

ARAŞTIRMA MAKALESİ /RESEARCH ARTICLE

**MANYETİK MODİFİYE EDİLMİŞ SENTETİK VE DOĞAL ZEOLİTLERİN
HAZIRLANMASI VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KIYASLANMASI**

Zafer DİKMEN¹, Önder ORHUN^{1,2}

ÖZ

Bu çalışmada, manyetik olarak modifiye edilmiş zeolitler (MMZ) üretilmiş ve onların adsorpsiyon, iyon değişimi ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Çalışmalarda doğal zeolit minerali olarak Gördes (Manisa) yöresine ait klinoptilolit ve Sigma-Aldrich firmasının ürettiği sentetik 13X zeoliti kullanılmıştır. Bu minerallerin yüzeylerini modifiye etmek için ise Divriği (Sivas) yöresine ait magnetit numunesi kullanılmıştır. Magnetitin zeolit tanecikleri üzerinde tutunması incelenmiştir. Bu nedenle, DTA-TG, XRD, XRF, SEM ve EDX gibi çeşitli ölçüm, görüntüleme ve analiz teknikleri kullanılmıştır. Bunun sonucunda, magnetit taneciklerinin zeolit taneciklerinin yüzeyinde bulunduğu ve MMZ deki magnetit katkısının adsorpsiyon, iyon değişimi ve manyetik özellikleri değiştirdiği görülmüştür. MMZ de magnetit katkılama işleminin, adsorpsiyon, iyon değişimi ve manyetik özellikleri ne şekilde etkileyeceğini tespit edebilmek için, zeolit/magnetit ağırlıkça oranı üç farklı formda (1/1, 1/2 ve 1/3) uygulanmıştır.

Azot adsorpsiyonunun BET tekniği ile yapılan özgül yüzey alanı ölçüm sonucuna göre, magnetit katkılama oranı arttıkça MMZ nin özgül yüzey alanının azaldığı ve ortalama gözenek çapının arttığı görülmüştür. Magnetit katkılama oranı arttıkça, toplam katyon değişim kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Saf halde hiçbir manyetik özellik göstermeyen zeolitlerin, manyetik modifikasyon işlemiyle manyetik özellik kazandığı ve magnetit katkılama oranı arttıkça manyetik özelliklerinin de olumlu yönde değiştiği görülmüştür. Manyetik ölçümler sonucunda, uygulanan dış manyetik alanın optimum değerinin 0.5T olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal ve sentetik zeolitler, Adsorpsiyon, İyon değişimi, Manyetik modifiye zeolit, Magnetit.

**THE PREPARATION OF MAGNETICALLY MODIFIED
SYNTHETIC AND NATURAL ZEOLITES AND COMPARISON OF THEIR SOME
PHYSICAL PROPERTIES**

ABSTRACT

In this study, magnetically modified zeolites (MMZ) has been produced and their adsorption, ion-exchange and magnetic properties have been studied. In this study, natural zeolite mineral, clinoptilolite, which belongs to Gördes (Manisa) regions and synthetic 13X zeolite, which has been produced by Sigma-Aldrich firm have been used. In order to modify the surface of these minerals, magnetite sample which belongs to Divriği (Sivas) region has been used. The engagement of magnetite particles on

¹ Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Eskişehir.

E-posta: zdikmen@anadolu.edu.tr

² E-posta:oorhun@anadolu.edu.tr

zeolite particles has been studied. For this reason, measuring, visualization and analysis techniques as DTA-TG, XRD, XRF, SEM and EDX have been used. As a result of these procedures, it has been observed that magnetite particles get engaged on the surface of zeolite particles and magnetite contribution on MMZ has changed adsorption, ion-exchange and magnetic properties.

In order to determine how magnetite contribution affects adsorption, ion exchange and magnetic properties of MMZ, weightily magnetite contribution ratio (zeolite/magnetite) has been applied in three different forms (1/1, 1/2, 1/3).

As a result of nitrogen adsorption of MMZ, it has been observed that as the weightily magnetite contribution ratio goes up, specific surface area goes down and average pore diameter rises. It has been identified that total cation exchange capacity rises as the weightily magnetite contribution ratio goes up. It has been observed that pure zeolites, which have no magnetic properties, as a result of magnetically modification process, they have got magnetically character, and they change their magnetic properties positively as the weightily magnetite contribution goes up. It has been determined that as a result of magnetic measurements; the optimum value of applied outer magnetic field is 0.5T.

Keywords: Natural and Synthetic Zeolite, Adsorption, Ion-exchange, Magnetic, Modified Zeolite, Magnetite

1. GİRİŞ

Doğal ve sentetik zeolitlerin, çok sayıda teknolojik, tarımsal ve çevresel uygulamalarda kullanılabilir olmaları onları değerli materyaller sınıfına sokmaktadır. Zeolitler eşsiz yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Son zamanlarda birçok uygulamada zeolit taneciklerinin dış yüzeyini manyetik bir bileşenle kaplamak, pratikte büyük bir öneme sahip olmuştur. Özellikle son onbeş yıl içerisinde bu konu üzerinde çalışmalar sıklaşmıştır. Bu çalışmalar, manyetik zeolitler, ferromanyetik parçacıklı akışkan yataklar, ferromanyetik iyon değiştiriciler, manyetik soğutma ve manyetik zeolitlerin biyobilimlerde kullanımı gibi çeşitli konuları kapsamaktadır.

Manyetik parçacıklarla işleme tabi tutulmuş zeolitler, lağım suyundaki, istenmeyen bileşenleri içeren çökeltilerin daha hızlı biçimde çökelmelerinin sağlanması (Booker ve ark., 1991), reçine gibi magnetit kaplanmış fonksiyonel polimerler yardımıyla süttten radyo nükleidlerin uzaklaştırılması (Sing, 1994), organik boyalardan poly (oxy-2,6-dimetil-1,4-phenilen)'nin adsorpsiyonunda (Safarik ve ark., 1995) ve poli-

mer kaplı manyetik parçacıklar yardımıyla petrol ve türevlerinin tutulması (Orbell ve ark., 1997) gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Oliveira ve arkadaşları sudaki kirleticileri temizlemek için yüksek yüzey alanına ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon/demir oksit ve kil/demir oksit manyetik kompozitleri geliştirdiler (Oliveira ve ark., 2003).

Literatürdeki çalışmalarda, zeolitlerin manyetik modifikasyon işlemi için birkaç farklı yöntem önerilmiştir. Bu yöntemlerden ilki Petridis ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemdir. Bu yöntemde göre 0.4g sentetik NaY zeoliti, 0.21g veya 0.42g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ile bir havanda öğütülmüş ve 1 saat süreyle $80^\circ C$ de bir fırın içerisinde bekletilmiştir. Buradan alınan toz karışım $70cm^3$ lük kapalı bir kaptaki iki saat süreyle $80^\circ C$ de formik asit buharına maruz bırakılmış ve daha sonra atmosfer ortamında bir saat süreyle $400^\circ C$ de kalsine edilmiştir. Elde edilen bu katılar içerisindeki sodyum bileşenlerini uzaklaştırmak için deiyonize suyla yıkanmış ve daha sonra dört saat fırında kurutulmuştur. Sonuçta yük-

sek manyetik özellikli zeomag-1 (ağırlıkça %8.5 Fe içeren) ve zeomag-2 (ağırlıkça %16 Fe içeren) numuneleri elde edilmiştir (Petridis, 2003).

Manyetik zeolit üretim metodlarından bir diğeri ise Oliveira ve arkadaşları tarafından önerilmiştir. Yönteme göre kompozit, 343K de 400ml lik $FeCl_3$ (7.8g, 28 mmol) ve $FeSO_4$ (3.9g, 14 mmol) çözeltilerinden NaY zeoliti süspansiyonu şeklinde hazırlanmıştır. 5 mol/L lik ve 100mL hacme sahip bir NaOH çözeltisi demir oksitlerin çökmesi için süspansiyona, damlatılarak eklenmiştir. Oliveira ve arkadaşlarının bu yöntemde kullandıkları sentetik NaY zeolitinin kation değişim kapasitesi 5.7 meq/g, BET yüzey alanı $654 m^2/g$, Si/Al oranı 5.2 ve Na/Al oranı 1.02 dir. Zeolit/demir oksit ağırlıkça oranı 3/1 oranında olacak şekilde zeolit miktarı ayarlanmıştır. Bu oran en iyi adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği oran olduğu için seçilmiştir (Oliveira, 2004). Oliveira ve arkadaşları ürettikleri manyetik zeolitleri sularda bulunan metalik kirleticileri (Cu, Cr ve Zn) uzaklaştırmak için kullanmışlardır.

