



## Doğal Zeolitlerin Çevre Kirliliği Kontrolünde Kullanımı

Öykü BİLGİN<sup>1</sup>

Ercüment KOÇ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Atatürk Üniversitesi, Oltu Yer Bilimleri Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Oltu, Erzurum

\*Sorumlu Yazar:

E-posta: ykbilgin@atauni.edu.tr

Geliş Tarihi: 05 Mayıs 2012

Kabul Tarihi: 06 Temmuz 2012

### Özet

Türkiye’de geniş rezervlerle önemli bir konuma sahip olan zeolit yatakları en çok Ankara (Polatlı, Nallıhan, Beypazarı), Kütahya-Saphane, Manisa-Gördes, İzmir-Urla, Balıkesir-Bigadiç ve Kapadokya Bölgelerinde yer almaktadır. Bu bölgelerde; zeolit minerallerinden klinoptilolit, hoylandit, analsim, şabazit ve erionit türleri bulunmaktadır. Zeolitler; iyon değiştirme, adsorpsiyon, katalizör ve moleküler elek özelliklerine göre, farklı tane boyutlarında kullanım alanı bulmaktadırlar. Zeolitlerin çevre kirliliği kontrolünde kullanımları oldukça geniştir. Bunlar; sanayi atık sularından Pb, Cu, Zn, Cd ve Hg gibi ağır metallerin uzaklaştırılması, şehir atık suları ve içme sularından toksik etkiye sahip amonyum (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) uzaklaştırılması, su sertliğinin düşürülmesi, pH, iletkenlik düzenleyici, içme suyu kalitesinin yükseltilmesi, baca gazlarının temizlenmesi, petrol sızıntılarının temizlenmesi, hava kirliliğine yol açan SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> gibi gazların tutulması, çöp depolama alanları, metalurji uygulamaları, nükleer atıklardaki Cs, Sr, Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması ve kapalı mekânlarda kötü kokuların giderilmesi olarak sınıflandırılmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Zeolit, Çevre Kirliliği Kontrolü.

### GİRİŞ

Zeolitlerin genel kimyasal formülü: M<sub>x</sub> D<sub>y</sub> [Al<sub>x</sub>+2y Si<sub>n-(x+2y)O<sub>2n</sub>]. mH<sub>2</sub>O şeklindedir. Bu fomülde, M: Na, K veya diğer (+1) değerlikli katyonları, D: Mg, Ca, Si, Ba ve diğer (+2) değerlikli katyonları ifade eder [1]. Zeolitin, kelime anlamı "Kaynayan Taş" olarak bilinir. Isıtıldığında patlayarak dağıldığı için, bu isim verilmiştir. İlk zeolit, 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt tarafından bulunmuştur. Zeolitler, milyonlarca yıl önce volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda alkali ve toprak alkalinin hidratlı doğal silikatlarından oluşan bir mineral grubudurlar. Feldspatların ve diğer alumino-silikatların zeolite dönüşmesine zeolitlenme denir. Bilinen 40’tan fazla doğal minerali vardır. Bunlardan en önemlileri klinoptilolit, hoylandit şabazit, analsim, erionit, natrolit, fillipsit, mordenit’dir. Ayrıca 150’den fazla sentetik minerali de mevcuttur. Zeolit mineralleri, birbirine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral AlO<sub>4</sub> ve SiO<sub>4</sub>’in sınırsız uzayabilen üç boyutlu ağından oluşan aluminosilikat yapıdadırlar (Şekil 1).</sub>

Yapıları bal peteği veya kafese benzer, ve değişebilir katyonlar ile su içerir. Üniteleri arasında yer alan mikro gözenekler, mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin %20’si ile %50’si arasındadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmasıdır. Zeolitlerin kullanım alanları da oldukça geniştir. Örneğin;

iyon değiştirme, su ve gaz tutma gibi özelliklerinden dolayı ziraatte, balıkçılıkta, su, gaz ve radyoaktif artıkların temizlenmesinde, kurutmada, güneş enerjisi ve gaz depolanmasında, koku kontrolünde, yapı elemanı olarak, iyi kalite kağıt yapımında ve pek çok alanda kullanılmaktadır. Klinoptilolit ise doğal zeolitlerden dünyada rezerv olarak en çok bulunan ve teknolojik özellikleri en iyi olanlardan biridir.

### MATERYAL ve YÖNTEM

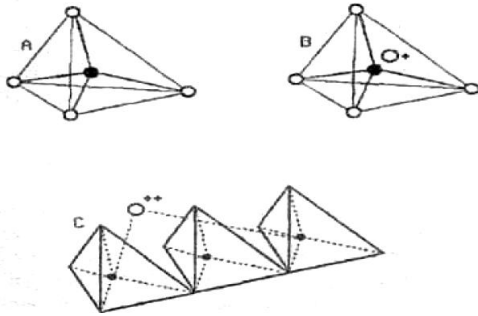
Zeolitlerin yapısal özellikleri bu çalışmada adsorpsiyon-desorpsiyon özelliği, iyon değiştirme, katalizör, moleküler elek özelliği ana başlıkları altında incelenmektedir.

