

**HDTMA-ZEOLİTİN HAZIRLANMASI VE
SULU ÇÖZELTİDEN NİTRAT ADSORPSİYONU**

Sedef DİKMEN
Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Haziran-2007

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 041029**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sedef Dikmen'in "HDTMA-Zeolitın Hazırlanması ve Sulu Çözeltilerden Nitrat Adsorpsiyonu" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 08/05/2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):Prof. Dr. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI
Üye :Prof. Dr. ÖNDER ORHUN
Üye :Doç. Dr. A. SAFA ÖZCAN
Üye :Doç. Dr. BAHRİ ERSOY
Üye :Yard. Doç. Dr. TEVFİK ÜNALDI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

HDTMA-ZEOLİTİN HAZIRLANMASI VE SULU ÇÖZELTİDEN NİTRAT ADSORPSİYONU

Sedef DİKMEN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2007, 114 sayfa

Bu tezde, sürfaktan modifiye zeolitlerle (SMZ), sulardan nitrat (NO_3^-) giderimine çalışılmıştır. Çalışmalarda doğal zeolit minerali olarak Gördes (Manisa) yöresine ait klinoptilolit kullanılmıştır. Bu minerallerin yüzeylerini modifiye etmek için ise düz hidrokarbon zincirli kuaterner amin grubu sürfaktan olan hegzadesiltrimetilamonyum-bromür (HDTMA) tuzu kullanılmıştır. HDTMA'nın zeolit üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla FTIR, AFM, DTA-TGA ve DSC, zeta potansiyeli gibi çeşitli ölçüm, görüntüleme ve analiz teknikleri kullanılmıştır. Bunun sonucunda HDTMA adsorpsiyonunun iyon değiştirme, elektrostatik ve hidrofobik etkileşim ile meydana geldiği belirlenmiştir.

Zeolitin zeta potansiyeli üzerine farklı tür ve değerlikte elektrolitlerin etkisi incelenmiştir ve sadece FeCl_3 ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ çözeltileri içerisinde zeta potansiyelinin negatiften pozitifte dönüştüğü görülmüştür.

SMZ üzerine NO_3^- adsorpsiyonu için 5-250 mg/l'lik başlangıç NO_3^- çözeltileri hazırlanmıştır. Doğal pH'da adsorplanan nitrat miktarı 1,232 mg/g iken, bu değer pH=2'de 10,500 mg/g olmaktadır. Nitrat adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmış ve adsorpsiyon verilerinin Freundlich adsorpsiyon modeline uygun olduğu görülmüştür. Kinetik verilerin pseudo-ikinci derece modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal Zeolit, Adsorpsiyon, Sürfaktan-Modifiye Zeolit, Nitrat

ABSTRACT

PhD Dissertation

PREPARATION OF HDTMA-MODIFIED ZEOLITE AND ADSORPTION OF NITRATE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Sedef DİKMEN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2007, 114 pages

In this thesis, surfactant modified zeolite (SMZ) and removal of nitrate (NO_3^-) out of water have been studied. In the studies, Clinoptilolite as a natural mineral, which is found in Gördes, Manisa, has been used. In order to modify the surfaces of these minerals, hexadecyltrimethylammonium-bromide (HDTMA) salt, which is of straight hydrocarbon chained quaternary amine group, has been used. The adsorption of HDTMA on zeolite has been observed. In order to achieve this aim such measurements, monitoring and analysis techniques as FTIR, AFM, DTA-TGA, DSC and zeta potential have been used. As a result of this, the ion change of HDTMA adsorption has been formed by electrostatic and hydrophobic interaction.

The effect of zeolite upon zeta potential with different type and valance of electrolytes have been observed and it has shown that only in FeCl_3 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zeta potential has changed from negative to positive.

For the NO_3^- adsorption upon SMZ, 5-250 mg/l NO_3^- solution has been prepared for a start while adsorbed nitrate amount at the natural pH is 2,32 mg/g, this amount at pH=2 is 10,500 mg/g. The availability of data of nitrate adsorption to langmuir and Freundlich models has been investigated and it has shown that the result matches Freundlich adsorption model. It has been designated that the kinetic data is suitable to the pseudo-second type model.

Keywords: Natural Zeolite, Adsorption, Surfactant-Modified Zeolite, Nitrate

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora eğitimimde danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım süresince her türlü yardım ve ilgisini gördüğüm, yapıcı eleştirileri ile beni sürekli yönlendiren, büyük bir sabır göstererek destekleyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na,

Çalışmaların boyunca desteği ve yardımlarını eksik etmeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Önder ORHUN'a,

Kullandığım zeolit numunelerinin DTA, SEM ve EDS gibi analizlerimi yapan ve tecrübeleriyle katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Bahri ERSOY'a, deneysel çalışmalarım esnasında desteğini ve ilgisini eksik etmeyen Sayın Doç. Dr. A. Sefa ÖZCAN, Sayın Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a ve Yard. Doç. Dr. Tevfik Ünal'dı'ya,

Tez çalışmam süresince yardımlarından dolayı değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Hasan BİRCAN'a ve Uzm. Tülay TIRAŞ'a,

Çalışmalarımın her aşamasında emek ve desteği ile yanımda olan eşim Zafer DİKMEN'e, gösterdiği sabırdan dolayı canım kızım ÖZGE'ye ve yaşamım boyunca beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım ANNEM'e ve BABAM'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Sedef DİKMEN

Haziran-2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ZEOLİTLER	6
2.1. Zeolitlerin Temel Yapıları.....	6
2.2. Temel Zeolit Yapı Birimleri ve Sınıflandırılması.....	10
2.3. Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları.....	15
2.4. Önemli Doğal Zeolit Mineralleri.....	16
2.4.1. Analsim.....	16
2.4.2. Şabazit.....	17
2.4.3. Höylandit	18
2.4.4. Filipsit	18
2.4.5. Mordenit.....	19
2.5. Önemli Sentetik Zeolitler.....	19
2.5.1. Zeolit A (Linde A).....	19
2.5.2. Zeolit X (Linde X).....	20
2.6. Kullanım Alanları.....	21
2.6.1. Kirlilik kontrolü.....	21
2.6.2. Enerji sektörü.....	23
2.6.3. Tarım ve hayvancılık sektörü.....	23
2.6.4. Kağıt endüstrisi.....	24
2.6.5. İnşaat sektörü.....	25

2.6.6. Sağlık sektörü.....	25
2.6.7. Karayollarında buzlanmayı önlemek amacıyla kullanımı.....	26
2.6.8. Sebze ve meyvelerin depolanması ve taşınması amaçıyla kullanımı.....	26
2.7. Türkiye’deki Doğal Zeolit Rezervleri ve Üretim.....	26
2.8. Dünya’daki Doğal Zeolit Rezervleri.....	29
3. KLİNOPTİLOLİT	30
3.1. Tarihçe.....	30
3.2. Kristal Yapısı ve Katyonların Konumu.....	30
3.3. Klinoptilolit Kristolografik Özellikleri.....	31
3.4. Isıl Özellikleri.....	33
4. İYON DEĞİŞİMİ	34
4.1. İyon Değiştiricilerin Tarihçesi.....	34
4.2. İyon Değişimi Prensipleri.....	35
4.3. İyon Değişim İşlemleri.....	38
4.3.1. Yığın (Batch) Yöntemi.....	38
4.3.2. Kolon Yöntemi.....	38
4.4. İyon Değişim Kapasitesi.....	41
4.4.1. Toplam katyon değişim kapasitesinin tayini.....	42
4.4.2. Etkin katyon değişim kapasitesinin tayini.....	42
4.5. İyon Değişim Dengesi.....	44
4.6. Seçicilik ve İyon Eleme.....	47
4.7. İyon Değiştiriciler ve Uygulama Alanları.....	47
5. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	49
5.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon.....	49
5.2. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri.....	53
5.2.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	53
5.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	54
5.2.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi.....	55

5.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	57
5.3.1. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	57
5.3.2. Pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği.....	57
5.3.3. Difüzyon kinetiği.....	58
6. ZETA POTANSİYELİ	59
6.1. Zeta Potansiyel - Adsorpsiyon İlişkisi.....	59
6.2. İzoelektrik Nokta ve /veya Sıfır Yük Noktası.....	59
6.3. Zeta Potansiyeli Ölçüm Yöntemleri.....	61
6.3.1. Elektroforesiz yöntemi.....	62
6.4. Zeta Potansiyelinin Uygulama Alanları.....	63
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	65
7.1. Doğal Zeolitin Karakterizasyon İşlemleri.....	65
7.1.1. XRF (X-Ray Fluorescence) ve EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ile numunenin kimyasal analizi.....	65
7.1.2. XRD (X-Ray Diffraction) ile mineralojik analiz.....	66
7.1.3. Termal analiz (DTA ve TGA).....	67
7.1.4. Taramalı elektron mikroskopi (SEM) analizi.....	69
7.1.5. Özgül yüzey alanı ve ölçümü.....	70
7.1.6. Katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi.....	70
7.1.7. Sulu ortamdaki kimyasal davranışlarının incelenmesi.....	72
7.2. HDTMA-Modifiye Klinoptilolitlerin Hazırlanması.....	73
7.3. HDTMA- Modifiye Klinoptilolitlerin Hazırlanmasında Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	73
7.3.1. Optimum adsorplayıcı miktarının belirlenmesi.....	73
7.3.2. Optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi.....	75
7.4. HDTMA'nın Klinoptilolit Üzerine Adsorpsiyonu.....	76
7.5. HDTMA ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolit DSC Analizi.....	78
7.6. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectra) Analizleri.....	80
7.7. Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) Analizi.....	81

7.8. Zeta Potansiyeli Ölçümleri.....	82
7.8.1. Doğal zeolitin katı miktarına göre zeta potansiyelinin değişiminin belirlenmesi.....	83
7.8.2. Doğal zeolitin sıfır yük noktası'nın (S.Y.N.) belirlenmesi.....	84
7.8.3. Farklı değerlikli tuz katyonlarının zeta potansiyeline etkisinin belirlenmesi.....	84
7.8.4. Doğal klinoptilolit numunelerinin çeşitli HDTMA çözeltilerinin içerisinde zeta potansiyellerinin belirlenmesi ve konsantrasyonların zeta potansiyeline etkisi.....	90
7.9. HDTMA-Klinoptilolit ile Sulu Çözeltilerden NO ₃ (Nitrat) Adsorpsiyonu.....	91
7.9.1. HDTMA-klinoptilolit üzerine nitrat adsorpsiyonu için nitrat çözeltilerinin hazırlanması.....	91
7.9.2. Nitrat adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	93
7.10. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	94
7.11. Adsorpsiyon İzotermi.....	97
8. DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI VE ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR.....	104
EKLER.....	113

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Üç boyutlu silisyum-oksijen çerçevesi.....	8
2.2. Zeolitin asidik ortamda dealüminasyonu.....	9
2.3. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	10
2.4. Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri (a) Tek dörtlü halka (S4R), (b) Tek altılı halka (S6R), (c) Tek sekizli halka (S8R), (d) Çift dörtlü halka (D4R), (e) Çift altılı halka (D6R), (f) Kompleks 4-1, (g) Kompleks 5-1, (h) Kompleks 4-4-1.....	11
2.5. Küre ve bağlantı çubukları modeli.....	12
2.6. Dörtyüzlülerde (a) S4R ve (b) S6R nin düzenlenmesi.....	12
2.7. Analsimin kristal yapısının şematik görünümü	17
2.8. Şabazitin kristal yapısının şematik görünümü.....	17
2.9. Höylanditin kristal yapısının şematik görünümü.....	18
2.10. Filipsitin kristal yapısı.....	19
2.11. Mordenitin kristal yapısı.....	19
2.12. Zeolit A'nın kristal yapısı.....	20
2.13. Zeolit X'in kristal yapısı.....	21
3.1. Klinoptilolit kristal yapısının modellenmiş görünümü.....	31
3.2. Zeolitlerde 8 ve 10 halkadan oluşan kanal boyutları (a) 10 halkalı klinoptilolit, (b) 8-halkalı Zeolit A.....	32
3.3. Klinoptilolit mineralinin kristal yapısını gösteren SEM görüntüsü.....	32
4.1. Çözeltiyle iyon değişimi.....	36
4.2. Paketlenmiş iyon değişim kolonu.....	39
4.3. İyon değiştirici kolonunun verimi.	40
4.4. Çözeltideki karşıt iyonun sızıp geçme (breakthrough) eğrisi.....	40
4.5. İyon değişim izotermi.....	46
5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.....	52

5.2.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi.....	52
5.3.	Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izeterm tipi.....	55
6.1.	Elektriksel Çift Tabaka (Stern Tabaka).....	60
7.1.	Doğal zeolitin EDS analizi.....	67
7.2.	Doğal klinoptilolitin DTA ve TGA eğrisi.....	68
7.3.	Doğal zeolitin SEM fotoğrafı.....	70
7.4.	Asit çözeltisinin pH değerlerinin zamanla değişimi.....	72
7.5.	Baz çözeltisinin pH değerlerinin zamanla değişimi.....	72
7.6.	Sabit (5×10^{-3} M) HDTMA başlangıç konsantrasyonunda adsorplayıcı miktarının artmasıyla adsorpsiyon miktarında meydana gelen değişim	74
7.7.	Zamana göre HDTMA adsorpsiyon miktarının değişimi	76
7.8.	Klinoptilolitin HDTMA adsorpsiyonu izoterm eğrisi.....	77
7.9.	Klinoptilolit üzerine HDTMA'nın adsorpsiyonu (a) İyon değişimi (b)Hidrofobik (zincir-zincir) ve elektrostatik etkilişimi.....	78
7.10.	Doğal klinoptilolitin DSC eğrisi.....	79
7.11.	HDTMA-Modifiye klinoptilolitin DSC eğrisi.....	79
7.12.	(a)Doğal klinoptilolitin AFM görüntüsü (b) 5×10^{-3} M HDTMA ile modifiye edilmiş doğal klinoptilolitin AFM görüntüsü.....	82
7.13.	Doğal klinoptilolitin katı miktarına göre zeta potansiyel değişimi.....	83
7.14.	Doğal klinoptilolitin pH'ya göre zeta potansiyel değişimi.....	84
7.15.	Doğal zeolitin tek değerlikli elektrolit çözeltisi içinde Konsantrasyona göre zeta potansiyeli değişimi.....	88
7.16.	Doğal zeolitin çift değerlikli elektrolit çözeltisi içinde konsantrasyona göre zeta potansiyeli değişimi	89
7.17.	Doğal zeolitin üç değerlikli elektrolit çözeltisi içinde Konsantrasyona göre zeta potansiyeli değişimi.....	89
7.18.	Zeolitin zeta potansiyeli üzerine HDTMA konsantrasyonun etkisi.....	91

7.19. Nitrat adsorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisi.....	92
7.20. HDTMA-Klinoptilolitin nitrat adsorpsiyonu.....	93
7.21. Nitrat adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	93
7.22. Nitrat adsorpsiyonunun birinci dereceden kinetik modeli.....	94
7.23. Nitrat adsorpsiyonunun pseudo-ikinci dereceden kinetiği.....	95
7.24. Nitrat adsorpsiyonunun partiküller arası difüzyon kinetiği.....	96
7.25. Nitrat adsorpsiyonunun Freundlich izoterm eğrisi.....	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Zeolitlerdeki oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi.....	9
2.2. Tek dördümlü halka (S4R), tek altılı halka (S6R) ve tek sekizli halka (S8R) zeolit yapıları.....	13
2.3. Çift dördümlü halka (D4R) ve çift altılı halka (D6R) zeolit yapıları.....	14
2.4. Kompleks 4-1 (T ₅ O ₁₀) zeolit yapıları.....	14
2.5. Kompleks 5-1 (T ₈ O ₁₆) zeolit yapıları.....	15
2.6. Kompleks 4-4-1(T ₁₀ O ₂₀) zeolit yapıları.....	15
2.7. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri.....	27
4.1. Bazı doğal zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri.....	43
6.1. Bazı doğal ve sentetik minerallerin i.e.p ve s.y.n. değerleri.....	61
7.1. Doğal zeolitın XRF ile kimyasal analizi.....	65
7.2. Doğal klinoptilolitin birim hücredeki atom miktarı.....	66
7.3. HDTMA modifiye klinoptilolitin hazırlanmasında numune miktarının adsorpsiyona etkisi.....	74
7.4. HDTMA modifiye klinoptilolitin hazırlanmasında optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi	75
7.5. HDTMA'nın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu	77
7.6. Doğal zeolitın çeşitli konsantrasyonlarda NaCl elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli.....	86
7.7. Doğal zeolitın çeşitli konsantrasyonlarda KCl elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri.....	86
7.8. Doğal zeolitın çeşitli konsantrasyonlarda LiCl elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri.....	86
7.9. Doğal zeolitın çeşitli konsantrasyonlarda CaCl ₂ elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri.....	87
7.10. Doğal zeolitın çeşitli konsantrasyonlarda MgCl ₂ elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri.....	87

7.11. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda FeCl ₃ elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri.....	87
7.12. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda Al(NO ₃) ₃ elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri.....	88
7.13. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda HDTMA çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri.....	90
7.14. HDTMA-Klinoptilolit ile nitrat adsorpsiyonu.....	92
7.15. HDTMA-klinoptilolit üzerine nitrat adsorpsiyonu için kinetik veriler.....	97
7.16. Adsorpsiyon verileri.....	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

i.y.b.	: İkincil yapı birimi
Å	: Angstrom
İ.D.	: İyon Değişirici
K.D.K _t	: Toplam Katyon Değişim Kapasitesi
K.D.K _e	: Etkin Katyon Değişim Kapasitesi
C	: Konstrasyon
C ₀	: Başlangıç konsantrasyonu
C _d	: Denge konsantrasyonu
Q	: Adsorplanan madde miktarı
V	: Hacim
T	: Sıcaklık
ZP	: Zeta potansiyeli
s.y.n.	: Sıfır yük noktası
i.e.p.	: İzoelektrik nokta
E	: Elektrik alan
U	: Mobilite
ϵ_r	: Ortamın statik dielektrik sabiti,
ϵ_0	: Boşluğun geçirgenliği
η	: Viskozite
ζ	: Zeta potansiyeli
XRF	: X-Ray Fluorescence
EDS	: Energy Dispersive Spectrometry
XRD	: X-Ray Diffraction
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
HDTMA	: Hegzadesiltrimetil amonyum-bromür
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectra
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopu
e.ç.t.	: Elektriksek çift tabaka

R^2 : Korelasyon sabiti
 K_L : Langmuir sabiti
 K_F : Freundlich izoterm sabiti
 t : Zaman

1. GİRİŞ

Su kirliliği insanlığın gelecekteki yaşam kalitesini etkileyecek olan en önemli faktörlerden birisi olarak her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. Su kirliliğinin nedenlerinin başında endüstriyel atıklardan ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan kirlenmeler gelmektedir. İçme suyu kaynaklarında nitrat konsantrasyonu dünyada olduğu gibi ülkemizde de artış göstermektedir (Aslan 2001). Yeraltı suyu kaynaklarının nitrat ile kirlenmesi nitrat içerikli gübrelerin aşırı kullanımı, arıtılmış atık suların ve/veya evsel, endüstriyel atık suların doğaya arıtılmadan deşarj edilmesi ve hayvansal atıkların düzensiz olarak depolanması sonucu meydana gelmektedir (Aslan 2003, Akkurt ve ark. 2002).

İçme suyu kaynaklarının nitrat iyonu ile kirlenmesi birçok sağlık sorununa neden olabilir. Bunların en önemlisi, özellikle altı aydan küçük bebeklerde görülen mavi bebek hastalığıdır. Bunun yanı sıra nitrat, biyolojik parçalanma ile nitrite (NO_2^-) dönüşür ve oluşan nitrit, su ve gıdalarda bulunan ikincil amin, üçüncül amin veya amidler ile reaksiyona girerek kanser riski taşıyan N-nitrozo bileşiklerini oluşturur (Wasik ve ark. 2001). Chun-Yuh Yang ve ark. (2007) erişkinlerde, içme sularında nitrat konsantrasyonunun yüksek olmasına bağlı olarak mide kanseri, kolon kanseri, lenfoma ve tiroid hastalıklarının arttığını bildirmişlerdir.

Ülkemizde geçerli olan içme suyu standartlarında (TS 266), nitrat için müsaade edilen maksimum değer 45 mg/l olarak tanımlanmaktadır (Öztürk ve Bektaş 2004). Avrupa birliği 50 mg/l'lik bir üst sınır getirirken, EPA ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 10 mg/l Nitrat-N (45 mg/l Nitrat) üst sınır olarak tanımlanmaktadır (Othmer 1984).

Atık sulardan nitrat iyonu gideriminin tam etkin olmadığı bilinmektedir. Karbon filtreler ve su yumuşatıcıları sudaki nitrat iyonunu azaltmamaktadır. Nitratlı suyun kaynatılması da nitratın gideriminde etkin değildir. Hatta nitrat iyonu konsantrasyonunu artırabilir (Kaplan ve ark. 1999).

Olumsuz sağlık etkileri nedeniyle, sulardan nitrat konsantrasyonunun limit değerlerinin aşması durumunda nitratın uzaklaştırılması gerekmektedir. Nitrat

iyonu giderimi amacıyla, iyon değiştirme, filtrasyon, ters osmoz, elektrodializ, distilasyon, adsorpsiyon, kimyasal indirgeme, biyolojik yöntemle nitrat giderimi (denitrifikasyon ve nitrifikasyon) gibi farklı yöntemler uygulanabilmektedir (Gomez ve ark. 2002). En yaygın olarak kullanılan biyolojik yöntemle nitrat gideriminde, anoksik ortam koşullarında denitrifikasyon bakterileri oksijen yerine nitrat veya nitriti elektron alıcı olarak kullanmakta, organik madde ise elektron verici olarak davranmaktadır. Yeraltı sularında denitrifikasyon için yeterli miktarda organik karbon kaynağı bulunmaması nedeniyle sisteme organik madde ilavesi gerekmektedir Yapılan çalışmalarda metanol, etanol ve asetik asit yaygın olarak kullanılmaktadır (Gomez ve ark. 2000; Lee ve ark. 2001). Bu organik maddelerin bazı toksik etkileri olabilir. Kimura ve ark. (2002), yüzey sularından nitrat giderimi için sülfür bazlı azot giderme ve membran ayırmanın birleştirildiği yeni bir metot önermişlerdir. Büyüme hızları oldukça düşük olan ototrof azot gidericiler membran kullanılarak yüksek konsantrasyonda tutulabilmişlerdir. Önerilen bu yöntemin performansı laboratuarda uzun süreli deneylerle sentetik besleme suyu kullanılarak belirlenmiştir. Ablin ve ark. (2001) içme sularından iyon değiştiriciler kullanarak nitrat uzaklaştırma yöntemini araştırmışlardır. Güçlü anyonik reçine, kapalı devre Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ katalizör içeren tek akışlı sabit yatak reaktöründe uygun sıcaklık ve atmosferik basınçta tamamen rejenere edilebilmiştir. Yurii ve ark. (2000) kumaş katalizör üzerinde denitrifikasyonun ilk uygulamasını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada cam elyaf, paladyum ile doyurulmuş ve elde edilen bu katalizör kullanılarak yarı kesikli reaktör içinde katalitik olarak sıvı fazdaki nitratların hidrojenasyonları test edilmiştir.

Adsorpsiyon ile nitratın giderimi denitrifikasyona göre daha ekonomik ve daha pratik bir çözüm olmaktadır (Öztürk 2004). Akkurt ve ark. (2002) adsorpsiyon yöntemi ile sularda bulunan nitratın uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Adsorban olarak sepiyolit dolgu malzemesi kullanmışlardır. Farklı konsantrasyon ve pH değerlerinde bulunan çözeltilerdeki nitrat, adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak, pH değeri değişmesine rağmen kapasiteler yaklaşık aynı kalmıştır. Dolayısıyla nitratın sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, pH'ın adsorpsiyon kapasitesine önemli bir etkisi olmamıştır. Ancak aynı pH'da konsantrasyon arttıkça adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde

artmıştır. Sulu çözeltilerden nitrat giderimi ile ilgili başka bir çalışmada adsorben olarak kırmızı çamur kullanılmıştır. Kırmızı çamur, alümina üretiminde yan ürün olarak açığa çıkan atık malzemedir. Doğal formdaki malzemenin ve ısı olarak aktiflenmiş formdaki malzemenin nitrat adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,85 mmol nitrat/g ve 5,85 mmol nitrat/g olarak bulunmuştur. (Çengelöglü 2006). Çeşitli malzemeler üzerine (sepiyolit, asit ile aktiflenmiş sepiyolit, aktif karbon ve curuf) sulu çözeltilerden farklı pH değerlerinde nitrat adsorpsiyonu çalışılmıştır. Maksimum nitrat giderimi pH 2 değerinde aktif karbon ile gerçekleştirilmiştir. HCl ile aktiflenmiş sepiyolit, doğal haldeki sepiyolit ve aktif karbonun nitrat adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 9,81 mg/g, 3,32 mg/g ve 4,00 mg/g'dır.

Nitrat adsorpsiyonunda en yaygın olarak kullanılan adsorbanlar aktif karbon ve reçinelerdir. (Chabani ve ark 2006). Ancak bu adsorbanların maliyetinin yüksek olması nedeniyle araştırmacılar, doğada bol miktarda ve tabii halde bulunabilen, aynı zamanda da ucuz olan kil ve zeolit minerallerinin organik ve anyonik kirleticilerin giderilmesinde etkinleştirilmesi çalışmalarına yönelmişlerdir (Akbal 2005).

Son yıllarda yapılan araştırmalar, killer ve zeolitlerin katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmesi, anyon adsorpsiyon kapasitelerini arttırabileceğini ortaya koymuştur. Katyonik yüzey aktif maddeler ile modifiye edilen killerin (bentonit, kaolinit, illit) sulu çözeltilerden fenoller, klorofenoller, peptisitler gibi organik kirleticilerin gideriminde kullanılabilmesi belirlenmiştir (Jiang ve ark. 2002; Shen 2003; Lawrence ve ark. 2000; Carrizosa ve ark. 2000).

Çoğu zeolit mineralleri, simektit killer gibi kristal örgülerinde net bir negatif yük bulundurur. Doğal zeolitinin negatif yüklü olması nedeniyle anyonik türdeki kirleticilere çok az ilgi duyar ya da hiç ilgi duymaz. Zeolitinin dış yüzeyindeki katyonlar ile (Na, Ca, K gibi) kuaterner amin tuzlarının iyon değişimi sonucunda yüzey pozitif hale gelir. Organo-zeolit adı da verilen HDTMA-modifiye zeolitler ile sulu çözeltilerden inorganik oksianyonların (kromat, selenat ve sülfat) doğal haldeki zeolitlere göre, daha fazla adsorplandığı bulunmuştur (Haggerty ve Bowman 1994).

Li ve ark. (2003), sürfaktan-modifiye paligorskit ve sepiyolit kullanarak sulu çözeltilerden inorganik anyonik giderimini incelemiştir. Sonuçlar, her iki mineralin de Katyonik bir yüzey aktif madde olan HDTMA'ya kuvvetli, ilgisi olduğunu kanıtlamıştır. Bu minerallerin HDTMA ile muamelesinden sonra kromat ve nitrat gibi anyonik kontaminasyonlarla etkileşimleri oldukça artmaktadır.

Özcan ve ark. (2004), doğal ve DEDMA-sepiyolit üzerine nitrat adsorpsiyonu çalışmışlardır. Doğal sepiyolit için nitrat adsorpsiyonu kapasitesi %23,22 (375 mmol/kg) iken, yüzeyi modifiye edilmiş sepiyolit için bu değer %27,91 (450 mmol/kg)'dır.

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır (Mumpton 1978). Klinoptilolit ise 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 işletilebilir 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. Ülkemizde bu kadar bol miktarda klinoptilolit rezervi bulunmasına rağmen bunların değerlendirilmesine yönelik ciddi anlamda çalışmalar son birkaç yıldır yapılmaktadır. Nüfusun hızla arttığı ülkemizde özellikle içme suyunun kalitesinin yükseltilmesi, çözülmesi gereken çevresel problemlerin başında gelmektedir. Dolayısıyla ülkemizdeki klinoptilolit yataklarının başta atık suların temizlenmesinde olmak üzere içme suyu kalitesinin yükseltilmesi konusunda pilot çalışmaların yapılması ve uygulanabilirliğinin ortaya konması gerekmektedir (Sirkecioğlu 1993).

Sulardan NO_3^- (nitrat) giderimi konusunda modifiye zeolitler ile literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmada yüzeyi katyonik tür sürfaktan olan HDTMA ile modifiye edilmiş doğal klinoptilolit minerali ile sulardan nitrat giderimi konusunda detaylı bir çalışma yapılarak optimum adsorpsiyon koşulları belirlenmiş, bu kapsamda modifiye zeolit ile NO_3^- adsorpsiyonu üzerine pH etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

Nitrat adsorpsiyonunun gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek amacıyla spektroskopik (FTIR), mikroskopik (AFM) ve termal (DTA, TG ve DSC) teknikler kullanılmış ve nihayetinde nitrat adsorpsiyonunun kinetik verileri hesaplanarak uygun adsorpsiyon modeli belirlenmiştir.

2. ZEOLİTLER

2.1. Zeolitlerin Temel Yapıları

Son yıllarda adsorpsiyon ve iyon değişimi uygulamaları konusunda önemli ve etkin rol oynayan “zeolitler” doğal ya da yapay olmak üzere atomik düzeyde gözenekli yapıya sahip sulu alumina silikat bileşiklerine verilen isimdir. “Zeolit” terimi ilk olarak İsveç’li mineralog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında ifade edilmiştir (Meier 1968). Cronstedt doğada bulmuş olduğu zeolit kristalini ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit (zeo: kaynama, lithos: taş) adını vermiştir. Zeolit yunanca kaynayan taş anlamına gelmektedir (Gottardi ve Gali 1985)

Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar, 1857 yılında A. Domour tarafından yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858 yılında E. Erchorn’un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. 1896 yılında Friedel susuzlaştırılmış zeolitlerin alkolleri, 1909 yılında Grandjen susuzlaştırılmış şabazit türü zeolitinin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını gösterdi. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, susuzlaştırılmış şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal bünyenin dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında X-ışınları kırınımı, minerallerin tanımlanmasında kullanılmaya başlanmasından sonra 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitinin (analsim) kristal yapısı belirlendi (Flanigen 1991).

Zeolitlerin gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranmasından dolayı 1932 yılında McBain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmıştır. Şabazit ise moleküler elek olarak kullanılan ilk doğal zeolit türüdür (Breck 1984).

1930’lu yılların sonlarında zeolitlerin iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve kristal yapı özellikleri literatürdeki yerini almış oldu. Adsorpsiyon, iyon değişimi ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip olan şabazit ve mordenit gibi doğal zeolitlerin, o yıllarda sadece volkanik kayaların kovuğunda varolduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu nedenle de sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. İlk sentezleme çalışmaları İngiltere’de Barrer ve A.B.D.’de Union

Carpide firması tarafından başlatılmış, aynı anda doğada da doğal zeolit arama çalışmaları hızlandırılmıştır. 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana sürdürülen araştırmalar sonucu doğada yaklaşık 39 tür zeolit kristali bulunmuştur ve son 35 yıl içinde laboratuvarlarda 150'nin üzerinde zeolit sentezlenmiştir. Bugün A.B.D., İtalya, Japonya ve Yeni Zelanda başta olmak üzere Türkiye ve Kanada'da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir (Barrer 1985).

