

T.C
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI ATIK SIZINTI SULARININ
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE ARITIMININ
İNCELENMESİ

FULYA AYDIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. AYŞE KULEYİN

SAMSUN - 2007

KATI ATIK SIZINTI SULARININ ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE ARITIMININ İNCELENMESİ

ÖZET

Zeolitler, doğal olarak kristallerden meydana gelmiş, değişebilir alkali ve toprak alkali katyonları içeren bir sulu alümina-silikat grubudur. Zeolitlerin birçok önemli özellikleri vardır. İyon değiştirme, filtrasyon, koku giderimi, kimyasal elek ve gaz adsorpsiyonu gibi farklı uygulamalarda kullanılabilirler. Kafes yapısındaki düzgün boşluk alanları, boyut ve yüke bağlı olarak moleküler elemeye ve seçimli ayırma imkan sağlamaktadır. Gözeneklilik, adsorpsiyon için geniş etkin yüzey alanı sağlar.

Seçici iyon değişimi ve farklı koşullara karşı dayanıklılık gibi özel karakteristiklere sahip olan doğal zeolit, çevre kirliliği ile mücadelede $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin arıtımında kullanılabilir.

Bu çalışmanın amacı, deponi sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nu uzaklaştırmak için doğal Manisa-Gördes zeolitinin kapasitesini araştırmaktır. Sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin giderimi üzerine partikül boyutu, çalkalama hızı, başlangıç iyon konsantrasyonu ve temas süresi gibi deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır. $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin adsorpsiyonu için denge izotermi Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri analiz edilmiştir ve Langmuir izoterm modeli $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin adsorpsiyonu için en iyi model olarak bulunmuştur.

Kolon çalışmalarıyla, akış hızının ve zeolit tane boyutunun adsorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır ve zeolit yatağının $\text{NH}_4\text{-N}$ kırılma kapasitesi hesaplanmıştır. Dahası, optimum rejenerasyon koşulları ve yağmur suyu ile yıkama çalışılmıştır.

Bu çalışmada veriler açıkça gösteriyor ki, zeolit miktarı, sızıntı suyu iyon konsantrasyonu, karıştırma süresi ve partikül boyutu giderim verimi için çok önemli parametrelerdir. Kolon çalışmalarında, akış hızı değişen hidrolik alıkonma süresiyle zeolit kırılma kapasitesini etkileyebilir.

Bu çalışma Manisa-Gördes zeolitinin deponi sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi için etkili ve ekonomik olarak kullanılabildiğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Zeolit, Sızıntı suyu, Adsorpsiyon, Denge izotermi

INVESTIGATION OF SOLID WASTE LEACHATE TREATMENT BY ADSORPTION METHODS

ABSTRACT

Zeolites are group of naturally occurring crystalline, hydrated alumina-silicates and contain exchangeable alkaline and alkaline-earth cations. Zeolites have many useful characteristics. They can be used in different applications such as ion exchange, filtering, odor removal, chemical sieve and gas adsorption. The regular void spaces in their lattice allow molecular sieving and selective separation based on size and charge. The porosity creates a large effective surface area for adsorption.

Natural zeolite which has special characteristics such as selective ion exchanging and resistivity against different conditions can be used for the treatment of $\text{NH}_4\text{-N}$ in contention against environmental pollution.

The aim of this study is to investigate the capacity of natural Manisa-Gördes zeolite for the $\text{NH}_4\text{-N}$ removal from landfill leachate. The effects of experimental parameters such as particle size, agitation rate, initial ion concentration and contact time on the removal of $\text{NH}_4\text{-N}$ from leachate were investigated. Equilibrium isotherms for the adsorption of $\text{NH}_4\text{-N}$ were analysed by Langmuir, Freundlich, Tempkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models, and it is found that the Langmuir isotherm model is the best model for the adsorption of $\text{NH}_4\text{-N}$.

The effects of flow rate and particle size of zeolite on adsorption were investigated by column studies and $\text{NH}_4\text{-N}$ breakthrough capacity of zeolite bed was calculated. Furthermore, the optimum regeneration conditions and washing with rain water were studied.

The data obtained in this study show clearly that the amount of zeolite, ion concentration in leachate, stirring time and particle size are very important parameters for the removal efficiency. In column studies, flow velocity can affect breakthrough capacity of zeolite by changing hydraulic retention time.

This study shows that the zeolite obtained from Manisa-Gördes can be used most effectively and economically for the removal $\text{NH}_4\text{-N}$ of landfill leachate.

Key words: Zeolite, Landfill Leachate, Adsorption, Equilibrium Isotherms

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında, yardımlarını, zamanını ve hoşgörüsünü hiçbir zaman eksik etmeyen, çalışmalarımın her aşamasında değerli önerileri ve eleştirileri ile beni yönlendiren Tez Danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayşe Kuleyin'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen başta bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Osman N. Ergun olmak üzere tüm bölüm hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sızıntı suyu numunelerimi sağlamadaki yardımlarından dolayı Gazi Belediyesi Çevre Kontrol ve Bilgi İşlem Müdürü Köksal Sarıcaoğlu'na, Canik Belediyesi Temizlik İşleri Müdürü Basri Mihçı'ya, Fen İşleri elemanı Çevre Mühendisi Emine Karakuş'a ve Çevre Temizlik Şirketi elemanı Çevre Mühendisi Serkan Tepebaşı'na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince, örneklerimin alınması, tezimin yazımı ve karşılaştığım her zorlukta maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. KATI ATIK DEPONİ SIZINTI SUYU	4
2.1.1. Katı Atıkların Ayrışması	4
2.1.2. Sızıntı Suyu Miktarı, Bileşimi Ve Özellikleri	6
2.1.2.1. Sızıntı Suyu Miktarı	6
2.1.2.2. Sızıntı Suyu Bileşimi	8
2.1.2.3. Sızıntı Suyunun Özellikleri	9
2.1.2.3.1. Sızıntı Suyunun Özelliklerini Belirten Ana Parametreler	9
2.1.2.3.1.1. Organik Karbon Bileşikleri	9
2.1.2.3.1.2. Azot Bileşikleri	10
2.1.2.3.1.3. Organik Bileşen Ölçümleri Arasındaki İlişkiler	10
2.1.3. Sızıntı Suyu Oluşumu	12
2.1.4. Sızıntı Suyu Yönetimi	13
2.1.4.1. Sızıntı Sularının Arıtılması	13
2.2. ADSORPSİYON TEORİSİ	18
2.2.1. Adsorpsiyon Türleri	19
2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	19
2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	19
2.2.1.3. Biyolojik Adsorpsiyon	19
2.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	20
2.2.3. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	21
2.2.3.1. Langmuir İzoterm Modeli	21
2.2.3.2. Freundlich İzoterm Modeli	22
2.2.3.3. Tempkin İzoterm Modeli	23
2.2.3.4. Dubinin – Radushkevich İzoterm Modeli	24
2.2.4. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	25
2.2.4.1. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli	25
2.2.4.2. Elovich Modeli	26
2.2.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli	27
2.3. DOĞAL ZEOLİTLER	29
2.3.1. Zeolitin Tanımı	29
2.3.2. Zeolit Mineralinin Tarihçesi	31
2.3.3. Zeolit Mineralinin Oluşumu	32
2.3.4. Zeolit Mineralinin Kimyasal Yapısı	34
2.3.4.1. Kristal Yapısı	34
2.3.4.2. Kristal Kimyası	35

2.3.5. Zeolitlerin Özellikleri	38
2.3.6. Bazı Zeolit Türlerinin Özellikleri	39
2.3.6.1. Analsim ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	39
2.3.6.2. Filipsit ($\text{Na}_{10}\text{K}_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}2\text{OH}_2\text{O}$)	39
2.3.6.3. Şabazit ($\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}6\text{H}_2\text{O}$)	40
2.3.6.4. Hölandit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}6\text{H}_2\text{O}$)	40
2.3.6.5. Lömontit ($\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}16\text{H}_2\text{O}$)	40
2.3.6.6. Natrolit ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}2\text{H}_2\text{O}$)	40
2.3.6.7. Stilbit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}7\text{H}_2\text{O}$)	40
2.3.6.8. Klinoptilolit ($(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$)	41
2.3.7. Zeolitlerin Yapısal Özellikleri	41
2.3.7.1. Adsorpsiyon Özellikleri	41
2.3.7.2. İyon Değiştirme Özellikleri	42
2.3.7.3. Katalizör Özellikleri	43
2.3.8. Zeolitlerin Kullanım Alanları	43
2.3.9. Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit Rezervleri	46
2.3.9.1. Dünya’da Mevcut Durum	46
2.3.9.2. Türkiye’de Mevcut Durum	47
3. MATERİYAL VE METOT	48
3.1. MATERİYALLER	48
3.1.1. Sızıntı Suyu	48
3.1.2. Zeolit	53
3.2. METOD	54
3.2.1. Zeolitlerin Şartlandırılması	54
3.2.2. Kesikli Çalışmalar	55
3.2.2.1. Katı / Sıvı Oranının Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	55
3.2.2.2. Temas Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	55
3.2.2.3. Kinetik Çalışmaları	55
3.2.2.3.1. Konsantrasyon - Temas Süresi İlişkisi	56
3.2.2.3.2. Karıştırma Hızı - Temas Süresi İlişkisi	56
3.2.2.3.3. Tane Boyutu - Temas Süresi İlişkisi	56
3.2.2.4. pH - Konsantrasyon İlişkisi	57
3.2.2.5. İzoterm Çalışmaları	57
3.2.2.5.1. Sıcaklık - Konsantrasyon İlişkisi	57
3.2.2.5.2. Karıştırma Hızı - Konsantrasyon İlişkisi	58
3.2.2.5.3. Tane Boyutu - Konsantrasyon İlişkisi	58
3.2.3. Sürekli Çalışmalar	58
3.2.3.1. Akış Hızı Analizi	60
3.2.3.2. Tane Boyutu Analizi	61
3.2.3.3. Sürekli Akışlı Sistemde Doygunluğa Ulaşmış Zeolitin Yağmur Suyu İle Yıkınması	61
3.2.4. Rejenerasyon İşlemi	62
3.2.5. Zeolit Örneklerinin Katyon Değişim Kapasitelerinin (K.D.K.) Belirlenmesi	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	64
4.1. Kesikli Çalışmalar	64

4.1.1. Katı / Sıvı Oranının Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	64
4.1.2. Temas Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	65
4.1.3. Kinetik Çalışmaları	67
4.1.3.1. Konsantrasyon - Temas Süresi İlişkisi	67
4.1.3.2. Karıştırma Hızı - Temas Süresi İlişkisi	74
4.1.3.3. Tane Boyutu - Temas Süresi İlişkisi	80
4.1.4. pH - Konsantrasyon İlişkisi	88
4.1.5. İzoterm Çalışmaları	89
4.1.5.1. Sıcaklık - Konsantrasyon İlişkisi	90
4.1.5.2. Tane Boyutu - Konsantrasyon İlişkisi	97
4.1.5.3. Karıştırma Hızı - Konsantrasyon İlişkisi	105
4.2. Sürekli Çalışmalar	112
4.2.1. Akış Hızı Analizi	112
4.2.2. Tane Boyutu Analizi	116
4.2.3. Sürekli Akışlı Sistemde Doygunluğa Ulaşmış Zeolitin Yağmur Suyu İle Yıkınması	120
4.3. Rejenerasyon İşlemi	122
4.4. Zeolit Örneklerinin Katyon Değişim Kapasitelerinin Belirlenmesi	123
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	125
6. KAYNAKLAR	131
EKLER	136
ÖZGEÇMİŞ	140

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Katı Atık Depolama Alanlarından Çıkan Sızıntı Suyu ve Gazın Değişik Fazlarda Bileşenleri	5
Şekil 2.2. Katı Atık Bileşenleri ve Sızıntı Suyu Oluşumu	12
Şekil 2.3. Adsorplanan ve Adsorplayan Katı	19
Şekil 2.4. Adsorban İçerisinde ve Yüzeyinde, Partikül ve Film Difüzyonu	21
Şekil 2.5. Doğal Zeolit: Maden Cevheri ve Değişik Tane Boyutlu Ürünler	29
Şekil 2.6. SiO ₄ Tetrahedralarından Oluşan Zeolit Kafesi	30
Şekil 2.7. Zeolit Kristalinin En Küçük Yapı Birimi Düzgün Dört yüzlünün Üç Boyutlu (a), Yuvarlak ve Çubuk Modeli (b), Yandan Görünüşü (c), Üç Boyutlu Modeli (d)	36
Şekil 2.8. Zeolit Kristalinin Kafes Yapısı	37
Şekil 2.9. Zeolit Mineralinin En Küçük Yapı Birimleri	37
Şekil 2.10. Klinoptilolit Kristallerinin SEM Fotoğrafları	38
Şekil 3.1. Katı Atık Deponi Alanlarının Haritadaki Konumları	50
Şekil 3.2. Yılanlıdere Katı Atık Düzensiz Depolama Alanı	51
Şekil 3.3. Yılanlıdere Düzensiz Depolama Alanında Oluşan Sızıntı Suyunun Çıkışı	51
Şekil 3.4. Sürekli Akışlı Sistemde Kullanılan Cam Kolonun Boyutlarının Gösterimi	59
Şekil 3.5. Sızıntı Suyu Arıtımında Sürekli Sistem Deney Düzeneği	60
Şekil 4.1. Zeolit / Sızıntı Suyu Oranının Giderim Verimi Üzerine Etkisi	65
Şekil 4.2. Temas Süresinin Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisi	67
Şekil 4.3. NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Başlangıç Derişimi: 263,2 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	68
Şekil 4.4. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Başlangıç Derişimi: 263,2 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	69
Şekil 4.5. NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Başlangıç Derişimi: 515,2 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	70

Şekil 4.6.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Başlangıç Derişimi: 515,2 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	70
Şekil 4.7.	NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Başlangıç Derişimi: 940,8 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	71
Şekil 4.8.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Başlangıç Derişimi: 940,8 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	72
Şekil 4.9.	NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Başlangıç Derişimi: 1363,6 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	73
Şekil 4.10.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Başlangıç Derişimi: 1363,6 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	73
Şekil 4.11.	NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Karıştırma Hızı: 100 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	75
Şekil 4.12.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Karıştırma Hızı: 100 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	76
Şekil 4.13.	NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Karıştırma Hızı: 200 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	77
Şekil 4.14.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Karıştırma Hızı: 200 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	77
Şekil 4.15.	NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Karıştırma Hızı: 300 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	78
Şekil 4.16.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Karıştırma Hızı: 300 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	79
Şekil 4.17.	NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Tane Boyutu: 20 Mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)	81
Şekil 4.18.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Tane Boyutu: 20 Mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)	81
Şekil 4.19.	NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Tane Boyutu: 35 Mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)	82
Şekil 4.20.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Tane Boyutu: 35 Mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)	83
Şekil 4.21.	NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Tane Boyutu: 45 Mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)	84

Şekil 4.22.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Tane Boyutu: 45 Mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)	84
Şekil 4.23.	NH ₄ -N İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi (Tane Boyutu: 65 Mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)	85
Şekil 4.24.	Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli (Tane Boyutu: 65 Mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)	86
Şekil 4.25.	pH - Konsantrasyon İlişkisi	89
Şekil 4.26.	25°C’de Gördes Zeolitleri İçin Langmuir İzoterm Modeli	91
Şekil 4.27.	25°C’de Gördes Zeolitleri İçin Freundlich İzoterm Modeli	91
Şekil 4.28.	25°C’de Gördes Zeolitleri İçin Tempkin İzoterm Modeli	92
Şekil 4.29.	40°C’de Gördes Zeolitleri İçin Langmuir İzoterm Modeli	93
Şekil 4.30.	40°C’de Gördes Zeolitleri İçin Freundlich İzoterm Modeli	93
Şekil 4.31.	40°C’de Gördes Zeolitleri İçin Tempkin İzoterm Modeli	94
Şekil 4.32.	60°C’de Gördes Zeolitleri İçin Langmuir İzoterm Modeli	95
Şekil 4.33.	60°C’de Gördes Zeolitleri İçin Freundlich İzoterm Modeli	95
Şekil 4.34.	60°C’de Gördes Zeolitleri İçin Tempkin İzoterm Modeli	96
Şekil 4.35.	20 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli	98
Şekil 4.36.	20 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli	98
Şekil 4.37.	20 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli	98
Şekil 4.38.	35 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli	99
Şekil 4.39.	35 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli	100
Şekil 4.40.	35 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli	100
Şekil 4.41.	45 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli	101
Şekil 4.42.	45 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli	102
Şekil 4.43.	45 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli	102
Şekil 4.44.	65 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli	103

Şekil 4.45.	65 Mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli	104
Şekil 4.46.	65 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli	104
Şekil 4.47.	100 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli	106
Şekil 4.48.	100 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli	107
Şekil 4.49.	100 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli	107
Şekil 4.50.	200 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli	108
Şekil 4.51.	200 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli	109
Şekil 4.52.	200 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli	109
Şekil 4.53.	300 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli	110
Şekil 4.54.	300 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli	111
Şekil 4.55.	300 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli	111
Şekil 4.56.	Sürekli Sistem Debi Analizlerinde Kırılma Noktası (Breakthrough) Eğrileri	115
Şekil 4.57.	Sürekli Sistem Tane Boyutu Analizlerinde Kırılma Noktası (Breakthrough) Eğrileri	118
Şekil 4.58.	Sürekli Sistem 45 mesh Tane Boyutlu Zeolitin Kırılma Noktası (Breakthrough) Eğrisi	120
Şekil 4.59.	Yağmur Suyu İle Zeolitlerin Yıkınması	121
Şekil 4.60.	Rejenerasyon Sonucunda $\text{NH}_4\text{-N}$ Giderim Verimi Yüzdeleri	123

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Avrupa Ülkelerinde Kaydedilmiş Sızıntı Suyu Miktarı	8
Çizelge 2.2. Sızıntı Suyu Kompozisyonu	11
Çizelge 2.3. Sızıntı Suyu Arıtımında Kullanılan Proseslerin Etkileri	15
Çizelge 2.4. Sızıntı Suyu Arıtımının Kapasiteye Göre Maliyetleri	17
Çizelge 2.5. Doğal Zeolitlerin Oluşumları	34
Çizelge 2.6. Endüstriyel Kullanımı Olan Zeolit Örnekleri Ve Özellikleri	35
Çizelge 2.7. Klinoptilolit'e Ait Bilgiler	39
Çizelge 2.8. Yörelere Göre Türkiye'deki Zeolit Mineral Bileşimleri	47
Çizelge 3.1. Yeni Deponi Alanı İle İlgili Bilgiler	49
Çizelge 3.2. Yılanlıdere Katı Atık Deponi Alanı Sızıntı Suyunun Karakteristik Özellikleri	52
Çizelge 3.3. Manisa Gördes Bölgesi Zeolitlerinin % Kimyasal Bileşimi	53
Çizelge 3.4. Kolon Düzeneginin Boyutları	59
Çizelge 3.5. Yağmur Suyu İle Yıkama İşleminde Kullanılan Kolonun Boyutları	62
Çizelge 4.1. Katı/Sıvı Oranın Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	64
Çizelge 4.2. Temas Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi	66
Çizelge 4.3. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 263,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ İçeren Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	68
Çizelge 4.4. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 515,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ İçeren Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	69
Çizelge 4.5. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 940,8 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ İçeren Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	71
Çizelge 4.6. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 1363,6 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ İçeren Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	72
Çizelge 4.7. Sızıntı Suyunun Farklı Konsantrasyonları İle Adsorpsiyonu Sonucu Kinetik Model Parametreleri	74

Çizelge 4.8.	Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 100 Rpm Karıştırma Hızıyla Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	75
Çizelge 4.9.	Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 200 Rpm Karıştırma Hızıyla Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	76
Çizelge 4.10.	Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 300 Rpm Karıştırma Hızıyla Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	78
Çizelge 4.11.	Sızıntı Suyunun Farklı Karıştırma Hızları İle Adsorpsiyonu Sonucu Kinetik Model Parametreleri	79
Çizelge 4.12.	Temas Süresinin, 20 Mesh Tane Boyutundaki Zeolit Örnekleri İle Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	80
Çizelge 4.13.	Temas Süresinin, 35 Mesh Tane Boyutundaki Zeolit Örnekleri İle Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	82
Çizelge 4.14.	Temas Süresinin, 45 Mesh Tane Boyutundaki Zeolit Örnekleri İle Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	83
Çizelge 4.15.	Temas Süresinin, 65 Mesh Tane Boyutundaki Zeolit Örnekleri İle Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi	85
Çizelge 4.16.	Sızıntı Suyunun Farklı Tane Boyutları İle Adsorpsiyonu Sonucu Kinetik Model Parametreleri	87
Çizelge 4.17.	pH –Konsantrasyon İlişkisi Çalışması Sonuçları ($\text{NH}_4\text{-N}$: 257,6 mg/l, 35 mesh, 200 rpm, 1 saat)	88
Çizelge 4.18.	pH-Konsantrasyon İlişkisi Çalışması Sonuçları ($\text{NH}_4\text{-N}$: 509,6 mg/l, 35 mesh, 200 rpm, 1 saat)	88
Çizelge 4.19.	pH-Konsantrasyon İlişkisi Çalışması Sonuçları ($\text{NH}_4\text{-N}$: 1271,2 mg/l, 35 mesh, 200 rpm, 1 saat)	89
Çizelge 4.20.	Gördes Yöresi Zeolitleri İle 25°C Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	90
Çizelge 4.21.	Gördes Yöresi Zeolitleri İle 40°C Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	92
Çizelge 4.22.	Gördes Yöresi Zeolitleri İle 60°C Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	94
Çizelge 4.23.	Sızıntı Suyunun Farklı Sıcaklıklardaki İzoterm Parametreleri	96
Çizelge 4.24.	20 Tane Boyutundaki Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	97
Çizelge 4.25.	35 Tane Boyutundaki Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	99
Çizelge 4.26.	45 Tane Boyutundaki Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	101
Çizelge 4.27.	65 Tane Boyutundaki Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	103

Çizelge 4.28.	Sızıntı Suyunun Farklı Tane Boyutları İle Adsorpsiyonu Sonucu İzoterm Parametreleri	105
Çizelge 4.29.	100 rpm Karıştırma Hızında Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	106
Çizelge 4.30.	200 rpm Karıştırma Hızında Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	108
Çizelge 4.31.	300 rpm Karıştırma Hızında Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması	110
Çizelge 4.32.	Sızıntı Suyunun Farklı Karıştırma Hızları İle Adsorpsiyonu Sonucu İzoterm Parametreleri	112
Çizelge 4.33.	Sürekli Sistem Çalışmalarında 2,5 ml/dk. Akış Hızında $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişimi	113
Çizelge 4.34.	Sürekli Sistem Çalışmalarında 5 ml/dk. Akış Hızında $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişimi	114
Çizelge 4.35.	Sürekli Sistem Çalışmalarında 10 ml/dk. Akış Hızında $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişimi	114
Çizelge 4.36.	Sürekli Sistem Çalışmalarında 35 mesh Tane Boyutlu Zeolit İle $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişiminin İncelenmesi	116
Çizelge 4.37.	Sürekli Sistem Çalışmalarında 20 mesh Tane Boyutlu Zeolit İle $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişiminin İncelenmesi	117
Çizelge 4.38.	Sürekli Sistem Çalışmalarında 45 mesh Tane Boyutlu Zeolit İle $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişiminin İncelenmesi	119
Çizelge 4.39.	Doygun Zeolitin Yağmur Suyu İle Yıkanması Sonucu $\text{NH}_4\text{-N}$ Geri Salınımının İncelenmesi	121
Çizelge 4.40.	Doygun Zeolit İle Farklı Özelliklerde Gerçekleştirilmiş Rejenerasyon Çalışmaları Sonuçları (Karıştırma Hızı:200 rpm, Temas Süresi: 1 saat, Tane Boyutu: 20 mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)	122
Çizelge 4.41.	Çeşitli Parçacık Boyutlarına Sahip Zeolit Örneklerinin Katyon Değişim Kapasitesi Değerleri	124

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler, sanayileşme, düzensiz şehirleşme, bölgesel ölçekte aşırı nüfus artışı ve bilinçsiz bir şekilde tüketimin gerçekleşmesi, tarımda kontrolsüz mekanizasyon ve modernizasyon çevre sorunlarının belirgin bir artışına sebep olmuştur.

Halk dilinde “çöp” olarak adlandırılan katı atıklar önemli bir çevre sorunu meydana getirmektedir. Bu sorun katı atıkların toplanmasından, depolanmasına ve çevreye zarar vermeyecek bir şekilde bertaraf edilmesi konularına kadar uzanmaktadır. Aynı zamanda gelişmekte olan ülkemiz için de bu sorun büyük önem taşımakta, kurulacak katı atık bertaraf tesislerinde teknolojinin ve yönetmeliğin öngördüğü şartların yerine getirilmesini gerektirmektedir.

Türkiye’de Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinin 1991 yılında çıkarılması ile katı atık bertarafı denetim altına alınmaya çalışılmıştır. Bu tarihten itibaren birçok kez değişiklik yapılmış ve bunlar Resmi Gazete’de yayımlanmıştır. Bu yönetmelikte katı atıkların bertaraf ve depolama yöntemlerinin tüm detayları ile belirtilmesine karşın Türkiye’de atıkların % 99’u ilkel arazi doldurma yöntemiyle bertaraf edilmektedir. Genelde bu tür düzensiz depolama sahalarındaki çöp yığınlarından, organik içeriği yüksek atıklardan ayrışma süreci sonunda açığa çıkan gaz ve sıvı şeklindeki emisyonlar ve bunların üçüncül etkileri de çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrışma sonucu oluşan ve çok çeşitli kirleticiler içeren sızıntı suları kontrol edilmediğinde yüzeysel suların ve yeraltı sularının kirlenmesine sebep olmaktadır. Ayrıca oluşan gazların sebep olduğu yangın, patlama ve heyelanların, bazı kentlerimizde can ve mal kaybına yol açtığı bilinmektedir.

Ülkemizdeki büyük şehirlerin çoğu, düzensiz depolamadan kaynaklanan sızıntı suları nedeniyle yeraltı sularının kirlenmesi sorunu ile karşı karşıyadır. Göller ve nehirler 1 ve 30 günlük yenilenme zamanına sahipken, tatlı su kaynaklarından biri olan yeraltı suları düşük akış hızları nedeniyle 1 yıl gibi yüksek bir yenilenme zamanına sahip olabilirler. Dolayısıyla yeraltı sularına herhangi bir sebepten dolayı ulaşan kirletici maddeler burada uzun süre varlıklarını sürdüreceklerdir. Bu durum da, yüksek kirlilik derişimine sahip olan sızıntı suları kontrol edilmedikleri takdirde, su kirliliğinin başta gelen sebeplerinden biri haline gelebileceğinin bir göstergesidir.

Kentsel katı atık depolama sahalarında oluşan sızıntı suları, yüksek KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) ve $\text{NH}_4\text{-N}$ (Amonyum-azotu) değerleri nedeni ile arıtılmaları oldukça zor olan kompleks içerikli atık sulardır. Sızıntı sularının kirlilik açısından oluşturduğu en önemli risk, yüzey sularına, yeraltı sularına ve denizlere karışarak kirlenme potansiyeline sahip olmalarıdır. Başta ötrofikasyon olmak üzere, sebep olduğu çeşitli sorunlara bağlı olarak; sızıntı suyu gibi azot içeren atık sular öncelikle ele alınması gereken sulardır. Atık sularda toplam azot parametresini oluşturan en önemli bileşen $\text{NH}_4\text{-N}$ 'dur. Katı atık depolama sahalarından oluşan sızıntı suları ise yüksek konsantrasyonlarda $\text{NH}_4\text{-N}$ içermektedir. Sızıntı sularının alıcı ortama deşarjından önce ekosisteme oldukça fazla zararlı etkisi bulunan $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını gidermek zorunludur. Özellikle sızıntı sularından kaynaklanan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi sızıntı suyu arıtımı işlemleri için büyük bir sorun oluşturmaktadır. $\text{NH}_4\text{-N}$ gideriminde uygulanan başlıca yöntemler; iyon değiştirme, adsorpsiyon, nitrifikasyon-denitrifikasyon, kırılma noktası klorlaması ve hava ile amonyak sıyırmasıdır. Mevcut yöntemler içinde uygulanabilirliği ve verimi oldukça yüksek olan “iyon değiştirme” $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının atık sudan uzaklaştırılmasında önemli bir yer tutmaktadır.

Doğada bol miktarda bulunan zeolit mineralinin adsorpsiyon ve iyon değiştirici özellikleri kullanılarak, alıcı sularda önemli derecede kirliliğe sebep olan ağır metallerin giderilebileceği, son yıllarda yapılan çok sayıda araştırma ile ortaya konmuştur.

Doğada genellikle volkanik kökenli sedimenter kayalarda ve bazalt türü derinlik kayalarında çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit minerallerine “doğal zeolitler” denir. Zeolitler geniş anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alümina silikatlarıdır. Katyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından iyonlarını kolaylıkla değiştirebilmektedirler. Bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilir. Araştırma grupları tarafından belirlenen doğal zeolit mineralinin sayısı 48 olarak bildirilmiştir. Bunların içinde en çok bilinenleri analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferrierit, heulandit, mordenit, stilbit ve fillipsittir.

Doğal zeolitlerin yerel faktörlere bağlı olarak kullanıldığı alanlar arasında, hafif yapı taşı yada puzzolan özelliğinden dolayı çimento katkı maddesi olarak inşaat sanayinde, toprak düzenleyici ve gübre katkı maddesi olarak tarımda, atık suların arıtılmasında, havanın oksijen ve azotunun ayrılmasında, asit gazlarının kurutulması ve

arıtılmasında kullanılmaktadır. Doğal zeolitler; klinoptilolit ağır metal ve radyoaktif iyonlara karşı gösterdikleri yüksek seçicilik, asit ortam dayanımları, moleküler elek özellikleri ve düşük uygulama maliyeti nedeniyle birçok endüstriyel arıtma tesisinde kullanılmaktadır.

Ülkemizde özellikle Balıkesir - Bigadiç yöresinde yaklaşık 500 milyon ton zeolit rezervi bulunmaktadır. Türkiye’de detaylı etüt çalışması yapılmış tek zeolit sahası ise Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Bu bölgede 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Bugüne kadar yapılan son derece kısıtlı gözlemlere göre Türkiye’de toplam 50 milyar ton civarında zeolit rezervinin bulunabileceği belirtilmektedir. Zeolitler dünyada giderek artan pazar payına sahip olmaktadır (Öter, 2002).

Bu çalışma kapsamında amaç, katı atık depolama sahalarında oluşan sızıntı sularında yüksek konsantrasyonlarda bulunan ve su kaynakları açısından büyük bir tehlike kaynağı oluşturan $\text{NH}_4\text{-N}$ ’nun adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesidir. Bu amaç için doğal zeolitlerden doğada en çok rastlanan ve geniş kullanım alanına sahip olup elde edilebilirlik ve duyarlılık açısından tek ekonomik türü olan klinoptilolit kullanılmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. KATI ATIK DEPONİ SIZINTI SUYU

2.1.1. Katı Atıkların Ayrışması

Katı atık depolama alanlarındaki atıkların organik bileşiklerinin ayrışması mikrobiyolojik işlemler sayesinde gerçekleşir. Bu sahada depolanan atıkların ayrışma evreleri beş aşamada incelenebilir (Günay, 2002). Bunlar;

I. Evre: Katı atığın yeni döküldüğü zaman meydana gelen aerobik fazdır. Bu fazda organik maddeler aerobik olarak parçalanırken CO_2 ve ısı açığa çıkar.

II. Evre: Oksijen tükendiğinde ilk anaerobik faz olarak ara ürünler oluşmaya başlar. Anaerobik ve fakültatif organizmalar selüloz ve diğer ayrışabilir organikleri hidroliz ve fermentasyon yoluyla ayrıştırmaya başlar. Asidik sızıntı suyu yüksek konsantrasyonda yağ asidi, amonyum-azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$), kalsiyum, demir ve ağır metalleri içerir. Çıkan gazda bulunan N_2 , CO_2 ve H_2 üretiminden dolayı sülfat konsantrasyonu da düşer. Bu safhada oluşan sızıntı suyu 10.000 mg/l'den yüksek BOİ değerine ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin göstergesi olan BOİ/KOİ oranı da 0,7'den yüksek bir değerde olabilir. Sızıntı suyu pH'sı 5-6 civarında olup asidik özelliktedir. Amonyum, özellikle proteinli bileşiklerin fermentasyonu ve hidrolizi sonucu oluşur. Kirlilik yükünün fazla olduğu durumlarda oksijen tükendiğinde ortam anoksik olur. Anoksik şartlarda farklı alıcılar kullanılabilir. Öncelikle NO_3^- (denitrifikasyon), NO_3^- tükendiğinde Fe^{3+} (demir indirgenmesi), Fe^{3+} tükendiğinde SO_4^{2-} (sülfat indirgenmesi), SO_4^{2-} tükendiğinde ise CO_2 kullanılır ve metana indirgenir. Bu evre bir yıldan daha kısa bir sürede gerçekleşir.

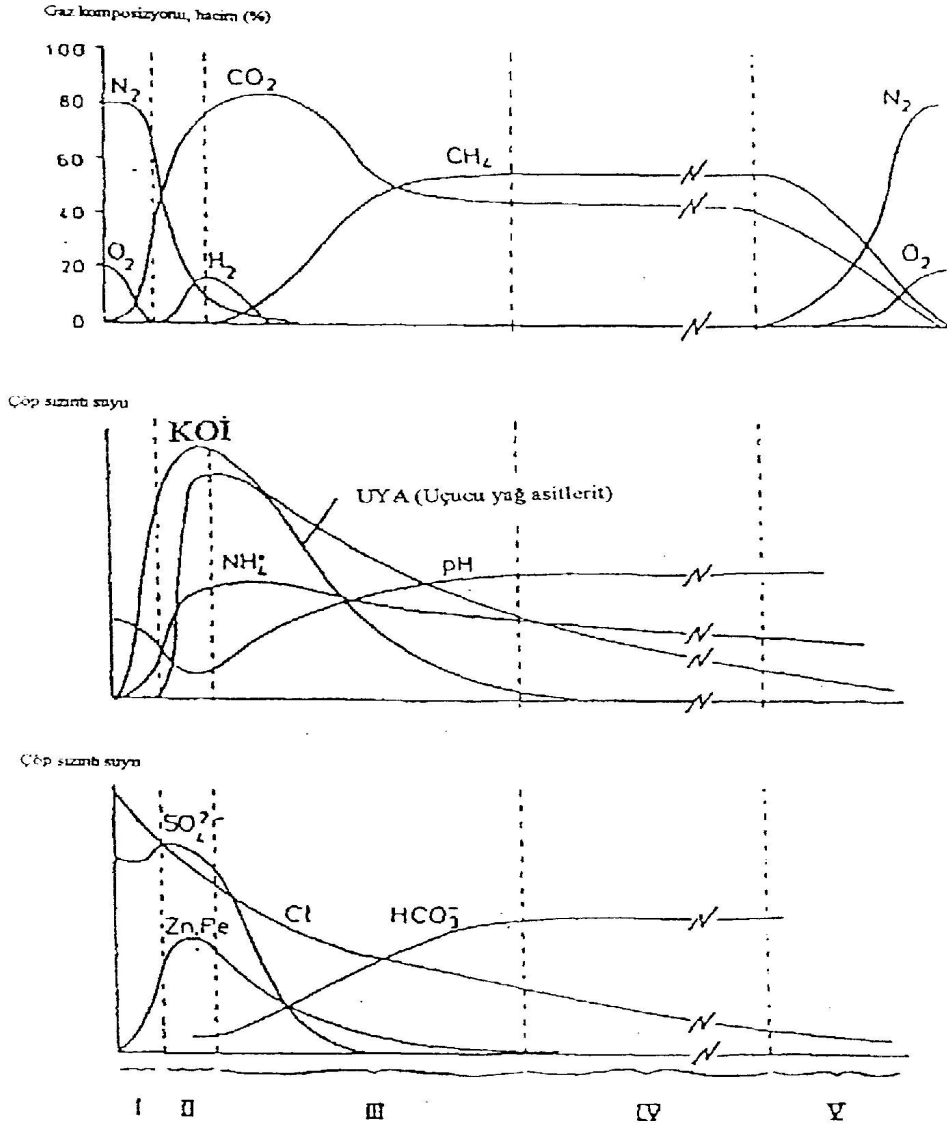
III. Evre: Metan bakterilerinin gelişmesi ile ikinci anaerobik evre başlar. Sülfatın indirgenmesi devam ettiğinden sülfat konsantrasyonu azalır. H_2 , CO_2 ve yağ asitleri konsantrasyonu düşerken metan miktarı artar. Yağ asitleri azalmasının pH ve alkaliniteyi artırması demir, kalsiyum, mangan ve ağır metallerin çözünürlüğünü azaltır. Amonyum anaerobik herhangi bir değişime uğramaz ve sızıntı suyuna karışır.

Bu ilk 3 safha 8-16 ay kadar sürede tamamlanır.

IV. Evre: Bu evrede CO_2 ve metan üretimi dengede kalırken, sızıntı suyunun organik madde konsantrasyonunda ani bir azalma gözlenir.

V. Evre: Besin yokluğu nedeniyle bakteriyel bozunma hızı azalır. Depo içinde sadece biyolojik olarak ayrışmayan organik karbon kalır. Metan üretimi azalır.

Birkaç gün süren ilk aerobik safhadan sonra diğer safhalar sırasıyla ay, yıl ve on yıl süresince sürebilir.



Şekil 2.1. Katı Atık Depolama Alanlarından Çıkan Sızıntı Suyu ve Gazın Değişik Fazlarda Bileşenleri (Yıldız, 2000).

2.1.2. Sızıntı Suyu Miktarı, Bileşimi Ve Özellikleri

Katı atık deponi alanlarında organik bileşiklerin degradasyonu ile oluşan sızıya “sızıntı suyu” denir. Sızıntı suları çözünmüş ve askıda fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlilik içeren sulardır. Sızıntı suyu, kendine özgü bir kokusu olan, organik ve anorganik bileşiklerin kompleks bir karışımından meydana gelir.

2.1.2.1. Sızıntı Suyu Miktarı

Sızıntı suları çoğu çözünmüş olan birçok kimyasal maddeyi içerir. Birçok kimyasal biyolojik reaksiyonun gerçekleştiği depo ortamında, çöplerin içerisinde yağış sularının ve ayrışma sonucu oluşan suların süzülmesi ile organik ve inorganik bileşenler yıkanarak sızıntı suyuna karışır.

Depo sahasının yaşı ve katı atıkların çürüme evresi sızıntı sularının bileşimini etkileyen en önemli parametredir. Sızıntı sularının kontrol stratejisi dört grupta incelenebilir;

1. Hacim kontrolü,
2. Kompozisyon kontrolü,
3. Arıtma,
4. Nihai bertaraf

Katı atık depo sahalarında ortaya çıkan sızıntı suları kaynakları açısından üç grupta incelenir;

1. Atıkların sıkıştırılmasından kaynaklanan sıvılar,
2. Atıkların ayrışması sırasında açığa çıkan sıvılar,
3. Yüzeysel ve yeraltı sularının atıkların içinden süzülmesiyle ortaya çıkan sıvılardır.

Depolama sahalarında oluşacak sızıntı suyu miktarı bölgedeki yağmur ve buharlaşma miktarına dolgu sırasında sıkıştırma şekline bağlı olarak değişir.

Sızıntı suyunun kalitesi ve miktarı;

- Atık bileşimi,
- Deponi yaşı,
- Deponi sahasının hidrojeolojik yapısı,
- Deponi sahasının topoğrafyası,
- Sıkıştırma oranı,

- Atık içinden süzülen yağmur suyu oranı,
- Deponi derinliği,
- Yüzey örtüsünün yapısı,
- Atıkların nem içeriği,
- İklim şartları ve çevresel faktörler

gibi hususlara bağlıdır.

Düzenli depolama sahalarında çöp sızıntı suyu oluşumu teorik olarak şu denklem ile hesaplanabilir (Yıldız, 2000);

$$L = PxS_1 + W + J - ExS_2 - R \pm B \pm U$$

L: Çöp sızıntı suyu oluşumu

P: Yağış miktarı ($m^3/m^2/yıl$)

S_1 : Çöp sahası tesirli drenaj alanı

J : Sızıntı suyu geri devri (m^3)

R : Yüzeysel akış (m^3)

E : Evapotranspirasyon ($m^3/m^2/yıl$)

Aylık Evapotranspirasyon $E = 16 \times C \times (10 \times T/\bar{I})^b$

$$\bar{I} = (T/5)^{1,514}$$

T = Aylık ortalama sıcaklık ($^{\circ}C$)

$$b = 1,6 \times \bar{I}/100 + 0,5$$

C = Katsayı

S_2 : Ortalama çöp bertaraf alanı (düz depo)(m^2)

B = Biyolojik bozunmada üretilen veya tüketilen su miktarı

U = Atığın su içeriği

W = Düzenli depolama çöpleri sıkıştırma esnasında çöpten sızan su (m^3)

$$W = l_w \times Q$$

l_w = Sıkıştırma esnasında çöpten sızan birim su (m^3/t çöp)

Çizelge 2.1.'de bazı Avrupa ülkelerinde kaydedilmiş sızıntı suyu miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Avrupa Ülkelerinde Kaydedilmiş Sızıntı Suyu Miktarları (Yıldız, 2000)

Ülke	Sızıntı Suyu Miktarı	Referans
İsveç	Ülke ortalaması 250-350 mm/yıl. Kil nihai örtü tabakası ile kapalı tesislerde 10-40 mm/yıl	Nilsson, 1993
Danimarka	350 mm/yıl-işletme sırasında (yıllık yağış yüksekliği 714 mm/yıl). Nihai örtü teşkilinden sonra 75 mm/yıl	Hjelmas, 1989
Almanya	Yıllık yağışın % 4-35'i (yıllık yağış yüksekliği 510-1160 mm). Düşük değerle genç, yüksek değerler ise yaşlı tesisler için.	Ehrig, 1991
İspanya	7 mm/yıl (400mm/yıl yağış için)	Gössele, 1993
İtalya	82 mm/yıl	Baldi, 1993
Yunanistan	40-60 mm/yıl (387 mm/yıl yağış için)	Kouzeli, 1993

2.1.2.2. Sızıntı Suyu Bileşimi

Sızıntı suyu bileşimi oldukça değişken olup pek çok endüstriyel atık suya göre daha geniş aralıkta bir kirlilik yüküne sahiptir. Bu bileşim;

- Depo alanındaki katı atığın derinliği ve türü,
- Depolama yaşı,
- Geri devreden sızıntı suyunun oranı,
- Depolama alanı tasarımı ve işletimi,
- Sızıntı suyunun çevresel etkileşimi

gibi faktörlere bağlıdır. Bu bileşim;

- Katı atığın özellikleri,
- pH,
- Redoks eğilimi,
- İklim koşulları ve
- Depo yaşına göre farklılıklar gösterir.

Katı atığın içeriği, sızıntı suyunun bileşimi yanında sızıntı suyunun arıtılabilirliğini etkiler.

2.1.2.3. Sızıntı Suyunun Özellikleri

Atık bileşenleri ve reaksiyon ürünleri depo içinde süzülerek sızıntı suyu içinde eriyik veya gaz olarak dışarı çıkar.

Sızıntı suyu özelliği;

- Katı atık bileşenleri,
- Depo yaşı,
- Depo alanının hidrojeolojik durumu,
- Depo içindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktiviteler,
- Katı atıktaki su miktarı,
- Isı,
- pH,
- Redoks potansiyeli,
- Stabilizasyon derecesi,
- Katı atık depolama yüksekliği,
- Depolama sahasının işletilmesi,
- İklim şartlarına göre değişimi.