#### Adsorpsiyon / Desorpsiyon Özelliği

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan türlere yani yüze tutunan maddelere adsorban denir. Yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen madde ise adsorbenttir. Diğer bir anlamıyla tutan maddedir. Atık suların kirlenmelerinin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle ağır metal gideriminde yüksek verimli olması bakımından tercih edilir bir konumdadır. Adsorpsiyon atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması işlemidir [2].

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorban ve adsorbent etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler [3]. Adsorbentlerin özellikleri; zehirsiz

olmalı, çevre için zararsız olmalı, ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı, adsorbanlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurmali, suda çözünmemeli, kolayca geri kazanılabilmeli, bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olmalıdır. İyi bir adsorbent temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Ayrıca doğal zeolitler, adsorpsiyon kapasitelerinin yükseltilmesi amacıyla bazı modifikasyon işlemlere tabi tutulmaktadır. Modifikasyon işlemlerden birisi olan asitler ile modifikasyonda, yapıdaki katyonlar  $H^+$  ile yer değiştirerek zeolitin yüzey kimyasında değişikliğe neden olmaktadır. Bu değişiklik ile adsorpsiyon sürecinde, adsorbent-adsorbate etkileşimlerini değiştirerek bazı moleküllerin adsorpsiyonunu seçici bir şekilde hızlandırmaktadır. Ayrıca yapıdan uzaklaşan katyonlar zeolitin mikro gözenek alan ve hacimlerinde artışa neden olarak zeolitin daha fazla madde adsorplamasını sağlamaktadır [4].



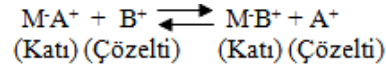
Şekil 1. Zeolitin Kristal Yapısı.

Adsorbentler doğal adsorbentler (kitosan, zeolit, kil vs.) ve yapay adsorbentler (aktif karbon, silika jeller) olmak üzere iki çeşittir. Adsorpsiyon işleminde tüm dünyada atık su arıtımında en yaygın olarak kullanılan adsorbent türü aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla karmaşık yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlar [5]. Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler kullanılmaktadır. Bu adsorbentler düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedirler. Ağır metal uzaklaştırmada üstün metal bağlama kapasiteli, doğal bir adsorbent olan kitosan da çok kullanılmaktadır. Kitosan, Asya ülkeleri olan Tayland, Japonya ve Çin 'de karides, yengeç gibi bazı deniz ürünlerinin atıklarından elde edilmektedir. Bu tür atıklar bol miktarda bulunduğundan kitosan düşük maliyetlidir

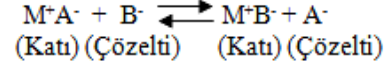
[6]. Adsorpsiyon yöntemiyle atık su arıtımında önemli yere sahip olan doğal adsorbentlerden bir diğeri de kildir. Zeolitlere benzer şekilde toprakta bulunan kil önemli inorganik bileşiklerdendir. Adsorpsiyonu geniş yüzey alanlarından ve iyon değiştirme kapasitelerinden kaynaklanır. Kil mineralleri yapısındaki negatif yük sayesinde metal iyonlarını etkiler [7]. Düşük maliyetleri ile adsorpsiyon işleminde dikkat çeken endüstriyel atıklar genellikle çeşitli sanayi dallarında yan ürün olarak oluşurlar. Hindistan 'da atık çamur, lignin, demir (III) hidroksit gibi çeşitli endüstriyel atıkların atıksulardan ağır metal giderimi için teknik uygunlukta olduğu gösterilmiştir [8]. Zeolit de kil ve kitosan gibi doğal bir adsorbenttir. Doğal adsorbentlerin özellikleri; kolay elde edilebilen maddelerdir. Ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolaydır, maliyeti azdır ve bu yüzden daha çok tercih edilirler, çok fazla atık çıkarmazlar bu nedenle çevreye zararı azdır, dezavantajı ise her materyale uygulanamayışıdır.

### İyon Değiştirme Özelliği

Bir çözeltideki çözünmeyen katı fazı (iyon değiştirici) ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alış verişine iyon değiştirme denir. Örneğin;  $MA^+$  iyon değiştiricisinde  $M^+$ , kristal yapıda sabit olan çözünmeyen anyonu ve  $A^+$  ise değişebilen katyonu temsil etmektedir. Eğer  $MA^+$  iyon değiştiricisi, içerisinde  $B^+$  katyonları bulunan bir su çözeltisine konulursa aşağıdaki iyon değiştirme reaksiyonu (katyon değiştirme reaksiyonu) meydana gelir:



Eğer  $M^+A^-$  iyon değiştiricisi içerisinde  $B^-$  anyonları bulunan su çözeltisine konulursa aşağıdaki anyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir:



İyon değiştirme işleminde katı fazdan çözeltiliye, çözeltiliden katı fazına geçen iyonların toplam değerlikleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel olarak nötrdür. Zeolitlerin de kristal yapılarındaki katyonlar, tetrahedral yapılara zayıf bağlarla bağlanırlar ve sulu çözeltilerdeki iyonlarla yer değiştirirler. İyon değiştirmede, zeolitteki bir tek değerlikli atom, sulu çözeltideki bir tek değerlikli atomla değiştirilir veya zeolitteki çift değerlikli bir atom, sulu çözeltiden iki adet tek değerlikli atomla yer değiştirir. İyon değiştirmenin miktarı iyon değiştirme kapasitesi (İDK) ile ifade edilmektedir. İDK 'nın ölçüsü gram veya 100 gram zeolit başına değiştirilebilen mol sayısıdır. Bazen mol sayısı yerine eşdeğer ağırlık da kullanılmaktadır. Örneğin; Çizelge 1 'ye göre; İDK değeri 2.50 olan bir zeolitin 1 gramına 0.259 gram  $Pb^{+2}$ , 0.030 gram  $Mg^{+2}$  yüklenecektir [9].