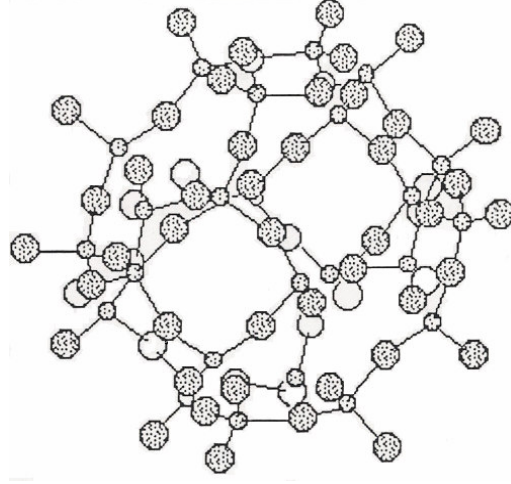
Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel yapısal formülleri:



olarak verilebilir. Burada M^+ ; Na^+ , ya da K^+ gibi tek değerlikli bir katyon, M^{2+} ise Ca^{2+} , Mg^{2+} ya da Ba^{2+} gibi iki değerlikli bir katyondur. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir (Breck1984).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. SiO_4 dörtyüzlüleri bütün oksijenlerini diğer dörtyüzlülerle paylaşarak üç boyutlu bir çerçeve oluştururlar. Her oksijen atomu iki silisyum atomu ile birleşir, böylece iki dörtyüzlüyü bağlar (Şekil 2.1).

Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve köşelerde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitlerin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur.



Şekil 2.1. Üç boyutlu silisyum-oksijen çerçevesi (Kumbasar 1977)

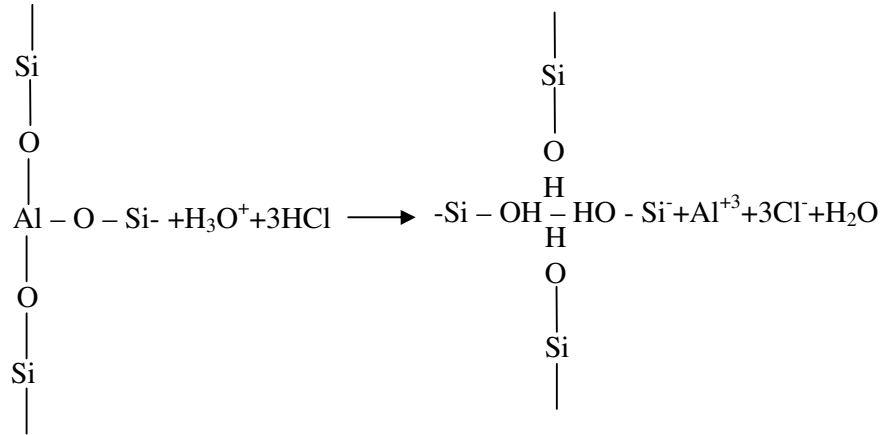
Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için, ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlar tarafından sağlanır (Kumbasar 1977).

Zeolitler, 100 °C ile 350 °C arasında ısıtıldıklarında bünyesinde bulunan zeolitik sularını sürekli bir şekilde yapıdan uzaklaştırır ve tekrar oda sıcaklığına getirildiğinde kaybettiği suyu geri alır. Su molekülleri arasındaki uzaklık, kristal yapı içerisinde farklı kenarlarda farklılıklar gösterir. Su molekülleri arasındaki uzaklık ne kadar düşükse, moleküller arasındaki bağ o kadar kuvvetli demektir. Ayrıca oksijenler arasındaki uzaklıklar da hem yapıdaki Si/Al oranına göre ve hem de yapı içerisindeki farklı konumlara göre değişmektedir. Çizelge 2.1'de görüldüğü üzere Si/Al oranı arttıkça yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın azalmasıyla bağ kuvveti artar (Barrer 1978).

Zeolitlerde Si/Al oranı azaldıkça asite karşı direnci azalmaktadır. Çünkü yapıdaki Al atomları, zeolit asitle etkileşime girdiğinde yapıyı terk etmektedir (Şekil 2.2). Ayrıca Si/Al oranının artması termal dayanımı artırır fakat iyon değişimi kapasitesini ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Çünkü kristal yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa bundan kaynaklanacak negatif yük miktarı da az olacak ve bunu dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir.

Çizelge 2.1. Zeolitlerdeki oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi (Barrer 1978)

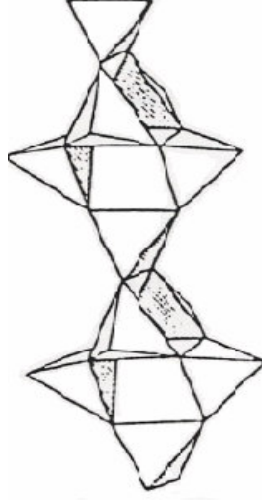
Zeolit	Si/Al	O-O arasındaki ortalama uzaklık (Å)
Klinoptilolit	4.57	2.65
Stellerit	3.50	2.65
Höylendit	2.85	2.67
Mazzit	2.71	2.68
Stilbit	2.48	2.67
Şabazit	2.08	2.70
Levinit	1.86	2.70
Edingtonit	1.50	2.73
Natrolit	1.50	2.73



Şekil 2.2. Zeolitin asidik ortamda dealüminasyonu (Barrer 1978)

2.2. Temel Zeolit Yapı Birimleri ve Sınıflandırılması

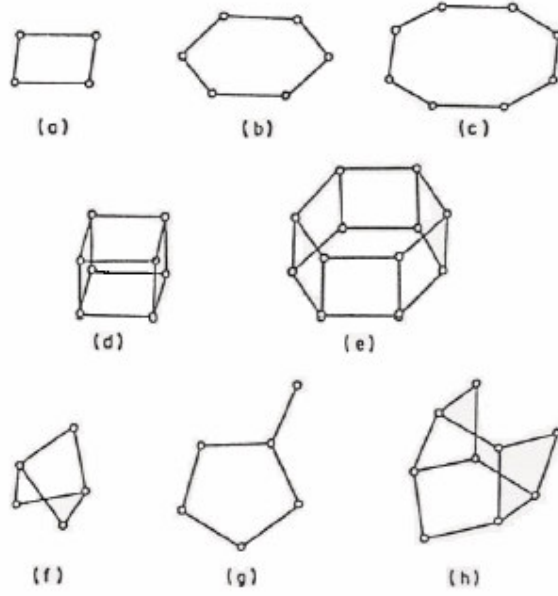
Bütün zeolitlerin üç boyutlu yapıları $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ve $[\text{AlO}_4]^{-5}$ dörtyüzlülerin birleşmesiyle oluşan iskeletlere sahiptir.



Şekil 2.3. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Tsitsishvili 1992)

Tıpkı kristal maddelerde olduğu gibi sonsuz ağ ya da örgü oluşturacak şekilde bu diziliş gerçekleşir.

Zeolit yapıyı sınıflandırabilmenin bir yolu da onların birim hücrelerinin simetrisiyle yapı arasındaki bağıntıyı kurmaktır. Bu oldukça karmaşıktır. Ancak zeolitlerin çoğunlukla özdeş yapısal alt birimlerinin tekrarıyla oluştuğunu gözlemlemek olayı kolaylaştırır. Tekrarlanan yapılara da “ikincil yapı birimi” (iyb) adı verilir. En basit ve en geçerli tanımlama, bütün zeolitlerin yapısının Şekil 2.4’de görüldüğü gibi sekiz alt yapı biriminin birleşmesiyle oluştuğu şeklindedir.

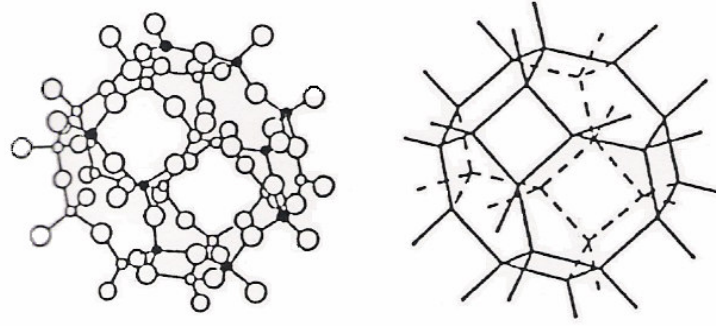


Şekil 2.4. Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri (a) Tek dörtlü halka (S4R), (b) Tek altılı halka (S6R), (c) Tek sekizli halka (S8R), (d) Çift dörtlü halka (D4R), (e) Çift altılı halka (D6R), (f) Kompleks 4-1, (g) Kompleks 5-1, (h) Kompleks 4-4-1 (Meier 1968)

Şekildeki çizimler sadece alümina silikat iskeletini yani Si, Al ve O'nin uzayda birbirlerine göre konumlarını göstermektedir. Yapıdaki kanal ve oyuklarda bulunan su moleküllerini ve katyonları göstermemektedir. Su molekülleri ve katyonların bulunduğu konumlar oldukça karmaşıktır ve ancak bazı zeolitlerde tanımlanmıştır. Bir zeolit yapısında bulunan katyonların sayısı bu çerçevedeki $[\text{AlO}_4]^{-5}$ dörtyüzlülerin sayısı ile hesaplanmaktadır. Bunun nedeni ise dörtyüzlüde Si^{+4} ile Al^{+3} 'ün karşılıklı yer değiştirmesidir. Bu da yapıda negatif bir yük kalmasına neden olur. Bu negatif yük yapıya giren katyonlar tarafından dengelenir ve bu katyonlar yapıdaki ara bölgelere tutunurlar. Su moleküllerinin kazandıkları konumların yeri:

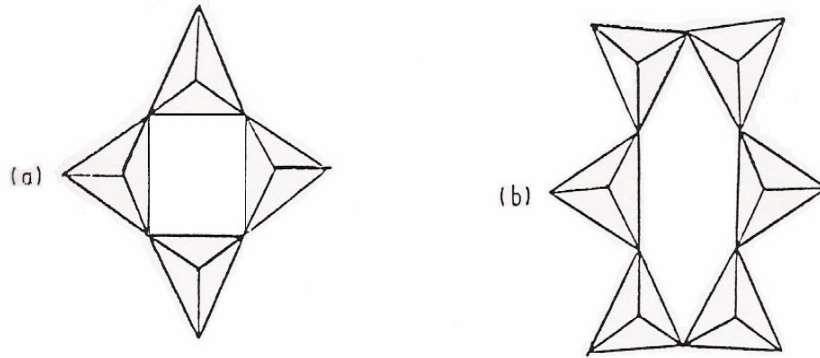
- i) zeolit molekül yapısında bulunan kanal ve boşlukların biçimine,
- ii) yapıdaki katyonların türüne ve sayısına

bağlıdır. Alüminasilikat iskeleti birçok şekilde temsil edilebilir. Sözgelimi geleneksel küre ve bağlantı çubukları modeli en çok tercih edilen dörtyüzlü dizilerinin kullanımınıdır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Küre ve bağlantı çubukları modeli (Dyer 1992).

Burada sadece dörtyüzlü merkezinde bulunan Si veya Al'leri birleştiren çizgileri çizerek oksijenleri göstermeksizin oluşturulan çizgilerle yapıyı temsil etmek şekli basitleştirecektir. Bu yöntem Şekil 2.4'te kullanılmıştır. Şekil 2.4 daha fazla incelenirse görüleceği gibi her bir "iyb" dörtyüzlü halkaları içerir. Bunlar da oksijen atomlarının halkalarına eşdeğerdir. Bunlar tek dörtlü halka, tek altılı halka vb. olarak tanımlanır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Dörtyüzlülerde (a) S4R ve (b) S6R nin düzenlenmesi (Dyer 1992).

Bu iyb'ler sonsuz ağ yada yapıyı oluşturacak şekilde birleştirildiklerinde bunlar 8-10 yada 12 birleştirilmiş dörtyüzlüleri içeren daha büyük halkaları kapsar. Bu büyük halkalar, doğal olarak önemli yapı özelliklerine sahiptir ve oksijen pencereleri olarak adlandırılır (Dyer 1992).

Çizelge 2.2-2.6'de iyb içeriklerine göre bilinen zeolit yapıların sınıflandırılması yapılmıştır. Tablolar sırasıyla iyb içerikleri, yapı tipleri, zeolit türü ve birim hücre içeriğini vermektedir.

Çizelge 2.2. Tek dörtlü halka (S4R), tek altılı halka (S6R) ve tek sekizli halka (S8R) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
S4R	ANA	Analsim	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	ANA	Wayrakit	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Jismondin	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Amisit	$\text{K}_4\text{Na}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Garronit	$\text{NaCa}_2 \cdot 5\text{Al}_{16}\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Gobbinsit	$\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Zeolit NaP-1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	LAU	Lomontit	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{46} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	MER	Merlionit	$\text{K}_5\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	PAU	Paulingit	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Ba})_{76}\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344} \cdot 700\text{H}_2\text{O}$
	PHI	Flipsit	$\text{K}_2\text{Ca}_{1.5}\text{NaAl}_{16}\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	PHI	Harmotom	$\text{Ba}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	YUG	Yugawaralit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
S6R	CAN	Kansirinit	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	ERI	Eriyonit	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	LEV	Levinit	$\text{NaCa}_3\text{Al}_7\text{Si}_{11}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
	LTL	Zeolit L	$\text{K}_6\text{Na}_3\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
	LOS	Zeolit Losod	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
	MAZ	Mazzit(zeolit omega)	$\text{Mg}_2\text{K}_3\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	OFF	Offretit	$\text{KCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
	SOD	Sodalit hidrat (HS)	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
S8R	Diğer iyb'lerden hariç pek çok yapıda bulunur.		

Çizelge 2.3. Çift dörtlü halka (D4R) ve çift altılı halka (D6R) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
D4R	LTA	Zeolit A	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$
D6R	CHA	Şabazit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	CHA	Wilhendersonit	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	FAU	Fajozit	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}\text{Al}_5\text{Si}_{134}\text{O}_{384}\cdot 235\text{H}_2\text{O}$
	FAU	Zeolit X	$\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}\cdot 220\text{H}_2\text{O}$
	GME	Jimelinit	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	KFI	Zeolit ZK-5	$\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}\cdot 98\text{H}_2\text{O}$
	DHO	Zeolit Rho	$(\text{Na},\text{Cs})_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{96}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.4. Kompleks 4-1 (T_5O_{10}) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
4-1	EDI	Edingtonit	$\text{Ba}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Natrolit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Tetranatrolit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Paranatrolit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Mezolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}\cdot 64\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Skolesit	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	THO	Thomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	THO	Gonnardit	$\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.5. Kompleks 5-1 (T₈O₁₆) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
5-1	BIK	Bikitaıt	Li ₂ Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .2H ₂ O
	DAC	Dakiardıt	Na ₅ Al ₅ Si ₁₉ O ₄₈ .12H ₂ O
	EPI	Epıstılbit	Ca ₃ Al ₆ Si ₁₈ O ₄₈ .16H ₂ O
	FER	Ferrierıt	NaCa _{0,5} Mg ₂ Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ .20H ₂ O
	MFI	Zeolit ZSM-5	Na _n Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂ ~.16H ₂ O (n~3)
	MOR	Mordenıt	Na ₈ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ .24H ₂ O

Çizelge 2.6. Kompleks 4-4-1(T₁₀O₂₀) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
4-4-1	BRE	Brewsıterıt	Sr ₂ Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂ .10H ₂ O
	HEU	Höylandıt	Ca ₄ Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ .24H ₂ O
	HEU	Klinoptılolit	Na ₆ Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ .24H ₂ O
	STI	Stılbit	Na ₂ Ca ₄ Al ₁₀ Si ₂₆ O ₇₂ .34H ₂ O
	STI	Stellerıt	Ca ₄ Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ .28H ₂ O
	STI	Barrerıt	Na ₈ Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂ .26H ₂ O

Çizelge 2.6' da barrerite baktığımızda, stelleritin sodyum formuna benzediğini ve aynı iskelete sahip olduklarını görürüz. Bunun benzeri örnekleri sıkça görebiliriz.

2.3. Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları

Mineraloglar, Cronsted'in 1756 yılında stilbit mineralini keşfetmesinden itibaren iki yüzyıl boyunca zeoliti jeoloji açısından önemi olmayan, volkanik kayaların kovuklarında bulunan aksesuar mineral gözüyle bakmışlardır. Fakat zeolit oluşumunun sadece buralarda değil, aynı zamanda sedimanter kayalarda da bulunduğu ilk defa 1928 yılında Ross tarafından tesbit edilmiştir. Ross, analsim

içerikli Arizona göl sedimentlerinin, tuzlu göl suyunun volkanik kül üzerine etkisiyle oluştuğunu ifade etmiştir. Daha sonra X-ışınları difraksiyonu ile sedimanter kayaçları oluşturan ince kristalli minerallerin tanınması kolaylaştığı için birçok zeolit yatağının bulunması mümkün olmuştur.

Zeolitler, değişik ortamlarda ve değişik koşullarda sedimanter kayaçları oluşturabilirler. Sedimanter zeolit kayaçlarını oluşturan zeolit minerallerinin başlıcaları; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, höylandit, mordenit ve filipsittir. Sedimanter kayaçlar içerisinde en çok analsim ve klinoptilolit bulunur. (Mumpton 1978).

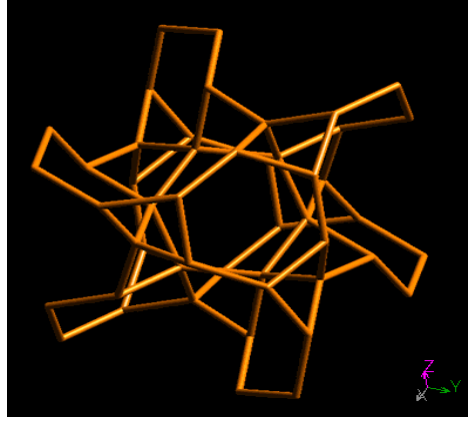
2.4. Önemli Doğal Zeolit Mineralleri

Günümüzde yapılan çalışmalar sonucu yaklaşık kırk çeşit doğal zeolit bulunmuştur. Doğal zeolitlerin büyük bir bölümünü oluşturan mineraller analsim, şabazit, klinoptilolit, erionit, feriyonit, höylandit, mordenit ve filipsittir.

2.4.1 Analsim

$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}].16H_2O$ kimyasal formülüne sahip olan analsim genellikle kristal biçiminde bir mineraldir. Kristal sistemi kübiktir. Sertliği 5.5, özgül ağırlığı 2.3 gr/cm^3 , kanal genişliği 2.6\AA ve kırılma indisi 1.48 civarındadır. Cam parlaklığında, saydam ve renksizdir. Analsimin %14.1'ini Na_2O , %23.2'sini Al_2O_3 , %54.5'ini SiO_2 ve %8.2'sini H_2O oluşturur. Hidrotermal oluşumludur, bazalt gibi magma taşlarının oyuk ve kabarcıklarında bulunur. Derişik HCl ile muamele edildiğinde jelatinleşir (Gottardi ve Galli 1985).

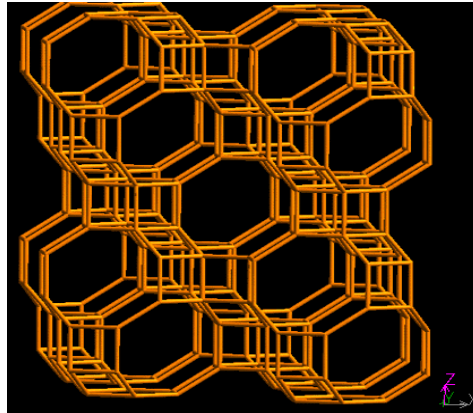
Analsim alevi sarıya boyar, eridiği zaman renksiz cam biçimini alır. Kapalı bir tüp içerisinde bırakıldığı zaman ortama su verir. Kalsiyumca zengin analsim türü dehidratlandığında ortam sıcaklığında metan ve etan gibi molekülleri hapseder.



Şekil 2.7. Analsimin kristal yapısının şematik görünümü (<http://www.iza-structure.org/databases>)

2.4.2. Şabazit

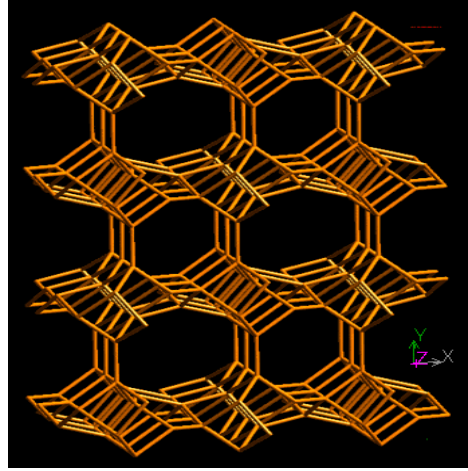
$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8].13\text{H}_2\text{O}$ birim hücre formülüne sahip olan şabazit rombohedral kristal sistemine sahiptir. Sertliği 4-5, özgül ağırlığı $2.05\text{-}2.10\text{ g/cm}^3$, 8 halkalı kanal genişliği $3.7\times 4.2\text{ \AA}$ ve 6 halkalı kanal genişliği 2.6 \AA 'dur (Şekil 2.8). Kristal boşluğu %47, Si/Al oranı 1.6-3 arasındadır. %47 SiO_2 , %20 Al_2O_3 , %5 CaO , %21 H_2O 'dan oluşur. Cam parlaklığında saydam, yarısaydam, renksiz, beyaz ve kırmızımsı olur. Bazaltların oyuk ve çatlaklarında bulunur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Genelde Ca^{+2} katyonları içeren yapı, bazen Na^+ ve K^+ içerebilir (Gottardi ve Galli 1985, Dyer 1988).



Şekil 2.8. Şabazitin kristal yapısının şematik görünümü (<http://www.iza-structure.org/databases>)

2.4.3. Höylandit

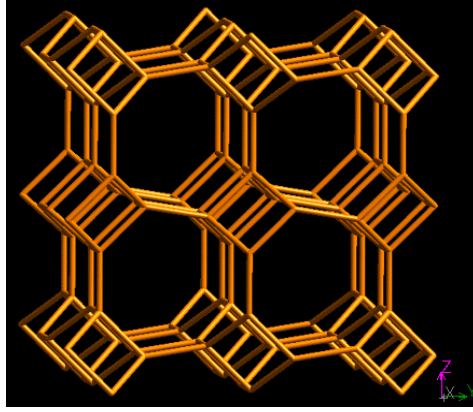
Höylandit doğada çok geniş alana dağılmış zeolit grubudur. Bölüm 3’de detaylı olarak anlatılan klinoptilolit ile hemen hemen aynı kristal yapıya sahiptir. Bir çok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli özelliklere sahip olması, araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır. $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan höylandit monoklinik, 8 halkalı kanal genişliği $4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$ ’dur. 10 halkalı yapıda bu değer $4.4 \times 7.2 \text{ \AA}$ ’a çıkar. Kristalleri ince veya kalın levha şeklinde bulunur. Sertliği 3.5-4, özgül ağırlığı $2.18-2.20 \text{ g/cm}^3$ ’dür. Cam ve sedef parlaklığındadır. Renksiz veya sarı, kırmızı renklerde olabilir. %9.2 CaO, %16.8 Al_2O_3 , %59.2 SiO_2 , %14.8 H_2O ’nun bileşiminden oluşur. H_2O molekülleri bakımından zengin olan mineralde su miktarı 30 mole kadar çıkabilir. Eğer 130°C ’de dehidratlanırsa, adsorplayabileceği en büyük molekül NH_3 ’tür. Yeni volkan taşlarının oyuk ve çatlaklarında bulunur.



Şekil 2.9. Höylanditin kristal yapısının şematik görünümü (<http://www.iza-structure.org/databases>)

2.4.4. Filipsit

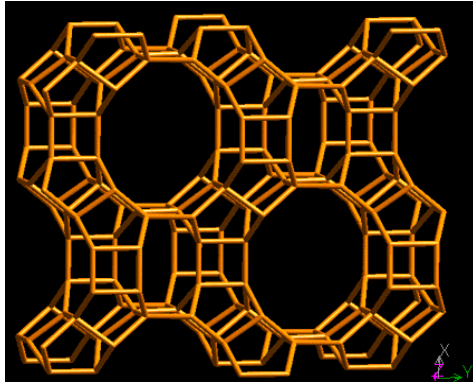
$\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na}_4)[(\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32})\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan filipsit ortorombik sistemde kristalleşir. Sertliği 4-4.5, özgül ağırlığı 2.15 g/cm^3 olan filipsit türünün Si/Al oranı 1.7-2.4 arasındadır. Toplam boşluk hacmi %30 dur. Filipsit hem sedimanter kayalarda hem de volkanik esaslı kayaların çatlak ve kovuklarında yataklanmaktadır. Filipsitin kristal yapısı Şekil 2.10’da verilmiştir.



Şekil 2.10. Filipstitin kristal yapısı (<http://www.iza-structure.org/databases>)

2.4.5. Mordenit

$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan mordenit' in kristal yapısı ortorombiktir. Kristal yoğunluğu 2.13 g/cm^3 olan mineralin %28 lik bir kristal boşluğu vardır. Sekiz halkalı yapının kanal genişliği $6.7-7.8 \text{ \AA}$ dur (Şekil 2.11). Si/Al oranı 4.17-5.0 dir. Oldukça kararlı bir yapısı olan Mordenit' in adsorplayabileceği en büyük molekül C_2H_4 tür (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).



Şekil 2. 11. Mordenitin kristal yapısı (<http://www.iza-structure.org/databases>)

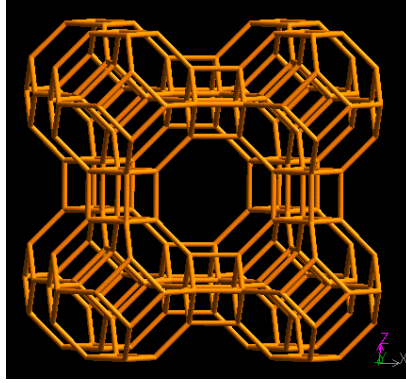
2.5. Bazı Önemli Sentetik Zeolitler

2.5.1 Zeolit A (Linde A)

$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]_{72}.\text{H}_2\text{O}$ birim hücre formülüne sahip olan zeolit A'nın Si/Al oranı 0.7-1.2 arasındır. Birim hücre hacmi 1870 \AA^3 , kristal yapısı kübik,

yoğunluğu ise 1.99 g/cm^3 dır. Sulu formunun serbest aralıkları β -kafesindeki 2.2 \AA ve α -kafesindeki 4.2 \AA dur. Susuz formunun serbest aralıkları ise 4.2 \AA dur. Zeolit A tarafından adsorplanan en büyük molekül oda sıcaklığında C_2H_4 ve $-183 \text{ }^\circ\text{C}$ de O_2 'dir.

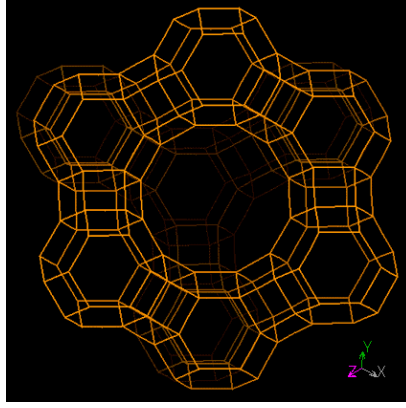
Zeolit A'nın birim hücresi 24 dörtyüzlü, 12AlO_4 ve 12SiO_4 içerir. Tamamen sulu olduğunda $27\text{H}_2\text{O}$ molekülü vardır (Douglas 1983).



Şekil 2.12. Zeolit A'nın kristal yapısı (<http://www.iza-structure.org/databases>)

2.5.2. Zeolit X (Linde X)

Yoğunluğu $1,31 \text{ g/cm}^3$, boşluk yüzdesi %50 ve ana kanallarındaki serbest açıklık $7,4 \text{ \AA}$ olan Zeolit X'in birim hücre formülü $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{12}]_{100}.264\text{H}_2\text{O}$ dur. Zeolit yapısı kübik, Si/Al oranı 1,8 dir. Zeolitlerin gözenek boyutları, kristal yapılarına ve bir dereceye kadarda içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencereleler 4 ile 12 arasında oksijen iyonu içerir (Douglas 1983).



Şekil 2.13. Zeolit X'in kristal yapısı (<http://www.iza-structure.org/databases>)

2.6. Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanda kullanılabilirliği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunan aksesuar mineral olarak bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve gölsel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir (Mumpton 1978).

2.6.1. Kirlilik kontrolü

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde kullanım alanları artmaktadır.

i) Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi:

İlk olarak 1959 yılında Ames, Washington'daki Hanfort laboratuvarlarında yaptığı çalışmada klinoptilolit nükleer atıklardan radyoaktif Cs ve Sr'u uzaklaştırdığını göstermiştir (Mumpton 1977). Klinoptilolit türü doğal zeolit sezyumu tutma kapasitesi, iyon değiştirici reçinelerden yaklaşık otuz kat daha fazladır. Bu özelliğinden dolayı klinoptilolit, katı atıklarda Sr^{90} ve Cs^{137} 'nin tutulmasında kullanılmaktadır (Sersale 1985). Nükleer santral atık sularında bulunan Sr^{90} ve Cs^{137} 'nin klinoptilolit doğal formu ve Na^+ -formu ile giderilmektedir. Böylece atık sudan alınan radyoaktif izotoplar, klinoptilolit ile birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir (Faghıhian 1999). Türkiye'de ise Çekmece Nükleer Araştırma Merkezinde yapılan bir çalışmada klinoptilolit

stronsiyumu adsorplaması incelenmiştir (Başarı 1997). Gördes yöresinden alınan doğal zeolitler ile radyoaktif atık sulardan Cs¹³⁷, Co⁶⁰, Sr⁹⁰ ve Ag¹¹⁰ giderilmesi çalışılmıştır (Osmanlıoğlu 2006). Elizondo ve ark. (2000) tarafından klinoptilolit kullanılarak sıvı radyoaktif atıklardan Cs¹³⁷, ve Sr⁹⁰ elimine edilmiş ve klinoptilolitin radyoaktif elementlerin tutulmasında etkin bir filtre olduğu gösterilmiştir.

ii) Atık Suların Temizlenmesi:

Ames ve Mercer, klinoptilolitin amonyum iyonları (NH₄⁺) için yüksek seçicilik sergilediğini bulmuşlar, doğal zeolit kentsel ve tarımsal atıklardaki amonyum iyonlarının tutulmasında yararlı olacağını göstermişlerdir. (Ciambelli 1985). 1971 yılında Minesota'da Rosemont akarsuyu üzerine 0,6 milyon galon arıtma kapasiteli bir tesis kurulmuştur. Her biri 300 ft³ olan 6 adet kolonun her birine 90 ton doğal klinoptilolit, kentsel ve tarımsal atık su arıtımını sağlamak için konulmuştur (Mumpton 1977). Klinoptilolitin doğal formu ve Na-formu kullanılarak belediyesel atıklardan Pb, Ni, Cd, Ba gibi katyonlar tutulmuştur (Faghıhian 1999).

Şehir ve endüstri tesislerinin 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 atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb⁺²) zeolitler tarafından tutulmaktadır. Ayrıca sulama ve sel suları, azotlu gübreler ve hayvan dışkı içerdiğinden, nehir ve gölleri kirletmektedir. Bunu önlemek için doğal ve suni gübreler, klinoptilolit ile karıştırılarak kullanıldığında azotun fazlası tutularak zararsız hale getirilir (Çetinel 1996). Sanayi atık sularındaki toksik özelliğe sahip ağır metallerin tutulması ile ilgili çalışmalar vardır. Bu çalışmalara göre klinoptilolitin ağır metal iyonları seçiciliği Pb⁺²>Cd⁺², Cu⁺²>Zn⁺², Co⁺²>Ni⁺²>Hg⁺² şeklinde sıralanmaktadır (Chelischev 1994).

iii) Baca Gazlarının Temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂ ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorplayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolitin bu alanda iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya

konmuştur (Çetinel 1996). Bu çalışmalardan biri de doğal zeolitlerden baca gazı filtresi prototipinin geliştirilmesidir (Orhun 2000).

2.6.2. Enerji sektörü

Doğal zeolitlerin enerji sektöründe önem taşıyan uygulamaları doğal gazın saflaştırılması ve kurutulması, havadan oksijen ve azot eldesi, biyogazın saflaştırılması, güneş enerjisini depolama-soğutma olarak sayılabilir. Doğal zeolit kullanarak havanın bileşenlere ayrılması esaslı zeolit yüzeyinin azotu, oksijene göre tercih etmesine dayanır (Breck 1984).

