

U. Köktürk

Doku: Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bornova, İzmir

ÖZET: Bu çalışmada, zeolitin tanımı, kullanım alanları, üretimi teknolojisi türleri özetlenmiş ve çevre ve sağlık etkileri değerlendirilmiştir.

ABSTRACT: In this paper, a brief ICYRW of zeolite processing operations required for different applications are outlined. The hazardous effects of zeolites on the environment and human health are discussed.

1. GİRİŞ

İlk defa 1756 yılında İsveçli mineralog Freiherr Axel Fredrick Cronstedt tarafından bulunan, alkali ve toprak alkali elementlerin silikatları olan zeolitler, sahip oldukları kimyasal özellikler ve kristal yapıları ile endüstride geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır. Zeolit birim hücrelerinin genel yapısal formülü

$x(M^{1+}, M^{2+}/2-H_2O) \cdot ySi(b \cdot zH_2O)$

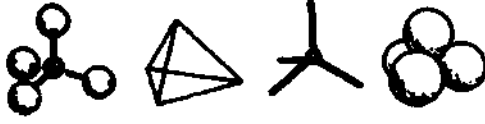
şeklinde yazılabilir. Bu formülde M^{1+} , Na^+ veya K^+ tek değerli bir katyon M^{2+} , ise Ca^{2+} , Mg^{2+} veya Ba^{2+} gibi iki değerli bir katyondur. SiO_2/AIO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişmektedir, z ise zeolit mineralinin su molekül sayısını göstermektedir.

Bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi

SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bunlar zeolitlerin birinci yapı üniteleridir. Bunların oluşumunda tek ve çift halkalar, ikincil yapı üniteleri ve poliederler oluşur. Bu poliederlerle ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesiyle mikro boşluklara sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklılığı veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin oluşmasına neden olur (Şekil 1).

Bilinen 150 tür zeolit mineralinden 40'ı doğada büyük miktarlarda ve oldukça saf rezervler halinde bulunmaktadır. Bu zeolit türlerinden ancak 14 tanesinin endüstriyel önemi vardır. Bunlar içinde doğada en çok rastlanan tabii zeolit mineralleri 'analit, filipsit, şabazit, hollandit, lamontit, natrolit, stilbit, eriyonit ve klinoptilolit'tir.

Birincil Yapı Üniteleri: Tetraeder

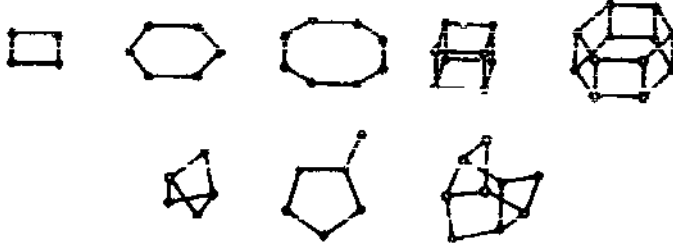


●: Si veya Al

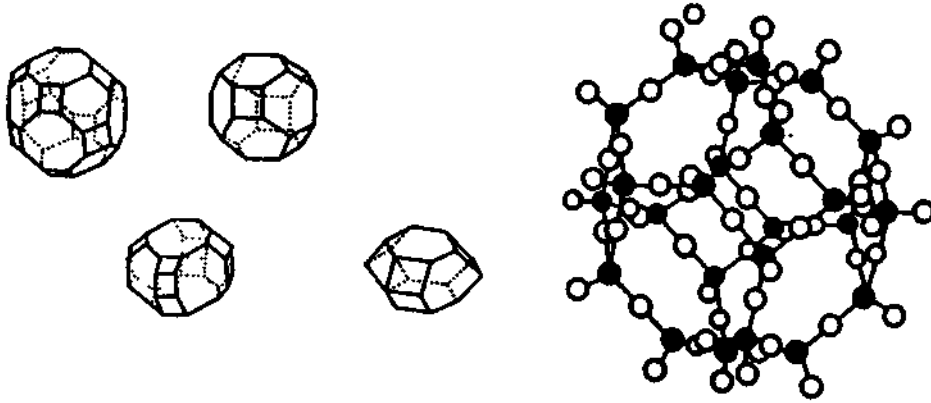
○: Oksijen

İkincil Yapı Üniteleri :

.Tek ve Çift Halkalı Üniteler



.Yüksek Simetrlili Poliederler



Şekil 1. Zeolitlerin Yapı Şekilleri

2. ZEOLİT YATAKLARININ OLUŞUMU

Doğal zeolit yataklarının oluşumu, ortamlarına göre altı grupta toplanmıştır.