Çizelge 1. İDK 'ne göre değişik iyonların 1 gram zeolite yüklenebileceği miktarlar [11].

| İyon türü   | Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi (meq/g) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | 1.50  | 1.75  | 2.00  | 2.25  | 2.50  | 2.75  | 3.00  | 3.25  | 3.50  | 3.75  | 4.00  |
| Zeolitin iyon değiştirme kapasitesine göre yükleneceği iyon miktarı (g iyon/g zeolit) |   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $Na^+$  | 0.034                                       | 0.040 | 0.046 | 0.052 | 0.057 | 0.063 | 0.069 | 0.075 | 0.080 | 0.086 | 0.092 |
| $K^+$   | 0.057                                       | 0.068 | 0.078 | 0.088 | 0.098 | 0.108 | 0.117 | 0.127 | 0.136 | 0.147 | 0.156 |
| $Mg^{+2}$   | 0.018                                       | 0.021 | 0.024 | 0.027 | 0.030 | 0.033 | 0.036 | 0.040 | 0.043 | 0.046 | 0.049 |
| $Ca^{+2}$   | 0.030                                       | 0.035 | 0.040 | 0.045 | 0.050 | 0.055 | 0.060 | 0.065 | 0.070 | 0.075 | 0.080 |
| $NH_4^+$  | 0.028                                       | 0.033 | 0.037 | 0.042 | 0.047 | 0.051 | 0.056 | 0.061 | 0.065 | 0.070 | 0.075 |
| $Cs^{+4}$   | 0.049                                       | 0.058 | 0.066 | 0.074 | 0.082 | 0.091 | 0.099 | 0.107 | 0.115 | 0.123 | 0.132 |
| $Cu^{+2}$   | 0.048                                       | 0.056 | 0.064 | 0.071 | 0.079 | 0.087 | 0.095 | 0.103 | 0.111 | 0.119 | 0.127 |
| $Pb^{+2}$   | 0.155                                       | 0.181 | 0.207 | 0.233 | 0.259 | 0.285 | 0.311 | 0.337 | 0.363 | 0.389 | 0.414 |

### Katalizör Özelliği

Doğal zeolitler; ya oldukları gibi ya da özellikleri geliştirilerek bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Zeolitler, diğer katalizör olarak kullanılan maddelere göre değişik özellikler göstermektedirler. Bu özelliklerden birisi zeolitlerin kristal yapılarında bulunan Si ve Al dörtyüzlülerinin belirli ve tekrarlanabilir dizilişlerinin olmasıdır. Çoğu durumlarda katalitik etkinlik gösteren merkezler yapılarındaki katyonların bulunduğu yerlerdir. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılmalarının iyon değişim yoluyla özelliklerinin değiştirilebilir olması, aktiflik, seçicilik, kararlılık vb. özelliklerini uzun süre koruyabilmeleri, rejenerasyonlarının oldukça kolay ve tekrarlanabilir olması ve sıcaklık, basınç vb. dış etkilere karşı dayanıklı olmaları sebebiyledir [10]. Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı alanlar çizelge 2 de gösterilmektedir.

**Çizelge 2.** Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldığı alanlar.

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Hidrokarbon Dönüşümü             | Seçimli Şekillenme  |
| Alkilleme                        | Dehidratasyon   |
| Kraking                          | Metanolden Benzin Eldesi  |
| Hidro kraking                    | Organik Kataliz   |
| İzomerleşme                      | İnorganik   |
| Hidrojenasyon ve Dehidrojenasyon | H <sub>2</sub> S Oksidasyonu  |
| Hidroalkilleme                   | NO <sub>2</sub> İndirgenmesi  |
| Metanlaşma                       | CO Oksidasyonu<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Dönüşümü |

### Moleküler Elek Özelliği

Zeolit bir tektosilikattır ve diğer tektosilikatlardan (feldspat, kuartz) farklı olarak zeolitinin iskeleti tamamen açıktır ve üç boyutlu sürekli bir tünel ve kafes sistemine sahiptir. Bu sistem kendi açıklıklarından daha küçük olan moleküllerin geçişini sağlar ve bu yüzden zeolitler moleküler elekler adını almışlardır [9].

Moleküler eleme, adsorpları içerisindeki katyonların fiziksel özelliklerine ve elektriksel yük dağılımlarına bağlı seçimli adsorpsiyonu olarak tanımlanır. Üniform dağılıma sahip gözenekli yapı, bir karışım içerisinde sadece gözeneklerden geçebilecek büyüklükteki belirli moleküllerin adsorbe edilmesini sağlar. Gözenek açıklığından daha büyük moleküller zeolit dışında kalır. Zeolitler, diğer moleküler elek özelliğine sahip mineraller (aktive karbon, silica jel vb.) ile karşılaştırıldıklarında geniş gözenek açıklığı dağılım aralığına sahip olmaları ve buna bağlı olarak daha fazla boyut için seçimli olmaları nedeniyle moleküler elemeye dayanan uygulamalar için daha avantajlıdır [4].

