

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EGE BÖLGESİ UÇUCU KÜLLERİNDEN
SENTETİK ZEOLİT ÜRETİMİ
PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Elif KANTÜRK

Eylül, 2006
İZMİR

**EGE BÖLGESİ UÇUCU KÜLLERİNDEN
SENTETİK ZEOLİT ÜRETİMİ
PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı**

Elif KANTÜRK

**Eylül, 2006
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Elif KANTÜRK, tarafından **Prof. Dr. Üner İPEKOĞLU** yönetiminde hazırlanan **“Ege Bölgesi Uçucu Küllerinden Sentetik Zeolit Üretimi Parametrelerinin Araştırılması”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Üner İPEKOĞLU

Danışman

.....
Prof. Dr. Yaşar ÇİLİNGİR

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Ümit CÖCEN

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans tezimi hazırlamamda sonsuz anlayışından dolayı danışmanım Prof. Dr. Üner İPEKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların yapım, yazım aşamalarında ve düzenlenmesinde yardımlarından dolayı Sayın Arş. Gör. Gül GÜLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman inanan ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Elif KANTÜRK

EGE BÖLGESİ UÇUCU KÜLLERİNDEN SENTETİK ZEOLİT ÜRETİMİ PARAMETRELERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Elektrik üreten termik santrallerde kömürün yanması sonucu katı atıklar (curuf ve uçucu kül) oluşmaktadır. Son yıllarda bu atıkların depolanmasının maliyetinin düşürülmesi ve depolama sırasında çevresel etkilerinin en aza indirilebilmesi için uçucu küllerin değerlendirilmesi yönünde dünyada ve ülkemizde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan biri de endüstride geniş uygulama alanı olan zeolitlerin sentezidir. Çeşitli yollarla elde edilebilen sentetik zeolitlerin, doğal zeolitlere göre birçok avantajı vardır. Bu avantajlar; Yüzey alanlarının daha geniş olması, adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olması, iyon değiştirme kapasitelerinin yüksek olması olarak sıralanabilir.

Bu çalışma kapsamında Soma ve Yatağan Termik Santrallerinin uçucu külleri kullanılarak alkali esaslı bir ortamda, ısıtım işlem ve hidrotermal işlemler uygulanarak sentetik zeolit üretimine çalışılmış, bu işlemler sonrasında ürün karakterizasyonu elektron mikroskopunda yapılmış ve EDX ve XRD ile bazı analiz sonuçları alınmıştır. Elde edilen ürünlerin sentetik zeolit yapısına çok benzeyen sodalit olduğu saptanmıştır. Sodalit oluşumunun nedenleri belirtilmiştir.

Anahtar sözcükler: Uçucu kül, zeolit sentezi

INVESTIGATION OF VARIOUS PARAMETERS FOR SYNTHETIC ZEOLITE PRODUCTION FROM FLY ASHES

ABSTRACT

Burning of coal, power plants produce solid waste in the form of slag and fly ash. In recent years there is a great deal of research conducted to reduce the cost of disposal of this waste to minimize the environmental impacts. One of the approaches is convert the fly ashes to zeolites. Synthetic zeolites, which can be obtained in many different ways, have favorable advantages compared to natural zeolites. The most prominent at these advantages are; high ion exchange capacity, wide surface area and high adsorption capacity.

In this study, coal fly ash samples obtained from Soma and Yatağan power plants were used in the process of synthesizing zeolite. In an alkali ambient, fusion and hydrothermal treatment were applied for the process. To obtain the best results in synthesizing zeolite, necessary parameters were investigated. The samples obtained from experiments were scanned under electron microscope SEM and XRD. It is established that the products obtained, which are very similar to synthetic zeolite structure, are sodalite. And it is a reason of sodalite formation is noticed.

Keywords: Fly ash, zeolite synthesis

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ – UÇUCU KÜL.....	2
2.1 Uçucu Küllerin Özellikleri	2
2.1.1 Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri.....	2
2.1.2 Uçucu Küllerin Mineralojik ve Kimyasal Özellikleri	3
2.1.3 Uçucu Küllerin Puzolonik Özellikleri.....	3
2.2 Uçucu Küllerin Çevresel Etkileri.....	4
2.3 Küllerin Kullanım Alanları.....	5
2.3.1 Uçucu Küllerin Betonda Kullanılması.....	7
2.3.1.1 Uçucu Külün Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılması.....	8
2.3.1.2 Yol Döşemelerinde uçucu Külün Kullanılması.....	9
2.3.2 Uçucu Külün Tarımda Kullanımı.....	9
2.3.2.1 Toprak Yapısındaki Değişiklik.....	9
2.3.2.2 Hacim Yoğunluğundaki Değişiklik.....	9
2.3.2.3 Toprağın Su Tutma Kapasitesi.....	10
2.3.2.4 Toprakta Alkali.....	10
2.3.2.5 Toprağın Dış Tabakası Üzerine Etkisi.....	10
2.3.2.6 Yer altı Suları.....	10

2.3.2.7 Ağır Metal Ve Toksik Madde Bitkiler Tarafından Alınması, Emilmesi, Soğurulması.....	10
2.3.3 Cam Ve Seramik Malzemesine Katkı Maddesi Olarak Kullanılması	11
2.3.4 Bileşiğe Giren Madde Olarak.....	11
2.3.5 Endüstriyel Atıkların Temizlenmesinde Kullanımı.....	11
2.4 Türkiye'nin Enerji Üretiminde Linyitin Yeri.....	12
BÖLÜM ÜÇ – ZEOLİT.....	16
3.1 Tanımı.....	16
3.2 Zeolitlerin Mineralojisi ve Kristal Kimyası	16
3.3 Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	18
3.3.1 İyon Değiştirme.....	19
3.3.1.1 İyon değiştirme Kapasitesi.....	19
3.3.2 Adsorplama.....	19
3.3.3 Dehidratasyon.....	20
3.4 Zeolit Minerallerinin Jeoloji.....	20
3.4.1 Oluşumu	20
3.5 Rezervler.....	22
3.5.1 Dünya Zeolit Rezervleri.....	22
3.5.2 Türkiye Zeolit Rezervleri.....	24

3.6 Yapay Zeolitler	25
3.6.1 Yapay Zeolit Üretimi.....	25
3.6.1.1 Hidrojen Üretim Yöntemi.....	25
3.6.1.2 Doğal Minarelerin Hammadde Olarak Kullanımı	26
3.6.1.3 Uçucu Küllerin Hammadde Olarak Kullanımı.....	27
3.6.2 Yapay Zeolit Türleri.....	29
3.6.2.1 Zeolit A.....	29
3.6.2.2 Zeolit X.....	30
3.6.2.3 ZSM 5 ve ZeolitY.....	31
3.7 Tüketim Alanları.....	32
3.7.1 Kirlilik Kontrolü.....	32
3.7.1.1 Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi.....	32
3.7.1.2. Atık Suların Temizlenmesi.....	32
3.7.1.3 Baca Gazlarının Temizlenmesi.....	33
3.7.1.4 Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi.....	33
3.7.1.5 Oksijen Üretimi.....	33
3.7.1.6 Çöp Deponi Alanları.....	34
3.7.2 Enerji.....	34
3.7.2.1 Kömürün Yeraltında Gazlaştırılması.....	34
3.7.2.2 Doğal Gazların Saflaştırılması.....	34
3.7.2.3 Güneş Enerjisinden Faydalanma.....	35
3.7.2.4 Petrol Ürünleri Üretimi.....	35
3.7.3 Tarım ve Hayvancılık.....	35
3.7.3.1 Gübreleme ve Toprak Hazırlanması.....	35
3.7.3.2 Tarımsal Mücadele.....	36
3.7.3.3 Toprak Kirliliğinin Kontrolü.....	36
3.7.3.4 Besicilik.....	36
3.7.3.5 Organik Atıkların Muamelesi.....	36
3.7.3.6 Su Kültürü.....	36

3.7.4 Madencilik ve Metalürji	37
3.7.4.1 Maden Yataklarının Aranması.....	37
3.7.4.2 Metalürji.....	37
3.7.5 Diğer Kullanım Alanları	37
3.7.5.1 Kağıt Endüstrisi.....	37
3.7.5.2 İnşaat Sektörü.....	37
3.7.5.2.1 Hafif Agregat.....	38
3.7.5.2.2 Boyutlandırılmış Taş.....	38
3.7.5.3 Sağlık Sektörü.....	38
3.7.5.4 Deterjan Sektörü.....	38
BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
4.1 Malzeme.....	40
4.1.1 Mineralojik Yapı.....	40
4.1.2 Kimyasal Kompozisyon.....	40
4.1.3 Uçucu Kül Karakterizasyonu.....	41
4.1.3.1 Binoküler mikroskop.....	41
4.1.3.2 Elektron Mikroskop.....	43
4.2 Yöntem.....	46
4.2.1 Kalsinasyon İşlemi.....	48
4.2.2 HCl İle Muamele.....	48
4.2.3. NaOH Etkisi.....	48
4.2.4 Isıl İşlem Sıcaklığı.....	49
4.2.5 Hidrotermal İşlem Zamanı Etkisi.....	49
BÖLÜM BEŞ – SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR.....	59

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Linyitle çalışan termik santraller sadece gaz emisyonları ile değil ayrıca katı atıkları (uçucu küller ve curuf) ile de önemli çevresel problemler oluşturabilirler. Son yıllarda uçucu kül miktarı tüm dünya çapında hızla artmakta ve bu derece büyük miktardaki külün tasfiyesi acil bir sorun haline almaktadır. Türkiye’de kömürle çalışan santrallerde yılda 16 milyon ton uçucu kül üretilmektedir (Sümer, 2006). Atıkların elden çıkarılma maliyetinin düşürülmesi ve çevresel etkinin en aza indirgenmesi için uçucu küllerin uygun bir şekilde kullanımıyla ilgili çeşitli yaklaşımlar öne sürülmektedir.

Uçucu kül, esas olarak kömürün yanması sonucu geride kalan inorganik bileşiklerden gelen bazı oksitlerden oluşmuştur. Külün temel bileşen (SiO_2 ve Al_2O_3) miktarları kömür tipine göre az sayıda farklılıklar göstermektedir. Uçucu küller ile bazı volkanik kayaların kimyasal bileşimlerinin benzerliğinden yola çıkarak bu tez çalışması kapsamında uçucu küllerden sentetik zeolit üretimi parametreleri araştırılmasına ve elde edilmesine gidilmiştir.

Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmalıdır. Geniş yüzey alanı yüksek katyon değişimi kapasitesine sahiptir.

- Gaz adsorpsiyonu: Gaz moleküllerini seçici olarak adsorbe eder.
- Su adsorpsiyonu/desorpsiyonu: Zeolit matrisinde herhangi bir fiziksel veya kimyasal işlem olmaksızın su adsorpsiyonunun tersini yapabilir.
- Katyon değişimi: Katyon seçiciliği esasına dayalı olarak katyonu diğer katyonlarla değiştirebilir.

Ancak, endüstride kullanılabilen zeolitlerin sınırlı olması nedeniyle yapay zeolitlerin üretimine gidilmiştir. Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük moleküler elek boşluğuna ve daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları nedeniyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler.

BÖLÜM İKİ

UÇUCU KÜL

Uçucu küllerin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve puzolanik özelliklerinin en belirgin ortak yanı, bunların yöreden yöreye, hatta aynı yörede dahi değişkenlik göstermesidir.

Bu değişkenlik;

- Uçucu külün kaynağını oluşturan kömürün türü ve değişkenliğine,
- Kömürün yakılmadan önceki öğütülme (pulvarizasyon) derecesine,
- Kazan türüne,
- Yakma sıcaklığı ve diğer işletme parametrelerine,
- Kül toplama ve uzaklaştırma sistemlerinin özelliklerine ve işleyişine,
- Çevre korunması amacıyla kömüre ilave edilen katkı maddeleri gibi faktörlerde zamana göre değişebilmelerinden kaynaklanan özelliklere bağlıdır.

2.1 Uçucu Küllerin Özellikleri

2.1.1 Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri

Uçucu kül koyu gri renkte çok ufak taneli bir malzemedir. Renginin koyuluğu açıklığı, elde edildiği kömüre ve yanış özelliğine bağlıdır. Yanmanın tam olmadığı durumda oluşan uçucu küle siyah renk veren içindeki yanmamış karbondur. İyi yanma sonucu oluşan uçucu kül diğerine göre daha açık renktedir.

Uçucu külün inceliği öncelikle kazana verilen kömürün öğütülme derecesine bağlıdır. İnceliğe etki eden ikinci faktör küllerin mümkün olabildiğince bacadan kaçmasına mani olunarak tutulmasıdır. Bacadan çıkan kısım azaldıkça incelik artar. Boyutları genellikle 0,5 ile 200 mikron arasında değişen camsı ve çoğunlukla küresel karakterdeki parçacıklardır. Spesifik yüzeyleri ortalama 2800–3800 cm²/gr dolayındadır.

Uçucu külün yoğunluğu; inceliğine ve mineralojik yapısına bağlıdır. İçi dolu küresel tanelerden meydana gelen uçucu küllerin mutlak yoğunluğu 2,2-2,7 gr/cm³ arasındadır (EİE, 1979 ve 1982).

2.1.2 Uçucu Küllerin Mineralojik ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal kompozisyon olarak incelendiğinde, uçucu küllerin SiO₂ , Fe₂O₃ ve MgO' in yer aldığı bileşiklerden ve diğer komponentlerden görülmektedir. İçerisinde buluna karbon miktarı kömür tipine ve yakma işlemine göre değişiklikler göstermektedir. Ayrıca, kullanılan kömür tipine bağlı olarak bazılarında önemli miktarda CaO bulunabilmektedir. Türkiye’de bu tür sınıflandırma kullanılmamakla birlikte, bazı ülkelerin standartlarında, %10 dan daha fazla miktarda CaO bulunduran küller “yüksek kireçli uçucu kül” olarak tanımlanmaktadır (Kefelioğlu, 1998).

Mineralojik ve kimyasal özellikler açısından uçucu küller, içi boşluklu ve boşluksuz, camsal kürecikler süngerimsi mineral parçacıklar ve yanmamış taneciklerden oluşurlar. Kimyasal yapılarında temel element olarak Si, Al, Ca ve S bulunur. Uçucu küllerin matrisi esas olarak alüminyum silikat ve bunlarla birlikte bulunabilen Fe, Mg, Na, K, Ca, Ti, ve nadir toprak elementlerinden oluşur. Uçucu olan veya uçucu oksitleri oluşturan As, Cd, Ga, Mo, Pb, Se ve Zn gibi elementler matrise girme eğilimi göstermezler (Çancı v.d., 1997).

2.1.3 Uçucu Küllerin Puzolonik Özellikleri

ASTM C618’e göre puzolanlar kendi başına bağlayıcı özeliği çok az olan veya hiç olmayan, fakat doğal yapıları gereği veya öğütülme sonucu çok ince taneli duruma getirildiklerinde ve rutubetli ortamda kireç (kalsiyum hidroksit) ile reaksiyona girerek bağlayıcı özellikteki bileşenlerin oluşmasını sağlayan silisli veya silis alüminli malzemelerdir. Betondan en yaygın kullanılan puzolanlar uçucu küllerdir.

Uçucu külün puzolan olarak kullanılması çok değişken olan fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre belirlenir ve çok sınırlıdır. Bu özelliklerin çok değişken olması uçucu külün elde edildiği kömürün içindeki minerallerinde çeşitliliğine bağlı olmasının yanında, kazanın çalışma şartlarına, pulvarize kömürün yanma öncesi

hazırlığının kalitesine, kömüre katılan kirliliği önleyici maddelere ve toplama metoduna bağlıdır. Külün bu çeşitliliği puzolanik aktivitesinin değerlendirilmesini ve sınıflandırılmasını engellemektedir.