- Suyu tuzlu (kapalı) göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- Tatlı veya tuzlu açık göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- Kıyıda veya derin denizel ortamda volkanik malzemenin birikip deniz suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- Düşük ısılı gömülme metamorfizması sonucunda, Al-Si'lu sedimanter yada volkanik malzemelerden oluşan zeolit yatakları
- Hidrotermal yada sıcak kaynak sularının

Al-Si'lu malzemeye etkisi sonucu, bu malzemenin bozulması sonucu oluşan yataklar.

- Genellikle 2. zaman tortulları arasında görülen ve orijinlerinin volkanik olup olmadığının belirlenemediği, denizel veya gölsel ortamlarda oluşan zeolit yatakları

Çizelge 2'de doğal zeolitlerin oluşum koşulları verilmiştir.

3. YAPAY ZEOLİT ÜRETİMİ

Endüstriyel önemi olan doğal zeolit sayısının sınırlı olması sonucu, endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir. İyon değişimi, adsorblama, molekül eleme, silisçe zengin kimyasal bileşim, kristal yapısı gibi özellikleri doğal ve yapay zeolitlerde ortaktır

Çizelge 2. Doğal Zeolitlerin Oluşumları

Oluşum Tipi	İsi (C°)	Cinsi
Denn Deniz Çökeltileri	4-50	Filipsit, Klinoptilolit, Analsım
Bozunma		Filipsit, Klinoptilolit, Şabazit, Erionit, Mordenit
Alkali ve Tuzlu Goller	20-50	Gismondin, Fojasit, Gonaidit, Natrolit, Analsım
Süzülen Yeraltı Suları (bazik tefra)		Holandit
Süzülen Yeraltı Suları (asidik tefra)		Filipsit, Şabazit, Erionit, Mordenit, Tomsonit, Mesolit
Şığ Gömülme Diyajenez (Düşük Isılı Hidrotermal)	25-100	Skolesit, Holandit, Stilbit
Deniz Gömülme Diyajenez (Orta Isılı Hidrotermal)	100	Lamontit, Analsım
Düşük Metamorfizma	200	Warakit, Yugovaratit, Analsım
Pnmer magmatik		Analsım

Kaynak: Geology and World Deposits

Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük etkin pencereye ve daha düşük adsorblama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz malzeme olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar Çizelge 3 de doğal ve yapay zeolitlerin karşılaştırılması görülmektedir.

4. ZEOLİTLERİN ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

iyon değiştirme, adsorbsiyon, dehidratasyon özelliği ile silis içeriği zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleridir Her zeolit

minerali için bu özellikler farklıdır. Doğal zeolitlerin endüstride kullanılması bu özelliklerden bir veya bir kaçına sahip olmaları ile gerçekleşmektedir.

Günümüzde önemli bir endüstriyel hammadde durumunda olan zeolitlerin kullanım alanlarını beş ana başlıkta toplamak mümkündür.

a) Kirlilik Kontrolü

- Radyoaktif atık ayırma
- Atık suların temizlenmesi
- Baca gazlarının temizlenmesi
- Petrol sızıntılarının temizlenmesi
- Oksijen üretimi