Tchernev (1983) tarafından tasarlanan birleşik ısıtma-soğutma sisteminde güneş enerjisi, güneş panelleri içinde bulunan zeolit yapılarından suyu atar. Bir seri ısı transfer ve su depolama bileşeni kullanılarak buharlaşma ısısından gece boyunca soğuk su, yoğunlaşma ısısından ise gün boyu sıcak su elde etmek mümkündür. Tchernev tarafından güneş panellerinde şabaziti kullanarak küçük portatif bir soğutucu geliştirilmiştir.

Hava kirliliği sorununun çözümlenmesinde etkin bir rol oynayacak olan doğal gazın taşıtlarda kullanımında doğal gaz-zeolit ikilisi güvenli depolamada önemli bir yer alacaktır (Yörükoğulları ve Dikmen 1998).

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir. Modifiye zeolitler enerji depolanmasında doğal formlarına göre daha verimlidir (Yörükoğulları ve Orhun 1997).

2.6.3. Tarım ve hayvancılık sektörü

Hayvan yemine katılan klinoptilolit, hayvanın sindirim sistemindeki faaliyetleri yavaşlatır ve besinlerin uzun süre içinde sindirilmesini sağlar. Yeme %3-10 oranında klinoptilolit katılması, normal beslenmeye kıyasla %25'lik ağırlık artışına sebep olur. Bu konuda 1960'lı yıllarda Amerika'nın Leghorn bölgesindeki tavuk çiftliklerinde araştırmalar yapılmıştır. Daha sonra Amerikalı araştırmacılar, %5 klinoptilolit katılan yem ile beslenen civcivlerin daha hızlı geliştiğini belirlemişlerdir. Tavuklara aynı karışımın verilmesi sonucunda elde edilen

yumurtanın kabuğunun kalın ve yumurta boyutunun daha büyük olduğu da görülmüştür. Domuz yemlerine de doğal zeolit katıldığında hayvanların gelişimi incelenmiş ve %25-29 oranında ağırlık artışı gözlenmiştir (Mumpton 1977 ve Torri 1978).

Tarım alanında toprak düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin ve özellikle de klinoptilolit suya karşı olan yüksek ilgileri nedeniyle kristal yapıda herhangi bir değişim olmaksızın su moleküllerini adsorplama özelliğine sahiptir. Bu özelliği ile bataklık türü yerlerin tarıma açılmasında veya tarım topraklarında ortamın su miktarını ve pH'sını dengelemede kullanılmaktadır (Breck 1974).

Azot kaynağı olarak kullanılan amonyum bazlı gübrelerden açığa çıkan amonyum miktarının kontrol edilememesi ürünlere zarar verebilmektedir. İçerisine klinoptilolit katılan toprakta ise ortamdaki amonyum iyonlarının bir kısmı klinoptilolit tarafından tutulmakta ve sonra ortama yavaş salınımlı olarak geri verilmektedir. Bu da ürünlerin azotu ani olarak bünyelerine almaları nedeniyle zarar görmesini (yanması) önlemektedir (Torri 1978; Li 2002).

Balık üretim çiftliklerinde bulunan balıkların biyolojik aktivitesi sonucu ortamda, suyu kirleten ve dolayısıyla oksijen miktarını azaltan amonyum iyonları oluşur. Oksijence fakir ve amonyum konsantrasyonu yüksek olan ortamlarda yaşayan balıkların solungaç dokuları zarar görmekte ve büyüme hızları azalmaktadır. Bu sebeple balık üretim göletlerindeki sular klinoptilolit içeren kolonlardan geçirilerek amonyum iyonları tutulmaktadır (Mumpton 1977).

Aktive edilmiş doğal zeolitler, büyük veya küçükbaş hayvanların bulunduğu ortamlardaki idrar ve dışkıdan kaynaklanan amonyak kokusunu yok etmektedir (Çetinel ve ark. 1996).

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır (Kocakuşak ve ark. 2001).

2.6.4. Kağıt endüstrisi

1970 yılında Kobayashi, dolgu malzemesi olarak klinoptilolit kullanılan kağıtların, kille dolgulanmış olan kağıtlara göre daha dayanıklı, daha gramajlı ve

mürekkebi daha az dağıttığını bulmuştur. 1976 yılında da Kato, fotokopi kağıtlarının kaplanması ve plastiklerinin renklendirilmesi için geliştirdiği bileşime klinoptilolit katkılanmıştır (Quanchang 1985).

2.6.5. İnşaat Sektörü

1974 yılında Bish, klinoptilolitin yüksek sıcaklıklarda (1150-1250 °C) beş dakika kalsine edildiğinde hacminin 4 ile 6 kat arttığını belirtmiştir. Tamura 100 birim cam, 70 birim klinoptilolit, 3 birim karbon ve 3 birim H₃PO₄'ü karıştırıp 800°C'de pişirdiğinde düşük yoğunluklu (0,22 g/cm³) ve dayanımı yüksek poroz cam elde etmiştir. Ayrıca "Burriesci ve ark. (1985)"nin yaptığı çalışmaya göre çimento karışımına %10 zeolit (doğal veya sentetik) katıldığında betonun sertleşmesi sırasında açığa çıkan CaO miktarını düşürerek fizikokimyasal özelliklerini iyileştirmektedir. Aynı zamanda doğal zeolit türü klinoptilolitin alkali aktivitesi ile yüksek basınca dayanıklı malzemeler oluşturulabildiği ortaya konulmuştur. Doğal zeolitler kullanılarak daha ekonomik olarak daha üstün özelliklerde hafif inşaat blokları geliştirilmiştir. Hafif Zeolit Beton (Light Zeolite Concrete, LZC) olarak adlandırılır (Kocakuşak ve ark. 2001), Batı Anadolu zeolitlerinden yapı endüstrisinde ısı ve ses yalıtımı yüksek, hafif, yangın ve depreme dayanıklı bir malzeme olan ve anafoam adı verilen hafif bir yapı malzemesi elde edilmiştir (Serbest 1999).

2.6.6. Sağlık Sektörü

Kato ve arkadaşları florid içerikli diş pastasında parlaticı madde olarak kullanılabileceğini belirtmektedir (Mumpton 1978). Ayrıca kronik böbrek yetmezliği olan hastalara uygulanan hemodiyaliz ile hastanın kanı temizlendikten sonra hemodiyaliz sıvısı denilen ve içerisinde üre (azotlu bileşik) bulunan atık sıvı oluşmaktadır. Atık sıvıdaki ilk önce üreaz enzimiyle, hidroliz yöntemi kullanılarak NH₄⁺ ve CO₃⁻²'a ayrılmaktadır. Daha sonra NH₄⁺ içerikli bu sıvı klinoptilolit üzerinden geçirilerek NH₄'ün %58-98'i tutulabilmekte ve böylece atık hemodiyaliz sıvısı temizlenebilmektedir (Yörükoğulları ve ark. 1991).

Zeolitler bir ya da daha fazla antibiyotik katyonlarla (Ag^+ , Cu^{+2} , Zn^{+2}) modifiye edildiğinde antimikrobal özellikler kazanır (Kirov ve Terziiski 1997).

2.6.7. Karayollarında buzlanmayı önlemek amacıyla kullanımı

Karayollarında yaşanan buzlanmaya karşı kullanılan tuzlama yöntemi yerine doğal zeolitlerin kullanıldığı yeni bir yöntem geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Anadolu Üniversitesi tarafından desteklenen ve Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından yürütülmüş olan araştırma projesinde zeolit kullanılarak uygulanan yöntem sayesinde karayollarında buzlanmanın önüne geçilebilecek, karayollarına ve ekili alanlara tuzun verdiği zarar doğal zeolit sayesinde elimine edilecektir (Yörükoğulları 2006).

2.6.8. Sebze ve meyvelerin depolanması ve taşınması

Sebze ve meyvelerin depolanmasında oluşan ve bozulmaya yol açan etilen gazının etkisi, ürün ambalajlarının doğal zeolitlerle kaplanması ile en aza indirgenmesi amaçlanmaktadır. Ürünler daha uzun süre bozulmadan saklanabilir. Böylece tarladan toplandıktan sonra kısa sürede satılması ve tüketilmesi gereken ürünlerin saklanma süresi uzatılabilir. Söz konusu yöntem sayesinde, üreticilerin ve ürünü pazarlayan araçların, bozulmadan kaynaklanan zararların önüne geçilmesi hedeflenmektedir (Yörükoğulları 2006).

2.7. Türkiye’deki Doğal Zeolit Rezervleri ve Üretim

Ülkemizde doğal zeolitler ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır. Türkiye’de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye’nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.7. Yörelere Göre Türkiye'deki Zeolit Minerali Bileşimleri (DPT Raporu 2001).

Yörelere	Mineral Bileşimleri
Gördes, Manisa	Höylandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit, Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Höylandit, Klinoptilolit, Filipsit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Höylandit, Klinoptilolit
Keşan, Enez, Edirne	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel, Yalova	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, Vairakit, Şabazit
Gediz, Kütahya	Analsim, Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya	Klinoptilolit
Urla, İzmir	Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çankırı-Çorum-Şabanözü	Analsim
Kalecik-Ankara	Analsim
Polatlı-Ayaş-Nallıhan-Çayırhan	Analsim
Sandıklı, Afyon	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Yağmurlu, Manisa	Klinoptilolit, Holandit, Kuvarts, Mikroklin, Kalsit
Foça, İzmir	Klinoptilolit, Höylandit, Mikroklin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çeşme, İzmir	Klinoptilolit, Höylandit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Höylandit, Mikroklin, Eriyonit

Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.7’de Türkiye’deki yörelere göre zeolit minerali bileşimleri DPT tarafından yayınlanan raporda verilmiştir (DPT Raporu 2001). Ülkemizde kesin doğal zeolit rezerv tespit çalışması bulunmamaktadır. Bunun başlıca nedeni, henüz bilinen zeolit oluşumlarının birçoğunda volkanikler içerisindeki zeolitik zonların sınırlarının belirlenmemiş olmasıdır.

Gördes, Bigadiç, Emet, Kırka ve Karamürsel gibi bazı bölgeler için gerek zeolitli zonlar, gerekse kayaç içerisindeki zeolit oranları ile ilgili yapılan ayrıntılı çalışmalar milyarlarca ton zeolitli tüf rezervini ortaya koymuştur. Özellikle Gördes ve Bigadiç’de kayaç içerisindeki zeolit oranı ortalama % 80 civarındadır (DPT Raporu 2001).

Türkiye’deki yatakların büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır. Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi hızla gelişirken, ülkemizde henüz kullanımı ve üretimi yaygın değildir.

Gerek ülkemizde gerekse dünyada bulunan zeolit yatakları genelde yüzeye yakın ve düzgün bir yataklanmaya sahip oldukları için kolay işletilebilir özelliktedir. Geleneksel açık ocak maden işletme yöntemiyle üretim yapılır. Yüzeye çok yakın olan yataklarda dekapaj yapılmazken belirli bir derinlikte oluşan cevherlerin üzerindeki örtü tabakası kaldırılır. Sonra cevherin yumuşak olması nedeniyle doğrudan cevher alınır ve cevher hazırlama tesisine nakledilir. Burada piyasaya sürülecek olan ürün standartlarına göre “kıırma-kurutma-öğütme-eleme” işlemlerinden geçirildikten sonra tane sınıfına göre paketlenerek satışa sunulmaktadır.

Uygulamaya ve pazar geliştirmeye yönelik çalışmalarda doğal zeolitinin iyi karakterize edilmiş, yeterli miktarlarda ve aynı özelliği taşıyan bir kaynaktan alınması çok önem taşımaktadır. Aynı mineral adını taşıyan zeolit, fiziksel ve kimyasal açıdan iyi karakterize edilmez ise uygulama alanında sorunlara neden olabilecektir (Esenli 1992).

2.8. Dünyadaki Doğal Zeolit Rezervleri

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, mordenit, filipsit, şabazit, eriyonit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır.

Zeolit konusunda rezerv miktarlarından ziyade, tespit edilen oluşumların mineralojik-kimyasal-fiziksel detay araştırmalarının yapıp yapılmadığından bahsetmek daha yerinde olacaktır. Çünkü özellikle volkanosedimanter bölgelerde tesbit edilen zeolit oluşumları, en kaba tahminler ile ve tüm sınır değerleri en düşük seviyelerde tutulsa bile milyar tonlar ile ifade edilebilen yayılmalara sahiptir. Bu tip jeolojik bölgelere sahip ülkelerin birçoğu oldukça fazla zeolit rezervlerine sahiptir. Bu durumda teknolojik parametreler açısından araştırmalarını tamamlamış ülkeler dünya ülkeleri arasında sanki en büyük rezervlere sahip gibi görünmektedirler. Bu değerlendirmeler çerçevesinde önemli zeolit üreticisi olan Küba, Eski S.S.C.B., A.B.D., Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan'ın geniş rezervlere de sahip olduğu bilinmektedir (DPT Raporu 2001).

3. KLİNOPTİLOLİT

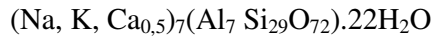
3.1. Tarihçe

İlk klinoptilolit numuneleri Pirsson tarafından 1890 tarihinde bulunmuştur. Ancak Pirsson, kimyasal yapısının mordenit şeklinde olduğunu iddia etmiştir. Daha sonra Schaller, 1932 yılında, Wyoming (A.B.D.)’de bulunan zeolit minerallerinin farklı bir doğal zeolit grubu olduğunu ileri sürmüş ve bu minerale klinoptilolit adını vermiştir. Yeni isminin doğruluğu bu mineralin monoklinik yapısıyla ispatlanmıştır. Mason ve Sand’e göre klinoptilolit, $(Na^+ + K^+) > Ca^{+2}$ olan ve Boles’e göre ise $Si/Al > 4$ olan höylandit grubu bir zeolit türüdür. Mumpton’a göre ise, kristal yapısının sürekliliği bir gece boyunca $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de bozulmuyorsa klinoptilolit, bozuluyorsa höylandittir. İlk tanımlama daha uygun olmasına rağmen, günümüzde çoğu bilim adamı Mumpton’un tanımını kabul etmektedir. Alietti ve Boles, klinoptilolit kimyasal bileşimini ve termal özelliklerini inceleyerek iki farklı tanımın ortak yönlerini bulmaya çalıştılar. Sonuçta $Si/Al > 4$ olan zeolitlere klinoptilolit, $Si/Al < 4$ olan zeolitlere höylandit adını verdiler (Bish ve Carey 2001).

Klinoptilolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır. Tüfler volkanik küllerdir. Klinoptilolit volkanik kayalar içinde bazalt, rilyolit ve andesit şeklinde de oluşmaktadır. Derin denizlerde değişik bir şekli olan filipsit şeklinde, çökelti halinde borat mineralleri ile birlikte oluşmaktadır. Klinoptilolit latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir (Gottardi ve Galli 1985).

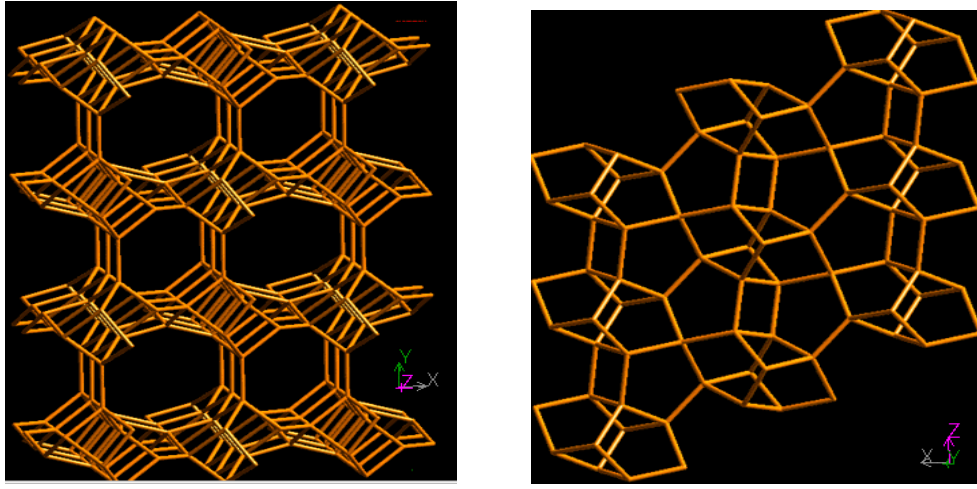
3.2. Kristal Yapısı ve Katyonların Konumu

Klinoptilolit, höylandit doğal zeolit grubunun silikatça zengin bir üyesidir ve höylandit ile benzer bir yapı gösterir. Kimyasal formülü;



şeklindedir (Bish ve Carey 2001).

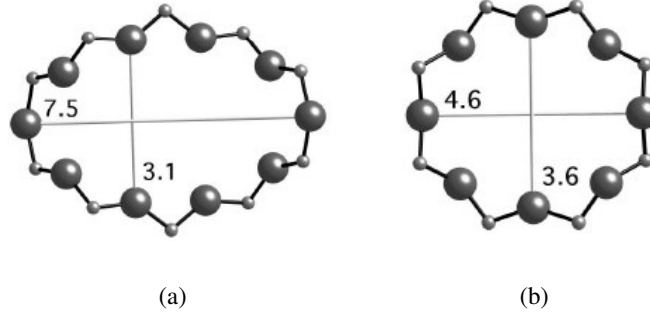
Klinoptilolit, yapı olarak yedi gruba ayrılan doğal zeolitlerin yedincisi olan höylendit grubuna ait doğal zeolit mineralidir. Kristal yapısında temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlüleri birleşerek ikincil yapı birimi (iyb) olarak bilinen kompleks (4-4-1) halkalarını oluşturur. Bu ikincil yapı birimleri farklı şekillerde birleşerek sekizli ve onlu halkalardan oluşan kanallar meydana gelir ve böylelikle klinoptilolitin iki boyutlu mikro gözenekli kanal yapısı tamamlanmış olur. Yapıda Na^+ dışında en fazla bulunan diğer katyonlar Ca^{+2} , K^+ ve Mg^{+2} , dur (Barrer 1978).



Şekil 3.1 Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görünümü (<http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/picturesHEU>)

3.3. Klinoptilolitin Kristolografik Özellikleri

Birim hücre formülü $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ olan klinoptilolitte Ca^{+2} , K^+ ve Mg^{+2} değişebilir katyonlar bulunur. Monoklinik sistemde kristallenen mineralin birim hücre parametreleri $a=7.41 \text{ \AA}$, $b=17.89 \text{ \AA}$, $c=15.85 \text{ \AA}$ ve $\beta=91.29^\circ$ olup, Si/Al oranı 4.25 ile 5.25 arasındadır. Mohs sertliği 3.5-4 civarında olup renksiz veya briket kırmızısıdır. (010) düzleminde mükemmel dilimlenme özelliğine sahiptir. Şekil 3.3'te klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı verilmiştir (Bish ve Carey 2001).



Şekil 3.2. Zeolitlerde 8 ve 10 halkadan oluşan kanal boyutları (a) 10 halkalı klinoptilolit,(b) 8- halkalı Zeolit A (http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas_pdf/HEU.pdf)

Zeolitlerin kristal yapısında bulunan ve homojen bir yapı sergileyen kanalları önemli özelliklerinden bir tanesidir. Zeolitlerdeki adsorpsiyon, iyon değişimi, moleküler elek ve katalizör özelliklerinin açıklanabilmesi için sulu ve susuz haldeki zeolit kristallerinin kanal açıklıkları ve bu kanallarda oluşan molekül ve iyon etkileşimlerinin çok iyi anlaşılması gerekir (Gottardi ve Galli 1985). 4, 5 ve 6 halkalı yapıların boyutları çok küçük olup ancak su molekülü gibi küçük çaplı moleküller geçebilir. Ticari açıdan önemli olanlar ise 8 ve 10 halkadan oluşan yapılardır (Şekil 3.2).



Şekil 3.3. Klinoptilolit mineralinin kristal yapısını gösteren SEM görüntüsü (<http://www.icnz.lanl.gov/Images/pictures.html>)

3.3. Isıl Özellikleri

Klinoptilolitte serbest su, hafif bağlı su ve sıkıca bağlı su olmak üzere üç tür su molekölü bulunur. Serbest suyun 65-85 °C de, hafif bağlı suyun yaklaşık 170 °C de ve kuvvetli bağlı suyun ise yaklaşık 270 °C de yapıdan uzaklaştırılabildiği gösterilmiştir (Tsitsishvili 1992).

Klinoptilolitin bünyesinden suyun uzaklaştırılması ile birim hücre hacminin azalması katyon tipine bağlı olarak %1.6-8.4 arasında değişmektedir. En küçük hacim azalması potasyum içeren klinoptilolitte meydana gelmektedir. 175°C'de ısıl işlem görmüş olan klinoptilolitin kanal açıklıkları yapıdan suyun atılmasıyla değişir. Klinoptilolitin kristal yapısı, yaklaşık 750 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozulmalara uğrar (Bish 1984).

4. İYON DEĞİŞİMİ

4.1. İyon Değiştiricilerin Tarihçesi

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden biri iyon değişimidir. Toprak, kum ve kayalar gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal fonksiyonlarda iyon değişimine ait birçok örnek vardır. Ancak, 19. yüzyılın ikinci yarısına kadar bu konu ile ilgili herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. 1850 yılında Thompson ve Way, işlenmiş toprakta bulunan amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonları ile yer değiştirebildikleri şeklindeki gözlemlediklerini yayınladılar. Thompson için çalışan York'lu bir eczacı olan Spence, içerisinden su geçebilen cam bir kolon içerisine amonyum sülfat ile muamele edilmiş toz şeklinde kireçten oluşan bir yatak hazırladı. Kolonda amonyum sülfat yerine alçıtaşı (jips) elde etti. İlk önce baz değişimi olarak adlandırılan bu olgu, 1858 yılında Henneberg ve Stohman tarafından bunun gibi iyon değişim süreçlerinin tersinirliklerinin ve eşliğinin ispatlanmasının başarılması sonucu kimyasal bir süreç olarak yorumlanmıştır. Daha sonra 1870 yılında Lenberg ve Wiegner birçok doğal mineralin ve kısmen de zeolitlerin iyon değişimi yetenekleri olduğunu kanıtlamıştır. Bu çalışmalar, suyun sertliğinin giderilmesi ve diğer amaçlara hizmet edebilen malzemelerin kullanımı ve bu özellikleri gösteren ürünlerin sentezlenmesi çabalarına ışık tutmuştur. İlk sentetik iyon değiştiriciler 1903'te Harm ve Rümpler tarafından ve 1905'te Gans tarafından hazırlanmıştır.

İyon değiştiricilerin tarihindeki en önemli olaylardan biri, 1935'de Adams ve Holmes'un sentetik reçinelerin iyon değiştirme özelliklerinin olduğunu keşfetmeleridir. Adams ve Holmes'un keşiflerinin öneminin farkına varan IG-Farbenindustrie AG firması bu konudaki patentleri satın almıştır ve 1956'dan beri istenen özelliklerde iyon değiştirici reçinelerin sistematik bir biçimde üretimi amacıyla bu alanda işlerini geliştirmeye devam etmektedirler. 1945'de d'Alelio çapraz bağlı polistren reçine içine sülfonik asit gruplarını bağlamayı başardıktan sonra, önceleri polikondenzasyon ile elde edilen iyon değiştiricilerin yerini hızla polimerizasyon ürünleri almıştır. Sonraki gelişme iyon değiştirici reçinelerdeki

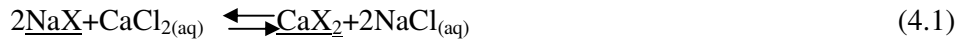
gelişmelerle ve özel iyonları değiştirme özelliklerine sahip özel reçinelerin üretimi ile ilgili olmuştur. Skopseid, özel potasyum değiştirici geliştirmiştir ve Cassidy ise daha önceden Griesbach, Lauth ve Meir tarafından tanımlanmış olan indirgeyici ve oksidatif değiştiriciler hazırlamıştır.

Sentetik reçine değiştiriciler gibi en önemli tipteki iyon değiştiricilerdeki ilerlemeler, iyon değişiminin kullanıldığı alanlar çok farklılaştığı ve çeşitlendiğinden beri ve özellikle son 30 yılı aşkın bir süredir araştırma ve geliştirmeler sonucu yayımlanan makalelerin sayısı hiç de küçümsenmeyecek sayıdadır. İyon değiştiriciler için gelecek muhtemelen tüm orijinal beklentileri bile aşan faaliyet alanları gösterecektir (Orhun 1997).

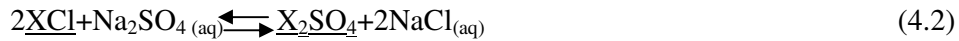
4.2. İyon Değişimi Prensipleri

İyon değiştiriciler, hareketli iyonlarını ortamdaki eşit yüklü iyonlarla değiştirebilen, katı ve çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı polielektrolitlerdir. Sonuç olarak iyon değişimi; iyon değiştirici üzerindeki iyonik türlerden birinin diğeri ile tersinir ve stokiyometrik olarak yer değiştirmesidir.

Değişebilir katyonların taşıyıcıları katyon değiştiriciler, değişebilir anyonların taşıyıcıları anyon değiştiriciler adını alır. Tipik bir katyon değişimi:



olup, tipik bir anyon değişimi ise,

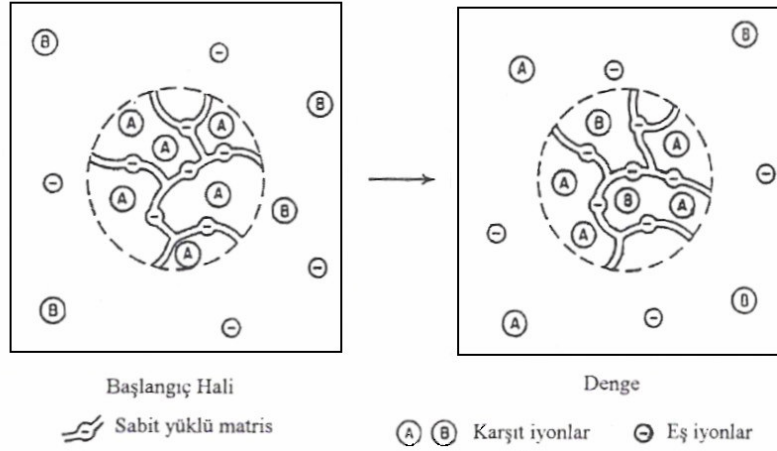


şeklinde. Burada X iyon değiştiricinin yapısal birimini temsil etmektedir. Katı fazlar altı çizilerek belirtilmiştir. (aq) ise elektrolitin sulu çözeltide olduğunu gösteriyor. Örneğin (4.1), iyon değişimiyle suyun sertliğinin giderilmesi işlemi ifade etmektedir. CaCl_2 çözeltisi (sert su) değişebilir Na^+ iyonlarını içeren NaX katı iyon değiştiriciyle işleme tabi tutuluyor. İyon değiştirici, çözeltiden Ca^{+2} iyonlarının yer değiştirmesini sağlar. Değişebilir Na^+ iyonlarını içeren iyon değiştiricinin Na^+ formunda olduğu söylenir. Denklem(4.1)'deki işlemde başlangıçta Na^+ formundaki katyon değiştirici Ca^{+2} formuna dönüşmektedir. Ca^{+2}

tam dönüşüm, Ca^{+2} tuzu çözeltisinin yeterli miktarı ile iyon değiştiricinin işleme girmesiyle gerçekleştirilebilir.

İyon değişimi, adsorpsiyonun özel bir halidir. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ve adsorpsiyon arasındaki fark şudur: Adsorpsiyonun tersine, iyon değişimi stokiyometrik işlemidir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise, elektrolit veya elektrolit olmayan çözelti içerisinde bulunan iyonlar, diğer iyon türleriyle yer değiştirmeksizin tutulur.

İyon değiştiriciler, kimyasal bağlarla veya örgü enerjisiyle bir araya getirilmiş çatıya sahiptir. Bu çatı karşıt iyon adı verilen zıt işaretli iyonlarla dengelenen pozitif veya negatif elektriksel yük fazlalığını taşır. Karşıt iyonlar çatıda serbestçe hareket ederler ve aynı işaretli diğer iyonlarla yerdeğştirebilirler. Katyon değiştiricinin çatısına, makromoleküler kristal yapılı “polianyon” olarak bakılabilir. Bir anyon değiştirici çatısı ise “polikasyon” şeklindedir.



Şekil 4.1. Çözeltiyle iyon değişimi. A karşıt iyonlarını içeren katyon değiştirici, B karşıt iyonlarını içeren çözeltiliye yerleştiriliyor (solda). Denge gerçekleşinceye kadar, difüzyon yoluyla karşıt iyonlar yeni dağılımlar sergilerler (Orhun 1997)

A iyonlarını içeren bir iyon değiştirici, B iyonlarına sahip olan elektrolit çözeltisi ile temas ettirilirse A karşıt iyonları değiştiriciden çözeltiliye, B karşıt iyonları ise çözeltiliden değiştiriciye göç ederler. Belli bir süre sonra, iyon değişim dengesi kurulur. Artık iyon değiştirici ve çözelti her iki iyon türünü de içerir.

Fakat, iki karşıt iyonun konsantrasyonunun, her iki fazda da aynı olması gerekmez.

İlke olarak, iyon değiştirici çözeltiliyle temas ettiğinde, gözenekler sadece karşıt iyonlar tarafından değil, çözücü ve çözünen tarafından da işgal edilir. Giren çözücünün artışı iyon değiştiricinin şişmesine yol açar. Giren çözünenin artışı sorpsiyon adı verilen bir olguya neden olur. Yani gözenek sıvısı ve değiştiricinin dışındaki çözeltili şeklindeki iki sıvı faz arasında çözünenin dağılımı değişir.

Elektrolitin sorpsiyonu, iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriğini arttırır. Çatıdaki yükü dengeleyen yüklere ilaveten sorplanan karşıt iyonlar eş iyonların eşdeğer miktarı ile bir arada bulunurlar. Eş-iyon terimi, değiştirici çatısıyla aynı yük işaretli bütün hareketli iyonik türler anlamına gelmektedir. Bu nedenle, bir iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği yalnızca, çatıdaki yükün büyüklüğüne değil, eş iyon içeriğine de bağlıdır. İyon değişiminin neden stokiyometrik bir işlem olduğunu ve kapasitesinin neden karşıt iyonun doğasına bağlı olmadığını ele alalım. Her iki sorunun fiziksel nedeni elektriksel nötrlük koşuludur. Yukarıda tanımlanan iyon değişim modeli, iyon değişiminin aslında gözenek sıvısı ve dışarıdaki çözeltili arasındaki karşıt iyonların istatistiksel dağılımı olduğunu yani ne çatı nede eş iyonların yer almadığı bir işlem olarak iyon değişimini tanımlayabiliriz. Böylece (4.1) ve (4.2) yeniden şöyle yazılabilir:



(Üstü çizgili nicelikler iyon değiştirici içindekilerdir.)

İyon değişimi bir difüzyon işlemidir. Difüzyon hızı, karşıt iyonların mobilitesine bağlıdır. Elektriksel kuvvetler, iyonların akışını etkiler ve akışta sapmalara neden olur.

İyon değişim dengesinde, iyon değiştirici ve çözeltilideki karşıt iyon türlerinin konsantrasyon oranları aynı değildir. Kural olarak, iyon değiştirici bir türü diğerine tercih eder. Karşıt iyonların dağılımının tamamen istatistiksel olmayışı bundan kaynaklanır. Bir iyon türünün tercih edilmesinin çeşitli nedenleri olabilir.

i) Yüklü çatı ve karşıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler, karşıt iyonun boyutuna ve özellikle değerliğine bağlıdır.

ii) Elektrostatik kuvvetlere ilaveten iyonlar ve çevresi arasındaki diğer etkileşimler etkilidir.

iii) Büyük karşıt iyonlar, iyon değiştiricinin dar gözeneklerine giremezler.