Puzolanik aktivitenin yanı sıra birçok alt-bitümlü ve linyit kömürü külünün kendi kendilerine sertleşme özelliği gösterdiği görülmüştür. Örneğin; suyla ısıtılıp sıkıştırıldığında çimentoda kullanılabilecek kadar sertleşir. Genelde kendi kendine sertleşebilirliği içindeki serbest kireç miktarına ve uçucu külün suyun içindeki çözünürlüğüne bağlıdır.

2.2 Uçucu Küllerin Çevresel Etkileri

Kömürün yanmasıyla birlikte, içeriğinde bulunan, kirliliğe sebep olma potansiyeline sahip As, Cd, Cr, Ga, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Mo, Ti ve Zn gibi toksik iz elementler atıklara (curuf, kül ve gaza) transfer olur. Bu atıklardan özellikle uçucu küller, kil yapısına sahip oldukları, yüksek ısıya dayandıkları ve yüksek “yüzey alanı/hacim” yüksek olanına sahip oldukları için sıvı ve gaz ortamlarda, elementlerin yüzeylerinde tutabileceği çok uygun ortamlar oluştururlar. Bütün bertaraf yöntemlerinde, küllerin su ile teması söz konusudur. Çeşitli kül liçi deneysel çalışmalarına göre, uçucu küllerde bulunan toksik eser elementler, külün suyla teması sonucu suya geçebilmektedir. Uçucu küller toprak örtüsü yüzey ve yer altı sularının kirlenmesinin yanı sıra, atmosfere karışan genellikle 10µm’den küçük kül parçacıklarının insanların solunum sistemlerine ulaşması sebebi ile sağlık açısından tehdit edici sonuçlar yaratabilmektedir (Baba, 2000).

Birçok toksik element içerdikleri bilinen uçucu küller güvenli yöntemlerle bertaraf edilmektedir (Egemen ve Yurteri, 1994). Yanma artığı olan bu küller genellikle geniş hacimli havuzlar veya düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmektedir. Az olmakla birlikte, deniz deşarjı uygulamasına da rastlanmaktadır.

Döküm alanlarındaki atıkların yeryüzünü etkilemesi, toprak, akifer, doğal drenaj konturlarının bozulmasına ve bunun sonucu olarak toprak erozyonu, seller ve kara parçalarının çökmesi şeklinde gerçekleşirken, sulu ortamların etkilenmesi, yer altı ve yerüstü sularının kalitelerinin düşmesi şeklinde görülmektedir. Atmosferin

etkilenmesi ise, hava kalitesinin partikül ve gaz yayılımları nedeniyle bozulması ve iklimin değişmesi şeklinde ortaya çıkar. Bu olay hava, kara ve su kirliliği canlıların ve bulundukları ortamların zarar görmesine olduğu kadar, çeşitli ekosistemlerin değişmesine ve yok olmasına, yiyecek kaynakların zarar görmesine ve çevresel değişimlere neden olabilir.

Kömürle çalışan termik santrallerin deniz kenarında işletilmesi halinde, NaCl içerikli deniz sularının santralden verilen dumanla teması sonucu önemli miktarda HCl meydana gelebilir. Asit depolanmasının ormanların ve aquatik eko sistemlerin tahribine neden olduğuna dair güçlü ayrıntılı bulgular mevcuttur.

2.3 Küllerin Kullanım Alanları

Uçucu küller üzerinde yapılan araştırmalar son 30 yıl içerisinde büyük hız kazanmıştır. Önceleri daha çok uçucu külün genel yapısı ve özellikleri ile kullanım olanaklarına yönelik çalışmalar yapılırken, zamanla laboratuvar ve arazide gerçekleştirilen analizlerle geliştirilmiştir, sonuçta uçucu külün inşaat alanında, özellikle yol yapımında kullanılmasının, termik santrallerde büyük miktarlarda atık madde olarak oluşan bu maddenin uzaklaştırılması veya değerlendirilmesi çözüm getireceği açığa kavuşmaktadır. Yapılan çalışmaların sonucunda, uçucu külün özellikle yol yapımında, zemin stabilizasyonunda, ayrıca dolgu ve enjeksiyon işlemlerinde kullanılması öngörülmüştür (Seals, 1977).

Çeşitli nedenlerle uçucu külün yapısı ve özellikleri zamana ve yere göre büyük değişiklik gösterdiğinden, bir çok gelişmiş ülke külün farklı alanlarda kullanılmasını geçerli kılacak standartlara ihtiyaç duymuştur. Bu nedenle uçucu kül ile ilgili standartların belirlenmesi için yoğun çalışmalar yapılmıştır (Morisson, 1970). Ülkemizde bu konuda Türk Standartları Enstitüsü tarafından TS-639 “Uçucu Küller” ve TS-640 “Uçucu Küllü Çimento” standartları çıkarılmıştır (EİE, 1979; 1982).

Yukarıda belirtildiği gibi, uçucu küllerle ilgili olarak Türk Standartları Enstitüsü’nce hazırlanmış olan iki standart bulunmaktadır.

TS 639 “Uçucu Kül”: Uçucu küllerin tanımı, sınıflandırılması, özellikleri, deney yöntemleri ve kalite kontrolü ile ilgilidir. Uçucu küllerin kimyasal özellikleriyle ilgili olarak getirilen sınırlandırmalar tablo 2.1 ’de verilmiştir.

Tablo 2.1 TS 639’da Belirtilen Uçucu Külün Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Standart Sınırları
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	en az %70
MgO	en çok %5
SO_3	en çok %5
Rutubet	en çok %3
Kızdırma Kaybı	en çok %10

TS 640 “Uçucu Küllü Çimento”: Bu standart; uçucu küllü çimentoların tarifine, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, muayene ve deneylerine, piyasaya arz şekilleri ile denetleme esaslarına aittir (Kefelioğlu, 1998).

Uçucu küller dünyada, çimento ve beton olarak baraj duvarlar, köprü ayakları, maden ve diğer yapıların dolgu enjeksiyonunda ve diğer inşaat yapılarında; tarımda, çatı bahçesi ve ağaçlandırma çalışmalarında; agrega olarak otoyol, köprü, yol ve biriket yapımında, endüstride hafif mineral dolgu maddesi, asfalt içinde dolgu maddesi, yol drenaj kanallarında kullanılmaktadır.

1960’lardan bu yana çeşitli araştırmalarda, Türkiye uçucu küllerinin genellikle iyi kalite olduğu ve çeşitli alanlarda kullanılabileceği ortaya konmuştur. Ancak malzeme ülkemizde pratik açıdan yeterli düzeyde tanınmamakta; kullanım alanları, teknik ve ekonomik yararlarına gerektiği kadar önem verilmemektedir. Dolayısı ile kullanımı yaygın hale gelmemiş durumdadır. Bu konuda gelişim sağlanabilmesi için, uçucu kül özelliklerinin ve standartların belirlenmesinin önünde kalite kontrol yöntemlerinin geliştirilmesi, taşıma ve özellikle pazarlama gibi faktörlerin incelenmesi zorunludur. Bu güne kadar yapılan çalışmalarda genel olarak Türkiye uçucu küllerinin, çimento katkı maddesi olarak değerlendirilmesi, hafif agrega ve beton yapımında

kullanılması, su yapıları ve inşaatlarında yararlanılması önerilmiştir (Kefelioğlu, 1998; D.S.İ.,1977).

Bu atıkların bertarafının yarattığı sorunlar ve bu sorunların enerji üretimine paralel olarak artışı, diğer taraftan endüstriyel artık olarak geri kazanılmaya elverişli bir malzeme niteliği taşıması, çeşitli alanlarda değerlendirilmesi olanaklarının araştırılmasına neden olmuştur. Gerçekten uçucu kül ve termik santrallerde onunla birlikte oluşan curuf, içerdiği toksik maddelerin bir şekilde yararsız hale getirilmiş olması koşuluyla, mühendisliğin çeşitli dallarından, endüstride çeşitli metallerin eldesine, hatta tarım alanına kadar çok geniş uygulama sahası bulabilir. Termik santral atıklarının bu şekilde değerlendirilmesi, depolama sorununu büyük ölçüde ortadan kaldıracığı gibi, çevresel sorunları bertaraf edecek, özellikle kısıtlı diğer hammaddelerden tasarruf edilmesini sağlayacak bunlarında ötesinde nitelik ve nicelik açısından daha iyi ürünler elde edilebilecektir.

2.3.1 Uçucu Küllerin Betonda Kullanılması

Son yıllarda ülkemizde uçucu kül hazır beton sektöründe geniş şekilde kullanılmaktadır. Ancak beton üretiminde; ilgili Standardlarda istenen özellikleri sağlayıp sağlamadığına bakılmaksızın, genelde rasgele kullanıldığı gözlemlenmektedir. Şubat 2001 tarihli TS11222 Hazır Beton Standardı, beton üretiminde kullanılacak uçucu küllerin TS EN 450 standardına uygun olmasını istemekte, ayrıca kullanım miktarlarına da sınırlamalar koymaktadır. Bu bakımdan beton üretiminde kullanılacak olan uçucu küller Nisan, 1998 tarihinde yayınlanan TS EN 450 standardındaki şartları yerine getirmelidir.

Yapılan araştırmalarda çimentonun özellikle yüksek miktarlarda uçucu külle yer değiştirilmesi (betondan belirli bir miktar çimento çıkarılarak yerine aynı miktarda uçucu kül koyulması) sonucu üretilen betonların dayanımlarının uçucu kül içermeyen kontrol betonlarının dayanımlarına göre genellikle daha düşük dayanımlara sahip olduğu görülmüştür. Araştırmacılar uçucu küllü betonlardaki uçucu kül miktarının değiştirilerek erken yaşlardaki istenen mukavemetlerin elde edilebileceğini eleri sürmüşler ve bununla ilgili yöntemler önermişlerdir.

Uçucu kül iki şekilde kullanılır;

- Uçucu küllü çimento üretiminde
- Betonda ilave bir bileşen olarak
- Çimentonun yerine kısmi olarak uçucu kül kullanılması (basit ikame metodu)
- Uçucu külün ince agrega olarak kullanılması (ilave metodu)
- Uçucu külün kısmi olarak çimento ve ince agrega yerine koyulması (kısmi ikame metodu)
- Uçucu küller aynı zamanda tuğla yapımında, blok inşasında, bitümlü betonda dolgu malzemesi olarak kauçuk ve plastik yapımında kullanılmaktadır.

Uçucu kül pratikte özellikle aşağıdaki amaçlarda kullanılmaktadır;

- Yapısal dolgu
- Arka dolgu
- Set malzemesi
- Toprağın ve yapı taşlarında kullanılan agregatların stabilize edilmesi
- Sıhhi alanlarda kullanılan dolgu toprağının kireç ve uçucu kül emdirilmesiyle hazırlanması amacıyla kullanılır.

Uçucu külün kurutulmuş balçık toprağınıninkine benzer tanecikli bir yapısı vardır. Uçucu küllerin pratikte kullanımına geçilmeden önce böyle saf yapıdaki malzemelerin kullanımında karşılaşılan problemleri açıklamak ve uçucu külün sıkı yapısı, kırılabilirliğinin sağlamlaştırılması, nüfuz edebilme karakteristikleri gibi jeotekniksel özelliklerin incelenmesi önemlidir.

2.3.1.1 Uçucu Külün Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılması

Uçucu küller sürtünme özelliği gösteren tanelerden oluştuğu ve bazen kalıcı kohezyona sahip olduğu için birçok ince zeminden daha yüksek kesme dayanımına sahiptir. Aynı zamanda uçucu küllerden yapılmış bir dolgu kendiliğinden sertleşme sonucu oluşan betonlaşmadan dolayı yanal kuvvetlerini azaltır.

2.3.1.2 Yol Döşemelerinde uçucu Külün Kullanılması

Yer döşeme plakaları, bazı doğal malzeme karışımlarının (kum, kil ve agregalar) az miktarda bağlayıcı maddeyle (çimento ve uçucu kül) karıştırılmasından elde edilen ve neme duyarlı malzemelerdir. Yer döşeme plakaları, potansiyel kullanım alanları yol döşemeleri, su bentleri duvarlarının desteklenmesi sahil korumalarında kanal yapımında akarsu kıyı korumasıdır.

2.3.2 Uçucu Külün Tarımda Kullanımı

Uçucu kül özellikle fiziksel yapısının bitki yetiştirmeye olan uygunluğu ve içinde makro ve mikro besinlerin bulunmasına bağlı olarak engin bir potansiyele sahiptir. Uçucu kül kullanarak elde edilen tarım ürünlerinin sağladığı kazanç hakkında Hindistan’da ve dışında önemli miktarda araştırma yapıldı ve uçucu kül uygulamasıyla kazancın %15-25 oranında arttığı saptandı. Ayrıca, bazı durumlarda kazancın %100 ve hatta daha fazla arttığı rapor edildi. Uçucu külden ağır toksik elementlerinin bulunması kaygı sebebidir. Tarımda uçucu kül kullanımı bu elementlere bağlı olan eğer varsa negatif etkileri dikkate almak zorundadır.

2.3.2.1 Toprak Yapısındaki Değişiklik

Uygun miktarlarda uçucu kül eklemek toprak yapısında değişikliğe yol açar. 70t/ha oranında uçucu kül ilavesinin kumlu ve killi toprağın yapısını zengin toprağa (çürümüş bitkisel maddelerden oluşan) dönüştürdüğü belirtilmektedir. Toprak yapısında değişiklikler hem tarım topraklarında hem de maden topraklarında düşünülebilir.

2.3.2.2 Hacim Yoğunluğundaki Değişiklik

Uçucu külün tane hacim dağılımı özellikle alüvyon hacim oranı toprağın hacim yoğunluğunu etkiler. Elverişli hacim yoğunluğu sırasıyla, toprağın geçirgenliğini işlenilebilirliğini, köklere nüfuzunu ve nem muhafaza kapasitesini geliştirmektedir.

2.3.2.3 Toprağın Su Tutma Kapasitesi

Uçucu kül uygulamasının mevcut su miktarını zengin kumlu toprakta %120, kumlu toprakta %67 arttırdığı saptanmıştır. Uçucu kül uygulamasının volkanik toprağın geçirgenliğini artırıp kumlu toprağın geçirgenliğini azalttığını böylece sulama suyunun %26 ve %30 korunduğunu belirlenmiştir. Toprağın su tutma kapasitesindeki bu gelişme bitkiler için yararlı ve önemlidir.

2.3.2.4 Toprakta Alkali

Uçucu külün tarım topraklarına uygulanması topraktaki pH oranını artırır. Uçucu külün bu özelliğinden asitli toprakları nötralize etmekte yararlanılabilir. Uçucu külün bir yandan topraktaki pH oranını artırırken aynı anda bir yandan da bitkiler için gerekli besinleri toprağa eklediği saptanmıştır.

2.3.2.5 Toprağın Dış Tabakası Üzerine Etkisi

Uçucu kül uygulaması kırmızı topraklarda sorun olan yüzey kabuğunu azaltmaya yardım eder. Bu etki önce toprağın havalanmasını artırır ve üzerinde yetişen bitkilerin büyümesinin, filizlenmesinin artmasına yardımcı olur.

2.3.2.6 Yer Altı Suları

Uçucu küller az miktarlarda iz element ve ağır metal içerirler. Bunlar süzülüp yeraltı sularını kirletebilirler. Bu elementlerin suda çözünabilirliği %10'dan azdır. Suyun etkimesi ile kaybolma üzerine yaptığı laboratuar deneylerinde toksik elementlerin %5-30 oranında özellikle de Cd, Cu ve Pb'nin suda yok olduğunu gözlenmiştir.

2.3.2.7 Ağır Metal Ve Toksik Maddelerin Bitkiler Tarafından Alınması, Emilmesi, Soğurulması

Uçucu kül ppm seviyesinde ağır metal yoğunluğuna sahiptir. Toprağa uygulandığında bu elementler üzerinde yetismekte olan bitkiler tarafından

emilebilirler ve sonunda yiyeceklere geçebilirler. Bununla birlikte uçucu küllerdeki bu elementlerin salt miktarları düşük ölçüdedir ki bu olumsuz bir etkiye neden olmayabilir.

