

**Doğal Zeolitlerin Atıksu Arıtımında Kullanımı***Use of Natura/ Zeolites for Wastewater Treatment*

Ayşenur UĞURLU, Aytunç PINAR

*Çevre Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, Beytepe, Ankara***ÖZ**

Katı atıkların arazide depolanması, diğer katı atık bertaraf yöntemlerinden daha pratik ve ekonomik bir yöntemdir. Ancak, bu alanlarda oluşan çöp sızıntı suları önemli çevresel sorunlar yaratmaktadır. Sızıntı suları yüksek miktarda KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), BOİ (Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı) ve amonyak içermektedir. Bu çalışmanın amacı, doğal zeolitlerin sızıntı sularında bulunan amonyağın giderilmesinde kullanımının araştırılmasıdır. Kesikli ve sürekli sistemlerde yapılan çalışmalarda Bigadiç ve Gördes yörelerinden elde edilen zeolitlerin (klinoptilolit) amonyak adsorplama kapasiteleri, zeolit partikül büyüklüğü ve amonyak konsantrasyonunun fonksiyonu olarak incelenmiştir. Her iki zeolit örneğinde de benzer amonyak giderimleri elde edilmiştir. Amonyak adsorpsiyon kapasitesi, sızıntı suyunda bulunan amonyak konsantrasyonuyla orantılıdır. Sızıntı suyunda bulunan diğer katyonların amonyakla yarışı yüzünden zeolitlerin amonyak değişme kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Amonyak giderimi, klinoptilolit, sızıntı suyu, zeolit.

**ABSTRACT**

*Solid waste dumping on land is the most practical and economical method among other solid waste treatment methods. However, the leachate generated from these areas is a significant environmental hazard. The landfill leachate is usually high strength wastewater with high chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD) values, as well as with high ammonium ion concentrations. The objective of this study is to investigate the capacity of natura zeolite (clinoptilolite) to remove ammonium ions present in landfill leachate under both batch and flow-through conditions. The ammonium adsorption capacity of zeolites from Bigadiç and Gördes area in Turkey was tested with respect to ammonium concentration in leachate and zeolite particle size. Ammonium adsorption increased with decreasing particle size. On the other hand, both zeolite types exhibited similar ammonia nitrogen (NH<sub>3</sub>-N) removing capacity. Ammonium adsorption capacity increased with increased ammonium concentration in the leachate. It was observed that ammonium exchange capacity of the zeolites was reduced due to the competition with coexisting cations present in the leachate.*

**Keywords:** Ammonium removal, clinoptilolite, landfill leachate, zeolite.

## GİRİŞ

Yüksek azot konsantrasyonları su ortamlarının kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır. Kontrol edilmediği takdirde çöplüklerden oluşan sızıntı suları da içerdikleri yüksek azot konsantrasyonlarından dolayı ciddi çevresel sorunlar oluşturmaktadır. Çöp depolama alanına düşen yağış, eriyen kar, yeraltı suyu girişi vb. faktörlerin yanısıra çöplüğün yaşı, oturması, üzerinde yetişen vejetasyon gibi faktörler, sızıntı suyu oluşumunu etkilemektedir.

Sızıntı suları yüksek  $\text{KOİ}$ ,  $\text{BOİ}_5$ , amonyak azotu içerirken, oldukça düşük  $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$  ve  $\text{KOİ}/\text{NH}_4^+-\text{N}$  oranlarına sahiptir. Bu durum da, sızıntı sularının biyolojik olarak arıtımını olumsuz olarak etkilemektedir. Sızıntı sularında bulunan yüksek organik ve inorganik maddelerin giderimi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler gerekmektedir. Yüksek  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  içeriğine sahip sızıntı sularının ise biyolojik arıtımı zordur. Bu nedenle amonyak azotunun önceden arıtılması, sızıntı sularının arıtımı için faydalı olmaktadır.