4.3. İyon Değişim İşlemleri

İyon değişim uygulamalarında yararlanılan başlıca yöntemler yığın (Batch) ve kolon yöntemidir.

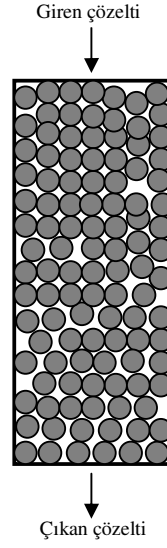
4.3.1. Yığın (Batch) Yöntemi



C_1 karşıt iyonlu formdan, C_2 karşıt iyonlu forma bir iyon değişiminde, iyon değiştiricinin karşıt iyonları ve elektrolitin eşit yüklü iyonları arasındaki değişim dengesi kuruluncaya kadar, iyon değiştirici, istenen türde bir kapta, elektrolit çözeltisiyle temas ettirilir. Denge kurulduktan sonra iyon değiştirici filtre edilir. Değiştirici tarafından elektrolit çözeltisinden normalden çok sayıda iyon değiştirilirse, taze iyon değiştirici ilavesi yapılmalı ve denge oluşumunu izleyen filtrasyon işlemi gerçekleştirilmelidir (Semmens 1984, Orhun 1997).

4.3.2. Kolon Yöntemi

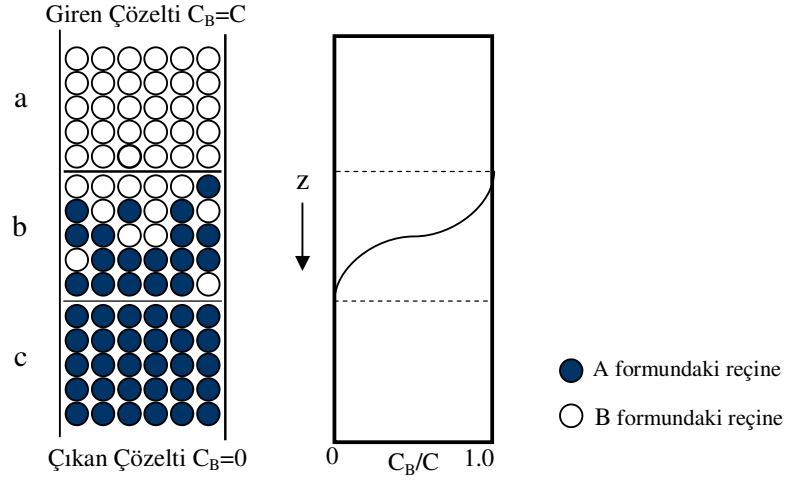
Kolon işlemi, sık kullanılan bir laboratuvar tekniğidir. İyon değiştirici bir cam kolona paketlenir ve bütün işlemler bu yatakta meydana gelir. BY elektrolitinden B iyonunun iyon değiştiricideki A iyonu ile yer değiştirdiğini kabul edelim. İlke olarak B ile A'nın yer değişimi, A formundaki iyon değiştiriciyle çözeltinin birbiriyle temas ettiği batch işleminde de uygulanabilir. Bununla beraber B, çözülden tamamen uzaklaştırılmadan önce, iyon değişim dengesine ulaşılır. B'nin tamamen uzaklaştırılması ya oldukça uzun bir iyon değiştirici kolonu bulunması ya da çözeltinin kolondan tekrar tekrar geçirilerek, değiştiricinin tamamen A formundaki parçacıklarından oluşan katmanlarıyla temas etmesi halinde mümkündür. (Şekil 4.2) Kolonda çözeltinin bir seri batch dengelerinden geçtiği söylenebilir. Böylece B iyonlarının hepsi, çözelti kolonu terk etmeden önce yer değiştirir (Semmens 1984, Orhun 1997)



Şekil 4.2. Paketlenmiş iyon değişim kolonu

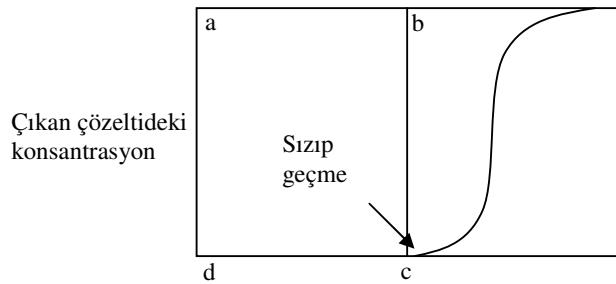
Çözelti kolona ilk kez gönderildiğinde, yatağın tepesindeki dar bir bölgede B iyonlarının tümü A'larla yer değiştirecektir. Şimdi AY elektrolitini içeren çözelti, kolonun alt kısmından değişim yapmaksızın geçecektir. Kolondan çözelti geçişi sürerken, yatağın üst tabakaları, yeni BY çözeltisiyle karşılaşacak, belki de tamamen B formuna dönüşecek ve böylece B iyonu içermeyen çözelti dışarı atılacaktır. İyon değişiminin meydana geldiği bölge, böylece aşağı doğru genişleyecektir. Sonunda bu bölge kolonun tabanına ulaşacaktır. Bu ise B'nin kolondaki değiştiriciden "sızıp geçmesi" (breakthrough) demektir. Bunu izleyen durumda, kolondan çıkan çözeltide, B iyonları görölmeye başlayacaktır.

Değişim işlemi, sızıp geçmeden önce veya sızıp geçme anında, kesilecektir ve kolon AY çözeltisiyle rejenere olacaktır. Sızıp geçmenin ötesinde süren işlem, kolondaki B ile A'nın yerdeğiştirmesine neden olacaktır. Daha sonra herhangi bir değişme yapmaksızın kolondan geçen BY çözeltisiyle bütün yatak, dengede olacaktır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. İyon değiştirici kolonunun verimi. a,b ve c sırasıyla, iyon değişimini tamamlamış bölge, kısmen değişim yapılmış bölge ve değişim yapılmamış bölgedir. Belirli bir anda giren çözeltinin karşıt iyonuna ait C_B konsantrasyon profili sağdaki şekilde gösterilmektedir

Sızıp geçmede (breakthrough) dip tabakaları B formuna henüz tamamen dönüşmemiştir. Sızıp geçme (breakthrough) kapasitesi (yani, sızıp geçmeden önce tutulan B iyonlarının miktarı) böylece, kolondaki tüm değişim kapasitesinden küçük olacaktır. Kolonun sızıp geçme ve tüm kapasiteleri çıkan çözeltinin başından geçenlerden yararlanarak tayin edilir (Şekil 4.4). Tüm değişim kapasitesi, iyon değiştiricinin hacimsel kapasitesi ve yatağın boyutuyla verilir. Bunun tersine, sızıp geçme kapasitesi, işlemin doğası ve koşullarına bağlıdır ve bunlar bilinmiyorsa bir anlam taşımaz.



Şekil 4.4. Çözeltideki karşıt iyonun sızıp geçme (breakthrough) eğrisi. Sızıp geçme kapasitesi $abcd$ alanıyla orantılıdır. Tüm değişim kapasitesi ise $abcd$ alanıyla orantılıdır

Giren çözeltildeki B karşıt iyonu, iyon değiştirici tarafından tercih edildiğinde iyon değişim dengesi olasıdır, yataktaki A iyonu tercih edilirse, denge olası değildir. Bir kaç kez tekrarlanan batch dengelerinde, B kuvvetle tercih edilirse B iyonunun çözeltiyi terk etmesi gerekir.

İyon değiştirici giren çözeltildeki karşıt iyonu ne kadar güçlü tercih ederse, A ile B'nin sınırı o kadar keskin olacaktır. Kolondan yararlanma derecesinin yüksek olması için:

- i) giren çözeltildeki karşıt iyona iyon değiştiricinin göstereceği tercihin yüksek olması,
- ii) parçacık boyutunun küçük ve düzgün olması,
- iii) hacimsel değişim kapasitesinin yüksek olması,
- iv) çapraz bağlanma derecesinin düşük olması,
- v) çözelti akış hızının düşük olması,
- vi) sıcaklığın yükseltilmesi,
- vii) giren çözeltildeki karşıt iyon konsantrasyonunun yüksek olması,
- viii) kolon uzunluğunun fazla olması gerekmektedir (Orhun 1997).

4.4. İyon Değişim Kapasitesi

Bir iyon değiştiricinin kaç karşıt iyon tutabileceğinin tanımına olanak sağladığı için, bir iyon değiştiricinin en önemli özelliği, “iyon değişim kapasitesi”dir. Kapasite miktarı için çeşitli tanımlar ve ölçüm birimleri verilmiştir. İlk olarak, toplam kapasite ile etkin kapasiteyi tanımlamak gerekir. “Toplam kapasite”, iyon değiştiricinin toplam karşıt iyon sayısından elde edilir. “Etkin kapasite” ise seçilen koşullarda iyon değişim kolonunda yararlanılabilen kapasitedir. Toplam kapasitenin, kuru ya da şişmiş iyon değiştiricinin ağırlığına veya hacmine göre tanımlanmasına bağlı olarak, kapasiteyi ağırlık veya hacim cinsinden elde ederiz. Kuru veya şişmiş halde, iyon değiştiricinin ağırlık ve hacmi büyük ölçüde farklı olduğundan tanımlanan değerler bağlı olduğu parametrenin fonksiyonu olarak kapasiteye ait oldukça farklı değerler elde edilir. Bu nedenle kapasite değeri verildiğinde, birimler ve koşulların mutlaka belirtilmesi gerekir.

Laboratuarda bir malzemenin iyon değiştirme kapasitesi tespit edilirken, kapasiteyi gram başına milieşdeğer gram (meg/g) veya 100 gram başına

miliesdeğer gram cinsinden tanımlamak oldukça yaygındır. İyon değişim kapasitesini belirlemek amacıyla literatürde birçok yonteme rastlamak mümkündür. Zeolitler için toplam katyon değişim kapasitesini (K.D.K.) tayin etmek için uygun iki yöntem şöyledir:

4.4.1. Toplam Katyon Değişim Kapasitesinin Tayini

i) Parçacık boyutu 12 mesh'den daha küçük olan ve ağırlığı bilinen zeolit cam bir kolona yerleştirilir.

ii) Zeoliti Na formuna dönüştürmek için 2M NaCl çözeltisi kolondan geçirilir.

iii) Kolondaki artık NaCl çözeltisini atmak için, zeolit deiyonize su ile yıkanır.

iv) Kolonda bulunan Na formundaki zeolitten, K gibi başka bir katyon içeren örneğin 1M KCl çözelti geçirilir. Böylece zeolit K-formuna dönüştürülür.

v) Zeolitten geçirilen KCl çözeltisi bir kapta toplanarak, iyon değişimi yoluyla çözeltiliye geçen, Na konsantrasyonu (C: miliesdeğergram/litre) tayin edilir.

KCl çözeltisinin hacmi (V_{KCl} , litre) ve kolondaki zeolit ağırlığı (Z, gram) bilirse, toplam K.D.K.;

$$K.D.K_t = \frac{V_{KCl}}{Z} C \text{ (meg/g)} \quad (4.6)$$

olarak bulunur.

4.4.2. Etkin Katyon Değişim Kapasitesinin Tayini

Toplam K.D.K, belirli bir uygulamada iyon değiştiricinin ne kadar yararlı olduğu hakkında fikir vermez. Örneğin doğal zeolit tarımsal uygulamasında zeolit, çözeltiliyle asla dengeye ulaşmayabilir. Toplam K.D.K.'den, belirli bir iyonu yapıya almak ve ya yapıdan atmak konusunda yararlanamayız. Yapısında değiştirilebilir konumlarda Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} iyonları bulunan zeolit temasta olduğu çözeltilide NH_4^+ gibi katyonlar bulunabilir. Bu iyonlar da değişim işlemine katılarak değişebilir konumlarının bir kısmını işgal edeceklerdir. Öyleyse NH_4^+ 'e ait etkin K.D.K., toplam K.D.K.'nin bir kesri olacaktır. Bu nedenle etkin

K.D.K.'nın tayin edilmesi gerekir. Zeolitlerde etkin K.D.K.'ni tayin etmek için uygun bir işlem aşağıdaki gibidir.

i) Çözültiden zeolite geçen iyonun, kolona giren ve çıkan çözültülerdeki konsantrasyonları eşit olana kadar, çözelti belirli bir akış hızıyla çözelti kolondan geçirilir.

ii) Kolondan geçen çözeltinin toplam hacmi (V, litre) ve çıkan çözeltinin konsantrasyonu (C, meg/l) ölçülür. Kolona giren çözeltideki iyonların ilk konsantrasyonu (C₀, meg/l) bilirse, bu iyonun ait zeolitin etkin K.D.K.

$$K.D.K_e = \frac{V(C_0 - C)}{Z} \text{ (meg/g)} \quad (4.7)$$

şeklinde bulunur. Burada Z, zeolitin gram cinsinden ağırlığıdır (Simmens 1984).

İyon değişim kapasitesi gerçekte zeolitteki bütün katyonların teorik olarak eşit miktarda değişimi anlamına gelir. Ancak zeolitler polikationik formlarda ve kationik bölgelerin homojenizasyonunda farklılık gösterirler. Örneğin bir zeolitin pratikte monokationik formunu tam olarak elde etmek mümkün değildir. Bu yüzden iyon değişim kapasitesi yalnızca belli koşullarda gerçekleşen bir değişimin derecesini ifade eder. Zeolitlerde iyon değişim kapasitesi 3-4 meg/g' kadar ulaşabilmektedir (Tsitsishvili 1992).

Aşağıdaki Çizelge 4.1.'de bazı doğal zeolit türlerinin iyon değişim kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bazı doğal zeolitlerin kation değişim kapasiteleri (Barrer 1978).

Zeolit Türü	İyon Değişim Kapasitesi (meg/g)
Analsim	4,5
Şabazit	4,0
Höylandit	3,3
Stilbit	3,2
Fojasit	3,9
Mordenit	2,3
Klinoptilolit	1,8

İyon değişimi mineralin doğasına, katyonların özellik ve konsantrasyonuna tanecik boyutuna, sıcaklık ve ortamın pH değerine bağlıdır. Zeolit minerallerinin katyon değiştirme kapasitesi, zeolitın Si/Al oranının azalmasıyla ve gözenek çapının artmasıyla artmaktadır (Ames 1960).

Aktive edilmiş doğal zeolitlerin yüksek katyon değiştirme kapasiteleri ve bazı iyonları daha seçici olarak değiştirebilme özellikleri nedeniyle, bu tür zeolitler su arıtma ve hazırlama uygulamalarında başarı ile kullanılmaktadır. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin uygun koşullarda kullanımı ile atık sulardan uzaklaştırılan katyonlar şu şekilde verilebilir: Rb⁺, Li⁺, K⁺, NH₄⁺, Cs⁺, Na⁺, Ag⁺, Cd⁺², Pb⁺², Zn⁺², Ba⁺², Sr⁺², Cu⁺², Ca⁺², Hg⁺², Mg⁺², Fe⁺³, Co⁺³, Al⁺³, Cr⁺³ (Armbruster ve Gunter 2001).

4.5. İyon Değişim Dengesi

Başlangıçta çözeltideki A^{Z_A} katyonu ile zeolitteki B^{Z_B} katyonu arasındaki iyon değişimi



şeklinde yazılabilir. Burada Z_A ve Z_B iyonların değerlikleri olup, üstü çizili olanlar ise zeolit kristalindeki katyonları temsil etmektedir. Tek-teke değerlikli iyonlar arası değişime



tek-çift değerlikli iyonlar arası değişime ise



örnekleri verilebilir.

Bu stokiyometrik tepkimeler, bir iyon değişim izoterminin oluşturulabilmesi ile karakterize edilebilir. Hem çözelti hem de zeolit fazlardaki iyonların denge konsantrasyonlarının grafiksel temsili bir iyon değişim izotermiyle izlenebilir.

Böyle bir izotermi oluşturmadan önce, iyon değişim dengesine ulaşılması gerekir. A, X ve Y gibi düşük çatı yoğunluklu zeolitlerde, tek-teke değerlikli iyonlar arası değişimin dengeye ulaşması bir hafta kadar sürer. Daha yüksek

değerlikli iyonlar arası değişimde yüksek çatı yoğunluklu yapılar kullanıldığında dengeye ulaşmak için aylarca beklemek gerekir.

Denge süresi tayin edildiğinde, izoterm şu şekilde oluşturulur. İçerdiği su bilinen, belirli kütledeki zeolit, plastik bir kap içinde, hem A^{Z_A} hem de B^{Z_B} iyonlarına sahip çözeltiyle temas ettirilir. A^{Z_A} ve B^{Z_B} iyonlarının bağıl miktarları değişebilmesine karşın, çözeltilerin sabit bir toplam normaliteye sahip olması gerekir. Eş normalite koşulu adı verilen bu gerçeğe göre, iyon değişim reaksiyonundan önce ve sonraki zeolit/çözelti sisteminde toplam çözelti iyonik şiddeti sabit kalmalıdır. (Bir çözeltinin iyonik şiddeti $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ şeklinde tanımlanır. C_i , karşıt iyonların litre başına iyon-gram cinsinden konsantrasyonlarını, Z_i ise karşıt iyonların değerliklerini göstermektedir.). Tek-tek değerlikli değişimde eşnormalitelilik, eşmolaritelilik olmasını da gerektirir (Molarite: 1 litre çözeltide çözünen mol cinsinden madde miktarı). Çözelti ve zeolit fazları, dengeye gelinceye kadar, sabit sıcaklık ve basınçta çalkalanmalıdır. Çözelti / katı hacimsel oranınının 20'den küçük olmaması iyi sonuç verecektir.

Denge halinde, çözelti ve katı fazlar, fazlar arasındaki A^{Z_A} ve B^{Z_B} dağılımlarını belirlemek için analiz edilmelidir. Böylece çözeltilere giren iyonun eşdeğer kesrinin (A_s), zeolitdeki aynı iyonun $\overline{A_z}$ kesrine göre değişimi çizilerek izoterm oluşturulabilir.

Çözeltideki A^{Z_A} 'nın eşdeğer kesri (A_s)

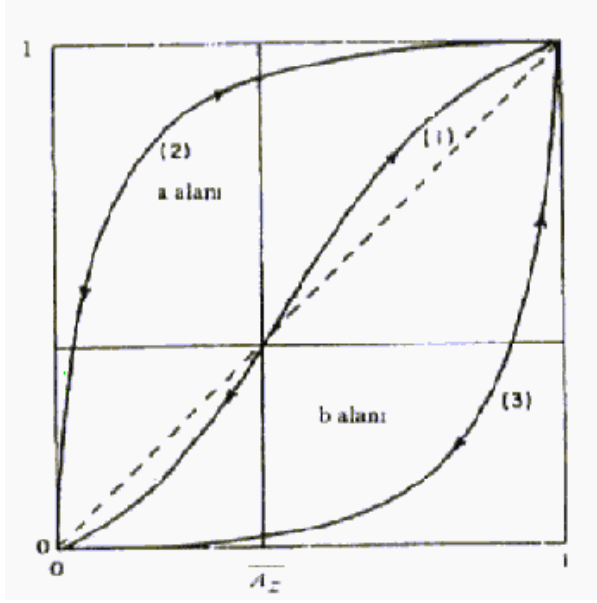
$$A_s = \frac{Z_A m_A}{Z_A m_A + Z_B m_B} \quad (4.11)$$

şeklinde verilir. Burada, m_A ve m_B çözeltideki iyonların (mol/litre) cinsinden konsantrasyonlarıdır. Benzer şekilde, zeolitteki $\overline{A^{Z_A}}$ iyonunun eşdeğer kesri, A_s , $\overline{A_z} = 0$

$$\overline{A_z} = \frac{Z_A M_A}{Z_A M_A + Z_B M_B} \quad (4.12)$$

şeklinde verilir. Burada, M_A ve M_B zeolitteki iyonların konsantrasyonlarını temsil etmektedir.

İyon değişim izoterm biçimleri, Şekil 4.5 deki gibidir ve çözelti ile katı fazlara ait bağlı iyon tercihlerini gözler önüne sermektedir. Katı faz, A ve B için tercih sergilerse, izoterm, $A_s, \overline{A}_z = 0$ noktasını $A_s, \overline{A}_z = 1$ noktasına birleştiren doğru parçası şeklindedir (Şekil 4.5'deki kesikli doğru parçası).



Şekil 4.5. İyon değişim izotermi

Zeolit A iyonunu tercih ederse, Şekil 4.5.deki (2) izotermi çizilir. Zeolit B iyonunu tercih ederse, yani A çözeltide kalırsa, (3) izotermi çizilir.

Zeolit, A iyonunu seçebilirliği, α ayırma çarpanı ile tanımlanır:

$$\alpha = \frac{\overline{A}_z m_B}{\overline{B}_z m_A} \quad (4.13)$$

Burada $\overline{A}_z + \overline{B}_z = 1$ olduğunu belirtelim. α çarpanı, Şekil 4.5 deki (1) izotermi için (a) alanının (b) alanına bölümü şeklinde grafiksel olarak hesaplanabilir.

$A > Z_A/Z_B$ iken zeolit A^{Z_A} iyonu için seçicidir,

$\alpha = Z_A/Z_B$ iken zeolit tercih sergilemez ve

$\alpha < Z_A/Z_B$ iken zeolit B^{Z_B} iyonu için seçicidir (Armbruster ve Gunter 2001).

4.6. Seçicilik ve İyon Eleme

Seçicilik serileri, çeşitli zeolitlerde, alkali ve toprak alkali metallerine ait iyonların çeşitli dizilişleri şeklindedir. Örneğin Zeolit X' e ait seçicilik serisi,



şeklinde iken zeolit Y' de ise,



şeklindedir. Sentetik zeolitler olan X ve Y, özdeş anyon çatılarına sahip iken, çatıdaki yükler bakımından farklılık gösterirler. Alüminosilikat çatıdaki silisyumun yerine izomorf olarak alüminyumun geçmesi ile, Y' deki Si/Al oranı X' den daha düşük değerde olduğu için çatıdaki yükler farklıdır.

Bu iki serinin farklı oluşundan çıkartılabilecek üç sonuç vardır:

- (i) Yüksek anyon çatı yüküne (Si/Al oranı 1-1,5) sahip zeolit X, azalan büyüklük sırasına göre tek değerlikli alkali metal iyonlarını tercih etmektedir.
- (ii) Düşük anyon çatı yüküne (Si/Al oranı 3) sahip zeolit Y, artan büyüklük sırasına göre alkali metal iyonlarını tercih etmektedir.
- (iii) Li iyonu bu iki sonuca uymayan bir durum sergilemektedir.

Buna benzer analizler iki değerlikli toprak alkali metaller için yapıldığında aynı sonuçlar görülmez. Farklılık iki temel nedenden kaynaklanmaktadır. Bunlardan birincisi, iki değerlikli iyonlar daha yüksek hidrasyon enerjisine sahiptir. Böylece hidratlanmış iyon büyüklüğü önem kazanır. Li^+ da buna benzer durum söz konusudur. İkinci neden değişim derecesi, katyonun türüne bağlı olarak değişir (Armbruster ve Gunter 2001).

4.7. İyon Değiştiriciler ve Uygulama Alanları

İyon değiştiriciler, organik tür (reçineler) ve inorganik tür iyon değiştiriciler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. İyon değiştirme işlemi günümüzde en yaygın olarak sıvı atıklardan kirletici özellikteki organik ve inorganik tür çözülmüş iyonların uzaklaştırılmasında kullanılan kimyasal bir işlemdir. Uygulama alanları ile ilgili literatürde yer alan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir.

- (i) Nükleer atıklardan iyon değişimi yoluyla radyoaktif Cs ve Sr'un giderilmesi (Ames 1967).
- (ii) İçme suyunun sertliğinin giderilmesi (Dorfner ve ark. 1977).
- (iii) Toksik özellikteki ağır metal iyonları ve siyanidin atık sulardan uzaklaştırılması (Charles ve Vamos 1995).
- (iv) Endüstriyel ve belediyesel atık sulardan iyon değişimi ile amonyum giderilmesi (Jorgensen ve ark. 2003).
- (v) Doğal zeolitler vasıtasıyla ağır metal katyonların giderilmesi (Erdem ve ark. 2004).
- (vi) İyon değişimi ile doğal zeolit tarafından sulu çözeltilerden bakır, kurşun ve çinkonun giderilmesi (Peric ve ark. 2003).
- (vii) Doğal zeolitler ile cıvanın giderilmesi (Chojnacki ve ark. 2004).

5. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

5.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk sistematik araştırmalar 1814'de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında Kayser “adsorpsiyon” terimini ileri sürmüştür.

Sabit basınçta bir gaz veya buhar bir katı ile temasa getirildiğinde gazın veya buharın hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncın düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına giriyorsa “absorpsiyon” (soğurma), katı yüzeyine tutunuyorsa “adsorpsiyon” (yüzeye tutunma) olayından söz edilir. Her iki olay birlikte meydana geliyorsa “sorpsiyon” terimi kullanılır. Gaz veya buharı tutan katıya adsorplayıcı (adsorbent), katının yüzeyine tutunan gaz veya buhara da “adsorplanan” adı verilir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” olayı denir.

En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizleri verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler ise adsorplama gücü yüksek olan sentetik adsorplayıcılardır (Sarıkaya 1993).

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belirli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır (Berken ve Baykut 1980).

Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı bir adsorpsiyon ısısı meydana

gelmektedir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden oluştuğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS ise daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5.1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V = \frac{-\Delta H}{RT^2} \quad (5.2)$$

şeklinde verilen Clasius-Clapeyron denkleminde hesaplanabilir (Cebe 1987; Sarıkaya 1983).

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak “gözenek” adı verilir. Genişliği 1 nm’den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara “mezogözenek” 50 nm’den büyük olanlara ise makrogözenek denir (Sing 1985). Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi “özellik gözenek hacmi”, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise “özellik gözenek alanı” adı verilir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özellik yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özellik yüzey alanının büyüklüğü özellik gözenek hacminin ve gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının “gözenek boyut dağılımı” denir. Bir katının Adsorplama gücü bu katının doğası yanında özellik yüzey alanı, özellik gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Yörükoğulları 1997).

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeylerindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeylerine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu

etkileşmeler sonucunda “kapiler kondenzasyon”adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklindeki tanecikler katının yüzeyine bağlı kaldığında katı ile arasında zayıf etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelir. Birinci olay *fiziksel adsorpsiyon* (van der Waals adsorpsiyonu), ikinci olay ise *kimyasal adsorpsiyon* (kemisorpsiyon) terimleri ile adlandırılır.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak da adlandırılabilir.

2. Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşması ile ortaya çıkar. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.

3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikili arasında meydana gelebilir ve bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlı olup ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.

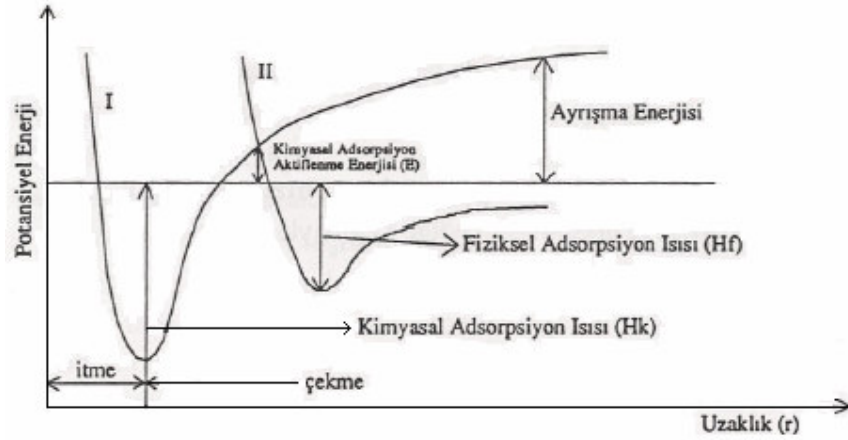
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleme enerjisi belirler.

5. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek tabaka (monolayer) biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek tabaka (monolayer) veya çoklu tabaka (multilayer) şeklinde olabilmektedir.

6. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

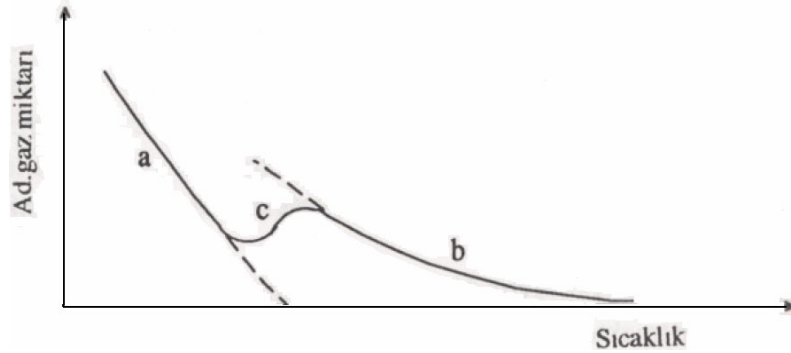
7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. (Adsorpsiyon olayının tersi desorpsiyondur.) Oysa kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu oldukça zordur ve adsorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkimenin ürünü olabilir (Yörükoğulları 1997).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar arasındaki fark Şekil 5.1.de potansiyel enerji eğrileri ile gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri (Yörükoğulları 1997)

Şekil 5.1'de adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül, bir tür adsorpsiyondan diğer adsorpsiyona enerjisinde bir değişme olmaksızın geçebilir. Aktivasyon enerjisi yüksek ise düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon iyice azalır. Bu nedenden dolayı pratikte sadece fiziksel adsorpsiyon oluşacaktır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Şekilde fiziksel adsorpsiyonu a eğrisi, kimyasal adsorpsiyonu ise b eğrisi göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir (Yörükoğulları 1997).



Şekil 5.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi (Yörükoğulları 1997)

5.2. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Sabit sıcaklıklarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” adı verilir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi izotermlerden anlaşılabilir.

5.2.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (5.3)$$

ampirik bağıntısını ortaya sürmüştür. Burada x; m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı, P; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Denklem (5.3)'ün logaritması alınırsa,

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (5.4)$$

bulunur. Eğer apsise $\log P$, ordinata da $\log(x/m)$ değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'yi, ordinatı kestiği nokta da $\log k$ 'yi verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k sabitleri belirlenebilir (Sarıkaya 1993).

5.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak türetilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin temelini oluşturur. Bu iki olayın hızlarının eşit olması durumunda sistemde denge kurulacaktır. Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri θ ise, yüzeyin adsorpsiyona açık kısmı $(1-\theta)$ şeklinde olacaktır. Kinetik kurama göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı, basıncı ile doğru orantılıdır. Moleküllerin adsorpsiyon hızı ise;

$$k_1(1-\theta) \quad (5.5)$$

ve desorpsiyon hızı;

$$k_2 \theta \quad (5.6)$$

şeklinde. Burada P; gazın basıncı k_1 ve k_2 ; sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri olmak üzere denge durumunda;

$$k_1(1-\theta)P = k_2 \theta \quad (5.7)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_1/k_2=b$ olmak üzere,

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (5.8)$$

olur.

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \theta = \frac{V_m bP}{1+bP} \quad (5.9)$$

elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak

$$V = (V_m \cdot b)P = k_1 P \quad (5.10)$$

Henry Yasası'na indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \left(\frac{1}{bV_m} \right) + \frac{P}{V_m} \quad (5.11)$$

elde edilir. P/V'nin P'ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ 'yi, ordinatı kestiği nokta ise $1/(bV_m)$ 'yi verir. Eş. (5.8) ile Eş.(5.10)'dan

$$V_m = a/b \quad (5.12)$$

olacaktır, buradan ise Langmuir sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir.