2.3.3 Cam Ve Seramik Malzemesine Katkı Maddesi Olarak Kullanılması

Cama ve seramiğe sağlamlığını seramiğe giren toprak elementleri vermektedir. Düşük miktarda bileşime katılan uçucu kül iyi bir cam malzemesi olabilmektedir. Uçucu kül ve atık camlar ticari alüminyum kaplamada güçlendirici olarak bileşime girmektedir.

Uçucu küller aynı zamanda seramikten yapılmış ev eşyası ve sanatsal çalışmalarda seramiğin bileşimine girerek mekanik sağlamlığı arttırmaktadır.

2.3.4 Bileşiğe Giren Madde Olarak

Uçucu küllerin nikel kaplamacılıkta kullanılmaya başlanmasıyla aşınmaya karşı kaplanan malzemelerin direnci iyileşmiştir. Uçucu kül parçacıklarının ve nikelin birbirlerine çok iyi bağlanmaları yüksek aşınma direncinin sağlanmasına neden olmuştur.

Aynı zamanda uçucu küller metal kompozisyona sahip parçaların yoğunluğunun azaltılmasında kullanılmaktadır. İçi boş küresel parçacıklardan oluşmaları nedeni ile uçucu küller parçalara yüzme özelliği sağlar, izolasyonda kullanılır.

2.3.5 Endüstriyel Atıkların Temizlenmesinde Kullanımı

Arsenik, endüstriyel atıklardan uçucu küller sayesinde etkin bir şekilde uzaklaştırılmaktadır. Uçucu küllerin bu başarısı aktif karbonla karşılaştırılabilir ölçüdedir. Kadmiyum ve kronun tutulması için yapılan araştırmalarda etkin bir sonuç alınabilmesi için ortam pH'ının, sıcaklığın ve temas süresinin bulunması gerekmektedir. Uçucu küller nikel, kadmiyum, krom, kurşun, cıva ve çinko gibi ağır metallerin endüstriyel atıklardan ayrılarak tutulması için çok uygundur. Bunun yanında aktif karbon ve iyon değiştirme yöntemlerine göre daha ekonomiktir.

2.4 Türkiye'nin Enerji Üretiminde Linyitin Yeri

Termik enerji üretimindeki kömür artışlarının benzer şekilde kül üretimine de yansıtacağı düşünülecek olursa, ileride uçucu külün yarattığı sorunların daha da büyük boyutlara varabileceği açıkça görülmektedir.

Türkiye'nin yaklaşık 8.37 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır. Çok büyük kalite farklılıklarının bulunduğu bu linyit rezervlerimizin %14'ünün nem içeriği %20'den az; %85'inin kül içeriği %20'den fazla; %66'sının kükürt içeriği %2'den fazla ve %66.5'inin ısı değeri 2500 kcal/kg'dan büyüktür (KURAL,1991). Bu rakamlar rezervlerimizin büyük çoğunluğunun hava kirliliğine etkileri açısından normal yakma koşullarında kullanıma elverişsiz olduğunu göstermektedir. Tablo 2.2 ve 2.3'de Türkiye linyit özellikleri ve rezervleri ile ilgili bazı değerler verilmektedir.

Tablo 2.2 2000 yılı itibariyle bazı linyit rezervleri

Saha Adı	Rezerv (1000 ton)			
	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Ankara - Beypazarı	285.186	83.000	15.000	383.186
Adana-Tufanbeyli	211.428	59.813		271.241
Bolu Bölgesi	70.84	52.972		139.502
Bursa Bölgesi	88.204	29.898	9.635	127.737
Çanakkale-Çan	91.235			91.235
Çankırı	123.165			123.165
Konya Bölgesi	408.564	93.976		502.54
Kütahya -Seyitömer	158.255			158.255
Kütahya- Tunçbilek	335.378			335.378
Kütahya- Gediz, Aytacı	145	12.300	11.500	23.945
Manisa – Soma	379.549	71.5		451.049
Manisa - Deniz	138.251			138.251
Kahramanmaraş - Elbistan	3.226.203			3.226.203
Muğla -Ekizköy	77.089			77.089
Muğla-Hüsamlar	99.820			99.820
Muğla-Eskihisar	99.884			99.884
Muğla-Tınaz, Bağyaka	43.486			43.486
Muğla-Bayır, Turgut	179.063	60.000		239.063
Muğla-Karahisar	85.770			85.770
Sivas-Kangal, Etyemez	30.637			30.637
Diğer sahalar	1697.076	359.599	112.325	2.169.174
Toplam	6.977.866	823.058	148.460	8.257.268

Tablo 2.3 Türkiye'nin linyit kimliği

Linyitin Özelliği	Miktarı
Rezerv	8.25 milyar ton
Görünür rezerv yüzdesi	% 72
Ortalama ısı değeri	1807 kcal/kg
Ortalama nem	%41.8
Ortalama kül	%21.5
Ortalama kükürt	% 1.85
Ortalama yıllık üretim artışı	% 20
Açık işletmelerden sağlanan üretim oranı	% 85
Kullanım oranı: Üretim/Rezerv (1989)	% 0.43

Termik enerji üretiminde 1970 öncesi en büyük payı taşkömürüne dayalı santraller alırken, 1970'lerden itibaren linyite dayalı bir üretim politikası güdülmektedir. 2006 yılı I.döneminde; 30.573,3 GWh'ı termik, 11.800,2 GWh'ı hidrolik ve 16,5 GWh'ı da rüzgar enerjisi olarak gerçekleşmiştir. 2006 yılı I.döneminde, 2005 yılı I. dönemine göre termik elektrik enerjisi üretiminde %2,28, hidrolik elektrik enerjisi üretiminde ise % 22,97 oranında üretim artışı görülmüştür. 2006 yılı I. döneminde ise % 40,49'u doğal gaz, % 27,84'ü su, % 18,56'sı linyit ile çalışan santrallerden sağlanmıştır. Bir önceki yılın aynı dönemine göre doğal gaz santrallerindeki elektrik üretimi % 1,61 azalmış, linyit santrallerindeki elektrik üretimi ise % 12,35 oranında artmıştır.

Türkiye'de kömürle çalışan termik santraller ve bazı özellikleri tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4 Türkiye’ linyit ile çalışan termik santraller ve bazı özellikleri

Santral Adı	Toplam Kurulu Güç (MW)	Proje Üretimi (GWh)	Ortalama Termik Verim (%)	Kömür Tüketim Kapasitesi (bin ton/yıl)
Muğla - Yatağan	630	4100.0	32.67	5.350
Muğla – Milas – Yeniköy	420	2730.0	34.82	3.750
Muğla – Hüsamilar - Kemerköy	630	4095.0	33.21	5.000
Kütahya - Seyitömer	600	3900.0	32.97	7.100
Kütahya -Tunçbilek	429	2790.0	31.45	2.450
Manisa – Soma A	44.0	290.0	30.31	8.000
Manisa – Soma B	990.0	6435.0	32.45	
Bursa – Orhaneli	210	1365.0	36.18	1.500
Afşin Elbistan	1.360	8840.0	30.06	1.800
Sivas - Kangal	450	2970.5	29.76	5.400
Ankara - Çayırhan	620	2080.0	34.54	4.300
TOPLAM	6.703	39.595.5		60.850

Bilindiği gibi, santraller kurulurken yakma kazanları belirli kalitede kömürleri yakmak için tasarlanırlar. Tasarımda baz alınan kömür özellikleri;

- Kalori değeri,
- Nem, kül,
- Kükürt,
- Sabit karbon ve uçucu maddedir.

BÖLÜM ÜÇ

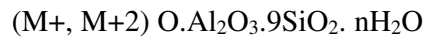
ZEOLİT

3.1 Tanımı

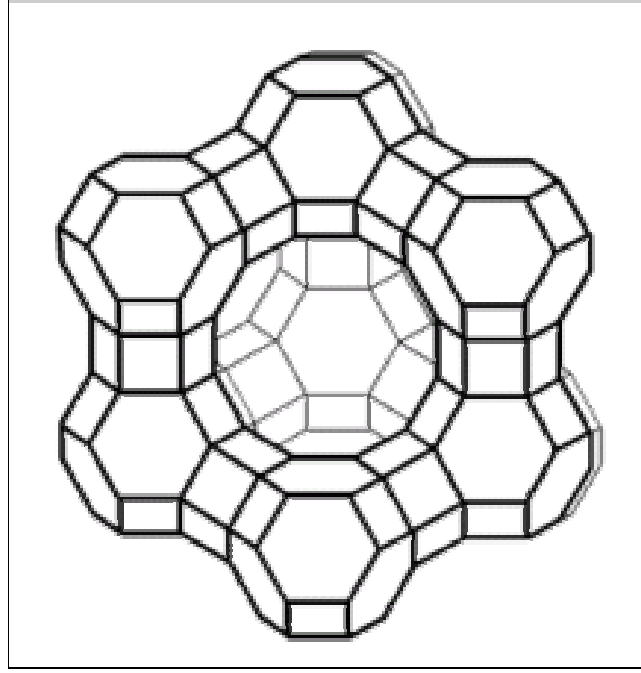
Zeolit'in bir mineral olarak tanımlanması 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt'in bir Bakır madeninde yeni bir mineral bulmasıyla başlamıştır. 200 °C civarında ısıtıldığında köpürmesi sebebiyle Yunanca “Kaynayan Taş” anlamına gelen “Zeolite” diye isimlendirilmiştir. İki asır kadar volkanik kayaların yapısında yer alan mineral gözüyle bakılmış olan zeolitlerin dünyadaki oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olarak görülmüştür. Küba, A.B.D., Rusya, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan dünyada zeolit rezervleri ve üretimi açısından önemli ülkeler arasındadır. Türkiye, zeolit rezervleri yaklaşık 50 milyar ton gibi büyük bir potansiyele sahip olan bir ülkedir. M.T.A.'nın yaptığı çalışmalara göre Gördes-Manisa kilinoptilolit yatakları bu rezervin 2 milyar ton görünür rezerv gibi önemli bir miktarını teşkil etmektedir. İçerdiği kilinoptilolit oranının yüksek olması ve bor gibi istenmeyen maddelerin azlığı, bu bölgedeki hammaddeyi daha elverişli kılmaktadır. Dünyada bilinen 45'den fazla doğal Zeolit grubu vardır. Bunların 8 tanesi KDK (Katyon değişim kapasitesi)'lerinin yüksek olması sebebiyle tarımda ve endüstride büyük önem taşır.

3.2 Zeolitlerin Mineralojisi ve Kristal Kimyası

Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. adsorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen;



genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur.



Şekil 3.1 Zeolit kristal yapısı

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 tetraederleridir. Si ve Al tetraederlerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmasıdır.

Kanallar ve gözeneklere ait ağ ile kafes yapısının çok belirgin olması minerale çok geniş bir yüzey alanı verir. Yarım kilo zeolit tozu bir futbol sahasıyla aynı yüzeye sahiptir.Yapı negatif yüklüdür ve geniş yüzey alanı yüksek katyon değişimi kapasitesine sahiptir. Bu benzersiz yapı zeolitleri diğer alümino silikatlardan aşağıdaki özellikleriyle farklı kılar:

- Gaz adsorpsiyonu: Gaz moleküllerini seçici olarak adsorbe eder.
- Su adsorpsiyonu/desorpsiyonu: Zeolit matrisinde herhangi bir fiziksel veya kimyasal işlem olmaksızın su adsorpsiyonunun tersini yapabilir.
- Katyon değişimi: Katyon selektivitesi (seçiciliği) esasına dayalı olarak katyonu diğer katyonlarla değiştirebilir.

Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir. Bu amaçla, 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan zeolit sentezine yönelik araştırmalar olumlu sonuçlanmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir. Bugün 150'den fazla yapay zeolit minerali mevcuttur.

3.3 Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Zeolit minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden başlıcaları; İyon değiştirme, adsorpsiyon ve dehidratasyon özellikleri ile silis içeriği olarak sıralanabilir. Her zeolit minerali için farklılıklar gösteren bu özellikler, iskelet yapısı ile kanal veya boşluk sistemlerinin katyonik bileşiminin bir fonksiyonudur. Doğal Zeolitlerin tüm ticari uygulamalarında, bu fiziksel ve kimyasal özelliklerin bir veya birkaçından yararlanılmaktadır. Endüstriyel ve tarımsal teknolojide bu özelliklerden en çok kullanılanları katyon değiştirme, adsorpsiyon, dehidratasyon ve buna bağlı ısı kararlılıktır.

3.3.1 İyon Değişirme

Zeolitlerde tetraederlerden oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan katyonlar, zeolitin içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler etkin iyon değiştirici olarak bilinirler.

3.3.1.1 İyon değiştirme Kapasitesi

İskelet yapısındaki Si yerine gelen Al miktarının bir fonksiyonudur. Diğer bir değişle Al miktarı arttıkça, daha fazla yük eksiği ortaya çıkacak, sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerin miktarı yükselecektir. Bu iyon değiştirme kapasitesi katyon türlerinin cins, boyut, değerlilik ve yapıdaki görevlerine, sıcaklığa, çözeltideki katyon türlerinin konsantrasyonuna ve zeolit minerallerinin cinsine bağlıdır.

3.3.2 Adsorplama

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri bal peteğine benzeyen mikro gözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. Mikro pencerelerle birleşerek bir boşluk ve kanal sistemi oluşturan bu mikro-gözenekler, normal oda sıcaklığında su molekülleri ile doludur. Zeolitik su olarak adlandırılan bu su molekülleri zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşır. Bu olay, Zeolitlerin büyük bir kısmında kristal yapıda değişikliğe neden olmaz. Genellikle 350-400 °C’de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Ancak Zeolitlerin, homojen bir mikro pencere ve kanal giriş çapına sahip olmaları nedeniyle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük olanlar zeolit yapısının dışında kalır. Bu özelliklerden dolayı zeolitlere “moleküler elek” adı verilir.

Zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüze tutunmadan çok mikro-gözeneklerin doldurulmasıdır. Adsorpsiyon olayını denetleyen mikro-gözeneklerinin alanı, birkaç yüz m²/gr mertebesidir. Zeolitler kuru ağırlıklarının %30’una kadar gaz veya sıvı molekülünü adsorplayabilirler.

3.3.3 Dehidratasyon

Zeolitler ısıtıldıklarında, yapılarındaki zeolitik suyu verebilmekte (dehidratasyon) ve soğutulduklarında bu suyu tekrar alabilmektedirler (rehidratasyon). Zeolitler, 100°C'nin üzerinde gerçekleşen dehidratasyon sırasındaki davranışlarına göre iki gruba ayrılırlar.

- Kristal yapılarında belirgin değişiklik göstermeyen, buna karşın sıcaklığa bağlı olarak devamlı bir ağırlık kaybına sahip olanlar (Doğal zeolitlerden şabazit, mordenit, erionit ve klinoptiolitin 700-800 °C'ye kadar kristal yapılarında önemli bir değişiklik göstermez. Bu mineraller bu sıcaklıklara kadar zeolitik, yani dehidratasyon-rehidratasyon özelliklerini koruyabilmektedirler).
- Kristal yapı değişimi ile birlikte ısıya karşı sürekli ağırlık kaybı gösterenler (Natrolit grubu mineraller, 300 °C'nin altında dehidrate edildiklerinde tekrar su moleküllerini adsorbe edebilirler. Daha yüksek sıcaklıklarda yapısal değişiklik nedeni ile bu minerallerin zeolitik karakterleri kaybolur).

Bu nedenlerle, zeolitik minerallerinin dehidratasyon özelliklerinden yararlanılan teknolojik uygulamalarda, bu minerallerin ısıl kararlılıklarının bilinmesi gerekir.