Zeolitler kristal yapıda hidrasyona uğramış alüminyum silikatlardır. Kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi için yüksek iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. Net bir negatif yapısal yükü vardır (Mier vd., 2001). Zeolitler amonyum iyonu ( $\text{NH}_4^+$ ) ve diğer katyonları tutma kapasitesine sahiptir.  $\text{NH}_4^+$ 'ün giderilmesi, zeolit türüne (örn. klinoptilolit), partikül büyüklüğüne ve atıksudaki anyon-kasyon kompozisyonuna bağlıdır (Nguyen ve Tanner, 1998). Zeolitler ayrıca bazı ağır metallere karşı da seçiciliğe sahiptir ( $\text{Pb}^{+2}$ ,

$\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ) (Kasraoul-Oukl vd., 1993). Zeolitlerin amonyak giderme kapasitesi ise, zeolitte bulunan kalsiyum, magnezyum, potasyum ve sodyum gibi katyonlarla yer değiştirmesinden etkilenmektedir.

Klinoptilolit doğada en yaygın olarak bulunan doğal zeolittir.  $(\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_{2n+2})\text{M}_m \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , klinoptilolitin kimyasal formülüdür. Klinoptilolitin  $(\text{Si}+\text{Al})/0$  oranının 0.5 olması istenmektedir. Klinoptilolitin amonyak giderme kapasitesi zeolit yapısı içindeki  $\text{Al}^{3+}$ 'un,  $\text{Si}^{+4}$  ile yer değiştirmesi ile gerçekleşir.  $\text{Al}^{3+}$  ile yer değiştiren her  $\text{Si}^{+4}$  kadar bir negatif yük oluşmaktadır. Oluşan bu negatif yükü dengelemek için ise yüksek miktarda katyon (örn.  $\text{NH}_4^+$ ) gerekmektedir (Oldenburg ve Sekulov, 1995).

Bu çalışmanın amacı, çöplük sızıntı sularında bulunan  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 'in doğal zeolit ile gideriminin incelenmesidir. Bu amaçla, amonyak giderim kapasitesini etkileyen zeolit partikül büyüklüğü, başlangıç amonyak konsantrasyonu gibi faktörler incelenmiştir.

## YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan zeolitler Türkiye'de iki farklı bölgeden, Bigadiç ve Gördes'ten alınmıştır. Deneysel çalışmalar, kesikli sistemlerde (belirli miktarda zeolit sabit bir hacimdeki sızıntı suyuyla karıştırılması) ve sürekli bir sistemde (dolgu kolon) sürdürülmüştür.

### Zeolit Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kesikli çalışmalarda Bigadiç Zeoliti 6

(<3.35 mm), 7 (<2.80 mm), 8 (<2.36 mm) mesh boyutları ile toz (<0.3 mm) boyutlarına getirilmiştir. Gördes zeoliti ise 16 mesh (0.85 mm<, >1.7 mm) ve toz boyutlarında temin edilmiştir. Zeolit örnekleri, katyon değişim kapasitesinin artırılması amacıyla NaCl kullanılarak homoiyonik sodyum formuna getirilmiştir. Bunun için 10 g zeolit 100 ml 1 M NaCl ile 120°C'de 24 saat işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra distile su ile yıkayıp kurutulduktan sonra çalışmalarda kullanılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan zeolitlerin kimyasal kompozisyonu (X-ray powder diffraction) Tablo 1'de verilmektedir.

**Çizelge 1.** Zeolitlerin kimyasal kompozisyonu (%).

**Table 1.** Chemical composition of zeolites

Parametre	Bigadiç Zeoliti	Gördes Zeoliti
SiO <sub>2</sub>	68.6	71.4
2	11.7	11.3
Fe <sub>2</sub> O	1.1	1.1
CaO	4.5	1.7
MgO	1.3	0.5
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.8
K <sub>2</sub> O	3.5	4.2
TiO <sub>2</sub>	0.065	0.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.034	0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	
MnO	0.046	0.02
LOI*	9.63	6.13

\*LOI; Ateşte kayıp

## Sızıntı Suyu

Ankara-Mamak Çöp Depolama Alanı'na 1978 yılından beri Ankara metropolitan alanının çöpleri dökülmektedir. Bu sahanın yüzey alanı yaklaşık 25 ha olup çöp yığınlarının derinliği 50 ile 75 m arasında değişmektedir. Bu alanda günde yaklaşık 3500 ton katı atık depolanmaktadır. Bu alandan oluşan sızıntı suları 3.5 l/sn'lik bir debi ile akarak İmraroh Çayı'na karışmaktadır. Sızıntı suyunun genel kompozisyonu Tablo 2'de özetlenmektedir.