Capek ve arkadaşları ZSM-5, ferrierit ve beta zeolitlerinin NH_4 formlarını kullanarak üç farklı yöntemle manyetik zeolitler hazırlamışlar ve bunların yüzey alanlarını ve bazı fiziksel özelliklerini kıyaslamışlardır. Yöntemlerini sırasıyla A, B ve C şeklinde isimlendirmişlerdir. A yönteminde 4 saat boyunca, $150^\circ C$ de kurutulan zeolitler asetil asetonat içerisindeki $FeCl_3$ solüsyonu ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden 12 saat sonra solüsyon ortamdan uzaklaştırılmış ve oda sıcaklığında katı kısım kurutulmuştur. Daha sonra vakum altında $350^\circ C$ ye ($4^\circ C/dakika$ ısıtma hızında) ısıtılmış ve 4 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Numune daha sonra distile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Son olarak numuneler, manyetik zeolitdeki kalıntı organikleri uzaklaştırmak için $420^\circ C$ de 6 saat hava akımına tabi tutulmuşlardır. B yönteminde ise zeolitler uygun miktar $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ tuzu ile bir havanda hassas bir şekilde karıştırılmıştır. Toz karışım kuru hava akışı ile yavaşça $550^\circ C$ ye ($0.5^\circ C/dakika$ ısıtma hızında) ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletilmiştir. Daha sonra

numune soğutulmuş ve deiyonize su ile süzülen suda hiç klor iyonu kalmayınca dek yıkanmıştır. Manyetik zeolit daha sonra $80^\circ C$ de bir gece boyunca kurutulmuştur. C yönteminde ilk olarak $150^\circ C$ de kurutulan zeolit numunesi azot atmosferinde uygun miktar susuz $FeCl_2$ ile bir havanda hassas bir şekilde karıştırılmıştır. Toz karışım kuru azot akışı altında yavaşça $550^\circ C$ ye ($0.5^\circ C/dakika$ ısıtma hızında) ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletilmiştir. Daha sonra numune soğutulmuş ve deiyonize su ile süzülen suda hiç klor iyonu kalmayınca dek yıkanmıştır. Manyetik zeolit daha sonra $80^\circ C$ de bir gece boyunca kurutulmuştur (Capek ve ark., 2005).

Nah ve arkadaşları manyetik modifiye zeolit (MMZ) üretmek için farklı bir yöntem önerdiler. Onların yönteminde BET yüzey alanı $1m^2/g$ ve 200mesh ($74\mu m$) parçacık boyutuna sahip Wako sentetik zeoliti kullanılmıştır. Kullandıkları demir oksit ise parçacık boyutu 1 ile $10\mu m$ aralığında BET yüzey alanı $9m^2/g$ olan Bayer'den alınmış bir magnetit numunesidir. 5g zeolit, 5g üretilen içinde 5g demir oksit ve zeolit ve demir oksitin birbirine yapışmasını sağlayan 20g tiner ile karıştırılmıştır. Daha sonra, oluşturulan karışım $60^\circ C$ de vakum altında 5 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra 3 saat boyunca bilyeli öğütücüde öğütülen numune üç defa deiyonize su ile yıkanmıştır (Nah, 2007). Elde edilen MMZ numunesi sudan kurşun iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır.

Bu çalışmalar dışında manyetik özellik kazandırılan killer de üretilmiştir. Hatta manyetik killer ve manyetik zeolitler bazı çalışmalarda adsorpsiyon ve başka bazı fiziksel özellikleri açısından kıyaslanmıştır (Oliveira, 2004). Literatürdeki bütün çalışmalarda kullanılan zeolitler sentetik zeolitlerdir. Doğal zeolitlerle yapılmış manyetik modifikasyon işlemine şu ana kadar, hiç rastlanmamıştır. Bunun sebebi ise doğal numunelerin yapılarında bulunan safsızlıklar nedeniyle adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi işlemlerde olumsuz etkiler oluşturabilmeleri olabilir. Fakat yine de doğal zeolitlerin bu tür işlemlerde kullanılabilirliğinin incelenmesi bu alandaki bir ilk çalışma olacaktır. Doğal zeolitler çok ucuza temin edilebilir olmaları, çok iyi iyon değiştirici

özelliklere sahip olmaları ve yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları bakımından metalik kirleticilerin adsorpsiyonunda sıkça kullanılmaktadır.

Klinoptilolit halen dünyada ve Türkiye’de rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden biridir. Genelde yüzeye yakın ve düzenli bir yataklanmaya sahip oldukları için kolay işlenebilir özelliktedir. Ayrıca doğal zeolitler arasında sahip olduğu üstün iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri ile en fazla araştırma konusu olmuş zeolit türü yine klinoptilolittir. MTA raporlarına göre Türkiye’deki klinoptilolit ve diğer zeolit minerallerinin rezervi yaklaşık 50 milyar tondur (Ersoy, 2000). Ülkemizde bu kadar bol miktarda klinoptilolit rezervi bulunmasından dolayı, bunların değerlendirilmesine yönelik çalışmalar seksenli yıllardan bu yana giderek artan şekilde yapılmaktadır. Dolayısıyla ülkemizdeki klinoptilolit yataklarının başta atık suların temizlenmesi gibi çeşitli çevresel uygulamalarda pilot çalışmalarının yapılması ve uygulanabilirliğinin ortaya konması gerekmektedir.

Bu çalışmada doğal bir zeolit türü olan klinoptilolit’in Manisa Gördes yöresinden alınan numuneleri ve sentetik zeolit numunesi (zeolit 13X) bu çalışmada geliştirilen, manyetik modifikasyon işleminden geçirildikten sonra elde edilen manyetik zeolitlerin öncelikle adsorpsiyon, iyon değişimi ve manyetik özellikler gibi bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir. Manyetik modifikasyon işleminin bu özellikleri saf zeolite göre nasıl değiştirdiği incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