3.4 Zeolit Minerallerinin Jeolojisi

3.4.1 Oluşumu

1950 yılından önce, zeolit oluşumlarının çoğunun, volkanik kayaların, özellikle bazaltların boşluklarında ikincil olarak oluştuğu biliniyordu. Son yıllarda ise zeolitlerin düşük dereceli metamorfik ve tozlu kayaların önemli mineralleri oldukları anlaşılmıştır. Tortul kayalar içindeki zeolitler çok ince kristalli olduklarından, tortul kayaları oluşturan diğer minerallerden ayırt edilemez ve kaya görünümünde önemli bir değişiklik oluşturmazlar. Bu nedenle zeolit içeriği bakından zengin kayalar görünümeleri ile tanımlanamazlar. Son yıllarda X-ışınları difraksiyonu ile tortul kayaları oluşturan ince kristalli minerallerin tanınması kolaylaştığı için bir çok zeolit yatağının bulunması mümkün olmuştur.

Zeolitler değişik ortamlarda ve değişik koşullarda tortul kayaları oluşturabilirler. Tortul zeolit kayaçlarını oluşturan zeolit minerallerinin önemlileri şunlardır; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, höylendit, mordenit ve filipsit'tir. Tortul kayaçlar içinde en çok analsim ve klinoptilolit bulunur.

Tortul kayaçlardaki zeolitlerin çoğu tortulların gömülmesinden sonra alümina silikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların çoğu zeolitlerin oluşmasına en uygun alüminyum silikatlardır. Bunun dışında kil minerallerin, feldispatlar, feldispatoidler ve Al-Si jelleri uygun koşullarda zeolide dönüşebilirler.

Tablo 3.1 Doğal zeolitlerin oluşum tipleri ve cinsleri (Çetinel, 1993)

Oluşum Tipi	Isı (°C)	Cinsi
Derin deniz çökeltileri	4-50	Filipsit, klinoptilolit, analsim
Bozunma		Filipsit, klinoptilolit, şabazit, erionit, mordenit
Alkali ve tuzlu göller	20-50	Gismondin, fojasit, gonardit, natrolit, analsim
Süzülen yer altı suları (bazik)		hölandit
Süzülen yer altı suları (asidik)		Filipsit, şabazit, erionit, mordenit, tomsonit, mesolit
Sığ gömülme diyajenezi (düşük ısılı hidrotermal)	25-100	Skolesit, hölandit, stilbit
Derin gömülme diyajenezi (orta ısılı hidrotermal)	100	Lamontit, analsim
Düşük metamorfizma (yüksek ısı hidrotermal)	>200	Warakit, yugovarialit, analsim
Primer magmatik		Analsim

3.5 Rezervler

3.5.1 Dünya Zeolit Rezervleri

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlamış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın öldüğü görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, sabazit, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünya zeolit oluşumları tablo 3.2'de verilmiştir

Zeolit konusunda rezerv miktarlarından ziyade, tespit edilen oluşumların mineralojik-kimyasal-fiziksel detay araştırmalarının yapıp yapılmadığından bahsetmek daha yerinde olacaktır. Çünkü özellikle volkano sedimanter bölgelerde tespit edilen zeolit oluşumları, en kaba tahminler ile ve tüm sınır değerleri en düşük seviyelerde tutulsa bile milyar ton'lar ile ifade edilebilen yayılmalara sahiptir. Bu tip jeolojik bölgelere sahip ülkelerin birçoğu yüksek zeolit rezervlerine sahiptir. Bu durumda teknolojik parametreler açısından araştırmalarını tamamlamış ülkeler sanki dünya ülkeleri arasında en büyük rezervlere sahip gibi görünmektedirler. Bu değerlendirmeler çerçevesinde önemli zeolit üreticisi olan Küba, Eski SSCB, A.B.D, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan'ın önemli rezervlere de sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 3.2 Dünya zeolit oluşumları

Ülke	Mineral Bileşimleri	Ülke	Mineral Bileşimleri
AVRUPA		ASYA VE AVUSTRALYA	
Belçika	Lamontit	İran	Klinoptilolit
Bulgaristan	Klinoptilolit, Mordenit, Analsim Natrolit	İsrail	Klinoptilolit
Çekoslovakya	Klinoptilolit	Pakistan	Analsim
Danimarka	Klinoptilolit	Avustralya	Klinoptilolit, Analsim
Finlandiya	Lamontit	Çin	Klinoptilolit
Fransa	Klinoptilolit	Formoza	Klinoptilolit, Lamontit, Analsim
Almanya	Sabazit	Japonya	Klinoptilolit, Mordenit, Analsim, Lamontit
İngiltere	Analsim Klinoptilolit	Kore	Klinoptilolit
Macaristan	Lamontit Klinoptilolit Mordenit	Yeni Zelanda	Analsim, Klinoptilolit Mordenit, Lamontit Erionit
İtalya	Sabazit Filipsit Analsim	Okyanusya	Lamontit, Klinoptilolit
Polonya	Klinoptilolit	GÜNEY AMERİKA	
Romanya	Klinoptilolit	Arjantin	Klinoptilolit, Analsim, Lamontit
Eski Rusya	Klinoptilolit, Mordenit Sabazit, Analsim Lamontit	Sili	Klinoptilolit
İspanya	Klinoptilolit Mordenit	KUZEY AMERİKA	
İsviçre	Klinoptilolit, Lamontit	ABD	Klinoptilolit, Sabazit Erionit, Mordenit
Yugoslavya	Klinoptilolit, Analsim Mordenit, Erionit	Kanada	Lamontit, Klinoptilolit
AFRIKA		Küba	Klinoptilolit, Mordenit
Angola	Klinoptilolit	Guatemala	Klinoptilolit
Botswana	Klinoptilolit	Meksika	Klinoptilolit, Mordenit Analsim, Erionit Filipsit
Kongo	Analsim	Panama	Klinoptilolit
Misir	Hölandit	Bati Hint Adalari	Warakit, Klinoptilolit
Kenya	Filipsit Erionit	ANTARKTİKA	
K. Afrika	Analsim, Mordenit Klinoptilolit		Lamontit, Filipsit
G. Afrika	Klinoptilolit, Analsim		
Tanzanya	Erionit, Sabazit Filipsit, Analsim Klinoptilolit		

3.5.2 Türkiye Zeolit Rezervleri

Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa -Gördes civarındaki M.T.A. ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tuf rezervi tespit edilmiştir.

Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin de 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir.

Tablo 3.3 Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri

Yörelere	Mineral Bileşimleri
Gördes (Manisa)	Klinoptilolit (Analsim)
Bigadiç (Balıkesir)	Klinoptilolit (Analsim)
Emet (Kütahya)	Klinoptilolit (Analsim)
Kırka (Eskişehir)	Klinoptilolit, Filipsit
M. Kemal Paşa (Bursa)	Holandit, Klinoptilolit
Keşan, Enez (Edirne)	Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Uzunköprü (Edirne)	Klinoptilolit
Gelibolu (Çanakkale)	Klinoptilolit
Şile (İstanbul)	Mordenit
Karamürsel (Yalova)	Klinoptilolit
Ürgüp (Nevşehir)	Analsim
Kalecik (Ankara)	Analsim
Hisarcık (Gediz)	Klinoptilolit
Gölcük (Isparta)	Mordenit
Beypazarı (Ankara)	Klinoptilolit, Analsim, Çabazit, Vairakit

Şu an için hayvancılık ve tarım sektöründe yoğun olarak kullanılan zeolit, yanlış anlamaya maruz kalmış ünü nedeniyle diğer kullanım alanlarındaki sektörlerle sunulmasında bazı özelliklerinin vurgulanması gerekmektedir.

Türkiye’de yalnızca klinoptilolit üretimi yapıldığı bilinmektedir. Klino tüketiminin istenilen rakamlara ulaşmamış olması nedeniyle üretim maliyetleri yüksek olarak çıkmaktadır. Maliyetler ton başına 25-30 USD arasında değişmektedir.

3.6 Yapay Zeolitler

3.6.1 Yapay Zeolit Üretimi

Endüstriyel önemi olan zeolit, doğal zeolit sayısının sınırlı olması sebebiyle, endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir. En yaygın olanları Z, A, X, Y ve ZMS-5’dir. Zeolit üretimi için kullanılan hammaddeler kaolin türü kil mineralleri şeklindeki amorf katı maddeler (zeolit A) veya toprak alkalilerin (potasyum, sodyum, lityum, rubidyum) alüminyum silikat jelleri (zeolit X,Y) dir. İyon değişimi, adsorplama, molekül eleme, silisçe zengin kimyasal bileşim kristal yapısı gibi özellikler doğal ve yapay zeolitlerde ortaktır.

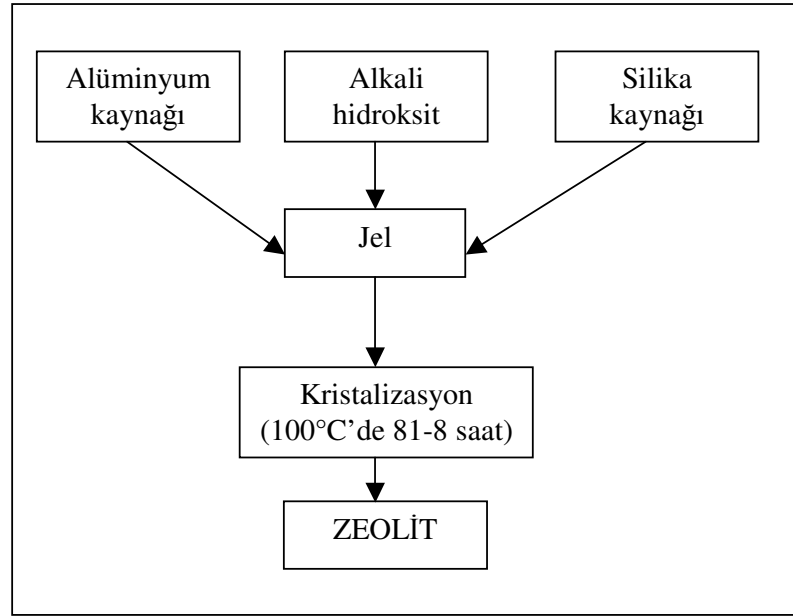
Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük etkin pencereye ve daha düşük adsorplama kapasitesine sahip olmaları nedeniyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar.

Molekül büyüklüklerine göre seçme özelliklerinden dolayı “molekül eleği” olarak adlandırılan zeolitlerin yapay olarak üretim yöntemleri kullanılan ham madde kaynaklarına bağlı olarak ayrılırlar.

3.6.1.1 Hidrojen Üretim Yöntemi

Bu yöntemde sodyumsilikat (su camı), çöktürülmüş amorf silika tozu, alüminyum trihidrat, ve kostik soda ile hazırlanan sodyum silikat jeli gibi endüstriyel anlan 25 yüksek saflıkta hammaddeler kullanılır. Zeolitler bu jelin oda sıcaklığında 200 °C’ye kadar olan sıcaklıklarda, atmosfer basıncı veya kapalı sistemin basıncında

kristalleşmeye bırakılmasıyla oluşurlar. Hidrojel üretim yönteminin akım şeması Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2 Hidrojel üretim yöntemi akım şeması

3.6.1.2 Doğal Minarelerin Hammadde Olarak Kullanımı

Yapay zeolit üretiminde kil minerallerinin kostik soda kullanımıyla zeolite dönüştürülmesi yada zeolit yapısındaki alüminyumun boksitden sağlanması örnekleri de olduğu gibi doğal minerallerde hammadde olarak kullanılabilirler. Yapay zeolit sentezleri A,X ve Y’dir. Bunlar hidrojenden üretilen zeolitlerdir. Zeolit X ve Y arasındaki en büyük farklılık Si\Al oranıdır.Zeolit için bu değer 1-1,5 tür.Bununla birlikte her iki zeolit türü de etkin gözenek boyutu ve kek hacmine sahiptirler.Bu özellikleri petrokimya endüstrisinde moleküler elek olarak kullanımını sağlar.

Her iki yöntemde de üretilen zeolit sodyum katyonu içerir. Elde edilen zeolitler toz şeklindedir. Bu toz içerisinde zeolit kristalleri genellikle 0,5-5 mikrometre boyutlarındadır. Katalizör ve absorbent olarak kullanılanlarda toz zeolit uygun olmadığından, bunlarda parçacık (pelet, granül yada boncuk) haline getirim söz konusudur.

3.6.1.3 Uçucu Küllerin Hammadde Olarak Kullanımı

Genel olarak zeolit sentezi işlemleri, uçucu kül çamuruna daha yüksek sıcaklıklarda bir kostik yakıcı ilavesini gerektirir. 1985’de Höller ve Wirsching, hidrotermal yöntemle zeolit sentezinde yeni bir malzeme olarak uçucu külü kullanmışlardır. Daha sonra bazı araştırmacılar bu yöntemi hidrotermal sıcaklığı 333–573 K arasında değiştirerek başarılı bir şekilde kullanmışlardır (Henmi 1987; Mondragon 1990; Yang ve Kirkpatrick 1990; Shigemoto 1992; Lin ve Hsi 1995; Park ve Choi 1995; Shin 1995; Chang ve Shih 1998). Henmi (1987) 353-363 K aralığında sıcaklıkta 3-24 saat süresinde hidrotermal yöntemle hidroksi sodalit sentezlemiş ve orijinal uçucu külün yaklaşık %30 unu orijinal uçucu küle karşılaştırıldığında daha yüksek katyon değişim kapasitesine sahip hidroksi sodalite dönüştürmeyi başarmıştır. Buna rağmen uçucu küllerin zeolitleştirilmesine yönelik temel girişimler 1990 yılından daha sonralara rastlamaktadır.

Mondragon (1990), genel olarak kömür uçucu küllerinin kullanımı ve özellikle bunlardan zeolitik malzeme sentezi konularını araştırmıştır. Diğer birçok araştırmacı gibi hidrotermal yöntemi denenmiş ve işlemde geçirilen uçucu külün ticari 13X zeolitine benzer adsorpsiyon özellikleri gösterdiği belirtilmiştir. Shigemoto ve iş arkadaşları (1992) da benzer bir yöntem kullanarak sentetik zeolit üretmişlerdir. Bu yöntemde uçucu küllerden düşük silis içerikli NaX tipi zeolit sentezlemek için hidrotermal işlemi takiben bir kaynaşma oluşturmuşlardır (Shigemoto 1993). Alkali uçucu kül karışımının kaynaşması, suda kolayca çözülebilen ve zeolit oluşumunu geliştiren yüksek aktiviteye sahip Na-alüminat ve silikatların oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Araştırmacılar, kaynaşmayı takiben hidrotermal işlemi kullanarak düşük silis içerikli X-tipi zeoliti geliştirmişlerdir. Ayrıca kaynaşmadan önce uçucu küle sodyum alüminat ilavesi Na-A zeolitinin elde edilmesini sağlamıştır.

Lin ve Hsi (1995), sıcaklık, kostik reaktiflerin molaritesi, reaksiyon zamanı gibi hidrotermal reaksiyon parametrelerinin işlemde geçirilmiş uçucu kül özellikleri üzerindeki etkilerini kapsamlı bir şekilde araştırmışlar; ayrıca reaksiyon parametrelerini mükemmel yakınlıkla en iyi kalitede ürün elde etmeye çalışmışlar ve deneyleri yükseltilmiş basınç ve sıcaklık değerlerinde (500 psi ve 473

K) açık sistemde de kapalı sistemde olduğu kadar başarılı bir şekilde uygulamışlardır.

Chang ve Shih (1996), muhafaza sıcaklığı ve kimyasal bileşimin, düşük sıcaklıklarda (örneğin 311 K) F sınıfı uçucu külden elde edilen iki tip zeolit (A tipi ve faujasite) oluşumu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Yoshida ve Inoue (1986), 363 K sıcaklıkta benzer tip zeolit A sentezlemişler ve daha yüksek sıcaklıklarda zeolit A'nın kaybolup onun yerine zeolit P'nin oluşmaya başladığını gözlemlemişlerdir.