**Çizelge 2.** Sızıntı suyunun karakteristikleri.  
**Table 2.** Characteristics of leachate.

Parametre	Aralık
AKM(mgl')	300-460
pH	7.7-8.4
Eİ (mS cm <sup>-1</sup> )	22.6-34.6
BOİ (mg l <sup>-1</sup> )	230-1360
KOİ (mg T <sup>1</sup> )	3500-4250
P0 <sub>4</sub> -P (mg f)	5-108
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg l <sup>-1</sup> )	3000-4000
Mg <sup>++</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	583-923
Ca <sup>++</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	177-182
K <sup>+</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	2340-15080
Na <sup>+</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	1481-17752
Fe <sup>+++</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	11.7-42.8
Cr <sup>++</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	0.3-10

Görüleceği üzere sızıntı suyunun BOİ/KOİ oranı 0.4, KOİ/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N oranı 1.1 olup pH'sı 8.4'tür. Bu özellikler çöpün metanojen fazında

(<3.35 mm), 7 (<2.80 mm), 8 (<2.36 mm) mesh boyutları ile toz (<0.3 mm) boyutlarına getirilmiştir. Gördes zeoliti ise 16 mesh (0.85 mm<, >1.7 mm) ve toz boyutlarında temin edilmiştir. Zeolit örnekleri, katyon değişim kapasitesinin artırılması amacıyla NaCl kullanılarak homoiyonik sodyum formuna getirilmiştir. Bunun için 10 g zeolit 100 ml 1 M NaCl ile 120°C'de 24 saat işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra distile su ile yıkayıp kurutulduktan sonra çalışmalarda kullanılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan zeolitlerin kimyasal kompozisyonu (X-ray powderdiffraction) Tablo 1'de verilmektedir.

**Çizelge 1.** Zeolitlerin kimyasal kompozisyonu (%).

**Table 1.** Chemical composition of zeolites

Parametre	Bigadiç Zeoliti	Gördes Zeoliti
SiO <sub>2</sub>	68.6	71.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.7	11.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	1.1
CaO	4.5	1.7
MgO	1.3	0.5
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.8
K <sub>2</sub> O	3.5	4.2
TiO <sub>2</sub>	0.065	0.08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.034	0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	-
MnO	0.046	0.02
LOI*	9.63	6.13

\*LOI; Ateşte kayıp

### Sızıntı Suyu

Ankara-Mamak Çöp Depolama Alanı'na 1978 yılından beri Ankara metropolitan alanının çöpleri dökülmektedir. Bu sahanın yüzey alanı yaklaşık 25 ha olup çöp yığınlarının derinliği 50 ile 75 m arasında değişmektedir. Bu alanda günde yaklaşık 3500 ton katı atık depolanmaktadır. Bu alandan oluşan sızıntı suları 3.5 l/sn'lik bir debi ile akarak İmrahor Çayı'na karışmaktadır. Sızıntı suyunun genel kompozisyonu Tablo 2'de özetlenmektedir.

**Çizelge 2.** Sızıntı suyunun karakteristikleri.  
**Table 2.** Characteristics of leachate.

Parametre	Aralık
AKM (mg l <sup>-1</sup> )	300-460
pH	7.7-8.4
Eİ (mS cm <sup>-1</sup> )	22.6-34.6
BOİ (mg l <sup>-1</sup> )	230-1360
KOİ (mg l <sup>-1</sup> )	3500-4250
P0 <sub>4</sub> -P (mg l <sup>-1</sup> )	5-108
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg l <sup>-1</sup> )	3000-4000
Mg <sup>++</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	583-923
Ca <sup>++</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	177-182
K <sup>+</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	2340-15080
Na <sup>+</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	1481-17752
Fe <sup>+++</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	11.7-42.8
Cr <sup>++</sup> (mg l <sup>-1</sup> )	0.3-10

Görüleceği üzere sızıntı suyunun BOİ/KOİ oranı 0.4, KOİ/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N oranı 1.1 olup pH'sı 8.4'tür. Bu özellikler çöpün metanojen fazında