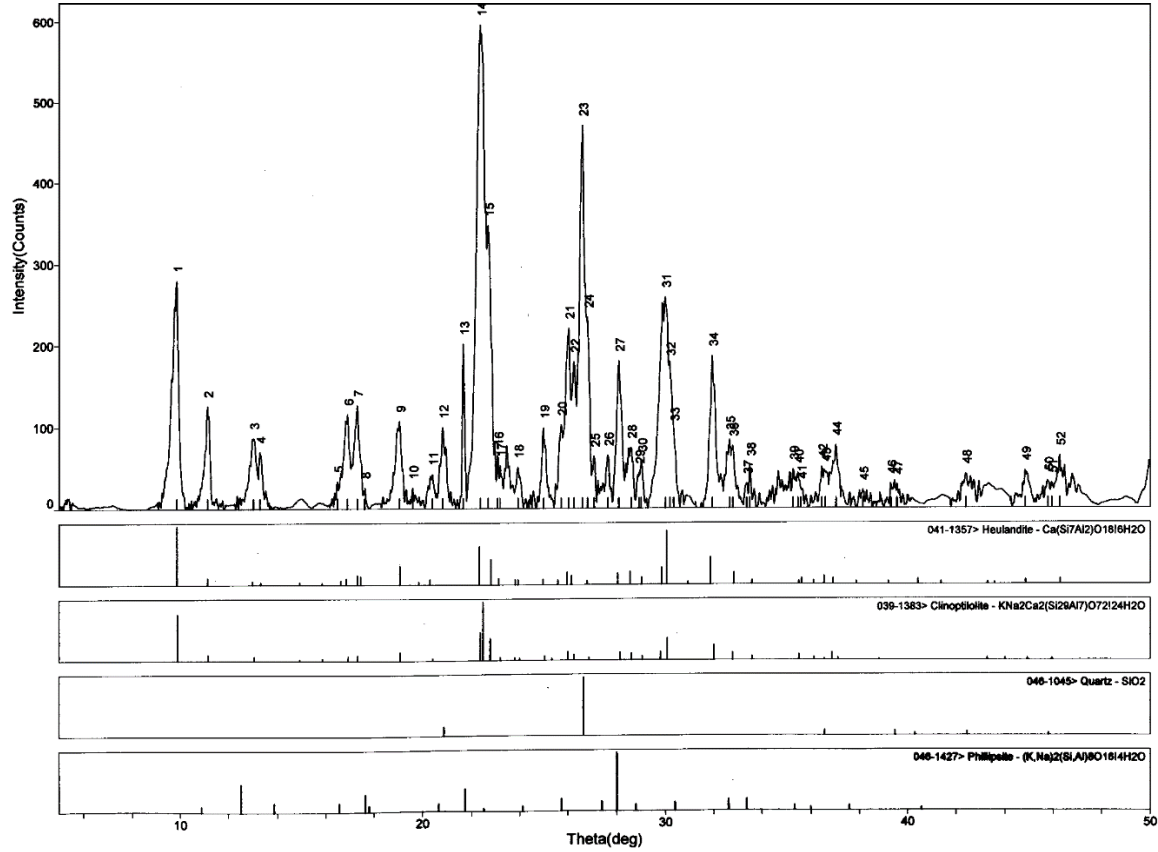
Manyetik modifiye zeolit hazırlamak için doğal zeolit numunesi kullanıldı. Doğal zeolit numuneleri Manisa Gördes yöresinden alınan klinoptilolit numuneleridir. Bu zeolitleri modifiye etmekte kullanılan magnetit ise Sivas Divriği yöresinden alınan magnetit örneğidir. Bu numuneler öncelikle öğütülerek elekten geçirilmiş ve 63µm ve altındaki boyutta olan numuneler çalışmada kullanılmıştır. Numunelerin karakteri-

zasyonu için DTA-TG, XRD, XRF, SEM ve EDX gibi analizler yapılmış ve daha sonra manyetik modifikasyon işleminden sonra da numunelerin yapısındaki değişimi anlayabilmek için yine bu işlemler tekrarlanmıştır. Deneylerde kullanılan doğal zeolit ve magnetit numunelerinin mineralojik analizi Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan “Rigaku Rint D2000” marka XRD cihazı ile 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu K_α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Doğal zeolit ve magnetit’in kimyasal analizi “Rigaku ZSX Primus” marka WDXRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Doğal Gördes zeolitinin SEM görüntüleri, GYTE de bulunan Cam Scan S4 Marka SEM cihazında, manyetik modifiye zeolit’in SEM görüntüleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği ve Bilimi Bölümü’ndeki Zeiss EVO 50 SEM cihazında alınmıştır. Numunelerin DTA ve TGA analizleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü’ndeki “Seteram” marka “Setsys Evolution” Model DTA-TGA termal analiz cihazında 10°C/dak ısıtma hızında ve akış hızı 20 ml/dak.olan azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Manyetik modifiye zeolitler üç farklı formda hazırlanmıştır. Bu formlar ağırlıkça 1/1, 1/2 ve 1/3 katkı oranlarına (zeolit/katkılanan magnetit) sahiptir. Zeolit numunelerinin manyetik modifikasyon işlemi aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

63µm den küçük boyutlu zeolitler ve magnetitten ağırlıkça 1/1, 1/2 ve 1/3 oranlarında tartılarak toz karışım hazırlanmış ve zeolit-magnetit karışımı bir havanda iyice ezilerek dövülmüştür. Toz karışım, Nabartherm marka programlanabilir bir yüksek sıcaklık fırınında seramik potalar içersinde 1°C/dak hızında 550°C’e kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta (550°C’de) numuneler 6 saat bekletildikten sonra fırından çıkarılarak soğutulmuştur. Numuneler, deiyonize su ile, süzülen suda hiç klor iyonu kalmayınca kadar yıkanmış ve daha sonra bu numuneler 80°C’de 16 saat süreyle bir etüvde kurutulmuştur(Dikmen, 2008).

3. BULGULAR

3.1. XRD ve XRF Analizleri



Şekil 1. Doğal Gördes klinoptilolitinin XRD spektrumu.

Şekil 1’ de Gördes klinoptilolitinin X-ışınları difraksiyon (XRD) spektrumunda görülen bütün pikler sırasıyla numaralandırılmış olarak verilmiştir. 14 nolu pik klinoptilolite ait %100 lük pik olarak görülmektedir. Şekil 1’ deki piklerin alanlarının oranlarından yararlanılarak, doğal Gördes klinoptilolit numunesinin %83,29 klinoptilolit, %14,18 kuvarz ve %2,52 filipsit içerdiği hesaplanmıştır (Ünalı, 2002) (Orhun, 2007).

Çizelge 1. Doğal Gördes klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analizi

Oksit Türü	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	BaO
%	74,4	15,4	1,99	4,10	1,43	0,63	2,10	0,089	<0,01	0,02

Boles’in sınıflamasına göre Si/Al oranları höylandit ve klinoptilolit ayrımı için kullanılmaktadır. Si/Al=4 değerinin altındaki doğal zeolitlerin höylandit, üstündeki değer için ise doğal zeoliti klinoptilolit olarak tanımlanabileceğini belirtmiştir. Öte yandan Si/Al oranının 3,5-4 arasındaki höylanditlerin silisyumca zengin höylanditler ve Si/Al oranının 4-4,5 arasındaki klinoptilolitlerin ise silisyumca fakir klinoptilolitler şeklinde ifade edilebileceklerini söylemiştir (Boles, 1972).

Doğal Gördes klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analiz verileri çizelge 1’ de verilmektedir. Si/Al oranının 5,36 olması doğal zeolitin silisyumca zengin klinoptilolit olduğunu ortaya koymaktadır.

Sivas Divriği den alınan magnetitin XRF sonuçları çizelge 2’de verilmiştir. %47.5 oranında demir içeren numunede bunun dışında sırasıyla %28.2 oranında MgO ve %21.1 oranında SiO₂ bulunmaktadır.

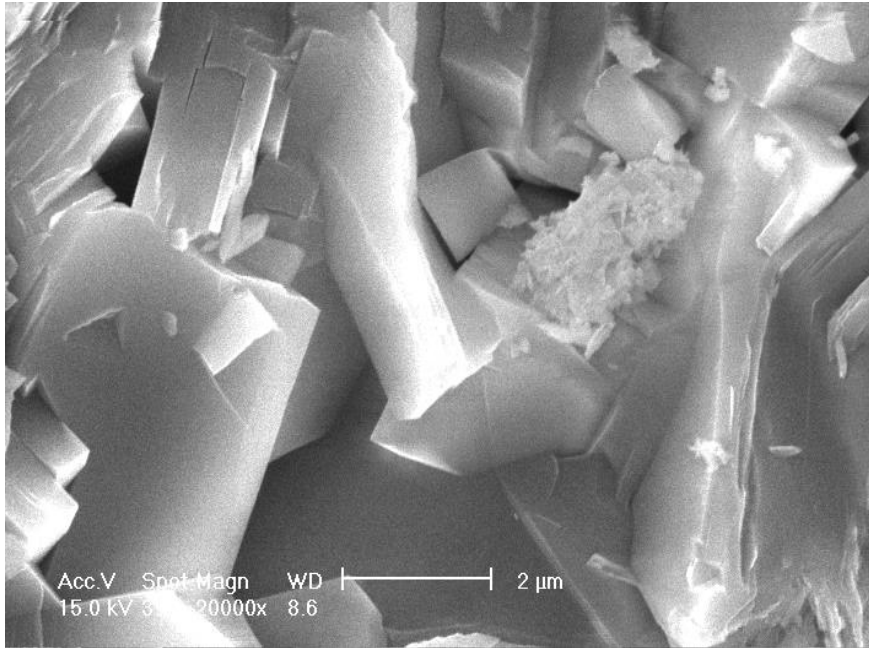
Çizelge 2. Doğal Magnetitin XRF ile kimyasal analizi

Oksit Türü	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO
%	21,1	1,90	47,5	28,2	0,665	0,573

3.2. SEM ve EDX Analizleri

Doğal Gördes zeolitinin SEM görüntüleri, Cam Scan S4 Marka SEM cihazında alınmıştır. Öncelikle numunelerin yapılarında bulunan adsorplanmış suyu atmaları için 1100C’de 16 saat kurutulmuştur. Daha sonra yaklaşık 200 Å kalınlığında karbon ile kaplanan bulk halindeki nu-

mune üzerinde noktasal odaklamalar yapılarak görüntü alınmıştır. 20000 kez büyütülerek çekilen SEM fotoğrafından görülen tabakalı (levha) yapıdaki kristaller klinoptilolit mineralini göstermektedir (Şekil 2). Benzer şekilde 13X zeolitinin SEM görüntüleri de alınmıştır (Şekil 4).