Querol ve iş arkadaşları ,açık ve kapalı sistemlerde zeolit sentezi yapmak için etkinleştirici madde olarak KOH ve NaOH kullanmışlar ve deneylerini farklı güç santrallerinden sağladıkları çeşitli kimyasal bileşime sahip uçucu küller üzerinde uygulamışlardır. Sonuçlar, NaOH çözeltilerinin KOH çözeltilerinden daha yüksek dönüşüm verimine sahip olduğunu; hatta yüksek KOH konsantrasyonlarında (1.0 M ve 473 K) dahi kuvars ve mullitin uçucu kül içerisinde erimeyip değişmeden kaldığını göstermiştir.Çözeltinin pH'nın yüksek olması zeolit sentezinin verimini arttırmaktadır.

Querol (1997), kömür uçucu küllerinden mikrodalga destekli yöntemle zeolit üretimi ile ilgili çalışmalar yapmış ve mikrodalga ve konvansiyonel yöntemle elde edilen ürünlerin ve zeolit tiplerinin oldukça benzer olduklarını; fakat mikrodalga yönteminin kullanılması halinde aktivasyon sürelerinin büyük ölçüde(24-48 saatten 30 dakikaya kadar) azaldığını bildirmişlerdir.

Chang ve Shih (1998) alkali füzyonu takiben uygulanan hidrotermal işlemi, farklı kaynaklardan elde edilen uçucu küllerden özel bir tip zeolit sentezlemede genel bir yöntem olarak benimsemişlerdir. Ayrıca elde ettikleri sonuçları basit hidrotermal yöntemdekilerle karşılaştırmış ve geniş bileşim aralıklarına sahip uçucu küllere uygulanabilen füzyon işleminin daha iyi bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır. 2000 yılında aynı araştırma grubu füzyon yöntemiyle X, Y ve A zeolitlerinin sentezini açıklayan başka bir bildiri daha yayımlamışlardır(Chang ve Shih 2000). Bununla birlikte füzyon yönteminde reaksiyon parametrelerini değiştirerek özel bir zeolit tipinin seçici olarak sentezlenebildiğini de göstermişlerdir.

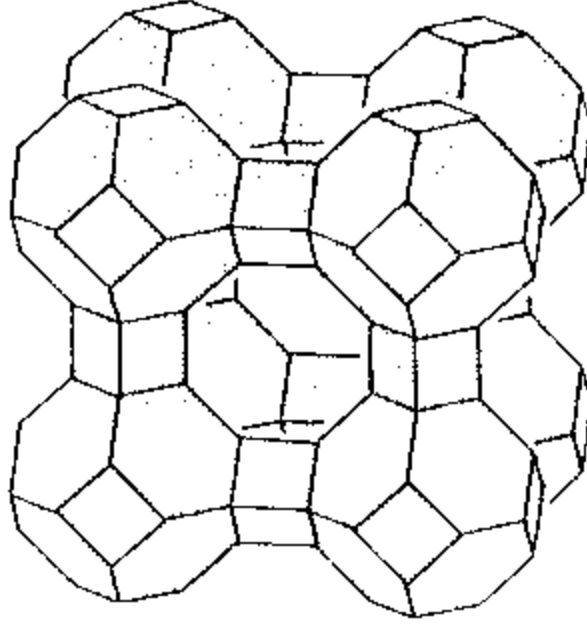
Park ve iş arkadaşları (2000) erime koşulları altında, hiçbir su ilavesi olmaksızın zeolit senteziyle ilgili yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Ancak; işlenmemiş malzemenin NaOH ile yetersiz teması ve düşük sıcaklık nedeniyle erimiş tuz yönteminde uçucu küllerin tam zeolitlenmesi sağlanamamıştır. Erimiş tuz yönteminde elde edilen ürün, zeolitlerin karakteristik morfolojik şekilleriyle tanımlanamadıkları düzensiz bir morfolojiye sahiptir, öte yandan hidrotermal ürünlerde iyi gelişmiş polikristaller gözlenmiştir. Bu sonuçlar, hidrotermal yöntemle karşılaştırıldığında erimiş tuz yöntemiyle kristal büyütmenin bir bakıma sınırlı olduğunu göstermektedir.

3.6.2 Yapay Zeolit Türleri

3.6.2.1 Zeolit A

Zeolit A endüstriyel boyutta üretilen ilk zeolittir. Gerek adsorpsiyon gerekse iyon değiştirme uygulamalarında en yaygın kullanılan yapay zeolittir. Teorik olarak zeolitA için $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tam 2 olması gerekmektedir. Ancak üretilen zeolit A'larda bu oran 1,92-2,08 arası değişmektedir. Kimyasal formülü $(\text{Na}_{12})(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})27\text{H}_2\text{O}$ 'dür.

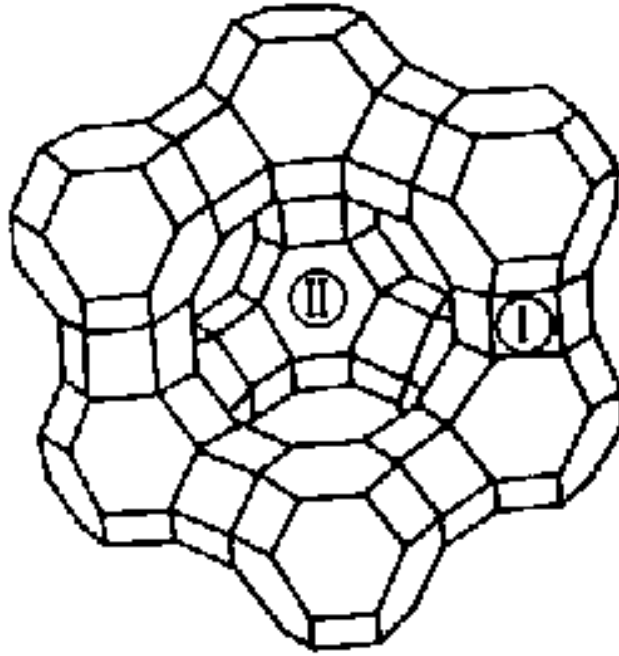
Zeolit A'nın yüksek teorik katyon değiştirme kapasitesi nedeni ile su içerisinde yapısındaki Na^+ iyonları ile Ca^{++} iyonlarının yerdeğişim reaksiyonlarında oldukça aktiftir. Bu sertlik giderici özellik, deterjan imalinde tercihlili kullanımını sağlar. Buna ek olarak zeolit A çok az miktarda dahi kirlenmeye neden olabilen demir ve manganez iyonlarını ortamdan uzaklaştırarak deterjan katkılı kirlenmeyi minimuma indirmektedir.



Şekil 3.3 Zeolit A kristal yapısı

3.6.2.2 Zeolit X

Zeolit X'in gözenek açıklığı zeolit A'dan daha büyüktür. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 2-3 arasında değişebilmektedir. Bu oran 2 olduğunda, zeolit düşük silikalı zeolit X olarak adlandırılır. Kimyasal formülü $(\text{Na}_{86})(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384})264\text{H}_2\text{O}$ 'dür. LXX'in adsorplama kapasitesi daha yüksektir ve düşük kısmi basınçtaki gazları da adsorplayabilmektedir. Böylece bir gaz karışımındaki safsızlıkların adsorplanmasında kullanılabilir.



Şekil 3.4 Zeolit X kristal yapısı

3.6.2.3 ZSM 5 ve Zeolit Y

1970’li yıllarda Mobil Firması tarafından bulunmuştur. Silika oranı yüksek zeolitler arasında en popüler olanları ZSM5 ve Zeolit Y’ dir. Bu zeolitler, değişik $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranlarında üretilbildiklerinden kalabalık bir grup zeolit’in üretimine olanak sağlamaktadır. $\text{Na}_n \text{Al}_n \text{Si}_{96n} \text{O}_{192} 16\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formüle edilmiştir ve n değerleri 3-27 arasında değişmektedir. Yapı içerisinde Al dörtyüzlü ve buna bağlı yerleştirme köşeleri ideal bir zeolitten beklenebilir bir iyon değişimi ve tersinir dehisrasyon özelliği gösterir.

3.7 Tüketim Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabildiği 1940'li yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve gölsel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir.

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istediği kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir.

3.7.1 Kirlilik Kontrolü

Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde her geçen yıl artarak kullanılmaktadır.

3.7.1.1 Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr90, Cs137, Co60, Ca45 gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.

3.7.1.2 Atık Suların Temizlenmesi

Şehir ve endüstri tesislerin atık sularında bulunan azot, balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmanın yanı sıra bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini

de engellemektedir. Bu nedenle atik sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{++}) zeolitler tarafından tutulmaktadır. ABD'de klinoptilolit kullanılarak atik sulardaki amonyum %99 oranında temizlenmektedir.

Ayrıca sulama ve sel suları, azotlu gübreler ve hayvan dışkısı içeriğinden, nehir ve gölleri kirletmektedir. Bunu önlemek için doğal ve suni gübreler, klinoptilolitle karıştırılarak kullanıldığında azotun fazlası tutularak zararsız hale getirilmekte ve gübre kullanımında tasarruf sağlanmaktadır.

3.7.1.3 Baca Gazlarının Temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2 ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorplayici özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolitin bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

3.7.1.4 Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genişletilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 gr/cm^3 ve yağ adsorplama kapasitesi 0.97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorplamaktadır.

3.7.1.5 Oksijen Üretimi

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabildiği görülmektedir.

3.7.1.6 Çöp Deponi Alanları

Düzenli çöp deponi alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı, geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için çoğunlukla, geçirgenliği az olan killeri kullanılır. Killerin zamanla şişerek jelleşmesi ve asit ortamlardan etkilenmesi nedeniyle sorunlar yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar bentonit türü killeri ile klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığını hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit, sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak filtre görevi görmektedir.

3.7.2 Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır.

3.7.2.1 Kömürün Yeraltında Gazlaştırılması

Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO_2 'nin yanında patlayıcı özellikteki azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilmektedir. Ancak yaygın değildir.

3.7.2.2 Doğal Gazların Saflaştırılması

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO_2 'in uzaklaştırılmasında kullanılır.

3.7.2.3 Güneş Enerjisinden Faydalanma

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir.

3.7.2.4 Petrol Ürünleri Üretimi

Burada genellikle, adsorbsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleoortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilmektedir. Tabii gazlardan su ve CO₂ mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir.

3.7.3 Tarım ve Hayvancılık

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içerisine kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nin yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

3.7.3.1 Gübreleme ve Toprak Hazırlanması

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pışme ve sertleşmeyi de önlenmektedir.

3.7.3.2 Tarımsal Mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

3.7.3.3 Toprak Kirliliğinin Kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan S90 miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır.

3.7.3.4 Besicilik

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının artığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan Zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve modernittir.

3.7.3.5 Organik Atıkların Muamelesi

Bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazinin diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır.

3.7.3.6 Su Kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akiminin temininde de yararlanılmaktadır.

3.7.4 Madencilik ve Metalürji

3.7.4.1 Maden Yataklarının Aranması

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir.

3.7.4.2 Metalürji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalürjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayinde CaCO_3 ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir.

3.7.5 Diğer Kullanım Alanları

3.7.5.1 Kağıt Endüstrisi

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit -10 mikrona kadar öğütüldüğünde aşındırma endeksi %3'den az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kağıda göre çok daha hafif kağıt üretimi mümkündür.

3.7.5.2 İnşaat Sektörü

Puzzolan çimento ve beton: Zeolitik tüf yatakları, birçok ülkede puzzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ürününün daima yeraltı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde

kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılaşma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmektedir.

3.7.5.2.1 Hafif Agregat. Perlit ve diğer volkanik camlar gibi doğal zeolitler de genleşmeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha yüksek olup, genleştirilmiş hafif agregat üretilmektedir.

3.7.5.2.2 Boyutlandırılmış Taş. Zeolitik tüfler, düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, siki -sağlam yapıdırlar. Kolayca kesilip islenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar. Birçok ülkede uzun yıllar bu amaçla kullanılan devitrifiye volkanik küller ve değişime uğramış tüflerin zeolit içerikli olduğu son yıllarda anlaşılmıştır.

3.7.5.3 Sağlık Sektörü

Doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolitin flüorürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır.

3.7.5.4 Deterjan Sektörü

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak zeolitler fosfatlarının yerine kullanılmaktadır.

Sentetik zeolitler fosfat yerine deterjan üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunların ana avantajları; deterjan bünyesindeki zeolitlerin su yumuşatma özelliği göstermesi ve çevre koruma kapsamı içerisinde fosfatlı deterjan imalinin sınırlandırılmasıdır. Göl veya nehirlerle fosfatın artan deşarjının eutrophikasyon oluşumuna neden olması, deterjan üreticilerinin STPP (sodyum-tripolifosfat) yerine zeolit A'yı kullanmalarına yol açmıştır. Zeolit A'nın yüksek teorik katyon değiştirme kapasitesi nedeni ile su içerisinde yapısındaki Na⁺ iyonları ile Ca⁺⁺ iyonlarının yer değişim reaksiyonlarında oldukça aktiftir. Bu sertlik giderici özellik, deterjan imalinde tercihlili kullanımını sağlar. Buna ek olarak zeolit A çok az miktarda dahi kirlenmeye neden olabilen demir ve manganez iyonlarını ortamdan

uzaklaştıracak deterjan katkı kirlenmeyi minimuma indirmektedir. Bugün Japonya’da kullanılan deterjanların %95’i zeolit içeren deterjanlardır. Ancak %5 kadarı fosfat içeren deterjandır. Yurdumuzda ise fosfatlı deterjanların kullanımı çok büyük bir ağırlık teşkil etmektedir.

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Malzeme

Bu çalışmada kullanılan uçucu kül numuneleri, Soma Termik Santrali, Yatağan Termik Santrali, Yeniköy Termik Santrallerinden yerinde elektro filtre altından yöntemine uygun olarak alınmıştır. Santrallerde numuneler hiçbir hazırlama işlemine tabi tutulmamış olup direkt olarak Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiştir.

Uçucu küllere son ürün olduğu için herhangi bir numune hazırlama işlemi yapılmamıştır. Uçucu kül numuneleri homojenleştirme işlemi sonrasında 250 gr'lık torbalara konulup analiz işlemleri ve deneysel çalışmalar için hazırlanmıştır.

4.1.1 Mineralojik Yapı

Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünde, malzemelerin mineralojik karakterizasyonları ve elementer içeriklerini kalitatif olarak belirlemek üzere, Analizleri (XRD- XRF) difraksiyon ve flouresans analizleri yapılmıştır. XRD analiz sonuçları tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1 XRD analiz sonuçları

Soma Kül	Yatağan Kül	Yeniköy Kül
Kuars Ortoklas	Kuars Ortoklas	Kuars Anhidrit Kalsiyum Oksit

4.1.2 Kimyasal Kompozisyon

Numune hazırlama işlemlerinden sonra yöntemine uygun olarak kimyasal analiz için alınan kül numunelerinin bileşimlerindeki element miktarlarının belirlenmesi için, kimyasal analize tabi tutulmuştur. Tablo 4.2'de Termik Santrallere ait kül numunelerinin kimyasal analiz sonuçları sunulmaktadır.