Moleküler eleme, zeolitinin ısıtılmasından ve dehidratasyonundan etkilenir. Sıcaklık artışı kristal yapının bozulmasına ve artan sıcaklık ile orantılı olarak yapısal oksijen miktarındaki artış ile pencere genişlemesine neden olur. Dehidratasyon ise katyon değişimi ile zeolit yapı içerisindeki katyon yerleşiminin değişimi ve bunu takiben elektrik yük dağılımının değişmesine yol açar. Dehidrate olmuş zeolitler, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ve H<sub>2</sub>S gibi polar molekülleri seçici olarak adsorbe eder [9].

Moleküler elek uygulamaları zeolitlerin ticari adsorbant uygulamalarına göre safsızlaştırma ve bulk ayırma olarak incelenebilir. Safsızlaştırma uygulamaları; kurutma: doğal gaz (LNG içerikli), parçalanmış gaz (etilen tesisi), yalıtkan cam, soğutucu, CO<sub>2</sub> uzaklaştırılması: doğal gaz, kroyojenik hava ayırma tesisi, sülfür bileşiklerinin uzaklaştırılması: doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazının temizlenmesi, kirlilik önleme: Hg, NO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub>'ün uzaklaştırılması olarak incelenebilir [9].

**Çizelge 3.** Doğal zeolitlerin tane iriliklerine göre kullanıldığı sektörler [12].

| Kullanıldığı Sektör                    | Mineral Saflığı              | Tane İriliği(mm)   |
|--|------------------------------|--|
| Tarımda Gübre Katkısı                  | %70-90<br>Klinoptilolit      | 1-3  |
|  |                              | 0,8-2,8  |
|  |                              | 1-4  |
|  |                              | 0,8-3,8  |
|  |                              | 0,5-1,5<br>0,8-2   |
| Hayvan Beslemede Yem Katkısı           | Minimum %85<br>Klinoptilolit | <1, <0,8, <0,5, <0,1   |
| İçme Suyu Arıtımında Filtre Malzemesi  | Minimum %85<br>Klinoptilolit | 0,5-1,5  |
|  |                              | 0,8-2  |
|  |                              | 1-3  |
| Havuz Suyu Arıtımında Filtre Malzemesi | Minimum %85<br>Klinoptilolit | 0,5-1,5  |
|  |                              | 1-3  |
|  |                              | 1-4  |
|  |                              | 2-5  |
|  |                              | Ağıllarda ve Evcil Hayvan Yaşama Ortamlarında Amonyaga Bağlı Kokuların Giderilmesi |
| Diğer Uygulamalarda                    | %60-99<br>Klinoptilolit      | mikron boyutlarındaki Özel Malzemelerden   |
|  |                              | 9-15 Boyutlarına Kadar Değişen Tane İriliklerinde                                  |

## BULGULAR ve TARTIŞMA

Zeolitler; çevre kirliliği kontrolü, enerji sektörü, tarım ve hayvancılık sektörü ve pek çok sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Çevre Kirliliği Kontrolünde; sanayi atık sularından Pb, Cu, Zn, Cd ve Hg gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında, şehir atık suları ve içme sularından toksik etkiye sahip amonyum (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) uzaklaştırılmasında, su sertliğinin düşürülmesi, ph, iletkenlik düzenleyici ve içme suyu kalitesinin yükseltilmesi, baca gazlarının temizlenmesi, petrol sızıntılarının temizlenmesi, hava kirliliğine yol açan SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> gibi gazların tutulması, çöp deponi alanları, metalurji uygulamaları, kapalı mekânlarda kötü kokuların giderilmesinde, nükleer atıklardaki Cs, Sr, Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması. Enerji Sektöründe; doğal gazların saflaştırılmasında ve kurutulmasında, ısı depolayıcısı olarak, oksijen üretiminde, kömür gazlaştırılma işleminde, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gibi endüstriyel gaz karışımlarının ayırımında, petrol rafinasyonu, güneş enerjisi depolama sistemlerinde kullanımları. Tarım ve Hayvancılık Sektöründe; gübre katkı maddesi olarak, tarım topraklarındaki fazla suların alınarak toprağın ıslah edilmesinde, toprağın tarıma hazırlanması, bitki besin maddelerinin yıkanmasını engelleme, tarım topraklarının pH dengesinin sağlanması ve toprak düzenleyici, tarım ilaçları için taşıyıcı madde olarak, hububat ambarlarında nem ve haşare kontrolü, gübre depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmesinin önlenmesi, bitki yetiştirme ortamında besleyici iyonların bitkiye aktarılması, beslenme zincirlerinde Pb, Cd, Zn, Cu gibi istenmeyen ağır metal katyonların tutulması, hayvan yemi katkı maddesi olarak, balık üretim çiftliklerinde havuzların temizlenerek yeterli oksijen sağlanmasında, hayvan ağıllarındaki kötü kokuların giderilmesinde, kedi toprağı olarak, kemik sağlığının iyileştirilmesi, yumurta ve kemik gelişimini olumlu etkileri, et kemik unu. Diğer Sektörler; kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak, madencilikte uranyum

yataklarının araştırılmasında, inşaat sektöründe hafif yapı elemanı ve çimento katkısı olarak, çim saha uygulamaları, akvaryumda amonyak ve hidrojen sülfid seviyelerini azaltır, su kültürü uygulamaları, toz deterjan uygulamaları, doğal zeolitlerin karayollarında buz/kar çözücü olarak kullanımı, tıp sektörü şeklinde sıralanmaktadır. Zeolitlerin özelliklerine göre ve kullanıldığı sektöre göre tane boyutları değişmektedir.