Langmuir izoterminden elde edilen V_m ; molar hacim, N; Avogadro sayısı, S_0 ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı,

$$\sigma = \frac{N_A S_0 V_m}{22400} \quad (5.13)$$

ifadesi ile bulunabilir (Sarıkaya 1993; Yörükoğulları 1995; Ünalı 1995)

5.2.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Adsorpsiyon İzotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

şeklinde verilmiş olup, C sabiti;

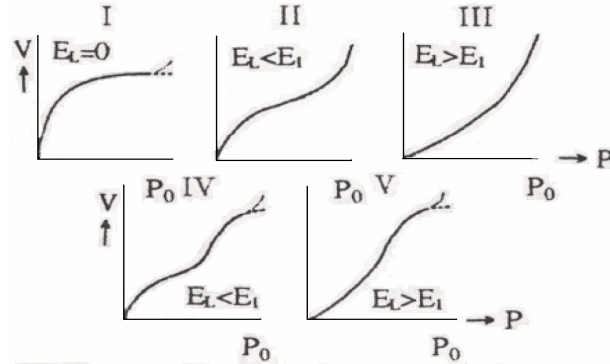
$$C \approx \frac{\exp(E_1 - E_L)}{RT} \quad (5.14)$$

olarak verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi, E_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T; mutlak sıcaklıktır.

$\frac{P}{P_0}$ değerlerine karşı $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

$\left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right]$ doğrunun eğimi, $\frac{1}{V_m C}$ doğrunun kaymasıdır.

BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmasıdır. Brunauer, bilinen örneklerle göre beş tür izoterm ileri sürmüştür (Şekil 5.3) (Yörükoğulları 1993).



Şekil 5.3. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi (Yörükoğulları 1993)

I. Tip izoterm

Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izotermi uymaktadır. Diğer izotermiler çoklu tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

II. Tip izoterm

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermdir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı E_1 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler ($E_1=E_2=.....E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

III. Tip izoterm

Adsorpsiyon ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir adsorpsiyon izotermdir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon II. Tip ve III. Tip izotermini verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0.05-0.35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

IV. Tip izoterm

Mikro (20 Å dan küçük) ve mezo gözenekli (20-50 Å) endüstriyel adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Birincil tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olup kılcal yoğunlaşma daha fazladır.

V. Tip izoterm

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Yörükoğulları 1997).

5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

5.3.1. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$\frac{1}{Q_t} = \left(\frac{k_1}{Q_{\max}} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (5.15)$$

Burada Q_t , farklı t zamanda adsorplanan madde miktarını (mg/g), Q_{\max} ; adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), k_1 ; adsorpsiyon için birinci dereceden hız sabitini (1/dk) göstermektedir.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki $1/t$ 'ye karşı $1/Q_t$ 'nin grafiğinden, eğimi k_1/Q_{\max} ve ordinatı kesim noktası $1/Q_{\max}$ olan bir doğru elde edilir (Ho ve ark. 1998).

5.3.2. Pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği

Pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği;

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_2 Q_{\max}^2} \right) + \frac{1}{Q_{\max}} t \quad (5.16)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada k_2 ikinci dereceden hız sabitidir.(mg/g.dak). (Ho ve ark.1996). Denklem (5.16)'da t 'ye karşı t/Q_t grafiği çizildiğinde eğimi $1/Q_{\max}$

ve ordinatı kesim noktası $\left(\frac{1}{k_2 Q_{\max}^2} \right)$ olan bir doğru elde edilir.

5.3.3. Difüzyon kinetiği

Difüzyon işlemi derişime bağıli olarak iki şekilde gerçekleşmektedir; *film difüzyonu*: adsorplayıcı (katı) yüzeyinde ince sıvı filmi içinde bulunan absorplanan maddenin (sıvı fazdaki moleküller) absorban yüzeyine difüzyonu, *gözenek difüzyonu*: adsorban molekülün doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek dağılımına bağıli olarak absorbanın yüzeyindeki gözeneklerin içersine doğru difüzyonudur (Sarıkaya 1997).

Difüzyon kinetiği için en çok kullanılan

$$q_1 = k_p t^{1/2} \quad (5.17)$$

eşitliği partiküller arası difüzyon için geçerlidir.

Burada k_p partiküller arası difüzyon hız sabiti göstermektedir (mg/g dk) göstermektedir. (Weber ve ark. 1963). Denklem (5.17)'deki $t^{1/2}$ değerlerine karşı Q_t grafiği çizildiğinde eğimi k_p olan doğru elde edilir.

Difüzyon olayından başka, adhezyon olayı ile de moleküller katı maddenin yüzeyine gelerek yapışmaktadır. Böylece moleküllerin difüzyon mekanizması ile adsorpsiyonu temel olarak; film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve adhezyon olayları olmak üzere üç şekilde gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması; gözenek sayısı, toplam gözenek alanı gözenek çapları dağılımına bağlıdır (Beyhan 2003, Şahin 2005).

6. ZETA POTANSİYELİ

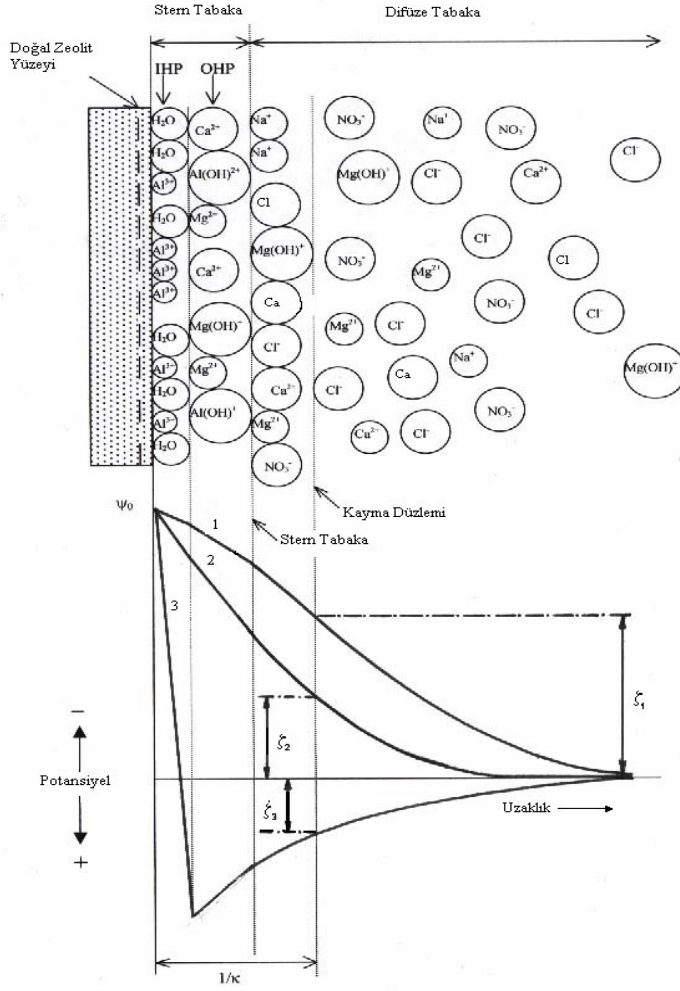
6.1. Zeta Potansiyeli-Adsorpsiyon İlişkisi

Zeta Potansiyeli (ZP), bir sıvı çözelti içerisinde bulunan mineral (veya katı) parçacıkların ölçülebilen yüzey potansiyelidir. Birimi milivolt (mV) veya voltur. ZP artı (+) veya eksi (-) veya sıfır (0) değerleri alabilir. Artı veya eksi olması parçacığın yüzeyinin elektriksel yükünü gösterir. Çözelti içerisindeki bir parçacığın ZP çözeltinin pH'sına, ortamda bulunan organik veya inorganik iyonlara (elektrolitlere)ve bu iyonların konsantrasyonuna ve ayrıca ortamın (çözeltinin) cinsine bağlıdır. Örnek olarak Şekil 6.1'de zeolitin farklı değerlikli iyonlar varlığında elektriksel çift tabaka (stern tabaka ve difüze tabakadan meydana gelir) yapılı ve zeta potansiyelinin değişimi görülmektedir (Ersoy ve Çelik 2002).

Genel olarak söylenebilir ki, organik veya inorganik iyonların bir adsorban yüzeyine adsorplanması, o adsorbanın zeta potansiyeline doğrudan etki eder. Dolayısıyla zeta potansiyel verileri, herhangi bir iyonik bileşiğin bir yüzeye adsorplanma mekanizmasını veya mekanizmalarını anlamamıza ve bunların açıklanmasında yardımcı olan verilerdir (Ersoy ve Çelik 2003).

6.2. İsoelektrik Nokta ve/veya Sıfır Yük Noktası

Sıfır yük noktası (s.y.n.) mineral parçacıkların gerçek yüzeyi üzerindeki toplam net yükünün sıfır olduğu pH değerini ifade eder. Katı parçacıkların sıfır yük noktası çözelti içerisinde pH'ya göre yapılan zeta potansiyel ölçümleri sonucu elde edilirse buna isoelektrik nokta (i.e.p.) denilmektedir. i.e.p. ifadesi katının kayma düzlemi üzerindeki eksi ve artı yüklerin toplamı olan net yükün sıfır olduğu pH değerini göstermektedir (Çelik ve Ersoy 2004). Parçacıkların i.e.p değeri doğrudan zeta potansiyel ölçüm yöntemleri ile tayin edilmektedir. Çizelge 6.1'de bazı tipik minerallerin i.e.p. ve s.y.n. değerleri verilmiştir.



Şekil 6. 1. Elektriksel çift tabaka (Stern tabaka) modeli (Ersoy 2000)

i.e.p. ve s.y.n. değerleri ancak özel bir adsorpsiyonun gerçekleşmesi durumunda birbirine eşittir. Ancak bir mineralin s.y.n. değeri Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi i.e.p. ile uyuşmamaktadır (Çelik ve Ersoy 2004).

Çizelge 6.1. Bazı Doğal ve Sentetik Minerallerin i.e.p ve s.y.n. değerleri (Çelik ve Ersoy 2004)

Mineral Türü	Kimyasal Formülü	i.e.p. veya p.z.c.
<i>İyonik Mineraller</i>		
Kalsit	CaCO ₃	pH 8 ^a
Florit	CaF ₂	pH 3 ^b
Hematit	Fe ₂ O ₃	pH 3 ^a , pH 7.1 ^b
<i>Kompleks Mineraller</i>		
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	pH 10.5 ^a
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	pH 3.8 ^a
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	pH 8 ^a
<i>Sentetik Mineraller ve Kompozitler</i>		
Silikon karpid	SiC	pH 3.3 ^a
Silikon	Si	pH 2.4 ^a
Hematit	α-FeOOH	pH 3.2 ^a pH 7.8 ^b
Karbon (Fiber)	C	pH 4.5 ^a

a: i.e.p.

b: s.y.n.

6.3. Zeta Potansiyeli Ölçüm Yöntemleri

Mineral parçacıklarının Zeta potansiyelini ölçmede kullanılan dört temel yöntem vardır. Bunlar;

- i) Elektroforesiz yöntemi,
- ii) Elektrozmozis yöntemi,
- iii) Akım potansiyeli yöntemi,
- iv) Sedimentasyon (çökeltme) potansiyeli yöntemidir.

Bugün dünyada en çok bilinen ve en yaygın kullanılan yöntem elektroforesis yöntemidir (Zeta-NanoSizer Kullanım Kitapçığı).

6.3.1. Elektroforesiz yöntemi

Yüklü bir parçacık ister nano boyutta (<100 nm) ister kolloidal boyutta (<1 µm) ve isterse ince boyutta (< 100 µm) olsun, bir hücre içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisinde konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektrik alan (E) uygulandığında parçacıklar kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket edecektir. Bu hareketin hızı ise parçacığın zeta potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yani parçacığın zeta potansiyeli ne kadar yüksek ise parçacığın hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır. İşte parçacıkların bu hareketi ve mobilitesi (U) ya kullanıcı tarafından bir mikroskopla veya Laser Doppler tekniği ile cihazlar tarafından gözlenir ve ölçülür. Bu şekilde belirlenen parçacığın elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik mobilitesi) Smoluchowski Denklemiyle yardımıyla Zeta potansiyele çevrilir. Mobilite;

$$U \text{ (mobilite)} = \frac{V}{E} \quad (6.1)$$

Burada;

V: hız (m/s),

E: elektrik alan (volt/m) ve

Smoluchowski Denklemi;

$$U = \left(\frac{\zeta \epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \right) \quad (6.2)$$

Burada;

ϵ_r : ortamın statik dielektrik sabiti,

ϵ_0 : boşluğun geçirgenliği ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$),

η : viskozitesi (Poise) (1 Poise= $0.1 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$),

ζ : zeta potansiyel (V),

κ : Debye-Huckel parametresi (1/m),

a : parçacık çapı (m)'dir (Dukhin 2002; Çelik ve Ersoy 2004).

6.4. Zeta Potansiyelin Uygulama Alanları

Zeta Potansiyel, parçacıkların ölçülebilen yüzey potansiyeli olup seramik, gıda, çevre, madencilik, boya, kimya, kozmetik, eczacılık, tıp gibi çok değişik alanlarda kullanılır (Çelik ve Ersoy 2004).

Bu nedenle zeta potansiyel değerleri birçok sektörün Ürün Geliştirme ve Araştırma-Geliştirme birimlerinde, doğrudan üretimde ve yerinde uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Seramik sektöründe slip döküm yöntemiyle çamur hazırlama işlemlerinde süspansiyonun akışkanlık özelliklerinin ve dispersiyonunun kontrolünde (koagülasyonunun önlenmesinde) kullanılır.

Sol-jel prosesi ile kaplama işlemlerinde çözelti hazırlama aşamasında yine homojen bir dağılım ve yapı elde edilebilmesi için katı partiküllerin en iyi disperse olduğu şartların (pH, elektrolit tipi ve miktarının tespiti vb.) tesbit edilmesinde yine zeta potansiyel çalışması yapılmaktadır.

Kaplama teknolojisinde genelde boya süspansiyonları ya sterik veya elektrostatik (yani zeta potansiyel ile) olarak stabilize edilmektedir. Örneğin bir metal yüzeye boya kaplama işlemi elektroforesiz yöntemiyle kaplama yapılabilir. Bu yöntem literatürde “elektroforetik depolanma” diye de adlandırılmaktadır. Pigment negatif yüke metal ise pozitif yüke sahip olup nanoboyutlu pigment taneleriyle istenilen kalınlıkta ve homojenlikte kaplama yapmak mümkün olabilmektedir. Bu yöntemle özel amaçlı (örneğin paslanmaz boya) kaplama işlemi de yapmak mümkündür.

Kauçuk kaplama işlerinde elektroforesis yöntemi kullanılmaktadır. Negatif sol parçacıklardan oluşan lateks (hidrokarbon esaslı bir çeşit polimer), anot tarafından çekilerek anotta bulunan herhangi bir maddenin üzerinde toplanır. Yüksek kalitede lastik eldivenler bu metotla üretilebilmektedir.

Madencilikte özellikle flotasyonla cevher zenginleştirme işleminde mineral için uygun sürfaktan seçiminde ve prosesin kontrolünde her zaman Zeta Potansiyel verilerinden faydalanılmaktadır.

Boya imalatında boyayı oluşturan temel madde olan nanoboyutlu katı parçacıkların (pigmentlerin) çok iyi şekilde disperse edilmesi gerekir. Bu ise pigmentlerin maximum zeta potansiyeli ile sağlanır.

Eczacılıkta, ilaç (tablet) hazırlama işleminde ilk aşamada ilaç kompozisyonu süspansiyon haline getirildikten sonra diğer aşamalara geçilmektedir. Nanoboyutlu ilaç parçacıklarının tablet içerisinde homojen dağılımın sağlanması için yine zeta potansiyel verileri önemli rol oynamaktadır.

Fiber Teknolojisinde, pamuk, naylon, polyester, polietilen, yün vb. esaslı fiberlerin boyanabilirliği ve ıslanabilirliği konularında zeta potansiyel verilerinden yararlanılmaktadır. Boyanın anyonik, katyonik olmasına bağlı olarak, pamuk yüzeyine yapıştıktan sonra pamuk lifinin zeta potansiyelinde meydana gelen değişime göre pamuk ipliğinin boya molekülleri ile etkileşiminin ne derece kuvvetli olduğu yorumlanabilmektedir.

Kağıt endüstrisinde, kağıt süspansiyonları (püpleri) bir koloidal sistemdir ve pülpün destabilizasyonu proses için çok önemlidir. Kağıt hammaddesi olan pülpdeki selülöz fiberlerin zeta potansiyeli üzerine pülp işleme teknolojisi, ağartma işlemi, pülpdeki diğer safsızlıklar ve selülözün elde edildiği ağaç tipinin önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Mesela ağartma ve rafinasyon işleminin derecesinin artmasıyla selülözün zeta potansiyelinin arttığı tesbit edilmiştir. Ayrıca kağıt atıksularının arıtılmasında özellikle kil esaslı dolgu maddelerinin (filler) yapısının gözönüne alınması gerektiği ve bunların zeta potansiyeline göre uygun koagülant ve/veya flokülant seçilmesi gerekmektedir.

Kozmetik endüstrisinde, krem gibi emülsiyon tip kozmetik ürünlerin iki türü vardır: Su içinde yağ ve yağ içinde su emülsiyonlarıdır. Krem gibi bu kozmetik ürünler disperse halde üretilirler. Dolayısıyla bu dispersiyonun zaman içerisinde bozulmasına yol açan floklaşma ve çökme gibi bir kısım istenmeyen durumların önlenmesi formülasyon işleminin esasını oluşturmaktadır. Bu sebeple yağ-su ara yüzey özelliklerinin (elektriksel yapısı, potansiyeli, yüzey gerilimi vb.) kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu kontrollerde zeta potansiyel verileri ve DLVO denklemi de önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla emülsiyon damlalarının (droplet) zeta potansiyeli ölçülebilmekte ve böylece emülsiyon stabilitesinin bilimsel izahatına katkı sağlanmaktadır (Çelik ve Ersoy 2004).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Doğal Zeolitin Karakterizasyon İşlemleri

Bu çalışmada kullanılan doğal zeolit Gördes (Manisa) yöresi Kuşluk mevkiinde bulunan Enli Madencilik Ltd. Şti.'ne ait bir yatağın alt tuf zonlarından alınmıştır. Numunelerin karakterizasyon işlemleri aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

7.1.1. XRF (X-Ray Fluorescence) ve EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ile Numunenin Kimyasal Analizi

Doğal zeolitin kimyasal analizi "Oxford Instrument" marka EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapısındaki adsorplanan suyu atması için 12 saat boyunca 110 °C'de etüvde kurutulduktan sonra EDXRF cihazında kimyasal analiz sonuçları alınmıştır.

Çizelge 7.1. Doğal zeolitin 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	A.Z.	Toplam
%	70,9	12,4	1,21	4,46	0,83	0,28	2,54	0,089	<0,01	0,02	7,2	99,9

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.

Numunenin XRF ile kimyasal analiz verileri Çizelge 7.1'de, birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranı ise Çizelge 7.2'de verilmektedir. Si/Al oranının 5,36 olması doğal zeolitin silisyumca zengin klinoptilolit olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 7.2. Doğal klinoptilolitin birim hücredeki atom miktarı

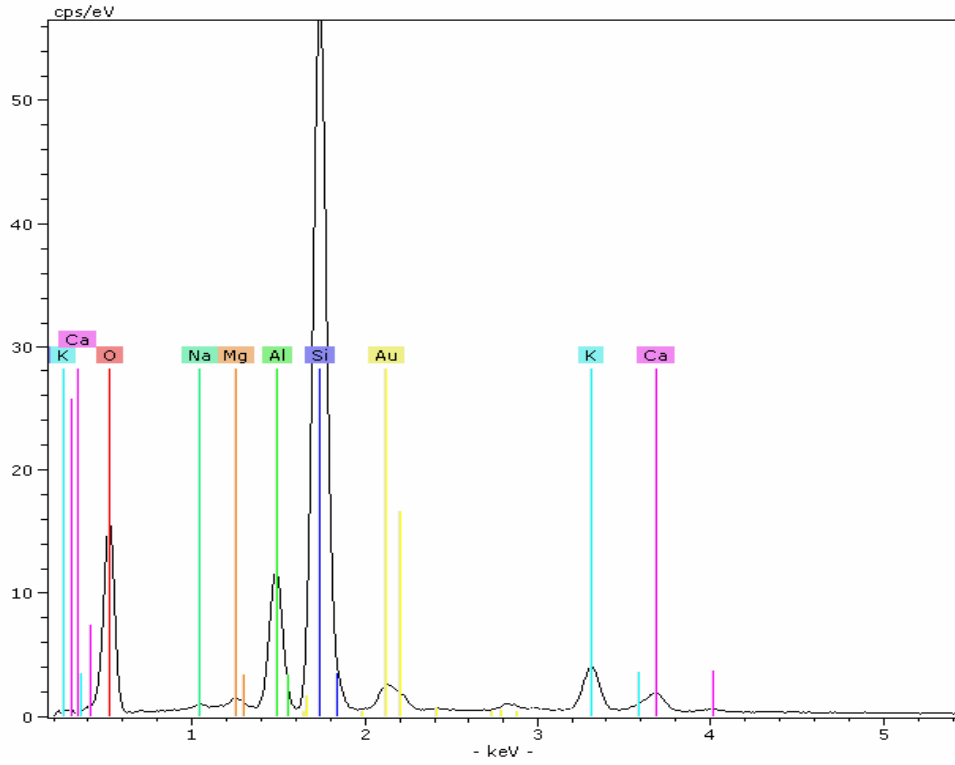
Atom	Atom Miktarı
Si	30,51
Al	5,69
Fe	0,44
K	2,58
Mg	0,36
Na	0,09
Ca	1,40
Ba	<0,01
Si/Al	5,36
Na+K/Ca+Mg	1,51

SEM analizi için hazırlanan yüzeyi karbonla kaplanmış bulk halindeki zeolit örneğinin üzerinde rastgele bir noktadan EDS analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda yapıda bulunan katyon türleri belirlenmiştir. Şekil 7.2’de görüldüğü üzere örnekte K, Ca, Na, Mg, Al ve Si katyonları bulunmaktadır. Bu analiz Taramalı Elektron Mikroskopuna adapte edilen EDS cihazı ile elde edilmiştir.

Şekil 7.1. den de görüldüğü üzere klinoptilolit numunesinde iyon değiştirebilir katyonlar olarak doğal halde yapıda en fazla olan katyon potasyumdur. Bu durum, kimyasal analiz sonuçlarını da desteklemektedir.

7.1.2. XRD (X-Ray Diffraction) ile mineralojik analiz

Deneylerde kullanılan doğal numunelerin mineralojik analizi MTA’da “Philips PW3710” marka XRD cihazı ile 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu K_α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Klinoptilolite ait pikler gösterilmiş ve üzerlerinde d parametreleri verilmiştir. Üzerine hiçbir şey yazılmayan pikler ise eser miktarda simektit, kristobalit ve kuvars minerallerine aittir (Ek-1).



Şekil 7. 1. Doğal zeolitin EDS analizi

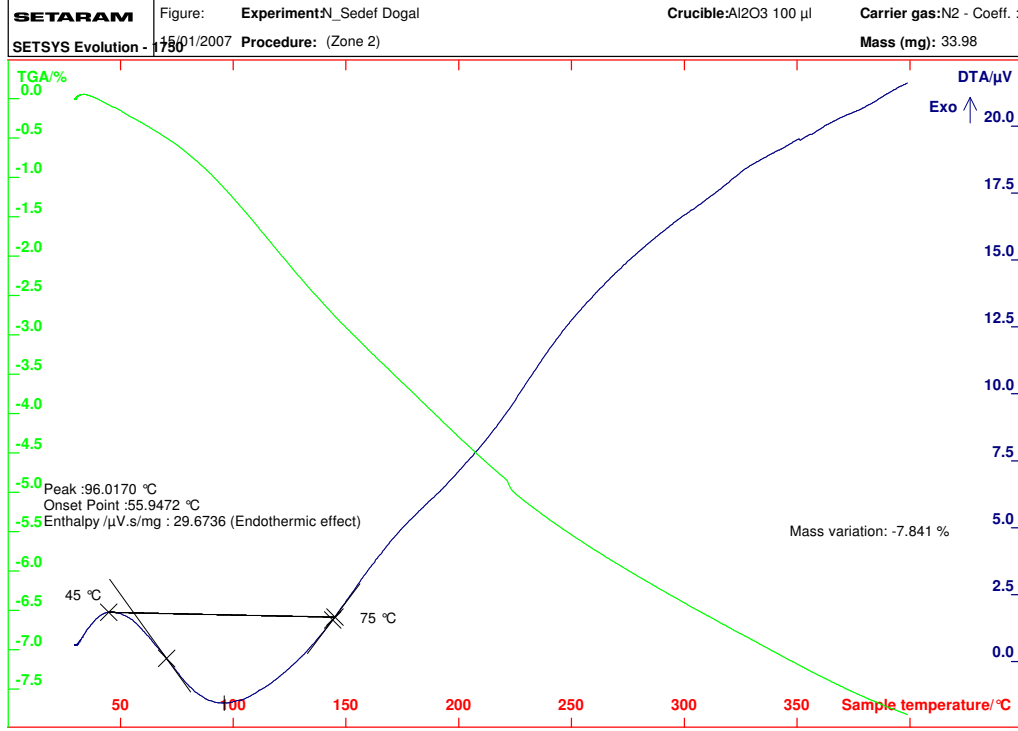
7.1.3. Termal analiz (DTA veTGA)

Termal analiz, numuneye ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede adsorplanan ya da açığa çıkan ısının izlendiği yöntemleri içerir. Bu yöntemlerin başlıcaları, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ,termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analizdir (DTA).

Termogravimetrik Analiz (TGA) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık numunenin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, yapıda gaz halinde bulunan H₂O, S, N₂ ve karbon esaslı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması ve/veya metal karbonat, metal sülfat gibi inorganik bileşiklerin termal dekompozisyonu sonucu bünyeden CO₂, SO₂ gibi gazların çıkmasıdır.

Diferansiyel termal analizde (DTA), numune ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık

programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. DTA eğrilerine bakılarak



Şekil 7.2. Doğal klinoptilolitin DTA ve TGA eğrisi

yapıda meydana gelen kimyasal reaksiyonların ve faz dönüşümlerinin egzotermik mi yoksa endotermik mi olduğu belirlenebilir.

Numunelerin DTA ve TGA analizleri “Seteram” marka “Setsys Evolution” Model DTA-TGA termal analiz cihazında 10°C/dak ısıtma hızında ve akış hızı 20 ml/dak. azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Literatürden elde edilen bilgilere göre, örneğin killerde ve zeolitlerde adsorplanmış su, 100°C de, yapıdan uzaklaşmaktadır. İndirgenmiş haldeki organik bileşiklerin ve metal iyonlarının oksidasyonu şeklindeki olaylar ara sıcaklıklarda meydana gelir. Daha sonra ise 800°C'ye kadar yapıda herhangi bir faz dönüşümü olmadan kristal yapı korunabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise H₂O şekline dönüşen OH⁻ iyonuyla, CO₂ şekline dönüşen (CO₃)⁻² iyonunun yapıyı terk etmesi

aslında yapıdan kristal suyunun atılarak amorf hale gelmesi, başka bir deyişle yapının çökmesi söz konusu olmaktadır (Yıldız ve Genç 1997).

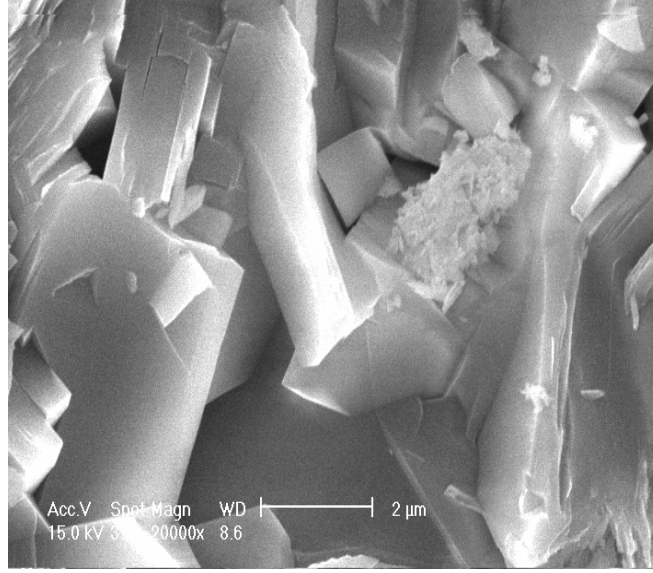
DTA eğrisine göre zeolit, yapısındaki zayıf ve kuvvetli bağlı zeolitik su moleküllerini 50-100 °C aralığında atarak bir endotermik pik oluşturmaktadır (bu pik, ısı alımı sonucu numunenin kristal yapısına zayıf ve kuvvetli bağlı su moleküllerinin uzaklaşmasını gösterir). Buna uygun olarak TGA eğrisinde bu aralıkta bir kütle kaybı olmuştur ki, bu da numuneye göre ufak farklılıklar göstermektedir (Şekil 7.2).

7.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu günümüzde yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür mikroskopların ayırım güçlerinin çok yüksek olması nedeniyle minerallerinin tanımlanmasında ve katı malzemelerin mikroyapılarının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür mikroskoplarda yapılacak görüntü analizlerinde genelde 1000-35000 arası büyütme kullanılır ve numunelere altın-paladyum ve ya karbon kaplamaları yapılır.

SEM’de incelenecek numunelerin öncelikle vakumda buharlaşmayan, katı halde temiz ve iletken yüzeyli olması gerekir. Numunede oluşabilecek buharlaşma vakum problemlerini meydana getirir. Sağlıklı görüntü almak için elektron demetinin numune yüzeyini düzgün bir şekilde taraması gerekir. Numune yüzeyinde oluşabilecek elektrostatik alanlar elektronları saptırarak düzgün tarama ve algılamayı engeller (Karakaya 2006).

Doğal zeolitin SEM görüntüleri, Cam Scan S4 Marka SEM cihazında alınmıştır. Öncelikle numunelerin yapılarında bulunan adsorplanmış suyu atmaları için 110 °C’de 16 saat kurutulmuştur. Daha sonra yaklaşık 200 Å kalınlığında karbon ile kaplanan bulk halindeki numune üzerinde noktasal odaklamalar yapılarak görüntü alınmıştır. 20000 kez büyütülerek çekilen SEM fotoğrafından görülen tabakalı (levha) yapıdaki kristaller klinoptilolit mineralini göstermektedir.



Şekil 7. 3. Doğal zeolitın SEM fotoğrafı

7.1.5. Özgül Yüzey Alanı ve Ölçümü

Toz halindeki doğal zeolitlerin özgül yüzey alanı B.E.T. yöntemi ile çalışan Quantachrome marka NOVA 2200 model yüksek hızlı volumetrik sorpsiyon analizöründe yapılmıştır. Yüzey analizden önce -90 µm boyutundaki doğal zeolit, 110⁰C’de aktiflenmiştir. Sıvı azot ortamında (77 K), azot adsorpsiyonu ile B.E.T. yöntemine göre yüzey alanı 16,2 m²g⁻¹ olarak bulunmuştur. Yoğunluğu ise 2,16 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

7.1.6. Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

Gördes (Manisa) yöresine ait doğal klinoptilolit numunelerinin toplam ve etkin katyon değişim kapasitelerinin tayini kolon yöntemi esas alınarak yapılmıştır.

I. Toplam Katyon Değişim Kapasitesinin Tayini

i) 2 cm çapında ve 100 cm yüksekliğinde cam büret kolona (-2+1) mm tane boyutuna sahip 5 gram doğal zeolit örneği konulmuştur.

ii) 2M NaCl çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla, akış hızı 5 ml/saat olacak şekilde geçirilmiş, böylece zeolit örnekleri Na⁺ formuna dönüştürülmeye

çalışılmıştır. (Molarite: Çözünmüş maddenin mol sayısının, litre cinsinden çözelti hacmine oranıdır.)