Tablo 4.2 Ana malzemenin kimyasal bileşimi

Element ve Bileşikler	Soma Kül	Yatağan Kül	Yeniköy Kül
CaO (%)	24,08	18,95	66,05
SiO ₂ (%)	44,19	46,75	15,05
Al ₂ O ₃ (%)	18,45	19,14	5,63
Fe ₂ O ₃ (%)	4,25	6,98	2,73
MgO (%)	1,35	2,55	1,90
Na ₂ O (%)	0,32	0,50	0,15
K ₂ O (%)	0,92	1,55	0,42
Pb (mg/kg)	420.00	391.84	72.00
Cu (mg/kg)	172.00	179.93	135.00
Ni (mg/kg)	152.00	163.93	678.78
Zn (mg/kg)	116.00	119.95	136.00
Co (mg/kg)	104.00	95.96	140.00
Cr (mg/kg)	64.00	91.96	233.48
Sr (mg/kg)	60.00	43.98	149.11
Cd (mg/kg)	40.00	31.99	27.98

4.1.3 Uçucu Kül Karakterizasyonu

4.1.3.1 Binoküler mikroskop

Soma, Yatağan ve Yeniköy Kül numuneleri, numune hazırlama yöntemlerine uygun olarak hazırlandıktan temsili numuneler üzerinde Olympus Sz61 marka binoküler mikroskop ile fotoğrafları çekilmiştir.

Üç ayrı termik santralden alınan kül numuneleri renklerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir.

- Soma termik santral külü gri,
- Yatağan termik santral külü sarı ve koyu kahve,
- Yeniköy termik santral külü sarı ve açık kahve.



Şekil 4.1 Soma kül numunelerinin mikroskopik görünüşü (30 kat büyütme)



Şekil 4.2 Yatağan kül numunelerinin mikroskopik görünüşü (30 kat büyütme)

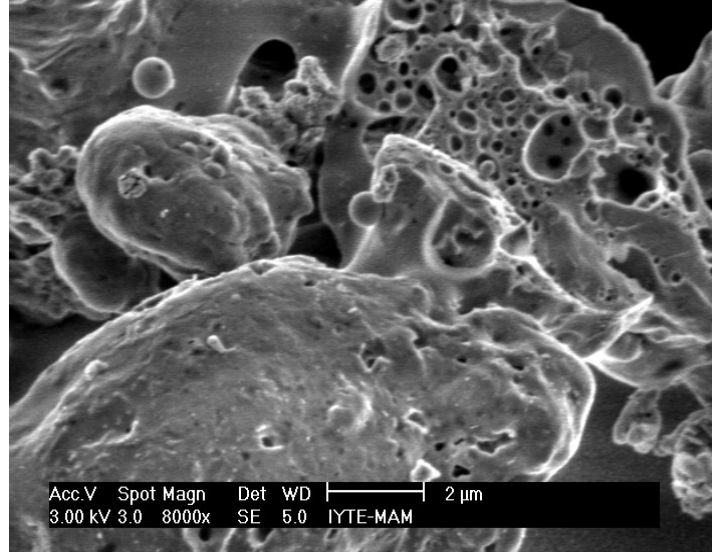


Şekil 4.3 Yeniköy kül numunelerinin mikroskopik görünüşü (30 kat büyütme)

4.1.3.2 Elektron Mikroskop

Soma uçucu külünün morfolojik analizinde genellikle büyüklükleri değişken ve çoğunluğu düzensiz şekilli olmak üzere yüzeyi pürüzlü küresel ve yarı küresel tanecikle içerdiği gözlenmiştir.

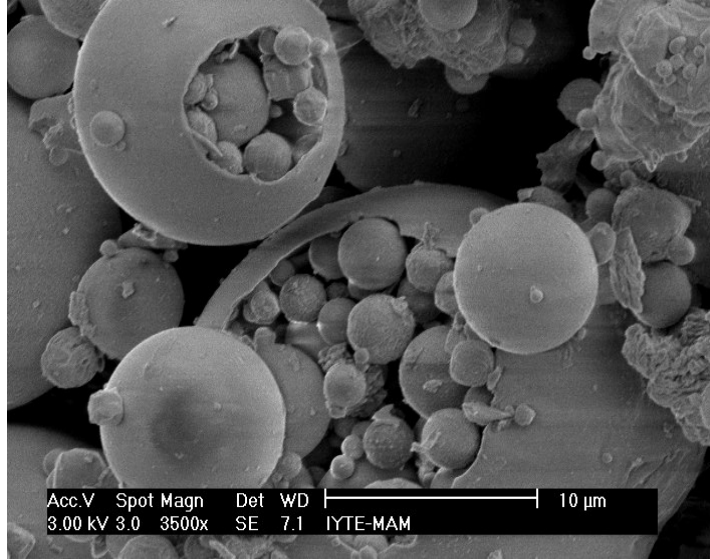
Taneciklere uygulanan mikroanaliz sonucunda, köşeli yapıların kil kalıntıları, poroz yapıların yanmamış karbon olduğu saptanmıştır. Deforme olmuş yarı-küresel tanecikler, kömürden gelen kil mineralinin (İllit) yanması sonrasında ergime sıcaklığının altında soğumasıyla, küresel yapılı ürünün parçalanması sonucunda meydana gelmektedir.



Şekil 4.4 Soma uçucu külünün morfolojisine ait fotoğraf (x8000)

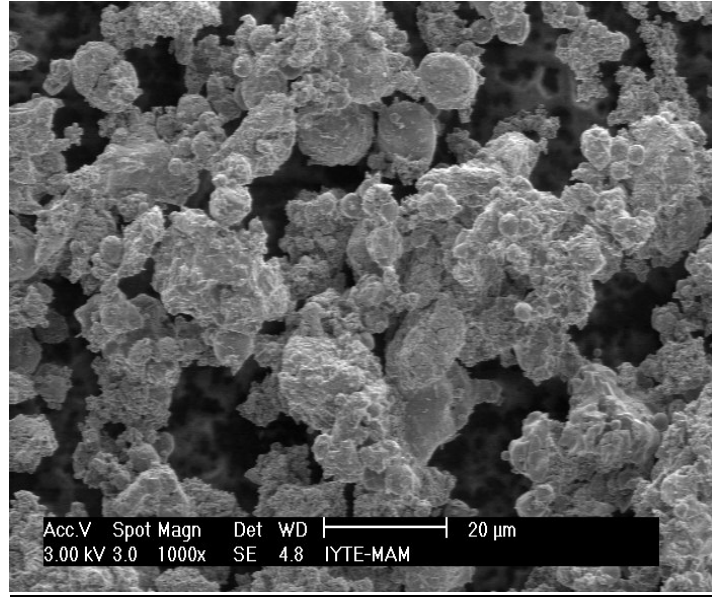
Yatağan uçucu külü fotoğrafta görüldüğü gibi homojen olmayan tane büyüklüğüne sahiptir.

Yapı içinde masif kütle halinde Kuvars, Ortoklas, İllit olduğu mikro analiz sonucunda tespit edilmiştir. Şekil 4.5'dende görüldüğü gibi buradaki kuvars ve ortoklas mineralleri, kömürden gelmekte olup, stabil kristal örgüleri nedeniyle yanmadan küle katılmışlardır. İri küresel taneciklerin yüzeyinde de mikro kristallere rastlanmıştır. (Fe_2O_3 gibi) Ayrıca kül taneciklerinin aglomere olarak daha büyük tanecik gibi görülmektedir.



Şekil 4.5 Yatağan uçucu külünün morfolojisine ait fotoğraf (x3500)

Yeniköy uçucu külünün çok ince taneli olduğu yarı-küresel yüzeyi pürüzlü, tam küresel ve düzensiz şekilli taneciklerden oluştuğu görülmüştür. Bu taneciklerin boyutları 10-20 mikron arasında değişmektedir. Mikro analiz sonucunda yüzeyi anhidrit kaplı küreler, yanmamış kil kalıntıları, kalsit kristalleri tespit edilmiştir. Ayrıca 3 mikron ve altındaki tam küresel taneciklerin, alüminyum silikat bileşimi olduğu bulunmuştur. Anhidrit kömürdeki kükürtlü mineralin (FeS_2) yanması sonucu ortaya çıkan SO_2 'nin soğuması sırasında uçucu kül yüzeyinde yoğunlaşması ve CaO tarafından tutulması veya kömürden gelen jipsin parçalanması sonucu ortaya çıkan kireç ve oksijenin baca gazlarındaki SO_2 ile birleşmesi sonucunda meydana gelir.

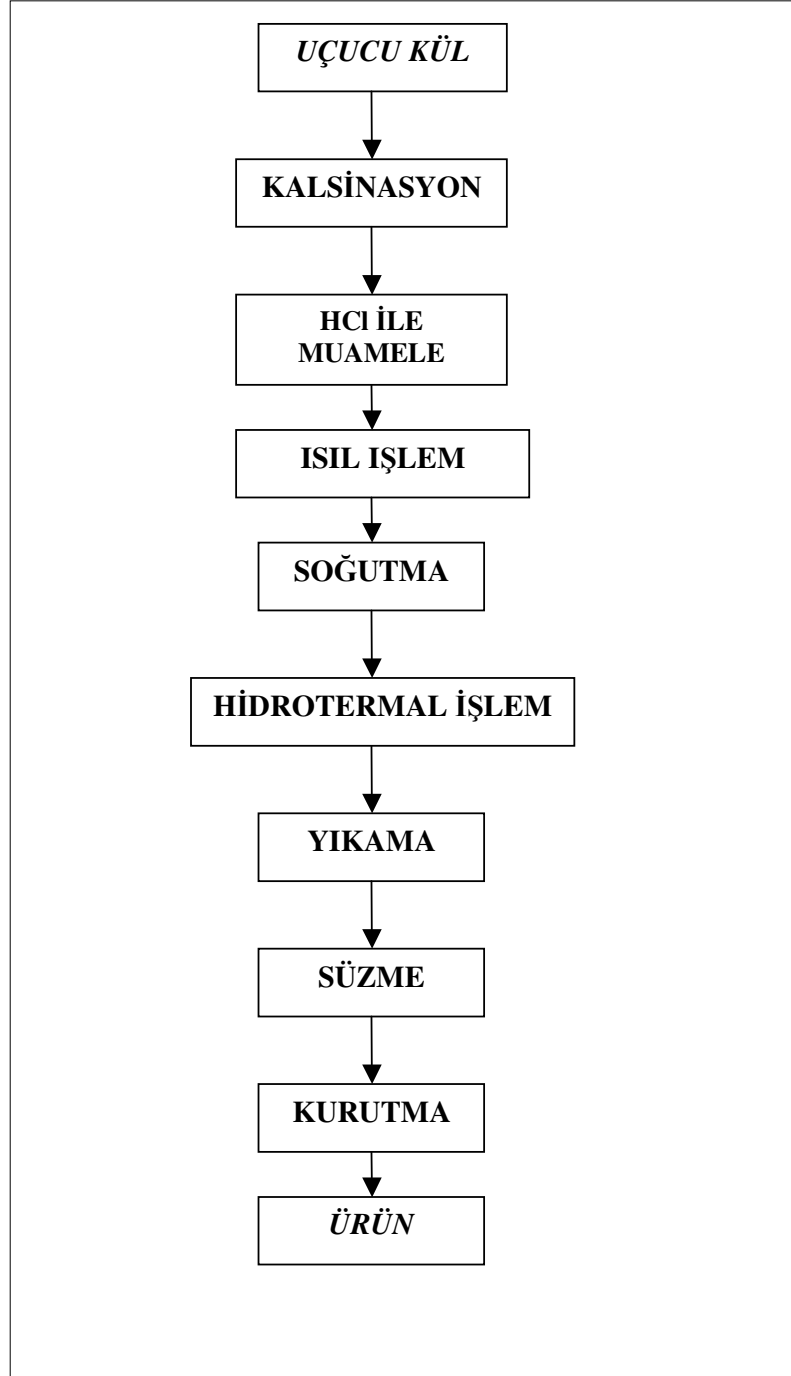


Şekil 4.6 Yeniköy uçucu külünün morfolojisine ait fotoğraf (x1000)

4.2 Yöntem

Deneysel çalışmalarda, uçucu küller orijinal boyutta kullanılmıştır. Uçucu küller, $800(\pm 10)$ °C de 2 saat kalsinasyona tabi tutulduktan sonra içerisindeki yanmamış karbon diğer uçucu maddelerle birlikte bünyeden uzaklaştırılmıştır. Uçucu kül örnekleri daha sonra zeolit oluşumundaki aktivasyonları arttırılmak üzere hidroklorik asitle işleme tabi tutulmuştur. Asitle yapılan işlem uçucu külün “dealuminate edilmesini” ve demirin bünyeden tamamen uzaklaştırılarak zeolitin asidik özelliğinin, termal kararlılığının ve aktivasyonunun arttırılmasına yardımcı olmuştur.

Önceden belirlenmiş oranlarda (1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5) sodyum hidroksit (NaOH) ile kalsine edilmiş ve HCl ile işleme tutulmuş uçucu kül, karıştırılarak 600°C’de ısıtılma işleme tabi tutulmuş. Bu işlem sonucunda meydana gelen karışım soğutulmuştur. Bu karışım cam bir beher içine alınarak ve su ilave edilerek (10 gr uçucu kül/100 ml su) su banyosunda 90°C de 6 saat çalkalanmıştır. Sentez işleminin akış diyagramı Şekil 4.7’de gösterilmektedir. İşlemler sonucunda oluşan ürün, NaOH artıklarının uzaklaştırılması için tekrar saf suyla yıkanmış, filtre edilmiş ve kurutulmuştur.



Şekil 4.7 Yöntem akım şeması

4.2.1 Kalsinasyon İşlemi

Uçucu kül numuneleri içerisindeki yanmamış karbonun yanması, diğer uçucu maddelerin bünyeden uzaklaşması için kalsinasyon işlemi 800°C’de 2 saat süre ile yapılmıştır.

4.2.2 HCl İle Muamele

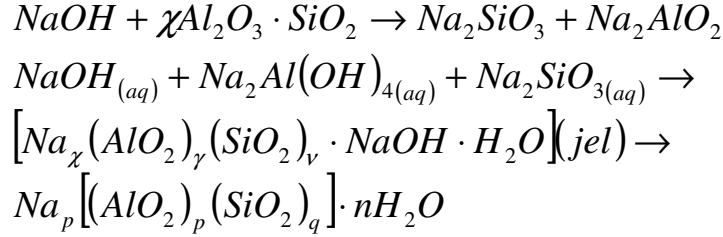
Uçucu kül örnekleri zeolit oluşumundaki aktivasyonları arttırılmak üzere hidroklorik asitle işleme tabi tutulmaktadır. Uçucu küller SiO_2 ve Al_2O_3 ‘nin yanında çeşitli istenmeyen komponentlerde zeolit sentezinde yer almaktadır. Bunlardan bazıları zeolit oluşumunda çözümü etken yapabilmektedir. Asitle muamele ile bu istenmeyen bileşimlerin bir kısmı uzaklaştırılabilmektedir. HCl, uçucu küllerin taneciklerinin dışına yerleşmiş olan demir oksidin uzaklaştırılmasını sağlar ve Al_2O_3 ‘nın bir kısmın liç edilir, bu işlem reaksiyon karışımındaki SiO_2 içeriğini arttırır.

4.2.3 NaOH Etkisi

Uçucu külün ergine sırasında uygun forma girip hidrotermal işleme hazırlanmasında, silikat ve alüminat tuzlarının oluşmasında NaOH rol oynamaktadır. Bu işlemde asıl rol Na^+ katyonununudur. Soydon iyonu hemen hemen oluşan yapıyı ve oluşan zeolit kafes yapısını dengede tutar. Buna rağmen hidrotermal işlem zeolit sentezi için gereklidir. Uçucu küldeki $\text{SiO}_2/ \text{Al}_2\text{O}_3$ oranı kadar NaOH ‘da Na/Al oranında etkilidir, bu oranın 1/1- 1/5 arası olması uygundur. Isıl işlem sırasında karışım içerisinde yüksek sodyum içeriği, çözünebilir sodyum silikat üretimini yükseltir. Sodyum silikat yapısının fazla olması, oluşan malzeme verimini arttırır.