Maksimum amonyak azotu giderimi, minimum başlangıç amonyum konsantrasyonunda elde edilmiştir (bütün partikül boyutlarında  $60 \text{ mgNH}_4^+-\text{N}$ ). Bu konsantrasyonda giderim verimleri 6#, 7#, 8# ve toz boyutlarındaki Bigadiç zeoliti için sırasıyla % 61.4, 63.3, 73.8 ve 79.7 olarak gerçekleşmiştir. Gördes zeoliti 16 mesh ve toz boyutlarında sırasıyla %84 ve 89 amonyum giderim verimleri elde edilmiştir. Gördes zeoliti ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, Gördes zeolitlerinin, Bigadiç zeolitlerinden daha verimli olduğu görülmüştür. Bu durumun da, Gördes zeolitinin Bigadiç zeolitinden daha fazla Si/Al oranına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4. Değişik başlangıç koşullarında amonyum adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mgNH}_4^+-\text{N g}^{-1}$ )-

**Table 4.** Ammonium adsorption capacity ( $\text{mgNH}_4^+-\text{N g}^{-1}$ ) under different initial ammonium concentrations.

Zeolit	Boyut	Konsantrasyon (mg/l)				
		500	250	150	125	60
Bigadiç	6#	6.13	3.31	2.12	1.79	0.96
	7#	6.30	3.21	2.10	1.81	0.99
	8#	7.58	4.45	2.93	2.55	1.29
	Toz	8.22	4.21	2.75	2.30	1.25
Gördes	16#	8.49	4.55	2.99	2.53	1.30
	Toz	8.90	4.60	3.00	2.58	1.56

Tablo 4'ten görüleceği üzere zeolitlerin amonyum adsorplama kapasiteleri sızıntı suyunda bulunan amonyum konsantrasyonu arttıkça yükselmiştir. Bigadiç zeolitinin 6#, 7#,

8# ve toz boyutlarında, uygulanan en yüksek amonyum konsantrasyonunda ( $500 \text{ mg/l}$ ), elde edilen amonyum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 6.13, 6.30, 7.58 ve  $8.22 \text{ mg NH}_4^+-\text{N/g}$ 'dir. Gördes zeolitlerinin daha yüksek amonyum adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. 16# ve toz boyutlarında, sırası ile 8.49 ve  $8.90 \text{ mg NH}_4^+-\text{N/g}$  kapasite değerleri elde edilmiştir.

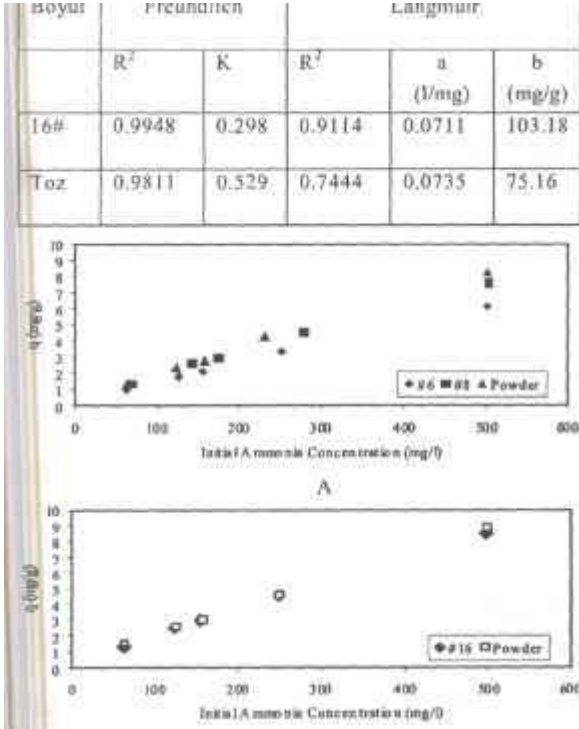
Zeolit partikül büyüklüğünün de amonyum adsorpsiyon kapasitesini etkileyen diğer bir faktör olduğu görülmüştür (Tablo 3, 4). Zeolit partikül büyüklüğü düştükçe, amonyak giderimi de artmıştır. Toz Bigadiç zeolitinin, 6# boyutundan 1.3 kez daha yüksek amonyak adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu fark, zeolit partikül büyüklüğü düştükçe yüzey alanının artmasına bağlanmaktadır. Ancak, 16# ve toz boyutlu Gördes zeolitlerinin amonyum adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki fark önemsizdir. Bunun nedeni de partikül büyüklüklerinin birbirine çok yakın olmasına bağlanmaktadır.