Çizelge 3 Doğal Zeolitlerin Sentetik Zeolitlerle Mukayesesi

Özellik	Zeolit Mineralien	Sentetik Zeolitler
Elde edilebilirlik	8-9 çeşitle sınırlıdır Başlıcaları, Analsim, Khnoptilolit, Mordenit, Fılpıt, Enonit ve Şabazıt, Ayrıca Lamontit ve Fernem	Birçok çeşit elde edilebilir
Safılık	Genellikle saf değil Yüksek safliktaki zeolit rezervleri sınırlıdır Katyon içeriği karmaşıktır istenmeyen safsızlıklar, örneğin demir çok yaygındır	Saf çeşitler olarak imal edilir Diğer katyonik şekiller katyon değiştirmeyele elde edilir
Gözenek Boyutu	Sınırlı, şabazıt ve erionit'te en geniş boşluk boyutu	3 A° dan 8 A° a kadar elde edilebilir Katalizörde ve adsorplamada geniş molekülleri adsorbe eder yada adsorptf ayırmada küçük molekülleri reddeder
Boşluk, gözenek hacmi (Adsorplama Kapasitesi)	Kısıtlı, sadece şabazıt ve enonit ıy gözenek hacmine sahiptir	Hacmin % 50 sine kadar
Katalitik aktivite	Küçük gözenek boyutu ve safsızlıklar yüzünden kısıtlı	Geniş uygulanabilirlik

Kaynak: **Industrial Mineral and Rocks, 1983**

- b) **Enerji Sektörü**
- O Kömürün gazlaştırılması
 - O Doğal gazların saflaştırılması
 - O Güneş enerjisinden yararlanma
 - O Petrol ürünleri üretimi
- c) **Taran ve Hayvancılık**
- D Gübrelerin kötü kokusunu giderme
 - O Gübrelerin nem içeriğinin kontrolü
 - O Gübreleme ve toprak hazırlanması
 -) Tarımsal mücadele, toprak kirliliğinin kontrolü
 - D Besicilik, su kültürü, dışkıların muamelesi
- d) **Madencilik ve Metalürji**
- O Maden yataklarının aranması
 - O Metalürji
- e) **Diğer Uygulama Alanları**

5. DÜNYA ZEOLİT REZERVİ VE ÜRETİMİ

Dünya zeolit rezervlerini belirlenmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Rezervler 1950 lerden sonra belirlenmeye başlanmıştır. Çizelge 4 de dünya zeolit oluşumları verilmiştir.

1989 yılında 250.000 ton olan dünya doğal zeolit üretimi 1991 yılında 1.000.000 tona ulaşmıştır. Dünya üretiminin yaklaşık % 60'ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G.Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır.

6. TÜRKİYE ZEOLİT REZERVİ ve ÜRETİMİ

Dünyada 1756 yılından bu yana bilinen zeolitlerin ülkemizdeki varlığı 1971 yılında belirlenmiştir. Ülkemizdeki zeolit oluşumları klinoptilolit, hölandit ve analsim minerallerinden oluşmaktadır. Diğer zeolit minerallerine daha az rastlanılmıştır. Çizelge 5 de Türkiye'de belirlenmiş zeolit yatakları ve mineral türleri verilmiştir.

Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi artarken Türkiye'deki zeolit yataklarının büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları ile ilgili bilgilerin azlığı zeolit kaynaklarının değerlendirilmesini engellemektedir. Çizelge 5'de verilen yataklardan yalnızca Balıkesir Bigadiç yöresindeki sahada 50 milyar ton civarında toplam rezerv tesbit edilmiştir. Bigadiç yöresinden boratlı seviyeler üzerindeki zeolitli üst ruf biriminden üretilen ve yurtdışına ihraç edilen zeolit miktarları Çizelge 6'da verilmiştir.

7. TEKNOLOJİSİ

Zeolit içeren birimlerin yüzeye yakın olmaları nedeniyle açık işletme ile üretimleri yapılmaktadır. Çıkarılan cevher ocakta kırılıp elendikten sonra yığın halinde tüketim yerine sevk edilir. Genellikle yüksek zeolit oranına sahiplerse zenginleştirme işlemine tabi tutulmazlar. Düşük oranda zeolit içeren cevherler içerdikleri kuvaıs, feldspat, mika, kalsit ve kil minerallerinden kınna ve eleme işlemleri ile ayrılarak zenginleşirler. Zeolit minerallerinin cevherinin piyasaya sunuluncaya kadar geçirdiği teknolojik işlemler Şekil 2'de görülmektedir.

