCZÉDY, J., “Analytical Applications of Ion Exchangers”, Pergamon, London, UK, 2013.
- [9] RIEMAN, W., WALTON, H.F., “Ion Exchange in Analytical Chemistry”, International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Pergamon, London, UK, 1970.
- [10] KIRIŞOĞLU, S., “Endüstriyel Atıksular ve Termal Atıksulardan İyon Değişimi Yöntemi ile Bor Giderimi”, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66 sf., Erzurum, 1999.
- [11] BUDAK, T.B., “Removal of Heavy Metals from Wastewater using Synthetic Ion Exchange Resin”, Asian Journal of Chemistry, 25(8), 4207, 2013.
- [12] GENÇ, N., “İçme Suyundan Nitrat Giderimi”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 96 sf., Samsun, 1992.
- [13] COOMBS, D.S., ALBERTI, A., ARMBRUSTER, T., ARTIOLI, G., COLELLA, C., GALLI, E., “Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on new Minerals and Mineral names”, Canadian Mineralogist, 35(6), 1571-1606, 1997.
- [14] ÖZ, B., “Doğal Zeolitlerin Modifiye Edilmesiyle Elde Edilen Anyonik Reçinelerin Sulardaki Bazı Metal İyonlarının Gideriminde Kullanımı”, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 83 sf., Çorum, 2012.
- [15] BARTH-WIRSCHING, U., HOLLER, H., “Experimental Studies on Zeolite Formation Conditions”, European Journal of Mineralogy, 489-506, 1989.
- [16] ÇETİNEL, G., “Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit”, MTA Fizibilite Etüd Dairesi Maden Ekonomisi Birimi, 179-199, Ankara, , 1993.
- [17] ÇAĞIN, V., MORALI, N., İMAMOĞLU, İ., “Atıksulardan Ağır Metal Gideriminde Klinoptilolit Kullanımı”, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 283-291, İstanbul, 2005.
- [18] KOON, J.H., KAUFMAN, W.J., “Ammonia Removal from Municipal Wastewaters by Ion Exchange”, Journal (Water Pollution Control Federation), 448-465, 1975.
- [19] ARMBRUSTER, T., GUNTER, M.E., “Crystal structures of Natural Zeolites”, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45(1), 1-67, 2001.
- [20] DIKMEN, Z., ORHUN, Ö., “Manyetik Modifiye Edilmiş Sentetik ve Doğal Zeolitlerin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin Kıyaslanması”, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 2013.
- [21] ŞENER, A.G., “Zeolit Süspansiyonunun Farklı Değerlikli Katyonlara Sahip İnorganik Tuzlar ile Koagülasyonu”, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 70 sf., Konya, 2013.
- [22] MEIER, W., OLSON, D., BAERLOCHER, C., “Atlas of Zeolite Structure Types”, Zeolites, 17(1-2), 1-229, 1996.
- [23] BRECK, D.W., “Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use”, New York, USA, 1974.
- [24] GOTTARDI, G., GALLI, E., “Natural Zeolites”, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1985.
- [25] ALVAREZ-AYUSO, E., GARCIA-SÁNCHEZ, A., QUEROL, X., “Purification of Metal Electroplating Waste Waters using Zeolites”, Water research, 37(20), 4855-4862, 2003.
- [26] FLANIGEN, E.M., “Crystal Structure and Chemistry of Natural Zeolites Mineralogy and Geology of Natural Zeolites”, Mineralogical Society of America, Washington, D. C, USA, 19-52, 1977.
- [27] COLELLA, C., DE’GENNARO, M., AIELLO, R., “Use of zeolitic Tuff in the Building Industry”, Reviews in mineralogy and Geochemistry, 45(1), 551-87, 2001.
- [28] ALBERTI, A., MARTUCCI, A., GALLI, E., VEZZALINI, G., “A reexamination of the Crystal Structure of Erionite”, Zeolites, 19(5), 349-52, 1997.

M. SOYLU, Ö. GÖKKUŞ

- [29] ALBERTI, A., “On the Crystal Structure of the Zeolite Heulandite”, *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 18(2), 129-146, 1972.
- [30] ARMBRUSTER, T., KOHLER, T., “Rehydration and Dehydration of Laumontite-A Single-Crystal X-Ray Study at 100-K”, *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte*, (9), 385-397, 1992.
- [31] SAND, L.B., MUMPTON, F.A., “Natural Zeolites: Occurrence, Properties, and Use”, Pergamon Press, Inc., Elmsford, New York, USA, 1978.
- [32] VIRTÀ, R.L., “Zeolites”, *US Geological Survey Minerals Yearbook*, 84, 1-4, 2002.
- [33] BAYRAM, H.S., “İdrarın Gübre Olarak Değerlendirilmesinde Klinoptilolit ile İyon Değişiminin Yeri” İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 115 sf., İstanbul, 2005.
- [34] KÖKTÜRK, U., “Zeolit Madenciligi ve Çevre Sağlığına Etkileri”, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22, 1995.
- [35] <http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/maden-yataklari> (erişim tarihi: 16.05.2016)
- [36] YU, B., ZHANG, Y., SHUKLA, A., SHUKLA, S.S., DORRIS, K.L., “The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption Removal of Copper”, *Journal of Hazardous Materials*, 80(1), 33-42, 2000.
- [37] GORIMBO, J., TAENZANA, B., KAPANJI, K., JEWELL, L.L., “Equilibrium Ion Exchange Studies of Ni²⁺ on homoionic forms of Clinoptilolite”, *School of Chemical and Metallurgical Engineering, University of The Witwaterstrand, Johannesburg, South Africa*. 2012;110(5-6):01-7.
- [38] OTER, O., AKCAY, H., “Use of Natural Clinoptilolite to Improve Water Quality: Sorption and Selectivity Studies of Lead (II), Copper (II), Zinc (II), and Nickel (II)”, *Water Environment Research*, 329-335, 2007.
- [39] DURSUN, S., PALA, A., “Lead Pollution Removal from Water using a Natural Zeolite”, *Journal of International Environmental Application and Science*, 7(1), 11-9, 2007.
- [40] UĞURLU, A., PINAR, A., “Doğal Zeolitlerin Atıksu Arıtımında Kullanımı”, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 28(2), 13-20, 2004.
- [41] SABAH, Y., SABAH, E., BERKTAY, A., “Doğal Zeolitlerin (Klinoptilolit) Su Yumuşatmasında Kullanımı”, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 5, (2-3) 1999.