Bunlardan en önemlisi de atık bileşenidir. Organik ve inorganik bileşiklerin biyolojik, kimyasal ve fiziksel işlemleri genel olarak sızıntı suyu karakterini belirler.

2.1.2.3.1. Sızıntı Suyunun Özelliklerini Belirten Ana Parametreler

2.1.2.3.1.1. Organik Karbon Bileşikleri

1. Toplam Organik Karbon (TOK): Organik bileşiklerin yakılması sonucu oluşan karbondioksiti ölçmek suretiyle elde edilen karbonlu organik madde konsantrasyonunu ifade eder.

2. Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ): Mikroorganizmaların biyolojik olarak ayrışabilen organik maddeleri ayrıştırması için gereken oksijen miktarıdır.

3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ): Tüm karbonlu bileşiklerin ve okside olabilir inorganik bileşiklerin kuvvetli bir oksitleyici ile reaksiyona girmesi sonucu ölçülen oksijen ihtiyacını ifade eder.

4. Uçucu Yağ Asitleri: Kısa zincirli karboksilik asitler olarak bilinen ve genellikle asetik, propiyonik ve bütirik asitten oluşan zayıf organik asitlerin

konsantrasyonunu ifade eder. Uçucu yağ asitleri, aerobik arıtım işlemlerinde biyolojik olarak kolaylıkla ayrışabilen maddelerdir. Anaerobik şartlarda da bu bileşikler uygun sıcaklık ve pH'da kolaylıkla biyolojik olarak parçalanarak metan gazına dönüşebilmektedir (Yıldız, 2000).

2.1.2.3.1.2. Azot Bileşikleri

Sızıntı suyundaki azot bileşikleri genellikle üç şekilde bulunur. Bunlar amonyak, organik azot ve okside olmuş azot bileşikleridir.

1. Amonyum-Azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$): Çözünmüş amonyağı (NH_3) ve amonyum iyonunu (NH_4^+) ihtiva eder ve litredeki miligram azot ($\text{mg NH}_4\text{-N /l}$) olarak ifade edilir. Azot bileşiklerinin en büyük değerine sahiptir. $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin kaynağı proteinler başta olmak üzere organik azot içeren bileşiklerin anaerobik ayrışmasıdır. Bu bileşik en büyük kirlenme potansiyeline sahiptir.

2. Organik Azot (Org.-N): Aminoasit gibi organik maddelerin içinde bağlı azotu ihtiva eder. Bu parametre proteinin amonyağa ayrışma derecesini belirler.

3. Okside Olmuş Azot Bileşikleri (Ox-N): Nitrat (NO_3^-) ve nitrit (NO_2^-) bileşiklerini ihtiva eder. Bunlar normalde anaerobik sızıntı sularında mevcut değildir. Bu bileşiklerin mevcudiyeti sızıntı suyunun aerobik oksidasyon şartlarına maruz kaldığını gösterir. Her iki azot formu amonyağın bakteriler vasıtasıyla nitrifikasyonu ile okside olması sonucunda meydana gelir.

4. Toplam Kjeldahl Azotu (TKA): Amonyak ve organik azot bileşiklerinin toplamını ifade eder (Yıldız, 2000).

2.1.2.3.1.3. Organik Bileşen Ölçümleri Arasındaki İlişkiler

1. BOİ/KOİ oranı, aerobik biyolojik arıtım ile giderilecek organik karbonun yaklaşık bir değerini ifade edebilen bir orandır. BOİ değerinin KOİ değerine yaklaşması sızıntı suyunun biyolojik olarak daha kolay arıtılabileceğini gösterir.

2. Uçucu asitlerin TOK değerine oranı da depo alanının durumunu göstermektedir. Genç depo alanında organik karbonun % 90'ı uçucu asitlerden meydana gelmektedir. Bu değer sızıntı suyunun biyolojik olarak kolayca ayrışabileceğini gösterir.

3. TOK ile KOİ arasında yaklaşık bir oranlama yapılırsa bir çok basit organik bileşik için teorik değer 2,7-3,1 arasında değişir.

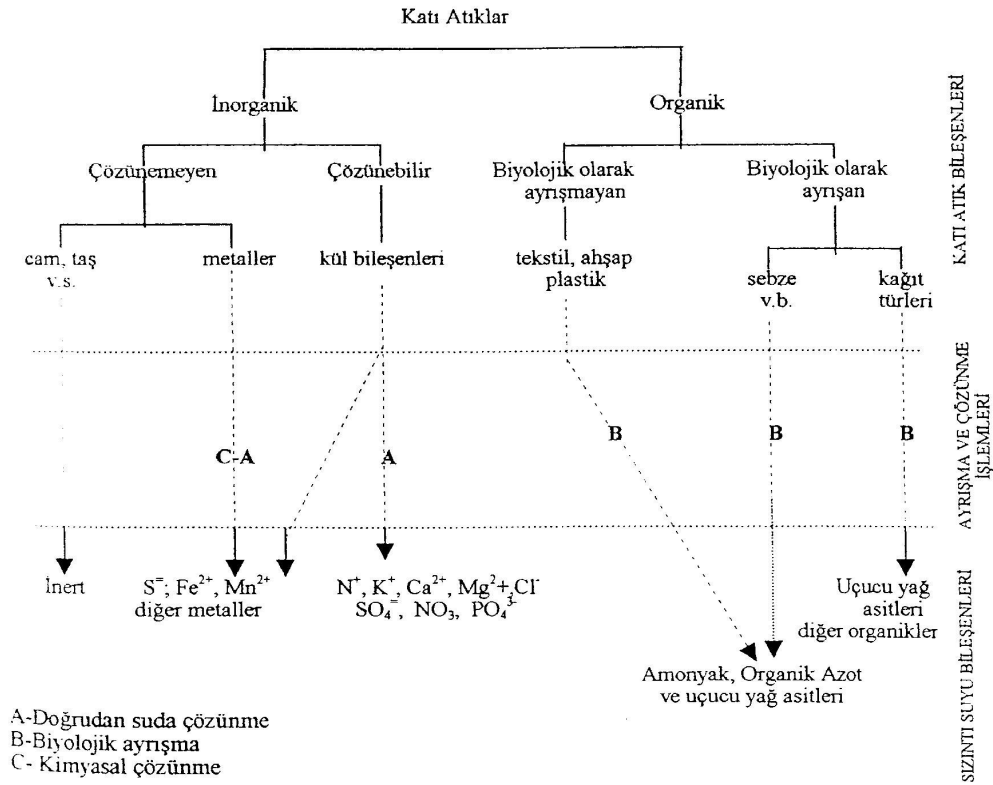
Yapılan bazı araştırmalar sonucunda sızıntı suyunun bileşiminde bulunan parametreler belirlenmiş ve izelge 2.2.’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Sızıntı Suyu Kompozisyonu (Dölgen, 1996)

Parametre	Birim	Değişim Aralığı
KOİ	mg/l	150-100.000
BOİ ₅	mg/l	100-90.000
pH		5,3-8,5
Alkalinite	mg CaCO ₃ /l	300-11.500
Sertlik	mg CaCO ₃ /l	500-8900
NH ₄	mg/l	1-1500
N _{org}	mg/l	1-2000
N _{tot}	mg/l	50-5000
NO ₃	mg/l	0,1-50
NO ₂	mg/l	0-25
P _{tot}	mg/l	0,1-30
PO ₄	mg/l	0,3-25
Ca	mg/l	10-2500
Mg	mg/l	50-1150
Na	mg/l	50-4000
K	mg/l	10-2500
SO ₄	mg/l	10-1200
Cl	mg/l	30-4000
Fe	mg/l	0,4-2200
Zn	mg/l	0,05-170
Mn	mg/l	0,4-50
CN	mg/l	0,04-90
AOX	mg Cl/l	320-3500
Fenol	mg/l	0,04-44
As	μg/l	5-1600
Cd	μg/l	0,5-140
Co	μg/l	4-950
Ni	μg/l	20-2050
Pb	μg/l	8-1020
Cr	μg/l	30-1600
Cu	μg/l	4-1400
Hg	μg/l	0,2-50

2.1.3. Sızıntı Suyu Oluşumu

Sızıntı suyu, atık kütle içinden suyun üniform olmayan bir şekilde ve aralıklarla süzülmesiyle, çözünür bileşiklerin uzaklaştırılması sonucunda oluşur. Çözünebilir bileşikler ya atığın yapısında bulunur ya da kimyasal ve biyolojik süreçlerle oluşur. Katı atıkların içinden süzülen sızıntı suyu, katı atıkların içeriğinden kaynaklanan çok sayıdaki element ve bileşiği içerir (Şahin, 2002). Şekil 2.2.'de katı atıkların ayrışması ile sızıntı suyu oluşumu verilmiştir.



Şekil 2.2. Katı Atık Bileşenleri ve Sızıntı Suyu Oluşumu (Yıldız, 2000)

Organik bileşiklerin bozunmasının başlangıç evresinde; proteinler aminoasitlere dönüştüğünden karbondioksit, su, nitrat, sülfat ve tüm aerobik süreçlerin tipik ürünleri oluşur.

Karbonhidratlar; karbondioksit ve suya dönüşür.

Yağlar yağ asitlerine ve gliserol'e hidroliz olurlar ve sonra daha basit ürünlere dönüşürler.

2.1.4. Sızıntı Suyu Yönetimi

Depolama alanından toplanan sızıntı suyunu yönetmek için kullanılan alternatifler (Şahin, 2002);

1. Sızıntı suyunun arıtılması,
2. Sızıntı suyunun buharlaştırılması,
3. Sızıntı suyunun geri dönüşümü,
4. Evsel atık su toplama sistemine deşarjıdır.

2.1.4.1. Sızıntı Sularının Arıtılması

Sızıntı suyu arıtımı, istenilen arıtma seviyesinin gerçekleştirilebilmesi için bir dizi arıtma işleminin seçiminde ve tasarımında göz önüne alınması gereken önemli faktörler:

1. Sızıntı Suyu Karakteri: Organik ve inorganik madde içeriği,
2. Zararlılık Potansiyeli: Organik ve inorganik zehirli kimyasal maddelerin yüksek konsantrasyonları,
3. Deşarj Alternatifleri: Yüzeysel sular, şehir atık su kanalizasyon sistemi, arazide arıtma, depolama alanı üzerine geri devir,
4. Arıtma Derecesi: Sızıntı suyu bileşimi, deşarj standartları,
5. Arıtılabilirlik çalışmaları: Elde edilen deneysel veriler, uygulanabilir teknolojiler,
6. İşletme: Ekipmanların bakımı ve tamiri, personel güvenlik eğitimi, analitik testler,
7. Maliyet: Gerekli bütçenin bulunabilmesi, nihai örtü tabakası ihtiyacı, bu şekilde sıralanabilir.

Sızıntı suyu bileşiminin depo yaşına bağlı olarak değişmesi, farklı arıtım işlemlerinin uygulanmasına neden olur. Sızıntı suyunun çok yüksek kirlilik içermediği durumlarda şehir kanalizasyon şebekesine doğrudan deşarj edilebilir. Sızıntı suyu şartlarının uygun olması durumunda ise doğrudan merkezi atık su arıtma tesisine verilebilir.

Sızıntı suyu arıtımında kullanılan yöntemler;

- ✓ Biyolojik Arıtım Yöntemleri,
 - Aerobik Arıtım
 - Aktif Çamur Sistemi
 - Havalandırılmalı Lagünler
 - Döner Biyodiskler ve Damlatmalı Filtreler
 - Anaerobik Arıtım
 - Havasız Çamur Yataklı ve Fil Yataklı İşlemler
 - Saha Gövdesi Reaktör Gibi Kullanılarak Geri Devirle Arıtım
- ✓ Fizikokimyasal Arıtım Yöntemleri,
 - Pıhtılaştırma – Yumaklaştırma – Çöktürme
 - Kimyasal Oksidasyon
 - İyon Değişirme
 - Adsorpsiyon
 - Membran Filtre Yöntemi
 - Buharlaştırma ve Kurutma
 - Hava İle Amonyak Sıyırma
 - Kırılma Noktası Klorlaması şeklinde sıralanabilir.

Birçok ülkede ise depolama alanlarında oluşan sızıntı suları ile kentsel atık sularının birlikte arıtılması tercih edilmektedir. Ayrıca, sızıntı suyunun depolama alanına geri döndürülmesi; hem buharlaştırma yoluyla miktarının azalmasına hem de depolama alanının kapalı bir reaktör gibi davranarak belli bir oranda arıtma yapılması sağlanmaktadır. Çizelge 2.3’de sızıntı suyunun arıtımında kullanılan bazı işlemlerin, sızıntı suyunun karakteristiğini oluşturan ana parametrelerin giderimi üzerindeki etkinlikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Sızıntı Suyu Arıtımında Kullanılan İşlemlerin Etkileri (Yıldız, 2000)

	BOİ, mg/l	KOİ, mg/l	Top.N, mg/l	NH ₄ -N, mg/l	Ağır metaller	AOX, mg/l	Balık Zehirliliği
Biyolojik Arıtma	*	* 2	*	*	+	+	7
Adsorpsiyon		* 3	+	+		*	7
Flotasyon	+	+	+	+	+	+	7
Hızlı/yavaş Karıştırma		* 3	+	+	* 5	*	7
Filtrasyon	+	+	+	+	+	+	7
Ters Osmoz	* 1	* 1	*	*	*	* 1	7
Membran Bioreaktörler	* 1	* 1	*	*	*	* 1	7
Havalandırma	+	+		*	+	+ 6	7
Kimyasal Oksidasyon		*	+	+	+	* 4	7
Evaporasyon		* 4	*	+	*	*	7
Yakma	*	*	*	*	*	*	7

* Uygun

+ Uygun değil

1 Küçük moleküllerin giderilmesinde verimi az

2 İnert olan kısım giderilemiyor

3 Ayrışabilir organiklerin giderilmesinde verimi az

4 Uçucu organiklerin giderim verimi az

5 Bütün ağır metaller için aynı verimde değil

6 Düşük uçucu organiklerin giderilmesinde verimi az

7 Uygunluğu belli değil

Sızıntı suyu arıtımında istenen verimliliğin sağlanması, fiyat optimizasyonu, tesis kullanılabilirliği ve artık madde problemlerindeki minimizasyonun sağlanması gibi hedeflere ulaşmak için son yıllarda yapılan çalışmalarda birkaç yöntemin bir arada kullanıldığı görülmektedir. Sızıntı suyu arıtımında kullanılan arıtım kombinasyonlarından bazıları aşağıda verilmiştir (Yıldız, 2000):

- Biyolojik arıtma + Adsorpsiyon + Floklaştırma/Çöktürme
- Biyolojik arıtma + Membran Filtre (+ Buharlaştırma)
- Biyolojik Arıtma + Kimyasal Oksidasyon (+ Biyolojik Arıtma)
- Biyolojik Arıtma + Kimyasal Oksidasyon (+ Ters Osmoz + Buharlaştırma)
- İki Kademeli Ters Osmoz + Buharlaştırma
- Üç Kademeli Ters Osmoz + Buharlaştırma
- Sıyırma + Buharlaştırma

Genç sızıntı sularında söz konusu limitlere ulaşılabilmesi için (Yıldız, 2000);

➤ Kimyasal arıtma + yüksek hızlı biyolojik (anaerobik veya aerobik) arıtma + havalandırılmalı lagün veya stabilizasyon havuzu + sulak alan arıtması,

➤ Kimyasal arıtma + (anaerobik arıtma) + Ultrafiltrasyon ve Ters osmoz sistemi gibi çok kademeli ileri arıtma tekniklerinin uygulanması gerekmektedir. Bu alanda dünyadaki genel eğilim aşağıdaki iki sistemden birinin kullanılmasıdır:

1. Kimyasal ön arıtma + amonyak giderme + nütrient (N) giderilmeli çok kademeli ardışık kesikli reaktör sistemi + sulak alan arıtılması,

2. Kimyasal ön arıtma + amonyak giderme + anaerobik arıtma + ultra veya nanofiltrasyon + Ters osmoz sistemi

Sızıntı suyu için arıtım metodu seçilirken aşağıda belirtilen maddeler dikkate alınmalıdır:

➤ Mevcut atık su kirliliğinin yanında ileride oluşabilecek kirlilik konsantrasyonları göz önüne alınmalıdır.

➤ Biyolojik olarak sızıntı suyu arıtımında genel olarak çamur bekleme süresi çok yüksektir.

➤ Dengeleme havuzu ve nütrient ilavesi gerekmektedir.

➤ Çamurda yüksek konsantrasyonda ağır metaller ve toksik iz elementler mevcuttur.

➤ Sızıntı suyu özelliği ve miktarı zamanla değişiklik göstereceğinden mümkün olduğu kadar işletme esnekliğine sahip sistem seçilmelidir.

➤ Arıtmanın maliyeti, sızıntı suyunun miktarına, kirlilik konsantrasyonuna ve arıtma derecesine bağlıdır.

➤ Aerobik veya anaerobik arıtım kullanılacaksa ayrıca metal giderimine gerek yoktur. Anaerobik arıtımda metaller sülfat olarak çökerler, aerobik arıtımda ise metaller okside olurlar, hidroksit, karbonat olarak çökerler.

➤ Biyolojik çamur, merkezi atık su arıtma tesisi çamur çürütücüsüne gönderilir. Metalik çamurlar ise tehlikeli atık deposuna gönderilmelidir.

➤ Anaerobik arıtmadan çıkan gaz yakılmalı veya aktif karbon ile arıtılmalıdır.

➤ Birçok arıtma sistemleri kirletici parametreleri parçalamaktan çok konsantre hale getirme üzerine odaklanır.

➤ Sızıntı suyu iyice analiz edildikten sonra arıtma sistemi seçilmelidir. %100 bir arıtma gideriminin olmayacağı gözden çıkarılmamalıdır.

Sızıntı suyunun kontrolü, drenaj sistemi, arıtma maliyetinin düşürülmesi ve ileri teknolojik arıtma sistemlerine olanak tanımak bakımından oldukça önemlidir. Arıtma tesisi, sadece giriş yükü dikkate alınarak değil, aynı zamanda oluşacak atık miktarı, yeni kirlilik potansiyeli ve enerji ihtiyacı dikkate alınarak değerlendirilmelidir. Çizelge 2.4.'de sızıntı suyu arıtımının kapasiteye göre maliyetleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Sızıntı Suyu Arıtımının Kapasiteye Göre Maliyetleri (Yıldız, 2000)

Arıtma Kombinasyonları	Düşük Kapasite İçin Maliyet ($< 10 \text{ m}^3/\text{h}$)(DM/m³)	Yüksek Kapasite İçin Maliyet ($> 10 \text{ m}^3/\text{h}$)(DM/m³)
Biyolojik+Membran	18-60	14-30
Biyolojik+Kimyasal Oksidasyon	25-100	18-60
Biyolojik+Aktif Karbon	5-50	2-20
Biyolojik+Flokülasyon/Çöktürme	5-60	5-30
Biyolojik+Ters Osmoz	10-50	5-15
Buharlaştırma	12-48	

Ülkemizde düzenli depolama tesislerinin yapımı ve işletimi çok yeni olması nedeniyle yeterli deneyim mevcut değildir. Sızıntı suyunun ise depolama alanlarında biriktirilip merkezi arıtma tesislerine verilmesi yaklaşımı tercih edilmektedir.

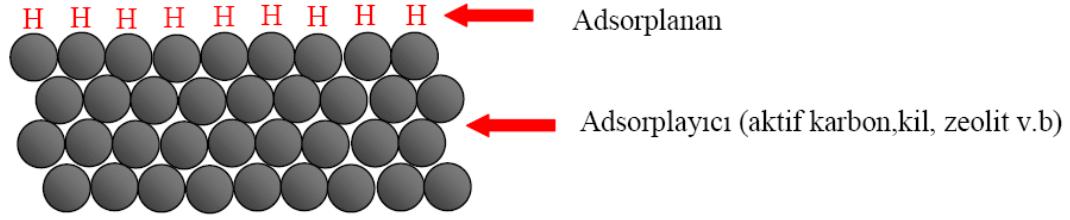
2.2. ADSORPSİYON TEORİSİ

Adsorpsiyon olayı ilk kez 1973 yılında Scheele ile 1977 yılında A.Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Sausture yapmış, adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür (Yörükoğulları, 1997). Çözeltideki adsorpsiyon mekanizması 1785 yılında incelenmeye başlanmıştır. Günümüzde ise birçok doğal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal işlemlerde önemli bir işlem olarak adsorpsiyon mekanizması tanımlanmaktadır (Weber, 1972).

Genel olarak adsorpsiyon bir yüzey ve ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini arttırılması veya gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal veya fiziksel kuvvetlerle tutunmaları işlemidir. Adsorpsiyon, adsorban katı yüzeyinde maddenin toplanması işlemi olurken, absorpsiyon, adsorban katı içinde toplanacak maddenin geçişi olarak tanımlanır (Weber, 1972).

Adsorpsiyon işlemi sıvı - sıvı, gaz - sıvı, gaz - katı, sıvı - katı gibi herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir. Adsorpsiyon işlemi sırasında yüzeyde tutulan maddeye adsorbat, tutan maddeye de adsorban denir (Weber, 1972). Sıvı - katı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon işlemi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır (Şengül, 1990):

- İstenmeyen tat ve kokunun uzaklaştırılması,
- İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncü arıtma olarak kullanılması,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılır.



Şekil 2.3. Adsorplanan ve Adsorplayan Katı

Şekil 2.3’de sıvı - katı adsorpsiyonunun bir gösterimi bulunmakta ve adsorplanan madde ile adsorplayan katı arasındaki ilişki gösterilmektedir.

2.2.1. Adsorpsiyon Türleri

2.2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok Van Der Waals bağları veya ikincil Valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van Der Waals Adsorpsiyonu” da denmektedir. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir, ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir (Toprak, 1997).

2.2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorbat arasındaki elektron aktarımıyla oluşan, aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyondur (Yörükoğulları, 1997). Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte; bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızlı gerçekleşmektedir (Pınar, 2002).

2.2.1.3. Biyolojik Adsorpsiyon

Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözültideki anyon ve kationların alıkonulması ve biyolojik degradasyonunun gerçekleşmesi biyolojik adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmaların taşınmasına bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon ve

biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. Sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı biyolojik adsorpsiyonu etkilemektedir. Bu yöntem de mikroorganizma türüne göre değişmektedir (Toprak, 1997).

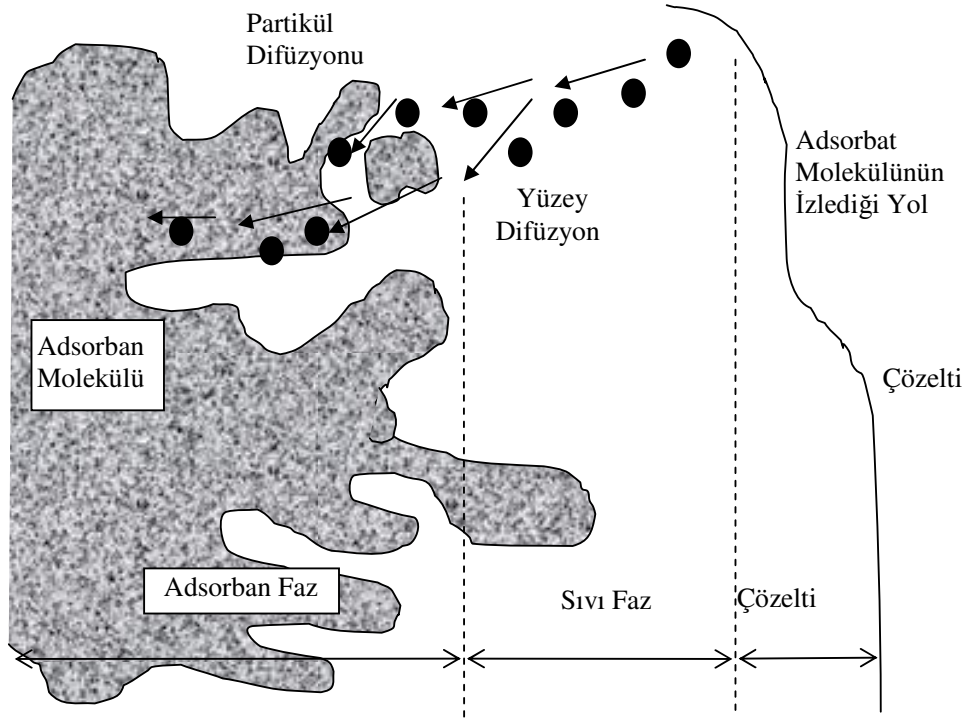
2.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

- Adsorbanın özellikleri
 - Adsorbanın yüzey alanı
 - Adsorbanın tane boyutu
 - Gözenek yapısı ve boyutu
 - Adsorbanın miktarı
 - Adsorbanın yüzey özellikleri
- Adsorbatın özellikleri
 - Sıvı içindeki çözünürlüğü
 - Moleküler büyüklüğü
 - Moleküler yapısı
 - Sıvı içindeki derişimi
- Ortamın özellikleri
 - Sıcaklık
 - pH
 - Zaman
 - Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler

Bunların dışında kütle transferi mekanizmaları da adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasındadır (Akın, 1997):

- Çözünmüş maddenin, çözücünden sıvı film tabakasına veya adsorban katı çevresindeki sınır tabakaya doğru hareketi
- Sıvı film içindeki çözünmüş madde difüzyonu
- Çözünmüş maddenin adsorban üzerinde adsorpsiyonu
- Adsorban katı içindeki gözenekler içinde çözünen maddenin difüzyonu

Şekil 2.4’de kütle transferi mekanizmasının şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4. Adsorban İçerisinde ve Yüzeyinde, Partikül ve Film Difüzyonu

2.2.3. Adsorpsiyon İzotermier Modelleri

Adsorpsiyon işlemleri genellikle denge izotermier ile tanımlanmaktadır. Sabit bir sıcaklıkta denge basıncı veya denge derişimi ile adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı arasındaki bağlantıya adsorpsiyon izotermi denmektedir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacıyla Langmuir, Freundlich, Brunauer - Emmett - Teller (BET) izotermier olmak üzere başlıca üç matematiksel model bulunmaktadır. Bu izoterm modelleri dışında Tempkin, Dubinin - Radushkevich ve Clausius - Clapeyron izotermier de bulunmaktadır (Pınar, 2002).

2.2.3.1. Langmuir İzoterm Modeli

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır (Seader, 1998; Balkaya, 2006). Adsorban yüzeyinde aynı enerjiye sahip belirli sayıda aktif bölge bulunduğu ve adsorpsiyonun

tersinir olduğu varsayımlarına dayanır. Yüzeye adsorpsiyon hızı, yüzeyden moleküllerin desorpsiyon hızına eşit olduğunda dengeye ulaşılır.

Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon olduğunu ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden bir izotermdir Bu homojen yüzeyi denge anına kadar doldurur. Denge anında maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olunur. Langmuir denklemi (Seader, 1998; Mall ve ark., 2006);

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$$

Bu eşitliğin lineer formu;

$$\left(\frac{C_e}{q_e} \right) = \left(\frac{1}{K_L} \right) + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) C_e$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/l)

q_e : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

a_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı sabit (l/mg)

K_L : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (l/mg)

C_e/q_e 'ye karşılık C_e çizilirse, kayma miktarı $1/K_L$, eğim ise a_L/K_L olur. Teorik tek tabaka adsorplama miktarı q_m numerik olarak K_L/a_L 'ye eşittir. Langmuir izotermi homojen bir adsorpsiyon olduğu için her molekülün aktivasyon enerjisi aynıdır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasayı geçerli olduğu durumda C_e çok küçüktür. O zaman $q_e = K_L C_e$ 'dir.

2.2.3.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich eşitliği adsorban yüzeyinde adsorplanan adsorbat miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılır, ancak gazlar içinde kullanılması mümkündür. Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermilerinin dağılımları toplamı olarak düşünülebilmektedir. Gazın hacmi yerine çözünmüş maddenin konsantrasyonu yer alır ve eşitlik, sıvıdan katı yüzeye adsorpsiyon için düzenlenir (Baklaya, 2006; Özacar, 2002; Wang, 2006; Mall ve ark.,2006).

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Bu eşitliğin lineer formu;

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$$

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat miktarının denge derişimi (mg/l)

K_F : Freundlich sabiti, adsorpsiyon kapasitesi

$1/n$: Heterojenlik faktörü

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

$\log q_e$ 'ye karşılık $\log C_e$ çizilirse kayma miktarı $\log K_F$, eğim ise $1/n$ olur. Bu eşitlikten de anlaşıldığı gibi Freundlich izotermi heterojen sistemlerde kullanılmaktadır (Moon, 1983). Freundlich izoterm modeli de ana fikir olarak Langmuir izoterm modelinden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve düzenlemeler yapılarak yukarıda belirtilen eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda Henry kanununu uygulamaz ve dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilemez (McKay, 1980).

2.2.3.3. Tempkin İzoterm Modeli

Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için bu model ifade edilmektedir. Tempkin adsorpsiyon izoterm modeli adsorbatlar için adsorbanın adsorpsiyon potansiyellerini değerlendirmek için kullanılmaktadır (Horsfall, 2004). Tempkin ve Pyzhev adsorbat/adsorban ilişkisini doğrudan etkilemeyen bazı parametreleri incelemişlerdir. Bu ikili bütün moleküllerin adsorpsiyon ısılarının her tabaka da q_e ile lineer bir şekilde değiştiğini ortaya koymuşlardır. Eşitlikler şunlardır (Mall ve ark., 2006);

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_f C_e)$$

Bu eşitliğin lineer formu;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_f + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad , \quad \text{bu eşitlikte } B = \frac{RT}{b}$$

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat miktarının denge derişimi (mg/l)

K_f : Maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabiti (l/mol)

B : Adsorpsiyon sıcaklığına bağlı sabit

T : Sıcaklık (°K)

q_e 'ye karşılık $\ln C_e$ çizilirse kayma miktarı $B \cdot \ln K_f$, eğim ise B olur. Bu eşitlikten de anlaşıldığı gibi Tempkin izotermi ısıya bağlı sistemlerde kullanılmaktadır. Bu izoterm modeli tabakada adsorbat-adsorban etkileşimlerinden dolayı tüm moleküllerin adsorpsiyon ısının doğrusal olarak azalması ve bağlanma enerjilerinin düzenli bir dağılımla gerçekleştiği adsorpsiyonu tanımlar.

2.2.3.4. Dubinin - Radushkevich İzoterm Modeli

Dubinin - Radushkevich izoterm modeli karakteristik gözenekliliği ve adsorpsiyonun görünür serbest enerjisini tahmin etmek için kullanılmaktadır (Horsfall, 2004). Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için bu model geliştirilmiştir. Dubinin - Radushkevich eşitliğinde pek çok modifikasyonla farklı şekil ve boyutlarda gözenekleri kapsayan çok gelişmiş gözenek yapıları ve kompleksliği olan çoğu endüstriyel adsorbanların karakteristikleri çok önemlidir (Dabrowski, 2001; Mall ve ark.,2006; Kuleyin, 2007)

$$q_e = q_0 \exp(-B\varepsilon^2), \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

Bu eşitliğin lineer formu;

$$\ln q_e = \ln q_0 - B\varepsilon^2, \quad E = (1/\sqrt{2B})$$

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltideki adsorbat miktarının denge derişimi (mg/l)

q_0 : Adsorban birim alanın en son adsorplama kapasitesi (mg/g)

ε : Polany potansiyeli

E : Adsorpsiyon enerjisi

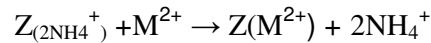
B : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit

$\ln q_e$ 'ye karşılık ε^2 çizilirse kayma miktarı $\ln q_0$, eğim ise B olur. E değerleri ise B değerleri kullanılarak hesaplanmaktadır ve sorpsiyon enerjisini yansıtmaktadır. Bu değerlerin 8-16 kJ/mol enerji aralığında olması sorpsiyonun daha çok iyon değişimi yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir (Shahwan ve Erten, 2003).

2.2.4. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

2.2.4.1. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli

1984 yılında Blanchard ve arkadaşları tarafından zeolit üzerinde çözeltideki iki değerlikli metalik iyonlarla amonyum iyonlarının değişim reaksiyonunu aşağıdaki gibi ifade etmişlerdir:



Zeolit üzerinde NH_4 -N iyonlarının değişim miktarı $Z_{(2NH_4)}$ ve $Z(M^{2+})$ değişimiyle gösterilirken, M^{2+} ve NH_4 konsantrasyonları ise (meq/l) olarak ifade edilmiştir. Olayda ilk saatler içerisinde metalik konsantrasyonun çok az değiştiği varsayılmıştır. Değişim için kinetik düzen uygun alanların numarası ile ilgili olarak iki olduğu ve böylece farklı eşitlikler yazılabileceği belirtilmiştir. Son yıllarda, Blanchard

ikinci düzen tanımlamasını zeolit ve kadmiyumla bakır ve nikel içeren çözeltiden sodyum iyonları arasında değişen işlemlerin kinetiklerini açıklamak için kullanmıştır. Katının kapasitesine bağlı ikinci düzen oranının tanımlanması atık suda iki değerlikli metal iyonlarının adsorpsiyonunun kinetikleri için sunulmuştur. İkinci derece reaksiyon kinetiği modeli şu şekilde ifade edilmiştir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

q_e : Birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir zamanda adsorbanın yüzeyi üzerinde iki değerlikli metal iyonlarının miktarı (mg/g)

k : Adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk.)

t : Temas süresi (dk.)

t/q_t 'ye karşılık t çizilirse kayma miktarı $1/k \cdot q_e^2$, eğim ise $1/q_e$ olur. İkinci derece reaksiyon kinetiği modeli son zamanlarda sulu çözeltilerden sorpsiyon kinetiklerinin analizi için uygulanan bir modeldir (Azizian, 2004).

Adsorpsiyon kapasitesini başlangıç adsorbat konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, adsorban partikül boyutu ve miktarı gibi pek çok faktör etkilemesine rağmen bir kinetik model tüm oranlarda gözlenebilir parametrelerle ilgilenebilmektedir. İkinci derece kinetik düzen ise metal iyonlarının, boyaların, herbisitlerin, yağların ve sulu çözeltilerden organik maddelerin adsorpsiyonunu başarılı bir şekilde açıklamaktadır (Ho, 2006; McKay ve Ho, 1999; Azizian, 2004; Wen ve ark., 2006).

2.2.4.2. Elovich Modeli

Elovich modeli, genellikle heterojen katılar üzerinde gazların kimyasal adsorpsiyonunu belirlemek için kullanılmaktadır. Kinetik eğrisiyle uzanan sınırlandırılmış özelliklerini anlatmak için de kullanılmaktadır. Son yıllarda katı sistemleri üzerine gazların adsorpsiyonunu tanımlanması için Elovich modeli kullanılmıştır. Son 30 yılda eşitlik, katılar üzerine gazların adsorpsiyonunun kinetiklerini tanımlamak için kullanılmışsa da adsorpsiyon sistemlerine Elovich

modelinin uygulanması ile ilgili çok sıklıkla yayınlanan makalelerde katılar üzerinde çözünmüş maddelerin adsorpsiyonun kinetikleri için bu modelin bir alternatif olduğu belirlenmiştir (Ho, 2006).

Elovich eşitliği adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan diğer bir oran eşitliğidir. Aşağıda görüldüğü gibi ifade edilmektedir (Kuleyin, 2007; Ho, 2006):

$$q_t = \beta \cdot \ln(\alpha) + \beta \cdot \ln t$$

q_t : t zamanı süresince adsorplanan gaz miktarı (mg/g)

t : Temas süresi (dk.)

β : Elovich modeli için denge oran sabiti (g/mg)

α : Elovich modeli için adsorpsiyon hız sabiti (mg/g.dk.)

q_t 'ye karşılık $\ln t$ çizilirse kayma miktarı $\beta \cdot \ln(\alpha)$, eğim ise β olur. Heterojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyon kinetikleri için literatürde ayrıntılı analizleri sonunda Elovich kinetik modeli makul bulunmuştur.

2.2.4.3. Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modelinde iç mekanizma bulunmaktadır. İlki, çözünen moleküllerin sınır tabakası difüzyonu ya da adsorbanın dış yüzüne çözelti içinden adsorbatların difüzyonu karıştırma oranına bağlıdır. İkinci kısım, partikül içi difüzyonu sınırlandırma oranında kademeli adsorpsiyon aşamasını tanımlar. Üçüncüsü ise son denge aşamasına dayanır (Önal, 2006).

Deneysel olarak çoğu adsorpsiyon işleminin ortak fonksiyonel bir ilişki olduğu bulunmuştur. Bu modelde makropor ve mikroporlarda adsorpsiyonun gerçekleşip gerçekleşmediği tespit edilirken, ilk aşamada makroporlar daha sonra mikroporlar çözültiden uzaklaştırmak istediğimiz iyon ile dolar. Adsorban yüzeyinde sıvı fazdan adsorbatların geçişi yavaş şekilde gerçekleşir (Mail, 2006; Önal, 2006; Wang, 2006).

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$$

q_t : t zamanı süresince adsorplanan gaz miktarı (mg/g)

k_{id} : Partikül içi difüzyon modeli için hız sabiti (mg/g.dk.)

t : Temas süresi (dk.)

C : Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabiti

Partikül içi difüzyon modelinde q_t ye karşı $t^{1/2}$ grafiği çizilir ve eğim partikül içi difüzyon oran sabitini verir. Bir diğer partikül içi difüzyon modeli modifiye edilerek şu şekilde açıklanmıştır:

$$\log R = \log k_{id} + \alpha \cdot \log t$$

R : Adsorplanan adsorbat yüzdesi, giderim verimi (%)

t : Temas süresi (dk.)

α : Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabiti

k_{id} : Partikül içi difüzyon modeli için hız sabiti (mg/g.dk.)

Daha büyük α değerleri daha iyi adsorpsiyon mekanizmasını gösterirken, yüksek k_{id} değerleri ise adsorpsiyon oranındaki artışı göstermektedir (Koby, 2004; Kuleyin, 2007).

2.3. DOĞAL ZEOLİTLER

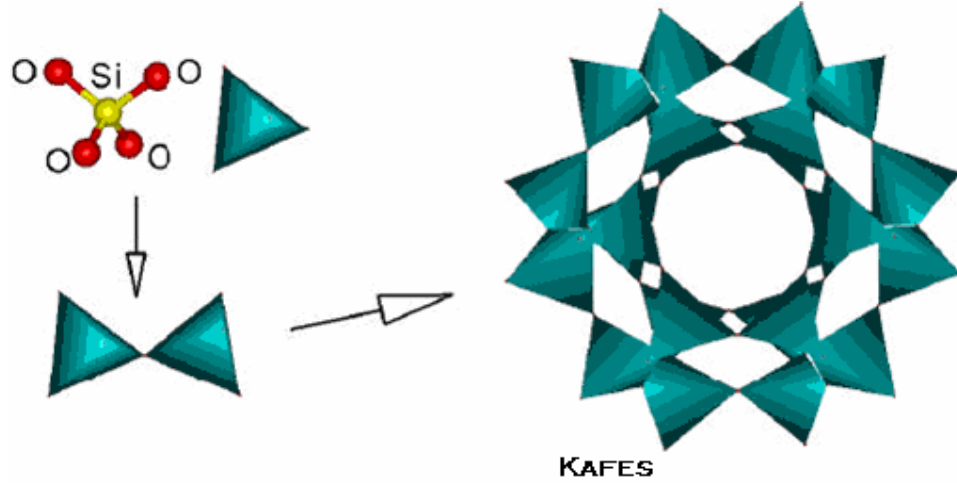
2.3.1. Zeolitın Tanımı

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatları olup, son 30 yıldır katalizör, adsorban ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Uygulama yelpazesinin genişliği, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapısı, moleküler elek işlevi yapabilmesi, düzenli kristal yapısı, bünyesine su alabilmesi ve kurutulduğunda bu suyun örgü yüzey yapısındaki katyonları bırakarak uzaklaştırabilmesi gibi özelliklerine bağlıdır. Bunlara ek olarak zeolitlerin düşük yoğunluklu olmaları, adsorplayıcı olarak kullanılabilmeleri, silis bileşimine sahip olmaları özellikle çevre analitik kimyasında uygulama alanı bulmalarına olanak sağlamıştır (Öter, 2002). Şekil 2.5’de farklı tane boyutlarında doğal zeolit ürünleri gösterilmektedir.



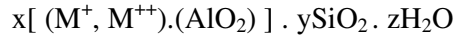
Şekil 2.5. Doğal Zeolit: Maden Cevheri ve Değişik Tane Boyutlu Ürünler (Anonim, 2001b)

Zeolitlerin yapısı ve formülü karmaşık görünmekle birlikte özünde basit bir örgü yapısı bulunmaktadır. Bu basit örgü, SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral birimlerinden oluşmaktadır. Şekil 2.6’da zeolit kafes yapı gösterilmektedir.



Şekil 2.6. SiO₂ Tetrahedralarından Oluşan Zeolit Kafesi (Öter, 2002; İnan, 2002)

Zeolitlerin genel yapısal formülleri aşağıdaki şekildedir:



Burada;

$M^+ = Na^+$ ya da K^+ gibi tek değerlikli bir katyondur (Alkali Metal).

$M^{++} = Ca^{++}, Mg^{++}, Ba^{++}$ gibi iki değerlikli bir katyondur (Toprak Alkali Metal).

Bugüne kadar doğada 35 tür zeolit minerali tespit edilmesine karşın sadece 7 türü (mordenit, klinoptilolit, şabazit, erionit, ferrierit, filipsit ve analsit) yeterli miktarda ve saflıkta bulunmaktadır. Ancak bazalt kayaların oyuklarında bulunan bu mineraller, geçmişte nadir mineraller arasında yer almışlar ve endüstriyel uygulamalar için gerekli miktarlarda üretimleri yapılamamıştır. Bu durumda zeolitleri yapay olarak üretmek düşünülmüştür (Mumpton, 1978).

Böylece en önemlileri Zeolit A, X ve Y olmak üzere yaklaşık 150 zeolit türü sentez edilmiştir. Fakat zamanla doğal zeolitlerin Kuzey ve Orta Amerika, Orta ve Güney Afrika, Rusya, Japonya, Kore ve Yeni Zelanda'da yoğun rezervleri bulunmuş olup, maliyeti oldukça yüksek olan yapay zeolitlerin yerine daha ucuz olan doğal zeolitlerin kullanımı yeniden önem kazanmıştır (Mumpton, 1978).

Doğal zeolitlerin kullanım kapasitelerinin yapay zeolitler kadar yüksek olmaması, bunların bazı yöntemlerle modifiye edilerek özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik pek çok yeni çalışmayı doğurmuştur. Bu durumda zeolitleri doğal, yapay ve modifiye zeolitler olmak üzere üç grupta sınıflandırabiliriz. Türkiye'de de zengin rezervleri olduğu saptanan doğal zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çevre korunmasında, tarımda ve kimya sanayinde önümüzdeki yıllarda daha da artan ölçüde uygulama alanı bulacağı öngörülmektedir (Öter, 2002).

Zeolit, $\text{NH}_4\text{-N}$ ve diğer toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplamaktadır. Bu nedenle sağlık nedenleri veya kokudan kurtulmak amacıyla filtre görevi görmektedir. Zeolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi (devitrifikasyon) şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır. Tüfler volkanik küllerdir. Camsı yapılar, sıcakta tuzlu sularla reaksiyona girince devitrifikasyon oluşumu gerçekleşir. Zeolit volkanik kayalar içinde de bazalt, eriliyolit ve andesit şeklinde oluşmaktadır. Derin denizlerde değişik bir şekli olan filipsit şeklinde, çökelti halinde borat mineralleri ile birlikte oluşmaktadır. Zeolit'in latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir (Çalış, 2003).