Çizelge 4 Dünya Zeolit Oluşumları

KITA	ULKE	TURU
AVRUPA	Belçika	Lamontit (1)
	Bulgaristan	Klinoptilolit [2] (3), Mordenit (1), Anaisim (1), Natrolit (1)
	Çekoslavakya	Klinoptilolit 1
	Danimarka	Klinoptilolit (1)
	Finlandiya	Lamontit (1)
	Fransa	Klinoptilolit (3)
	Almanya	Şabazit [2]
	İngiltere	Anaisim (1), Klinoptilolit (1)
	Macaristan	Lamontit (1), Klinoptilolit [2], Mordenit (1)
	İtalya	Şabazit [3] (3), Filipsit [3] (3), Anaisim (1)
	Polonya	Klinoptilolit [2]
	Romanya	Klinoptilolit [2]
	Eski Rusya	Klinoptilolit [3] (3), Mordenit [2], Şabazit (1), Anaisim (1),
İspanya	Lamontit (2),	
İsviçre	Klinoptilolit (1), Mordenit (1)	
Yugoslavya	Klinoptilolit (1), Lamontit (1)	
	Klinoptilolit [11 Anaisim [1], Mordenit [11(1), Erionit (1)	
AI RİKA	Angola	Klinoptilolit (1)
	Botswana	Klinoptilolit (1)
	Kongo	Anaisim [1]
	Mısır	Holandit(1)
	Kenya	Filipsit 1 Erionit 1
	K Afrika	Anaisim [1] (1) Mordenit (1) Klinoptilolit [1]
	Tanzanya	Erionit [1] Şabazit (1) Filipsit [11, Anaisim [1], Klinoptilolit (1)
ASYA VE AVUSTRALYA	İran	Klinoptilolit [1]
	İsrail	Klinoptilolit (2)
	Pakistan	Anaisim (1)
	Avustralya	Klinoptilolit (2) (1)
	Çin	Klinoptilolit [2]
	Formaza	Klinoptilolit [1] Lamontit (1) Anaisim (1)
	Japonya	Klinoptilolit [3], Mordenit [3], Anaisim (2) Lamontit (3)
	Kore	Klinoptilolit [2]
	Y Zelanda	Anaisim (2) Klinoptilolit [2] Mordenit [1], Lamontit [1]
Okyanusya	Lamontit (1) Klinoptilolit (1)	
OLNLY AMI RİKA	Arjantin	Klinoptilolit [2] Anaisim (2) Lamontit (1)
	Şili	Klinoptilolit (1)
KU/1 Y AMI RİKA	ABD	Klinoptilolit [12] Şabazit [4] Erionit [2] Mordenit [1]
	Kanada	Lamontit (2) Klinoptilolit (1)
	Kuba	Klinoptilolit [2] Mordenit [1]
	Guatemala	Klinoptilolit [2]
	Meksika	Klinoptilolit [2] (2) Mordenit [1], Anaisim (1) Erionit (1) Filipsit (1)
	Panama	Klinoptilolit (1)
	Batı Hint Adaları	VVarakit(1) Klinoptilolit (1)
İANIARMKA		Lamontit (1) Filipsit (1)

() Oluşum Sayısı,

| | İşletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden sayısı

Kasnak International Committee on Natural Zeolites, 1984

Çizelge 5. Türkiye'de Tesbit Edilmiş Olan Zeolit Yatakları ve Türleri

Zeolit Yatakları	Türleri
Bahçecik. Gölpazan. Gövnük	Analsım
Polatlı. Mülk. Oglakçı. Avaş	Analsım
Mallhan. (.aurhan. Beypazarı. Mihaliççık	Analsım
Kalecik. Çandır. Şabanözü. Hasavaz	Analsım
Balıkesir - Bigadiç	Klinoptilolit
Emel - Yukarı Yoncaagaç	Klinoptilolit
Kutahya - Şaphane	Klinoptilolit
Geniz. Hisarcık	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya - Öresı (TuzköA - Karan)	Klinoptilolit Şabazıt Mordenit Enonit

8. ZEOLİTLERİN İNSAN VE ÇEVRE SAĞLIĞINA ETKİLERİ

Zeolit minerallerinin endüstriyel kullanımı oldukça yenidir. Zeolitler ve beraberinde oluşan mineraller toksik değildir. Başlıca tehlike tozdur.