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

iv) Kolonda bulunan Na⁺ formundaki zeolitten 1M KCl çözeltisi geçirilmiştir.

v) Bu işlem sonunda KCl çözeltisi içerisinde bulunan Na⁺ katyonlarının konsantrasyonları alev spektrofotometresi ile tayin edilerek,

$$K.D.K_t (\text{meg/g}) = \frac{V_{KCl} \cdot C_d}{m_z} \quad (7.1)$$

denklemi yardımıyla doğal zeolitin toplam katyon değişim kapasitesi 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 zeolitin K.D.K_t'si 196 meg/100g (1,96 meg/g) olarak hesaplanmıştır.

II. Etkin Katyon Değişim Kapasitesinin Tayini

i) 2 cm çapında ve 100 cm yüksekliğinde cam büret kolona -2+1 mm tane boyutuna sahip 5 gram doğal zeolit örneği konulmuştur.

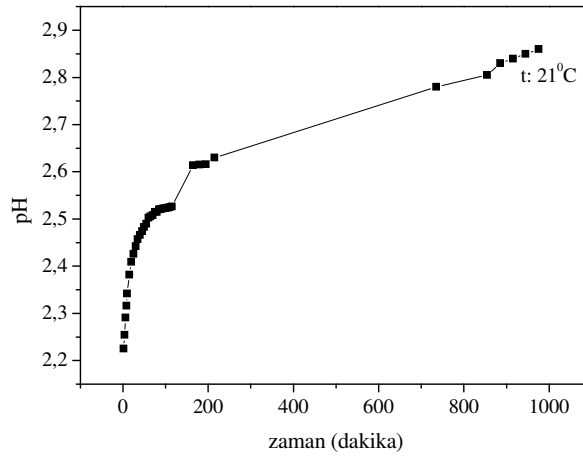
ii) 100 ml 0,05M'lık NaCl çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla, akış hızı 5 ml/saat olacak şekilde geçirilmiş, böylece zeolit örnekleri Na⁺ formuna dönüştürülmeye çalışılmıştır.

iii) Başlangıç konsantrasyonu (C_0) bilinen NaCl çözeltisinin işlemden sonraki Na⁺ konsantrasyonu alev fotometresinde analiz edilmiştir. Elde edilen sonuç aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmış ve sonuç 1,92 meg/g (192 meg/100 g) olarak K.D.K_e'si bulunmuştur.

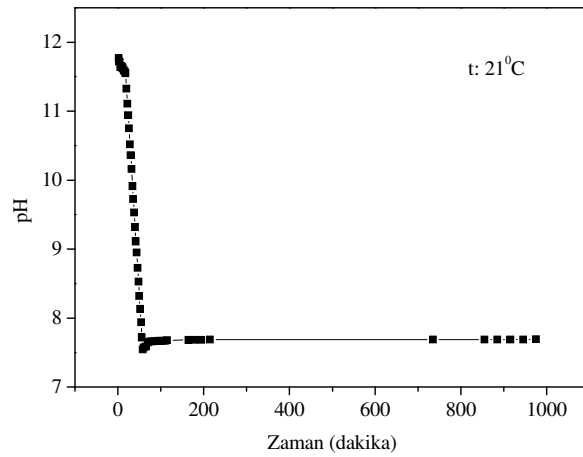
$$K.D.K_e (\text{meg/g}) = \frac{V_{NaCl} \cdot (C_0 - C_d)}{m_z} \quad (7.2)$$

7.1.7. Sulu Ortamdaki Kimyasal Davranışlarının İncelenmesi

pH deneylerinde 5 gram, 100 mikrondan daha küçük parçacık boyutundaki klinoptilolit kullanılmıştır. pH deneyleri, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Sartarius Marka pH/iyonmetre ile yapılmıştır. Buharlaşmayı engellemek için beherin üzeri parafilm ile kapatılmış ve bir magnetik karıştırıcı kullanılarak ölçme süresi boyunca karışım 300 dev/dak.'da oda sıcaklığında karıştırılmıştır.



Şekil 7.4. Asit çözeltisinin pH değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 7.5. Baz çözeltisinin pH değerlerinin zamanla değişimi

Doğal zeolitin amfoterik özelliğine bağlı olarak bazik ve asidik ortamı nötrale etme eğiliminde olduğu gözlenmiştir.

7.2. HDTMA-Modifiye Klinoptilolitlerin Hazırlanması

Bir yüzey aktif maddesi olan hegzadesiltrimetil amonyum-bromür (kapalı fomülü: $C_{19}H_{42}BrN$, üretici firma: Sigma-Aldrich, molekül ağırlığı: 364,46 g, saflığı: %99) ile sürfaktan-modifiye zeolit hazırlama işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir.

- 5×10^{-2} M'lık (1 L) stok HDTMA çözeltisi hazırlandı.
- Bu stok çözeltilerden 1×10^{-3} – 5×10^{-3} M arası ve 1×10^{-2} M– 5×10^{-2} M arası, 100 ml HDTMA çözeltileri seyreltilerek hazırlandı. Bu çözeltiler 150 ml lik erlenlere konuldu.
- Erlenler içerisine -90 µm boyutunda 5,0 gram önceden safsızlıklarından arındırılmak üzere birkaç kez deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuş doğal zeolit ilave edildi.
- Sallayıcıda 150 dev/dak.'da 3 saat boyunca karıştırıldıktan sonra numuneler süzülerek katı-sıvı ayırımı yapıldı.
- HDTMA analizleri, süzülen çözeltilerden bir miktar alınarak Hach Lange marka DR 5000 model UV-Vis. Spektrometrede 414 nm dalga boyunda, LCK 331 katyonik sürfaktan test kitleriyle yapıldı.
- Numune etüvde 60 °C'de 2 saat boyunca kurutuldu.

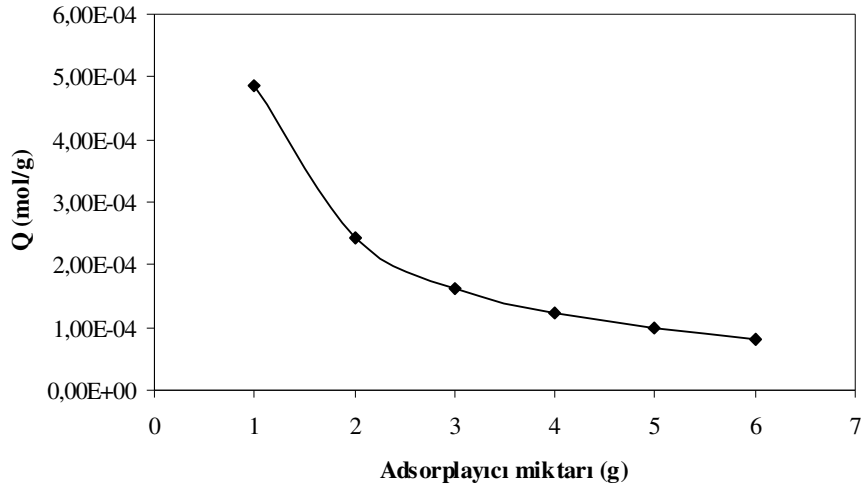
7.3.HDTMA-Modifiye Klinoptilolitlerin Hazırlanmasında Optimum Koşulların Belirlenmesi

7.3.1.Klinoptilolit HDTMA ile modifiye edilmesinde optimum adsorplayıcı miktarının belirlenmesi

Klinoptilolit HDTMA ile yüzey modifiyesinde optimum adsorplayıcı miktarının belirlenmesinde başlangıç konsantrasyonu 5×10^{-3} M olan 100 ml HDTMA çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 7.3. HDTMA modifiye klinoptilolit hazırlanmasında numune miktarının adsorpsiyona etkisi (T:30°C, pH: 7.5-8.5).

HDTMA çözeltisi miktarı (ml)	Adsorplayıcı (klinoptilolit) miktarı (g)	Başlangıç konsantrasyonu C_0 (mol/l)	Denge konsantrasyonu C_d (mol/l)	Adsorplanan HDTMA miktarı, Q (mol/g)
100	1,00	5×10^{-3}	$1,30 \times 10^{-4}$	$4,87 \times 10^{-4}$
100	2,00	5×10^{-3}	$1,15 \times 10^{-4}$	$3,44 \times 10^{-4}$
100	3,00	5×10^{-3}	$1,06 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-4}$
100	4,00	5×10^{-3}	$1,04 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-4}$
100	5,00	5×10^{-3}	$1,00 \times 10^{-4}$	$9,90 \times 10^{-5}$
100	6,00	5×10^{-3}	$1,04 \times 10^{-4}$	$8,16 \times 10^{-5}$



Şekil 7.6. Sabit (5×10^{-3} M) HDTMA başlangıç konsantrasyonunda, adsorplayıcı miktarının artmasıyla adsorpsiyon miktarında meydana gelen değişim

Doğal klinoptilolit HDTMA ile modifiyesinde kullanılması gereken en uygun adsorplayıcı miktarını belirlemek amacıyla 5×10^{-3} M HDTMA konsantrasyonunda, klinoptilolit HDTMA adsorpsiyonunda miktarın etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.8 de verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere HDTMA adsorpsiyon miktarı adsorplayıcı miktarının artmasına bağlı olarak azalmaktadır. Örneğin 1,00 gram klinoptilolit kullanıldığında adsorplanan madde miktarı $4,87 \times 10^{-4}$ mol/g, 6,00 gram klinoptilolit kullanıldığında ise $8,16 \times 10^{-5}$ mol/g olmaktadır.

Optimum adsorplayıcı miktarının belirlenmesinde önemli nokta, çözelti içerisinde adsorpsiyon sırasında herhangi bir katı birikimine neden olmamalı, bunun yanında her bir partikülün HDTMA ile temas edebileceği bir değerde olmalıdır. Bunların sonucu olarak nitrat adsorpsiyonunda %5 katı miktarı ile hazırlanan HDTMA-klinoptilolitler kullanılmıştır.

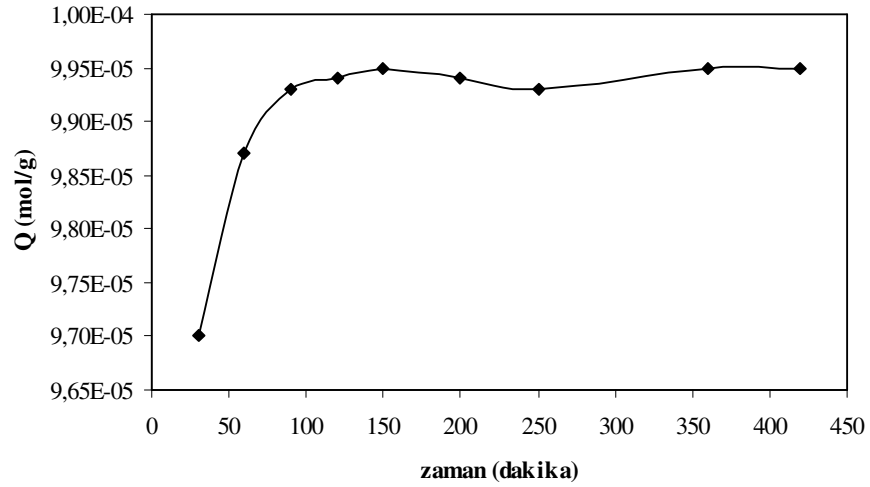
7.3.2.Klinoptilolit HDTMA ile modifiye edilmesinde optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi:

Klinoptilolit HDTMA adsorpsiyonunda optimum koşul 100 ml çözelti içerisinde 5 gram klinoptilolit olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemleri, sallayıcıda 150 dev/dak hızda ve 30 °C sabit sıcaklıkta yapılmıştır. 5×10^{-3} M HDTMA başlangıç konsantrasyonu (C_0) ile yapılan deneyde 1.saat sonunda $9,87 \times 10^{-5}$, 2.saat sonunda $9,94 \times 10^{-5}$, ve 3.saat sonunda tamamen dengeye ulaşan sistemde adsorpsiyon miktarı yaklaşık olarak $9,95 \times 10^{-5}$ mol/g olmaktadır. 7 saat boyunca gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonunda adsorplanan HDTMA miktarında herhangi bir değişiklik olmamıştır.

Bu sonuç aslında 3.saat sonunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığını, HDTMA modifiye zeolitlerin hazırlanmasında yaklaşık olarak 3 saatlik modifiye süresinin yeterli olduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.4. HDTMA modifiye klinoptilolit hazırlanmasında optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi (T:30°C, pH: 7.5-8.3)

HDTMA çözeltisi miktarı (ml)	Adsorplayıcı (klinoptilolit) miktarı (g)	Başlangıç konsantrasyonu C_0 (mol/l)	Zaman (dakika)	Adsorplanan HDTMA miktarı Q (mol/g)
100	5,0	5×10^{-3}	30	$9,70 \times 10^{-5}$
100	5,0	5×10^{-3}	60	$9,87 \times 10^{-5}$
100	5,0	5×10^{-3}	90	$9,93 \times 10^{-5}$
100	5,0	5×10^{-3}	120	$9,94 \times 10^{-5}$
100	5,0	5×10^{-3}	150	$9,95 \times 10^{-5}$
100	5,0	5×10^{-3}	200	$9,94 \times 10^{-5}$
100	5,0	5×10^{-3}	250	$9,93 \times 10^{-5}$
100	5,0	5×10^{-3}	360	$9,95 \times 10^{-5}$
100	5,0	5×10^{-3}	420	$9,95 \times 10^{-5}$



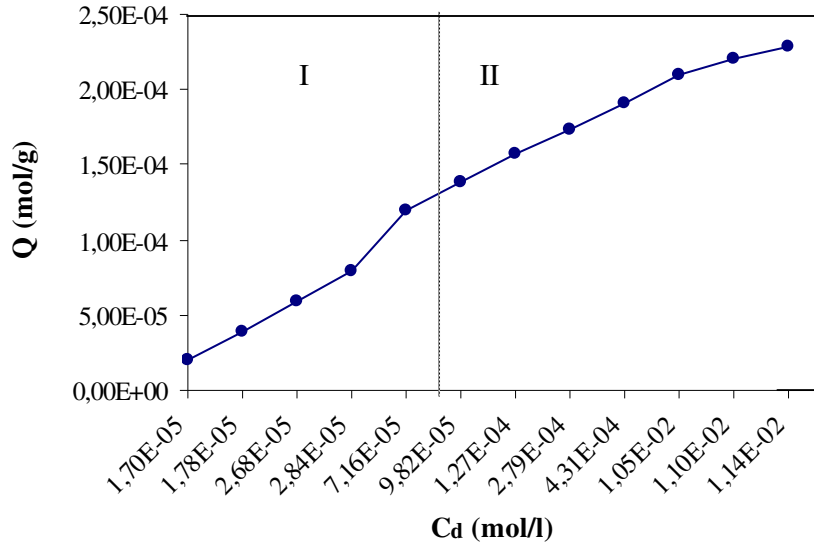
Şekil 7.7. Zamana göre HDTMA adsorpsiyon miktarının değişimi

7.4. HDTMA'nın Klinoptilolit Üzerine Adsorpsiyonu

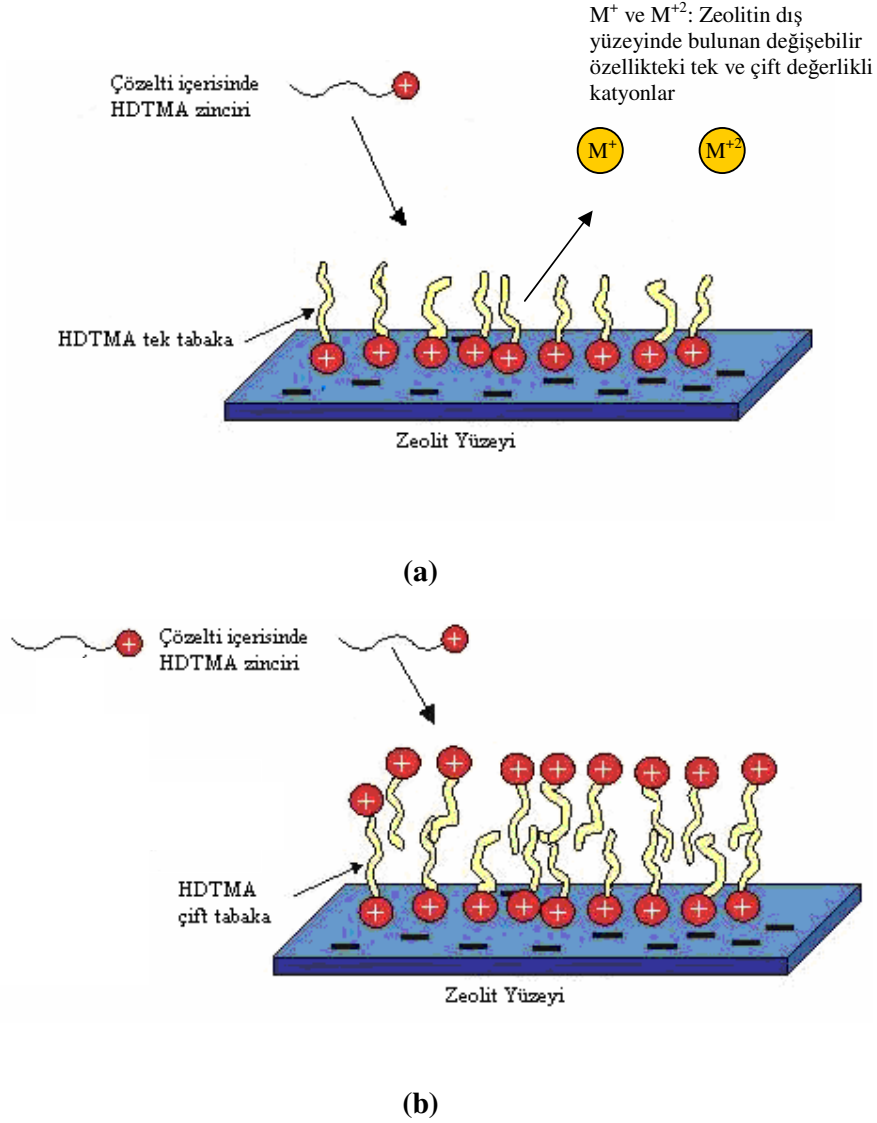
Klinoptilolit'in yüzey aktif maddesi olan HDTMA'yı adsorplaması esnasında üç ayrı etkileşimden söz edilebilir. Şekil 7.8'de I. Bölge, iyon değişimi ile gerçekleşen adsorpsiyon, II. Bölge ise, hidrofobik ve elektrostatik etkileşim ile gerçekleşen adsorpsiyon olduğu düşünülmektedir. Başka bir deyişle I. Bölgede tek tabakalı adsorpsiyon, II. Bölgede ise çift tabakalı adsorpsiyondan söz etmek mümkündür. Klinoptilolit'in yaklaşık olarak dış yüzey katyon değişirme kapasitesini belirleyen bu sınırlar, klinoptilolit'in adsorpsiyon miktarı ve zeta potansiyeli arasındaki ilişkiden belirlenmiştir. Klinoptilolit'in dış yüzey K.D.K.'sını dış yüzeyinde bulunan katyonlar ve klinoptilolit içerisinde bulunan simektit gibi kil mineralleri, başka bir deyişle zeolit içermeyen kısımlar belirlemektedir (Ersoy 2001).

Çizelge 7.5. HDTMA nın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu (T:30°C, pH: 7.5-8.5)

HDTMA çözeltisi miktarı (ml)	Adsorplayıcı (klinoptilolit) miktarı (g)	Başlangıç Konsantrasyonu C_0 (mol/l)	Denge Konsantrasyonu C_d (mol/l)	Adsorplanan HDTMA miktarı Q (mol/g)
100	5	1×10^{-3}	$1,70 \times 10^{-5}$	$1,96 \times 10^{-5}$
100	5	2×10^{-3}	$1,78 \times 10^{-5}$	$3,96 \times 10^{-5}$
100	5	3×10^{-3}	$2,68 \times 10^{-5}$	$5,95 \times 10^{-5}$
100	5	4×10^{-3}	$2,84 \times 10^{-5}$	$7,94 \times 10^{-5}$
100	5	6×10^{-3}	$7,16 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-4}$
100	5	7×10^{-3}	$9,82 \times 10^{-5}$	$1,38 \times 10^{-4}$
100	5	8×10^{-3}	$1,27 \times 10^{-4}$	$1,57 \times 10^{-4}$
100	5	9×10^{-3}	$2,79 \times 10^{-4}$	$1,74 \times 10^{-4}$
100	5	10×10^{-3}	$4,31 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-4}$
100	5	20×10^{-3}	$1,05 \times 10^{-2}$	$2,10 \times 10^{-4}$
100	5	30×10^{-3}	$1,10 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-4}$
100	5	40×10^{-3}	$1,14 \times 10^{-2}$	$2,28 \times 10^{-4}$



Şekil 7.8. Klinoptilolitin HDTMA adsorpsiyonu izoterm eğrisi

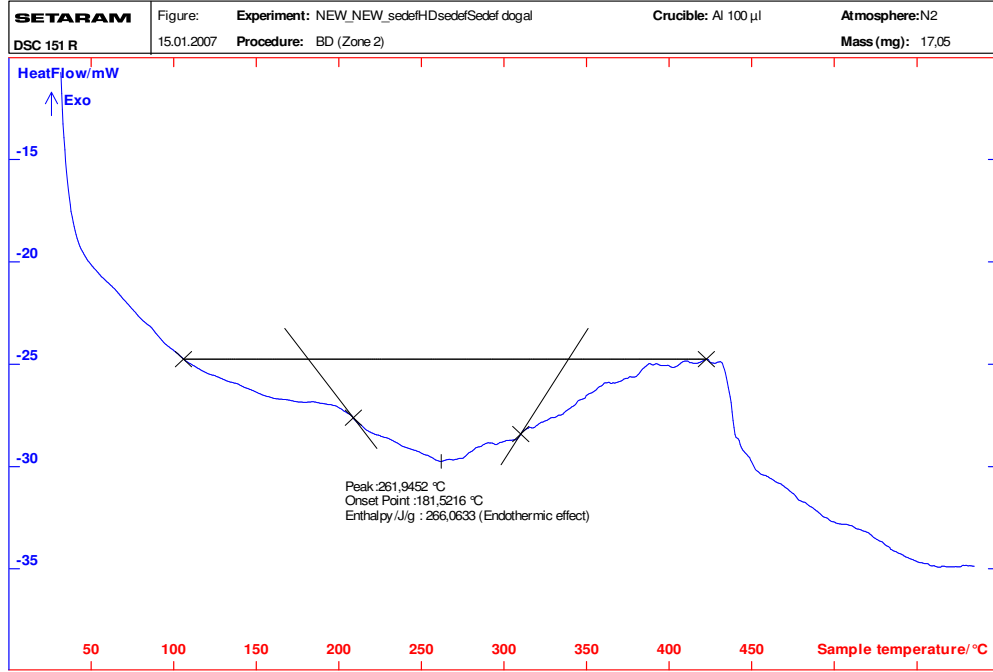


Şekil. 7.9. Klinoptilolit üzerine HDTMA'nın adsorpsiyonu (a) İyon değişimi (b) Hidrofobik (zincir-zincir) ve elektrostatik etkileşim

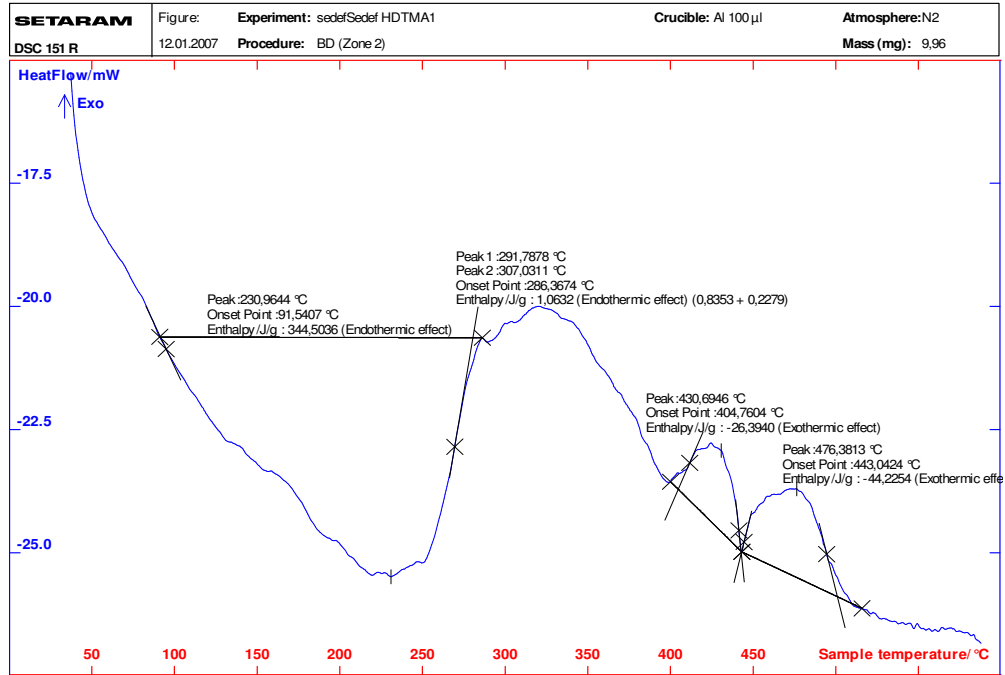
7.5. HDTMA ile Modifiye Edilmiş Klinoptilolit DSC Analizi

Kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir madde ile referans maddesi arasındaki enerji girdi veya çıktı farkını sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçer. Piklerin altında kalan alanlar reaksiyon esnasında numune tarafından verilen veya alınan ısıyla, piklerin yükseklikleri de reaksiyonun oluşma hızı ile orantılıdır

Numunelerin DSC analizleri Seteram marka, 151R Model DSC termal analiz cihazında $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında ve akış hızı $20 \text{ ml}/\text{dak}$. azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.10. Doğal klinoptilolitin DSC eğrisi



Şekil 7.11. HDTMA-modifiye klinoptilolitin DSC Eğrisi

Doğal klinoptilolit numunesinin DSC eğrisinde (Şekil 7.10), 262 °C’de görülen pik yapıdaki suyun uzaklaştığını gösterir. Yapıdaki su kaybindan dolayı oluşan bu pikin endotermik reaksiyona karşılık gelen entalpi değeri 266 J/g olarak hesaplanmıştır.

Şekil 7.10 ile Şekil 7.11 karşılaştırıldığına HDTMA-klinoptilolite ait DSC eğrisinde 404 °C ve 443 °C’deki ekzotermik pikler organik bir bileşik olan HDTMA ya ait adsorpsiyon pikleridir. Bu pikler zeolit yapıya adsorplanan HDTMA’da bulunan karbonların yanması sonucu oluşan piklerdir. Doğal klinoptilolitte bu pikler görülmemektedir.

7.6. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectra) Analizleri

Doğal klinoptilolitin, HDTMA-modifiye klinoptilolitin ve NO₃ adsorplanmış HDTMA-klinoptilolitin FTIR analizleri Anadolu Üniversitesi BİBAM’da bulunan “Perkin Elmer” marka FTIR spektrometresinde, 400 - 4000 cm⁻¹ bölgesinde alınmıştır. Numunelerin analizlerinden önce, numunelerin yüzey suyunun uzaklaştırılması için 110 °C’de 24 saat etüvde kurutuldu. Tane boyutu 63 µm’den daha küçük olan 1 mg numune, KBr ile karıştırıldı ve hidrolik bir presle bir tonluk basınç uygulanarak 0.5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında tabletler haline getirildi.

Doğal zeolitlere ait FTIR spektroskopik verilerin oldukça az olduğu görülmüştür. Zeolitlerin çatı titreşimleri uzak IR ve orta IR bölgelerinde tipik pikler verir. Orta IR bölgesindeki (1200-300 cm⁻¹) analizler, değişik zeolit yapıların karakterizasyonunda ve gruplandırılmasında yardımcı olur. dört yüzlü yapıya sahip silikatlarda, 1250-920 cm⁻¹ bölgesinde asimetric gerilme, 720-650cm⁻¹ bölgesinde simetrik gerilme, 500-420 cm⁻¹ bölgesinde Al-O titreşim piki görülür. Bütün doğal zeolitler için en şiddetli absorpsiyon, 1250-660 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. Ayrıca 1640 cm⁻¹ de adsorplanmış sudan kaynaklanan bir deformasyon titreşim piki gözlenir.

Doğal zeolitin FTIR spektrumu incelendiğinde, klinoptilolitin karakteristik piki olan 1200-900 cm⁻¹ aralığında (Al, Si)-O titreşim piki görülür. Yayvan olan bu pik, asimetric titreşim pikidir. 415 cm⁻¹ ve 467 cm⁻¹ deki küçük ve sivri pikler (Al,Si)-O iç esneme pikidir. 1653 cm⁻¹ deki pik, (Al, Si)-OH bağından kaynaklanan OH esneme pikidir. 673 cm⁻¹ deki pik dörtyüzlünün simetrik gerilme

titreşiminden kaynaklanır. 793 cm^{-1} deki keskin pik dörtyüzlünün asimetrik gerilme titreşiminden kaynaklanır. 723 cm^{-1} deki yayvan pik ise Si-O-Si bağının asimetrik gerilme pikidir. 1649 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} deki pikler OH eğilme titreşim pikidir.

3330 cm^{-1} deki yayvan pik OH piki, 3200 cm^{-1} ile 3400 cm^{-1} arasındaki pikler ise N-H bağından kaynaklanan piklerdir.

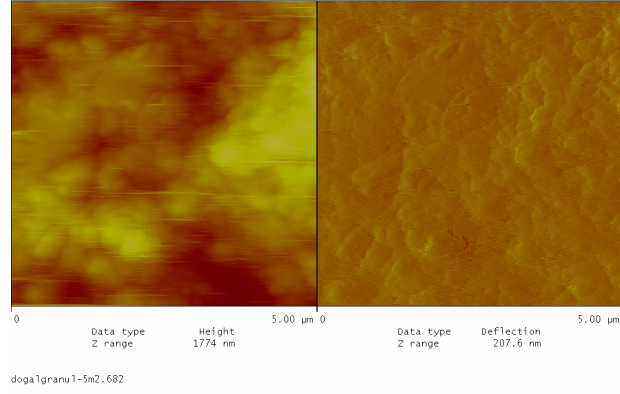
Gördes yöresine ait doğal klinoptilolit IR spektrumu pikleri ile literatürdeki IR spektrum piklerinin birbiriyle örtüşükleri görüldü.

Doğal klinoptilolit spektrumunda bulunmayan ancak HDTMA-klinoptilolitlerde gözlenen 2920 cm^{-1} civarındaki pik C-H bağlarından, 2850 cm^{-1} civarında gözlenen pikler ise N-H bağlarından kaynaklanan piklerdir. Bu pikler 5×10^{-2} M HDTMA ile hazırlanmış klinoptilolitte daha şiddetli gözlenmektedir.

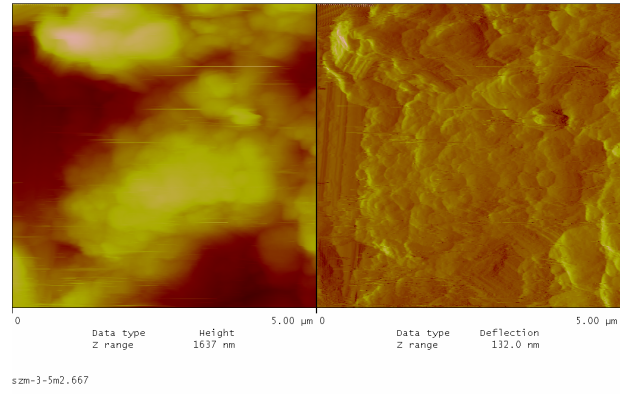
NO_3 tutmuş olan modifiye klinoptilolit spektrumunda 1615 cm^{-1} 'deki pik, O- NO_2 nitrat pikidir (Pretsch ve ark. 2000)(Ek-2).