2.3.2. Zeolit Mineralinin Tarihçesi

Yirminci yüzyılın endüstriyel hammaddesi olarak da bilinen zeolitlerin tarihi, 1756 yılında İsviçreli mineralog Cronstedt'in bir bakır madeninde yeni bir mineral buluşu ile başlar. Araştırmacı, bu yeni minerale ısıtıldığında patlayarak küçük parçalara ayrılması nedeniyle, eski Yunancada “kaynayan taş” anlamına gelen “zeolit” adını vermiştir (Mumpton, 1978). 200 yy devam eden bir süreçte zeolitlere volkanik kayaların boşluklarında bulunan işe yaramaz mineraller gözü ile bakılmış ve bu arada günümüze kadar toplam 48 değişik zeolit mineralinin varlığı ortaya konmuştur (Pınar, 2002).

Kimyacılar, 1925'de susuzlaştırılmış zeolit kristallerinin küçük organik molekülleri adsorbe ettiğini ancak büyük olanları kabul etmediğini belirtmişlerdir. Bu olgu 1932 yılında McBain tarafından moleküler eleme olarak tanımlanmıştır. Kimyasal literatürde birçok çalışmada susuzlaştırma, adsorpsiyon ve zeolit minerallerinin iyon değiştirme yetenekleri tespit edilmiştir. Zeolitlerin deneysel amaçlar için bazalt

boşluklarının yeterli olduğu ifade edilmiştir. 20 yıl öncesine kadar jeoloji bilim adamlarının pek çoğu zeolitlerden habersiz olmasına rağmen zeolitlerin volkanik kayaların bir diğeri olduğu çoğunun göl ve deniz çevrelerinde tabakalı kayalar halinde olduğu bulunmuştur (Mumpton, 1978).

20. yüzyılın başlarında zeolitlerin, ilginç kristal yapıları ve bazı kimyasal özellikleri ile dikkat çekmeye başladıkları ve kimyacıların bunları adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanmaya başladıkları görülmüştür. Bununla birlikte doğal zeolit minerallerinin miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması araştırmaları sentetik zeolitler elde etmeye yönlendirmiştir. Bu amaçla 1945 - 1960 yılları arasında büyük çaba sarfedilmiş ve moleküler elek özelliği çok daha iyi olan sentetik zeolitler üretilmiştir (Mumpton, 1978).

Sentetik zeolitlerin maliyetlerinin genellikle yüksek olması zeolit minerallerinin önemini arttırmıştır ve 1950’li yıllarda gelişen teknolojiye bağlı olarak yeni ve geniş zeolit rezervleri tespit edilmiştir (Mumpton, 1978).

Ülkemizde ise 1970’li yıllarda bu konuda çalışmalar başlatılmış, Kütahya-Emet ve Balıkesir-Bigadiç’de büyük rezervli zeolit yataklarının varlığı ortaya konmuştur.

2.3.3. Zeolit Mineralinin Oluşumu

1950’li yıllarda yerbilimciler tortul kayaları oluşturan ince kristalli zeolitlerin gerçekten ender bulunan mineraller olup olmadığını X-ışını tekniğini kullanarak araştırmışlardır. Bu sayede birçok zeolit yatağı bulunabilmiştir (Hay, 1978). Düşük dereceli metamorfik ve tortul kayaların önemli mineralleri olan zeolitleri çok ince kristalli olduklarından, tortul kayaları oluşturan diğer minerallerden ayırt etmek güçtür. Bu nedenle tortul kayalardaki zeolitler görünümleri ile tanınmazlar. Union Corbide’li yerbilimciler 1958’de ticari amaçla kullanılabilecek sedimanter (tortul) kayalardaki ilk doğal zeolit yataklarını bulmuşlardır. Yerbilimciler petrografik mikroskopla baktıklarında gözlenebilir boyutta kristaller içermediğini gördükleri “tüf”, “volkanik kül”, veya “cam” olarak adlandırılan örneklerin bir bölümünün klinoptilolit, erionit, mordenit, hölandit filipsit, analsim, şabazit ve diğer zeolitler bakımından zengin olduğunu bulmuşlardır. 10-20 yıl öncesinde ender bulunan minerallerden sayılan klinoptilolit, tortul kayalarda bulunan en yaygın silikat bileşiğidir. Tortul kayalardaki zeolitlerin çoğu, tortulların gömülmesinden sonra alüminosilikatların gözenek suyu ile

tepkimesi sonucu oluşurlar. Oluşum ortamlarına göre altı çeşit zeolit yatağı bulunmaktadır. Bunlar:

- 1) Tuzlu göllerde kapalı ortamda göl suyu ile volkanik malzemelerin kimyasal tepkimesi sonucu oluşan zeolit yatakları,
- 2) Kıyı veya derin deniz ortamlarında,
- 3) Tatlı veya az tuzlu göl sularında,
- 4) Hidrotermal sularda Al-Si'lu malzemelerin bozunmasından,
- 5) Düşük ısı gömülme metamorfizması ile,
- 6) Göl ve deniz ortamlarında oluşmuş fakat kökeni kayacın volkanik malzemedен olduğunu belirleyici kanıtları izlemeyen zeolit yatakları, şeklinde sınıflandırılır.

Zeolitler grubunu oluşturan mineral sayısı 40'ın üzerinde olup, silikat türü minerallerin en geniş grubu olma özelliğini taşımaktadır. 1960'lerden önce, zeolit minerallerinin asıl olarak bazalt, andezit ve diğer volkanik kayalarda, hidrotermal damar ve oyuklarda bulunduğu bilinmektedir. Bu şekilde yerleşmiş zeolitlerde çok iyi şekillenmiş kristaller oluşmaktadır. Ancak oyuk ve boşlukların küçük boyutta olmaları, zeolitlerin kaynak olarak kullanımını engellemektedir. Bununla birlikte, boşluk ve oyuk kökenlerinin örneklenmesi; minerallerin özellikleri ve endüstride kullanım olanaklarını araştırmada kullanılmaktadır (Kuleyin, 1999). Bilinen bütün zeolitler, hidrotermal oyuk ve boşluklarda bulunmuştur ve bunlardan bazıları da esas kaya şekilli türleridir. Ancak sonraki yıllarda ilk olarak Japonya'da ve daha sonra da USA ve Avrupa'da, zeolitlerin geniş dağılımı asıl sedimanter kayaçlarda saptanmıştır. Burada bulunan zeolitler, tabaka halindedir ve ilk bulunanlardan önemli ölçüde farklılık göstermektedir. Sedimanter kayaçlardaki zeolitlerin tek mineralli, çok iri boyutlu ve endüstriyel madencilik için uygun olduğu görülmektedir. Bu özelliklerin yanı sıra, sedimanter kayaçlardaki zeolit kristalleri genellikle mikroskobik boyutta olmaktadır (Tsitsishvili ve ark., 1992).

Doğada 40 tür doğal zeolit ve buna ek olarak da 150'den fazla yapay zeolit varlığı bilinmektedir. Tabiatta en çok rastlanan zeolit mineralleri; analsim, filipsit, şabazit, hölandit, lömontit, natrolit, stilbit, erionit, klinoptilolit, epistilbit, faujasit, ferrierit, gismondin, gonardit, harmatom, mordenit, skolesit, stilbit, tomsonit, warakit ve yogovaralit'tir (Hay, 1978). Zeolit minerallerinin oluşum tipleri Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Doğal Zeolitlerin Oluşumları (İnan, 2002)

Oluşum Tipi	Isı (°C)	Mineral Türü
Derin deniz çökelekleri	4-50	Filipsit, Klinoptilolit, Analsim
Bozunma Filipsit,		Klinoptilolit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve tuzlu göller	20-50	Gismondin, Fojasit, Gonardit, Natrolit, Analsim
Süzülen yeraltı suları (bazik tefra)		Hölandit
Süzülen yer altı suları (asidik tefra)		Filipsit, Şabazit, Erionit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Sığ gömülme diyajenezi	25-100	Skolesit, Hölandit, stilbit
Deniz gömülme diyajenezi	100	Lömontit, Analsim
Düşük metamorfizma	>200	Warakit, Yugovaratit, Analsim
Primer magmatik		Analsim

2.3.4. Zeolit Mineralinin Kimyasal Yapısı

2.3.4.1. Kristal Yapısı

Sulu alüminosilikat minerali olan zeolit yapısının en küçük birimi düzgün dörtyüzlü geometrik yapıya sahip $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ iyonlarıdır. Dörtyüzlünün merkezinde oksijenden daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu, köşelerinde yer alan her oksijen, komşu tetrahedralle paylaşılır. Her silikat tetrahedralindeki Si/O oranı 1/2'ye iner. Düzgün dörtyüzlü bu iyonlarda silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3, oksijen iyonu -2 değerli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Zeolit yapılarında tetrahedrallerdeki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al girmesiyle oluşan yük eksikliği zeolit yapısındaki kanallara (boşluklara) giren Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} gibi alkali ve toprak alkali katyonlarca dengelenir. Her oksijen atomu 2 tetrahedral yapı tarafından paylaşılmaktadır. Böylece elektriksel açıdan nötr bir yapı ortaya çıkar. Zeolit birim hücrenin ampirik formülü;

$$\text{M a/n} [(\text{AlO}_2)_a(\text{SiO}_2)_b] \text{W H}_2\text{O} \quad \text{şeklindedir.}$$

Burada; M katyonları, n katyonların değerliğini (1 ya da 2), W su moleküllerinin sayısını, a ve b ise birim hücrede bulunan $[\text{AlO}_4]$ ve $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedrallerinin miktarını göstermektedir. (Al+Si)/O oranı her zaman 1/2'ye eşittir, b/a oranı ise 2-5

arası değişir. Yani Si tetrahedralleri, Al tetrahedrallerinden daima fazladır. Her zeolit için önemli bir kimyasal parametrede SiO_4 tetrahedrallerinin kesridir. ($\text{R:Si}/\{\text{Si}+\text{Al}\}$) R değeri 0,5'ten 0,87'ye kadar sıralanır ve çoğu katyon değişiklikleri süresince sabit kalır. Buna karşın bu değer iskeletsiz katyonların çoğunda değişebilir (Özbayrak, 2004; İnan, 2002)

2.3.4.2. Kristal Kimyası

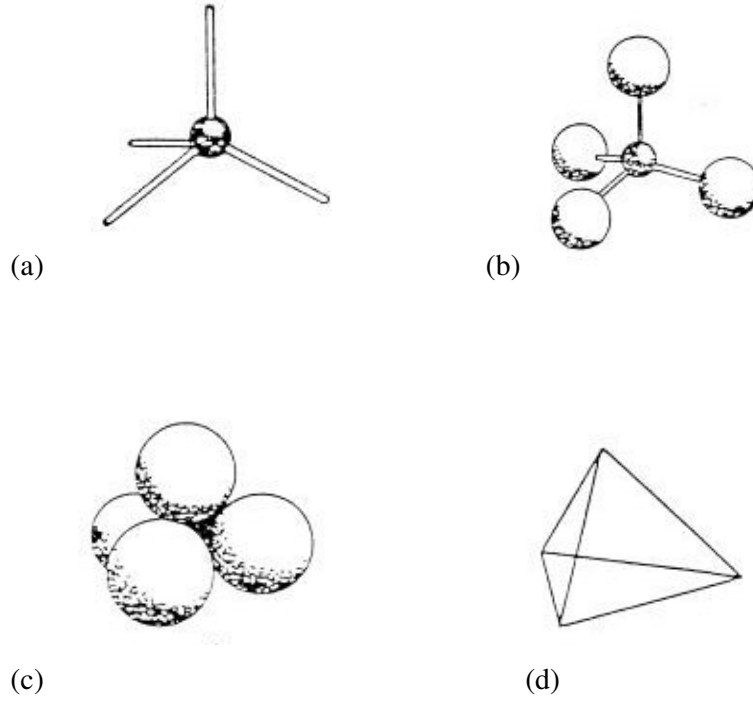
Tüm zeolitler $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ koordinasyon polihedrallerinin (çok yüzlü) birleşmesinden oluşan ve toprak alkali veya alkali metal iyonlarını değiştirebilir biçimde içeren üç boyutlu bir yapıya sahip sulu alümino silikatlardır. Buradan da anlaşıldığı gibi içeriğinde mutlaka silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metalleri içermekle birlikte bunların oluşturduğu polihedral yapıların farklı olması ya da aynı yapıların üç boyutlu bağlanmalarının farklı şekilde olmasına bağlı olarak pek çok farklı zeolit türü oluşmuştur. Zeolitin türü ve kimyasal yapısı sadece polihedral yapılarının uzaydaki üç boyutlu bağlanmalarına değil, aynı zaman da yapıda bulunan silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metallerin miktarlarına ve bu miktarların birbirleriyle oranına göre de değişir (Öter, 2002).

Zeolitlerin benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayıran en önemli özelliklerden biri de yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Yapıdaki bu suyun ısıtma ile ya da vakum altında giderilmesi sonucu gaz veya sıvı moleküllerin girebileceği büyüklükte boşluklar açılabilir. Gözeneklerde girişi sağlayan geçitler molekül büyüklükleri seviyesindedir. Bu nedenle ancak küçük moleküller adsorplanmakta daha büyük moleküller ise etkilenmemektedir. Çizelge 2.6'da Endüstriyel kullanımı olan bazı zeolitlerin gözenek boyutları ve özellikleri verilmiştir.

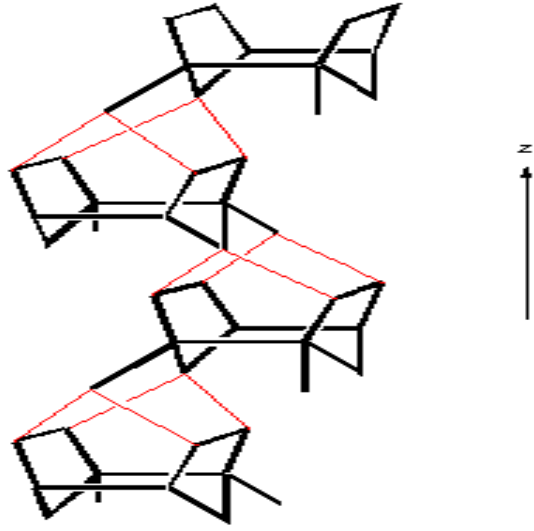
Çizelge 2.6. Endüstriyel Kullanımı Olan Zeolit Örnekleri ve Özellikleri (Pınar, 2002)

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutu ($\text{\AA}$)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Mordenit	6,7 x 7,0	8,2 - 10,0
Şabazit	3,6 x 3,7	3,2 - 6,0
Eriyonit	3,6 x 5,2	5,8 - 7,4
Klinoptilolit	(4,4 x 7,2)(4,1 x 4,7)	8,5 - 10,5

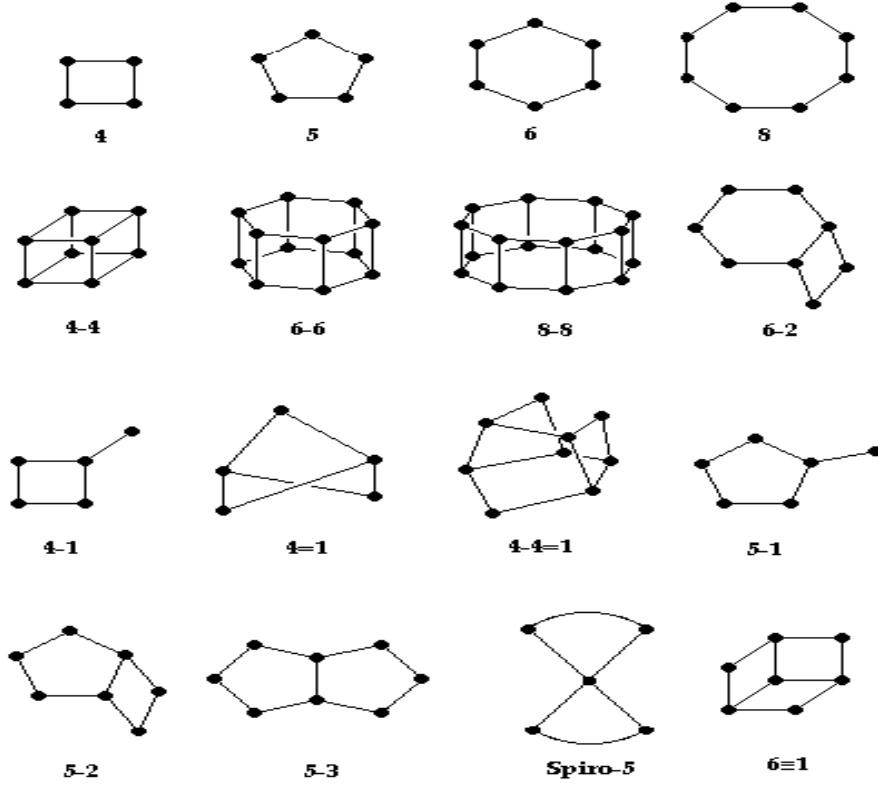
Zeolitleşmeyi denetleyen faktörler, temel yapı birimini oluşturan kimyasal bileşikler ve düzenlenişi, yapının minerolojik bileşimi, porozitesi, ortam sıcaklığı, ortam basıncı, temas halinde bulunduğu sıvıların özellikleri (pH, tuzluluk, vb)dir. Şekil 2.7’de ise zeolit kristalinin en küçük yapı birim modelleri verilmiştir.



Şekil 2.7. Zeolit Kristalinin En Küçük Yapı Birimi Düzgün Dörtüzlünün Üç Boyutlu (a), Yuvarlak ve Çubuk Modeli (b), Yandan Görünüşü (c), Üç Boyutlu Modeli (d) (İnan, 2002)



Şekil 2.8. Zeolit Kristalinin Kafes Yapısı (İnan, 2002)



Şekil 2.9. Zeolit Mineralinin En Küçük Yapı Birimleri (İnan, 2002)

Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da zeolit mineralinin kafes yapısı ve en küçük yapı birimleri verilmiştir. Şekil 2.10'da ise klinoptilolit kristalinin SEM fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 2.10. Klinoptilolit Kristallerinin SEM Fotoğrafları (Çalış, 2003)

2.3.5. Zeolitlerin Özellikleri

Zeolit minerallerinin gözenekli yapı ve iskelet sistemlerinden dolayı endüstri ve tarımsal teknolojide kullanılmasını sağlayan, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinin başlıcalarını;

1. İyon değişirme
2. Adsorpsiyon
3. Düşük yoğunluğa sahip olması
4. Dehidratasyon özellikleri ile silis içeriği

şeklinde sıralayabiliriz. Her zeolit mineralinin iskelet yapısı veya boşluk sistemlerinin katyonik bileşiminin farklı olması nedeni ile bu özellikler de farklılaşır. Doğal zeolitlerin ticari uygulamalarında en çok yararlanılan katyon değişirme, adsorpsiyon, dehidratasyon ve buna bağlı ısı kararlılık özellikleridir (İnan, 2002).

Zeolit minerallerinin başlıcalarının fiziksel özellikleri şu değerler arasında değişmektedir: boşluk kısmı %18-50, ara kanalların serbest açıklıkları 2,6 - 7,4 Å°, iyon değişirme kapasitesi 2,16 - 5,48 milieşdeğergram (meg) katyon/g zeolit, yoğunluk ise 1,99 - 2,30 g/cm³, çevre yoğunluğu 1,27 - 1,85 P/cc'dir (Öter, 2002).

Zeolitler optik olarak düşük kırılma indisleri ile tanımlanmaktadırlar. Mikroskopta genellikle renksiz veya beyaz, bazen demirhidroksitler gibi safsızlıkların bulunmasına bağlı olarak sarı, kahverengi veya kırmızı olabilirler. İyon değiştirmiş formların rengi, numunenin su ile bileşik meydana getirme derecesine bağlıdır. Birçok

kobalt zeoliti suyu çıkarılmış durumda mavi ve tekrar su kazandırıldığı durumda leylak rengi veya kırmızıdır (Tsitsishvili ve ark., 1992).

Zeolitler, diğer moleküler elek özelliğine sahip mineraller (aktif 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 avantajlıdır (Çalış, 2003). Çizelge 2.7’de klinoptilolit mineralinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.7. Klinoptilolite Ait Bilgiler (Öter, 2002)

Değişim seçicilikleri	$Cs^+ > K^+ > Sr^{2+} = Ba^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > L^+$ $Pb^{2+} > A^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu > Na^+$
Değişim kapasitesi	2,7- 5,3
Orijinal katyonlar	Ca, Na, K
Yapı grubu	7
Tipik oksit formülü	$(Na_2K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$
Türleri	Ca, K, Mg birlikte; Na, K, Ca.Si/Al= 4,25-5,25
Simetri	Monoklinik
Birim hücre sabitleri	a= 7,41 Å° Yogunluk: 2,16g/cm ³ b=17,89 Å° Birim hücre hacmi: 2100Å
İskelet yapısı	Muhtemelen hölandit benzeri ancak tam belirlenmemiş
Boşluk hacmi	0,34 cm ³
İskelet yapısı yoğunluğu	1,71 g/ cm ³
Adsorpladığı en geniş Molekül	O ₂
Kinetik çap	3-5 Å°

2.3.6. Bazı Zeolit Türlerinin Özellikleri

2.3.6.1. Analsim (NaAlSi₂O₆·H₂O)

Kübik kristal yapısına sahiptir. Mohs sertliği 5,0 - 5,5 ve özgül ağırlığı 2,3 g/cm³’tür. Cam parıltılı, saydam ve renksizdir. Hidrotermal oluşumludur. Bazalt gibi magma taslarının oyuk ve kabarcıklarında bulunur. Derişik HCl ile muamele edildiğinde jelatinleşir.

2.3.6.2. Filipsit (Na₁₀K₁₀Al₁₀Si₂₂O₆₄2OH₂O)

Kübik kristallenme; Mohs sertliği 4,0 - 5,5; özgül ağırlığı 2,3 g/cm³; cam parıltılı, saydam, renksiz. Hidrotermal oluşumludur. Bazalt gibi magma taslarının oyuk ve kabarcıklarında bulunur. Derişik HCl ile muamele edildiğinde jelatinleşir.

2.3.6.3. Şabazit ($\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}6\text{H}_2\text{O}$)

Hegzagonal yapıdadır. Kristalleri küpe benzer. Romboeder şekillidir. Mohs sertliği 4,0 - 5,0 ve özgül ağırlığı $2,1 \text{ g/cm}^3$ 'dir. Cam parıltılı, saydam, yarısaydam, renksiz, beyaz ve kırmızımsı türleri bulunur. HCl' de çözünür ve silis ayrılır. Bazaltların oyuk ve yarıklarında bulunur.

2.3.6.4. Hölandit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}6\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinal yapıdadır. Kristalleri ince veya kalın levha şekillidir. Mohs sertliği 4,0 - 4,5 ve özgül ağırlığı $2,2 \text{ g/cm}^3$ 'dir. Cam parıltılı, yüzeyi sedef parıltılıdır. Renksiz, beyaz, sarı ve kırmızı türleri bulunur. Yeni volkan taşlarının oyuk ve yarıklarında bulunur. Isıl kararlılığı düşüktür.

2.3.6.5. Lömontit ($\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}16\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinal; uzunca ve uzunlamasına çizgilidir. Mohs sertliği 3,0 - 3,5; özgül ağırlığı $2,2 - 2,3 \text{ g/cm}^3$ arasında; renksiz; donuk sarı veya donuk mavi renklidir. Kuru havada toz haline gelir ve suyunun hemen hemen yarısı kaybolur. Bu nedenle kristalleri matlaşır ve kırıklı hale gelir. Isıl kararlılığı düşüktür.

2.3.6.6. Natrolit ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}2\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinal; kristalleri uzun prizmalı; lifli; Mohs sertliği 5,0 - 5,5; özgül ağırlığı $2,2 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Cam parıltılı ince lifli yapılı olanları ipek parıltılıdır. Genellikle beyaz, sarımsıdır. Bazalt ve fonolit oyuklarında pek çok bulunur. Isıl kararlılığı düşüktür.

2.3.6.7. Stilbit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}7\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinal sistemde kristalleşmiş; kristalleri çoğunlukla demet şekilli; Mohs sertliği 3,5 - 4,0; özgül ağırlığı $2,1 - 2,2 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Beyaz; bazen sarımsı; kahverengi veya kırmızı renktedir. HCl' de çözünür ve silis ayrılır. Bazalt ve buna benzer volkan taşlarının oyuk ve yarıklarında bulunur. Isıl kararlılığı düşüktür.

2.3.6.8. Klinoptilolit ($(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$)

Levhamsı ya da lata şekilli; ısı kararlılığı yüksek; özgül ağırlığı $2,16 \text{ g/cm}^3$ ve iyon değiştirme kapasitesi yaklaşık $2,16 \text{ meg/g}$ 'dır ve volkano sedimanter kayalarda bol bulunur. Volkanik kayalarda, metamorfik kayalarda, değişmiş volkanik tuf madenlerinde ve derin deniz sedimanlarında bulunurlar. Silisyum yüksek, potasyum veya sodyum dominanttır (Çalış, 2003; İnan, 2002).

2.3.7. Zeolitlerin Yapısal Özellikleri

2.3.7.1. Adsorpsiyon Özellikleri

Zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüzeye tutunmadan çok, mikro gözeneklerin doldurulmasıdır. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısı boşlukların içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genellikle yüzde biri kadardır (Çalış, 2003). Adsorpsiyon olayını denetleyen mikro gözeneklerin alanı birkaç yüz m^2/g mertebesinde. Zeolitler kuru ağırlıklarının % 30' una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilirler (İnan, 2002).

Moleküler eleme, adsorplayıcı içerisindeki katyonların fiziksel özelliklerine ve elektriksel yük dağılımlarına bağlı seçimli adsorbsiyon olarak tanımlanır. Ayırım adsorbanın ve adsorbe edilecek maddenin karakteristiklerine bağlı olarak gerçekleşir. Üniform dağılıma sahip gözenekli yapı, bir karışım içerisinde sadece gözeneklerden geçebilecek büyüklükteki belirli moleküllerin adsorbe edilmesini sağlar (Çalış, 2003).

Zeolitlerin yapısında boşluk ve gözeneklerin boyutu kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Silisyum – oksijen - alüminyum atomlarının oluşturduğu halkalı yapılar gözenekleri oluşturur ve bu gözeneklerin boyutu halkalardaki atom sayılarına bağlıdır. Halkalar 4-12 arasında oksijen iyonu içerir ve boyutları 5, 6, 7 angström ($\text{\AA}$) civarındadır. Atom sayısı az olan halkalar gözenek boyutunun küçük olması nedeniyle adsorplama açısından fazla önem taşımazlar. 6 atomlu bir halkanın gözenek boyutu yaklaşık $2,5 \text{ \AA}$ kadardır ve zeolitlerin Si/Al oranı adsorpsiyon kapasitelerini etkiler. Yapıda bulunan silisyum atomlarının alüminyum atomlarına oranı 1 olduğunda Si^{4+} iyonu için katyon değişim sonuçları maksimum değerdedir. Doğal zeolitlerden thomsonit, gismandit, gonnardit Si/Al oranı 1'e yakın olan doğal

zeolitlerdir. Si/Al oranı ne kadar düşükse zeolitın kapasitesi o kadar yüksektir (İnan, 2002).

Zeolitler polar moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğin temelinde kristal yapıdaki anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü denetleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Bunun sonucu olarak H₂O, CO₂, SO₂ ve H₂S gibi polar moleküller polar olmayan moleküllere tercih edilir. Zeolitlerin adsorplayıcı olarak kullanıldıkları alanları iki grupta toplamak mümkündür:

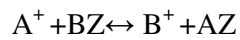
- Arıtma (%3'den az olan gaz ve sıvıların tutulması)
- Ayırma (%3-50 arasındaki gaz ve sıvıların tutulması)

2.3.7.2. İyon Değiştirme Özellikleri

Zeolitlerin iyon değişim özellikleri en önemli özelliklerinden biridir. Bilinen çok sayıda iyon değişim uygulamalarının bulunmasının yanı sıra, iyon değişimi yoluyla zeolitlerin adsorban ve katalizör olarak kullanıldıkları uygulamalardaki özellikleri ve performansları da etkilenebildiğinden iyon değişimi, zeolit araştırmaları arasındaki önemini ve yerini korumaktadır.

Zeolit yapısındaki kanallara (boşluklara) giren Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺ gibi alkali ve toprak alkali katyonlar iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olduklarından zeolitın içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler etkin iyon değiştirici olarak kullanılabilir. İyon değiştirme kapasitesi daha çok iskelet yapısındaki Al miktarının bir fonksiyonudur ve Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkar, yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerin miktarı yükselir. İyon değiştirme kapasiteleri 3-4 milieşdeğer/g'a çıkabilir. Zeolitın iyon değiştirme kapasitesi, katyon türlerinin cinsine, boyutuna, yüküne, konsantrasyonuna ve yapıdaki görevlerine, sıcaklığa ve zeolit minerallerinin türüne bağlıdır.

İyon değişimi, kısaca iyon değiştirici olarak adlandırılan katıdaki iyonları sulu çözeltilerdeki iyonlarla yer değişmesi olarak tanımlanabilir. Birçok istisna dışında iyon değişimi çoğunlukla tersinirdir. Zeolitlerde ikili iyon değişimi aşağıda verilen reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Bu reaksiyona göre A⁺ iyonları bulunan bir çözelti içinde, B⁺ iyonlarını taşıyan zeolit, iyon değişimi yoluyla çözeltide bulunan A iyonlarını bünyesindeki B iyonları ile

değiştirecektir. Bu işlem çözeltide ve zeolitte A ve B iyonları dengeye ulaşana kadar devam edecektir. Zeolitlerde iyon değişiminde denge, ayırma faktörü, seçicilik katsayısı ve dağılım katsayısı gibi terimlerle açıklanabilmektedir.

Zeolitlerin iyon değişiminde önemli rol oynayan iyon seçiciliği çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bu faktörler; zeolitin sahip olduğu gözenek yapısı ve büyüklüğü, kristal yapısını yük yoğunluğu, değişime giren iyonun büyüklüğü, iyonik kuvveti ve çözeltinin derişimidir.

2.3.7.3. Katalizör Özellikleri

Zeolitlerin en yaygın olarak kullanıldıkları alanlardan biri asit-katalitik uygulamalarıdır. Asidik özelliklerinin kaynağı ise yapılarında bulunan Brönsted ve Lewis asit merkezleridir. Zeolitik kristallerin katalizör ve katalizör yatağı olarak seçilmeleri aşağıdaki nedenlere bağlı olarak;

- Özellikleri iyon değişimiyle değiştirilebilir.
- Aktiflik, seçicilik, kararlılık gibi özelliklerini uzun zaman koruyabilirler.
- Sıcaklık, basınç gibi dış etkilere karşı geniş dayanıklılık aralıklarına sahiptirler.
- Rejenerasyonları oldukça kolaydır ve tekrarlanabilir.

2.3.8. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Doğal zeolitlerin başlıca kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

- Endüstri tipi adsorbanlar
- Pozolanik çimento ve yapı malzemeleri
- Toksik atıkların tutulması
- Büyük ve küçükbaş hayvan ağıllarının temiz ve sağlıklı tutulması (koku ve nem kontrolü)
- Golf, futbol vb. çim sahalarının oluşturulması, bakımı ve üstün kaliteli olmasının sağlanması
- Park vb. alanların ıslahı ve kalitesinin yükseltilmesi
- Kültür balıkçılığı ve havuzların işletilmesi
- Atık ve kullanım suyu arıtılması
- Ağır metallerin toprak ve sudan uzaklaştırılması
- Hava ve su filtrasyonu

- Radyoaktif iyonların atıklardan temizlenmesi
- Seçici gaz adsorpsiyonu ile doğal gaz ve metanın SO₂ gibi istenmeyen gazlardan temizlenmesi ve zenginleştirilmesi
- Havadan azot tutarak, havuzların havalandırılmasında oksijence zengin hava elde edilmesi
- Koku kontrolü ve giderilmesi
- Hayvan yemi katkısı

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde haline gelen zeolitlerin kullanım alanlarını kısaca açıklamak gerekirse;

1) Çevre Kirliliği Kontrolünde;

- Atık sularda bulunan ağır metaller ve azot, suda yaşayan canlılara toksik etki yapmaktadır. Metallerin ayrılıp geri kazanılması, azotun tutulması, zeolit kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Sulu ortamda bulunan amonyum iyonları zeolit kullanımı ile %99 oranında giderilmektedir.
- Atmosfer kirliliğine neden olan petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂, SO₂ ve diğer kirletici gazlar zeolitler tarafından adsorplanabilmektedir.
- Bazı radyoaktif atıkların giderilmesi işleminde nükleer atık olan ve çevre sağlığını olumsuz etkileyen ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co ve ⁴⁵Ca gibi radyoaktif izotoplar zeolitler tarafından tutulabilmektedir. Bu alanda en çok yapısal kararlılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.
- Petrol sızıntılarının kontrolünde, sahip oldukları düşük yoğunluk sayesinde su yüzeyinde kalabilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorplayabilmektedir. Bu işlem için aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcı ile paketlenmiş halde kullanılır.
- Zeolitler azot gazını seçimli olarak adsorplayabildikleri için zeolit kullanımı ile oksijence zenginleştirilmiş hava sağlayabilmektedir.
- Suni böbrek suyunun rejenerasyonu işleminde de zeolitlerden faydalanılmaktadır.

2) Tarım ve hayvancılık alanında;

➤ Mineral bakımından zengin olduğundan hayvansal yemlerde besin değerini artırma ve yemin nem değerini kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır. Tavuk, domuz ve geviş getiren hayvan besiciliğinde yemlere eklenen zeolit, hayvanların sağlıklarını bozmadan ağırlıklarını arttırdığı görülmüştür.

➤ Gübrelerin kötü kokusunu giderme, gübre tasarrufu ve depolama esnasında oluşan pişme ve sertleşmeyi önlemektedir. Genelde kil bakımından fakir topraklarda su tutma ve iyon değiştirme özellikleri sebebiyle toprağın tarıma hazırlanmasında kullanılmaktadır.

➤ İyon değiştirme ve adsorplama kapasitelerinin yüksek olmasından dolayı zeolitler, ilaç taşıyıcı olarak tarımsal mücadelede kullanılır.

➤ Göl ve göletlerdeki biyolojik atıkların ve hayvan dışıklarının kötü kokusunun giderilmesi işlemlerinde ve hayvan barınaklarının nem dengesini sağlamak amacıyla klinoptilolit kullanılmaktadır.

➤ Asidik özelliği fazla toprakların asitliğini gidermede, besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında, beslenme zincirinde, Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen ağır metal katyonların tutulmasında doğal zeolitler kullanılmaktadır.

3) Enerji sektöründe;

➤ Zeolitler, kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO₂ ve su buharı gibi gazların tutulmasında kullanılır.

➤ Kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilebilmesinde kömür yeraltında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Kömürün yeraltında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesi (kömürün gazlaştırılması) ve bu sırada oluşan azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde zeolitler kullanılmaktadır.

➤ Petrol ve gaz içeren alanların saptanması ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak sentetik zeolitler kullanılır.

➤ Güneş enerjisi üretiminde güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılır.

4) Yapı sektöründe;

➤ Kolayca genişletilebilir bir yapıya sahip olduklarından dolayı zeolitlerden ısı ve ses yalıtımlı hafif yapı malzemeleri üretilebilir (hafif agregat).

➤ Betonun katılaşması sırasında açığa çıkan kireci nötrleştirme amacıyla puzzolanik hammadde olarak kullanılır.

➤ Kolayca kesilip, işlenebilen ve hafif olan zeolitler yapı taşı (boyutlandırılmış taş) olarak kullanılırlar.

5) Madencilik ve metalurjide;

➤ Volkanik malzemenin hidrolizi ile oluşan zeolitler, cevher yataklarının belirlenmesinde ve oluşumlarının açıklanmasında kullanılır.

➤ Doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden yararlanılarak madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular arıtılabilmektedir.

➤ Yüksek parlaklığa sahip zeolitler, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılır.

6) Deterjan sektöründe fosfat kullanımı çevre kirlenmesi nedeniyle kısıtlanmaktadır. Bu nedenle deterjan katkı maddesi olarak fosfatların yerine zeolitler kullanılmaktadır.

7) Zeolit sağlık sektöründe florürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Çalış, 2003; İnan, 2002; Özbayrak, 2004).

2.3.9. Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit Rezervleri

2.3.9.1. Dünya’da Mevcut Durum

Dünya zeolit rezervlerini kesin rakamlarla belirtmek imkansız olmakla beraber 1756 yılından bu yana zeolitlerin varlığı bilinmektedir. Zeolit rezervleri ancak 1950’lerden sonra belirlenmeye başlamıştır. Avrupa kıtasında; Almanya, İngiltere, İtalya, İspanya, Belçika, Bulgaristan, Danimarka, Fransa, ve İsviçre’de, Afrika kıtasında; Mısır, Kenya, Angola, Kango, K.Afrika’da, Asya ve Avusturalya kıtasında; İran, İsrail, Pakistan, Çin, Kore, Y. Zelenda, Güney Amerika kıtasında; Arjantin ve Şili, Kuzey Amerika kıtasında; ABD, Kanada, Küba, Meksika, Panama ve Antartika kıtasında zeolit oluşumları görülmektedir. Bu ülkelerin çoğunda zeolit üretimi yapılmaktadır ve % 60’lık bir üretim payı ile Küba basta gelmektedir. Özellikle klinoptilolit, analsim, mordenit, lamontit, şabazit, filipsit türlerinin üretildiği Japonya, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya’ da önemli üreticilerdendir (İnan, 2002; Özbayrak, 2004).

2.3.9.2. Türkiye’de Mevcut Durum

Türkiye doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahiptir ve ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Türkiye’de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Göğdes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Ülkemizde büyük yataklanmalara sahip doğal zeolit rezervi olduğu fakat kesin tespit çalışması bulunmadığı araştırmacılarca belirtilmektedir. Toplam rezervin 50 milyar ton civarında olabileceği tahmin edilmektedir (İnan, 2002). Çizelge 2.8’de Türkiye’deki mevcut zeolit mineralleri ve bulunduğu yöreler verilmiştir.

Çizelge 2.8. Yörelere Göre Türkiye’deki Zeolit Mineral Bileşimleri (Özbayrak, 2004)

Yöreler	Mineral Bileşimler
Göğdes, Manisa	Holandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit, Filipisit
Mustafa Kemalpaşa, Bursa	Holandit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel-Yalova, Yalova	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, Wairakit, Şabazit
Gediz, Kütahya	Analsim, Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya	Klinoptilolit
Urla, İzmir	Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit
Çankırı-Çorum-Şabanözü	Analsim
Kalecik-Ankara	Analsim
Polatlı-Ayaş-Nallıha-Çayırhan	Analsim
Sandıklı, Afyon	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Yağmurlu, Manisa	Holandit, Kuvarts, Mikroklin, Kalsit Klinoptilolit
Foça, Çeşme, İzmir, Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Holandit, Mikroklin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYALLER

3.1.1. Sızıntı Suyu

Deneysel çalışmalar için sızıntı suyu örnekleri Samsun ilinde 1983 yılında Büyükşehir Belediyesi tarafından işletmeye başlatılan Yılanlıdere çöp istasyonundan temin edilmiştir. Yılanlıdere çöp istasyonunun yüzölçümü 10 ha olup vadi-dere yatağı üzerinde ve şehir merkezine olan uzaklığı yaklaşık 3 km'dir.

Yılanlıdere Katı Atık Düzensiz Depolama alanında hafriyat atıkları, tıbbi atıklar ve evsel atıklar ayrı olarak depolanırken tehlikeli atıklar sahaya kabul edilmemektedir. Hafriyat atıkları daha sonra örtü malzemesi olarak kullanılmaktadır. 24 saat hizmet veren sahaya yaklaşık olarak günde 400 ton katı atık gelmektedir. Samsun Büyükşehir Belediyesine bağlı 14 ilk kademe ve 1 ilçe belediyesi olmak üzere aşağıda isimleri verilen belediyelerin katı atıkları bu sahada bertaraf edilmektedir.

- Altinkum Belediye Başkanlığı
- Atakent Belediye Başkanlığı
- Atakum Belediye Başkanlığı
- Aşağıçinik Belediye Başkanlığı
- Büyüklü Belediye Başkanlığı
- Canik Belediye Başkanlığı
- Çatalçam Belediye Başkanlığı
- Çınarlık Belediye Başkanlığı
- Gazi Belediye Başkanlığı
- İlkadım Belediye Başkanlığı
- Kurupelit Belediye Başkanlığı
- Kutlukent Belediye Başkanlığı
- Taflan Belediye Başkanlığı
- Tekkeköy Belediye Başkanlığı (İlçe belediyesi)
- Yeşilkent Belediye Başkanlığı

Bazı ilk kademe belediyelerinin katı atıklarının toplanması ve taşınması işlerini özelleştirdikleri ve bu işler için özel firmalarla anlaştıkları bilinmektedir. Diğer belediyeler ise bu işler için kendi araç ve personeli kullanmaktadır.

Uygulama müşavirlerinin 2005 yılında hazırladığı Yılanlıdere Rehabilitasyonu Çalışma Raporuna göre günde yaklaşık 100 kamyon katı atık sahaya getirilmektedir. Sahaya en çok katı atık getiren ilk kademe belediyelerinin Gazi, İlkadım, Atakum ve Canik Belediyeleri olduğu gözlemlenmiştir. Sahada yapılan rehabilitasyon çalışmaları

sırasında gerçekleştirilen topoğrafik ölçümlerde Nisan 2004 - Aralık 2004 tarihleri arasındaki zaman zarfında atık hacmi yaklaşık olarak 90.000 m³ olarak hesaplanmıştır. Atık eğimi ise Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliğine göre % 3'tür. Bu sahanın etrafı tel çit ile çevrilmiştir. Saha içerisinde yapılaşma olmazken tarım arazisi mevcuttur. Ayrıca sahada çalışan personelin sağlık kontrolleri yapılmaktadır.

Yılanlıdere çöp istasyonunda oluşan sızıntı suları, rehabilitasyon çalışmalarından önce sahanın altından geçen dereye karışmakta oradan da Mert Irmağına ulaşmaktaydı. Ancak yapılan derivasyon tüneli ile dere yatağının güzergâhı değiştirilmiş sızıntı sularının dereye karışması engellenmiştir. Koku problemi oluşmaması için ise sahaya gelen katı atıkların üstü her gün örtülmektedir. Nihai yüzey kaplamasının hazırlanması, Gaz Yönetimi, Sızıntı Suyu Yönetimi, Sağlık ve Güvenlik Çalışmaları da rehabilitasyon çalışmaları kapsamında yer almaktadır.