Zeolit kayaları yoğun olarak serbest silika (kuvars ve kristobalit) içerirler. Genellikle, meydana gelen tozdeki konsantrasyonları yüksek olmadığı halde belirli ocaklarda ve tesislerde sağlık açısından tehlikelidirler. Zeolitlerin sağlık üzerindeki etkileri henüz detaylı olarak incelenmemiştir. Son yıllarda Türkiye'de, Orta Anadolu'da gözlenen mezotelyome (genellikle asbest endüstrisinde çalışan işçilerde gözlenen akciğer kanserinin tehlikeli ve nadir bir çeşidi) vakaları bu konuda alarm vermiştir. Hiçbir asbest yatağı olmayan bu bölgede yapılan incelemeler.

hastalığın sebebinin bölgesel volkanik tüfler içindeki eriyonit minerali olduğunu göstermiştir. Gördes ve Bigadiç volkanik tüf örneklerinde yapılan mikroprob çalışmaları her iki bölgedeki zeolit oluşumları içerisinde eriyonit ve mordenit liflerinin varlığını ortaya koymuştur (Koktürk Gümüş, 1993). Fotoğraf 1 ve 2 de her iki bölgede belirlenen lifsi yapılı zeolit oluşumları görülmektedir.

Mezotelyome'li ciğer örneklerinde yapılan elektron mikroskop çalışmaları hastalığın nedeninin iğne şekilli eriyonit kristallerine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. (Tsitsishili, 1993). Mezotelyome'ye sebep olan eriyonitten daha ince lifsi yapıya sahip mordenit içinde aynı durum geçerlidir.

Doğal zeolitlerin kullanımı, madenciligi sırasında oluşan sağlık riski, çoğu silikat ve amonyumsilikat malzemelerle aynıdır. Eriyonit ve diğer lifsi yapılı zeolit mineralleri sözkonusu olunca toza karşı güvenlik önlemlerinin artırılması sağlık açısından büyük önem taşımaktadır.

9. SONUÇLAR

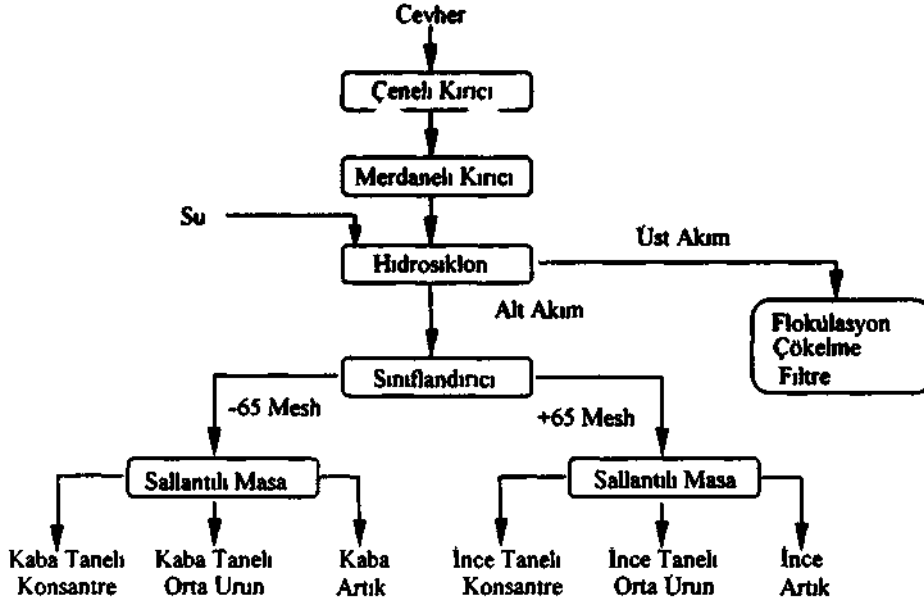
Doğal zeolitlerin büyük pazar potansiyeli geniş kullanım alanları olmasına rağmen pek çok endüstri dalında yeni yeni kullanılmaya başlanmıştır. Büyük rezervlere ucuz işletme maliyetlerine sahip olmalarına rağmen endüstride, istenilen saflık ve gözenek yapılarında üretilebilen yapay zeolitlerin kullanımı daha yaygındır.