7.7. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) Analizi:

Doğal zeolitin ve HDTMA formundaki zeolitin AFM görüntüleri zeolit numunesinin HDTMA'yı adsorpsiyonunun gerçekleştiğini desteklemek amacıyla alınmıştır. Analiz GYTE Malzeme Bilimleri Araş. Laboratuvarında Nanoscope II Contact Mode Atomik kuvvet mikroskopunda çekilmiştir. SEM'e göre en büyük avantajı yüzeyi incelenecek olan malzemenin iletken olması yanısıra yalıtkan da olabilmesidir. Ancak AFM'de zeolitin görüntüsü alınırken karşılaşılan en büyük sorun yüzeyin pürüzlü olması nedeniyle yansımaların olmasıdır. (Şekil 7.12)



(a)



(b)

Şekil 7. 12. (a) Doğal klinoptilolitin AFM görüntüsü (b) $5 \times 10^{-3} \text{M}$ HDTMA ile modifiye edilmiş doğal klinoptilolitin AFM görüntüsü

7.8. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

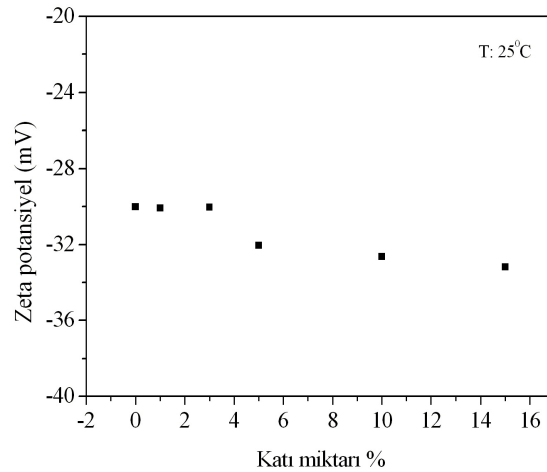
Zeta Potansiyeli (ζ), bir sıvı çözelti içerisindeki mineral parçacıkların ölçülebilen yüzey potansiyelidir. Çözelti içerisinde adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasındaki elektrostatik etkileşimlerin belirlenmesi katı parçacıkların zeta potansiyel ölçümleri ile gerçekleşmektedir. Örneğin su veya bir çözelti içerisinde bulunan negatif yüzey yüküne sahip bir katı malzemenin yüzeyinde bulunan elektriksel yüklerden kaynaklanan bir elektriksel potansiyeli (ψ_K) vardır. Çözelti içerisindeki zıt işaretli pozitif denge iyonları yüzey yakınında sabit bir tabaka oluştururlar. Bu tabakaya “Stern Tabaka” (elektriksek çift tabaka) adı verilir. Bu

denge iyonları yüzey yükünü dengelemeye çalışırlar ve yüzeyden uzaklaştıkça konsantrasyonu azalarak çözeltinin konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye ulaşıldığında, katı parçacığın yüzeyindeki elektriksel yük (ψ_K) difüze tabakada bulunan iyonların oluşturduğu elektriksel yük (ψ_D) ile dengelenir. Yani mineral parçacığın yüzey potansiyeli (ψ_K) sıfıra inecektir.

Doğal haldeki zeolitin öncelikle gram cinsinden katı miktarına göre zeta potansiyeli, sıfır yük noktası ve son olarak da tek, çift ve üç değerlikli elektrolit çözeltileri içerisinde farklı konsantrasyonlara göre zeta potansiyelleri incelenmiştir. Bu ölçümler “Karışık Modlu Faz Analizli Işık Saçınımı” (M3-PALS: Mixed Mode Measurement Phase Analysis Light Scattering) ilkesiyle çalışan Malvern marka Zeta-NanoSizer ile gerçekleştirilmiştir.

7.8.1. Doğal Klinoptilolitin Katı Miktarına Göre Zeta Potansiyelinin Değişiminin Belirlenmesi

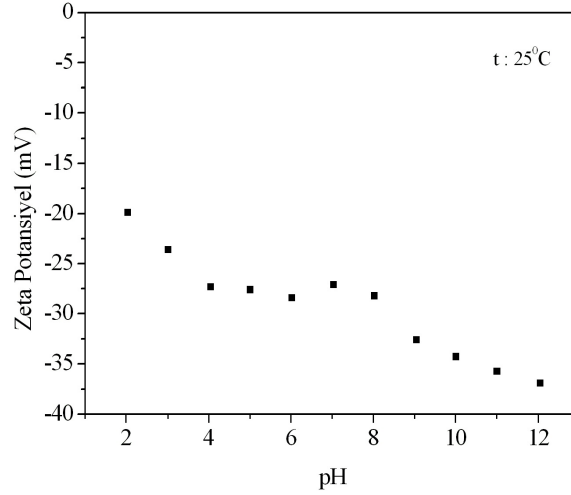
Doğal klinoptilolitin katı miktarına göre zeta potansiyel değişimi Şekil 7.13’de verilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere zeolitin katı miktarının zeta potansiyeli üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Miktarın artması ile zeta potansiyel değerinin azalmasına neden olarak zeolitin yapısında bulunan ve bulunduğu sıvı içerisinde çözünebilen toprak alkali metal katyonlarının bulunması gösterilebilir.



Şekil 7. 13. Doğal klinoptilolitin katı miktarına göre zeta potansiyel değişimi

7.8.2. Doğal Zeolitin Sıfır Yük Noktası'nın (s.y.n.) Belirlenmesi:

Doğal zeolitin s.y.n.'nin belirlenmesi için deiyonize suda pH'ya göre zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. pH 2-12 aralığında yapılan ölçümler sonucunda doğal zeolite ait s.y.n.'nin olmadığı tesbit edilmiştir. Taranan bütün pH değerlerinde zeolit parçacıklarının negatif yüzey yüküne sahip olduğu grafikte görülmektedir.



Şekil 7. 14. Doğal klinoptilolitin pH'ya göre zeta potansiyel değişimi

7.8.3.Farklı Değerlikli Katyonlar Varlığında Zeolitin Zeta Potansiyel Değişimi

Burada doğal zeolit örneklerinin çeşitli konsantrasyonlarda NaCl, KCl, LiCl, CaCl₂, MgCl₂, FeCl₃ ve Al(NO₃)₃ gibi farklı elektrolitlerin içerisinde elektrokinetik özellikleri incelenmiştir. Bu işlemler sırasıyla şu şekilde yapılmıştır:

- 5×10^{-2} mol/l stok çözeltilerden 50 ml'lik 1×10^{-4} - 5×10^{-2} mol/l arası çözeltiler hazırlandı. Bu çözelti içerisine önceden deiyonize su ile birkaç kez yıkanmış ve kurutulmuş parçacık boyutu 100 μm 'den daha küçük 0.5 gram zeolit ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 4 saat süreyle karıştırılır.

- Katı-sıvı ayrımı için karışım yaklaşık 24 saat bekletildikten sonra üstte kalan berrak kısımdan bir şırınga yardımıyla alınarak hücre içerisine yeteri kadar enjekte edilir. Hücre cihaza yerleştirilir.
- Bütün ölçümler 25 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

Elde edilen Zeta potansiyeli, iletkenlik, pH ve mobilite değerleri Çizelge 7.6-7.7-7.8-7.9-7.10-7.11 ve 7.12’de verilmiştir.

Şekil 7.15’de verilen grafikte görüldüğü gibi +1 değerlikli Na⁺ iyonları 1x10⁻⁴ M’lık konsantrasyonda -41.02 mV iken 5x10⁻⁴ M – 1x10⁻² M aralığında zeolitın zeta potansiyeli üzerine etkisi olmamaktadır. Bu durum Na⁺ iyonlarının zeolitın kristal yapısında bulunan tek (Na⁺, K⁺) ve çift (Ca²⁺, Mg²⁺) değerlikli katyonlarla ekivalen olarak yerdeğiştirmesi ile açıklanabilir. Aynı şekilde KCl, 1x10⁻⁴ M ile 5x10⁻² M aralığında, LiCl ise 5x10⁻³ M ile 5x10⁻² M aralığında sabit kalmıştır.

Şekil 7.16.ve Şekil 7.17’de +2 (Mg²⁺, Ca²⁺) ve +3 (Al³⁺, Fe³⁺) değerlikli katyonlara göre zeolitın zeta potansiyelinin 1x10⁻³ M ile 5x10⁻² M aralığında fazla değişim göstermemesi ise yapıda bulunan tek değerlikli (Na⁺, K⁺ gibi) katyonlarla yerdeğiştirmesi sırasında daha fazla katyon kullanmasıdır. Çünkü iyon değiştirme işlemi stokiyometrik bir işlem olup, zeolit çözeltiden +2 değerlikli katyon (Mg²⁺, Ca²⁺) alıyorsa zeolitın yapısından çözeltiliye iki adet +1 değerlikli katyon geçecektir. Dolayısıyla +1 değerlikli iyonlar daha geç yani daha yüksek konsantrasyonlarda iyon değiştirme kapasitesini tamamlayacaklardır. İyon değiştirme kapasitesinin tamamlandığı 5x10⁻³ M’den sonra ortama verilen +1 değerlikli iyonlar çözelti içerisindeki yüzey yükü negatif olan zeolit taneciklerinin etrafında dengeleyici iyonlar olarak birikirler. Elektriksel çift tabaka genişler ve zeta potansiyel değeri NaCl ye göre, MgCl₂ ve CaCl₂ elektrolit çözeltisi için daha yüksek çıkar. Bir partikülün e.ç.t. kalınlığı yani “1/κ” çözeltideki iyonların konsantrasyonu (C) ve değerlik sayısı (Z) ile ters orantılıdır. e.ç.t.’nin geniş olması zeta potansiyelinin yüksek, dar olması ise zeta potansiyelinin düşük olmasını sağlar.

Çizelge 7.6. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda NaCl elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli

NaCl Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite [(µm/s)/(V/cm)]
1×10^{-4}	-41.02	7.6	1.196	-2.45
5×10^{-4}	-36.63	7.5	0.076	-2.05
1×10^{-3}	-35.09	7.3	0.069	-2.01
5×10^{-3}	-34.57	6.9	0.013	-1.96
1×10^{-2}	-35.96	7.0	0.089	-2.07
2×10^{-2}	-29.08	6.9	1.674	-1.92
3×10^{-2}	-26.21	6.8	1.772	-1.62
5×10^{-2}	-23.12	6.8	1.892	-1.65

Çizelge 7.7. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda KCl elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri

KCl Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite [(µm/s)/(V/cm)]
1×10^{-4}	-40.82	7.9	0.037	-3.22
5×10^{-4}	-35.33	7.6	0.086	-2.78
1×10^{-3}	-31.39	7.4	0.156	-2.53
5×10^{-3}	-30.92	6.8	0.773	-2.47
1×10^{-2}	-30.82	6.7	1.564	-2.43
2×10^{-2}	-30.76	6.7	1.412	-2.41
3×10^{-2}	-30.63	6.8	1.418	-2.49
5×10^{-2}	-30.58	6.8	7.037	-2.45

Çizelge 7.8. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda LiCl elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri

LiCl Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite [(µm/s)/(V/cm)]
1×10^{-4}	-38.03	7.3	0.020	-2.998
5×10^{-4}	-37.45	6.6	0.084	-2.953
1×10^{-3}	-33.58	6.3	0.0129	-2.647
5×10^{-3}	-39.31	6.4	0.655	-3.099
1×10^{-2}	-41.88	6.6	1.199	-3.300
2×10^{-2}	-42.07	6.6	1.251	-3.471
3×10^{-2}	-42.92	6.6	1.254	-3.582
5×10^{-2}	-43.25	6.5	1.315	-3.671

Çizelge 7.9. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda CaCl₂ elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri

CaCl ₂ Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite [(µm/s)/(V/cm)]
1x10 ⁻⁴	-33.06	6.8	0.08	-2.606
5x10 ⁻⁴	-26.21	7.3	0,16	-2.066
1x10 ⁻³	-19.85	7.2	0.29	-1.565
5x10 ⁻³	-16.25	6.8	1.43	-1.281
1x10 ⁻²	-14.73	6.7	2.95	-0.967
2x10 ⁻²	-13.15	6.7	4.98	-0.875
3x10 ⁻²	-12.25	6.6	5.54	-0.816
5x10 ⁻²	-11.16	6.6	11.16	-0.967

Çizelge 7.10. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda MgCl₂ elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri

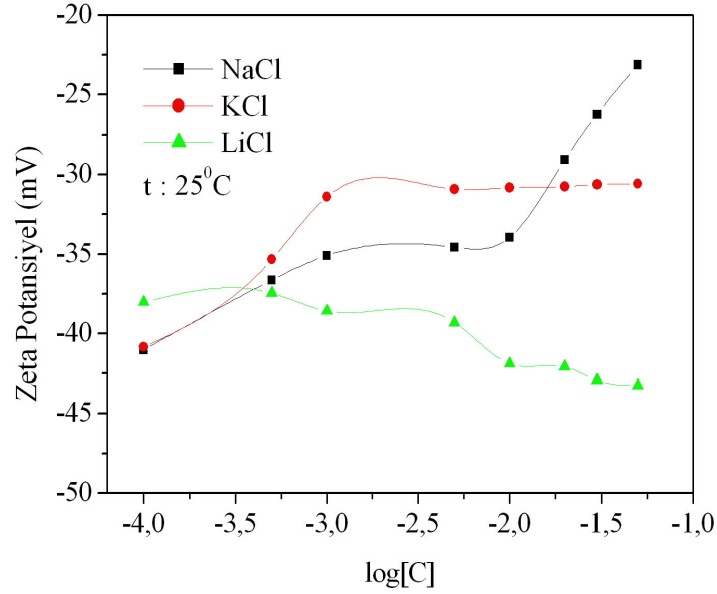
MgCl ₂ Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite [(µm/s)/(V/cm)]
1x10 ⁻⁴	-29.30	6.7	0.0766	-2.300
5x10 ⁻⁴	-25.34	6.8	0.1720	-1.925
1x10 ⁻³	-16,05	6.9	0.288	-1.265
5x10 ⁻³	-14.15	7.1	0.688	-1.116
1x10 ⁻²	-15.13	7.2	2.424	-1.193
2x10 ⁻²	-14.07	7.2	3.978	-1.856
3x10 ⁻²	-12.79	7.2	5.987	-1.265
5x10 ⁻²	-9.80	7.3	9.447	-0.773

Çizelge 7. 11. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda FeCl₃elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri

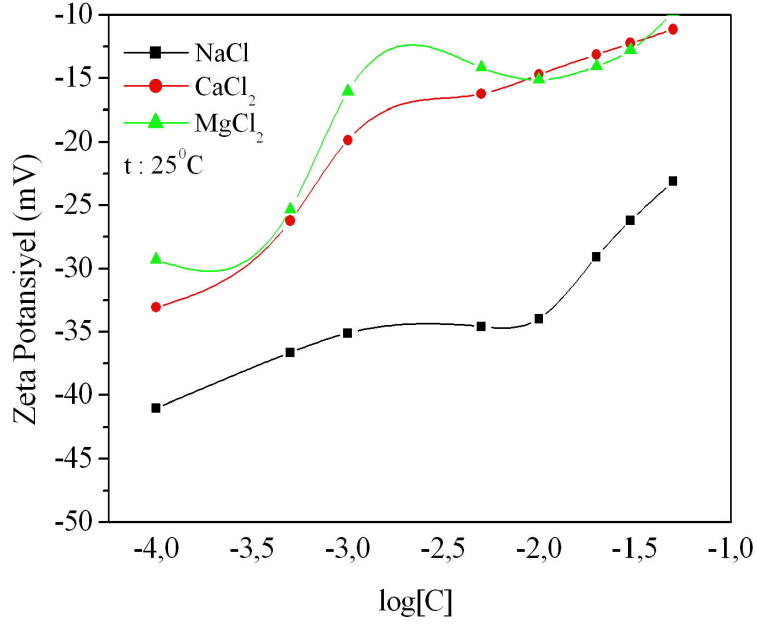
FeCl ₃ Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite [(µm/s)/(V/cm)]
1x10 ⁻⁴	-30.66	8.3	0.083	-2.406
5x10 ⁻⁴	-5.26	8.1	0.560	-0.412
1x10 ⁻³	-5.59	7.9	0.582	-0.363
5x10 ⁻³	31.43	7.8	3.196	2.460
1x10 ⁻²	37.40	7.6	11.330	2.930
2x10 ⁻²	23.86	7.5	8.180	1.870
3x10 ⁻²	29.70	7.5	10.960	2.320
5x10 ⁻²	21.43	7.4	16.000	1.680

Çizelge 7. 12. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektrolit çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri

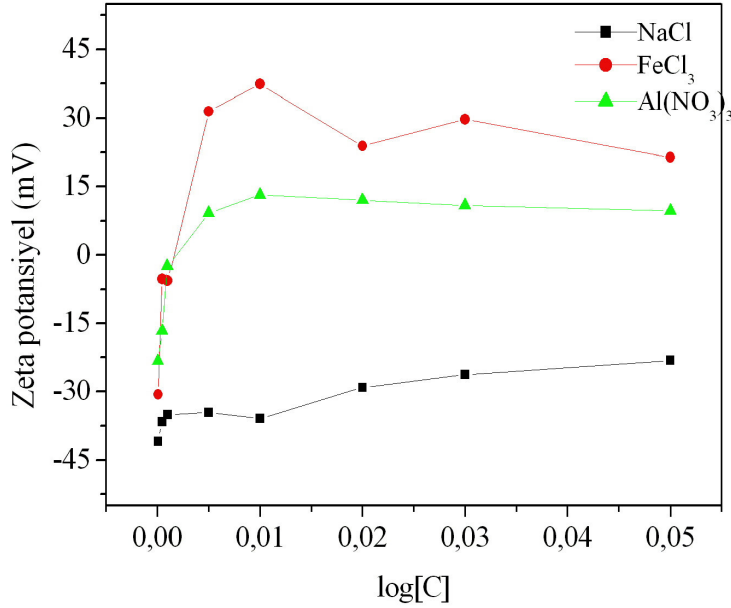
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité [($\mu\text{m/s}$)/(V/cm)]
1×10^{-4}	-23.26	5.6	0.146	-1.826
5×10^{-4}	-16.60	4.9	0.217	-1.300
1×10^{-3}	-2.40	4.1	0.393	-0.188
5×10^{-3}	9.26	3.8	1.960	1.610
1×10^{-2}	13.25	3.7	3.426	2.039
2×10^{-2}	12.06	3.6	6.783	1.657
3×10^{-2}	10.92	3.6	8.569	1.986
5×10^{-2}	9.71	3.4	13.800	0.761



Şekil 7. 15. Doğal zeolitin tek değerlikli elektrolit çözeltisi içinde konsantrasyona göre zeta potansiyeli değişimi



Şekil 7. 16. Doğal zeolitin çift değerlikli elektrolit çözeltisi içinde konsantrasyona göre zeta potansiyeli değişimi



Şekil 7. 17. Doğal zeolitin üç değerlikli elektrolit çözeltisi içinde konsantrasyona göre zeta potansiyeli değişimi

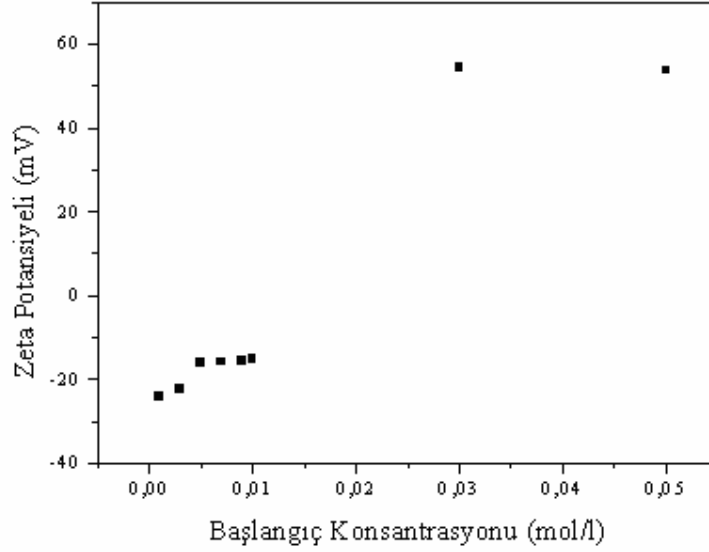
7.8.4. Doğal klinoptilolit numunelerinin çeşitli HDTMA çözeltilerinin içerisinde zeta potansiyellerinin belirlenmesi ve konsantrasyonların zeta potansiyeline etkisi

Bir yüzey aktif maddesi olarak bilinen HDTMA'nın zeolit yüzeyine adsorplanmasıyla katı yüzeyinin zeta potansiyelinde bir değişim gerçekleştiği literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Ersoy 2000). Bu durum göz önüne alınarak, HDTMA'nın zeolit üzerine adsorpsiyon mekanizmasını açıklayabilmek için çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanmış HDTMA çözeltileri içerisinde zeolit yüzeyinin zeta potansiyelinin değişimi belirlenmiştir.

HDTMA'nın ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$) zeolit yüzeyindeki katyonlarla (Ca^{2+} , Na^+ ,...) yerdeğiştirmesi nedeniyle $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ M başlangıç konsantrasyonu değerleri arasında zeolitin zeta potansiyelinde fazla bir değişim gözlenmemektedir. Ancak 3×10^{-2} M başlangıç konsantrasyonunda denge konsantrasyonunun artmasıyla zeta potansiyeli artmıştır. Bu şöyle açıklanabilir: Konsantrasyonun artmasıyla HDTMA molekülleri arasında hidrofobik (zincir-zincir) ve elektrostatik etkileşim nedeniyle adsorpsiyon miktarı artmakta ($1,6 \times 10^{-2}$ mol/l) ve yüzey pozitif duruma gelmektedir. Bu da yüzeyin artık hidrofobik olduğu anlamına gelmektedir.

Çizelge 7. 13. Doğal zeolitin çeşitli konsantrasyonlarda HDTMA çözeltisi içerisinde zeta potansiyeli ölçümleri

Başlangıç Konsantrasyonu (mol/l)	Denge Konsantrasyonu (mol/l)	Zeta Potansiyeli (mV)	İletkenlik (mS/cm)	Mobilite ($\mu\text{cm/Vs}$)
1×10^{-3}	1.5×10^{-5}	-24.00	0.232	-2.40
3×10^{-3}	1.9×10^{-5}	-22.40	0.536	-2.24
5×10^{-3}	3.4×10^{-5}	-16.10	0.891	-1.61
7×10^{-3}	7.1×10^{-5}	-15.80	0.773	-1.36
9×10^{-3}	5.6×10^{-4}	-15.50	1.57	-1.55
1×10^{-2}	6.7×10^{-4}	-15.20	0.150	-1.53
3×10^{-2}	1.6×10^{-2}	54.40	2.01	5.45
5×10^{-2}	1.9×10^{-2}	53.90	2.27	5.40



Şekil 7. 18. Zeolitin zeta potansiyeli üzerine HDTMA başlangıç konsantrasyonunun etkisi

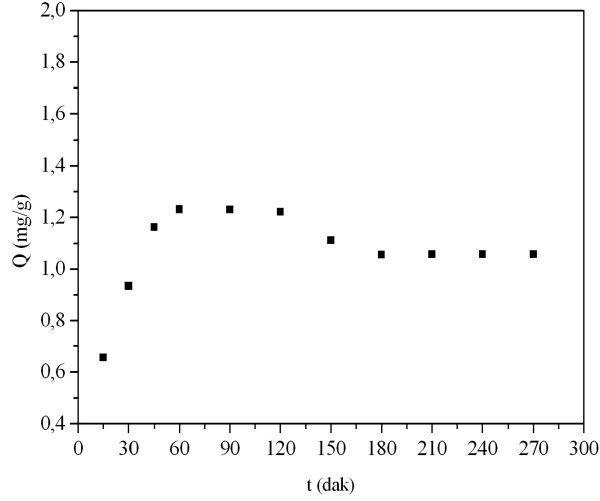
7.9. HDTMA-Klinoptilolit ile Sulu Çözeltilerden NO_3^- (Nitrat) Adsorpsiyonu

NO_3^- adsorpsiyonu için NaNO_3 tuzundan molaritesi 1000 mg/l olan 1 litre stok çözelti hazırlanmış ve bu stok çözeltilerden 5, 20, 50, 100, 150, 200 ve 250 mg/l seyreltik çözeltiler hazırlanmıştır. Nitrat adsorpsiyonu deneyleri 100 ml'lik erlenler içerisine 2,5 gram adsorban konulmuştur ve üzerine 100 ml NO_3^- çözeltisi ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 30 °C'de, 150 devir/dakika karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. NO_3^- tayinleri HACH-LANGE marka DR 5000 model UV-Visible Spektrometrede NitroVer5 test kitleriyle yapılmıştır.

7.9.1. Nitrat adsorpsiyonu için optimum etkileşim süresinin belirlenmesi

Adsorplanan NO_3^- miktarı (Q) üzerine etkileşim zamanının etkisi $C_0:50$ mg/l başlangıç konsantrasyonunda incelenmiştir (Şekil 7. 19). Grafikten de görüleceği gibi denge zamanının artmasıyla adsorpsiyon miktarı (Q) da artmaktadır. Maksimum adsorpsiyon değerine 60. dakika sonunda ulaşılmış ($Q_{\text{maks}}=1,232$ mg/g) ve bu süreden sonra adsorpsiyon miktarında bir artış olmamıştır. 150.

dakikadan itibaren adsorpsiyon miktarında düşüş gözlenmiştir. Bunun düşüşün nedeni, desorpsiyon işlemi olabilir.

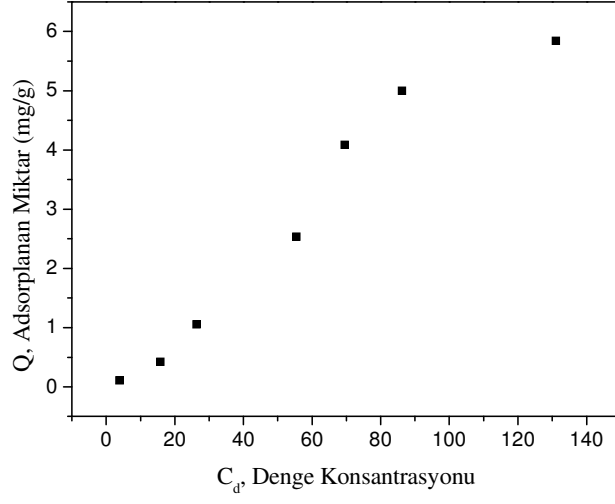


Şekil 7. 19. Nitrat adsorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisi

Denge konsantrasyonuna göre adsorplanan nitrat miktarı incelendiğinde, denge konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan madde miktarı (Q) artmıştır (Şekil 7.20).

Çizelge 7. 14. HDTMA-Klinoptilolit ile nitrat adsorpsiyonu (pH:7,5-8,5; T:30°C; Karışım süresi: 1 saat; 150 dev/dak)

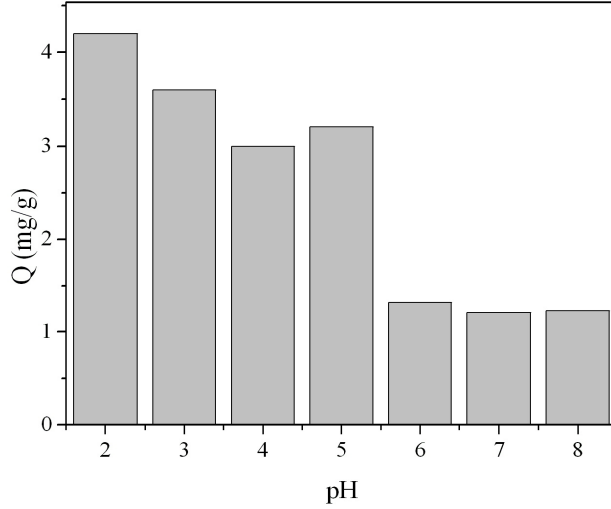
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	C_0	Denge Konsantrasyonu C_d (mg/L)	Adsorplanan HDTMA miktarı, Q (mg/g)
6,60		3,960	0,106
26,40		15,84	0,422
52,80		26,40	1,056
118,80		55,44	2,534
171,60		69,52	4,083
211,20		86,24	5,000
277,20		131,12	5,843



Şekil 7. 20. HDTMA-Klinoptilolitin nitrat adsorpsiyonu

7.9.2. Nitrat adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

Adsorpsiyon ortamının asidik ve bazik yapılmasıyla nitrat adsorpsiyonu kapasitesinin (Q) değişimini görmek amacıyla 2-8 pH aralığında, 50 mg/l başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.



Şekil 7. 21. Nitrat adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

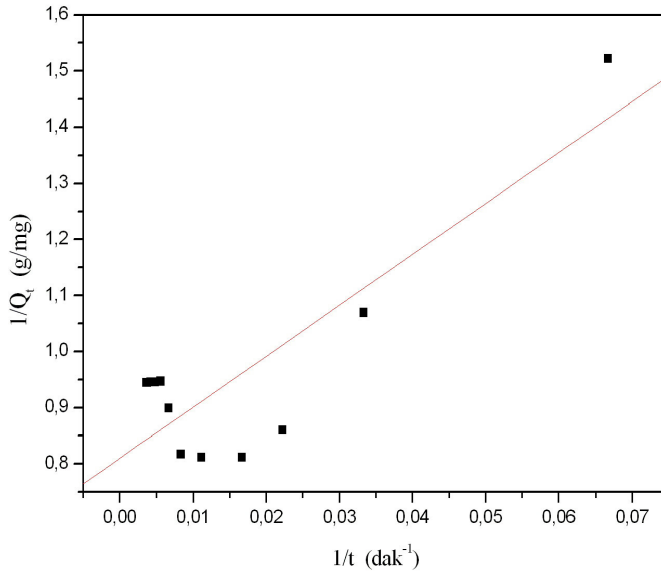
Maksimum NO_3^- adsorpsiyonu $\text{pH}=2$ 'de gerçekleştirilmiştir. Düşük pH değerlerinde (asidik ortamda) adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasının nedeni yüzeyde oluşan pozitif yük ile NO_3^- üzerindeki negatif yük arasında elektrostatik bir çekimin oluşmasıdır. Ortamın pH'sının artmasıyla negatif yüklerin sayısı artarken pozitif yüklerin sayısı azalmaktadır. Böylelikle adsorplayıcı yüzey üzerindeki yük elektrostatik itme yüzünden NO_3^- adsorpsiyonu azalmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ortamda bulunan OH^- iyonlarının fazla olması nedeniyle NO_3^- adsorpsiyon değeri azalmıştır. $\text{pH}=2$ 'de nitrat adsorpsiyonu 10,500 mg/g iken, $\text{pH}=8$ 'de 1,232 mg/g olarak elde edilmiştir.

7. 10. Adsorpsiyon Kinetikleri

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$\frac{1}{Q_t} = \left(\frac{k_1}{Q_{\max}} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (7.3)$$

Burada Q_t , farklı t zamanlarında adsorplanan madde miktarını (mg/g), Q_{\max} ; adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), k_1 ; adsorpsiyon için birinci dereceden hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir (Ho ve ark.1998).

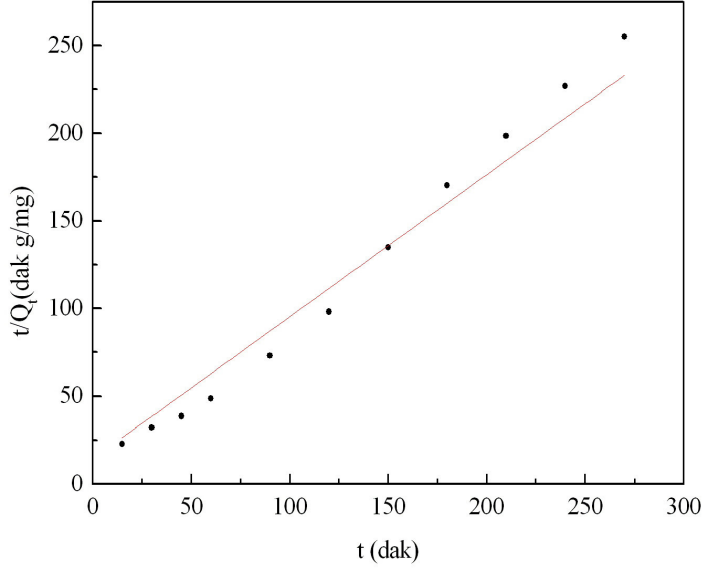


Şekil 7. 22. Nitrat adsorpsiyonunun birinci dereceden kinetik modeli

Pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği;

$$\frac{1}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_2 Q_{\max}^2} \right) + \frac{1}{Q_{\max}} t \quad (7.4)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada k_2 ikinci dereceden hız sabitidir.(mg/g.dak).(Ho ve ark.1996).