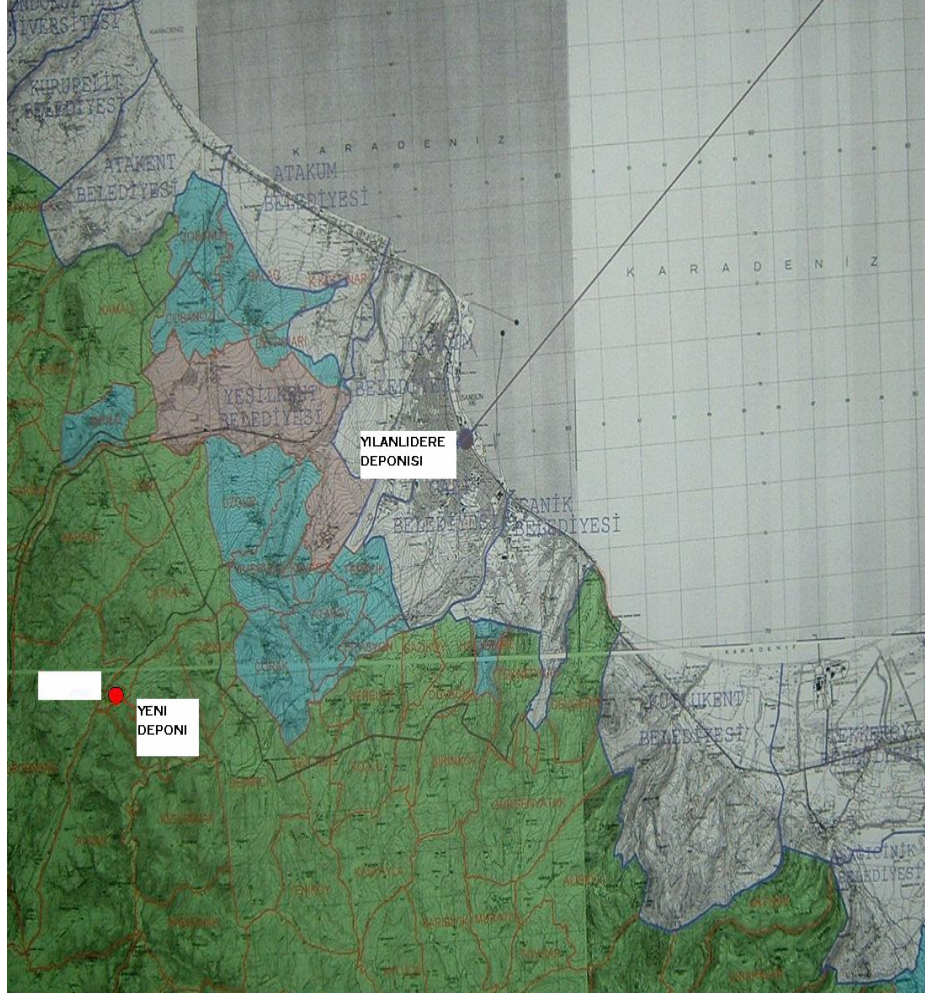
Büyükşehir Belediyesi tarafından Katı Atıkların Geri Kazanımı başlatılmış olup bu proje kapsamında geri kazanım ile ilgili pilot proje çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışma Gazi Belediyesi sınırları içerisinde yer alan Hürriyet Mahallesinde 3 ay boyunca uygulanmış ve daha sonra Gazi belediyesine devredilmiştir.

Samsun Büyükşehir Belediyesi mevcut Katı Atık Düzensiz Depolama Alanının atık depolama kapasitesinin azalması üzerine yeni bir Düzenli Depolama Sahası inşasına başlamıştır.

Çizelge 3.1. Yeni Deponi Alanı İle İlgili Bilgiler

Yer	Merkez Aşağı Avdan - Çatkaya Köyü Gürgen Dağı mevki
Depolama sahasının toplam kapasitesi	2.775.000 m ³
Depolama sahasının toplam alanı	21 ha (sınırlar içinde)
İşletme sahalarının sayısı	3
1.aşamanın kapasitesi	646.650 m ³ (5 yıl)
2. aşamanın kapasitesi	843.730 m ³ (5 yıl)
3. aşamanın kapasitesi	1.284.620 m ³ (10 yıl)

Yeni katı atık düzenli depolama sahasında aynı zamanda tıbbi atıklar için sterilizasyon ünitesi kurulacaktır. Sahada inşaat işleri bitmiş olup hizmete açılması için sterilizasyon ünitesinin kurulması beklenilmektedir.



Şekil 3.1. Düzenli ve Düzensiz Katı Atık Deponi Alanlarının Haritadaki Konumları

Şekil 3.1’de Samsun iline ait bir bölgenin haritası verilmektedir. Bu haritada siyah nokta ile işaretlenen yer şu an kullanılmakta olan Yılanlıdere Düzensiz Katı Atık Depolama Alanını, kırmızı nokta ile işaretlenen yer ise Yeni Düzenli Depolama Alanını göstermektedir.



Şekil 3.2. Yılanlıdere Katı Atık Düzensiz Depolama Alanı



Şekil 3.3. Yılanlıdere Düzensiz Depolama Alanında Oluşan Sızıntı Suyunun Çıkışı

Çizelge 3.2. Yılanlıdere Katı Atık Deponi Alanı Sızıntı Suyunun Karakteristik Özellikleri

Parametre	Konsantrasyon		
	Minimum	Maksimum	Ortalama
KOİ (mg/l)	5000,00	16000,00	11000,00
BOİ (mg/l)	3000,00	10000,00	6400,00
Toplam Katı Madde (mg/l)	9060,00	13800,00	10856,00
Toplam Askıda Katı Madde (mg/l)	394,00	7358,00	2853,00
Toplam Uçucu Katı Madde (mg/l)	7300,00	12270,00	9150,00
pH	6,50	8,62	7,95
İletkenlik (ms/cm)	16,50	19,47	18,56
Bulanıklık (NTU)	23,00	48,00	31,60
Fe (mg/l)	0,60	2,45	1,44
Al (mg/l)	0,14	0,26	0,21
B (mg/l)	6,46	8,29	7,61
Ba (mg/l)	0,43	7,90	3,45
Cd (mg/l)	-	-	-
Cr (mg/l)	0,08	0,16	0,12
Cu (mg/l)	0,03	0,09	0,06
Co (mg/l)	-	-	-
Pb (mg/l)	0,07	0,20	0,14
Li (mg/l)	0,27	0,32	0,30
Mn (mg/l)	0,11	0,43	0,27
Ni (mg/l)	0,16	0,21	0,19
Zn (mg/l)	0,11	0,28	0,21
Sb (µg/l)	1,60	1,90	1,76
Se (µg/l)	3,50	4,25	3,98
As (µg/l)	6,70	8,30	7,32
Fosfat (mg/l)	9,80	42,00	23,37
Sülfat (mg/l)	872,00	2013,00	2279,15
Nitrat (mg/l)	9,50	32,00	21,10
Klor (mg/l)	500,00	1350,00	1092,00
NH ₄ -N (mg/l)	1078,00	1596,00	1247,68

Şekil 3.2’de Yılanlıdere deponi alanına çöp dökümü esnasında çekilmiş bir fotoğraf verilmiştir. Şekil 3.3’de ise bu depolama alanında katı atıkların ayrışması sonucu oluşan sızıntı sularının akışı verilmiştir. Gerçekleştirilen bu tez kapsamında sızıntı suyu numuneleri Şekil 3.3.’de gösterilen noktadan alınmıştır.

Tespit edilen bu noktadan belirli periyotlarla numuneler alınmıştır. Numuneler laboratuara getirildikten sonra Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’nin Numune Alma Tebliği’nde belirtilen koruma ve saklama koşullarına göre muhafaza edilmiştir.

Alınan sızıntı suyu örnekleri ile yapılan analizler sonucunda sızıntı suyu karakteristiği belirlenmiştir. Deneyde kullanılan sızıntı suyunun özellikleri Çizelge 3.2.’de verilmiştir.

3.1.2. Zeolit

Çalışmada adsorplayıcı madde olarak Manisa-Gördes yöresinden Rota Madencilik tarafından sağlanan doğal zeolitler kullanılmıştır. Manisa-Gördes bölgesi zeolitlerinin kimyasal kompozisyonu Tübitak tarafından incelenmiş olup sonuçlar Çizelge 3.3.’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Manisa Gördes Bölgesi Zeolitlerinin % Kimyasal Bileşimi

Bileşik formülü	% Konsantrasyon	Element	% Konsantrasyon
Na ₂ O	0,817	Al	6,769
MgO	0,232	K	2,719
Al ₂ O ₃	12,789	O	50,432
SiO ₂	80,736	Si	37,739
K ₂ O	3,275	Na	0,606
CaO	0,927	Mg	0,140
Fe ₂ O ₃	0,699	Ca	0,663
Diğ.	0,525	Diğ.	0,932

Manisa-Gördes bölgesinden sağlanan zeolit örnekleri denemeler öncesinde kuru eleme sistemi kullanılarak 20 mesh, 35 mesh, 45 mesh ve 65 mesh tane boyutlarına elenmiştir. Eleme işlemi sonrasında içerisindeki çok küçük taneciklerin, toz ve toprak gibi zeolit üzerinde bulunmasını istenmeyen yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla defalarca saf su ile yıkanmış ve 35°C - 60°C’lik sıcaklıktaki etüvde bir gün süre ile kurutulmuştur.

Yapılan deneylerde, kullanılan tüm çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmış olup, tartım işlemleri hassas terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan aletler, kimyasal madde ve malzemeler sırasıyla EK A ve EK B de açıklanmıştır.

Kesikli sistemde gerçekleştirilen deneylerin tümünde hacim azalmasından ileri gelebilecek hataları önlemek için her erlenden sadece bir kez numune alınmıştır. Bu nedenle gerekli sayıda malzeme ile deneylere başlanmış ve yürütülmüştür.

3.2. METOT

Katı Atık Deponi Sızıntı Suyundaki $\text{NH}_4\text{-N}$ Manisa-Gördes bölgesinden temin edilen zeolit kullanılarak adsorpsiyon temel işlemi ile uzaklaştırılması için kesikli ve sürekli akışlı reaktör olmak üzere iki aşamada yürütülen deneyler doğrultusunda çalışmalar başlatılmış ve her bir deneme en az iki defa tekrar edilerek gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Zeolitlerin Şartlandırılması

Manisa-Gördes yöresinden temin edilen zeolitler tane boyutlarına ayrıldıktan sonra iyice saf su ile yıkanarak içlerindeki çok küçük taneciklerin, toz ve toprak gibi zeolit üzerinde bulunmasını istenmeyen yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla defalarca saf su ile yıkanmış ve 35°C - 60°C 'lik sıcaklıktaki etüvde bir gün süre ile kurutulmuştur.

Yapılan araştırmalarda aktifleştirilmiş zeolit ile yapılan giderim çalışmalarının daha verimli sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu nedenle, 1 N NaCl ve 2 N NaCl ile 200 rpm karıştırma hızında, 1/10 katı/sıvı oranlarında, 70°C 'de, 24 saat karıştırma işlemi ile şartlandırma yapılmıştır. Şartlandırma işleminden sonra zeolitler, yapı yüzeylerinde kalabilecek Cl^- iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi AgNO_3 çözeltisi ile kontrol edilerek, klor kalmayınca kadar saf su ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Daha sonra zeolitler 35°C - 60°C 'de 24 saat etüvde kurutulmuş ve kullanıma hazır hale gelmiştir.

3.2.2. Kesikli Çalışmalar

Çalışmada kullanılan Manisa-Gördes yöresine ait doğal zeolitın adsorbsiyon kapasitesini arttırmak amacı ile 1N ve 2N NaCl kullanılarak malzeme şartlandırılmıştır. Şartlandırmanın etkisini gözlemleyebilmek için ham (sadece yıkanmış) zeolit, 1 N NaCl ile şartlandırılmış ve 2 N NaCl ile şartlandırılmış zeolitler denemelere tabi tutulmuştur. Daha sonra ise bu aşamanın bulguları göz önünde tutularak kinetik çalışmaları ve izoterm çalışmaları planlanmıştır. Kesikli reaktör deneylerinde kinetik çalışmalar ve izoterm çalışmaları başlıkları altında toplam yedi farklı deneme yapılmıştır.

3.2.2.1. Katı / Sıvı Oranının Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Çalışmada katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaç için kuru eleme sistemi ile tane boyutlarına ayrılmış zeolitlerden ham, 1 N ve 2 N NaCl ile şartlandırılmış 35 mesh tane boyutlu zeolitler katı/sıvı oranı 30 g, 40 g, 60 g, 80 g, 100 g ve 150 g zeolit/l sızıntı suyu olan altı farklı oranda, 200 rpm karıştırma hızında, oda sıcaklığında ($25\pm3^{\circ}\text{C}$), 1 saatlik temas süresinde sızıntı suyu ile muamele edilmiştir. 1 saatlik temas süresi sonunda zeolit-sızıntı suyu karışımları karıştırıcıdan alınmış, iki faz birbirinden süzülerek ayrıldıktan sonra solüsyondaki başlangıç ve kalan son $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonları analiz edilmiştir.

3.2.2.2. Temas Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Çalışmada temas süresinin giderim verim üzerine olan etkisi incelenmiştir. 35 mesh tane boyutundaki ham, 1 N ve 2 N NaCl ile şartlandırılmış ve 100 g/l katı/sıvı oranı ile zeolitler, oda sıcaklığında ($25\pm3^{\circ}\text{C}$), 200 rpm karıştırma hızında sızıntı suyu ile karıştırma işlemi yapılmıştır. 24 saat boyunca belirli periyotlarla karıştırıcıdan alınan sızıntı suyu-zeolit karışımı süzülerek iki faz birbirinden ayrılmıştır. Solüsyonda başlangıç ve kalan son $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonları analiz edilmiştir.

3.2.2.3. Kinetik Çalışmaları

Kinetik deneyleri zeolitın $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorpsiyon kapasitesi üzerinde temas süresinin etkilerini tespit etmek için gerçekleştirilen çalışmalardır. Bu çalışmada dört farklı kinetik denemesi gerçekleştirilmiştir. Bunlar sırasıyla konsantrasyon - temas

süresi ilişkisi, karıştırma hızı - temas süresi ilişkisi, tane boyutu - temas süresi ilişkisi ve pH - konsantrasyon ilişkisidir. Bu çalışmada adsorban olarak seçilen Manisa-Gördes yöresine ait doğal zeolit örnekleri, kuru eleme sistemi ile tane boyutlarına ayrılarak 2 N NaCl ile şartlandırılmıştır. Ön çalışmalar içerisinde yapılan miktar analizi sonucunda belirlenen katı/sıvı oranı (100 g zeolit/l sızıntı suyu) kullanılarak kinetik çalışmaları yürütülmüştür.

3.2.2.3.1. Konsantrasyon - Temas Süresi İlişkisi

Bu deneme, farklı konsantrasyonlarda 1363,6 mg/l; 940,8 mg/l; 512,2 mg/l ve 263,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı sularının, zeolit üzerine $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorpsiyonuna etkisini tespit edebilmek için yapılmıştır. Denemeler 200 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında ($25\pm 3^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.3.2. Karıştırma Hızı - Temas Süresi İlişkisi

Bu deneme, farklı karıştırma hızlarının zeolit üzerine $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorpsiyonuna etkisini tespit edebilmek için yapılmıştır. 100 rpm; 200 rpm ve 300 rpm olmak üzere üç farklı karıştırma hızında süre analizi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan sızıntı suyu konsantrasyonu 1335 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ civarında olup, 35 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri ile oda sıcaklığında ($25\pm 3^\circ\text{C}$) karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

3.2.2.3.3. Tane Boyutu - Temas Süresi İlişkisi

Bu deneme, farklı tane boyutunun zeolit üzerinde $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Kuru eleme sistemi ile eleyip 20 mesh; 35 mesh; 45 mesh ve 65 mesh olmak üzere dört farklı tane boyutuna ayırdığımız zeolitler şartlandırma ön işleminden geçirilerek çalışmada kullanılmıştır. Farklı tane boyutlarındaki zeolitler pH'sı 8 civarında olan 1248,8 mg/l'lik $\text{NH}_4\text{-N}$ olan sızıntı suyu ile muamele edilmiştir. Çalışma oda sıcaklığında ($25\pm 3^\circ\text{C}$) ve 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.4. pH - Konsantrasyon İlişkisi

Bu denemede, 257,6 mg/l; 509,6 mg/l ve 1271,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ olan üç farklı konsantrasyonda ayarlanmış sızıntı sularının pH değerleri 1 N NaOH ve 1 N H_2SO_4 ile sırasıyla 2, 4, 6, 7 ve 8 değerlerine ayarlanarak 50 ml'si 250 ml'lik erlene aktarılmıştır. 35 mesh tane boyutunda şartlandırılmış zeolitten 5,0 g tartılarak üzerine eklenmiştir. 200 rpm karıştırma hızında, oda sıcaklığında ($25\pm 3^\circ\text{C}$) ve 1 saatlik temas süresi ile denemeler gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.5. İzoterm Çalışmaları

Bu aşamada, katı atık deponi sızıntı suyunda bulunan $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin uzaklaştırılması için kesikli adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ile adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Bu aşamada veriler üç farklı durum için izoterm çalışması gerçekleştirilmiştir. Bunlar sırasıyla sıcaklık - konsantrasyon ilişkisi, karıştırma hızı - konsantrasyon ilişkisi ve tane boyutu-konsantrasyon ilişkisidir. Çalışmada adsorban olarak kullanılan Manisa-Gördes yöresine ait zeolit, kuru eleme sistemi ile tane boyutlarına ayrılarak 2 N NaCl ile şartlandırılmıştır. Denemelerde katı/sıvı oranı 100 g zeolit/l sızıntı suyu ve temas süresi 1 saat olarak alınarak denge çalışmaları yürütülmüştür.

3.2.2.5.1. Sıcaklık - Konsantrasyon İlişkisi

Bu denemede, pH'sı 8, konsantrasyonu ise 89,60 mg/l - 1171,52 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ arasında değişen 8 farklı derişime ayarlanmış sızıntı sularının üzerine 35 mesh tane boyutundaki zeolit ilave edilmiştir. Çalışmada 25°C ; 40°C ve 60°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. 200 rpm karıştırma hızında karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Giriş testleri dengeye ulaşıldığı varsayılan solüsyonda $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu için 1 saat temas süresi yeterli olduğu belirlenmiştir. Tasarlanan zamanda zeolit/sızıntı suyu karışımları süzülerek iki faz birbirinden ayrılmış ve solüsyonda kalan son $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu analiz edilmiştir.

3.2.2.5.2. Karıştırma Hızı - Konsantrasyon İlişkisi

Bu denemede, pH'sı 8 civarında olan konsantrasyonu ise 92 mg/l - 1316 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ arasında değişen 8 farklı derişime ayarlanmış sızıntı suları ile 35 mesh boyutlu zeolit örnekleri muamele edilmiştir. Çalışmada 100 rpm; 200 rpm ve 300 rpm olmak üzere üç farklı karıştırma hızında adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ($25\pm 3^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.5.3. Tane Boyutu - Konsantrasyon İlişkisi

Bu denemede, pH'sı 8 civarında olan konsantrasyonu ise 70 mg/l - 1204 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ arasında değişen 8 farklı derişime ayarlanmış sızıntı suları kullanılmıştır. Çalışmada 20 mesh; 35 mesh; 45 mesh ve 65 mesh olmak üzere dört farklı tane boyutunda ayırdığımız zeolitler şartlandırma ön işleminden geçirilerek çalışmalar planlanmış, deneyler oda sıcaklığında ($25\pm 3^\circ\text{C}$) ve 200 rpm karıştırma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Sürekli Çalışmalar

Deneylerde kullanılacak olan katı atık deponi sızıntı suyu içerisindeki kolloid katı maddelerin uzaklaştırılması için cam yününden geçirilerek filtre edilmiştir. $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 1148 mg/l - 1484 mg/l olan sızıntı suyu numunesi kolona 5 l'lik besleme kabından peristaltik pompa yardımı ile gelmekte ve yukarıdan aşağıya akış sağlanmaktadır. 10 ml/dk.; 5 ml/dk. ve 2,5 ml/dk. akış hızında, pH 8 civarında sürekli akışın gerçekleştiği kolondan numuneler belirli aralıklarla alınmış ve numuneler Destilasyon ve Titrasyon Yöntemi ile $\text{NH}_4\text{-N}^+$ iyonu analizi yapılmış ve zamana bağlı olarak zeolit tarafından tutulan $\text{NH}_4\text{-N}^+$ iyonlarının tutulma miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem, zeolit doygunluk değerine ulaşana kadar ($C_e/C_0=1$) devam etmiştir. Bu akış debilerinde sistemin kırılma eğrileri çizilmiştir.

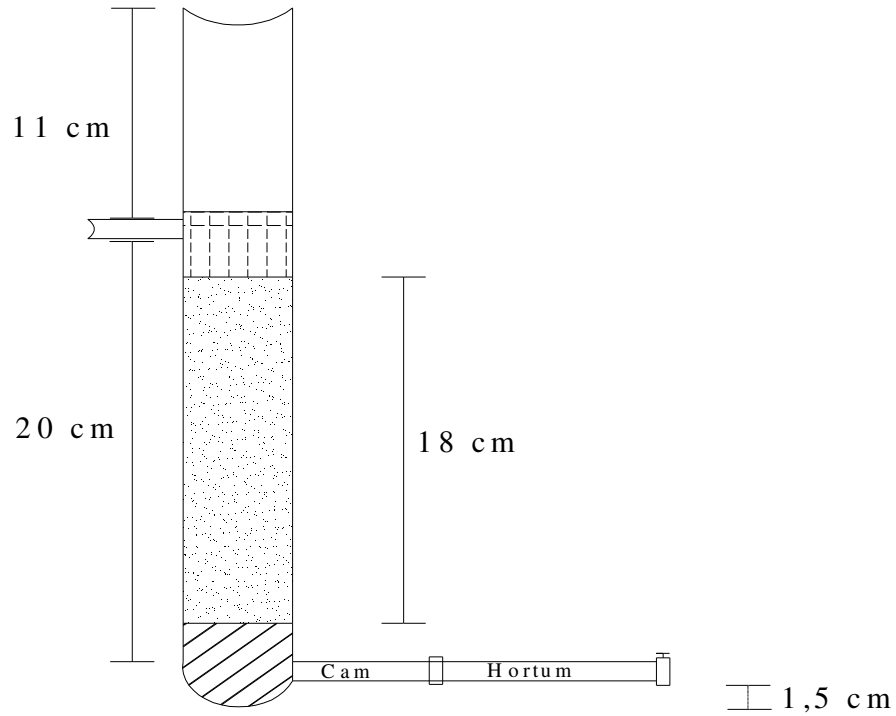
Çalışmalarda kuru eleme sistemiyle elenerek tane boyutlarına ayrılan zeolitler 2 N NaCl ile şartlandırıldıktan sonra 150 g zeolit, hiç boşluk kalmayacak şekilde kolon içerisine doldurulmuştur.

Sürekli akış deneylerinde, Şekil 3.4'de gösterilen kolon deney düzeneği kullanılmıştır. Zeolit örnekleri cam kolon içerisindeki cam yünü ile desteklenmiştir.

Temas sürelerine bağlı olarak belirlenen akış hızları cam kolonun çıkışında bulunan musluk ile kontrol edilmiştir. Kolon düzeneğine ait bilgiler Çizelge 3.4.'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Kolon Düzeneğinin Boyutları

Yatak Malzemesi	Manisa Gördes Zeoliti
Yatak Yüksekliği	18,00 cm
Yükseklik	33,00 cm
Dış Çap	4,00 cm
İç Çap	3,50 cm
Kesit Alanı	38,48 cm ²
Yatak Hacmi	692,72 cm ³
Kolon Malzemesi	Cam
Pompa Türü	Peristaltik Pompa, Masterflex L/S (model 7318-10)



Şekil 3.4. Sürekli Akışlı Sistemde Kullanılan Cam Kolonun Boyutlarının Gösterimi



Şekil 3.5. Sızıntı Suyu Arıtımında Sürekli Sistem Deney Düzeneği

Sürekli sistem çalışmalarında iki farklı deneme gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki farklı akış hızlarında kolon içerisine aktarılan sızıntı suyu içerisindeki $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin adsorplanma kapasitesini belirlemek; ikincisi ise ilk çalışmada belirlenen en uygun akış hızında tane boyutu analizi yapmak olmuştur. Bunlara ek olarak, sürekli akışlı deneylerde tam kapasite ile doyumluğa ulaşmış zeolit doğal ortamdaki davranışını gözlemlemek amacıyla yağmur suyu ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.5.'de bu çalışmanın bir aşaması olan sürekli sistem denemelerinde kullanılan deney düzeneğinin fotoğrafı verilmiştir.

3.2.3.1. Akış Hızı Analizi

Çalışmanın ilk kısmında katı atık deponi sızıntı suyunu farklı debilerde kolon içerisine aktararak $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin uzaklaştırılması incelenmiştir. Kolon içerisine 35 mesh tane boyutundaki 2 N NaCl ile şartlandırılan 150 g zeolit tanecikler arasında hiç boşluk

kalmayacak şekilde doldurulmuştur. 10 ml/dk.; 5 ml/dk. ve 2,5 ml/dk. akış hızında, pH 8 civarında sürekli akışın gerçekleştiği kolondan numuneler belirli aralıklarla alınmış ve zaman bağlı olarak zeolit tarafından tutulan $\text{NH}_4\text{-N}$ belirlenmiştir. İşlem zeolit doygunluğa ulaşmasına kadar sürdürülmüştür.

3.2.3.2. Tane Boyutu Analizi

Çalışmanın ikinci kısmında kolonun tam olarak kullanıldığı 2,5 ml/dk. akış hızında tane boyutu analizi yapılmıştır. Kuru eleme sistemi ile ayrılan 20 mesh ve 35 mesh tane boyutundaki zeolitler 2 N NaCl ile şartlandırıldıktan sonra 150 g zeolit kolon içerisine tanecikler arasında boşluk kalmayacak şekilde yerleştirilir ve aşağı akışlı sistemde pH 8 civarında olan sızıntı suyu kolona verilmiştir. Belirli periyotlarla kolon çıkışındaki musluktan numune alınmış ve $\text{NH}_4\text{-N}$ analizi yapılmıştır. İşlem zeolit doygunluğa ulaşmasına kadar sürdürülmüştür.

3.2.3.3. Sürekli Akışlı Sistemde Doygunluğa Ulaşmış Zeolitin Yağmur Suyu İle Yıkanması

Sürekli akış kolon sistemi çıkışında tamamen doygunluğa ulaşmış Manisa-Gördes yöresine ait zeolitin doğal ortamda bertaraf edilmesi durumunda adsorpladığı $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin doğal koşullar içinde iç ortamdan dış ortama geçip geçmeyeceğini araştırmak için bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yağmur suyu kullanılmıştır. Kolona 5 l'lik besleme kabındaki yağmur suyu Masterflex L/S (model 7318-10) peristaltik pompa yardımı ile gelmekte ve yukarıdan aşağıya akış sağlanmaktadır. Yaklaşık olarak 2,5 ml/dk. akış hızında, pH 7,23 olan yağmur suyu sürekli akışın gerçekleştiği kolona verilmiş ve belirli periyotlarla numuneler alınmıştır. Alınan numunelere Destilasyon ve Titrasyon Yöntemi ile $\text{NH}_4\text{-N}^+$ iyonu analizi yapılmış olup zamana bağlı olarak zeolit tarafından ortama bırakılan $\text{NH}_4\text{-N}^+$ iyonlarının miktarları hesaplanmıştır.

Yağmur suyu ile yapılan bu yıkama işlemi cam bir büret içerisinde gerçekleştirilmiştir. Cam bütetin içerisine zeolit örnekleri cam yünü ile desteklenerek boşluk kalmayacak şekilde yerleştirilmiştir. Temas sürelerine bağlı olarak belirlenen akış hızı cam kolonun çıkışında bulunan musluk ile kontrol edilmiştir. Kolon düzeneğine ait bilgiler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.5. Yağmur Suyu İle Yıkama İşleminde Kullanılan Kolonun Boyutları

Yatak Malzemesi	% 100 Doymun Manisa Gördes Zeoliti (20 Mesh)
Yatak Yüksekliği	24,50 cm
Yükseklik	43,00 cm
Dış Çap	1,20 cm
İç Çap	0,90 cm
Kesit Alanı	2,54 cm ²
Yatak Hacmi	62,34 cm ³
Kolon Malzemesi	Cam
Pompa Türü	Peristaltik Pompa, Masterflex L/S (model 7318-10)

3.2.4. Rejenerasyon İşlemi

Katı atık deponi sızıntı suyu ile yapılan sürekli akışlı kolon denemeleri sonucunda $\text{NH}_4\text{-N}$ ile % 100 doymunluğa ulaşmış olan zeolit örnekleri kullanılarak rejenerasyon işlemi uygulanmıştır. Bunun için 1384,4 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyu ile doymunluğa ulaşmış 20 mesh tane boyutundaki Gördes zeolitleri kullanılmıştır. Zeolitlerin yeniden kullanılabilirliğini inceleyebilmek için örnekler 1 N ve 2 N'lik NaCl çözeltisi ile 1/10 ve 1/20 katı/sıvı oranında, 70°C'de 200 rpm karıştırma hızında 24 saat süre ile karıştırma işlemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırıcıdan alınan rejenere edilmiş zeolitler, Cl^- iyonları giderilene kadar saf su ile yıkanmış ve yıkama işlemi AgNO_3 çözeltisi ile kontrol edilmiştir. Daha sonra rejenere edilen zeolit örnekleri 35 °C - 60°C'de 24 saat etüvde kurutulmuş ve tekrar kullanıma hazır hale gelmiştir. Rejenere edilmiş zeolitleri $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 1204 mg/l olan sızıntı suyu ile 1 saat süre ile 200 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında (25±3°C) tekrar karıştırılarak giderim verimindeki değişme incelenmiştir.

3.2.5. Zeolit Örneklerinin Katyon Değişim Kapasitelerinin (K.D.K.) Belirlenmesi

Manisa Gördes yöresine ait zeolit örneklerinin katyon değişim kapasitesinin tayini, Semmens ve ark. (1988) tarafından önerilen yöntem ile yapılmıştır. Zeolit örneklerinin katyon değişim kapasitelerinin belirlenmeye çalışıldığı bu çalışmada, Çizelge 3.5'de boyutları belirtilen cam kolon içerisine tane boyutu 20 mesh; 35 mesh;

45 mesh ve 65 mesh olan 10 g zeolit örneği yerleştirilmiştir. Daha sonra 0,5 ml/dk. akış hızı ile 100 ml 2 N NaCl çözeltisi kolondan geçirilmiştir. Böylece zeolit örnekleri Na^+ formuna dönüştürülmeye çalışılmıştır. Bu işlemden sonra zeolit örneklerinin yüzeyinde Cl^- iyonlarının kalmaması için örnekler saf su ile yıkanmış ve yıkama işlemi AgNO_3 çözeltisi ile kontrol edilerek bitirilmiştir.

Daha sonra Na^+ formuna dönüşmüş olan zeolit örnekleri içerisindeki katyonları K^+ formuna dönüştürmek için 0,5 ml/dk. akış hızı ile 100 ml 1 N KCl çözeltisi kolondan geçirilmiştir. Kolondan geçen KCl çözeltisi toplanarak her bir çözelti içerisindeki Na^+ konsantrasyonu (C meq / litre) flame fotometre (alev fotometresi) ile tayin edilerek örneklerin katyon değişim kapasitesi (K.D.K.) belirlenmeye çalışılmıştır.

$$K.D.K.(meq / g) = (V_{KCl}) \times (C) / m_z$$

V_{KCl} = KCl çözeltisinin hacmi (litre)

C = KCl çözeltisinde toplanan Na^+ iyonlarının derişimi (meq/l)

m_z = Kolondaki zeolit örneğinin miktarı (gram)

4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı, “Samsun ili Katı Atık Düzensiz Depolama” alanından alınan sızıntı suyu örneklerinde bulunan yüksek konsantrasyondaki $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin Manisa-Gördes yöresinden temin edilen zeolit kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasıdır. Deneysel çalışmalar, kesikli ve sürekli akış kolon deneyleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

4.1. Kesikli Çalışmalar

Gördes zeolitinin sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim kapasitesinin belirlenmesi amacıyla kinetik ve izoterm çalışmaları düzenlenmiştir. Tüm bu kinetik ve izoterm çalışmalarının başlangıcında ön hazırlık çalışmaları yapılmıştır ve kesikli çalışmalar esnasında uygulanacak koşullar belirlenmiştir.

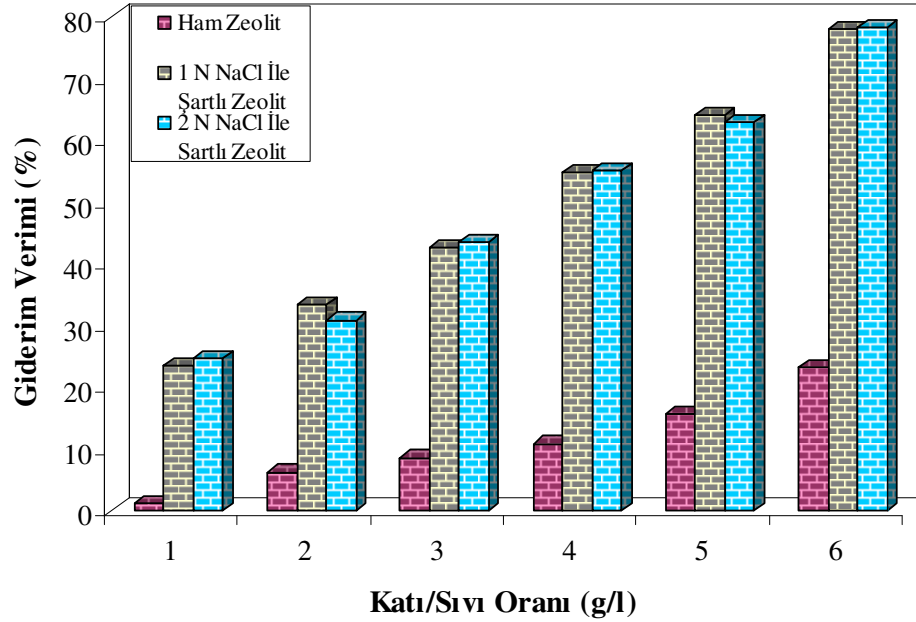
4.1.1. Katı / Sıvı Oranının Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Çalışmada katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaç için ham zeolit, 1 N NaCl ile şartlandırılmış zeolit ve 2 N NaCl ile şartlandırılmış zeolit ile katı/sıvı oranı 30 g/l – 150 g/l arasında olan altı farklı oranda, 1 saat karıştırma süresi ve 200 rpm karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1’de ve Şekil 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Katı/Sıvı Oranın Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Katı/Sıvı Oranı (g/l)	Ham zeolit		1 N NaCl ile Şartlı Zeolit		2 N NaCl ile Şartlı Zeolit	
	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	1087,80	-	1363,60	-	1377,60	-
30	1073,80	1,28	1044,40	23,41	1038,80	24,59
40	1019,48	6,28	910,00	33,26	952,00	30,89
60	994,00	8,63	781,20	42,71	778,40	43,49
80	968,80	10,93	616,00	54,83	618,80	55,08
100	917,00	15,70	490,00	62,06	512,40	64,80
150	834,40	23,29	299,60	78,03	299,60	78,25

Verilerden de görüleceği üzere katı/sıvı oranı arttıkça giderim verimi artmaktadır ancak 100 g/l ile 150 g/l katı/sıvı oranına baktığımızda aralarında yaklaşık % 15’lik bir fark olduğu buna karşılık 50 gramlık bir maliyet artışının mevcut olacağı görülmektedir. Bu durum göz önünde tutularak verimi arttırmanın yolları aranmış ve $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimini arttırmak için 1 N ve 2 N NaCl ile şartlandırılarak Na^+ iyonlarınca doyurulmuş zeolitlerle aynı çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Zeolit / Sızıntı Suyu Oranının Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Elde edilen giderim verimlerine baktığımızda şartlandırmanın olumlu etkisini görmekteyiz. Bu nedenle hem doğal kaynaklarımızı korumak hem de daha ekonomik olması açısından çalışmalarda uygulanmak için 100 g/l’lik katı/sıvı oranı ve giderim verimini arttırmak için ise 2 N NaCl ile şartlandırılmış zeolit örnekleri tercih edilmiştir.

4.1.2. Temas Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

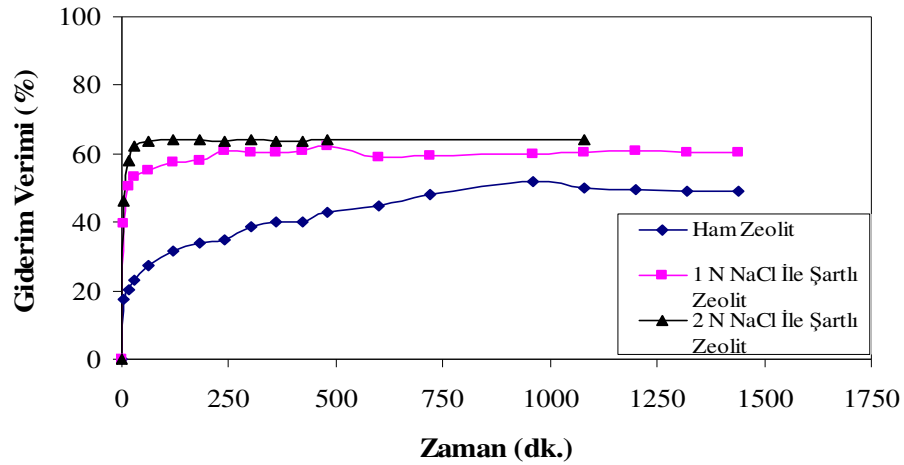
Çalışmada ham zeolit, 1 N NaCl ile şartlandırılmış zeolit ve 2 N NaCl ile şartlandırılmış zeolit ile sızıntı suyunun muamelesi sırasında temas süresinin $\text{NH}_4\text{-N}$ ’nun giderim verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaç için belirli periyotlarla alınan örneklerin sonuçları Çizelge 4.2’de ve Şekil 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Temas Süresinin Giderim Verimi Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Zaman (dk.)	Ham Zeolit		1 N NaCl İle Şartlı Zeolit		2 N NaCl İle Şartlı Zeolit	
	NH ₄ -N (mg/l)	Giderim Verimi (%)	NH ₄ -N (mg/l)	Giderim Verimi (%)	NH ₄ -N (mg/l)	Giderim Verimi (%)
0	1386,00	-	1386,00	-	1363,60	-
5	1146,60	17,27	840,00	39,39	736,40	45,99
15	1104,60	20,30	686,00	50,50	574,00	57,90
30	1065,40	23,13	644,00	53,53	512,40	62,42
60	1003,80	27,57	623,00	55,05	495,60	63,65
120	946,40	31,71	588,00	57,57	490,00	64,06
180	742,00	46,46	583,80	57,87	490,00	64,06
240	900,20	35,05	541,80	60,90	492,80	63,86
300	852,60	38,48	550,20	60,30	490,00	64,06
360	831,60	40,00	548,80	60,40	495,60	63,65
420	827,40	40,30	540,40	61,01	495,60	63,65
480	791,00	42,92	525,00	62,12	490,00	64,06
600	765,80	44,74	569,80	58,88	-	-
720	718,20	48,18	561,40	59,49	-	-
960	669,20	51,71	553,00	60,10	-	-
1080	690,20	50,20	548,80	60,40	487,20	64,27
1200	698,60	49,59	540,40	61,01	-	-
1320	705,60	49,09	548,80	60,40	-	-
1440	707,00	48,98	550,20	60,30	-	-

Çizelge 4.2’den görüleceği üzere sızıntı suyundan NH₄-N uzaklaştırma oranının tüm zeolit örnekleri için temas süresinin ilk 30 dakikası içinde başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak hızlı olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra temas süresinin artmasıyla kademeli olarak azaldığı ve ham zeolit için 12 saat, 1 N NaCl ile şartlandırılmış zeolit için 4 saat ve 2 N NaCl ile şartlandırılmış zeolit için ise 1 saat sonrasında dengenin elde edildiği tespit edilmiştir.

Bunun yanında ham zeolit ile 24 saatlik süre sonunda maksimum % 49 oranında NH₄-N iyonlarını uzaklaştırmayı başarırken 1N ve 2 N NaCl ile şartlandırma sonucunda 4 saat ve 1 saat gibi daha kısa sürelerde zeolitlerden elde ettiğimiz verimler sırasıyla % 60 ve % 64’e çıkmıştır.



Şekil 4.2. Temas Süresinin Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisi

1 N ve 2 N NaCl ile şartlı zeolitler arasında giderim verimi açısından % 4'lük gibi küçük bir fark olmasının yanında denge süresinin daha iyi giderim verimi ve daha kısa temas süresi ile gerçekleşmesi açısından çalışmalarda 2 N NaCl ile şartlandırılmış zeolitlerin kullanılması tercih edilmiştir.

4.1.3. Kinetik Çalışmaları

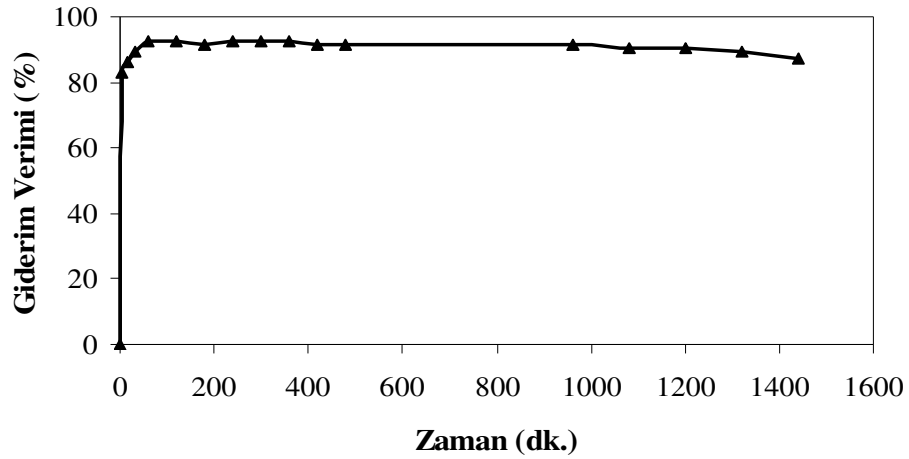
Bu çalışmada dört farklı kinetik denemesi gerçekleştirilmiştir. Bunlar sırasıyla konsantrasyon - temas süresi ilişkisi, karıştırma hızı - temas süresi ilişkisi, tane boyutu - temas süresi ilişkisi ve pH - konsantrasyon ilişkisidir. Kütle transfer ve kimyasal reaksiyon gibi adsorpsiyon işlemlerinin mekanizmalarını araştırmak için ise deneysel veriler Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli, Partikül İçi Difüzyon Modeli ve Elovich Modeli” olmak üzere üç farklı kinetik modeline göre test edilmiştir.

4.1.3.1. Konsantrasyon-Temas Süresi İlişkisi

Bu deneme, $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonları 1363,6 mg/l; 940,8 mg/l; 515,2 mg/l ve 263,2 mg/l olan dört farklı konsantrasyondaki sızıntı suları ile yapılmıştır. Solüsyonda kalan son $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu analizler sonucu belirlenmiş ve Çizelge 4.3’de verilmiştir.

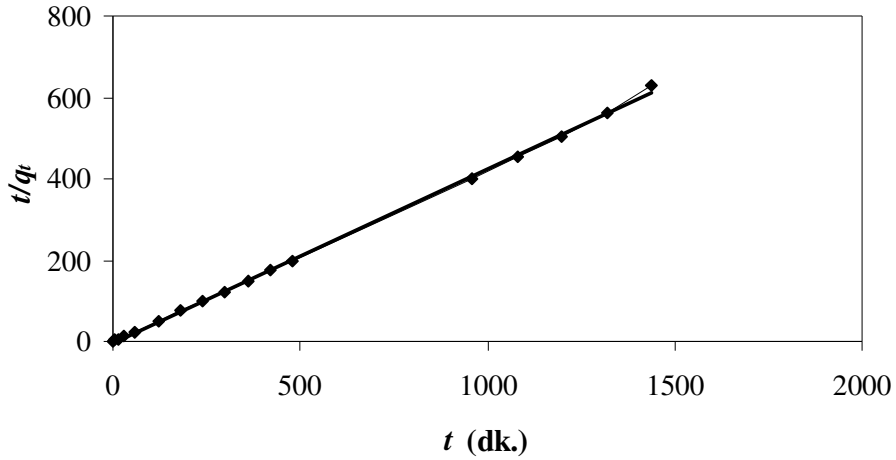
Çizelge 4.3. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 263,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ İçeren Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,28	4,84	263,20	-
5	8,74	4,25	44,80	82,97
15	8,79	4,24	36,40	86,17
30	8,78	4,16	28,00	89,36
60	8,82	4,31	19,60	92,55
120	8,89	4,31	19,60	92,55
180	8,76	4,43	22,40	91,48
240	8,78	4,36	19,60	92,55
300	8,77	4,29	19,60	92,55
360	8,66	4,26	19,60	92,55
420	8,60	4,18	22,40	91,49
480	8,57	4,12	22,40	91,49
960	8,40	4,38	22,40	91,49
1080	8,38	4,36	25,20	90,42
1200	8,40	4,30	25,20	90,42
1320	8,36	4,30	28,00	89,36
1440	8,35	4,32	33,60	87,23



Şekil 4.3. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Başlangıç Derişimi: 263,2 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi 263,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi ilk 30 dakika içerisinde % 90'lara ulaşmış ve denge süresinin sonunda ise arıtım verimi % 92,5 gibi çok yüksek bir değere ulaşmıştır.