Zeolitler iyon değiştirici olarak kullanımı için 0,5-0,84; 0,4-0,6; 0,17-0,6 mm tane boyutlarında, adsorpsiyon amacıyla kullanımı için 0,50; 0,30; 0,17 ve 0,14 mm tane boyutlarına ihtiyaç vardır. Dolgu malzemesi olarak kullanılmaları için de mikronize boyutlar tercih edilmektedir. Diğer bir anlatımla tane iriliğine göre kullanıldığı sektörler çizelge 3’de gösterilmektedir. Zeolitlerin özelliklerine göre kullanım alanları, çevre kirliliği kontrolü, enerji, tarım, hayvancılık, tıp ve diğer kullanım alanları ana başlıkları altında aşağıda geniş olarak açıklanmıştır.

## SONUÇLAR

Çevre kirliliği kontrolünde zeolit özelliğine göre kullanıldığı alanlar çizelge 4’te gösterilmektedir.

### Sanayi Atık Sularından Pb, Cu, Zn, Cd ve Hg gibi Ağır Metallerin Uzaklaştırılmasında.

Endüstriyel atık sular içerdikleri ağır metal iyonları ile günümüzde en önemli çevre sorunlarından birini oluşturmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atık sular, genellikle biyokimyasal oksijen değeri düşük ve asidik sulardır. Atık suların alıcı ortama ulaşması sudaki yaşamı etkilemekte ve su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılması durumunda ise pahalı arıtma tekniklerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır. Bu nedenle ağır metal içeren endüstriyel atık suların kanalizasyon sistemine deşarjı büyük önem taşımaktadır [13]. Metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi çoğu endüstrilerin proses ve atık suları, ağır metal içermektedir. Atık ve proses sularından değerli metalleri geri kazanma teknolojisi daha ekonomik üretim amacıyla son yıllarda yoğun olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir. İyon değiştirme,

değiştiricinin metale karşı seçiciliğe sahip olması ve diğer iyon konsantrasyonlarının düşük olması durumunda ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Metalin geri kazanımının ekonomikliğini yüksek seçicilikte özel reçinelerin kullanımı ile sağlanmaktadır. Ağır metalin geri kazanımının ekonomik olmadığı ve kimyasal özellikleri nedeniyle kolaylıkla ayıramadığı atıksularlarda doğal zeolit gibi seçici katyon değiştiricilerin kullanılması uygun olmaktadır. Ouki yaptığı çalışmada klinoptilolit ve şabazit ile ağır metal gideriminde %99’a ulaşan arıtma verimleri elde etmiştir ve bu çalışmada zeolit türlerinin yüksek seçicilikte özel sıralamasını, Klinoptilolit için; Pb> Cu> Cd> Zn> Cr> Co> Ni ve Şabazit için; Pb> Cd> Zn> Co> Cu> Ni> Cr olarak vermiştir. (Ouki, 1999) Doğal zeolitler, sulardan iyon değiştirme ile katyonları uzaklaştırmaktadır [14]. Klinoptilolit zeoliti Pb<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup> ve Mn<sup>+2</sup> gibi ağır metal iyonlarına karşı oldukça yüksek kapasitede seçiciliğe sahiptir. İyon değiştirici olarak kullanılabilen zeolit, sentetik iyon değiştiricilerle kıyaslandığında ekonomik bir doğal maddedir. Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal aminosilikatlardır. Ayrıca doğal zeolitler, stronsiyum (Sr) ve sezyum (Cs) gibi istenmeyen ağır metallerin uzaklaştırılmasında da iyon değiştirme özellikleri ile dikkat çekmişlerdir [15]. Bu özellik de zeolitleri atık su arıtımında tercih edilir duruma getirmektedir. Ayrıca zeolitlerin piyasa değeri oldukça düşüktür ve klinoptilolit kullanarak atık sulardan çeşitli ağır metaller uzaklaştırılmaktadır [16]. Idaho (USA)’da bir tesiste, günde 120 m<sup>3</sup> Sr ve Cs içeren atık su, klinoptilolit yataklı kolonlardan geçirilerek, atık sudaki Sr ve Cs’in %99,5’ini tutulmaktadır [17].

### Şehir Atık Sularından ve İçme Sularından Toksik Etkiye Sahip Amonyumun (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) Uzaklaştırılmasında.

Kentsel atık suların arıtılmasına yönelik ilk tesis 1975 yılında Minnesota (ABD)’de kurulmuş ve halen işletilmekte olan, bu tesiste günde 2.400.000 litre atık su, içerisinde 0,3-0,84 mm boyutlu klinoptilolitlerin (toplam 90 ton) bulunduğu kolonlardan geçirilerek temizlenmektedir [18].