Yapılmış olan çalışmalar, atıksuda amonyak ile yarışa giren diğer iyonların bulunması, zeolitin amonyak iyon değişim kapasitesini düşürdüğünü göstermiştir (Liu ve Lo, 2001). Yüksek Si/Al oranı, klinoptilolitin düşük yüklü kationlara ( $\text{NH}_4^+$ ) olan (divalent kationlar) seçiciliğini zayıflatmaktadır (Langella vd., 2000).  $\text{K}^+$  ve  $\text{Na}^+$  gibi  $\text{NH}_4^+$  ile yarışa giren kationlar, zeolitteki iyon değişimi alanları için yarışa girerek amonyum adsorpsiyonunu düşürmektedir. Sızıntı suyunda bulunan bu kationların etkisini incelemek amacıyla, çalışmalar sentetik olarak hazırlanan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisi ile de tekrarlanmış ve zeolitin yaklaşık % 20 daha fazla amonyum

olmaktadır. Her iki değer de partikül büyüklüğünün düşmesi ile amonyum adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir. Gördes zeoliti ile elde edilen sonuçlar Tablo 6'da sunulmaktadır. Şekil 1'de görüleceği üzere, amonyum adsorpsiyon kapasitesi  $q$  (her mg zeolit tarafından adsorplanan gN) her iki zeolit için de partikül büyüklüğü düştükçe ve atık sudaki başlangıç amonyak konsantrasyonu arttıkça, artmıştır.

**Çizelge 6.** Gördes zeolitinin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

**Table 6.** The Langmuir and Freundlich isotherm coefficients obtained for Gördes zeolite.



**Şekil 1.** Değişik partikül büyüklüklerindeki, a) Bigadiç ve b) Gördes zeolitlerinin değişik başlangıç amonyak konsantrasyonlarında amonyak adsorpsiyon kapasiteleri.

**Figure 1.** Ammonium adsorption capacity of idifferentpartide sizedzeolite at different initial ammonia concentrations for a) Bigadiç and b) Gördes zeolites.

## SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar her iki zeolitinin de sızıntı suyundan amonyak giderme potansiyellerinin olduğunu göstermektedir. Gördes zeoliti, Bigadiç zeolitinden yaklaşık %9 daha fazla amonyak giderme kapasitesine sahiptir. Partikül büyüklüğü ve başlangıç amonyak konsantrasyonları bu kapasiteyi etkilemektedir. Amonyakla yarışa giren iyonlar bulunmasına karşın, zeolitlerin sızıntı suyundan yüksek amonyak giderme kapasitesinin olduğu ve her iki zeolitinin de sızıntı suyunun arıtılmasında bir ön arıtma alternatifi olduğu görülmüştür.

## DEĞİNİLEN BELGELER

- APHA, 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Ed, APHA, AWWA, WPCF.
- Kasraoul-Oukl, S. Cheeseman, C. ve Perry R., 1993. Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal. Environmental Science and Technology, 27,1108-1116.
- Komarowski, S. ve Yu, Q., 1997. Ammonium ion removal from wastewater using Australian natural zeolite: Batch equilibrium and kinetic studies. Environmental Technology, 18,1085-1097.
- Langella, A., Pansini M., Cappelletti P, Gennaro B. de, Gennaro M. de' ve Colellaet C, 2000.  $NH_4^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  exchange for  $Na^+$  in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. Microporous and Mesoporous Materials, 37(3), 337-343.
- Liu, C.H. ve Lo, K.V., 2001a. Ammonia removal from composting leachate using zeolite.I.

- Characterization of Zeolite. *Journal of Environmental Science and Health*, 36(9), 1671-1688.
- Liu, C.H. ve Lo, K.V., 2001b. Ammonia removal from composting leachate using zeolite.II. A study using continuous flow packed column. *Journal of Environmental Science and Health*, 36(5), 667-675.
- Mier M. V., Callejas R. L., Gehr R., Cisneros B. E. J. ve Alvarez R J. J., 2001. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: Multi-component ionic exchange. *Water Resources Research*, 25(2), 373-378.
- Nguyen M. L. ve Tanner C.C., 1998. Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 41,427-446.
- Oldenburg M. ve Sekulov I., 1995. Multipurpose filters with ion exchange for the equalization of ammonia peaks. *Water Science and Technology*, 32(7), 199-206.