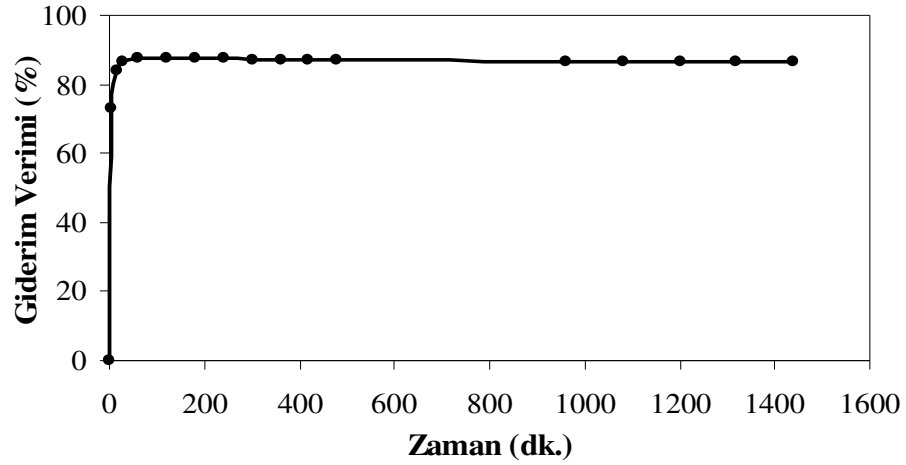


Şekil 4.4. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Başlangıç Derişimi: 263,2 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.7’de verilen sızıntı suyunun farklı konsantrasyonları ile adsorpsiyonu sonucu kinetik model parametrelerine baktığımızda yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline ($R^2=0,99$) uygun olduğu tespit edilmiştir ve Şekil 4.4’de ilgili grafik verilmiştir.

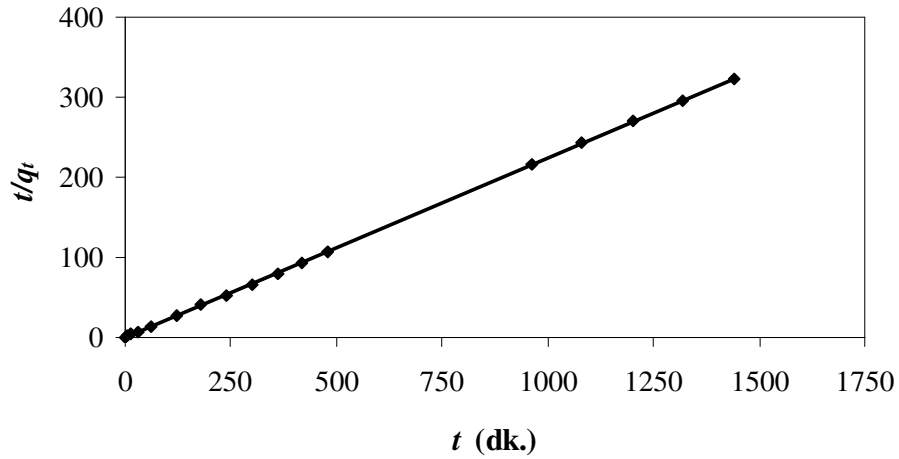
Çizelge 4.4. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 515,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ İçeren Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,13	8,76	515,20	-
5	8,36	7,80	140,00	72,82
15	8,46	7,63	84,00	83,69
30	8,44	7,80	70,00	86,41
60	8,48	7,78	64,40	87,50
120	8,42	7,60	64,40	87,50
180	8,39	7,66	64,40	87,50
240	8,35	7,73	64,40	87,50
300	8,30	7,44	67,20	86,95
360	8,51	7,57	67,20	86,95
420	8,26	7,50	67,20	86,95
480	8,24	7,44	67,20	86,95
960	8,12	7,42	70,00	86,41
1080	8,21	7,51	70,00	86,41
1200	8,20	7,60	70,00	86,41
1320	8,15	7,64	70,00	86,41
1440	8,09	7,15	70,00	86,41



Şekil 4.5. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Başlangıç Derişimi: 515,2 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.5’den görüldüğü gibi 515,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi ilk 30 dakika içerisinde % 86’lara ulaşmış ve denge süresinin sonunda ise arıtım verimi çok fazla değişmeyerek yaklaşık % 87 oranında giderim sağlanmıştır.

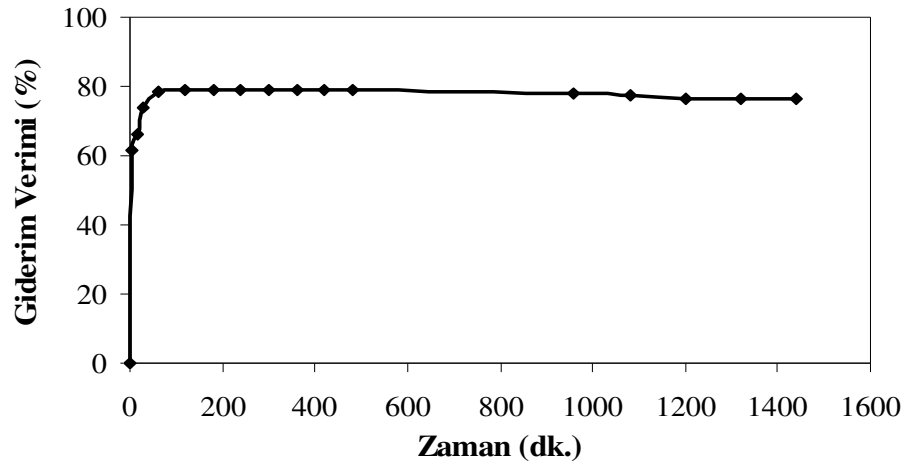


Şekil 4.6. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Başlangıç Derişimi: 515,2 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.7.’de verilen sızıntı suyunun farklı konsantrasyonları ile adsorpsiyonu sonucu kinetik model parametrelerine baktığımızda ve Şekil 4.6’dan görüldüğü gibi yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline ($R^2=1,00$) uygun olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 940,8 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ İçeren Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

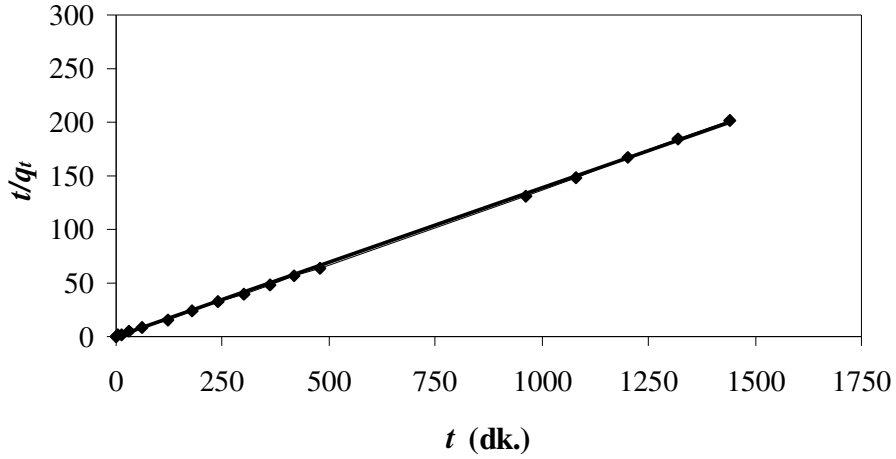
Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,25	13,09	940,80	-
5	8,42	12,05	364,00	61,31
15	8,44	11,98	319,20	66,07
30	8,48	11,82	246,40	73,81
60	8,54	11,52	201,60	78,57
120	8,49	11,74	196,00	79,16
180	8,46	11,22	196,00	79,16
240	8,51	11,33	196,00	79,16
300	8,45	11,45	196,00	79,16
360	8,47	11,46	196,00	79,16
420	8,37	11,77	196,00	79,16
480	8,37	10,92	196,00	79,16
960	8,42	11,50	207,20	77,97
1080	8,36	11,53	212,80	77,38
1200	8,36	11,59	224,00	76,19
1320	8,38	10,85	224,00	76,19
1440	8,41	11,29	224,00	76,19



Şekil 4.7. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Başlangıç Derişimi: 940,8 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.7’den görüldüğü gibi 940,8 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi 1 saatlik denge süresi sonunda yaklaşık % 79’a ulaşmıştır.

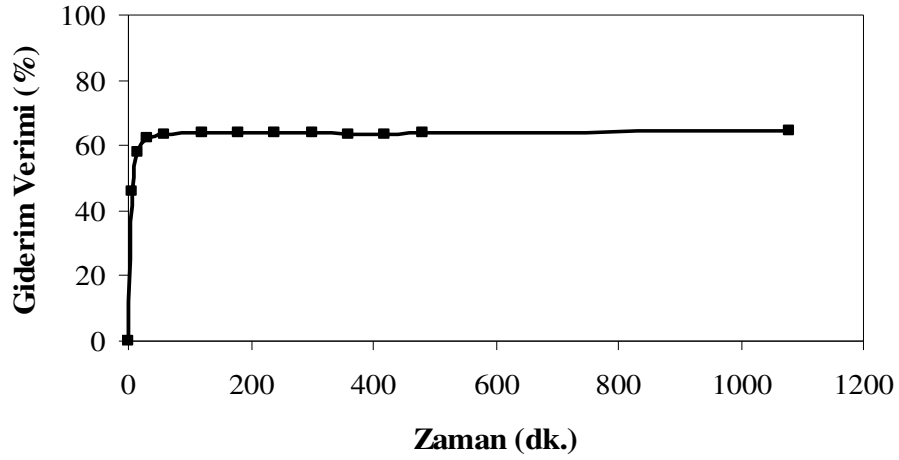
Kinetik model parametrelerine baktığımızda yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline ($R^2=0,99$) uygun olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Başlangıç Derişimi: 940,8 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

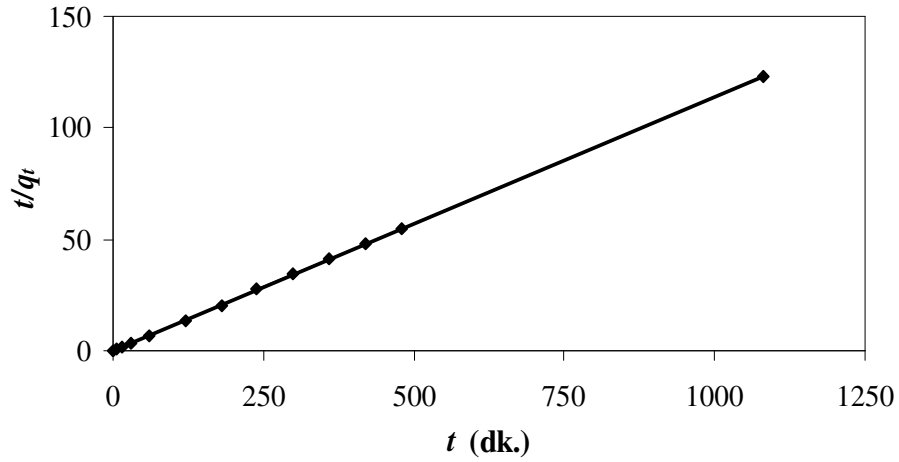
Çizelge 4.6. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 1363,6 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ İçeren Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,58	19,35	1363,60	-
5	8,67	18,18	736,40	45,99
15	8,73	18,15	574,00	57,90
30	8,75	17,90	512,40	62,42
60	8,71	18,04	495,60	63,65
120	8,70	18,02	490,00	64,06
180	8,73	17,50	490,00	64,06
240	8,69	17,55	492,80	63,86
300	8,66	17,50	490,00	64,06
360	8,89	17,65	495,60	63,65
420	8,70	17,82	495,60	63,65
480	8,67	17,72	490,00	64,06
1080	8,63	17,74	487,20	64,27



Şekil 4.9. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Başlangıç Derişimi: 1363,6 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.6 ve Şekil 4.9’da görüldüğü gibi hiç seyreltme uygulanmamış sızıntı suyunda $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi 1 saatlik denge süresi sonunda yaklaşık % 64 değerine ulaşmıştır. Şekil 4.10 da gördüğümüz gibi kinetik model parametrelerine baktığımızda yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline ($R^2=1,00$) uygun olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Başlangıç Derişimi: 1363,6 mg/l, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.7. Sızıntı Suyunun Farklı Konsantrasyonları İle Adsorpsiyonu Sonucu Kinetik Model Parametreleri

Partikül İçi Difüzyon Modeli			
	α	Ki	R^2
263,2 mg/l	-	-	*
515,2 mg/l	-	-	*
940,8 mg/l	-	-	*
1363,6 mg/l	-	-	*
Elovich Modeli			
	α	β	R^2
263,2 mg/l	-	-	*
515,2 mg/l	-	-	*
940,8 mg/l	-	-	*
1363,6 mg/l	-	-	*
Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Modeli			
	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .dk. ⁻¹)	R^2
263,2 mg/l	2,34	-3,70	0,99
515,2 mg/l	4,45	-9,91	1,00
940,8 mg/l	7,18	-1,35	0,99
1363,6 mg/l	8,76	4,49	1,00

* : $R^2 < 0,80$

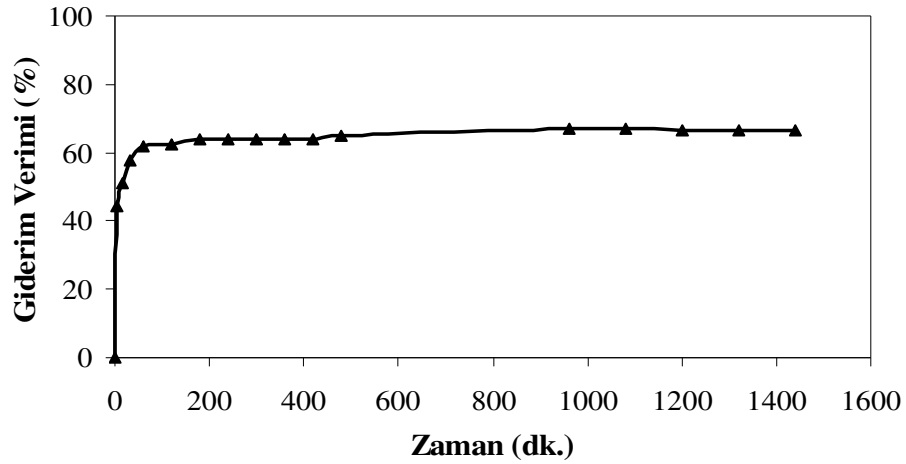
Farklı konsantrasyonlarda NH₄-N içeren sızıntı suyu ile yaptığımız bu çalışma sonucunda zeolitin NH₄-N iyonlarını giderim veriminde konsantrasyonun azalmasıyla dikkate değer bir artış olduğu ilgili çizelge ve şekillerde görülmektedir. Test edilen tüm kinetik parametre sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiş olup dört farklı konsantrasyon için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modelinin uygun olduğu, diğer modellerin ise (özellikle 263,2 mg/l konsantrasyonda) uygun olmadığı tespit edilmiştir.

4.1.3.2. Karıştırma Hızı-Temas Süresi İlişkisi

Bu deneme, farklı karıştırma hızlarının zeolit üzerinde NH₄-N adsorpsiyonuna etkisini tespit edebilmek için yapılmıştır. 100 rpm; 200 rpm ve 300 rpm olmak üzere üç farklı karıştırma hızında süre analizi gerçekleştirilmiştir. Solüsyonda kalan son NH₄-N konsantrasyonu analizler sonucu belirlenmiş ve ilgili çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.8. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 100 rpm Karıştırma Hızıyla Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

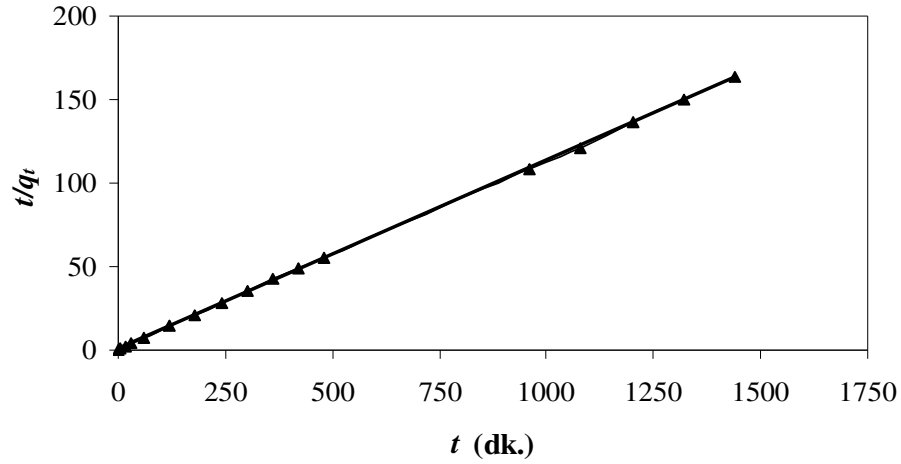
Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,30	19,47	1327,20	-
5	8,39	18,49	739,20	44,30
15	8,44	18,30	649,60	51,05
30	8,46	18,06	560,00	57,80
60	8,46	18,14	509,60	61,60
120	8,46	16,92	498,40	62,44
180	8,39	17,37	476,00	64,13
240	8,36	17,58	476,00	64,13
300	8,30	17,30	476,00	64,13
360	8,29	17,41	476,00	64,13
420	8,24	17,00	476,00	64,13
480	8,22	17,00	464,80	64,97
960	8,32	16,83	436,80	67,08
1080	8,15	16,78	436,80	67,08
1200	8,03	16,90	448,00	66,24
1320	8,03	17,26	448,00	66,24
1440	8,04	16,90	448,00	66,24



Şekil 4.11. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Karıştırma Hızı: 100 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.8 ve Şekil 4.11'den görüldüğü gibi 100 rpm karıştırma hızıyla sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi ilk dakikalarda hızlıca gerçekleşmiş 1 saatlik denge süresi sonunda ise yaklaşık % 61 değerine ulaşmıştır. Çizelge 4.11'de verilen kinetik model

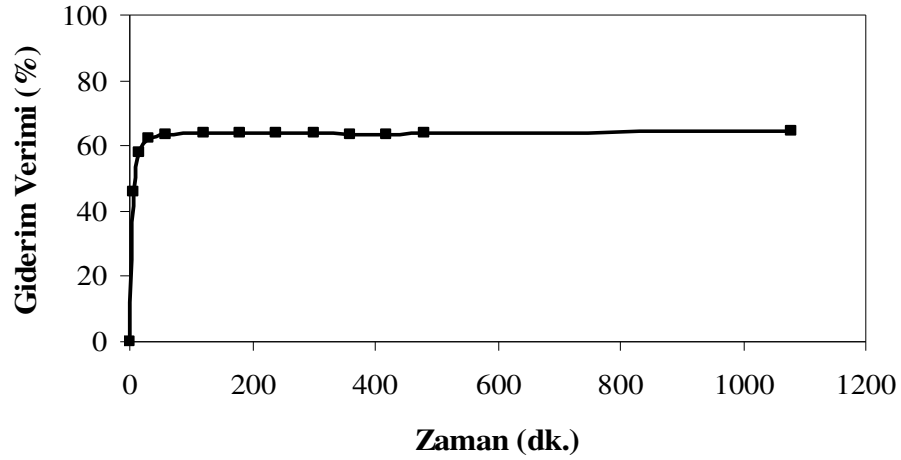
parametrelerine baktığımızda 100 rpm karıştırma hızında yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline ($R^2=0,99$) uygunluk göstermiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Karıştırma Hızı: 100 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

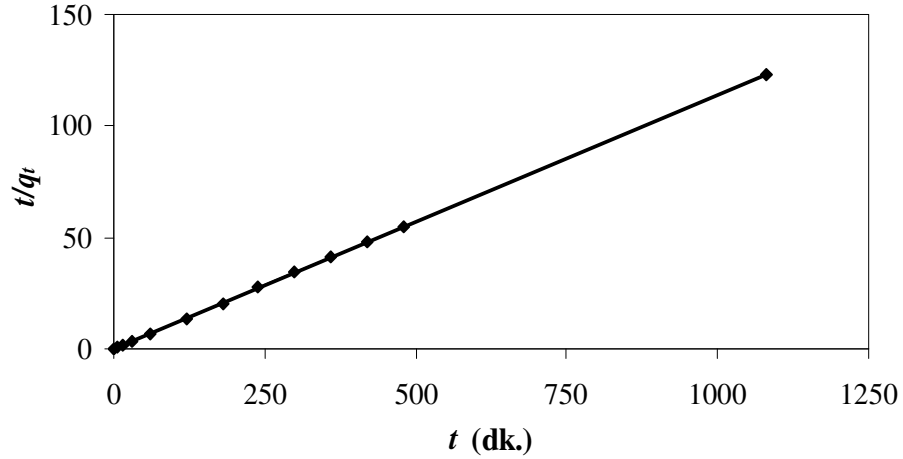
Çizelge 4.9. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 200 rpm Karıştırma Hızıyla Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,58	19,35	1363,60	-
5	8,67	18,18	736,40	45,99
15	8,73	18,15	574,00	57,90
30	8,75	17,90	512,40	62,42
60	8,71	18,04	495,60	63,65
120	8,70	18,02	490,00	64,06
180	8,73	17,50	490,00	64,06
240	8,69	17,55	492,80	63,86
300	8,66	17,50	490,00	64,06
360	8,89	17,65	495,60	63,65
420	8,70	17,82	495,60	63,65
480	8,67	17,72	490,00	64,06
1080	8,63	17,74	487,20	64,27



Şekil 4.13. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Karıştırma Hızı: 200 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

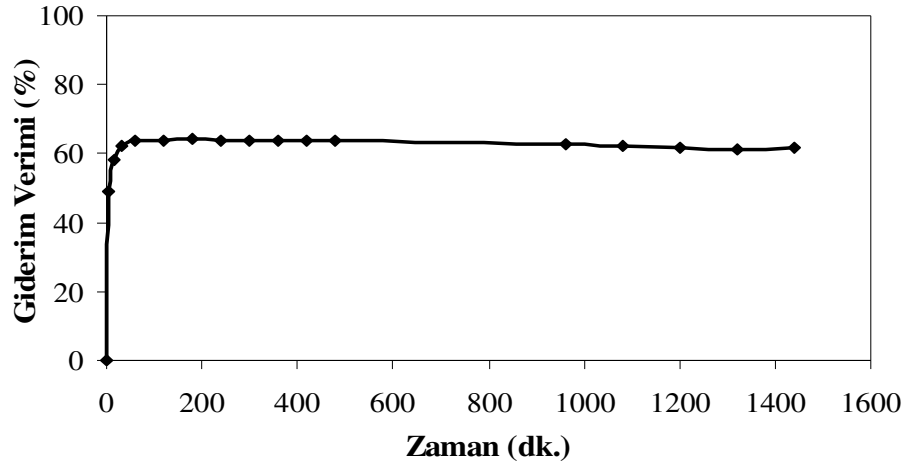
Çizelge 4.9 ve Şekil 4.13’den görüldüğü gibi 200 rpm karıştırma hızında sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi ilk 30 dakika içerisinde % 62’lere ulaşmış ve denge süresinin sonunda ise arıtım verimi çok fazla değişmeyerek yaklaşık % 64 oranında giderim sağlanmıştır. Çizelge 4.11’de verilen kinetik model parametrelerine baktığımızda yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline ($R^2=1,00$) uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Karıştırma Hızı: 200 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.10. Temas Süresinin, Zeolit Örnekleri İle 300 rpm Karıştırma Hızıyla Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

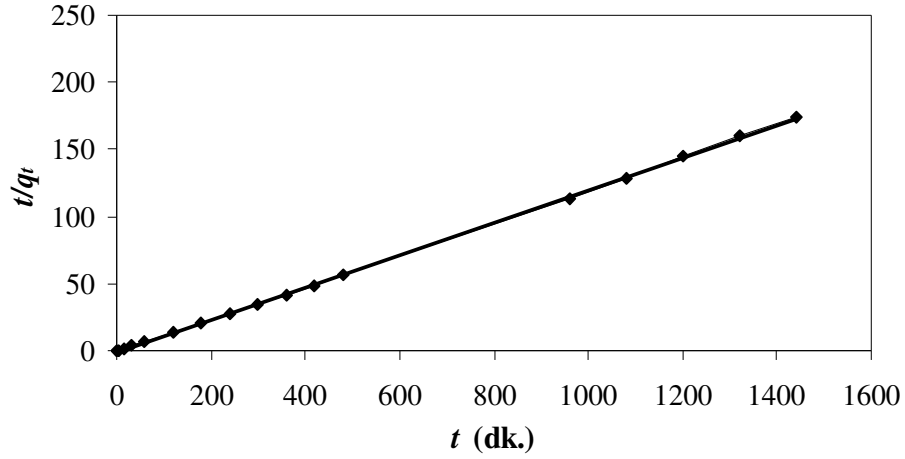
Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,21	18,63	1344,00	-
5	8,32	17,99	683,20	49,16
15	8,38	18,01	560,00	58,33
30	8,36	17,33	504,00	62,50
60	8,34	17,42	487,20	63,75
120	8,30	17,50	487,20	63,75
180	8,26	17,40	481,60	64,16
240	8,37	16,99	487,20	63,75
300	8,36	17,26	487,20	63,75
360	8,35	16,91	487,20	63,75
420	8,32	16,53	487,20	63,75
480	8,29	16,80	487,20	63,75
960	8,18	17,26	498,40	62,91
1080	8,10	17,19	504,00	62,50
1200	8,05	16,82	515,20	61,66
1320	8,02	16,65	520,80	61,25
1440	8,01	16,61	515,20	61,66



Şekil 4.15. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Karıştırma Hızı: 300 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.10'dan görüldüğü gibi 300 rpm karıştırma hızında sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ gideriminin dengeye ulaştığı noktada % 63,75'lik bir verim sağlanmış, temas süresinin artmasıyla düşüş gerçekleşmiştir (Şekil 4.15). Çizelge 4.11'de sızıntı suyunun farklı karıştırma hızları ile adsorpsiyonu sonucu kinetik model parametreleri

bakıldığında $R^2=0,99$ ile yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline uygun olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Karıştırma Hızı: 300 rpm, Tane Boyutu: 35 Mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.11. Sızıntı Suyunun Farklı Karıştırma Hızları İle Adsorpsiyonu Sonucu Kinetik Model Parametreleri

Partikül İçi Difüzyon Modeli			
	α	Ki	R^2
100 rpm	0,0604	57,18	0,84
200 rpm	-	-	*
300 rpm	-	-	*
Elovich Modeli			
	α	β	R^2
100 rpm	$2,06 \times 10^7$	0,45	0,87
200 rpm	-	-	*
300 rpm	-	-	*
Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Modeli			
	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ .dk. ⁻¹)	R^2
100 rpm	8,86	0,96	0,99
200 rpm	8,76	4,49	1,00
300 rpm	8,28	-1,16	0,99

* : $R^2 < 0,80$

Gerçekleştirilen bu çalışmada karıştırma hızının giderim verimi üzerindeki etkisi tespit edilmeye çalışılmıştır. 100 rpm karıştırma hızında 3 saatte denge sağlanırken % 64'lük verim elde edilmiş ancak 200 rpm karıştırma hızında bu süre 1 saat olarak tespit

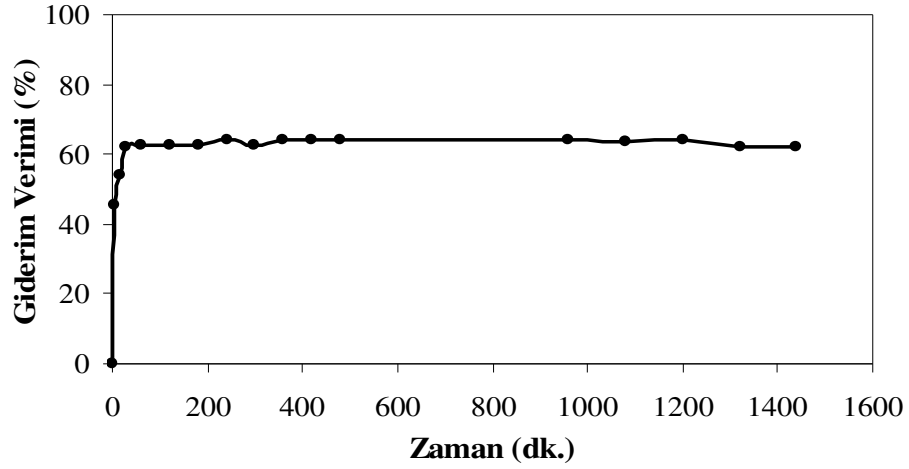
edilmiştir. 300 rpm’de ise yaklaşık % 64’lük bir verim elde edilmiştir. Tüm bu veriler göz önünde bulundurulduğunda hem daha kısa temas süresiyle denge sağlanması hem de daha az enerji harcanması göz önüne alınarak çalışmalarda 200 rpm karıştırma hızının kullanılması uygun bulunmuştur. Kinetik modelleri incelendiğinde her üç karıştırma hızında da yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modelinin uygun olduğu belirlenmiştir. 100 rpm ve 200 rpm hızlarında diğer modeller de uyum gösterirken 300 rpm’de diğer modellerin uyumu gözlenmemiştir.

4.1.3.3. Tane Boyutu-Temas Süresi İlişkisi

Bu deneme, farklı tane boyutunun zeolit üzerinde $\text{NH}_4\text{-N}$ ’nun adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. 20 mesh; 35 mesh; 45 mesh ve 65 mesh olmak üzere dört farklı tane boyutunda hazırlanmış zeolitler kullanılarak süre analizi gerçekleştirilmiştir. Solüsyonda kalan son $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu analizler sonucu belirlenmiş ve ilgili çizelgelerde verilmiştir.

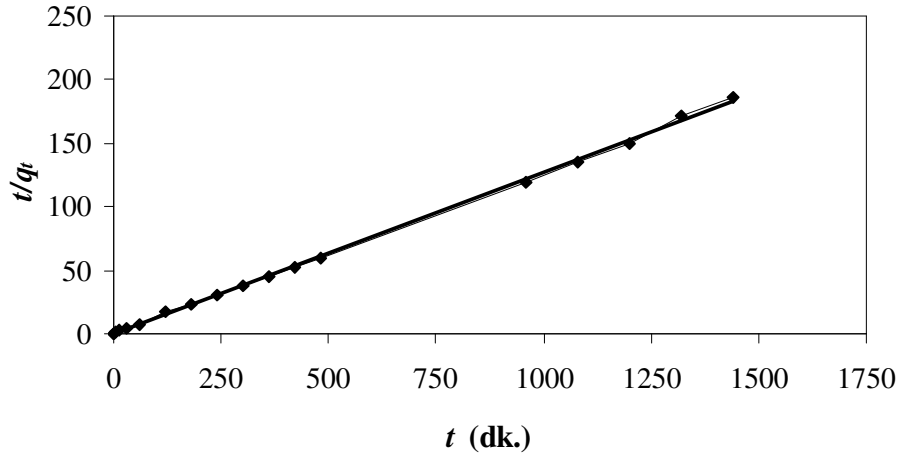
Çizelge 4.12. Temas Süresinin, 20 mesh Tane Boyutundaki Zeolit Örnekleri İle Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,06	19,22	1248,80	-
5	8,13	17,90	683,20	45,29
15	8,24	17,72	576,80	53,81
30	8,24	17,54	476,00	61,88
60	8,20	17,11	464,80	62,78
120	8,11	16,88	464,70	62,79
180	8,10	17,42	464,80	62,78
240	8,17	16,98	448,00	64,13
300	7,97	16,98	464,80	62,78
360	7,97	16,73	448,00	64,12
420	8,45	16,57	448,00	64,12
480	7,95	16,8	448,00	64,12
960	8,09	17,08	448,00	64,12
1080	8,08	16,82	453,60	63,68
1200	8,00	17,25	448,00	64,12
1320	8,16	17,14	476,00	61,88
1440	7,95	17,33	476,00	61,88



Şekil 4.17. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Tane Boyutu: 20 mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.12 ve Şekil 4.17’den görüldüğü gibi 20 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri ile sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi ilk 30 dakika içerisinde % 61’lere ulaşmış ve denge süresinin sonunda ise arıtım verimi çok fazla değişmeyerek % 64 gibi bir değere ulaşmıştır.

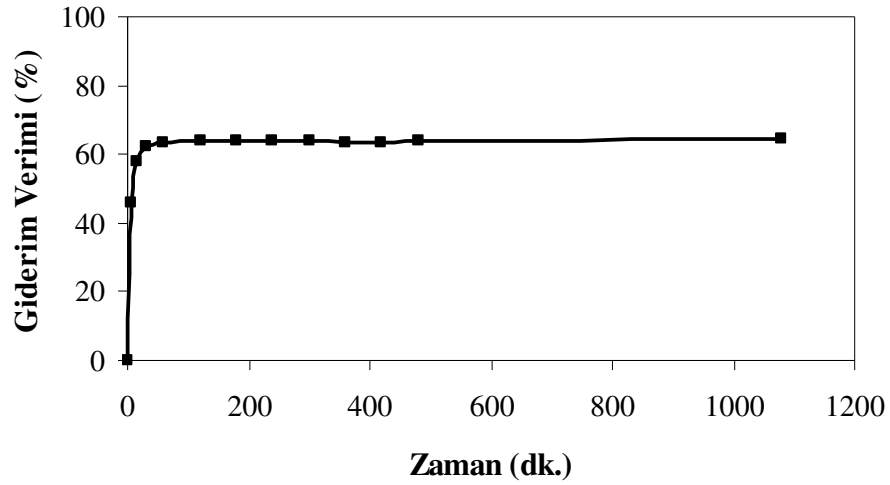


Şekil 4.18. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Tane Boyutu: 20 mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.16’da verilen sızıntı suyunun farklı konsantrasyonları ile adsorpsiyonu sonucu kinetik model parametrelerine baktığımızda yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline ($R^2=0,99$) uygun olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.18).

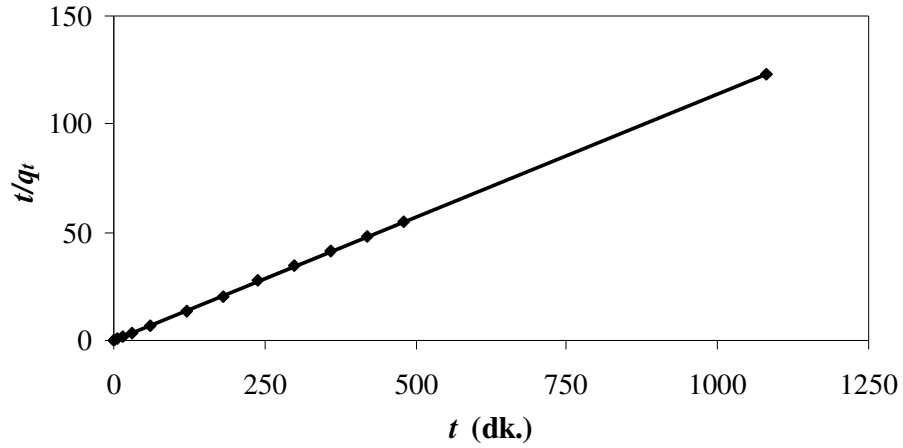
Çizelge 4.13. Temas Süresinin, 35 mesh Tane Boyutundaki Zeolit Örnekleri İle Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,58	19,35	1363,60	-
5	8,67	18,18	736,40	45,99
15	8,73	18,15	574,00	57,90
30	8,75	17,90	512,40	62,42
60	8,71	18,04	495,60	63,65
120	8,70	18,02	490,00	64,06
180	8,73	17,50	490,00	64,06
240	8,69	17,55	492,80	63,86
300	8,66	17,50	490,00	64,06
360	8,89	17,65	495,60	63,65
420	8,70	17,82	495,60	63,65
480	8,67	17,72	490,00	64,06
1080	8,63	17,74	487,20	64,27



Şekil 4.19. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Tane Boyutu: 35 mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.19’da görüldüğü gibi 35 mesh tane boyutlu zeolit ile yapılan bu çalışmada sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi 1 saatlik denge süresi sonunda yaklaşık % 64 değerine ulaşmıştır. Şekil 4.20’de ise 35 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri ile yapılan çalışma sonucu yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği verilmiştir.

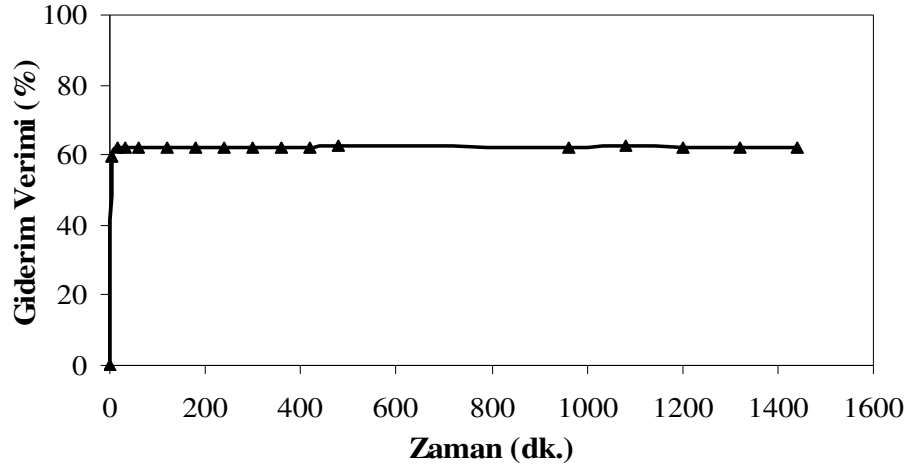


Şekil 4.20. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Tane Boyutu: 35 mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.16 verilen farklı tane boyutları ile adsorpsiyon sonucu kinetik model parametrelerine bakıldığında 35 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri için $R^2 = 1,00$ ile yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

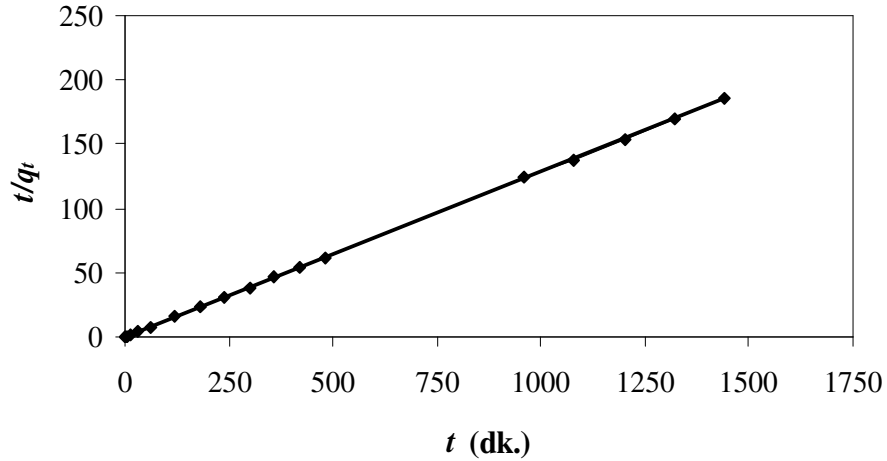
Çizelge 4.14. Temas Süresinin, 45 mesh Tane Boyutundaki Zeolit Örnekleri İle Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,09	19,03	1248,80	-
5	8,14	18,00	504,00	59,64
15	8,23	17,96	476,00	61,88
30	8,21	17,60	476,00	61,88
60	8,21	17,34	470,40	62,33
120	8,24	17,34	470,40	62,33
180	8,07	17,56	470,40	62,33
240	8,00	17,54	470,40	62,33
300	8,00	17,40	470,40	62,33
360	7,97	17,35	470,40	62,33
420	7,97	17,06	470,40	62,33
480	8,02	16,88	464,80	62,78
960	8,92	16,37	476,00	61,88
1080	8,02	17,57	464,80	62,78
1200	8,75	16,34	470,40	62,33
1320	7,99	17,57	470,40	62,33
1440	8,70	16,92	476,00	61,88



Şekil 4.21. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Tane Boyutu: 45 mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)

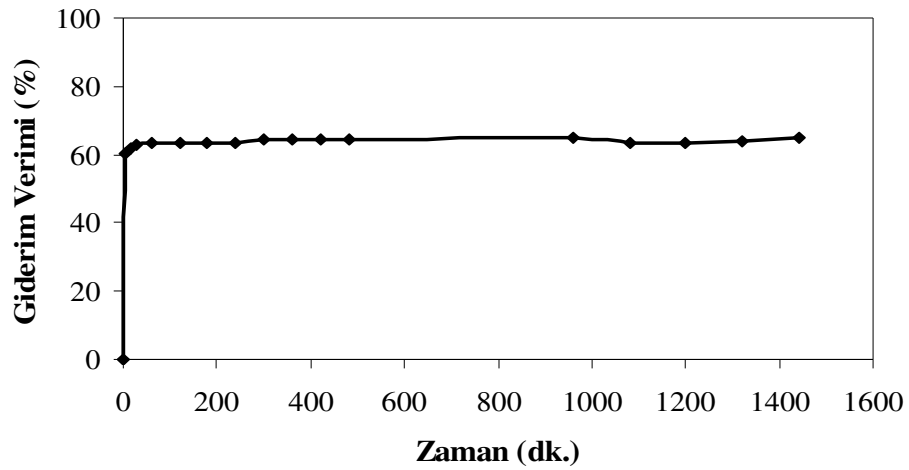
Çizelge 4.14 ve Şekil 4.21’den görüldüğü gibi 45 mesh boyutlu zeolitle sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi denge süresi sonunda yaklaşık % 62 değerine ulaşmıştır. Kinetik model parametrelerine baktığımızda ise yalancı ikinci derece modeline ($R^2=0,99$) uygunluk göstermiştir (Çizelge 4.16). Şekil 4.22’de ise 45 mesh’lik zeolit örnekleri için oluşturulan yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği verilmiştir.