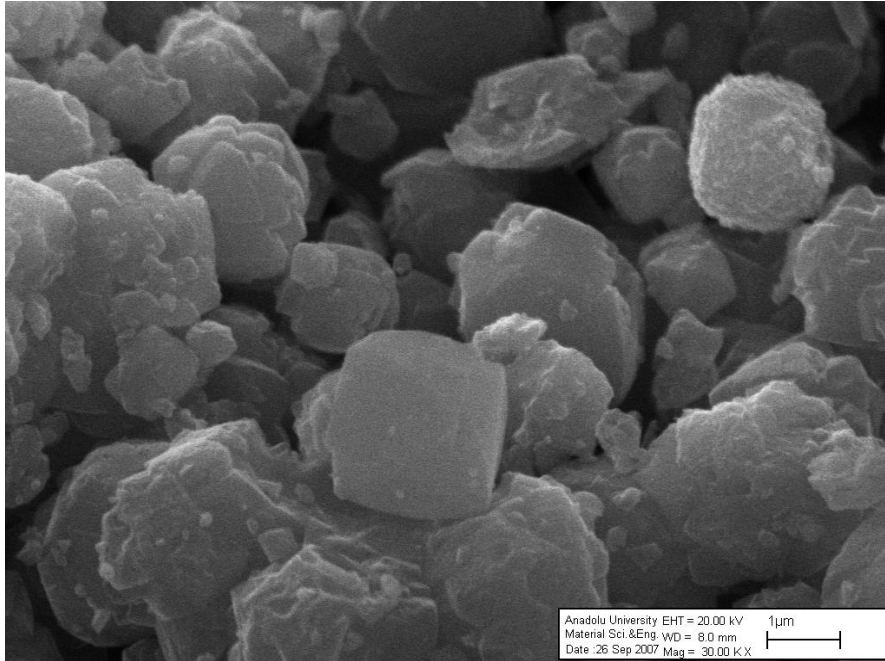
Şekil 2. Doğal Gördes klinoptilolitinin SEM fotoğrafı

Manyetik modifiye Gördes zeolitinde ve 13X zeolitinde magnetit parçacıklarının oluşan yeni yapı içerisinde nerelerde bulunduğunu tespit etmek için Zeiss Evo 50 SEM cihazında 30000 büyütme oranında SEM görüntüleri alınmış ve daha açık kontrasta sahip bölgelerin magnetit parçacıklarının yoğun olarak bulunduğu bölgeler olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3 ve Şekil 5 de siyah halka içinde). Bunu ispat-

layabilmek için, SEM fotoğrafındaki en açık kontrasta sahip bölgeden EDX analizi yapılmış ve Gördes zeolitinde o bölgenin %60.39, 13X de ise %34.54 oranında demir atomlarından oluştuğunu görülmüştür. Aynı zamanda koyu ve gri renkte olan bölgelerden de EDX analizi yapılmış o bölgelerde kontrast koyulaştıkça demir atomlarının azaldığı görülmüştür.



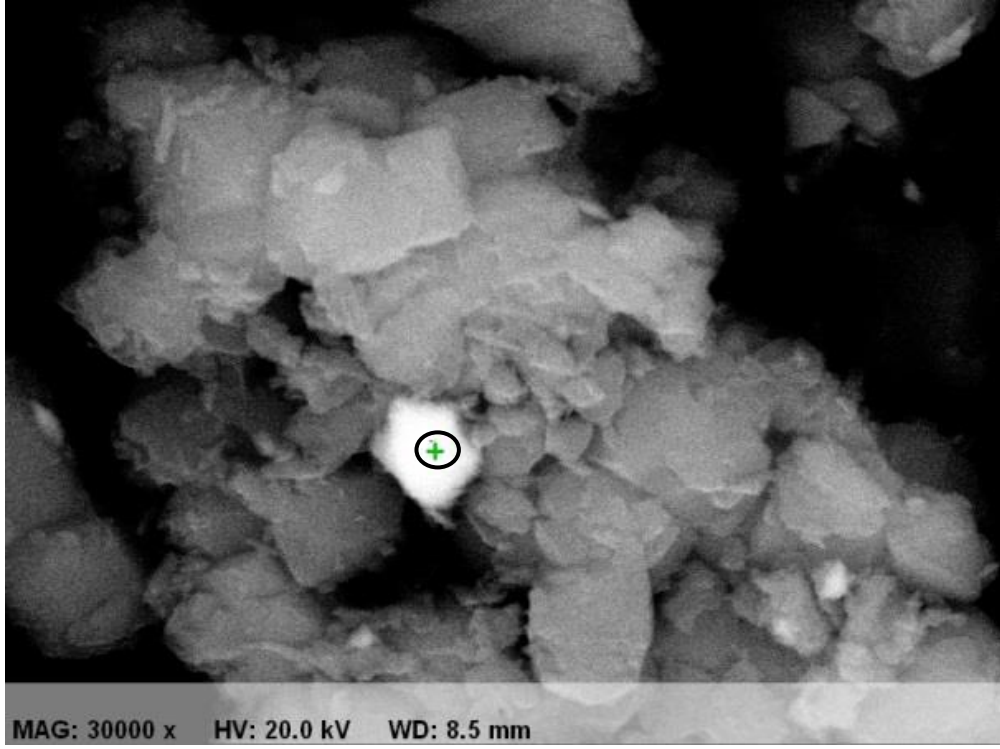
Şekil 3. Manyetik modifiye Gördes zeolitinin SEM fotoğrafı



Şekil 4. Saf 13X zeolitinin SEM fotoğrafı

3.3. Manyetik Özelliklerin İncelenmesi

Üretilen örneklerin manyetik ölçümleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan LakeShore firması yapımı 7307 model VSM sisteminde yapıldı. 15-300K sıcaklık aralığında ve maksimum 2.1 Tesla'lık alanda çalışan VSM (Vibrating Sample Magnetometer-titreşimli örnek magnetometre) sistemi ile istenilen sıcaklık ve manyetik alan değerlerinde ölçüm yapılabilmektedir.



Şekil 5. Manyetik modifiye 13X zeolitinin SEM fotoğrafı

Ölçümler 15, 50, 150, 250 ve 300 K olmak üzere beş farklı sıcaklıkta ve 0-15000 Gauss manyetik alan aralığında yapıldı. Bu farklı beş sıcaklıkta malzemelere ait histerezis eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğriler yardımıyla M_r artık mıknatıslanma-sıcaklık, H_c zorlayıcı alan-sıcaklık ve μ_r bağıl permeabilite-sıcaklık grafikleri çizdirilmiştir. Manyetik özellikler açısından en iyi sonuçları 1/3 katkılama oranına sahip olan numunelerde elde edildiğinden, burada sadece 1/3 katkılama oranına sahip numunelere ait olan histerezis eğrileri yer almaktadır. Elde edilen histerezis eğrilerinde eğrinin M

eksenini kestiği noktalardaki değerler alınarak $M_r = \frac{\|M_{r1}\| + \|M_{r2}\|}{2}$ den bulunan artık mıknatıslanma değerleriyle üç farklı manyetik alan değeri (0.5T, 0.7T ve 1T) için M_r -T grafikleri çizdirilmiştir. Histerezis eğrilerinde eğrinin H eksenini kestiği noktalardaki değerler alınarak $H_c = \frac{\|H_{c1}\| + \|H_{c2}\|}{2}$ den bulunan zorlayıcı alan değerleriyle üç farklı manyetik alan değeri (0.5T, 0.7T ve 1T) için H_c -T grafikleri çizdiril-

miştir. Histerezis eğrilerinde grafiğin doğrusal bölgesinin doğru denklemi bulunarak oradan doğrunun eğim değerleri elde edilmiş ve bu değerlerle aşağıdaki hesaplamalar yapılmış ve buradan elde edilen μ_r değerlerinin üç farklı manyetik alan değeri (0.5T, 0.7T ve 1T) için T ye bağlı grafikleri çizilmiştir.