**Çizelge 4.** Çevre kirliliği kontrolünde zeolit özelliklerine göre kullanıldığı alanlar.

| Çevre kirliliği kontrolünde zeolit kullanımı  | Özellikler      |             |           |                |
|---|-----------------|-------------|-----------|----------------|
|   | İyon değiştirme | Adsorpsiyon | Katalizör | Moleküler elek |
| 0,5-1,5; 0,8-2; 1-3 mm  |                 |             |           |                |
| Sanayi atık sularından Pb, Cu, Zn, Cd ve Hg gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında  | •               | •           |           |                |
| Şehir atık suları ve içme sularından toksik etkiye sahip amonyum(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) uzaklaştırılmasında                           | •               |             |           | •              |
| Su sertliğinin düşürülmesi, pH, iletkenlik düzenleyici ve içme suyu kalitesinin yükseltilmesi   | •               |             |           |                |
| Baca gazlarının temizlenmesi  | •               | •           |           | •              |
| Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi  | •               | •           |           | •              |
| Hava kirliliğine yol açan SO <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> gibi gazların tutulması | •               | •           | •         | •              |
| Çöp Deponi Alanları   | •               | •           |           | •              |
| Metalurji Uygulamaları  | •               |             |           |                |
| Kapalı mekanlarda kötü kokuların giderilmesinde   | •               | •           |           | •              |
| Nükleer atıklardaki Cs, Sr, Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması  | •               |             |           |                |

### **Su Sertliğinin Düşürülmesi, pH, İletkenlik Düzenleyici ve İçme Suyu Kalitesinin Yükseltmesinde.**

Suda sertlik meydana getiren Ca ve Mg iyonlarının uzaklaştırılması ile içme suyunun kalitesi yükseltilmektedir [18]. Yer altı sularının özgül (spesifik) elektriksel iletkenliği bir  $\text{cm}^3$  suyun  $25^\circ\text{C}$ 'de iletkenliği olarak tanımlanır ve sıcaklıkta her  $1^\circ\text{C}$ 'lik artış elektriksel iletkenliği yaklaşık %2 artırır. Elektriksel iletkenlik suyun çözünmüş tuz içeriğine bağlı olarak artar [19]. Doğal kaynak sularında önemli parametrelerden biri olan sertlik, sulara büyük oranda su içinde çözünmüş (+2) değerlikli katyonların, yani  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  içeriğinin bir sonucudur. Bu katyonlara karşı sertlikle ilgili  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{--}$  gibi anyonların bulunması da mümkündür. 0-75 mg/l  $\text{CaCO}_3$  bulunan sular "yumuşak"; 75-150 mg/l  $\text{CaCO}_3$  bulunan sular orta derecede sert ve 150-300 mg/l  $\text{CaCO}_3$  içeren sular sert, 300 mg/l  $\text{CaCO}_3$  ' in üzerinde ise "çok sert sular" olarak kabul edilmektedir. Ayrıca Ülkemizde en çok kullanılan sertlik derecelerinin mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  cinsinden değerleri: Fransız sertlik derecesi (Fr SD): 10mg/L; Alman sertlik derecesi:17,8 mg/L; İngiliz sertlik derecesi: 14,3 mg/L'dir. Sertlik parametresi, suyun evsel ve endüstriyel kullanım için uygunluğunun belirlenmesinde kullanılır. Sert sular sabunun köpürmesini engelleyen ve temizlik için çok sabun kullanımını gerektiren sular olarak tanımlanır. Bu sular sıcak halde nakledildikleri boruların iç çeperlerinde veya kazanların içinde çökelti teşkil ederek ısı transferini güçleştirir ve boru içi akımın hidrolik koşullarını kötüleştirir. Hidrosferde suların sertliği yerel olarak değişim gösterir. Kural olarak yüzeysel sular, yer altı sularından daha yumuşaktır. Genel olarak, suyun sertliği, yağmur suyundan başlayarak izlediği yol boyunca temasta bulunduğu jeolojik yapıyla yakından ilgilidir [19]. pH bir çözeltinin asit veya baz olma özelliğinin şiddetini gösteren bir parametredir. pH su temininde kimyasal koagülasyon, su yumuşatma ve korozyonun önlenmesinde çok büyük önem taşımaktadır. pH ile asidite ve alkalinite arasında büyük bir ilişki bulunmaktadır.

Doğal kaynak suyunda zeolit filtre kullanılarak, proses öncesi pH değeri 7.93'ten, 7.09'a düşürülerek, pH değerinde % 10.59 düşüş tespit edilmiştir. İletkenlikte %2.40, sıcaklıkta % 3.70 düşüş belirlenmiştir. Zeolit filtreden geçirilmeden önce sertliği 6.2 Fr SD iken; on kez süzülürken son süzütünün sertliği ise 2.5 Fr SD olarak belirlenmiş yani sertlik değerinde % 59.67 düşüş sağlanmıştır. Zeolit filtre kullanılarak, suyun sertliği çok büyük oranda düşürülmektedir [20].