Şekil 4.22. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Tane Boyutu: 45 mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)

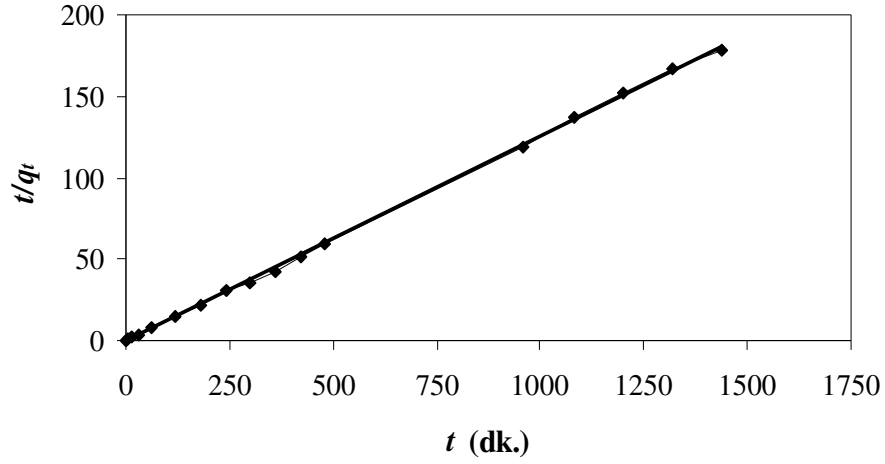
Çizelge 4.15. Temas Süresinin, 65 mesh Tane Boyutundaki Zeolit Örnekleri İle Sızıntı Suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Giderim Verimi Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,12	19,36	1243,20	-
5	8,27	18,00	495,60	60,13
15	8,31	18,16	476,00	61,71
30	8,30	16,84	462,00	62,84
60	8,30	17,64	456,40	63,29
120	8,18	17,36	456,40	63,29
180	8,06	17,30	453,60	63,51
240	8,40	16,96	456,40	63,29
300	8,01	16,78	445,20	64,19
360	8,01	17,06	442,40	64,41
420	8,00	16,86	442,40	64,41
480	7,97	17,12	439,60	64,64
960	8,06	17,63	434,00	65,09
1080	7,97	17,55	456,40	63,29
1200	7,96	17,50	456,40	63,29
1320	7,95	17,54	450,80	63,74
1440	7,90	17,36	434,00	65,09



Şekil 4.23. $\text{NH}_4\text{-N}$ İyonu Zamana Bağlı Olarak Giderim Verimi Yüzdesi
(Tane Boyutu: 65 mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.15 ve Şekil 4.23'den görüldüğü gibi 65 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri ile yapılan kinetik çalışmasında sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ gideriminin ilk dakikalarda hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 1 saatlik süre sonunda giderim veriminin % 63'lere ulaştığı ve daha sonra dengede kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.24. Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Kinetiği Modeli
(Tane Boyutu: 65 mesh, Karıştırma Hızı: 200 rpm, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Çizelge 4.16'da verilen kinetik model parametrelerine baktığımızda $R^2=0,99$ ile yalancı ikinci derece reaksiyon modeline uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.24'de yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline ait grafik verilmiştir.

Çizelge 4.16. Sızıntı Suyunun Farklı Tane Boyutları İle Adsorpsiyonu Sonucu Kinetik Model Parametreleri

Partikül İçi Difüzyon Modeli			
	α	Ki	R^2
20 mesh	-	-	*
35 mesh	-	-	*
45 mesh	-	-	*
65 mesh	-	-	*
Elovich Modeli			
	α	β	R^2
20 mesh	-	-	*
35 mesh	-	-	*
45 mesh	-	-	*
65 mesh	-	-	*
Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Modeli			
	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ .dk. ⁻¹)	R^2
20 mesh	7,85	-4,27	0,99
35 mesh	8,76	4,49	1,00
45 mesh	7,77	-11,84	0,99
65 mesh	7,95	-1,70	0,99

* : $R^2 < 0,80$

Bu bölümde gerçekleştirilen tane boyutu - temas süresi ilişkisi çalışmalarında Çizelge 4.16'dan da görüldüğü gibi tüm tane boyutları yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. NH₄-N giderim verimlerine baktığımızda 1 saatlik karıştırma süresi sonunda yaklaşık olarak 20 mesh % 62; 35 mesh %64; 45 mesh % 63 ve 65 mesh % 62 değerlerine ulaşmıştır. 1 saatlik karıştırma süresi sonunda dört farklı tane boyutunun giderim verimleri arasında yaklaşık % 1'lik bir fark görülmektedir ancak 20 mesh, 45 mesh ve 65 mesh tane boyutlu zeolitlerle yapılan analizlerde Şekil 4.17, Şekil 4.21 ve Şekil 4.23'den de görüleceği gibi giderim verimlerinde denge süresinden sonra düşüşler ve artışlar gözlenmiştir. Hem verimdeki değişimler hem de zeolit parçalarını tane boyutlarına ayırmak için kullandığımız işlemlerde daha ince partikül boyutlu zeolitler elde etmek için harcamamız gereken enerjiyi göz önüne aldığımızda 35 mesh tane boyutlu zeolitin adsorpsiyon çalışmalarında kullanılması uygun bulunmuştur.

4.1.4. pH – Konsantrasyon İlişkisi

Bu bölümde gerçekleştirilen çalışmada pH - konsantrasyon ilişkisi incelenmiş ve farklı konsantrasyonlarda $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyu örneklerinin pH'ları değiştirilerek verimdeki değişme izlenmiştir.

Çizelge 4.17. pH - Konsantrasyon İlişkisi Çalışması Sonuçları
($\text{NH}_4\text{-N}$: 257,6 mg/l, 35 mesh, 200 rpm, 1 saat)

Karıştırma Öncesi			Karıştırma Sonrası			
pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
8,21	4,75	257,60	-	-	-	-
2	8,65	240,80	2,78	6,49	22,40	90,69
4	5,75	254,80	5,59	5,34	30,80	87,91
6	5,76	254,80	7,80	5,36	25,20	90,12
7	4,70	238,00	7,87	4,26	16,80	92,94
8	4,71	243,60	8,47	4,46	33,60	86,21

Çizelge 4.17’de 257,6 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyu ile yapılan pH analizinde giderim veriminin pH=2’de % 90’lara ulaşırken pH=8’de % 86 değerine düştüğü, optimum giderim veriminin sağlandığı pH aralığının ise % 93’lük giderim verimiyle pH=7’de gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.18. pH - Konsantrasyon İlişkisi Çalışması Sonuçları
($\text{NH}_4\text{-N}$: 509,6 mg/l, 35 mesh, 200 rpm, 1 saat)

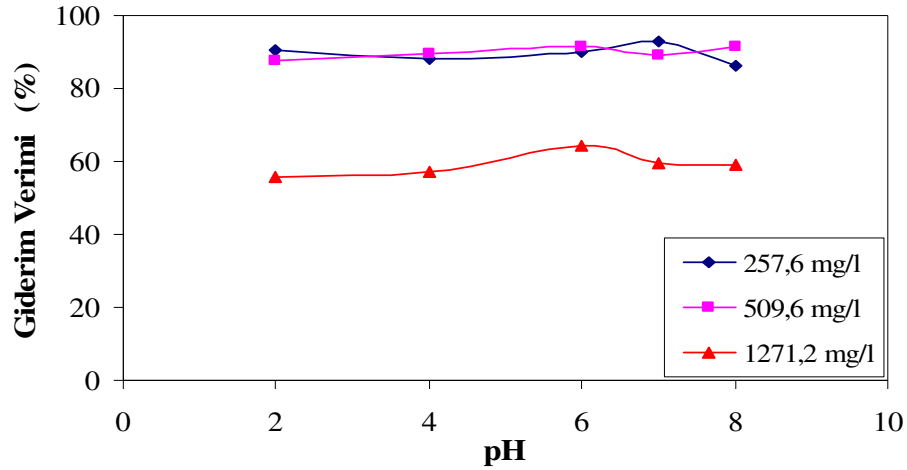
Karıştırma Öncesi			Karıştırma Sonrası			
pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
8,13	18,20	509,60	-	-	-	-
2	13,70	476,00	2,65	9,50	58,80	87,65
4	8,66	506,80	5,15	7,93	53,20	89,50
6	7,95	504,00	6,75	7,38	42,00	91,66
7	7,86	504,00	7,73	6,92	56,00	88,89
8	7,60	504,00	8,31	6,90	42,00	91,66

Çizelge 4.18’de 509,6 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyu ile yapılan pH analizinde giderim veriminin pH=2’de % 88’lere ulaşırken, optimum giderim veriminin sağlandığı pH aralığının ise % 92’lik değerle pH=6 ve 8’de gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.19. pH - Konsantrasyon İlişkisi Çalışması Sonuçları
($\text{NH}_4\text{-N}$: 1271,2 mg/l, 35 mesh, 200 rpm, 1 saat)

Karıştırma Öncesi			Karıştırma Sonrası			
pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
8,48	18,50	1271,20	-	-	-	-
2	18,70	1237,60	2,63	14,50	550,20	55,54
4	13,66	1125,60	5,23	12,32	484,40	56,96
6	12,95	1162,00	6,12	11,98	413,00	64,46
7	12,98	1268,00	7,43	10,87	518,00	59,15
8	12,60	1268,40	8,52	10,80	518,00	59,16

Çizelge 4.19’da 1271,2 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyu ile yapılan pH analizinde giderim veriminin pH=2’de % 55,5’lere ulaştığı, optimum giderim veriminin sağlandığı pH aralığının ise % 64’lük giderim verimiyle pH=6’da gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.25. pH - Konsantrasyon İlişkisi

İlgili çizelgeler ve Şekil 4.25’den de görüldüğü gibi konsantrasyonun artması giderim verimini düşürmüştür ancak üç farklı konsantrasyonda da pH’nın etkisinin aynı derecede olduğu görülmektedir.

4.1.5. İzoterm Çalışmaları

Zeolitin sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ ’nu uzaklaştırması amacıyla yapılan izoterm çalışmalarında sızıntı suyu sekiz farklı konsantrasyonda seyreltilmiştir. Tane boyutu,

kariştırma hızı ve sıcaklık analizleri bu sekiz farklı konsantrasyondaki sızıntı suyu örnekleri ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.5.1. Sıcaklık-Konsantrasyon İlişkisi

Bu denemede, sızıntı suyu pH'sı 8 civarında olan konsantrasyonu ise 89,6 mg/l ile 1171,52 mg/l NH₄-N arasında değişen 8 farklı derişime ayarlanmıştır. Çalışmada 25°C; 40°C ve 60°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen ve adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan veriler ilgili çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.20. Gördes Yöresi Zeolitleri İle 25°C Yapılan Çalışmaların İzotermelere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ε^2
112,00	19,60	0,92	21,32	2,96	-0,08	0,0161
207,20	25,20	1,82	13,87	3,22	0,60	0,0096
263,20	47,60	2,16	22,59	3,82	0,77	0,0034
392,00	60,20	3,32	18,31	4,07	1,20	0,0019
448,00	75,60	3,72	20,47	4,31	1,31	0,0012
655,20	124,60	5,31	23,49	4,82	1,67	0,0004
896,00	277,20	6,19	44,94	5,62	1,82	$8,08 \cdot 10^{-5}$
1080,80	400,40	6,80	58,85	5,99	1,92	$3,82 \cdot 10^{-5}$

C_o : Numunedeki başlangıç NH₄-N derişimi

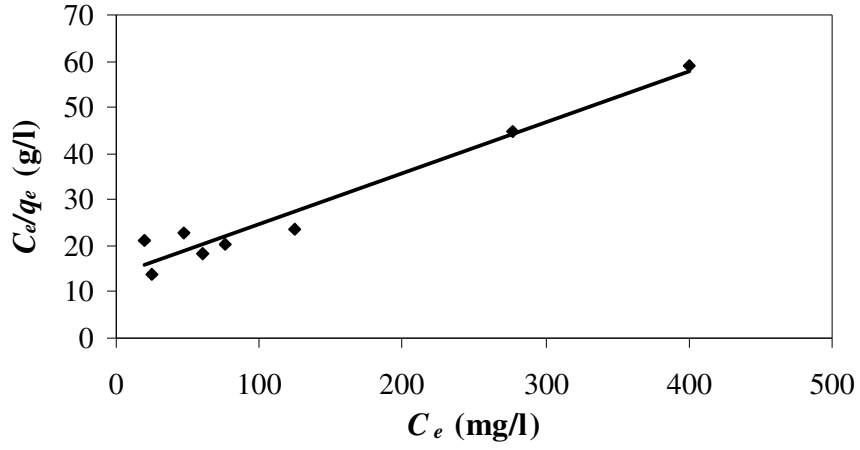
C_e : Numunedeki son NH₄-N derişimi

q_e : $(C_o - C_e) / X$

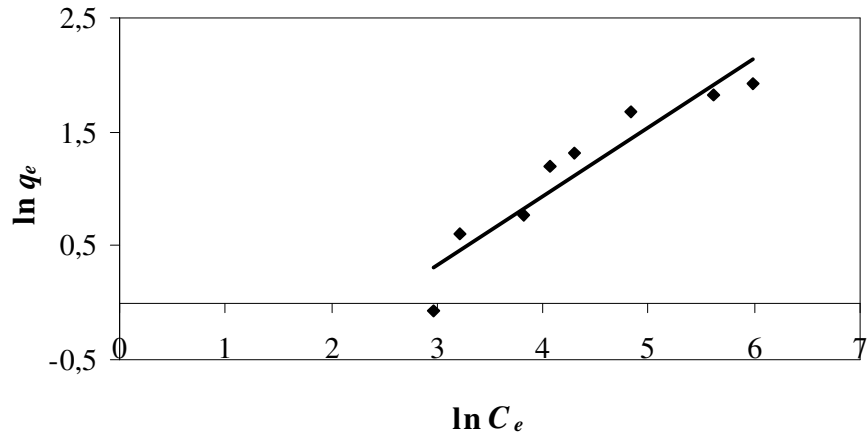
X : 5 g zeolit/50 ml numune

ε : Poleny potansiyeli

Zeolit ile sızıntı suyundan 25°C'de NH₄-N giderim mekanizmasının açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

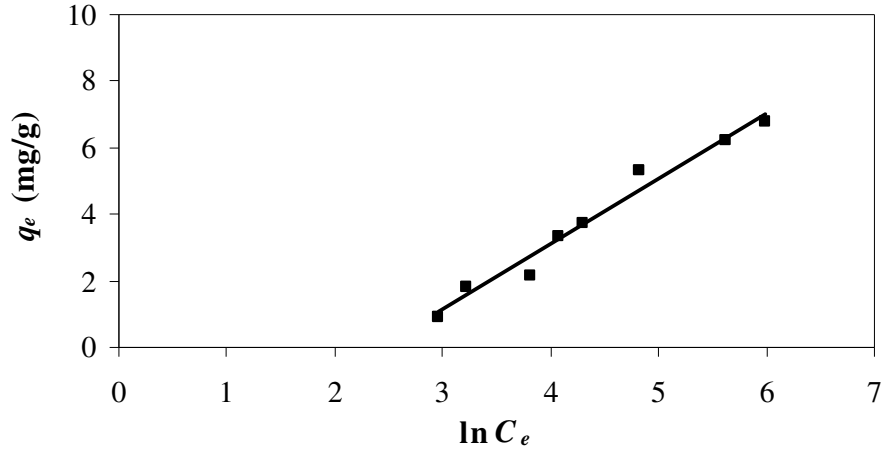


Şekil 4.26. 25°C’de Gördes Zeolitleri İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.27. 25°C’de Gördes Zeolitleri İçin Freundlich İzoterm Modeli

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de 25°C’de gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda Çizelge 4.20’de belirtilen veriler kullanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin grafikleri verilmektedir. Şekil 4.28’de ie 25°C’de gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinden Tempkin izoterm modelinin grafiği verilmiştir.



Şekil 4.28. 25°C’de Gördes Zeolitleri İçin Tempkin İzoterm Modeli

25°C’de gerçekleştirilen ve yukarıda grafikleri verilen izoterm modellerinin parametreleri Çizelge 4.23’de verilmiştir. Çizelge 4.23’den de görüldüğü gibi 25°C’de yapılan bu çalışmada Tempkin izoterm modeline ise $R^2=0,97$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun yanında diğer modellerden Langmuir izoterm modeline de $R^2=0,96$ ile uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.21. Gördes Yöresi Zeolitleri İle 40°C Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ε^2
112,00	16,65	0,95	17,46	2,81	-0,05	0,0230
207,20	19,60	1,88	10,45	2,97	0,63	0,0168
263,20	23,80	2,39	9,94	3,17	0,87	0,0116
392,00	32,20	3,60	8,95	3,47	1,28	0,0064
448,00	57,40	3,91	14,70	4,05	1,36	0,0020
655,20	124,60	5,31	23,48	4,82	1,67	0,0004
896,00	232,40	6,64	35,02	5,45	1,89	0,0001
1080,80	365,40	7,15	51,08	5,90	1,97	$5,1 \cdot 10^{-5}$

C_o : Numunedeki başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

C_e : Numunedeki son $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

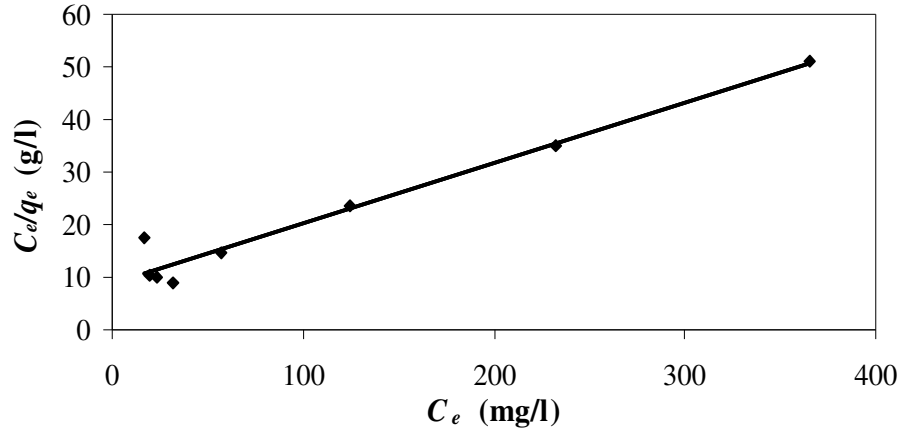
q_e : $(C_o - C_e) / X$

X : 5 g zeolit/50 ml numune

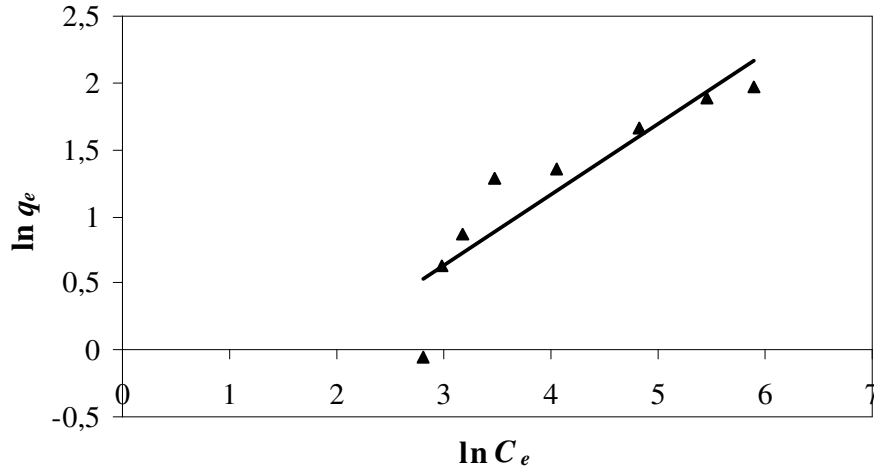
ε : Poleny potanyeli

Zeolit ile sızıntı suyundan 40°C’de $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

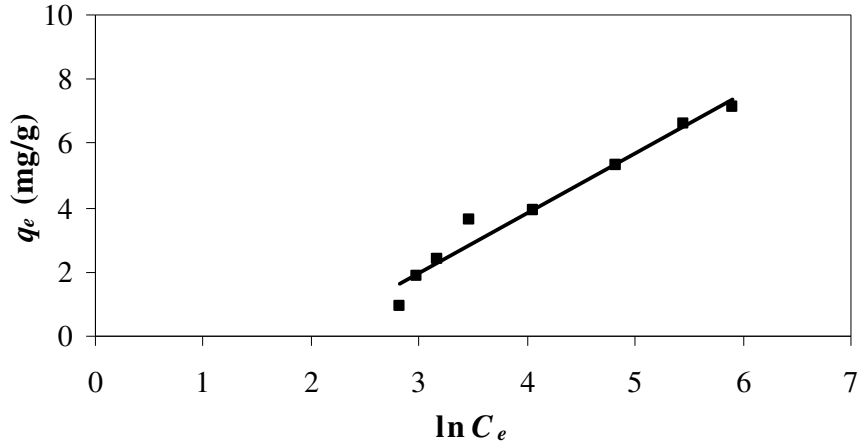
Çizelge 4.21’de 40°C’de Gördes zeolitleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları bulguları verilmiştir. Şekil 4.29, 4.30 ve 4.31’de ise üç farklı izoterm modeline ait grafikler verilmektedir.



Şekil 4.29. 40°C’de Gördes Zeolitleri İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.30. 40°C’de Gördes Zeolitleri İçin Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 4.31. 40°C’de Gördes Zeolitleri İçin Tempkin İzoterm Modeli

40°C’de gerçekleştirilen ve yukarıda grafikleri verilen izoterm modellerinin parametreleri Çizelge 4.23’de verilmiştir. Çizelge 4.23’den de görüldüğü gibi yapılan bu çalışmada Tempkin izoterm modeline $R^2=0,97$ ile uygunluk göstermiştir.

Çizelge 4.22. Gördes Yöresi Zeolitleri İle 60°C Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ε^2
89,60	6,72	0,83	8,12	1,90	-0,19	0,1475
184,80	14,00	1,71	8,20	2,64	0,53	0,0366
268,80	30,24	2,38	12,67	3,41	0,87	0,0081
378,56	52,08	3,26	15,95	3,95	1,18	0,0027
464,80	79,52	3,85	20,64	4,37	1,35	0,0012
700,00	141,12	5,59	25,25	4,95	1,72	0,0004
907,20	275,52	6,32	43,62	5,62	1,84	0,0001
1171,52	344,40	8,27	41,65	5,84	2,11	$6,5 \cdot 10^{-5}$

C_o : Numunedeki başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

C_e : Numunedeki son $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

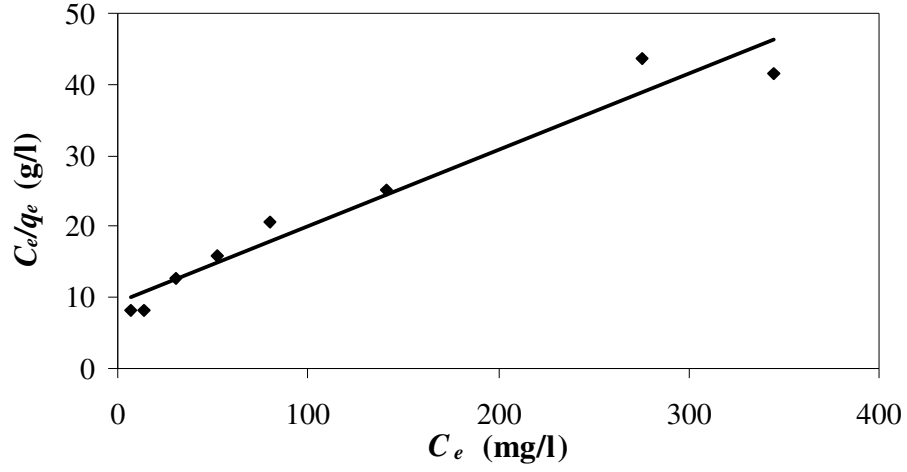
q_e : $(C_o - C_e) / X$

X : 5 g zeolit/50 ml numune

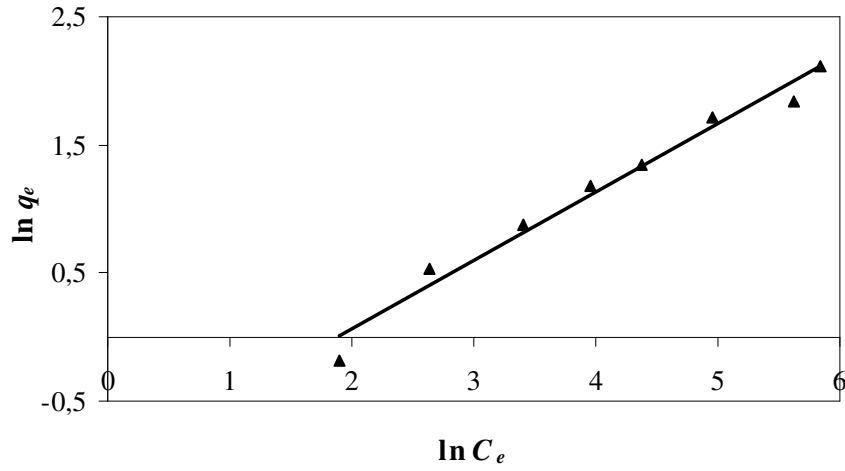
ε : Poleny potaniyeli

Zeolit ile sızıntı suyundan 60°C’de $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

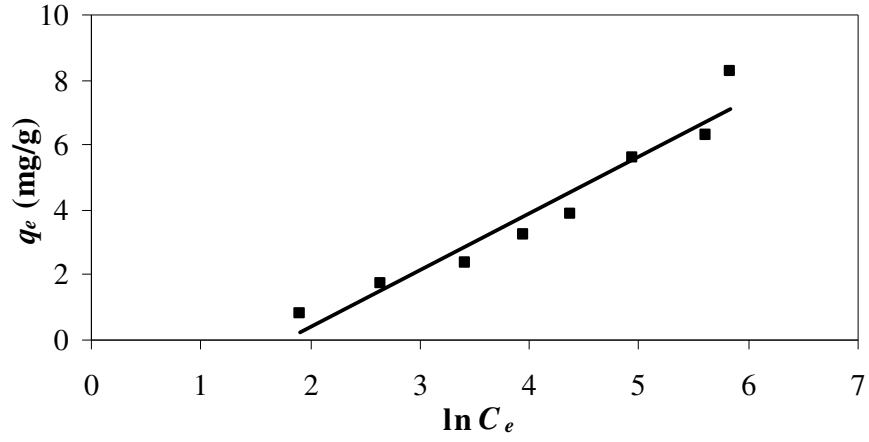
Çizelge 4.22’de 60°C’de Gördes zeolitleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları bulguları verilmiştir. Şekil 4.32, 4.33 ve 4.34’de ise üç farklı izoterm modeline ait grafikler gösterilmektedir.



Şekil 4.32. 60°C’de Gördes Zeolitleri İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.33. 60°C’de Gördes Zeolitleri İçin Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 4.34. 60°C’de Gördes Zeolitleri İçin Tempkin İzoterm Modeli

Yukarıda grafikleri verilen izoterm modellerinin parametreleri Çizelge 4.23’de verilmiştir. Çizelge 4.23’den de görüldüğü gibi 60°C’de yapılan bu çalışmada Freundlich izoterm modeline $R^2=0,98$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.23. Sızıntı Suyunun Farklı Sıcaklıklardaki İzoterm Parametreleri

Freundlich	K_F	$1/n$	R^2
25°C	0,23	0,60	0,89
40°C	0,39	0,53	0,82
60°C	0,36	0,54	0,98
Langmuir	q_m	K_L	R^2
25°C	9,0744	0,66	0,96
40°C	8,7719	0,98	0,96
60°C	9,3023	0,99	0,95
Tempkin	K_t	B	R^2
25°C	0,09	1,97	0,97
40°C	0,14	1,87	0,97
60°C	0,17	1,75	0,93
D-R	q_o	B	R^2
25°C	4,96	110,09	0,86
40°C	5,95	76,86	0,95
60°C	-	-	*

* : $R^2 < 0,80$

4.1.5.2. Tane Boyutu-Konsantrasyon İlişkisi

Bu denemede, pH'sı 8 civarında olan konsantrasyonu ise 70 mg/l - 1204 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ arasında değişen 8 farklı derişime ayarlanmıştır. Çalışmada 20 mesh; 35 mesh; 45 mesh ve 65 mesh olmak üzere dört farklı tane boyutunda ayırdığımız zeolitler şartlandırma ön işleminden geçirilerek adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen ve adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan veriler ilgili çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.24. 20 Tane Boyutundaki Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermelere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ϵ^2
98,00	5,04	0,93	5,42	1,61	-0,07	0,2074
168,00	11,20	1,57	7,28	2,27	0,45	0,0931
268,80	25,20	2,44	10,34	3,23	0,89	0,0093
380,80	39,20	3,42	11,47	3,67	1,23	0,0039
436,80	47,60	3,89	12,23	3,86	1,36	0,0026
672,00	105,00	5,67	18,52	4,65	1,73	0,0005
924,00	210,00	7,14	29,41	5,35	1,96	0,0001
1120,00	337,40	7,83	43,11	5,82	2,06	$5,4 \cdot 10^{-5}$

C_o : Numunedeki başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

C_e : Numunedeki son $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

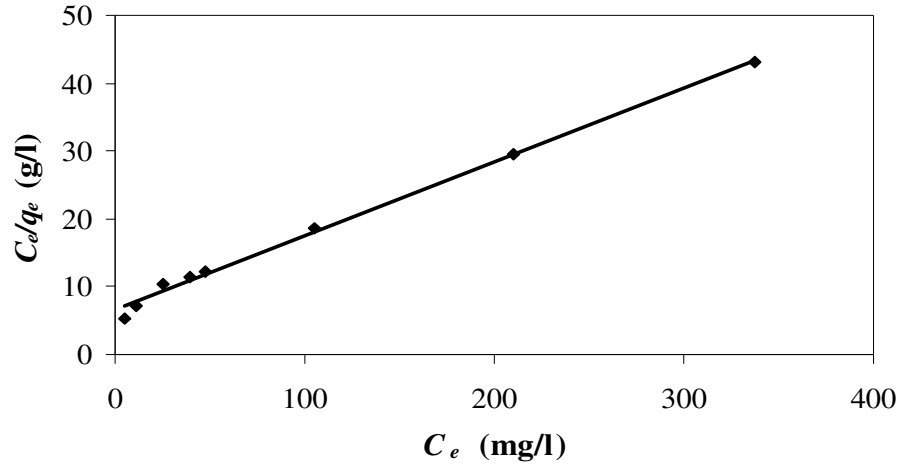
q_e : $(C_o - C_e) / X$

X: 5 g zeolit/50 ml numune

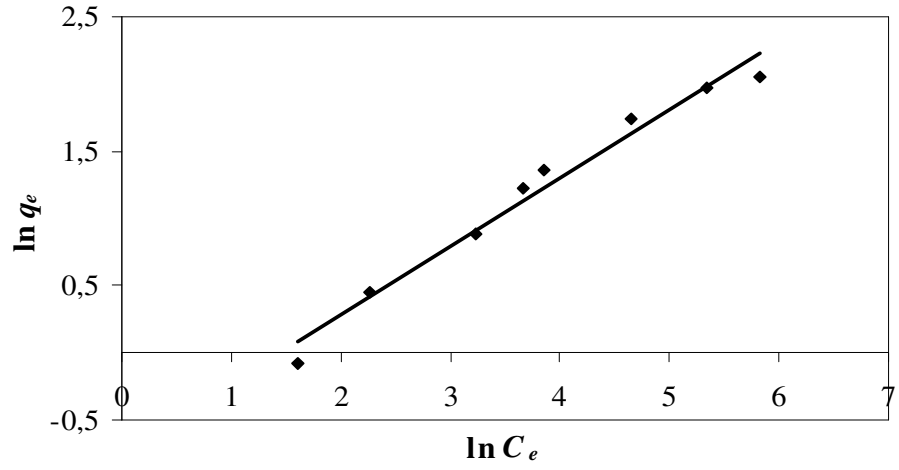
ϵ : Poleny potanyeli

Tane boyutu 20 mesh olan zeolit ile sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

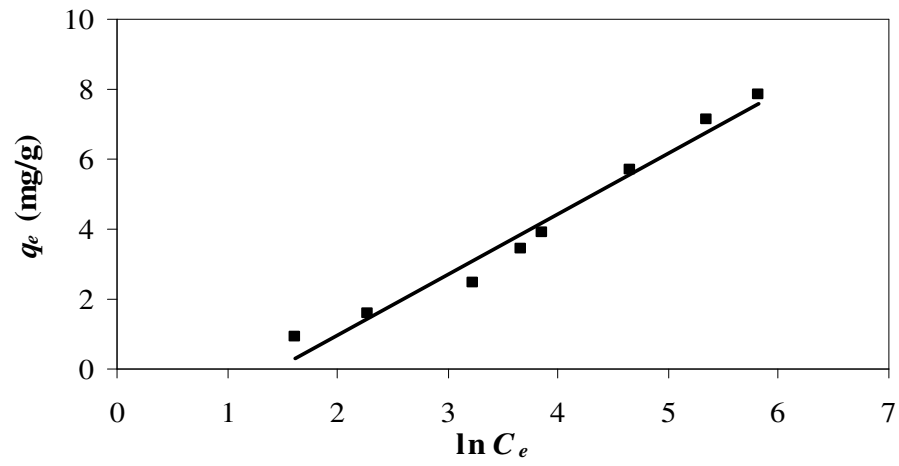
Çizelge 4.24'de 20 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının bulguları verilmektedir. Şekil 4.35, 4.36 ve 4.37'de ise farklı izoterm modellerinin bu bulgular kullanılarak oluşturulan grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.35. 20 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.36. 20 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 4.37. 20 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli

Çizelge 4.28’de yukarıda grafikleri verilen izoterm modellerinin parametreleri verilmiştir. Çizelge 4.28’den de görüldüğü gibi yapılan bu çalışmada Langmuir izoterm modeline $R^2=0,99$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir

Çizelge 4.25. 35 Tane Boyutundaki Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermmlere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ε^2
112,00	19,60	0,92	21,32	2,96	-0,08	0,0161
207,20	25,20	1,82	13,87	3,22	0,60	0,0096
263,20	47,60	2,15	22,59	3,82	0,77	0,0034
392,00	60,20	3,32	18,31	4,07	1,20	0,0019
448,00	75,60	3,72	20,47	4,31	1,31	0,0012
655,20	124,60	5,31	23,49	4,82	1,67	0,0004
896,00	277,20	6,19	44,94	5,62	1,82	$8,1 \cdot 10^{-5}$
1080,80	400,40	6,80	58,85	5,99	1,92	$3,8 \cdot 10^{-5}$

C_o : Numunedeki başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

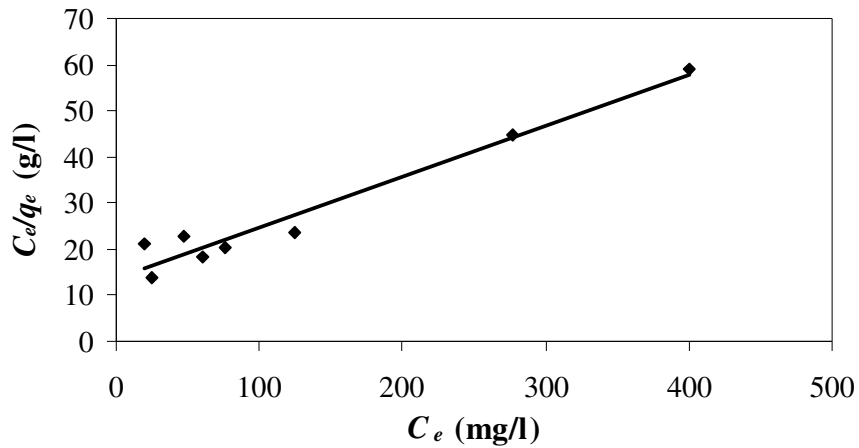
C_e : Numunedeki son $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

q_e : $(C_o - C_e) / X$

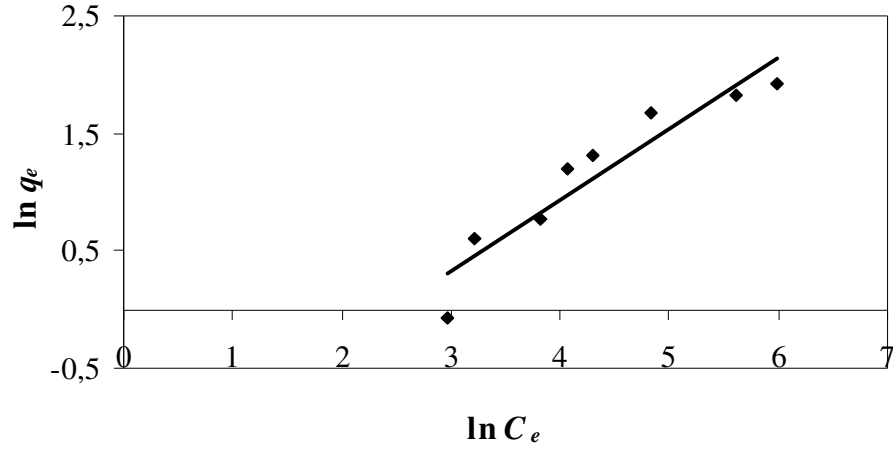
X : 5 g zeolit/50 ml numune

ε : Poleny potansiyeli

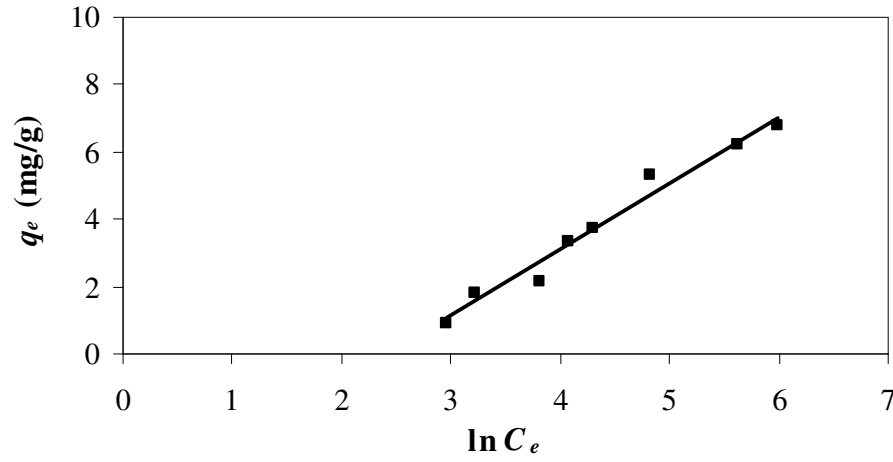
Tane boyutu 35 mesh olan zeolit ile sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.



Şekil 4.38. 35 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.39. 35 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 4.40. 35 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli

Çizelge 4.25.'de 35 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının bulguları verilmektedir. Şekil 4.38, 4.39 ve 4.40'da ise sırasıyla Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modellerinin grafikleri verilmiştir.

Çizelge 4.28'den de görüldüğü gibi yapılan bu çalışmada Tempkin izoterm modeline $R^2=0,97$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir

Çizelge 4.26. 45 Tane Boyutundaki Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermilere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ϵ^2
70,00	4,48	0,65	6,87	1,47	-0,42	0,5279
165,20	6,16	1,59	3,87	1,81	0,46	0,6207
280,00	22,40	2,58	8,69	3,12	0,95	0,2564
341,60	36,40	3,05	11,92	3,59	1,11	0,1990
425,60	47,60	3,78	12,60	3,86	1,33	0,1973
660,80	98,00	5,63	17,41	4,58	1,73	0,1277
940,80	207,20	7,34	28,24	5,33	1,99	0,0773
1204,00	364,00	8,40	43,39	5,90	2,13	0,0531

C_o : Numunedeki başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

C_e : Numunedeki son $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

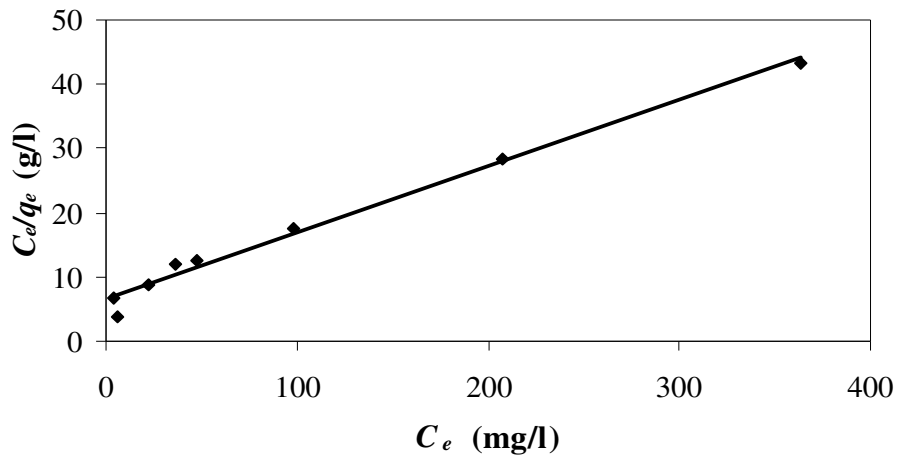
q_e : $(C_o - C_e) / X$

X : 5 g zeolit/50 ml numune

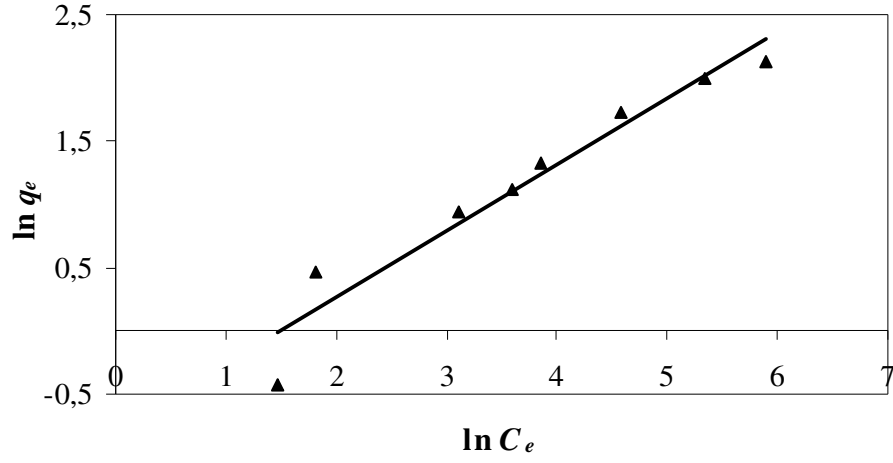
ϵ : Poleny potansiyeli

Tane boyutu 45 mesh olan zeolit ile sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

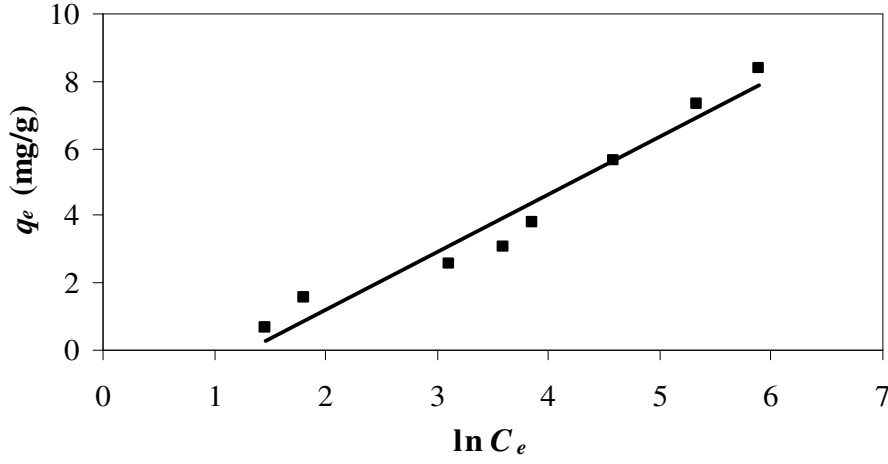
Çizelge 4.26'da 45 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen bulgular verilmektedir. Bu bulgular ışığında farklı izoterm modellerine uygunluğu test edilmiş ve Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43'de ilgili grafikler verilmiştir.