M-H değişimini gösteren histerezis eğrilerinin doğrusal bölgelerinin eğiminden yararlanarak μ_r değerlerinin nasıl bulunabileceği

$$M = \chi_m H \quad \text{ve} \quad M = \frac{\chi_m}{\mu_r \mu_0} B \quad \text{dir. Aynı}$$

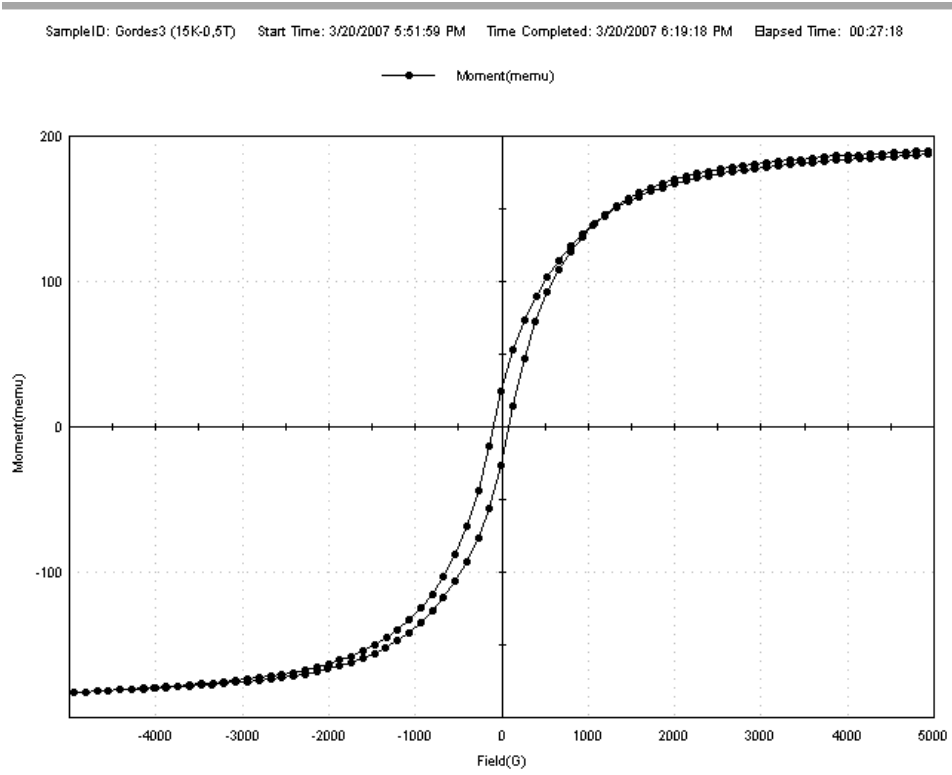
zamanda

$\chi_m = \mu_r - 1$ dir. Histerezis eğrisindeki doğrusal kısmın eğimi ise

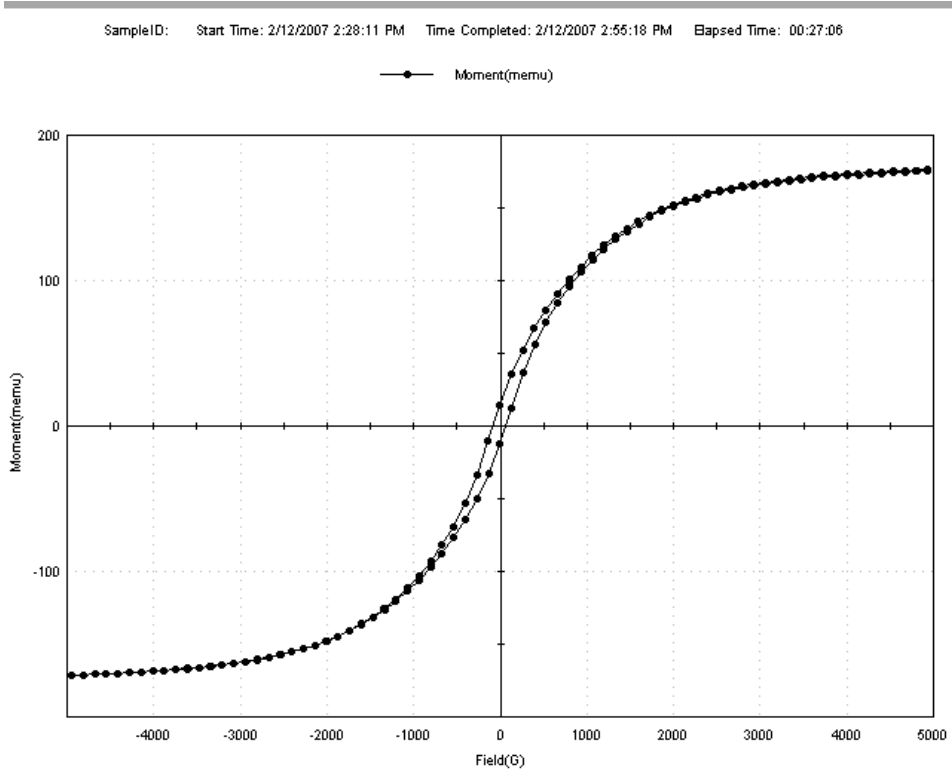
$$\frac{M}{B} = \frac{\chi_m}{\mu_r \mu_0} = \frac{\mu_r - 1}{\mu_r \mu_0} = \tan \alpha$$

$$\mu_r = \frac{-1}{\mu_0 \tan \alpha - 1}$$

olarak μ_r bağıl permeabilite değerleri bulunabilir.

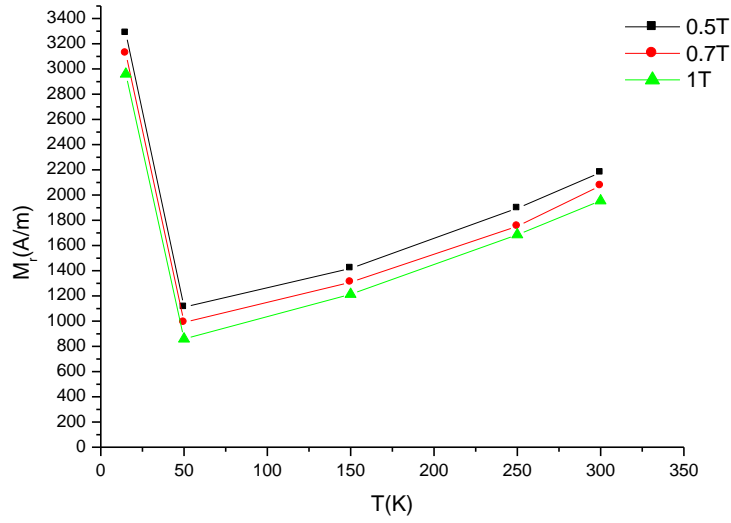


Şekil 6. 1/3 katkılama oranına sahip manyetik modifiye Gördes zeolitinin 15K ve 0.5Tdaki histerezis eğrisi