Zeolitik malzemenin kristalleşmesi, oluşması çekirdek reaksiyonu ve kristal gelişmesi ile olmaktadır. Tekrar çekirdeklenme alkaliteye bağlıdır. Son ürünün kristal yapısının kalitesi reaksiyona giren karışımın alkalitesine bağlıdır. NaOH/uçucu kül oranı arttıkça, sentezlenen zeolit kristalliliği de artmaktadır. Minerolojik çalışmalar, mullit ve kuvarstın zeolit sentezinde alkaliteden sonra önemli bir safhadır. Silikat anyonları kolaylıkla Al (III) ile tepkimeye girer ve oluşacak alüminyum silikat bileşiğinin temellerini atarlar. Alkali solüsyon içerisinde

alüminyum negatif şarjlı tetrahedral $[Al(OH)_4]^-$ türündendir. Zeolit sentezi sırasında genel oluşan reaksiyonlar şu şekildedir:



4.2.4 Isıl İşlem Sıcaklığı

Sentetik zeolit oluşumunu ısı işlem sıcaklığındaki değişimler dahi olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilmektedir. SiO_2/Al_2O_3 oranı eritme sıcaklığı ile artmakta $600^\circ C$ 'de maksimuma ulaşmakta ve daha sonra düşmektedir. Eritme sırasında uçucu kül içerisindeki silika ve alümine, alkali ve su içerisinde çözünebilir Na-tuzuna dönüşmektedir. Kristalleşmede $600^\circ C$ 'de maksimum değeri sağlamaktadır.

4.2.5 Hidrotermal İşlem Zamanı Etkisi

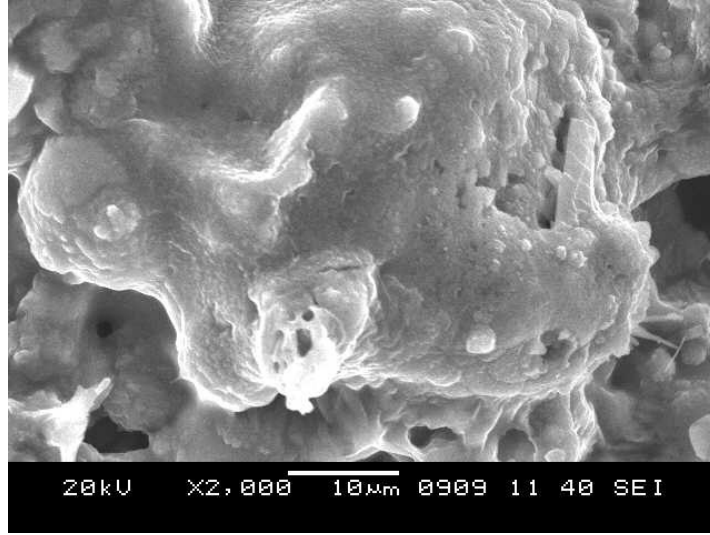
Hidrotermal işlem sırasında, alüminosilikat tuzları çeşitli zeolitik malzeme benzer kristal yapı alırlar. Zeolitlere benzeyen faujasite çekirdeklenmesi ve kristalize olması düşük sıcaklıklarda daha kolaydır. Tavsiye edilen ve en uygun kristalleşme ısısı $100^\circ C$ civarındır (Breck, 1974). Bu çalışmada ısı $90^\circ C$ 'de tutulmuştur. Hidrotermal işlemin süresi oluşan malzemenin yüzey alanında etkilidir. İşlem süresi 6 saate kadar yüzey alanı artar ve daha sonra düşmeye başlar.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇ VE ÖNERİLER

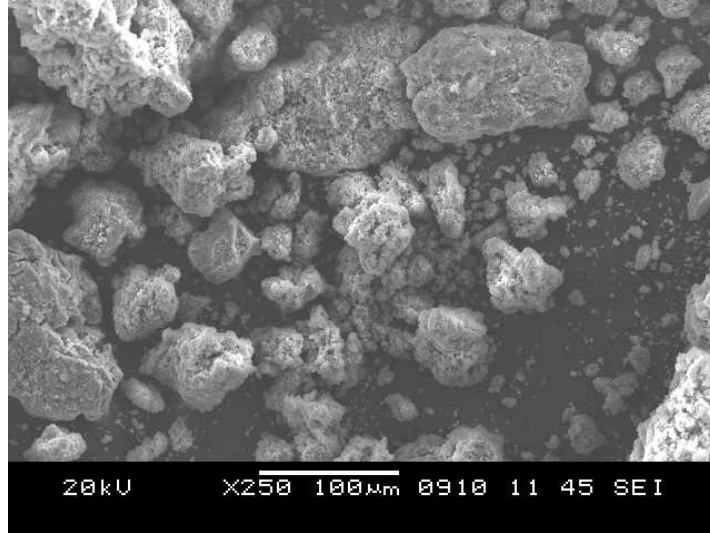
Kül numunelerine yapılan analizler sonucunda Soma ve Yatağan kül örneklerinin SiO_2 değerleri sırasıyla 44,19 - 46,75 ve AlO_3 değerleri 18,45-19,14 olarak ölçülmüştür. Yeniköy Termik Santral külünün SiO_2 (15.05%) ve AlO_3 (5,63%) değerlerinin çok düşük olması nedeniyle zeolit sentezi işlemi bu küllere uygulanmamıştır.

Zeolit sentezi sırasında eritme işleminden sonra alınan elektron mikroskop görüntüsü (SEM) şekil 5.1’de görülmektedir. Buna bağlı olarak Soma külünü deforme olmuş küresel yapıdan çıkıp, daha poroz ve kristalli yapı kazandığı gözlenmektedir.

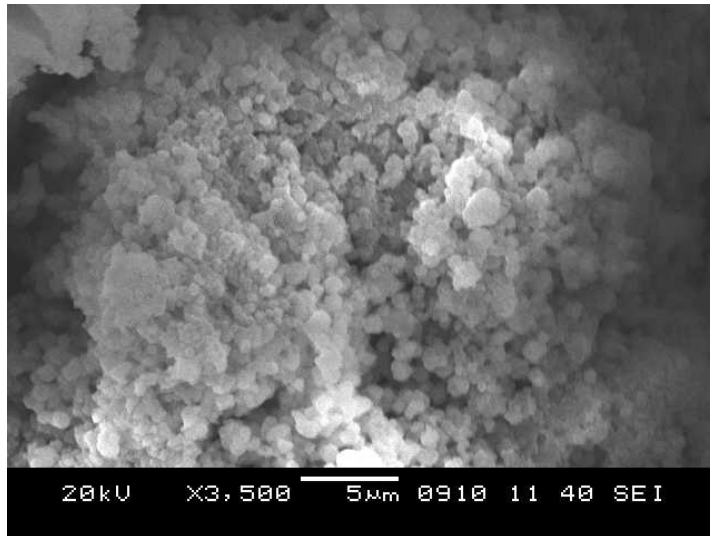


Şekil 5.1 Soma külünün ısıtma işlemi sonrası SEM görüntüsü (Kül/NaOH=1/1) x2000

Daha önce aglomera halinde küresel taneli yapıda iken, Yatağan külünün hidrotermal işlemi takiben yıkanmasından sonra elde edilen nihai ürün, SEM görüntüsünden de görüldüğü gibi gözenekli yapıya geçmiş fakat yine aglomera haldedir (Şekil 5.2 ve şekil 5.3).

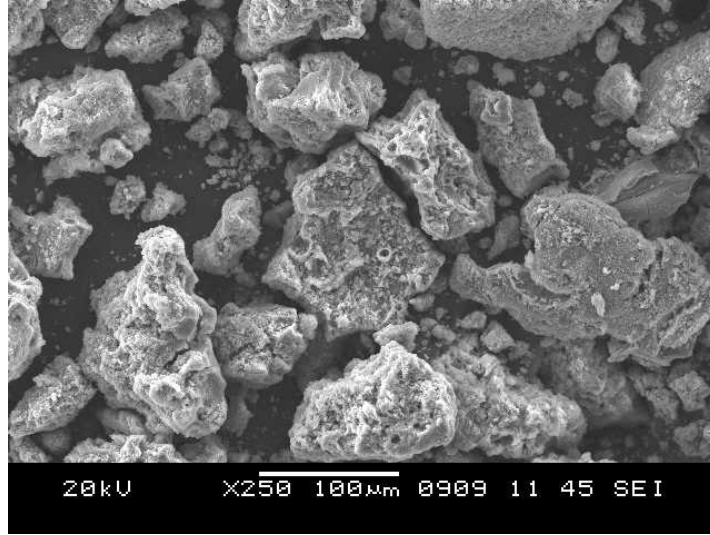


Şekil 5.2 Yatağan külünün hidrotermal işlem sonrası SEM görüntüsü (kül/NaOH=1/3) x250

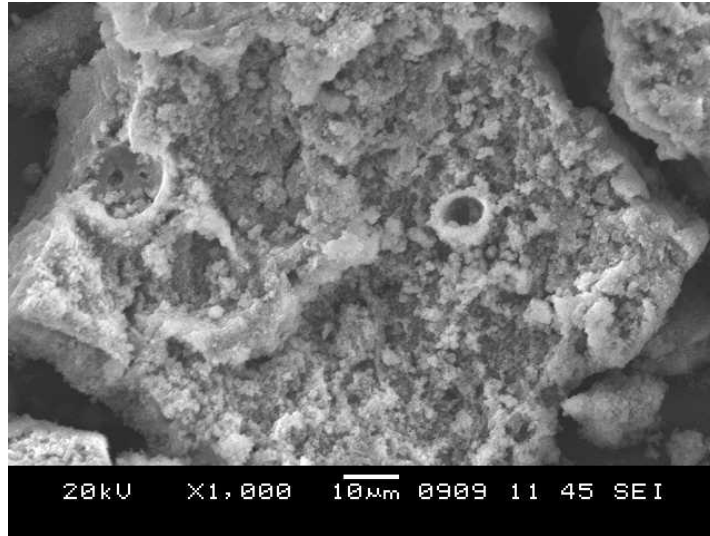


Şekil 5.3 Yatağan külünün hidrotermal işlem sonrası SEM görüntüsü (kül/NaOH=1/3) x3500

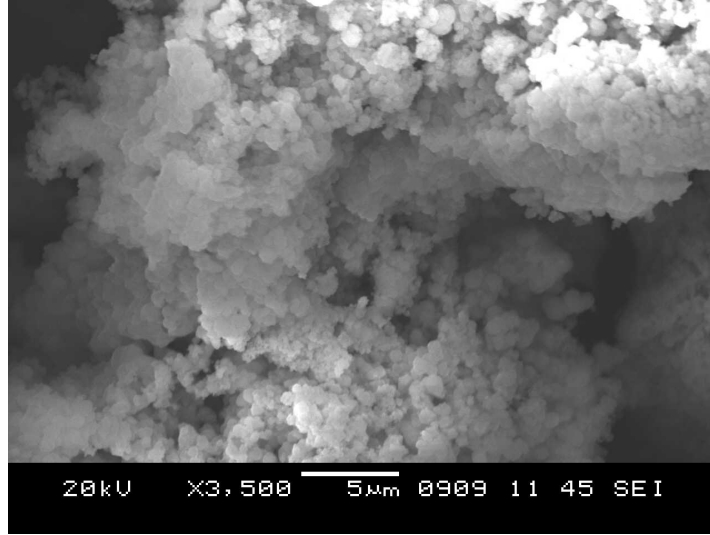
Soma uçucu külü nihai ürününde (HCl ile muamele edilmiş, kül/NaOH= 1/3), poroz yapısı şekil 5.4’de rahatlıkla görülebilmektedir. Şekil 5.5’da örnek x1000 büyültülen üründe oluşan kristalli yapı açıkça görülmektedir. Bu kristalli yapı sentezlenmiş zeolit yapısında görülen yapıdır.



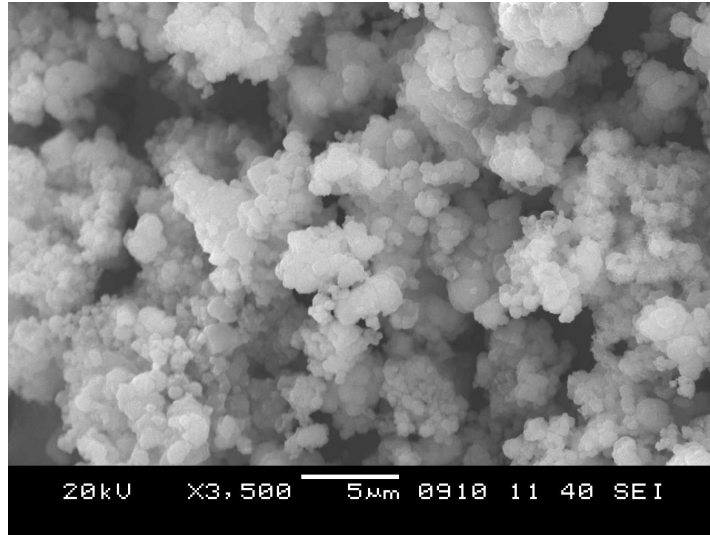
Şekil 5.4 Soma külünün hidrotermal işlem sonrası SEM görüntüsü (kül/NaOH=1/3) x250



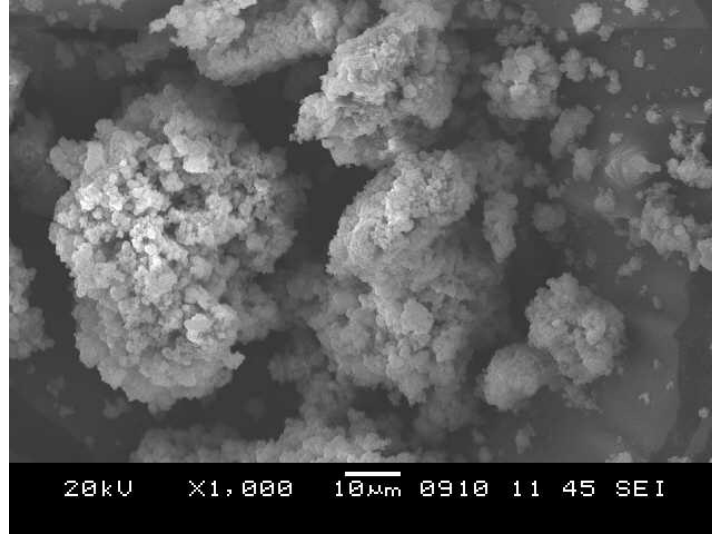
Şekil 5.5 Soma külünün hidrotermal işlem sonrası SEM görüntüsü (kül/NaOH=1/3) x1000



Şekil 5.6 Soma külünün hidrotermal işlem sonrası SEM görüntüsü
(köl/NaOH=1/3) x3500



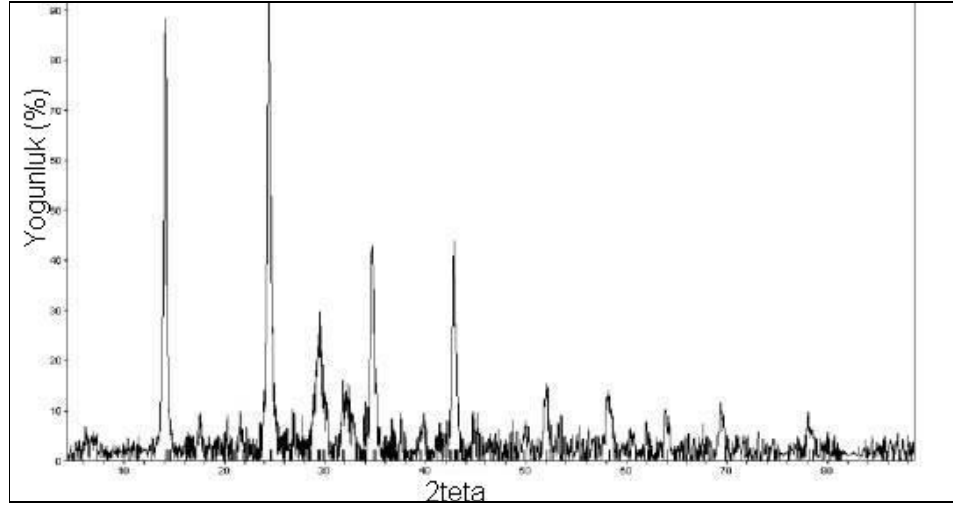
Şekil 5.7 Soma külünün hidrotermal işlem sonrası SEM görüntüsü
(köl/NaOH=1/5) x3500