Şekil 4.41. 45 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.42. 45 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzotermi Modeli



Şekil 4.43. 45 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli

Çizelge 4.28’de sunulan sızıntı suyunun farklı tane boyutları ile adsorpsiyonu sonucu izoterm parametrelerinde 45 mesh tane boyutlu zeolitler için Langmuir izoterm modeline $R^2=0,99$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.27. 65 Tane Boyutundaki Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermilere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ε^2
87,36	6,16	0,81	7,59	1,81	-0,21	0,1419
184,80	9,52	1,75	5,43	2,25	0,56	0,0618
280,00	26,60	2,53	10,53	3,27	0,93	0,0089
378,00	40,60	3,37	12,03	3,70	1,22	0,0036
462,00	54,60	4,07	13,40	3,99	1,40	0,0020
700,00	121,80	5,78	21,07	4,80	1,75	0,0004
980,00	233,80	7,46	31,34	5,45	2,01	0,0001
1176,00	410,20	7,66	53,57	6,02	2,03	$3,64 \cdot 10^{-5}$

C_o : Numunedeki başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

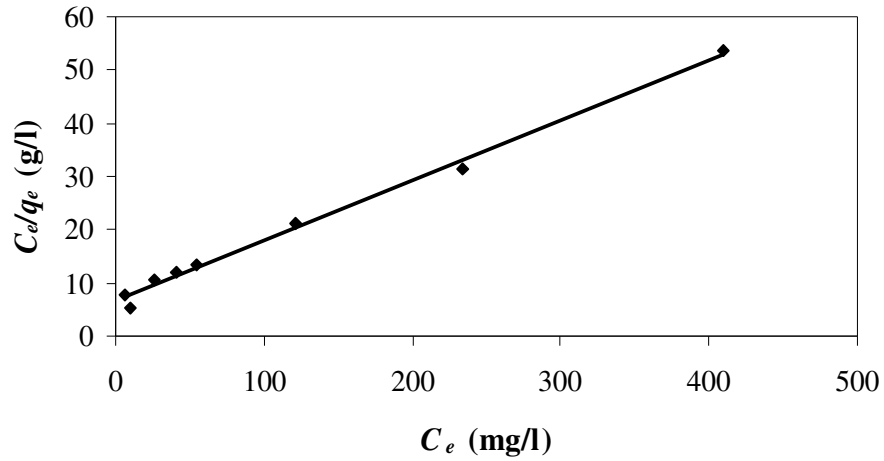
C_e : Numunedeki son $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

q_e : $(C_o - C_e) / X$

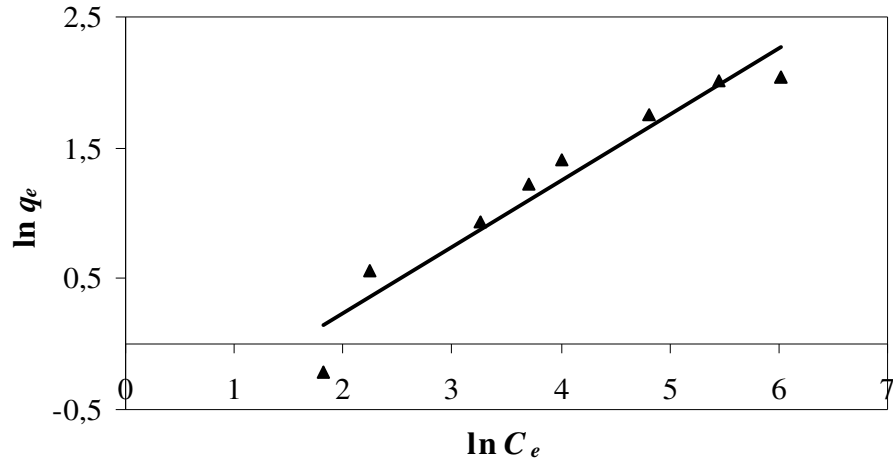
X : 5 g zeolit/50 ml numune

ε : Poleni potansiyeli

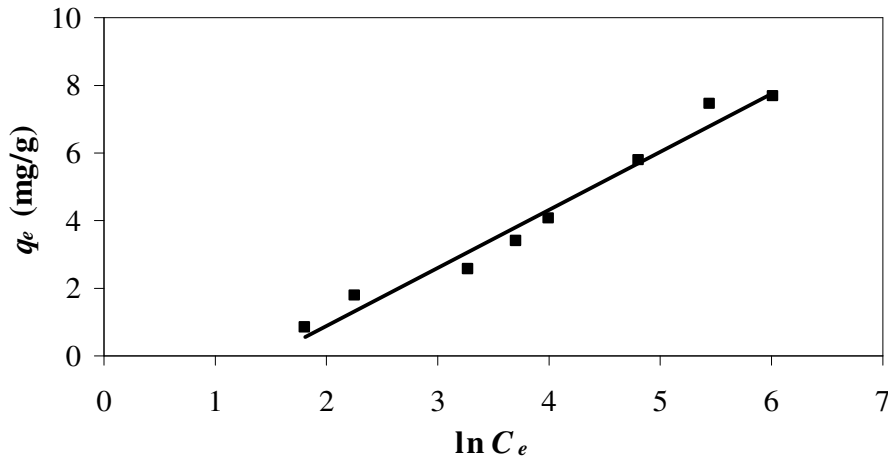
Tane boyutu 65 mesh olan zeolit ile sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.



Şekil 4.44. 65 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.45. 65 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 4.46. 65 mesh Tane Boyutlu Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli

Çizelge 4.27’de 65 tane boyutundaki Gördes zeolitleri ile yapılan çalışmaların izotermelere uygulanması bulguları gösterilmektedir. Şekil 4.44’de Langmuir izoterm modeline, Şekil 4.45’de Freundlich izoterm modeline ve Şekil 4.46’de Tempkin izoterm modeline ait grafikleri göstermektedir.

Çizelge 4.28’de sunulan sızıntı suyunun farklı tane boyutları ile adsorpsiyonu sonucu izoterm parametrelerinde 65 mesh tane boyutlu zeolitler için Langmuir izoterm modeline $R^2=0,99$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.28. Sızıntı Suyunun Farklı Tane Boyutları İle Adsorpsiyonu Sonucu İzoterm Parametreleri

Freundlich	K_F	$1/n$	R^2
20 mesh	0,48	0,51	0,98
35 mesh	0,23	0,60	0,89
45 mesh	0,46	0,52	0,94
65 mesh	0,46	0,51	0,93
Langmuir	q_m	K_L	R^2
20 mesh	9,16	1,39	0,99
35 mesh	9,07	0,66	0,96
45 mesh	9,68	1,49	0,99
65 mesh	8,84	1,34	0,99
Tempkin	K_t	B	R^2
20 mesh	0,24	1,73	0,97
35 mesh	0,09	1,97	0,97
45 mesh	0,27	1,71	0,95
65 mesh	0,23	1,71	0,97
D-R	q_o	B	R^2
20 mesh	-	-	*
35 mesh	4,96	110,09	0,86
45 mesh	8,19	3,66	0,81
65 mesh	-	-	*

* : $R^2 < 0,80$

4.1.5.3. Karıştırma Hızı-Konsantrasyon İlişkisi

Bu denemede, pH'sı 8 civarında olan konsantrasyonu ise 92 mg/l - 1316 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ arasında değişen 8 farklı derişime ayarlanmıştır. Çalışmada 100 rpm; 200 rpm ve 300 rpm olmak üzere üç farklı karıştırma hızında adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen ve adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan veriler ilgili çizelgelerde verilmiştir.

Karıştırma hızı 100 rpm olarak belirlenen kesikli sistemde Gördes zeoliti ile sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

Çizelge 4.29. 100 rpm Karıştırma Hızında Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzoternlere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ϵ^2
92,40	7,84	0,84	9,27	2,06	-0,17	0,0884
207,20	19,04	1,88	10,12	2,95	0,63	0,0161
252,00	44,80	2,07	21,62	3,80	0,73	0,0030
400,40	53,20	3,47	15,32	3,97	1,24	0,0021
512,40	70,00	4,42	15,82	4,25	1,49	0,0012
700,00	128,80	5,71	22,55	4,86	1,74	0,0004
971,60	252,00	7,19	35,02	5,53	1,97	$9,6 \cdot 10^{-5}$
1316,00	434,00	8,82	49,20	6,07	2,18	$3,3 \cdot 10^{-5}$

C_o : Numunedeki başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

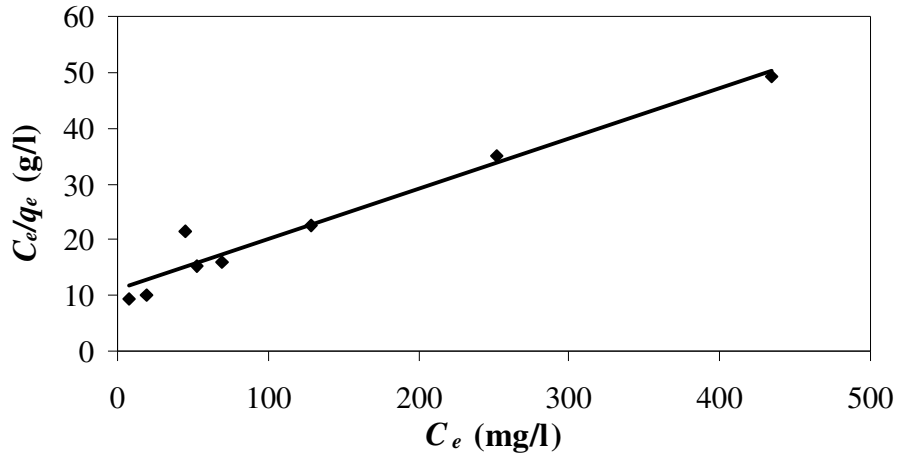
C_e : Numunedeki son $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

q_e : $(C_o - C_e) / X$

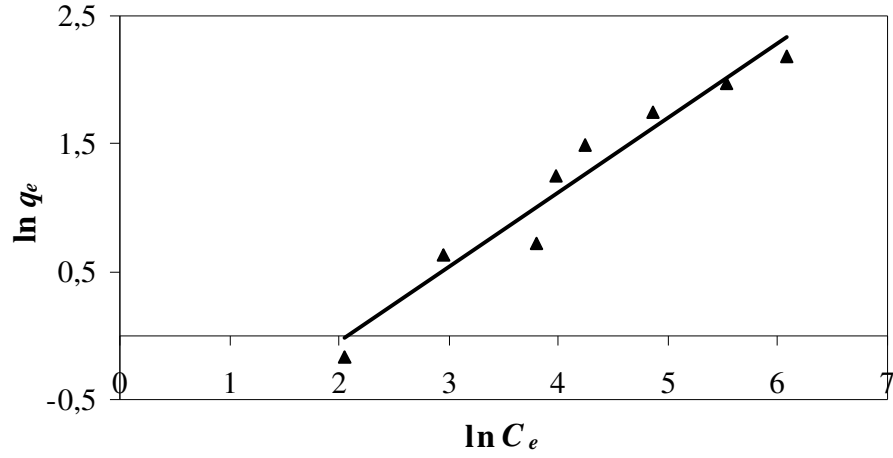
X : 5 g zeolit/50 ml numune

ϵ : Poleny potansiyeli

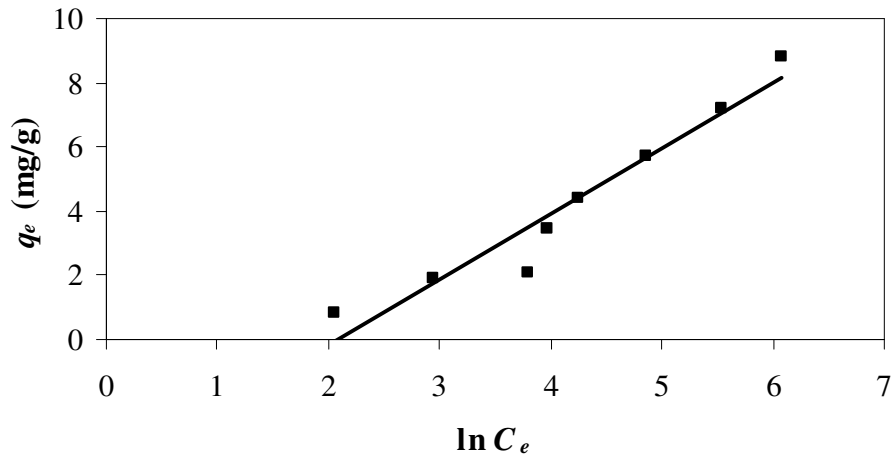
Çizelge 4.29’da 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarının bulguları verilmiştir. Bu bulgular ışığında oluşturulan izoterm grafikleri ise Şekil 4.47, 4.48 ve 4.49’da verilmiştir.



Şekil 4.47. 100 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.48. 100 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 4.49. 100 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli

Çizelge 4.32’de farklı karıştırma hızları ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda hesaplanan izoterm parametreleri verilmektedir ve 100 rpm için Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine $R^2=0,95$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.30. 200 rpm Karıştırma Hızında Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermelere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ε^2
112,00	19,60	0,92	21,32	2,96	-0,08	0,0161
207,20	25,20	1,82	13,87	3,22	0,60	0,0096
263,20	47,60	2,16	22,59	3,82	0,77	0,0034
392,00	60,20	3,32	18,31	4,07	1,20	0,0019
448,00	75,60	3,72	20,47	4,31	1,31	0,0012
655,20	124,60	5,31	23,49	4,82	1,67	0,0004
896,00	277,20	6,19	44,94	5,62	1,82	$8,08 \cdot 10^{-5}$
1080,80	400,40	6,80	58,85	5,99	1,92	$3,82 \cdot 10^{-5}$

C_o : Numunedeki başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

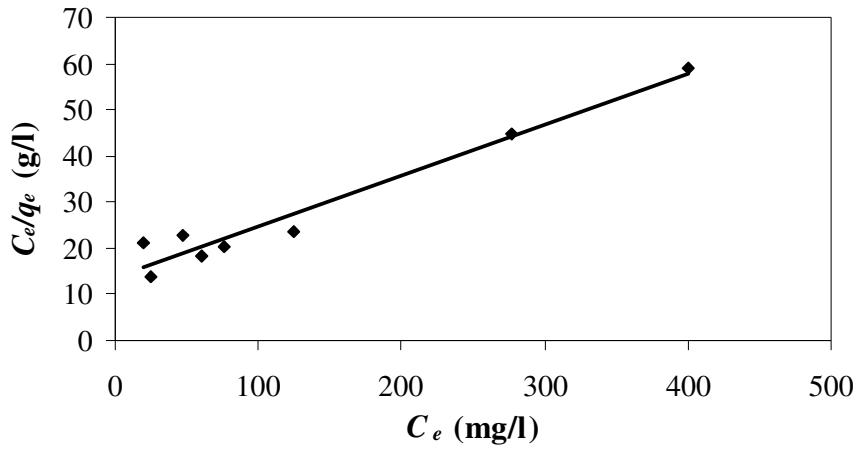
C_e : Numunedeki son $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

q_e : $(C_o - C_e) / X$

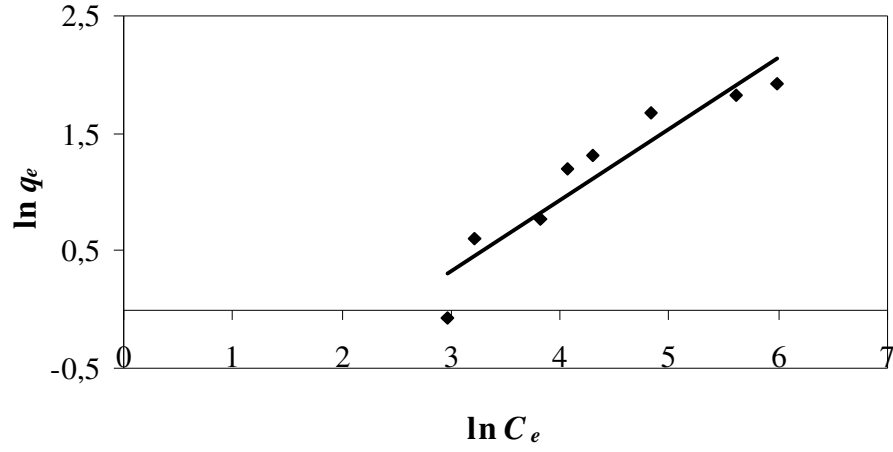
X : 5 g zeolit/50 ml numune

ε : Poleny potansiyeli

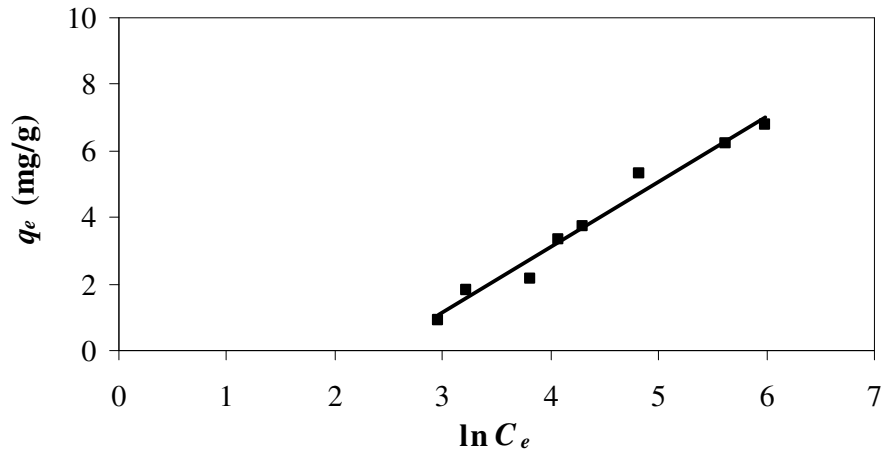
Karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenen kesikli sistemde Gördes zeoliti ile sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.



Şekil 4.50. 200 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.51. 200 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 4.52. 200 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli

Çizelge 4.30'da 200 rpm karıştırma hızında yapılan adsorpsiyon çalışmalarının bulguları verilmektedir. Şekil 4.50, 4.51 ve 4.52'de ise sırasıyla Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm modellerinin grafikleri görülmektedir.

Çizelge 4.32'den de görüldüğü gibi yapılan bu çalışmada Tempkin izoterm modeline ise $R^2=0,97$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir

Çizelge 4.31. 300 rpm Karıştırma Hızında Gördes Yöresi Zeolitleri İle Yapılan Çalışmaların İzotermelere Uygulanması

C_o (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	C_e / q_e (g/l)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	ε^2
92,40	5,60	0,87	6,45	1,72	1,72	0,1657
207,20	10,08	1,97	5,11	2,31	2,31	0,0549
252,00	33,60	2,18	15,38	3,51	3,51	0,0053
400,40	50,40	3,50	14,40	3,92	3,92	0,0024
512,40	64,40	4,48	14,37	4,16	4,16	0,0017
700,00	123,20	5,77	21,36	4,81	4,81	0,0004
971,60	266,00	7,0 6	37,70	5,58	5,58	$8,6 \cdot 10^{-5}$
1316,00	386,40	9,30	41,57	5,96	5,96	$4,1 \cdot 10^{-5}$

C_o : Numunedeki başlangıç $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

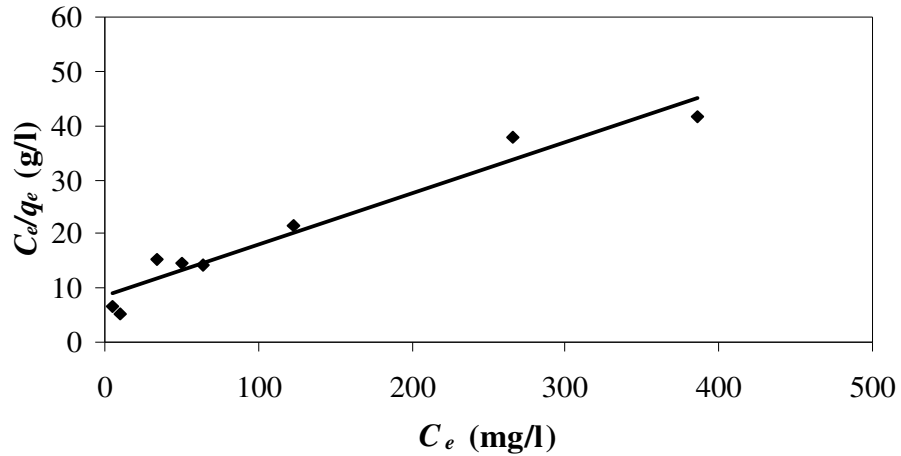
C_e : Numunedeki son $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi

q_e : $(C_o - C_e) / X$

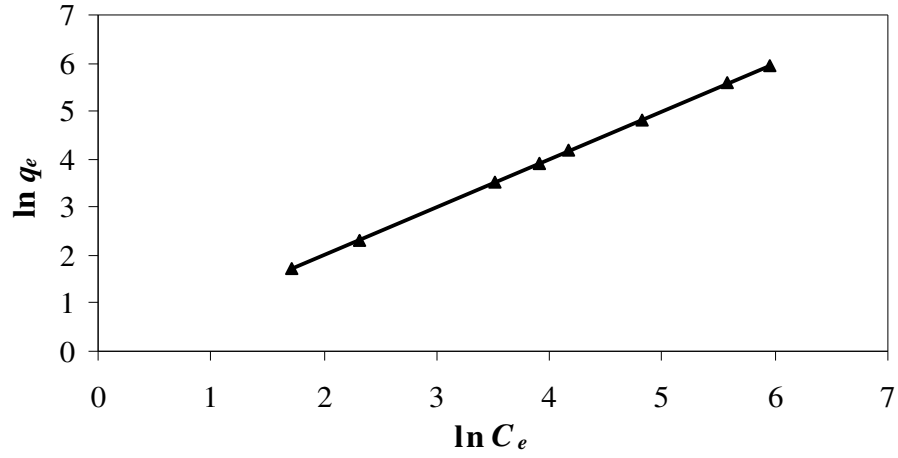
X : 5 g zeolit/50 ml numune

ε : Poleny potansiyeli

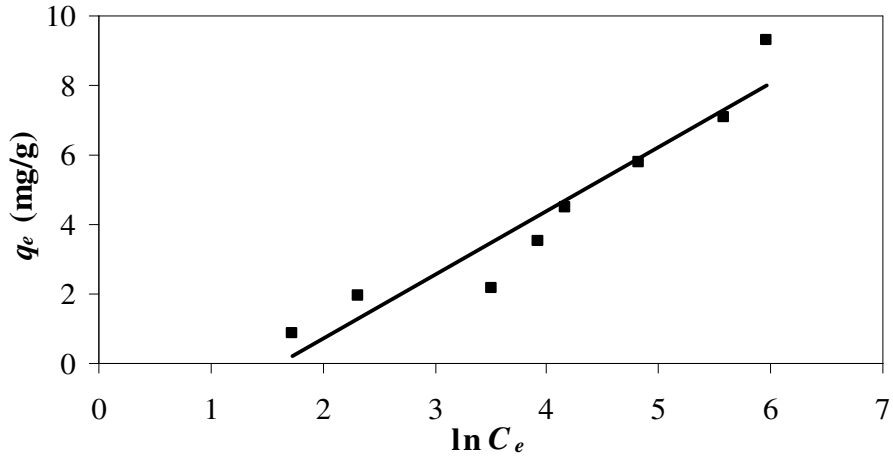
Karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlenen kesikli sistemde Gördes zeoliti ile sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim mekanizmasının adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması amacıyla sonuçlar Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.



Şekil 4.53. 300 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Langmuir İzoterm Modeli



Şekil 4.54. 300 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Freundlich İzoterm Modeli



Şekil 4.55. 300 rpm Karıştırma Hızında Gördes Zeoliti İçin Tempkin İzoterm Modeli

Çizelge 4.31’de 300 rpm karıştırma hızıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerine ait bulgular bulunmaktadır. Bu bulgular aracılığıyla oluşturulan izoterm grafikleri ise Şekil 4.53, 4.54 ve 4.55’de verilmiştir.

Farklı karıştırma hızları ile gerçekleştirilen bu çalışmanın izoterm parametreleri Çizelge 4.32’de verilmiştir ve Freundlich izoterm modeline $R^2=1,00$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Çizelge 4.32. Sızıntı Suyunun Farklı Karıştırma Hızları İle Adsorpsiyonu Sonucu İzoterm Parametreleri

Freundlich	K_F	$1/n$	R^2
100 Rpm	0,30	0,58	0,95
200 Rpm	0,23	0,60	0,89
300 Rpm	1,00	1,00	1,00
Langmuir	q_m	K_L	R^2
100 Rpm	11,07	1,01	0,95
200 Rpm	9,07	0,66	0,96
300 Rpm	10,53	1,25	0,94
Tempkin	K_t	B	R^2
100 Rpm	0,12	2,05	0,93
200 Rpm	0,09	1,97	0,97
300 Rpm	0,20	1,84	0,91
D-R	q_o	B	R^2
100 Rpm	-	-	*
200 Rpm	4,96	110,09	0,89
300 Rpm	-	-	*

* : $R^2 < 0,80$

4.2. Sürekli Çalışmalar

Sürekli sistem çalışmalarında akış hızı ve tane boyutu analizleri olmak üzere iki farklı deneme gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak, sürekli akışlı deneylerde tam kapasite ile doygunluğa ulaşmış zeolitin doğal ortamdaki davranışını gözlemlemek amacıyla yağmur suyu ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Akış Hızı Analizi

Çalışmada 2,5 ml/dk., 5 ml/dk. ve 10 ml/dk. akış hızlarında sızıntı suyu kolon içerisine aktararak $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin uzaklaştırılması incelenmiştir. Solüsyonda kalan son $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu analizler sonucu belirlenmiş ve ilgili çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.33. Sürekli Sistem Çalışmalarında 2,5 ml/dk. Akış Hızında $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişimi

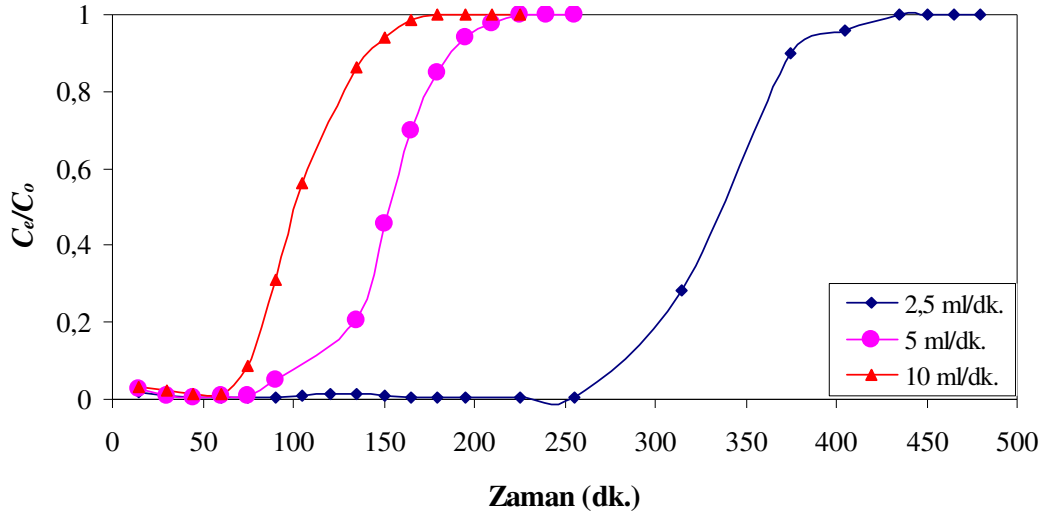
Zaman (dk.)	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	C_e/C_o	Giderim Verimi (%)	Zeolitte Kalan $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg)	V (ml)	BV (cm^3)
0	8,31	1384,33	1,0000	-	-	-	-
15	9,09	24,36	0,0176	98,24	51,00	37,50	0,05
30	8,62	11,07	0,0080	99,20	51,50	75,00	0,11
45	8,50	6,64	0,0048	99,52	51,66	112,50	0,16
60	8,33	6,64	0,0048	99,52	51,66	150,00	0,22
75	8,26	6,64	0,0048	99,52	51,66	187,50	0,27
90	8,27	8,86	0,0064	99,36	51,58	225,00	0,32
105	8,26	11,07	0,0080	99,20	51,50	262,50	0,38
120	8,30	16,61	0,0120	98,80	51,29	300,00	0,43
135	8,28	16,61	0,0120	98,80	51,29	337,50	0,49
150	8,25	13,29	0,0096	99,04	51,41	375,00	0,54
165	8,25	6,64	0,0048	99,52	51,66	412,50	0,59
180	8,28	9,41	0,0068	99,32	51,56	450,00	0,65
195	8,37	7,09	0,0051	99,48	51,65	487,50	0,70
225	8,56	7,53	0,0054	99,45	103,26	562,50	0,81
255	8,36	6,64	0,0048	99,52	103,33	637,50	0,92
315	8,49	389,82	0,2816	71,84	149,17	787,50	1,14
375	8,31	1242,57	0,8976	10,24	21,26	937,50	1,35
405	8,33	1328,96	0,9600	4,00	4,15	1012,50	1,46
435	8,33	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1087,50	1,57
450	8,32	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1125,00	1,62
465	8,31	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1162,50	1,68
480	8,32	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1200,00	1,73

Çizelge 4.34. Sürekli Sistem Çalışmalarında 5 ml/dk. Akış Hızında $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişimi

Zaman (dk.)	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	C_e / C_o	Giderim Verimi (%)	Zeolitte kalan $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg)	V (ml)	BV (cm^3)
0	8,23	1232,00	1,0000	-	-	-	-
15	8,34	33,60	0,0273	97,27	89,88	75,00	0,10827
30	8,36	14,00	0,0113	98,86	91,35	150,00	0,21654
45	8,41	8,40	0,0068	99,32	91,77	225,00	0,32481
60	8,40	9,80	0,0079	99,20	91,66	300,00	0,43308
75	8,42	14,00	0,0114	98,86	91,35	375,00	0,54134
90	8,37	63,00	0,0511	94,89	87,67	450,00	0,64961
135	8,24	252,00	0,2045	79,54	220,50	675,00	0,97442
150	8,29	560,00	0,4545	54,54	50,40	750,00	1,08269
165	8,24	862,40	0,7000	30,00	27,72	825,00	1,19096
180	8,25	1047,20	0,8500	15,00	13,86	900,00	1,29923
195	8,26	1159,20	0,9409	5,90	5,46	975,00	1,4075
210	8,27	1204,00	0,9773	2,27	2,10	1050,00	1,51576
225	8,27	1232,00	1,0000	0,00	0,00	1125,00	1,62403
240	8,26	1232,00	1,0000	0,00	0,00	1200,00	1,7323
255	8,27	1232,00	1,0000	0,00	0,00	1275,00	1,84057

Çizelge 4.35. Sürekli Sistem Çalışmalarında 10 ml/dk. Akış Hızında $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişimi

Zaman (dk.)	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	C_e / C_o	Giderim Verimi (%)	Zeolitte kalan $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg)	V (ml)	BV (cm^3)
0	8,30	1148,00	1,0000	-	-	-	-
15	8,37	39,20	0,0341	96,58	166,32	150,00	0,22
30	8,38	28,00	0,0244	97,56	168,00	300,00	0,43
45	8,49	16,80	0,0146	98,54	169,68	450,00	0,65
60	8,42	16,80	0,0146	98,54	169,68	600,00	0,87
75	8,43	98,00	0,0854	91,46	157,50	750,00	1,08
90	8,27	355,60	0,3097	69,02	118,86	900,00	1,30
105	8,32	644,00	0,5610	43,90	75,60	1050,00	1,51
135	8,24	991,20	0,8634	13,66	47,04	1350,00	1,95
150	8,25	1080,80	0,9415	5,85	10,08	1500,00	2,16
165	8,25	1131,20	0,9854	1,46	2,52	1650,00	2,38
180	8,27	1148,00	1,0000	0,00	0,00	1800,00	2,60
195	8,26	1148,00	1,0000	0,00	0,00	1950,00	2,81
210	8,24	1148,00	1,0000	0,00	0,00	2100,00	3,03
225	8,23	1148	1,0000	0,00	0,00	2250,00	3,25



Şekil 4.56. Sürekli Sistem Debi Analizlerinde Kırılma Noktası (Breakthrough) Eğrileri

Sızıntı suyundan zeolit örnekleri kullanılarak $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının giderilmesi planlanan bu çalışmada Şekil 3.4’de kesiti verilen kolon sistem kullanılmıştır. Çalışmanın bu aşamasında üç farklı debi denenmiştir. 2,5 ml/dk. akış hızında gerçekleştirilen kolon testi sonuçları Çizelge 4.33’de, 5 ml/dk. akış hızında gerçekleştirilen kolon testi sonuçları Çizelge 4.34’de, 10 ml/dk. akış hızında gerçekleştirilen kolon testi sonuçları ise Çizelge 4.35’de sunulmuştur.

2,5 ml/dk., 5 ml/dk. ve 10 ml/dk. olarak üç farklı akış hızında gerçekleştirilen denemelerde elde edilen kırılma noktası eğrileri Şekil 4.66’da gösterilmektedir. Çizelge ve şekillerden de görüleceği gibi 2,5 ml/dk. akış hızında kırılma noktası 315. dakika, 5 ml/dk. akış hızında 150. dakika ve 10 ml/dk. akış hızında ise bu süre 90. dakika olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.33’den görüldüğü gibi $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının giderim verimleri 2,5 ml/dk. akış hızıyla yapılan çalışmada ilk 15 dakikada giderim verimi % 98 iken 315. dakikaya kadar giderim veriminin % 99 olduğu, 315. dakikada % 71’e düştüğü ve bunu takip eden zamanlarda kademeli olarak giderim veriminin azaldığı ve 435. dakikada kolon sisteminin % 0’lık giderim verimiyle doygunluğa ulaştığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.34 ise 5 ml/dk. akış hızında $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının giderim verimleri ilk 15 dakikada % 97 iken 60.dakikaya kadar artarak % 99 değerine ulaşmış ve takip eden

zamanlarda kademeli olarak azalarak 225. dakikada giderim verim % 0 olarak kolon sistemi doygunluğa ulaşmıştır.

Çizelge 4.35’de ise 10 ml/dk. akış hızında gerçekleştirilen kolon çalışmaları sonuçları verilmiştir. İlk 15 dakika içerisinde $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının giderim verimi % 96,5 iken 60. dakika sonunda bu değer % 98’e yükselmiş, 75. dakikada % 91’e düşmüş ve bunu takiben kademeli olarak azalan giderim verimi 180.dakika sonunda % 0 olmuştur. Bu dakikadan sonra kolon sisteminden çıkan $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonu konsantrasyonu ile sisteme giren $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonu konsantrasyonu arasındaki oran $C_e/C_o=1$ olmuştur.

4.2.2. Tane Boyutu Analizi

Çalışmada 20 mesh ve 35 mesh tane boyutundaki zeolitler ile doldurulan kolon içerisinde 2,5 ml/dk. akış hızında sızıntı suyu geçirilerek $\text{NH}_4\text{-N}$ ’nun uzaklaştırılması incelenmiştir. Solüsyonda kalan son $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu analizler sonucu belirlenmiş ve Çizelge 4.36 ve Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Çizelge 4.36. Sürekli Sistem Çalışmalarında 35 mesh Tane Boyutlu Zeolit İle $\text{NH}_4\text{-N}$ ’un Değişiminin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	C_e/C_o	Giderim Verimi (%)	Zeolitte kalan $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg)	V (ml)	BV (cm^3)
0	8,36	1384,33	1,0000	-	-	-	-
30	8,58	6,64	0,0048	99,52	103,33	75,00	0,11
60	8,43	2,77	0,0020	99,80	103,62	150,00	0,22
105	8,29	4,43	0,0032	99,68	155,24	262,50	0,38
150	8,37	5,54	0,0040	99,60	155,11	375,00	0,54
195	8,39	6,64	0,0048	99,52	154,99	487,50	0,70
240	8,42	5,54	0,0040	99,60	155,11	600,00	0,87
270	8,40	6,09	0,0044	99,56	103,37	675,00	0,97
300	8,35	11,07	0,0080	99,20	102,99	750,00	1,08
330	8,42	33,22	0,0240	97,60	101,33	825,00	1,19
360	8,40	208,20	0,1504	84,96	88,21	900,00	1,30
420	8,29	797,37	0,5760	42,40	88,04	1050,00	1,51
450	8,35	1018,87	0,7360	26,40	27,41	1125,00	1,62
480	8,37	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1200,00	1,73
510	8,36	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1275,00	1,84
540	8,37	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1350,00	1,95

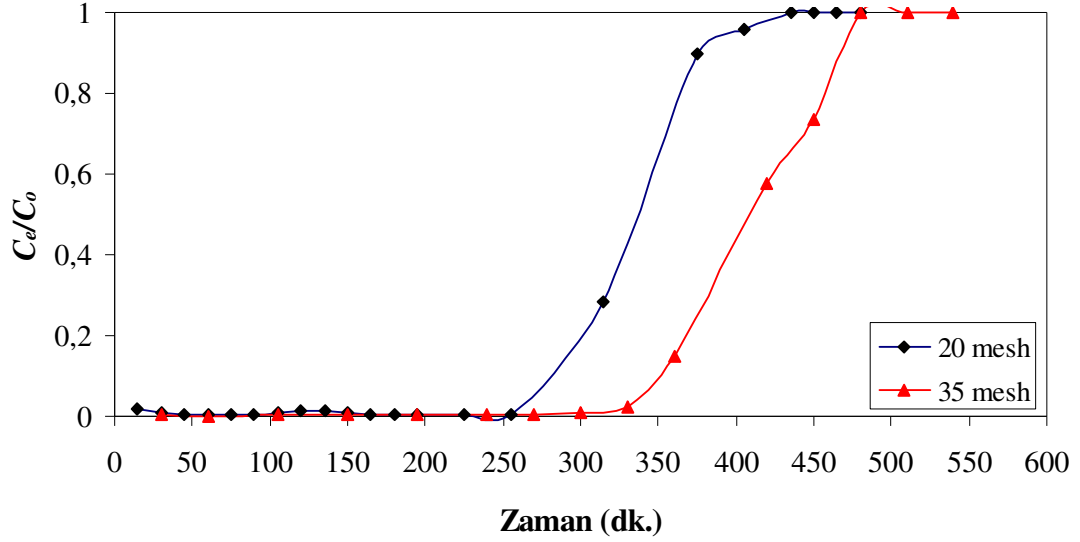
Çizelge 4.36'dan görüldüğü gibi $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının giderim verimleri 35 mesh'lik zeolit ile yapılan çalışmada ilk 30 dakikada giderim verimi % 99,5 iken 330. dakikada % 97,6'a düştüğü ve bunu takip eden zamanlarda kademeli olarak giderim veriminin azaldığı ve 480. dakikada kolon sisteminin % 0'lık giderim verimiyle doygunluğa ulaştığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.37. Sürekli Sistem Çalışmalarında 20 Mesh Tane Boyutlu Zeolit İle $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişiminin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	C_e/C_o	Giderim Verimi (%)	Zeolitte Kalan $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg)	V (ml)	BV (cm^3)
0	8,31	1384,33	1,0000	-	-	-	-
15	9,09	24,36	0,0176	98,23	51,00	37,50	0,05
30	8,62	11,07	0,0080	99,20	51,50	75,00	0,11
45	8,5	6,64	0,0048	99,52	51,66	112,50	0,16
60	8,33	6,64	0,0048	99,52	51,66	150,00	0,22
75	8,26	6,64	0,0048	99,52	51,66	187,50	0,27
90	8,27	8,86	0,0064	99,36	51,58	225,00	0,32
105	8,26	11,07	0,0080	99,20	51,50	262,50	0,38
120	8,30	16,61	0,0120	98,80	51,29	300,00	0,43
135	8,28	16,61	0,0120	98,80	51,29	337,50	0,49
150	8,25	13,29	0,0096	99,04	51,41	375,00	0,54
165	8,25	6,64	0,0048	99,52	51,66	412,50	0,59
180	8,28	9,41	0,0068	99,32	51,56	450,00	0,65
195	8,37	7,09	0,0051	99,49	51,65	487,50	0,70
225	8,56	7,53	0,0054	99,45	103,26	562,50	0,81
255	8,36	6,64	0,0048	99,52	103,33	637,50	0,92
315	8,49	389,83	0,2816	71,84	149,17	787,50	1,14
375	8,31	1242,57	0,8976	10,24	21,26	937,50	1,35
405	8,33	1328,96	0,9600	4,00	4,15	1012,50	1,46
435	8,33	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1087,50	1,57
450	8,32	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1125,00	1,62
465	8,31	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1162,50	1,68
480	8,32	1384,33	1,0000	0,00	0,00	1200,00	1,73

Çizelge 4.37'de ise 20 mesh'lik zeolit ile yapılan denemelerde $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının giderim verimleri ilk 30 dakikada % 99 iken 255.dakika sonunda %99,5'e ulaşmış, 315. dakikada % 71,8 ile giderim azalmaya başlayarak bu düşüş 435. dakika sonunda tamamlanarak % 0'lık giderim verimiyle sistem doygunluğa ulaşmıştır. Bu

dakikadan sonra kolon sisteminden çıkan $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonu konsantrasyonu ile sisteme giren $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonu konsantrasyonu arasındaki oran $C_e/C_o=1$ olmuştur.



Şekil 4.57. Sürekli Sistem Tane Boyutu Analizlerinde Kırılma Noktası (Breakthrough) Eğrileri

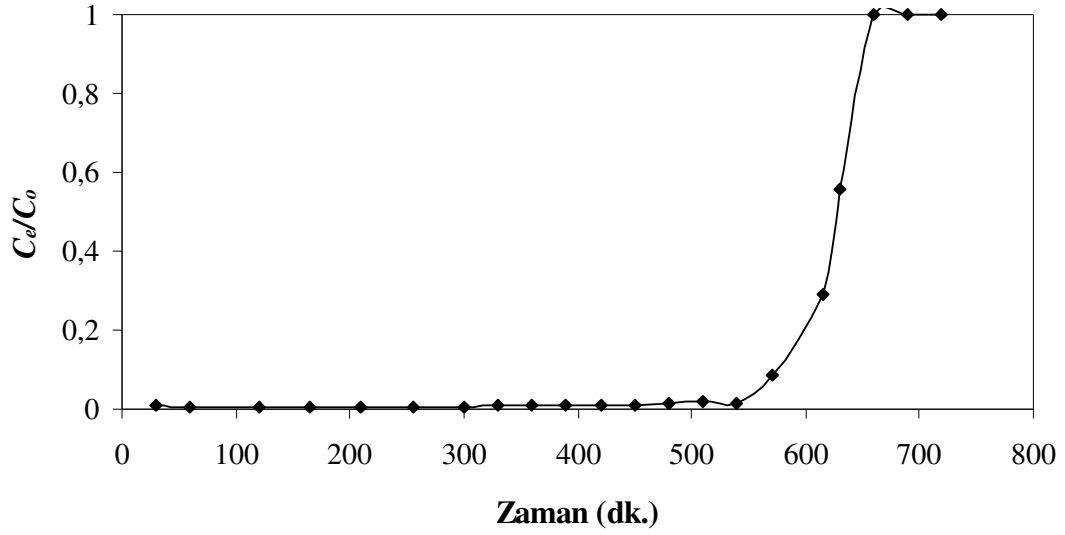
20 mesh ve 35 mesh olmak üzere iki farklı tane boyutunda gerçekleştirilen denemelerde elde edilen kırılma noktası eğrileri Şekil 4.57'de gösterilmektedir. İlgili Çizelgeler ve şekilden de görüleceği gibi 35 mesh'lik zeolit için kırılma noktası 420. dakikada ve 20 mesh'lik zeolit için 315. dakikada gerçekleşmiştir.