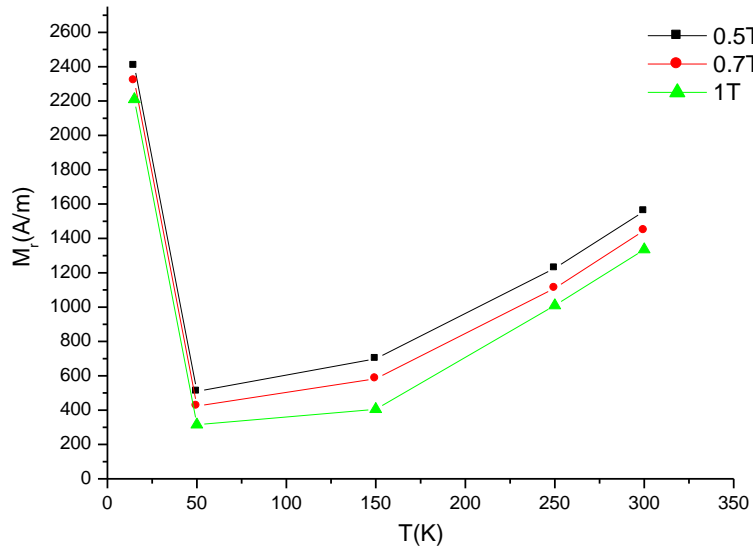


Şekil 7. 1/3 katkılama oranına sahip manyetik modifiye 13X zeolitinin 15K ve 0.5Tdaki histerezis eğrisi

Her iki histerezis eğriside dar bir alana sahip olduğundan her iki manyetik zeolitinde soft manyetik malzeme davranışı sergileyeceğini söyleyebiliriz (şekil 6 ve 7). Bu tür malzemeler yüksek manyetik geçirgenlik ve düşük zorlayıcı kuvvete sahiptir. Manyetik Gördes zeolitinin 189 memu olan doyum manyetizasyonunun manyetik 13X zeolitinin 176 memu luk değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

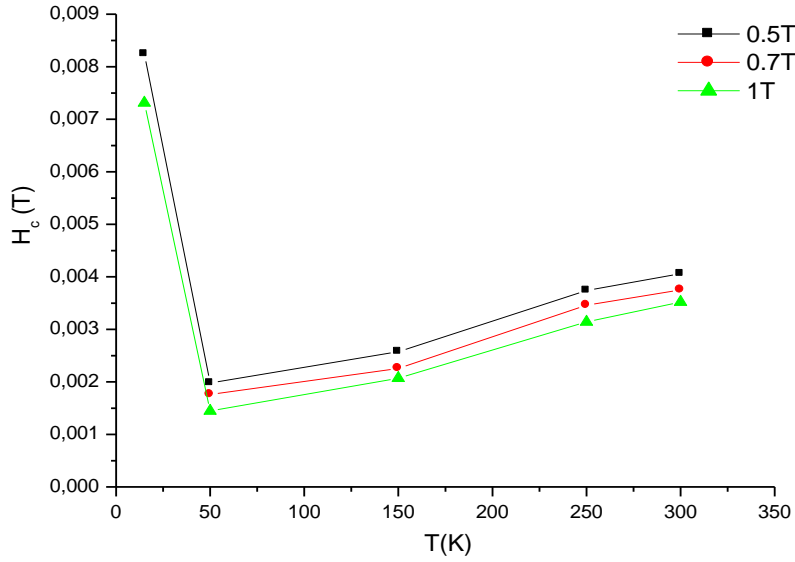


Şekil 8. 1/3 katkılama oranına sahip manyetik Gördes zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi

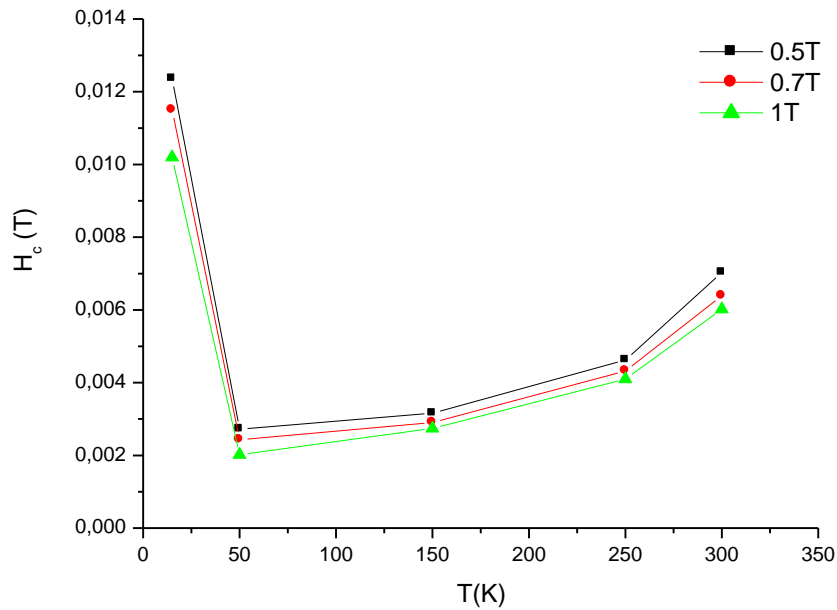


Şekil 9. 1/3 katkılama oranına sahip manyetik 13X zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi

Şekil 8 ve 9 da görülen eğriler artık mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimini veren eğrilerdir. Her iki manyetik zeolit içinde en yüksek değerlerin 0.5 Teslalık manyetik alan değerinde elde edildiği görülüyor. Her iki manyetik zeolitın genel eğilimlerinin aynı olduğu görülmektedir. Fakat 13X zeoliti için elde edilen değerler Gördes klinoptiloliti için elde edilen değerlerden biraz daha düşüktür.

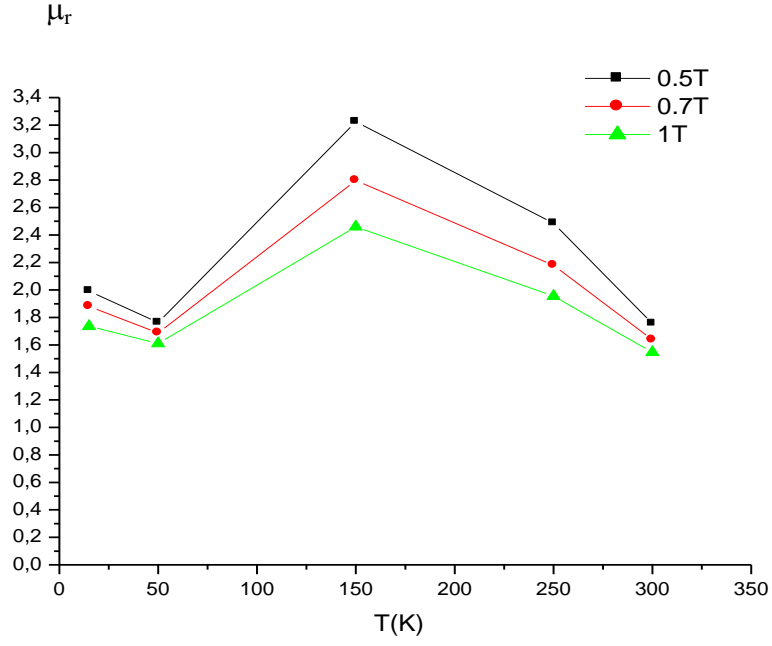


Şekil 10. 1/3 katkılama oranına sahip manyetik Gördes zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

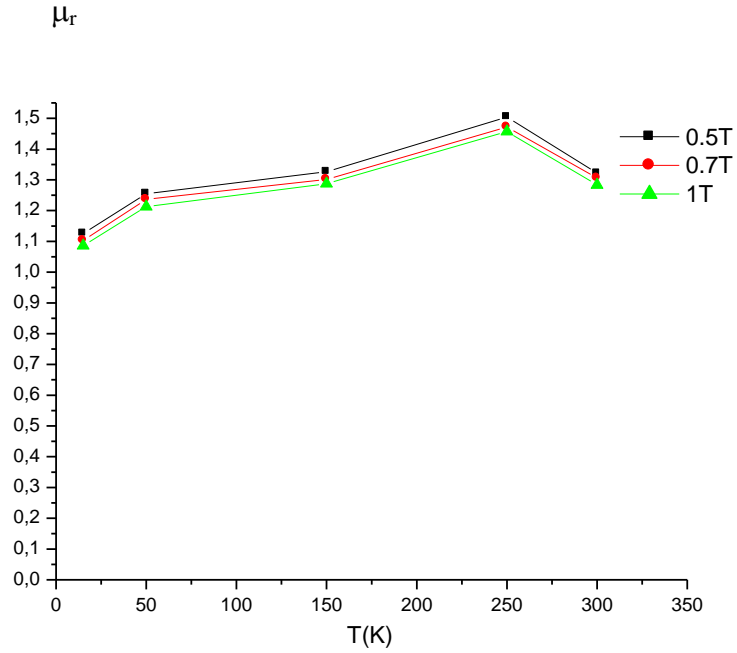


Şekil 11. 1/3 katkılama oranına sahip manyetik 13X zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