### **Baca Gazlarının Temizlenmesinde.**

Kullanımları Petrol ve kömür yakan tesislerin bacalarından çıkan  $\text{SO}_2$  ve diğer kirletici gazların (NO ve yanmamış hidrokarbonlar) zeolit adsorpsiyon kolonlarından geçirilerek arındırılması mümkündür. Bu amaçla yapılan çalışmalar mordenit / klinoptilolitin yüksek  $\text{CO}_2$  konsantrasyonlarında bile etkin bir  $\text{SO}_2$  ayrımı sağlamaktadır.

### **Petrol Sızıntılarının Temizlenmesinde.**

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda, aktifleşmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartalok asit ve % 20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül Ağırlığı  $0.5 \text{ gr/cm}^3$  ve yağ adsorpsiyon kapasitesi 0.97 gr olan bu malzeme, 200 saatten fazla suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorplamaktadır [4].

### **Hava Kirliliğine Yol Açan $\text{SO}_2$ , CO, $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NH}_3$ ve $\text{NO}_x$ gibi Gazların Tutulmasında.**

Statik şartlarda 1g. klinoptilolit tarafından adsorplanan  $\text{SO}_2$  miktarı 200 mg. iken, dinamik şartlarda bu değer 40 mg. olur [18]. Na formundaki klinoptilolit için  $\text{CO}_2$  adsorpsiyon kapasitesi ise 125 mg/g olarak ifade edilir. Klinoptilolit üzerine gaz adsorpsiyonunda etkin olan parametreler, gaz moleküllerinin polar özelliği, elektronegatiflik değeri, molekül çapları, klinoptilolitteki katyon tipi, ortam sıcaklığı ve basıncıdır [4].

### **Çöp Deponi Alanları.**

Çöp depolama alanlarında geçirimsiz tabaka olarak kullanılacak malzemenin, kabul edilebilir hidrolik iletkenlik değerinin,  $1 \cdot 10^{-9}$  m/s değerinden büyük olmaması gerekmektedir [21]. Killer, düşük hidrolik iletkenlikleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile akla ilk gelen geçirimsiz tabaka malzemesidir. Ancak, killer sıcaklık ve su içeriği değişimlerinden oldukça fazla etkilenmekte; geçirimsiz malzemede şişme ve büzülme çatlakları oluşmakta ve dolayısıyla mühendislik parametreleri de istenilen düzeyden uzaklaşmaktadır [22]. Kil çeşitlerinin arasından en düşük hidrolik iletkenliğe sahip olan bentonit ile kum karıştırılarak kullanılmıştır. Bu karışım istenilen sonucu vermiş; ayrıca sıcaklık ve su içeriği etkisinde çatlaklar gözlenmemiştir. Bununla beraber, kumların adsorpsiyon kapasitelerinin olmamasından dolayı zararlı atık adsorpsiyonu hedeflenen miktarların oldukça altında kalmıştır [23].

Alternatif olarak kullanılan bir diğer malzeme ise geosentetik killerdir. Geosentetik killer, hem hidrolik iletkenlik hem de adsorpsiyon kapasitesi olarak beklenen düzeyde çalışmaktadırlar; fakat doğal bir malzeme olmadığından işleniş açısından pahalılık göstermekte ve bu yüzden tercih edilmemektedir [24].

Bu malzemelere alternatif olarak bentonitle zenginleştirilmiş zeolit karışımları kullanılmış ve sonuç olarak Bentonit-Zeolit'in, Bentonit-Kum ve geosentetik killerden daha olumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir [25]. Geçirimsiz tabaka uygulamalarında kum ve kil yerine adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan zeolit, bentonitle kullanıldığında, Bentonit-zeolit karışımının katyon değişim kapasitesi açısından bir üstünlük sağladığı yeterli hidrolik iletkenlik değerlerine ulaşıldığı ve herhangi bir büzülme çatlama da rastlanmadığı belirlenmiştir [26].

### **Metalurji Uygulamaları.**

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren, madencilik ve metalurjik faaliyetlerden oluşan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca, pirometalurji sanayinde  $\text{CaCO}_3$  ve doğal zeolit karışımı, Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanlan % 90 oranında yok edilmektedir [27].

### **Kapalı Mekânlarda Kötü Kokuların Giderilmesinde.**

Zeolitlerin belirli gazları adsorplama özelliği, koku kontrol uygulamalarında kullanılmalarını sağlar. Halka açık tuvaletler, ahırlar, süt çiftlikleri ve evcil hayvan beslenen evlerde amonyak buharlarını gidermek üzere kullanılması mümkündür. Özellikle evcil hayvan beslenen evlerde, hayvanların kumuna karıştırılan zeolit, birincil koku kaynağı olan amonyağın ve amonyumun giderimini sağlar [9].

### Nükleer Atıklardaki Cs, Sr ve Rb gibi Radyoaktif Maddelerin Uzaklaştırılmasında.

Nükleer santral atıklarında buluna ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr<sup>90</sup>, Cs<sup>137</sup>, Co<sup>60</sup>, Ca<sup>45</sup>, Cr<sup>51</sup> gibi izotoplar zeolitlerle tutulabilmektedir. Örneğin; klinoptilolit, mordenit ve şabazit birçok ülkede radyoaktif atıkların tutulmasında kullanılmaktadır. Bu şekilde atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolit ile birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu işlemlerde özellikle asitlere karşı dirençli olmaları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır [28].