Bu çalışmaya ek olarak; 45 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri kolon içerisine yerleştirilmiş ve $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu yaklaşık olarak 698 mg/l olan sızıntı suyu ile sürekli sistem çalışması yürütülmüştür. Çizelge 4.38 ve Şekil 4.58'de sürekli sistem denemelerinde 45 mesh tane boyutlu zeolit ile $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 20 mesh ve 35 mesh tane boyutlu zeolitlerle gerçekleştirilen çalışmaya göre daha az olan sızıntı suyu ile yürütülen çalışmanın sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.38. Sürekli Sistem Çalışmalarında 45 mesh Tane Boyutlu Zeolit İle $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un Değişiminin İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	C_e/C_o	Giderim Verimi (%)	Zeolitte Kalan $\text{NH}_4\text{-N}$ (mg)	V (ml)	BV (cm^3)
0	8,50	697,70	1,0000	-	-	-	-
30	8,38	6,64	0,0095	99,05	51,83	75,00	0,12
60	8,32	4,43	0,0063	99,36	51,99	150,00	0,22
120	8,51	2,77	0,0040	99,60	104,24	300,00	0,43
165	8,41	1,66	0,0024	99,76	78,30	412,50	0,59
210	8,43	1,66	0,0024	99,76	78,30	525,00	0,76
255	8,42	2,21	0,0031	99,68	78,24	637,50	0,92
300	8,35	4,43	0,0063	99,36	77,99	750,00	1,08
330	8,33	7,75	0,0111	98,89	51,75	825,00	1,19
360	8,43	7,75	0,0111	98,89	51,7	900,00	1,30
390	8,42	6,64	0,0095	99,05	51,83	975,00	1,41
420	8,48	5,54	0,0079	99,21	51,91	1050,00	1,51
450	8,35	6,64	0,0095	99,05	51,83	1125,00	1,62
480	8,56	8,86	0,0127	98,73	51,66	1200,00	1,73
510	8,53	13,29	0,0190	98,09	51,33	1275,00	1,84
540	8,52	11,07	0,0159	98,41	51,50	1350,00	1,95
570	8,64	59,36	0,0850	91,49	47,87	1425,00	2,06
615	8,52	201,56	0,2889	71,11	55,82	1537,50	2,22
630	8,51	387,61	0,5555	44,44	11,63	1575,00	2,27
660	8,50	697,70	1,0000	0,00	0,00	1650,00	2,38
690	8,51	697,70	1,0000	0,00	0,00	1725,00	2,49
720	8,52	697,70	1,0000	0,00	0,00	1800,00	2,60

Çizelge 4.38’de 45 mesh’lik zeolit örnekleri ile gerçekleştirilen kolon çalışmaları sonuçları verilmiştir. İlk 30 dakika içerisinde $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının giderim verimi % 99 iken 480. dakikada % 98 ile giderim veriminde azalma görülmüş ve bunu takip eden süreç içerisinde de azalma devam ederek 660. dakika sonunda verim % 0 olmuştur.



Şekil 4.58. Sürekli Sistem 45 mesh Tane Boyutlu Zeolitin Kırılma Noktası (Breakthrough) Eğrisi

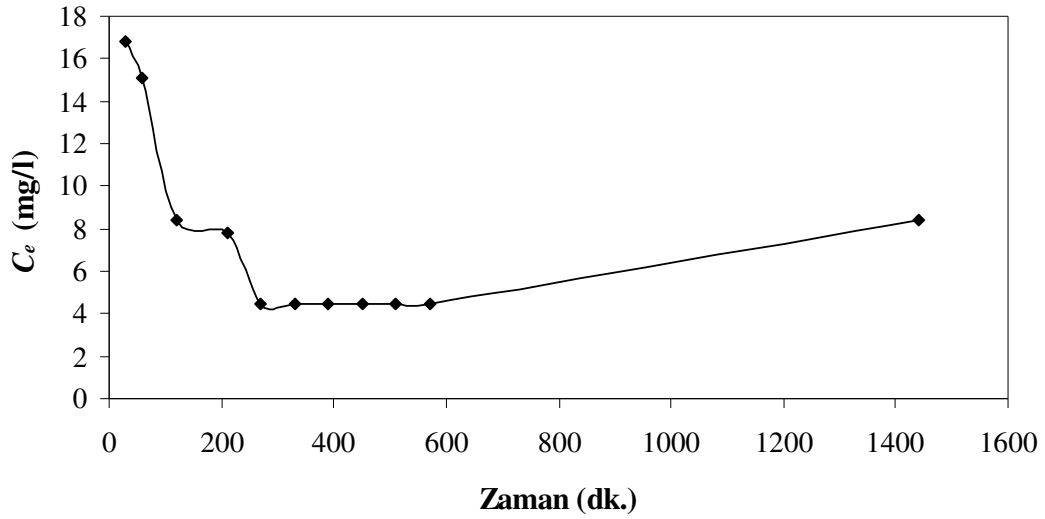
Şekil 4.58'den görüldüğü gibi sızıntı suyunda $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonunun düşmesi ile sürekli sistem veriminin arttığı, kolonun tam kapasite ile kullanıldığı tespit edilmiştir. 45 mesh'lik zeolit için kırılma noktası 615. dakikada gerçekleşmiştir.

4.2.3. Sürekli Akışlı Sistemde Doygunluğa Ulaşmış Zeolitin Yağmur Suyu İle Yıkanması

Bu çalışmada, sürekli akış çalışması sonunda 1384 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyu ile tane boyutu analizi yapılan 20 mesh boyutundaki zeolit örnekleri yağmur suyu ile yıkanarak $\text{NH}_4\text{-N}$ 'un geri salınımı incelenmiştir. Solüsyonda kalan son $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu analizler sonucu belirlenmiş ve ilgili çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.39. Doygun Zeolitin Yağmur Suyu İle Yıkanması Sonucu $\text{NH}_4\text{-N}$ geri Salınımının İncelenmesi

Zaman (dk.)	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)
0	7,03	0,08	0,00
30	9,08	0,49	16,80
60	8,88	0,15	15,12
120	8,72	0,12	8,40
210	8,54	0,37	7,84
270	8,21	0,11	4,48
330	8,34	0,11	4,48
390	8,25	0,11	4,48
450	8,11	0,11	4,48
510	7,66	0,10	4,48
570	7,20	0,10	4,48
1440	7,81	0,10	8,40



Şekil 4.59. Yağmur Suyu İle Zeolitlerin Yıkanması

Çizelge 4.39 ve Şekil 4.59'dan da görüldüğü gibi yağmur suyu ile doymuş zeolit örneklerinin yıkaması işleminde ilk 60 dakika içerisinde zeolitin dış yüzeyinde tutunmuş olan $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonları ortama aktarılmış ve bu süre içerisinde kolondan çıkan yağmur suyunun renginde değişme gözlenmiştir. Devam eden temas süresiyle $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının salınımında azalma görülmüş ve bir süre dengede kalarak 570. dakika sonunda 4.48 mg/l değerine ulaşmıştır. Ancak 24 saat süre sonunda ise $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonları salınımında artış olduğu tespit edilmiştir.

4.3. Rejenerasyon İşlemi

Katı atık deponi sızıntı suyu ile yapılan sürekli akışlı kolon denemeleri sonucunda 1384,4 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ içeren sızıntı suyu ile % 100 doygunluğa ulaşmış olan zeolit örneklerinden alınarak rejenerasyon işlemi uygulanmıştır. Rejenere edilmiş zeolitleri $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 1204 mg/l olan sızıntı suyu ile 1 saat süre ile 200 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında ($25\pm 3^\circ\text{C}$) tekrar karıştırılarak giderim verimindeki değişme incelenmiştir.

Çizelge 4.40. Doygun Zeolit İle Farklı özelliklerde Gerçekleştirilmiş Rejenerasyon Çalışmaları Sonuçları

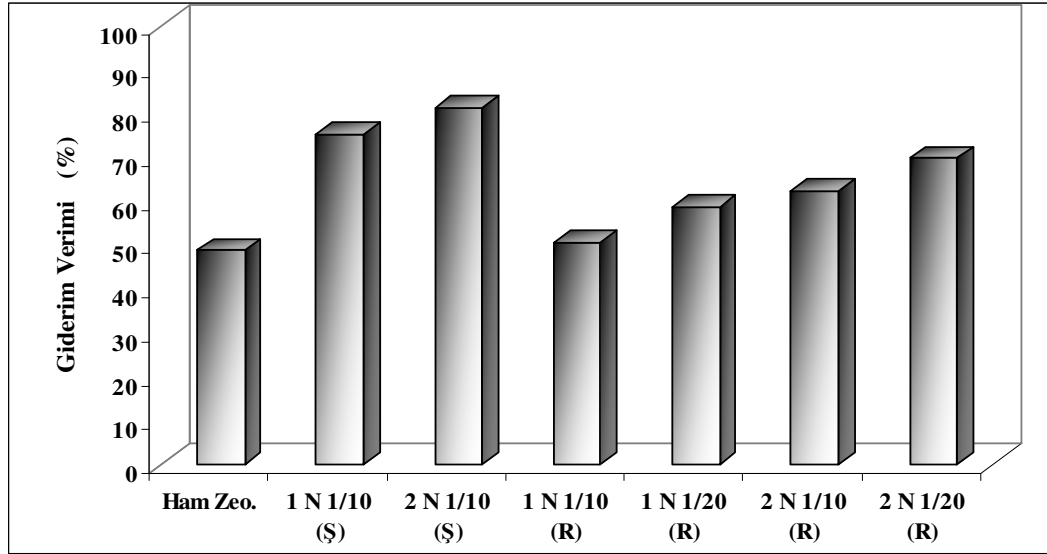
(Karıştırma Hızı:200 rpm, Temas Süresi: 1 saat, Tane Boyutu:20 mesh, Katı/Sıvı: 100 g/l)

Rejenerasyon tipi	pH	İletkenlik (mS)	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/l)	Giderim Verimi (%)
Giriş	8,49	19,69	1204,00	-
Ham Zeolit	8,14	16,84	616,00	48,84
1 N NaCl İle 1/10 Şartlı Zeolit	8,74	18,42	296,80	75,35
2 N NaCl İle 1/10 Şartlı Zeolit	8,86	18,48	224,00	81,40
1 N NaCl İle 1/10 Rejenere Zeolit	8,86	19,27	593,60	50,70
1 N NaCl İle 1/20 Rejenere Zeolit	8,85	19,20	498,40	58,60
2 N NaCl İle 1/10 Rejenere Zeolit	8,83	19,07	453,60	62,32
2 N NaCl İle 1/20 Rejenere Zeolit	9,03	18,72	364,00	69,77

Çizelge 4.40'da rejenerasyon işlemi uygulanmış zeolit örnekleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarının bulguları verilmektedir. Rejenere edilmiş zeolit örneklerinin tekrar kullanılması durumunda $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını giderim veriminde yaklaşık % 25 oranında düşüş olduğu görülmektedir.

20 mesh tane boyutlu zeolit örnekleri ile yapılan bu çalışmada karşılaştırma yapabilmek adına ham zeolit, 1 N ve 2 N NaCl ile 1/10 oranında şartlandırılmış zeolit örnekleri de rejenerasyon uygulanmış zeolit örnekleri ile aynı koşullarda adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Ham zeolit ile giderim verimi % 49 civarında iken 1 N ve 2 N NaCl ile şartlı zeolitlerde verim sırasıyla % 75 ve % 81 civarındadır. 1 N ve 2 N NaCl ile 1/10 rejenere zeolitlerin $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonları tutma kapasitesi ise sırasıyla % 50 ve % 62'ye düşmüştür



(S) :Şartlandırılmış Zeolit
(R) : Rejenere Edilmiş Zeolit

Şekil 4.60. Rejenerasyon Sonucunda $\text{NH}_4\text{-N}$ Giderim Verimi Yüzdeleri

Şekil 4.60'da ise $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının giderim verimleri arasında fark açıkça görülmektedir. Bu nedenle rejenerasyon işleminin uygulanması ek maliyet ve daha düşük verim anlamına gelmektedir. Ayrıca oluşan konsantre atık suyun giderimi de düşünüldüğünde rejenerasyon işleminin uygulanması dezavantaj haline dönüşmektedir.

4.4. Zeolit Örneklerinin Katyon Değişim Kapasitelerinin (K.D.K.) Belirlenmesi

Materyal ve Metodun 3.2.5. bölümünde anlatılan işlemler sonucunda 20 mesh; 35 mesh; 45 mesh ve 65 mesh parçacık boyutlarına sahip Na^+ formundaki doğal zeolit numunelerinden V_{KCl} çözeltisinin geçirilmesi sonucu çözeltideki Na^+ konsantrasyonu değerleri (C), zeolitlerin kütleleri olmak üzere (m_z);

$$K.D.K. = (V_{\text{KCl}}) \times (C) / (m_z)$$

eşitliği ile bulunan K.D.K. değerleri ilgili çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.41. Çeşitli Parçacık Boyutlarına Sahip Zeolit Örneklerinin Katyon Değişim Kapasitesi Değerleri

Tane Boyutu (mesh)	V_{KCl} (l)	m_Z (g)	C (meq/l)	K.D.K. (meq/100g)
20	0,1	10,0008	261	260,97
35	0,1	10,0005	261	260,98
45	0,1	10,0002	217	216,99
65	0,1	10,0007	217	216,98

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında katı atık depolama alanlarında katı atıkların ayrışması sonucu oluşan sızıntı sularının en önemli kirleticilerinden biri olan $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin, kuvvetli bir iyon değiştirici olan zeolit ile giderimi araştırılmıştır.

Farklı tarihlerde “Yılanlıdere Katı Atık Depolama Alanı”ndan alınan sızıntı suyu numunelerinde yüksek konsantrasyonlarda $\text{NH}_4\text{-N}$ ölçülmüştür. Bu çalışma kesikli ve sürekli akışlı olmak üzere iki aşamada yürütülürken kesikli çalışmalar da kinetik ve izoterm çalışmaları olarak ikiye ayrılmıştır. Kinetik çalışmalarında tane boyutunun, karıştırma hızının ve farklı konsantrasyonda sızıntı suyu ile zeolit muamelesi sonucu temas süresi ile giderim verimi üzerinde ne gibi bir etkisi olduğu incelenerek elde edilen sonuçlar bulgular ve değerlendirme kısmında detaylı olarak verilmiştir. İzoterm çalışmalarında ise sızıntı suyu örnekleri farklı konsantrasyonlarda seyreltilerek gerçekleştirilen model çalışmalarında karıştırma hızının, tane boyutunun ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sürekli akışlı kolon çalışmalarında ise üç farklı akış hızı ve iki farklı tane boyutunda kolon sisteminin $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını giderim kapasitesi belirlenmiştir.

Deneylede öncelikle zeolitinin $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını giderimde şartlandırmanın etkisi incelenmiş ve 1 N NaCl ile 2 N NaCl ile şartlandırılmış zeolitlerle yapılan bu çalışmalarda giderim veriminin arttığı ek olarak temas süresinin de azaldığı tespit edilmiştir. Şartlandırmanın etkisi ile giderim veriminin yaklaşık % 40 oranında arttığı ve temas süresinin ise yaklaşık % 94 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle diğer aşamalarda 2 N NaCl ile şartlandırılmış zeolit örnekleri kullanılarak arıtım performansı arttırılmış ve zaman tasarrufu yapılmıştır. Hacettepe Üniversitesi'nde gerçekleştirilen benzer bir çalışmada Bigadiç zeolitleri ile sızıntı suyundan $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının giderimi araştırılmış ve iki farklı tane boyutu için şartlandırmanın etkisi incelenmiş, şartlandırmanın etkisiyle giderim veriminin % 3-5 oranında arttığı belirtilerek çalışmalarda şartlandırılmış zeolit örnekleri kullanılmıştır (Pınar, 2002).

Gerçekleştirilen kesikli çalışmalardan tane boyutu analizinde alınan sonuçlara göre tane boyutu azaldıkça $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim veriminin arttığı görülmektedir. Küçülen boyutla artan yüzey alanı giderim verimini arttırmıştır. Yapılan bu çalışma zeolit partikül büyüklüğünün $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim kapasitesi için önemli bir faktör olduğunu ortaya

koymuştur. Çin’de gerçekleştirilen benzer bir çalışmada kanalizasyon çamurundan oluşan sızıntı suyunda amonyak giderimi için doğal Çin zeoliti kullanılmış ve yapılan tane boyutu analizinde 57,17 mg/l NH_4^+ -N konsantrasyonu ile CLI1 (< 20 mesh, >0.90 mm), CLI2 (20-40 mesh, 0.45-0.90 mm), CLI3 (>40 mesh, < 0.45 mm) olmak üzere 3 farklı boyut incelenmiş ve sonuçlar, partikül boyutunun artmasıyla zeolit tarafından alınan NH_4 -N’un azaldığını göstermiştir. Bu olayın zeolitin partiküllerinin küçük boyutlarında uygun yüzey alanının daha iyi olmasından dolayı mümkün olduğu belirtilmiştir (Wang ve ark., 2006). Türkiye’de gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise Bigadiç zeolitleri ile dört farklı tane (6#, 7#, 8# ve toz boyutlu) boyutunda çalışma planlanmış ve elde edilen sonuçlara göre kullanılan zeolitin tane boyutu küçüldükçe sızıntı suyundan NH_4 -N gideriminin arttığı belirtilmiştir (Pınar, 2002). Booker ve ark., genellikle katı yüzeyler üzerinde adsorpsiyon oranının partikül difüzyonu ve tabaka difüzyonu ile kontrol edildiğini belirtirken (Booker ve ark., 1996), Yuqui Wang ve ark. ise adsorpsiyon oranının partikül difüzyonu için partikül yarıçapının karesiyle, tabaka difüzyonu için ise partikül yarıçapı ile ters orantılı olduğunu belirtmişlerdir (Wang ve ark., 2006).

Gerçekleştirilen kesikli çalışmalardan bir diğeri olan konsantrasyon - süre ilişkisinde alınan sonuçlara göre konsantrasyon azaldıkça NH_4 -N giderim veriminin % 90’lara ulaştığı görülmektedir. Yapılan bu çalışma NH_4 -N konsantrasyonunun azalması zeolit örneklerinin giderim kapasitesi için önemli bir faktör olduğunu ortaya koymuştur. Cumhuriyet Üniversitesi’nde gerçekleştirilen benzer bir çalışmada Amasya zeoliti ile kentsel atık sulardan NH_4 -N uzaklaştırılması çalışılmış ve gerçekleştirilen konsantrasyon denemelerinde konsantrasyonun artmasıyla NH_4 -N uzaklaştırma veriminin azaldığı belirtilirken, bunun sebebini ise zeolitin mikropor ve makroporlara sahip olması şeklinde açıklamıştır (Sarioğlu, 2004). Çin’de gerçekleştirilen bir çalışmada kanalizasyon çamurundan oluşan sızıntı sularının başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek dört farklı konsantrasyonda NH_4 -N iyonu içeren sızıntı sularında temasa bağlı olarak giderim verimi incelenmiş ve konsantrasyonun azalması ile giderim veriminin arttığı belirtilmiştir (Wang ve ark., 2006). Denemelerimizde başlangıç konsantrasyonun yükselmesiyle NH_4 -N uzaklaştırma oranının azaldığı gözlenmiştir. Manisa-Gördes zeolitinin ilk 15 dakikada NH_4 -N uzaklaştırmasının yüksek olduğu, daha sonra ise dengeye ulaşip verimde artış olmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak

başlangıçta adsorbanda boş alanların bulunduğu yüksek konsantrasyonla bu boş bölgelerin hızlıca dolduğu daha sonra ise adsorpsiyon alanlarının azalmasından dolayı zeolitın $\text{NH}_4\text{-N}$ tutma oranının önemli derecede azaldığı düşünülmektedir. Özellikle deneylerin sonunda azalan uzaklaştırma oranı, zeolitın gözenekleri ve dış yüzeyi üzerinde $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının tek tabaka halinde ve deney süresinde devam eden karıştırmadan dolayı tabaka içinden zeolit partiküllerinin iç yüzeylerine gözenek difüzyonu olduğunu düşündürülmektedir. Benzer sonuçlar bir Çin zeolit ile yapılan denemelerde de bu şekilde açıklanmaktadır (Du ve ark., 2004).

Kinetik çalışmalarından karıştırma hızının temas süresiyle verim üzerinde etkisini araştırdığımız bu bölümde ise karıştırma hızı ile giderim verimleri arasında büyük farklılıklar olmadığı ancak karıştırma hızının düşmesiyle dengeye daha uzun sürede ulaşıldığı ve dengeye ulaştıktan sonra küçük değişimler olduğu, karıştırma hızı artınca ise verimin düştüğü ve yine giderim veriminde dengeden sonra ufak sapmalar olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle çalışmada hem temas süresinin kısalığı hem de dengeye ulaştıktan sonra ortamın kararlı yapısı göz önünde bulundurularak 200 rpm karıştırma hızı kullanılmıştır.

Kesikli çalışmaların ikinci aşaması olan izoterm çalışmalarında sıcaklığın, tane boyutunun ve karıştırma hızının etkisi incelenerek Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında 25°C 'de gerçekleştirilen çalışmalarda Tempkin izoterm modeline $R^2=0,97$ ile; 40°C 'de gerçekleştirilen çalışmalarda Tempkin izoterm modeline $R^2=0,97$ ile ve 60°C 'de ise Freundlich izoterm modeline $R^2=0,98$ ile uygunluk göstermiştir. Tempkin modeli sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemlerde geçerli olduğu için bu çalışmada da sıcaklık düştükçe bu izoterm modeline uygunluk oranının arttığı belirlenmiştir.

Farklı tane boyutlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında 20 mesh; 45 mesh ve 65 mesh tane boyutlu zeolitlerin Langmuir izoterm modeline $R^2=0,99$ ile uygunluk gösterdiği; 35 mesh tane boyutlu zeolit örneklerinin ise Tempkin izoterm modeline $R^2=0,97$ ile uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir. Çin'de gerçekleştirilen kanalizasyon sızıntı suyundan zeolitle $\text{NH}_4\text{-N}$ gideriminde farklı tane boyutları ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular ile Langmuir ve

Freundlich izoterm modelleri test edilmiş ve her iki modelde $R^2 > 0,93$ olduğunda çalışmanın başarılı olduğunu, her iki modele de uygun olduğu ifade edilmiştir. Langmuir izoterminin, denge testlerinin adsorpsiyon kapasitesini daha doğru bir şekilde yansıttığı ve adsorpsiyon kapasitesi analizlerinde daha uygun olduğu belirtilmiş, zeolit partikül boyutunun azalmasıyla Langmuir izotermine maksimum $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorpsiyonun arttığını ifade edilmiştir (Wang ve ark., 2006).

Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerine 100 rpm’de gerçekleştirilen çalışmada $R^2 = 0,95$ ile Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluk gösterdiği; 200 rpm’de Tempkin izoterm modeline $R^2 = 0,97$ ile ve 300 rpm’de $R^2 = 1,00$ ile Freundlich izoterm modeline uygun bulunmuştur. Freundlich izoterm modeli adsorban materyal üzerinde heterojen tutunma gerçekleştiğini gösterir. Buradan da karıştırma hızının artmasıyla $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının zeolit partikülleri üzerinde tutunmasının heterojenleştiği ifade edilebilir.

Cumhuriyet Üniversitesinde gerçekleştirilmiş “Kentsel Atık Sulardan Doğantepe Zeoliti Kullanarak $\text{NH}_4\text{-N}$ Uzaklaştırılması” adlı çalışmada yürütülen adsorpsiyon denemelerinde Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri test edilmiş ve her iki izoterme uygun olduğu bununla birlikte adsorplanan $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonları miktarı düşünüldüğünde Freundlich izoterminin Langmuir izoterm modelinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden deneysel veriler için Freundlich izoterm modelinin kullanılabileceği ifade edilmiştir (Sarioğlu, 2004). Çin’de yürütülen bir diğer çalışmada sentetik $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonları içeren atık su ile adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiş ve $R^2 = 0,99$ ile Freundlich izoterm modeline uygun olduğu belirtilmiştir (Du, 2004).

Adsorpsiyon çalışmaları içerisinde bazı denemelerde farklı izoterm modellerine uygunluk olsa da Langmuir izotermi bu çalışmaları açıklayan en iyi model olarak ifade edilebilir. Langmuir izoterm modeli, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Optimum koşullarda test ettiğimiz izoterm modellerinden ise en iyi uyumu Langmuir izoterm modelinin göstermesi zeolit yüzeyinde $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarının homojen bir şekilde tutunduğunu bir göstergesidir.

Kesikli çalışmaları ardından sürekli sistem çalışmalarına başlanmış ve bu aşamada akış hızı ve tane boyutu değiştirilerek giderim verimindeki değişimler incelenmiştir. Bulgular ve değerlendirme kısmında detaylı bir şekilde sunulan bu

çalışmalarda Şekil 4.56'dan da görüldüğü gibi akış hızının düşmesiyle kolonun $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını arıtma verimi arttırılmıştır. Akış hızı arttırıldığında $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını uzaklaştırma verimi azalmıştır. Bu nedenle takip eden çalışmalarda 2,5 ml/dk.'lık akış hızı kullanılmıştır. Çin'de gerçekleştirilen bir çalışmada sentetik çözeltiden zeolitlerle sürekli sistemlerin $\text{NH}_4\text{-N}$ uzaklaştırma verimi incelenmiş ve üç farklı akış hızı denenmiştir. Çalışmada, akış hızının yükselmesiyle düşük Kırılma (breakthrough) kapasitesinin olduğu, akış hızının artmasıyla hidrolik alıkonma süresinin azaldığı, sonuç olarak da zeolit tarafından uzaklaştırılan $\text{NH}_4\text{-N}$ miktarının ise daha düşük olduğu ifade edilmiştir. Dahası, kolon çalışmalarında zeolitinin kapasitesinin kesikli çalışmalardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Du ve ark., 2004). Benzer bir çalışmada kentsel atık sularından $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını uzaklaştırma için Doğantepe zeolitler kullanılmış ve dört farklı akış hızında sürekli akış sağlanmıştır. Akış hızının azalmasıyla $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim kapasitesi arttığı ifade edilirken kolon sistemleri tasarlanırken göz önünde bulundurulması gereken en önemli parametrenin akış hızı olduğu belirtilmiştir (Sarioğlu, 2004).

Akış hızı analizlerini takiben planlanan tane boyutu analizi 2,5 ml/dk. akış hızı ile iki farklı partikül boyutuyla gerçekleştirilmiştir. Tane boyutunun artmasıyla doğru orantılı olarak partiküller arasındaki boşlukların da artmasıyla kolonun içerisindeki zeolitlerin $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını adsorplama kapasitesi de azalmıştır. Tane boyutunun küçülmesi ile de kolonun kullanım verimi artmıştır. Hacettepe Üniversitesinde gerçekleştirilen benzer bir çalışmada iki farklı tane boyutu incelenmiş ve tane boyutunun artmasıyla giderim kapasitesi süresi artmış aynı zamanda giderim verimi de artmıştır (Pınar, 2002).

Bu sonuçlarda etkin olan unsurlar; kolona yerleştirilen zeolitinin hacmi ve ağırlığı, zeolitinin boyutu, sızıntı suyunda bulunan $\text{NH}_4\text{-N}$ derişimi ve zeolitler arasında kalan boşluklardan kaynaklanan aktif hacim olduğu sonucuna varılmıştır.

Kolon çalışmaları sonucunda bir ileri arıtım yöntemi olan adsorpsiyon işlemi sonucunda oluşan atığı yani $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını adsorbe etmiş zeolit örneklerinin yeniden kullanılması ya da doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi konusu göz önünde bulundurularak rejenerasyon ve yağmur suyu ile yıkama işlemleri planlanmıştır.

% 100 doygunluğa ulaşmış zeolit örneklerinin rejenerasyon işlemi sonucunda giderim verimindeki değişimlerinin araştırıldığı bu çalışmayla ilgili detaylı bilgi

bulgular ve değerlendirme bölümünün 4.3. kısmında belirtilmiştir. Çizelge 4.40 ve Şekil 4.60'dan da görüldüğü gibi $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonları giderim veriminin yaklaşık % 20 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Sivas'ta yürütülen bir çalışmada rejenerasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinde % 32,52'lik bir düşüş olduğu ifade edilmiştir (Sarioğlu, 2004). Zeolit materyalinin ucuz bir materyal olması, rejenerasyon işleminin ek maliyeti ve rejenerasyon işlemi sonucunda açığa çıkacak olan $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarınca zengin atık su da göz önüne alındığında rejenerasyon işlemi yerine zeolitlerin katı atık olarak bertaraf edilmesi bir seçenek olarak düşünülmüştür.

Ancak $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarınca doymuşluğa ulaşmış zeolitlerin deponi alanında yağmur suyunun da etkisiyle adsorpladığı $\text{NH}_4\text{-N}$ iyonlarını bulunduğu ortama verip vermeyeceğini incelemek amacıyla yağmur suyu ile çok düşük akış hızıyla kolon sistemi tasarlanmış ve yağmur suyu ile doymuş zeolitler yıkanmıştır. Bu çalışma sonuçları bulgular ve değerlendirme kısmında detaylı olarak verilirken yağmur suyunun zeolitler arasından geçtiği ilk dakikalarda çıkış suyunun renginin değiştiği ve $\text{NH}_4\text{-N}$ salınımının gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu zeolit örneklerinin dış yüzeylerinde tutunan ve aynı zamanda zeolitler renk giderimde de aktif oldukları için sızıntı suyunun dış yüzeyde tutunan rengi yağmur suyuna karışmıştır. Artan temas süresiyle $\text{NH}_4\text{-N}$ salınımının azaldığı kaydedilirken 24 saatlik süresi sonunda tekrar bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni yağmur sularında bulunması muhtemel Na^+ , K^+ gibi iyonların $\text{NH}_4\text{-N}$ ile yer değiştirmesi olabilir. Bu nedenle, zeolitlerin alıcı ortama atılmadan önce sızdırmaz bir tabaka içerisinde hapsedilerek bertaraf edilmesi önerilmektedir.

Çalışma konusunu oluşturan Yılanlıdere Katı Atık Depolama Alanı düzensiz depolama yapılan bir sahadır ve halen faaliyettedir. Vadi doldurma metodu ile depolanan katı atıkların dip tarafından süzülen sızıntı suları gelişigüzel ve kontrolsüz bir şekilde akmaktadır.

Ülkemizde Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliğinde katı atık depolama alanlarından kaynaklanan atık su deşarj standartlarında $\text{NH}_4\text{-N}$ için henüz bir standart değer belirlenmemiştir. Ancak alıcı ortamda olumsuz etkilere sebep olacak $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nin uygun yöntemlerle atık sudan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için bu çalışmada doğal bir materyal olan Manisa-Gördes zeolitinin etkinliği test edilmiş ve ucuz bir adsorban olduğu dikkate alınarak, adsorpsiyon yöntemiyle $\text{NH}_4\text{-N}$ 'nu sızıntı suyu ortamından uzaklaştırılması uygun bulunmuştur ve önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

Akın B., 1997. Evsel ve Atık sulardaki Fosfatların Termik Santral Uçucu Külleri İle Giderimi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 75s

Azizian S., 2004. Kinetic Models Of Sorption: A Theoretical Analysis. Journal Of Colloid And Interface Science 276/47-52

Baklaya N., 2006. Temel İşlemler Dersi Laboratuvar Föyü, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul

Bilgin A. ve Baklaya N., 2003. Atık Sudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı. On dokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Çev-Kor. Cilt:12, Sayı:47, 1-4

Booker N.A., Cooney E.L. ve Priestley A.J., 1996. Ammonia Removal From Sewage Using Natural Australian Zeolite. Water Science And Technology, Volume 34, Pg 17-24

Çalış N., 2003. Manisa-Gördes Bölgesi Zeolitlerinin Zenginleştirilmesinde Yapısal Özelliklerin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 84s.

Dabrowski A., 2001. Adsorption – From Theory To Practise, Advances In Colloid And Interface Science, 93/135-224

Dölgen D., 1996. Sızıntı Suyu Arıtma Yöntemleri. Katı Atık ve Çevre, Sayı 23, s.15-24

Dölgen D., 1998. Sızıntı Suyu Kalite Kestirimi. Katı Atık ve Çevre, Sayı 31, s.12-18

Du Q., Lui S., Cao Z. ve Wang Y., 2005. Ammonia Removal From Aqueous Solution Using Natural Chinese Clinoptilolite Separation And Purification Technology, 44/229-234

Günay A., 2002. Çöp Depo Sahası Sızıntı Sularının Anaerobik Arıtımı ve $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Çökeltmesi İle Amonyum Giderimi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 122s.

Ho Y.S. ve Mckay G., 1999. Pseudo – Second Order Models For Sorption Processes. *Proses Biochemistry*. 34/451- 465

Ho Y.S., 2006. Review Of Second Order Models For Adsorption Systems. *Journal Of Hazardous Materials*. B136/681-689

Horsfall M. ve Spiff A. I., 2004. Equilibrium Sorption Study Of Al^{3+} , Co^{2+} And Ag^+ In Aqueous Solutions By Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK F) Waste Biomass. Department Of Pure And Industrial Chemistry, University Of Port Harcourt, Uniport P. O. Box 402, Choba, Port Harcourt, Nigeria

İnan Z., 2002. Klinoptilolit Bakımından Zengin Doğal Batı Anadolu Zeolitlerinin Toryum, Kadmiyum ve Krom Sorpsiyonunun İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 128s.

Koby M., 2004. Removal Of Cr(VI) From Aqueous Solutions By Adsorption Onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic And Equilibrium Studies. *Bioresource Technology*. 91/317-321

Kuleyin A., 1999. Klinoptilolit Tüfleri Kullanılarak Atık Su ve Sızıntı Suyundan Amonyak Azotu, Kurşun ve Kadmiyum Giderimi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 131s.

Kuleyin A., 2007. Removal Of Phenol And 4-Chlorophenol By Surfacant-Modified Natural Zeolite. Journal Of Hazardous Materials 144/307-315

Mall Indra D., Srivastava Vimal C., Agarwal Nitin K., 2006. Removal Of Orange-G And Methyl Violet Dyes By Adsorption Onto Bagasse Fly Ash-Kinetic Study And Equilibrium İsotherm Analyses. Dyes And Pigments, 69/210-223

Mumpton A. F., 1978. Natural Zeolites: A New Industrial Mineral Commodity. Department Of The Earth Sciences, State University College, Brockport, New York 14420.

Önal Y., 2006. Kinetics Of Adsorption Of Dyes From Aueous Solution Using Activated Carbon Prepared From Waste Apricot. Journal Of Hazardous Materials B137/1719-1728

Öter Ö., 2002. Zeolitın Asit – Baz Modifikasyonu Ve Modifiye Zeolitın Çevre Koruma Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 125s.

Özacar M. ve Şengil İ. A., 2002. Adsorption Of Acid Dyes From Aqueous Solutions By Calcined Alunite And Granular Activated Carbon, Department Of Chemistry, Science And Arts Faculty, Sakarya University. Kluwer Academic Publishers, 301-308

Özbayrak Ö., 2004. Doğal Zeolitlerin Pestisit Gideriminde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 75s.

Özmıhçı S. ve Kargı F., 2004. Toz Aktif Çamurun Değişik Boyar Maddelerin Gideriminde Biosorpsiyon Performansının Değerlendirilmesi, 1. Ulusal Çevre Kongresi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Öztürk N. ve Karakelle Bektaş. Erkol A.Y., Uranyumun Bitümlü Şişt Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Çekmece Nükleer Araştırma Ve Eğitim Merkezi, Kimya Bölümü, İstanbul. (kutuphane.taek.gov.tr/internet_tarama/dosyalar/cd/4115/pdf/99.pdf)

Pınar A., 2002. Çöp Deponi Alanlarında Oluşan Sızıntı Sularında Bulunan Amonyumun Doğal Zeolitle Arıtımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri, Ankara, 82s.

Richard L.Hay., 1978. Geologic Occurrence Of Zeolites. Department Of Geology And Geophysics, Universty Of California, Berkeley, California 94720, U.S.A.

Samsun Büyükşehir Belediyesi, 2005. Yılanlıdere Rehabilitasyonu Çalışma Raporu

Sarioğlu M., 2004. Removal Of Ammonium From Municipal Wastewater Using Natural Turkish (Dogantepe) Zeolite. Seperation and Purification Technology

Shahwan T. ve Erten H. N., 2003. Baryum İyonlarının Bentonit Kilince Sorpsiyonunun Radyokimyasal Ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi. VIII. Ulusal Nükleer Bilimler ve Teknolojileri Kongresi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri

Standart Methods, 1985. For The Examination Of Water And Wastewater

Şahin A., 2002. Eskişehir Katı Atık Depolama Sahası Sızıntı Suyunun Karakterizasyonu ve Fiziksel Kimyasal Özelliklerinin Farklı Analiz Teknikleriyle Belirlenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü, Eskişehir, 173s.

Şengül F. Ve Küçükgül E. Y., 1990. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel – Kimyasal Temel İşlemler. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik – Mimarlık Fakültesi Yayınları, No.153, İzmir

Toprak R., 1997. Deri Sanayi Atıksularından Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderim. Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 97s

Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G.,V.D., 1992. Natural Zeolites, Ellis Harwood Ltd.(Ed.Williams, P.A.), 290

Wang S., Li H. Ve Xy L., 2006. Application Of Eolite MCM-22 For Basic Dye Removal From Wastewater. Journal Of Colloid And Interface Science 295/71-78

Wang Y., Mu Y., Zhao Q.B. ve Yu H.Q., 2006. Isotherms, Kinetics And Thermodynamics Of Dye Biyosorption By Anaerobic Sludge. Seperation Of Purufication Technology. 50/1-7

Wang Y., Liu S., Xu Z., Han T., Chuan S. ve Zhu T., 2006. Ammonia Removal From Leachate Solution Using Natural Chinese Clinoptilolite. Journal Of Hazardous Materials. B136/ 735-740.

Weber W.J.Jr., 1972. Physicochemical Process For Water Quality Control. Wiley, New York, Pg 199-219.

Wen D., Ho Y.S. ve Tang X., 2006. Comparative Sorption Kinetic Studies Of Ammonium Onto Zeolite. Journal Of Hazardous Materials B133/252-256

Yıldız Ş., 2000. Katı Atık Düzenli Depolama Sahalarında Oluşan Çöp Sızıntı Suları ve Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Estitüsü, Gebze, 157s.

Yörükoğulları E., 1997. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 58s

EKLER**EK A.****Kullanılan Araç ve Gereçler**

Kullanılan Cihazın Adı	Kullanılan Cihazın Modeli
Peristaltik Pompa	Masterflex L/S 7518-10
Bozdolabı	Arçelik
pH Metre	İnoLab (WTW)
İletkenlik Ölçer	Jenway 4071
Çalkalayıcı	İnnova 2000
Su Banyosu	Julabo SW22
Hassas Terzi	Precisa XB 220A
Distilasyon Ünitesi	Tector Kjelttec System 1002
Etüv	Memmert
Alev Fotometresi	Jenway

EK B.**Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Kimyasal Maddenin Adı	Kimyasal Maddenin Markası
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Carlo Erba Preagent
Potasyum Dikromat ($K_2Cr_2O_7$)	Carlo Erba Preagent
Amonyum Klorid (NH_4Cl)	Carlo Erba Preagent
Borik Asit (H_3BO_3)	Carlo Erba Preagent
Metil Kırmızısı ($C_{15}H_{15}N_3O_2$)	Carlo Erba Preagent
Sodyum Tetra Borat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)	Carlo Erba Preagent
Sülfirik Asit (H_2SO_4)	Carlo Erba Preagent
Sodyum Klorür (NaCl)	Carlo Erba Preagent
Metilen Mavisi	Merk
Etil Alkol (C_2H_6O)	Riedel-de Haën
Sülfirik Asit	Tekkim

EK C.

NH₄-N Ölçümünde Kullanılan Destilasyon ve Titrasyon Yöntemi:

Genel Prensip:

Numune, organik azot bileşikleri ile siyanatların hidrolizini azaltmak için borat tamponu ile pH 9,5'e tamponlanır. Titrasyon yöntemi kullanıldığında numune, borik asit içine distile edilir (phenat yöntemi kullanılacaksa H₂SO₄ içerisine distile edilir). Distilat içindeki amonyak standart H₂SO₄ ve karışık indikatör vasıtasıyla titrimetrik olarak ölçülür.

Cihazlar:

Destilasyon düzeneği: Kjeldahl Destilasyon Ünitesi
pH metre

Reaktifler:

Amonyaksız su: İyon değiştirici reçine kullanılarak hazırlanabilir.

Borat Tampon Çözeltisi: 500 ml 0.025 M Sodyum Tetra Borat çözeltisine (9,5 g Na₂B₄O₃.10H₂O/ l) 88 ml 0,1 N NaOH çözeltisi eklenir ve 1 l'ye seyreltilir.

Sodyum Hidroksit: 6 N

Borik Asit Çözeltisi: 20 g H₃BO₃ suda çözülür, 10 ml Karışık indikatör eklenir ve 1 l'ye seyreltilir.

Karışık İndikatör Çözeltisi: 200 mg methyl-red indikatörü, 100 ml % 95'lik etil veya izopropil alkolde çözülür. 100 mg methylene-blue 50 ml % 95'lik etil veya izopropil alkolde çözülür. Çözeltiler karıştırılır. Bu çözelti aylık hazırlanır.

Standart Sülfürik Asit Çözeltisi (0,02 N): 0,5 ml konsantre H₂SO₄, 1 l'ye seyreltilir.(0,02 N H₂SO₄ 'ün 1,0 mL = 280 µg N)

Yöntem:

1. Kjeldahl distilasyon aletinde numunenin destilasyonuna başlamadan önce destilasyon balonuna bir miktar (~ 30-40 ml) saf su konur, üzerine pH = 9-12 olacak

şekilde NaOH eklenir ve distile edilir. Bunun amacı aletin buharla iyice temizlenmesini sağlamaktır.

2. 50 ml yada 50 ml'ye seyreltilmiş numune alınır, 3 ml borat tamponu ilave edilir ve pH 'ı 9,5'e getirilir ve destilasyon balonuna yerleştirilir. Bir erlene 50 ml borik asit çözeltisi konur ve destilat bunun içinde toplanır.

Distilasyon hızının 6-10 ml/dk. arasında olması gerekir (Fazla olursa alet çok ısınır ve NH₃ buhar yeterince yoğunlaşmayıp, borik asit içinde tutulmadan gider). Distilasyon hızı, alete gelen soğutucu suyun hızını ayarlamakla gerçekleşir.

Destilasyon süresi de ayarlanmalıdır. Bunun için seyreltik numuneyle çalışılmalıdır. 200 ml içeriği bilinen numuneye 9 ml borat tamponu ilave edilir, pH=9,5'a ayarlanır ve bunun hacmi dörde bölünür. 4 dk., 6 dk., 10 dk. ve 15 dk. destilasyon yapılır. En iyi sonuç hangisinde bulunursa o süre kullanılır.

3. Distilasyon sonucunda, borik asit içinde toplanan numune, 0,02 N H₂SO₄ ile mat eflatun renge dönünceye kadar titre edilir. Aynı işlemler kör içinde yapılmalıdır.

Hesaplama:

$$\text{mg NH}_4 - \text{N / l} = \frac{(A - B) \times 280}{\text{ml . Numune}}$$

A: Numune için harcanan H₂SO₄ miktarı (ml)

B: Kör için harcanan H₂SO₄ miktarı (ml)

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Hopa/Artvin’de doğdum. İlköğrenimimi Rize Kurtuluş İlkokulunda, orta öğrenimimi Rize Zihni Derin Ortaokulunda ve lise öğrenimimi Rize Fener Lisesi Süper Lise Bölümünde tamamladım. 2000 – 2001 eğitim-öğretim yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimime başladım ve 2003 - 2004 eğitim-öğretim yılında mezun oldum.

2004 - 2005 eğitim-öğretim yılında yüksek lisans eğitimime başladım ve 2006 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım ve bölümde araştırma görevlisi olarak görevimi sürdürmekteyim.