Şekil 10 ve 11 de görülen eğriler zorlayıcı manyetik alan şiddetinin sıcaklıkla değişimini veren eğrilerdir. Her iki manyetik zeolit içinde en yüksek değerlerin 0.5 Teslalık manyetik alan değerinde elde edildiği görülüyor. Her iki manyetik zeolitın genel eğilimlerinin aynı olduğu görülmektedir. Fakat 13X zeoliti için elde edilen değerler Gördes klinoptiloliti için elde edilen değerlerden biraz daha yüksektir. Zorlayıcı alan şiddeti değerlerindeki değişim artık mıknatıslanma değerlerine paralellik göstermektedir.



Şekil 12. 1/3 katkılama oranına sahip manyetik Gördes zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 13. 1/3 katkılama oranına sahip manyetik 13X zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi

Şekil 12 ve 13 de görülen eğriler bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi veren eğrilerdir. Manyetik Gördes zeolitinde görülen 15-50K aralığındaki azalma, manyetik 13X'e ait eğrilerde görülmemektedir. Bu durum alçak sıcaklıklarda da magnetit bileşenine ait domain yönelmelerinin düzenli olduğu şeklinde yorumlanabilir. Artan sıcaklıklarla bağıl permeabilitenin artması tüm katkılama oranlarında gözlenmektedir. Ancak manyetik Gördes de 150K de 13X de 250K deki küçük artışın, bu sıcaklıktaki kristal yapısında oluşan modifikasyondan ileri geldiği söylenebilir.

3.4. Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Toz halindeki saf ve manyetik modifiye zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik

Bölümü'nde bulunan Quantachrome marka Nova 2200 model yüksek hızlı volumetrik sorpsiyon cihazında 77K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile incelenmiştir. Doğal ve manyetik modifiye zeolit numuneleri azot gazıyla adsorpsiyon işlemine tabi tutulmadan önce 3 saat aktiflenme işlemine tabi tutulmuştur. Bütün zeolitlerin önce saf haldeki adsorpsiyon özelliklerine azot adsorpsiyonu ile incelendikten sonra manyetik modifiye formlarına da aynı şekilde azot adsorpsiyonu ile bakılmıştır. Azot adsorpsiyonu ile bütün numunelerin özgül yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları bulunmuştur. Manyetik modifikasyon işleminden sonra zeolitlerin adsorpsiyon özelliklerinin nasıl değiştiği bu veriler yardımıyla yorumlanmıştır.

Çizelge 3. Saf ve manyetik modifiye zeolitlerin adsorpsiyon verileri

Zeolit türü	Ortalama gözenek çapı(Å)	Özgül yüzey alanı (m ² /g)
Doğal Gördes	62.77	69.66
1/1 katkılı Gördes	72.98	27.16
1/2 katkılı Gördes	76.41	30.67
1/3 katkılı Gördes	107.15	12.42
Saf sentetik 13X	21.17	446.89
1/1 katkılı 13X	22.49	303.64
1/2 katkılı 13X	24.21	183.45
1/3 katkılı 13X	32.57	74.29

Çizelge incelendiğinde bütün zeolit numunelerinde, saf zeolite katkı miktarı arttırıldıkça özgül yüzey alanlarının küçüldüğünü, ortalama gözenek çaplarının ise büyüdüğünü görebiliriz. Bu sonuçlar literatürle uyum içersindedir. Daha önce sentetik zeolitlerle yapılmış çalışmalarda da özgül yüzey alanının manyetik katkıyla azaldığı görülmüştür (Oliveira 2004). Özgül yüzey alanındaki küçülmenin, katkılama sonucu zeolit yüzeyinde tutunan magnetit parçacıklarının zeolit dış yüzeyini kaplamak suretiyle tanecik yüzey alanını büyütmesi sonucunda olduğu düşünülmüştür. Magnetit katkısı arttıkça, yüzeyi

kaplayan parçacıklarda çoğaldığından özgül yüzey alanları da giderek azalmıştır. Özgül yüzey alanı azalırken ortalama gözenek çapları da büyümüştür. Gözenek çaplarının büyümesinin, katkılama sonucu zeolit yüzeyinde tutunan magnetit parçacıkların oluşturduğu manyetik alanın zeolit kanalları içersinde bulunan değişebilir kanyonların oluşturduğu elektrik potansiyel ya da elektrik alan üzerine etki yapmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu etki magnetit katkılama oranı artıkça daha da artmış ve ortalama gözenek çapları da buna paralel olarak büyümüştür.

3.5. İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi

Gördes ve 13X zeolitinin saf ve manyetik numunelerinin toplam katyon değişim kapasitelerinin tayini kolon yöntemi esas alınarak yapılmıştır.

3.5.1. Toplam Katyon Değişim Kapasitesinin Tayini

i) 8 cm çapında ve 100 cm yüksekliğinde cam kolona 63µm tane boyutuna sahip 1 gram zeolit örneği konulmuştur.

ii) 100ppm NaCl çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla, akış hızı 5 ml/saat olacak şekilde geçirilmiş, böylece zeolit örnekleri Na⁺ formuna dönüştürülmeye çalışılmıştır.

iii) Zeolit yüzeyindeki artık NaCl iyonlarını yapıdan uzaklaştırmak için kolondan birkaç kez deiyonize su geçirilmiştir.

iv) Kolonda bulunan Na⁺ formundaki zeolitten 100ppm KCl çözeltisi geçirilmiştir.

v) Bu işlem sonunda KCl çözeltisi içerisinde bulunan Na⁺ katyonlarının konsantrasyonları A. Ü. BİBAM da bulunan Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV ICP cihazı ile tayin edilerek,

$$K.D.K_t (\text{meg/g}) = \frac{V_{KCl} \cdot C_d}{m_z}$$

denklemleri yardımıyla zeolitlerin toplam katyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir.

Burada; V_{KCl} =KCl çözeltisinin hacmi (litre), C_d =KCl çözeltisine geçen Na⁺ iyonlarının denge konsantrasyonu (meg/litre), m_z = Zeolit miktarı (gram)'dır.

Na⁺ ve K⁺ katyonlarının yer değiştirmesi ile belirlenen doğal ve manyetik modifiye zeolitlerin K.D.K_t ları hesaplanmıştır. Elde edilen katyon değişim kapasiteleri değerleri incelendiğinde katkılama oranı arttıkça KDK'nın saf haldeki değerine göre daha çok arttığı görülmüştür. En yüksek KDK değerlerine bütün numunelerde 3 katkılı olan manyetik formlarda ulaşılmıştır. Bu artış miktarları literatürdeki bilgilerle uyum içersindedir.