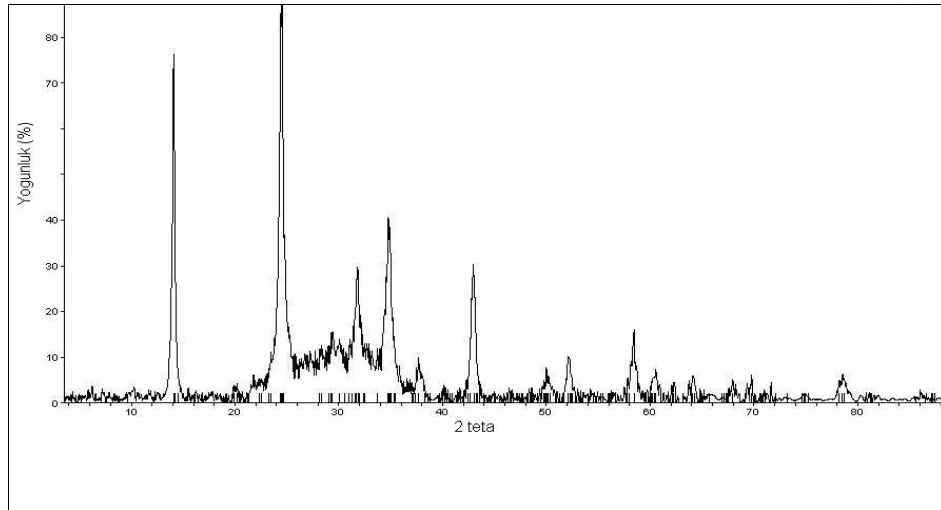
Şekil 5.8 Soma külünün hidrotermal işlem sonrası SEM görüntüsü (kül/NaOH=1/3) x1000

Deneyler sonrasında yapılan SEM analizlerinin değerlendirilmesi sonucunda, uçucu kül yapılarında NaOH miktarına, ısıtma sıcaklığına, hidrotermal işlem koşullarına bağlı olarak değişimler saptanmıştır. Bu değişimlerin, konu üzerinde daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen (Steenbrugger G., 1997; Querol, X. ve diğer, 2002; Ojha, K., Pradhan, N., ve Samanta A.N., 2004.) SEM görüntüleriyle benzerlik gösterdiği saptanmıştır. Ancak bu görüntülerin ürünlerin tanımlanmasında yeterli olmadığı görülmüş ve bu nedenle mineralojik yapılarının tam olarak belirlenmesi için XRD testleri yapılmıştır.

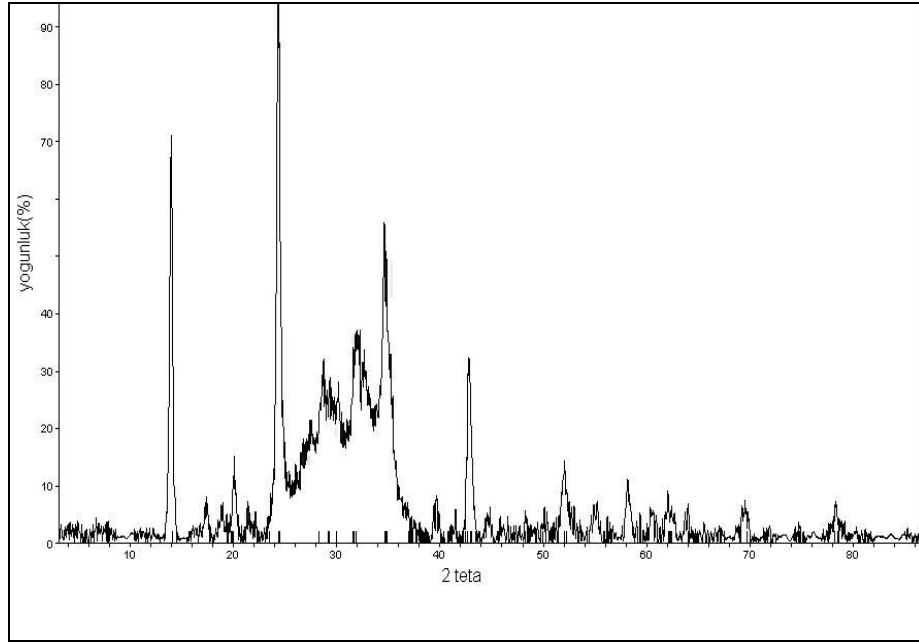
XRD çalışması sonucunda elde edilen veriler Şekil 5.9, Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de görülmektedir. Analiz sırasında birçok kristal oluşumu saptanmıştır. Ana kristal piklerinin sodalit [$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6 \text{Cl}_2$] mineraline ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.9 Soma külünün hidrotermal işlem sonrası XRD verileri (kül/NaOH=1/3)



Şekil 5.10 Soma külünün hidrotermal işlem sonrası XRD verileri (kül/NaOH=1/5)

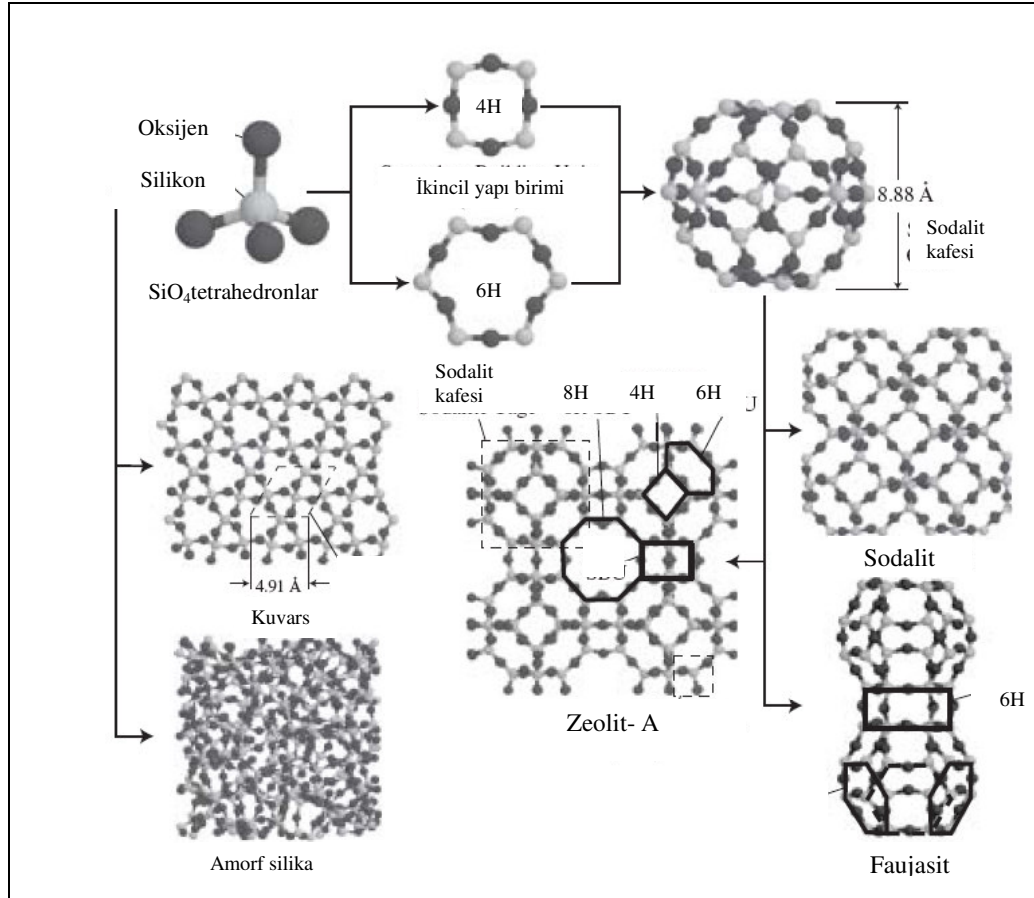


Şekil 5.11 Yatağan külünün hidrotermal işlem sonrası XRD verileri (kül/NaOH=1/3)

Silikatlar içerisinde yer alan zeolit ve sodalit grubu mineraller kristal yapıları açısından birbirlerine çok benzemektedirler.

SiO_4 tetrahedronları belirli bir düzen içerisinde yerleştiğinde kuvars, düzensiz bir şekilde yerleştiğinde amorf silikayı oluştururlar. SiO_4 tetrahedronları 4'lü yada 6'lı halkalar şeklinde ikincil yapı birimleri oluştururlar. Bu ikincil birimlerin farklı sayıda ve düzen içerisinde yerleşmeleri ile sodalit kafesi oluşur. Sodalit kafesinin artarda tekrarlanmasıyla sodalit minerali, dört sodalit kafesi ve 4 halkalı iki adet ikincil yapı biriminin bir araya gelmesi ile zeolit A yapısı oluşmaktadır.

Sonuç olarak, zeolit A ile sodalit SiO_4 tetrahedronları tarafından oluşturulurken, bu iki yapı arasındaki fark iki adet ikincil yapı biriminin zeolit yapısına eklenmesidir. Bu yapılanma Şekil 5.12'de görülmektedir.



Şekil 5.12 Sodalit ve zeolit-A kristal yapıları (McGaughey, 2004)

Bu çalışmada kullanılan malzemeler ve deney koşulları sonucunda yapay zeolit A minerali eldesi hedeflenmiş ancak SEM ve XRD verilerinin değerlendirilmesinde bu amaca ulaşamadığı, bunun yerine zeolit A mineraline çok benzeyen sodalit mineralinin elde edilebildiği saptanmıştır.

Bunun nedenleri olarak aşağıdaki hususlar tahmin edilmektedir;

- Literatür bilgileri ışığında zeolit sentezleme işleminin normal olarak 2-12 saatlik bir süreç içinde gerçekleşebildiği bilinmektedir. Sentezlemenin süresinin devam etmesi durumunda oluşan yapı sıkışmakta ve sodalite dönüşebilmektedir (Carr, Shantz, 2005).
- Deney ortamının bazık hale getirilmesi ve yapay zeolite sodyum kaynağı temini amacıyla kullanılan NaOH 'ın fazlalığının daha kararlı bir yapı olan sodalit

oluşumuna yol açtığı tahmin edilmektedir. Bu bulgu diğer bazı araştırmaların sonuçları ile örtüşmektedir (Mathigas, b.t.).

- Deneylerde kullanılan uçucu küller saflaştırılmak amacıyla başlangıçta HCL ile muamele edilmiştir. Daha sonra süzülüp saf su ile yıkanmalarına rağmen numune içerisinde kalabilecek serbest Cl iyonlarının oluşan yapı içerisindeki H_2O molekülleri ile yer değiştirmesi (iyon değiştirme) sodalit oluşumuna neden olan etkenlerden biri olarak düşünülmektedir. Benzer şekilde, zeolit ve sodalit kristal kafes yapısı silis atomu merkezde olmak üzere köşelerde alüminyum atomları ile oluşmaktadır. Kristal yapıdaki boşluklar kafes sisteminde yer almayan anyonlar tarafından doldurularak farklı yapılar oluşmasına neden olabilmektedir.
- Orijinal kül numuneleri içerisindeki silis miktarının düşük olması yapay zeolit A (Na_{12}) ($Al_{12}Si_{12}O_{48}$) $27 H_2O$ oluşumunu engelleyen ve yerine silis bileşiği daha düşük olan sodalit (Na_8) ($Al_6Si_6O_4$) Cl_2 oluşmasına yol açabilmektedir.

Gelecekte benzer konuda yapılacak olan araştırmalarda, bu çalışmada tespit edilen eksiklik ve bulguların göz önünde tutulması ve deney koşullarının buna göre planlanması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Avcı, S.(2005). Türkiye’de termik santraller ve çevresel etkileri. *Coğrafya Dergisi*, sayı 13 1-26. 17 Haziran 2006
- Baba, A. (2000). *Investigation of environmental geology of yatağan (Muğla) thermal powe plant waste abstract*, Dokuz Eylül Ün., Fen Bil. Ens., Doktora Tezi., İzmir.
- Carr, C., Shantz, D. (2005). *Non-ionic-microemulsion mediated growth of zeolite A*. Department of Chemical Engineering, Texas A&M University.
- Civelekoğlu, S., Doğan, H., Tetik, T. ve Ünlü, M. (1999), *Termik santrallerin kömür alma ve hazırlama tesislerinin iyileştirilmesi*. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi Başkanlığı, Cevher Zenginleştirme Laboratuar ve Pilot Tesis Yöneticiliği, Ankara 181-187, Konya.
- Çamcı, B., Güler, N., ve Erler, A. (1997). *Kömür yakıtlı termik santrallerdeki uçucu küllerin çevreye etkisi*. Genel Değerlendirme.Selçuk Ün. Müh-Min. Fak. 20. Yıl Jeoloji Sempozyumu., 181-187, Konya
- DSİ. (1977). *Termik santral uçucu küllerinin hafif yapı malzemesi yapımında kullanılması olanaklarının araştırılması*. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). *VIII. Beş yıllık kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, endüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri*. 17 Haziran 2006, <http://ekutup.dpt.gov.tr>.
- Doğan, H. (2003). *Doğal ve sentetik zeolitler ve uygulama alanları*. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü. 17 Haziran 2006.

- EİE. (1979). *Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri ve Kullanılma Olanakları*, Ankara
- EİE. (1982). *Türkiye Uçucu Küllerinin Özellikleri EİE Yayını*, 82 21-28, Ankara
- Egemen, E. Ve Yurteri, C. (1996). Regulatory leaching test for fly ash a case study. *Waste Management and Resource*, (14), 43-50
- Kurama, H., (1994). *Doğal zeolit (klinoptiloliy) ile atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılması*. Osmangazi Üniv., Fen Bil. Ens., Doktora Tezi
- Mattus, A.J., (2001). *Kinetic testing of nitrate-based sodalite formations over the temperature range of 40 to 100 °C*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge.Michigan University. *For quicker navigation select one of the following areas:*
zeolite synthesis, solid-state nuclear magnetic resonance. (b.t.). 17 Haziran 2006, <http://www.umich.edu/~becklab/research.html#Zeolite>.
- McGaughey, A. J. (2004). *Photon transport in molecular dynamics simulations: sormulations and thermal conductivity predection*. Michigan University.
- Morrisson, R.E. (1970). A review of ash specifications. *Symposium on fly ash utilization*, 24-31, Pitburgs.
- Ojha, K., Pradhan, N., ve Samanta A.N. (2004). *Zeolite from fly ash:synthesis and characterization*. Indian Academy of Sciences.
- Querol, X., Umana, J., Plana, F., Alastuey, A., Soler. L., Medinaceli, A., ve diğer. (2002). *Synthesis of zeolites from fly ash in a pilot plant scale examples of potential environment application*. 16 Ocak 2004, www.flyash.info.
- Seals, R.K. (1997). *Properties of bottom ash/boiler slag and fly ash*. Short Course, Technology and Utilization of Pover Plants Ash, (59)

Steenbrugger G., Hollman G. (1997). *The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products*. 16 Ocak 2004, Journal of Geochemical Exploration.

Sümer, H. (14 Ağustos 2006). Barajlara termik santral külü. *Aksiyon haftalık haber dergisi*, 13. 2 Eylül 2006, <http://www.aksiyon.com.tr/detay.php?id=25024>.

Whittingham, S. (b.t.). *Synthesis and characterization of the zeolite ZSM-5*. 17 Haziran 2006, <http://materials.binghamton.edu/labs/zeolite/zeolite.html>.