Gerek doğal gerekse de yapay zeolitlerin tüketiminin her geçen gün artması endüstrinin önemli bir hammaddesi olduğunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 6. Türkiye Zeolit Üretimi ve İhracatı

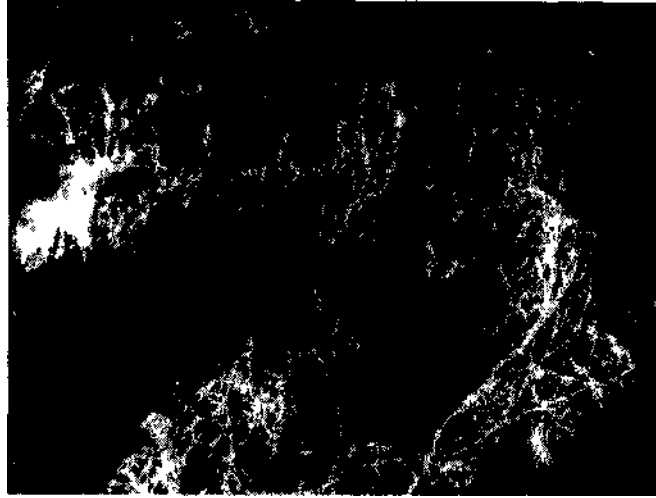
Yıl	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
Miktar(Ton)	500			500			2000	2000

Kaynak: Gümüş, A (Sözlü görüşme)



Şekil 2. Zeolit Cevherinin Zenginleştirilmesi

Kaynak. Benefication of Natural Zeolits from Bowie, Arizona.



Fotoğraf I. Gördes yöresi volkanik tüf biriminden alınan örnekte İfsi yapılı mordenitin ikincil elektron görüntüsü (1100X)



Fotoğraf 2. Bigadiç yöresi üst tuf biriminden alınan örnekte çubuksu envonit yç lıtsı mordenı minerallerinin ikincil elektron görüntüsü (1800X)

Zeolit minerallerinin iğnemsı ve lifsi yapıya sahip olanları asbest, fiberglass, brusıt gibi insan ve çevre sağlığını etkileyen toz sorununu beraberinde getirir Bugüne kadar önemli rezervlere sahip ülkemizde yeterli düzeyde rezerv belirleme çalışmaları yapılmamıştır Sadece kullanım amacına vonelik araştırmalara önem verilmiştı

Bigadiç ve Gördes yöresi oluşmalarında yapılan mikroprob çalışmaları mezotelyome hastalığına neden olan iğnemsı ve lifsi yapılı minerallerin oluşum içinde bulunduğunu ortaya koymuştur. Rezerv tesbit çalışmalarıyla birlikte bu minerallerin tüm yataklarda bulunup bulunmadığıının, bulunuyor ise miktarlarının belirlenmesi gerekmektedir

10. KAYNAKLAR

- 1992 VI Beş Şıllık Kalkınma Planı
Özel İhtisas komisyonu Raporu \nkarı a
1983 Industrial Minerals and Rocks
(,etnel G 199? Dünyada ve Turkıvede
/eolit M I \ (İrtel Müdürlüğü \nkayı
köktürk I (iimus 199^ Kııadı
Gordeb /eolitlenıdı BelıdıH-n
Yapılı Mineıalleı (\ avımda)
Mumpton I \ \e diğ I')78 Benefication >ı
Natural /eolites Pergamon Ptes v^\
York
Tsıtsışvılı (. \ \c diğ IW Nalın al
Zeolites Ulıs Hoiwood I muted New
York
Yucel H 1990 /eolitleı ve I vğulamn
Manian III I lusal Kıl Sempo/vuımı