Çizelge 4. Doğal ve Manyetik Modifiye Zeolitlerin Toplam Katyon Değişim Kapasiteleri

Zeolit Türü	Na konsantrasyonu (ppm)	Toplam Katyon Değişim Kapasitesi (meg/g)	KDK _t artış yüzdesi (%)
Doğal Gördes klinoptiloliti	22,3	2,23	-
1/1 katkılı Gördes klinoptiloliti	29,3	2,93	31,3
1/2 katkılı Gördes klinoptiloliti	35,3	3,53	58,3
1/3 katkılı Gördes klinoptiloliti	35,9	3,59	61
Saf 13X zeoliti	40,2	4,02	-
1/1 katkılı 13X zeoliti	42,7	4,27	6,2
1/2 katkılı 13X zeoliti	45,2	4,52	12,4
1/3 katkılı 13X zeoliti	49,4	4,94	22,9

Çizelge 4 de görüldüğü gibi saf ve manyetik modifiye zeolitlerin toplam katyon değişim kapasiteleri arasındaki artış yüzdesi numuneye göre %6.2 ile %61 arasında değişmektedir. Her zeolit numunesinde katılama oranı arttıkça toplam katyon değişim kapasitesi de artmıştır. Toplam katyon değişim kapasitelerindeki artış en çok 1/3 katılama oranına sahip Gördes zeolitinde en az da 1/1 katılama oranına sahip sentetik 13X zeolitinde görülmüştür.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada klinoptiloliti numuneleri manyetik modifiye edilmiş ve üretilen manyetik modifiye zeolitlerin manyetik, adsorpsiyon ve iyon değişimi özellikleri incelenmiştir. VSM de yapılan ölçümler sonucu çizdirilen histerezis eğrilerinde grafiğin doğrusal bölgesinin doğru denklemi bulunarak oradan doğrunun eğim değerleri elde edilmiş ve bu değerlerle hesaplamalar yapılmış ve buradan elde edilen μ_r değerlerinin üç farklı manyetik alan değeri (0.5T, 0.7T ve 1T) için sıcaklığa bağlı grafikleri çizilmiştir. Bu μ_r değerlerinin 1,1 ile 3,4 arasında değiştiği görülmüştür. Sivas Divriği bölgesinden alınan magnetit numunesi için bu değerler 1,2 ile 5,2 arasında değişmektedir. Langmuir adsorpsiyon denkleminde göre elde edilen özgül yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları incelendiğinde bütün zeolit numunelerinde, saf zeolite katkı miktarı arttırıldıkça özgül yüzey alanlarının küçüldüğünü, ortalama gözenek çaplarının ise büyüdüğünü görebiliriz. Özgül yüzey alanındaki küçülmenin, katılama sonucu zeolit tanecik yüzeylerinde tutunan magnetit parçacıklarının zeolit dış yüzeyini kaplamak suretiyle tanecik yüzey alanını büyütmesi sonucunda olduğu düşünülmüştür. Magnetit katkısı arttıkça, yüzeyi kaplayan parçacıklar da çoğaldığından özgül yüzey alanları da giderek azalmıştır. Gözenek çaplarının büyümesinin, katılama sonucu zeolit yüzeyinde tutunan magnetit parçacıkların oluşturduğu manyetik alanın zeolit kanalları içerisinde bulunan değişebilir katyonların oluşturduğu elektrik potansiyel ya da elektrik alan üzerine etki yapmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu etki magnetit katılama oranı arttıkça daha da artmış ve ortalama gözenek çapları da buna paralel olarak büyümüştür. Elde edilen toplam

katyon değişim kapasitesi değerleri incelendiğinde katılama oranı arttıkça KDK_i nın saf haldeki değerine göre daha çok arttığı görülmüştür. En yüksek KDK_i değerlerine 1/3 katılama oranına sahip olan manyetik formda ulaşılmıştır. MMZ deki magnetit katılama oranı arttıkça gözenek yarıçapının büyüdüğü adsorpsiyon izotermelerinin verilerinden yararlanılarak görülmektedir. Gözenek yarıçapının büyümesi ise yapıya büyük iyonların da girilmesi ve değişebilir iyonlarının sayısının artması anlamına gelebilir. Doğal olarak bu da toplam katyon değişim kapasitesinin artmasına yol açacaktır. Bu artış miktarları literatürdeki bilgilerle uyum içersindedir. Bu çalışma, manyetik modifiye zeolitteki faz geçişlerini daha iyi anlamak için VSM ile yapılan manyetik ölçümlerde, daha fazla sıcaklık değeri ve daha düşük magnetik alan şiddeti değerlerindeki sonuçlar alınarak genişletilebilir. Bu çalışmada hem katılamanın uygulandığı klinoptilolitler, hem de katılama materyali olan magnetitin doğal ve de ülkemiz kaynaklarından sağlanabilmesi, çalışmanın ülkemiz ekonomisine de olumlu katkı sağlayabileceği anlamına gelmektedir. Diyaliz işlemlerinde ürenin tutulması için büyük gözenekli zeolitlerden yararlanılmasının yerinde olacağı görüşü bu konudaki öncü çalışmalarda belirtilmiştir (Yörükoğulları ve ark., 1991). Daha sonra, bu amaca yönelik olarak, büyük gözenekli zeolit yerçekimsiz ortamda üretilmesi konusunda Prof.Dr. Nurcan Baç ve arkadaşlarının NASA'da yürüttüğü proje çalışması gündeme gelmiştir (Baç ve ark., 2000). Bu proje kadar iddialı olmasa da, çok daha düşük maliyete sahip bu çalışmanın geliştirilerek, büyük organik moleküllerin tutulmasına yönelik moleküler elek üretimine de bu çalışmada uygulanan yöntem bir alternatif oluşturabilir.

KAYNAKLAR

- Athanasios B. Bourlinos, Radek Zboril, Dimitrios Petridis, (2003). A simple route towards magnetically modified zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 58, 155–162
- Baç, N., Warzywoda, J., J.C. Jansen and A. Sacco, Jr., (2000). Growth of Zeolites A and X in Low Earth Orbit, *Journal of Crystal Growth*, 220, 140-149.

- Boles, J.R., (1972). Composition, Optical Properties, Cell Dimensions and Thermal Stability Of Some Heulandite Group Zeolites, *American Mineralogist*, 57, 1463-1493.
- Booker, N. A., Keir, D., Priestley, A., Ritchie, C. D., Sudarmana, D. L., Woods, M. A., (1991). Sewage Clarification with Magnetite Particles, *Water Science and Technology*, 123, 1703-1712.
- Capek, L., Dedecek, J., Grygar, P., Wichterlova, B., Sobalik, Z., Martens, J. A., Brosius, R., Tokarova, V., (2005). Analysis of Fe Species in Zeolites by UV-Vis-NIR, IR Spectra and Voltammetry. Effect of Preparation, Fe Loading and Zeolite Type, *Microporous and Mesoporous Materials*, 80, 279-289.
- Dikmen, S., (2007). HDTMA- Zeolitin Hazırlanması ve Sulu Çözeltiden Nitrat Adsorpsiyonu, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Dikmen, Z., (2008). Magnetik Olarak Modifiye Edilen Zeolitlerin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Ersoy, B., (2000). Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (doğal zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-Iyonik Organik Kirleticilerin Tutulması, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Nah, In Wook, Hwang, Kyung-Yub, Shul, Yong-Gun, (2007). A Simple Synthesis of Magnetically Modified Zeolite, *Powder Technology*, 177, 99-101.
- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Sapag, K., Garg, V. K., Lago, R. M., (2003). Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Applied Clay Science*, 22 169-177.
- Oliveira, L. C. A., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A., Pergher, S. B. C., (2004). Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water, *Water Research*, 38 3699-3704.
- Orbell, J. D., Godhino, L., Bigger, S. W., Nguyen, T. M., Ngeh, L. N., (1997). Oil spill remediation using magnetic particles, *Journal of Chemical Education*, 74 1446-1448.
- Orhun, Ö., (1997). *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Orhun, Ö., (2007). Üçbaşı ve Ahırözü-Eskişehir Yörelerinden Alınan Kil Numunelerinin Isıl Analiz ve XRD Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması, *XIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Isparta, 110-113.
- Safarik, I., Safarikova, M., Buricova, V., (1995). Sorption of Water Soluble Organic Dyes on Magnetic Poly (oxy-2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene), *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 60, 1448-1456.
- Sing, K. S., (1994). Ground Water Monitor, *Technology Profile*, 21, 60.
- Ünalı, T., (2002). Bazı Doğal Klinoptilolitlerin Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, *Proje No: 199819018*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Warzywoda, J., N. Bac, J.C. Jansen and A. Sacco, Jr., "Growth of Zeolites A and X in Low Earth Orbit," *Journal of Crystal Growth*, 220, 140-149 (2000).
- Yörükoğulları, E., Taşal, E., Orhun, Ö., (1991). Hemodiyaliz Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitlerle Rejenerasyonu, *VI. Ulusal Kil Sempozyumu*, (Ed: Muhsin Zor) Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.