## KAYNAKLAR

- [1] G. Gottardi, Mineralogy and Chrystal Chemistry of Zeolites, Natural Zeolites; Occurrence, Properties, Use, A selection of papers presented at Zeolites'76, an International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, Arizona, USA, (1976), pp. 31-44.
- [2] R. Scarmazzina, R. Aiello and A. Sontucci, Chabazitic Tuff for Thermal Storage, *Solar Energy*, 24 (1980), pp. 415-416.
- [3] C. Tien, Adsorbtion Calculations and Modeling, *Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, Butterworth-Heinemann, Newton* (1994).
- [4] D.W. Breck, Zeolites Molecular Sieves, *John Wiley&Sons NewYork* (1974), p. 771.
- [5] S. Babel, and T.A. Kurniawan, Low-cost Adsorbents for Heavy Metal Uptake from Contaminated Water, *J. Hazard. Mater.*, 9 (2003), pp. 219-243.
- [6] G.L. Rorrer and J.D. Way, Chitosan Beeds to Remove Heavy Metal From Wastewater, *Dalwoo-ChitoSan* (2002).
- [7] R. Virta, USGS Minerals Information, *US Geological Survey Mineral Commodity Summary* (2002).
- [8] T. Aoki and M. Munemori, Recovery of Chromium (VI) from Wastewaters with Iron (III) Hydroxide-I: Adsorption Mechanism of Chromium (VI) on Iron (III) Hydroxide, *Water Res.*, 16 (1982), pp. 793-796.
- [9] Ö. Bilgin, Gördes Zeolitlerinin Hammaddesel Özelliklerinin İncelenmesi ve Değişik Sektörlerde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir (2009), 174 pp.
- [10] O. Gürel, Moleküler Eleklerde Adsorpsiyonun Termodinamiği, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi Fizikokimya Kürsüsü, Ankara (1977).
- [11] <http://www.gsaresources.com/cationexchange.htm>, 2012.
- [12] S. Özaydın, Doğal Klinoptilolitlerin Türkiye'deki kullanım olanakları ve Gördes klinoptilolitlerinin ısı özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma, *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güneş Enerjisi Ana Bilim dalı, İzmir (2005), 165 pp.
- [13] A. Türkman, Ş. Aslan ve İ. Ege, Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi (Lead Removal From Wastewater by Natural Zeolites). *Deü. Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* (2001), Cilt: 3 Sayı: 2 Sh.
- [14] S.K. Ouki and M. Kavannagh, "Treatment of Metals-Contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites". *Water Science & Technology*, Vol.39, No. 10-11 (1999), pp. 115-122.
- [15] D.C. Grant, M.C. Skribi and A.K. Saha, Removal of radioactive contaminants from westvalley waste streams using natural zeolites. *Environ. Prog.*, 6 (1987), pp. 104-109.

[16] M.J. Zamzow and B.R. Eichbaum, Removal of heavy-metals and other cations from waste water using zeolites., *Sci. Technol.*, Sep. 25 (1990), pp. 1555-1569.

[17] B. Ersoy, Çeşitli kationik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-anyonik organik kirleticilerin tutulması, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (2000), 214 pp.

[18] F.A. Mumpton, Naturel Zeolites Occurence, Properties and Use, *Pergamon Pres.*, Oxford (1978), pp. 1-27.

[19] A. Samsunlu, Çevre Mühendisliği Kimyası, (4. baskı), Sam çevre teknolojileri merkezi yayınları, (1999),s: 120, 177, İstanbul.

[20] C. Örgveç and İ. İnanç, Doğal Zeolitlerin Doğal Kaynak Sularında pH, iletkenlik ve Sertlik özelliklerinin düzenleyicisi olarak kullanımı, *Şerefiye Kaynak Suyu İşletmeleri A.Ş. Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı*, Biyomut (2004), İstanbul.

[21] Y. Güney, ve H. Koyuncu, The behavior of bentonite-zeolite landfill versus salt and metal pollution, *6th International Symposium on Geoenvironmental Geotechnology and Global Sustainable Developments*, Chung-Ang University, Seoul, Korea (2002), pp. 61-68.

[22] C.H. Benson, and A.M. Othman, Hydraulic conductivity of compacted clay frozen in situ, *J. Geotech. Engng.*, ASCE, 119(2) (1993), pp. 276-294.

[23] D.I. Stewart, T.W. Cousens, P.G. Studds, and Y.Y. Tay, Design parameter for bentonite enhanced sand as a landfill liner, *Proc. Instn. Civil Engng.*, October, 137 (1999), pp. 189-195.

[24] J.F. Kraus, C.F. Benson, A.E. Erickson, and E.J. Chamberlain, Freeze thaw cycling and hydraulic conductivity of bentonitic barriers, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 123(3) (1997), pp. 229-238.

[25] K. Kayabalı, Engineering aspects of a novel landfill material: Bentonite amended natural zeolite, *Engineering Geology*, 46 (1997), pp. 105-114.

[26] A. Kaya, S. Durukan, A. Ören ve Y. Yükselen, Bentonit-Zeolit Karışımlarının Mühendislik Özelliklerinin Belirlenmesi, *İMO Teknik Dergi* (2006), Yazı 256, pp. 3879-3892.

[27] <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik630.pdf>, 2012.

[28] <http://www.zeoponix.com/zeolite.htm>, 2012.