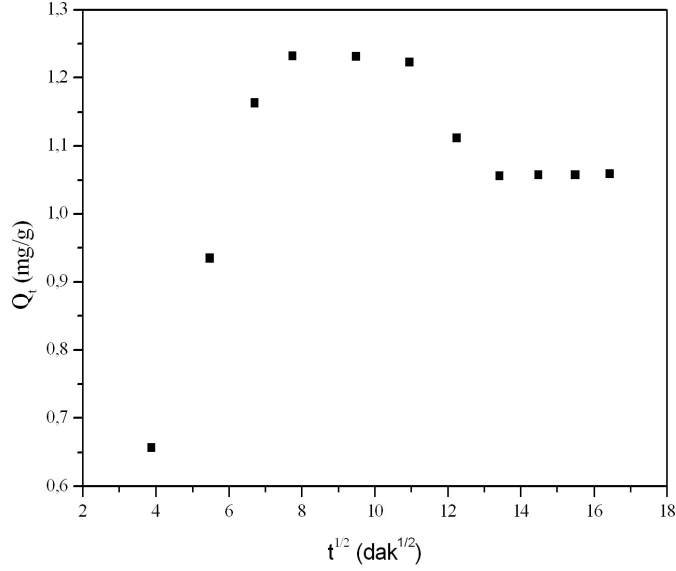
Şekil 7.23. Nitrat adsorpsiyonunun pseudo-ikinci dereceden kinetiği

Difüzyon kinetiği için en çok kullanılan

$$q_1 = k_p t^{1/2} \quad (7.5)$$

eşitliği partiküller arası difüzyon için geçerlidir.

Burada k_p partiküller arası difüzyon hız sabiti göstermektedir (mg /g dak^{1/2}) göstermektedir.(Weber ve ark. 1963). Denklem (7.5)'deki $t^{1/2}$ değerlerine karşı Q_t grafiği çizildiğinde eğimi k_p olan doğru elde edilir.



Şekil 7. 24. Nitrat adsorpsiyonunun partiküller arası difüzyon kinetiği

Hız belirleyen basamak partiküller arası difüzyondan kaynaklanıyor olabilir. Şayet partiküller arası difüzyon gerçekleşiyorsa $Q_t-t^{1/2}$ grafiği doğrusal ve orijinden geçerse partiküller arası difüzyondan bahsedilebilir. Bu grafik başlangıçta doğrusal ve 60. dakikaya kadar bir plato yapmaktadır (Şekil 7.24). Grafiğin doğrusal kısmının eğiminden hesaplanan k_p değeri $0,0768 \text{ mg/g dk}^{1/2}$ değerindedir. Korelasyon sabiti ise $R_p^2=0,927$ 'dir. Bu sonuçlar, modifiye klinoptilolit üzerine NO_3^- adsorpsiyonunun 60. dakikaya kadar partiküller arası difüzyon modeline uyduğunu göstermektedir.

Nitrat adsorpsiyonu için k_1 , k_2 , Q_{maks} , R_1^2 ve R_2^2 bu grafiklerden hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 7.15'de verilmiştir. Birinci dereceden kinetik model için hesaplanan korelasyon sabiti (R_1^2) $0,731$ 'dir. Bu sonuç HDTMA-klinoptilolit üzerine birinci dereceden kinetik modele uymadığını göstermektedir. Buna karşın pseudo-ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu sonucuna varılabilir.

Çizelge 7.15. HDTMA-klinoptilolit üzerine nitrat adsorpsiyonu için kinetik veriler

Birinci dereceden kinetik model			Pseudo-ikinci dereceden kinetik model			Partiküller arası difüzyon modeli	
Q_{maks} (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	R_1^2	Q_{maks} (mg/g)	k_2 (dak ⁻¹)	R_2^2	k_p (mg/gdak ^{1/2})	R_p^2
1,234	11,213	0,731	1,234	0,046	0,973	0,0768	0,727

7.11. Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir izotermi;

$$\frac{C_d}{Q_d} = \frac{1}{Q_{maks} K_L} + \frac{C_d}{Q_{maks}} \quad (7.6)$$

olarak yazılır. Burada C_d nitratın denge konsantrasyonu, Q_{maks} adsorplanan maksimum nitrat kapasitesi, K_L Langmuir sabitidir.

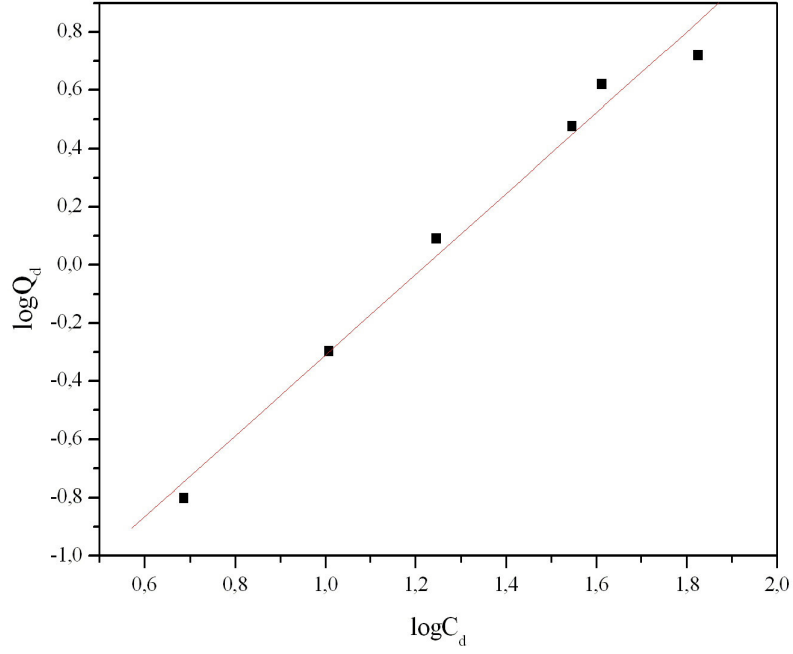
Şekil 7.25’de HDTMA-modifiye klinoptilolit üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi görülmektedir. Freundlich izoterm denklemini aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$Q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (7.7)$$

Burada Q_d ; adsorplanan madde miktarı(mg/g), K_F ve n ; Freundlich izoterm sabitleri ve C_d ; denge halindeki çözeltideki adsorplanan madde konsantrasyonudur (mg/l). Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınırsa, denklem;

$$\log Q_d = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_d \quad (7.8)$$

şeklini alır. Böylece, $\log C_d$ ’ye karşı $\log Q_d$ çizildiğinde doğrusal bir grafik elde edilecektir. Bu doğrunun eğimi ($1/n$) ve ordinatı kesim noktası ise $\log K_F$ olur. Buradan da K_F ve n sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 7.16).



Şekil 7. 25. Nitrat adsorpsiyonunun Freundlich izoterm eğrisi

Nitrat adsorpsiyonunun Langmuir izoterm verileri Çizelge 7.16’da verilmiştir. Çizelge 7.17’deki korelasyon katsayıları incelendiğinde HDTMA-klinoptilolit üzerine NO₃⁻ adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uymadığı (R²=0,757) fakat Freunlich izotermi ile (R²=0,985) uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 7.16. Adsorpsiyon verileri

Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
K _L (l/g)	Q _{maks} (mg/g)	R ²	K _F (l/g)	n	R ²
7,979x10 ⁻³	12,140	0,757	0.020	0.720	0,985

8. DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI VE ÖNERİLER

Gördes (Manisa) yöresine ait olan doğal zeolitin XRF ile kimyasal ve birim hücre analizi sonucunda birim hücredeki atom miktarları ile Si/Al oranı tespit edilmiştir. Boles'in zeolitleri sınıflamasına göre Si/Al oranları höylandit ve klinoptilolit ayrımı için kullanılmaktadır. Boles Si/Al oranı 4'ten küçük ise doğal zeolitin höylandit, 4'ten büyük ise klinoptilolit olarak tanımlanabileceğini belirtmiştir. Bu sınıflandırmaya göre, Si/Al oranı 5,36 olduğundan kullanılan numunelerin klinoptilolit olduğu sonucuna varılmıştır.

Doğal zeolitin DTA analizine göre 50 °C ile 100 °C aralığındaki endotermik pik, ısı alımı sonucunda yapıda bulunan zeolitik su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. TGA analizinde bu aralıkta meydana gelen kütle kaybı DTA eğrisi ile uyumludur.

Çalışmada kullanılan doğal zeolitin B.E.T. modeline göre yüzey alanı 16,2 m²/g, yoğunluğu ise 2,16 g/cm³ olarak bulunmuştur.

Gördes (Manisa) yöresine ait doğal klinoptilolit numunelerinin toplam ve etkin katyon değişim kapasitelerinin tayini kolon yöntemi esas alınarak yapılmış, Na⁺ ve K⁺ katyonlarının yer değiştirmesi ile K.D.K_t'si 196 meg/100g, K.D.K_e'si (192 meg/100 g) olarak belirlenmiştir.

Doğal zeolitin sulu ortamda pH deneyleri yapılmış ve bu mineralin amfoterik özelliğine bağlı olarak bazik ve asidik ortamı sürekli nötralize etme özelliğine sahip olduğu görülmüştür. 0.01M'lık HCl çözeltisinin pH değeri 1.969, olarak ölçülmüştür. pH'sı 1.96 olan HCl çözeltisinin içerisine (asidik ortam) zeolit attığımız andan itibaren 10 dakika içerisinde pH değeri 2.32'e, 30 dakika sonunda 2.44'e, 90 dakika sonunda 2.50'ye ulaşmaktadır. Bundan sonraki sürede hızlı bir değişim olmamakta ve yaklaşık 240 dakika sonra çözelti pH'sı 2.83 civarında dengeye ulaşmaktadır. Çözeltinin proton konsantrasyonundaki değişim göz önüne alındığında HCl çözeltisi ile doğal zeolitin yıkanması sırasında iki mekanizmanın gerçekleştiği literatürde verilmiştir: Zeolitteki safsızlıkların çözünerek yapıdan uzaklaşması (I. mekanizma) ve iyon değişimi ile çözeltideki H⁺ iyonları zeolite geçerken zeolitteki katyonların da çözeltiye geçmesi (II. mekanizma). Çözeltinin proton konsantrasyonundaki başlangıçta görülen hızlı düşme, ortamdaki H⁺

iyonlarının azalması ile açıklanabilir. 0.01M NaOH çözeltisinin pH değeri 13 olarak ölçülmüştür. NaOH çözelti ile (bazik ortam) zeolitin temas ettiği andan itibaren 10 dakika içerisinde pH değeri 11.65'e, 30 dakika sonunda 11.45'e, 90 dakika sonunda 11'e ulaşmaktadır. Bundan sonraki sürede hızlı bir değişim olmamakta ve yaklaşık 240 dakika sonra çözelti pH'sı 10.5 civarında dengeye ulaşmaktadır. Çözeltinin pH değerindeki bu azalma, bazik ortamda (pH>10) bir kısım Si atomunun yapıyı terk ederek çözeltiliye geçmesi ve OH⁻ iyonları ile Si(OH₃)⁻ ve Si(OH₄)⁻ gibi yapılar oluşturmasıdır. Ayrıca zeolitin içerdiği safsızlıklardan çözeltiliye geçen Mg²⁺ ve Fe³⁺ iyonlarının OH⁻ iyonları ile birleşerek ortamdaki hidroksil iyonlarının azalması ile açıklanabilir.

HDTMA adsorpsiyon miktarı klinoptilolit artmasına bağlı olarak azalmaktadır. Örneğin 1,00 gram klinoptilolit kullanıldığında adsorplanan madde miktarı $4,87 \times 10^{-4}$ mol/g iken, 6,00 gram klinoptilolit kullanıldığında bu değer $8,16 \times 10^{-5}$ mol/g olmaktadır.

Başlangıç konsantrasyonu (C₀), 5×10^{-3} M olan ile yapılan deneyde birinci saat sonunda $1,87 \times 10^{-5}$, ikinci saat sonunda $1,94 \times 10^{-5}$ ve üçüncü saat sonunda tamamen dengeye ulaşan sistemde adsorpsiyon miktarı yaklaşık olarak $1,95 \times 10^{-5}$ mol/g olmaktadır. Adsorpsiyon işlemi üçüncü saat sonunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığını, HDTMA modifiye zeolitlerin hazırlanmasında üç saatlik bir sürenin yeterli olduğunu göstermektedir.

Klinoptilolit HDTMA'yı adsorplaması iyon değişimi, hidrofobik ve elektrostatik etkileşim olmak üzere üç ayrı etkileşim ile gerçekleşir. Başka bir deyişle yaklaşık olarak $7,94 \times 10^{-5}$ mol/g adsorpsiyon miktarı değerine kadar tek tabakalı adsorpsiyon, bu noktadan sonra ise çift tabakalı adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Tek tabakalı adsorpsiyon HDTMA'nın polar grubunun klinoptilolit dış yüzeyinde bulunan değişebilir katyonları ile (M⁺¹ ve M⁺²) iyon değişimi sonucu gerçekleşir. Çünkü pozitif yüklü polar gruba sahip HDTMA katyonu, klinoptilolit kanal gözeneklerinden geçemeyecek kadar büyüktür. (Ersoy ve Çelik 2002). Çift tabaka adsorpsiyon ise iyon değişimi ile çözeltiliye geçen M⁺¹ ve M⁺² (Na⁺¹, K⁺¹, Ca⁺², Mg⁺²) katyonlarının dengeye ulaştığı andan itibaren başlamaktadır. Konsantrasyon miktarı arttığında, hidrokarbon zincirler aralarında van der Waals kuvvetleriyle ikinci tabakayı oluşturur. Konsantrasyon

miktarı daha da arttığında hidrokarbon zincirlerin etkileşimi daha etkin hale gelerek misellerin oluşumu gerçekleşir. Denge konsantrasyonunun $1,14 \times 10^{-2}$ M olduğu değerlerde, maksimum adsorpsiyon miktarına ($Q_{\max}=2,28 \times 10^{-4}$ mol/g) ulaşılmaktadır. Bu konsantrasyon aynı zamanda HDTMA'nın kritik misel konsantrasyonudur. Bu konsantrasyon değerinden sonra klinoptilolitin HDTMA'yı adsorplama kapasitesi tamamlanır.

Şekil 7.15, Şekil 7.16 ve Şekil 7.17'ye bakıldığında şu sonuç çıkmaktadır. Doğal halde yaklaşık -35 mV olan zeta potansiyeli değeri tek (Na^+ , K^+) ve çift (Ca^{+2} , Mg^{+2}) değerlikli iyonlar varlığında belirli konsantrasyonlarda belirli miktarda azalmaktadır, ancak yüzey işaretini negatiften pozitifte çevirememektedir. Zeta potansiyeldeki azalma çift valanslı iyonlar varlığında daha fazla iken tek değerliliklerde daha azdır. Bu durum e.ç.t. kalınlığının iyon değerlik sayısı ile ters orantılı olmasından kaynaklanmaktadır. Yani Ca^{+2} ve Mg^{+2} varlığında zeolitın elektriksel çift tabakası daha çok bastırılmaktadır (Ersoy ve Çelik 2002). Diğer yandan Al^{+3} ve Fe^{+3} gibi üç değerlikli iyonlar varlığında zeolitın yüzey işaretinin iyon konsantrasyonunun artmasıyla pozitifte geçtiği açıkça görülmektedir. Bu durum ise bu iyonların zeolit yüzeyine spesifik olarak adsorplanmasıyla açıklanabilir (Ersoy ve Çelik 2002).

HDTMA'nın ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$) zeolit yüzeyindeki katyonlarla (Ca^{+2} , Na^+ , ...) yer değiştirmesi nedeniyle 1×10^{-3} – 1×10^{-2} M başlangıç konsantrasyonu değerleri arasında zeolitın zeta potansiyelinde fazla bir değişim gözlenmemektedir. Ancak 3×10^{-2} M başlangıç konsantrasyonunda denge konsantrasyonunun artmasıyla zeta potansiyeli artmıştır. Konsantrasyonun artmasıyla HDTMA moleküllerinin zincirleri arasında hidrofobik ve elektrostatik etkileşim nedeniyle adsorpsiyon miktarı artmakta ($1,6 \times 10^{-2}$ M) ve yüzey pozitif duruma gelmektedir. Bu da yüzeyin artık hidrofobik olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum bizim için özellikle sıvı atıklarda anyonların ve organik kirleticilerin tutulmasında önemlidir.

HDTMA ile modifiye edilmiş klinoptilolit üzerine adsorplanan NO_3 miktarına (Q) etkileşim zamanının etkisi $\text{C}_0:50$ mg/l başlangıç konsantrasyonunda incelenmiştir (Şekil 7. 20). Denge zamanının artmasıyla adsorpsiyon miktarı (Q) artmıştır ve maksimum adsorpsiyon değerine 60. dakika sonunda ulaşılmıştır

($Q_{maks}=1,232$ mg/g). Bu süreden sonra adsorpsiyon miktarında bir artış olmamıştır. 150. dakikadan itibaren adsorpsiyon miktarında düşüş gözlenmiştir. Bunun düşüşün nedeni, desorpsiyon işlemi olabilir.

HDTMA-klinoptilolit üzerine nitrat adsorpsiyonu 2-8 pH aralığında araştırılmış ve adsorpsiyon kapasitesinin pH=2'de maksimum değerde olduğu görülmüştür (Şekil 7.22). Doğal pH'da (yaklaşık pH=7 değerinde) adsorplanan nitrat miktarı 1,232 mg/g iken, bu değer pH=2'de 10,50 mg/g olmaktadır. Adsorpsiyon ortamının asidik olması adsorpsiyon miktarını yaklaşık olarak 8,5 kat arttırmaktadır.

Nitrat adsorpsiyonu için k_1 , k_2 , Q_{maks} , R_1^2 ve R_2^2 korelasyon sabitleri Çizelge 7.16'da verilmiştir. Birinci dereceden kinetik model için hesaplanan korelasyon sayısı R_1^2 ; 0,731'dir. Bu sonuç HDTMA-klinoptilolit üzerine Birinci dereceden kinetik modele uymadığı, buna karşın pseudo-ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu sonucuna varılabilir.

Şayet $Q_t-t^{1/2}$ grafiği nitrat doğrusal ve orijinden geçiyorsa nitrat adsorpsiyonunun partiküller arası difüzyon ile gerçekleştiği söylenebilir. Bu grafik başlangıçta doğrusal ve 60. dakikaya kadar bir plato yapmaktadır (Şekil 7.25). Grafiğin doğrusal kısmının eğiminden hesaplanan k_p değeri 0,0768 mg/g dk^{1/2} değerindedir. Korelasyon katsayısı ise $R_p^2=0,727$ 'dir. Bu sonuçlar, modifiye klinoptilolit üzerine NO₃ adsorpsiyonunun 60. dakikaya kadar partiküller arası difüzyon modeline uyduğunu göstermektedir.

Nitrat adsorpsiyonunun Langmuir izotermine ait verileri Çizelge 7.17'de verilmiştir. Çizelge 7.17'deki korelasyon katsayıları incelendiğinde HDTMA-klinoptilolit üzerine NO₃ adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uymadığı ($R^2=0,757$) ancak Freunlich izotermi modeli ile ($R^2=0,985$) uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmanın ilk aşamasında, yığın yöntemi ile kuaterner amin grubu yüzey aktif maddesi olan HDTMA'nın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. İkinci aşamada ise, bir uygulama çalışması olarak, sularda kirlilik yaratan iyonlardan birisi olan NO₃'in, doğada bol miktarda bulunabilen doğal zeolit üzerine adsorpsiyon yöntemiyle giderimi çalışılmıştır.

Aynı çalışma, farklı sıcaklık parametreleri göz önüne alınarak yapılabilir ve termodinamik parametreleri hesaplanabilir. Kullanılan yüzey aktif maddesinin zincir uzunluğundan farklı zincir uzunluğuna sahip yüzey aktif maddeleri ile modifikasyon yapılarak anyon adsorpsiyonu incelenebilir. Gördes yöresi doğal zeoliti ile yapılan bu çalışma, farklı yörelere ait doğal zeolitler ile de yapılabilir ve sularda kirlilik yaratan farklı anyonların adsorpsiyonu araştırılarak sonuçlar kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

- Ackley, M.W., Giese, R.F. ve Yang, R.T. (1992), "Clinoptilolite: Untapped Potential for Kinetic Gas Separations", *Zeolites*, **12**, 780-788.
- Akbal, F. (2005), "Modifiye pomza ile 4-klorofenol gideriminin incelenmesi", *12. Ulusal Kil Sempozyumu*, (Ed: Yakupoğlu, T., Açlan, M. ve Köse, O.), 05-09 Eylül 2005, Van, 231-236.
- Akkurt, F., Alıcılar, A., ve Şendil, O. (2002), "Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması", *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **17(4)**, 83-91.
- Albin, P., Jurka, B. ve Janez, L. (2001), "Catalytic Denitrification Direct and Undirect Removal Nitrate from Potable Water", *Catalysis Today*, **66**, 503-510.
- Ames L.L. (1960), "The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite", *The American Mineralogist*, **45**, 689-700.
- Armbruster, T. (2001), "Clinoptilolite-Heulandite. Applications and Basic Research", *Studies in Surface Science And Catalysis*, **135**, 13-27.
- Armbruster, T. ve Gunter, M.E. (2001), "Crystal structures of natural zeolites, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications", (Ed: Bish, D.L. ve Ming, D.W.), *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **45**, 1-57.
- Aslan, Ş., Türkman, A., Övez, B., Yüksel, M., Sağlam, M. ve Alyanak, İ. (2001), "Ege Bölgesi, Urla ve Menemen Yöresinde Yeraltısu Kirliliğinin Belirlenmesi", *ÇevJeo'2001, Yeraltıuları ve Çevre Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, İzmir, 125-131.
- Aslan, Ş. ve Türkman, A. (2003), "İçme Sularından Biyolojik Denitrifikasyon Yöntemiyle Nitrat Gideriminde Ortam Koşullarının Etkisi", *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **5**, 17-25.
- Aslan, Ş. ve Türkman, A. (2002), "Groundwater Pollution Problems in Turkey", *Alhsud Congress 2002, Groundwater and Human Development*, Mar Del Plata-Argentina, 143-152.
- Barrer, R.M. (1978), *Zeolites and Clay Minerals As Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London.

- Barrer, R.M. (1986), *Proc. 7th International zeolite Conference*, 119.
- Başsarı, A. ve Akyüz, T. (1997), “Zeolit ve Pomza Taşının Stronsiyum Soğurmasının İncelenmesi”, *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı* (Ed: Işık, İ.), Ekspres Matbaası, Kütahya, 125-129.
- Berken, A. ve Baykut, S. (1980), *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Beyhan, M. (2003), *Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile sulardan florür iyonunun giderilmesinin araştırılması*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bish, D. L. (1984), “Effects of exchangeable cation composition on the thermal expansion/contraction of clinoptilolite”, *Clays and Clay Minerals*, **32(6)**, 444-452.
- Bish, D. L. ve Carey, J.W. (2001), *Thermal behavior of natural zeolites, Natural Zeolites: Occurance, Properties, Applications* (Ed.:Bish, D.L. ve Ming, D.W.), Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry, No:45, 69-116.
- Braun, R.D. (1987), *Introduction to Instrumental Analysis*, McGraw Hill Pub., New York.
- Breck, D.W. (1974), *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York, 771.
- Breck, D.W. (1984), *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Uses*, (Ed: Robert, E.) Krieger Publ. Com., Malabar, No.10, 392-409.
- Breck, D.W. (1984), *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger Publ. Com., Florida, U.S.A.
- Boles, J.R. (1972), “Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites”, *Amer. Mineral.*, **57**, 1463-1493.
- Bowman, R.S. (2003), “Applications of Surfactant-Modified Zeolites to Environmental Remediation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **61**, 43-56.
- Chabani, M., Amrane, A., Bensmaili, A. (2006), “Kinetic modelling of liquid-phase adsorption of nitrates ionized adsorbent”, *Desalination*, **197**, 117-123.

- Charles, H. ve Vamos, R.J. (1995), *Hazardous and Industrial Waste Treatment*, Prentice Hall Inc.New-Jersey.
- Chelischev, N, F., Martynova, N. S., Fakına, L.K. ve Berenshtein, B.G. (1994), *Ion Exchange of Heavy metals on Clinoptilolite*, Dokl. Akad. Nauk. SSRR, 217, 1140-1141.
- Chojnacki, A., Chojnacka, K., Hoffman, J., Gorecki, H. (2004), *The application of natural zeolites for mercury removal from laboratory tests to industrial scale*, Minerals Engineering, **17**, 933-937.
- Chun-Yuh, Y., Deng-Chuang W. ve Chih-Ching C. (2007), *Nitrate in drinking water and risk of death from colon cancer in Taiwan*, Environment International, basımda.
- Ciambelli, P.ve Corbo, P. (1985), *Ammonia Removal from Municipal Water by Philipsite, Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application*, Elsevier, Amsterdam, 24, 539.
- Carrizosa, M. J., Calderon, M. J., Hermosin, M. C. ve Carnejo, J. (2000), “Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone”, *The Science of Total Environment*, **247**, 285-293.
- Çelik, M. S. ve Ersoy, B. (2004), *Mineral Nanoparticles: Electrokinetics*, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Marcel Dekker, New York.
- Çengelöğlu, Y., Tor, A., Ersöz, M. ve Arslan G. (2006), “Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud”, *Seperation and Purification Technology*, **51**, 374-378.
- Çetinel, G., Esenli, F. ve Baş, H. (1996), *Diğer Endüstri Mineralleri 1, Yeni 5 yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyon raporu*, D.P.T. Raporu, No:2421, Ankara.
- Dorfner, K.D. (1997), *Ion Exchangers: Properties and Applications*, Ann. Arbor, Michigan.
- Douglas, M.R. (1983) *Diffusion in A, X and Y Zeolites*, American Chemical Society, 218, 345-366.Dyer, A. (1992), *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, 80, John Willey.
- Dyer, A. (1992), *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, 80, John Willey.

- D.P.T. Raporu, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyon Çalışma Grubu, *Genel Endüstri Mineralleri II (Mika, Zeolit, Lületaşı)*, Ankara, 56-75 (2001).
- Elizondo, N.V., Ballesteros, E. ve Kharisov, B.I. (2000), *Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites*, Appl. Radiat. Isot. Engl., **52**, 27-30.
- Erdem, E., Karapinar, N. ve Donat, R., (2004), *The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 309-319.
- Ersoy, B. (2000), *Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Ersoy, B. ve Çelik, M.S. (2003), *Effect of hydrocarbon chain length on adsorption of cationic surfactants onto Clinoptilolite.*, *Clays and Clay Minerals*, **51**, 2, 173-181.
- Ersoy, B. ve Çelik, M.S. (2002), *Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono-and multivalent electrolytes*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **55**, 305-312.
- Esenli, F., (1992), *Gördes Çevresindeki Neojen Serilerin ve Zeolitleşmenin Jeolojik, Minerolojik ve Jeokimyasal İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Faghian, H., Granadi, M., M. ve Kazemian, H. (1999), *The Use of Clinoptilolite and Its Sodium Form for Removal of Radioactive Cesium and Strontium from Nuclear Wastewater*, *Applied Radiation and Isotopes*, **50**, 655-660.
- Flanigen, M. (1991), *Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective*, in: *Introduction to Zeolite Science and Practies* (eds. H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen), 13-35, Elsevier, Amsterdam.
- Gomez, M.A., Gonzalez-Lopez J., Hantorie-Garcia E. (2000), *Influnce of Carbon Source on Nitrate Removal of Contaminated Groundwater in a Denitrifying Submerged Fitler*, *Journal of Hazardous Materials*, **80**, 69-80.

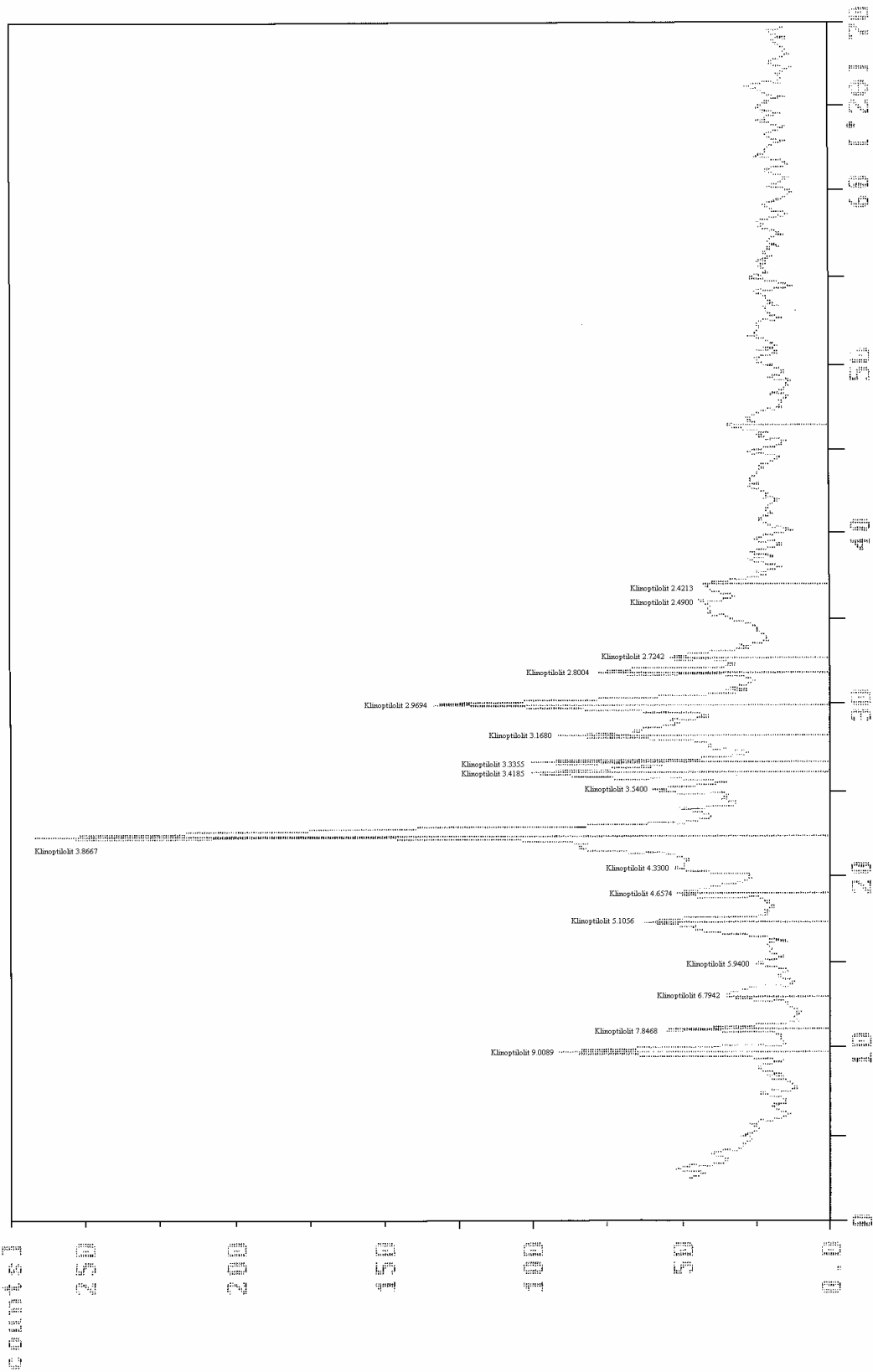
- Gomez, M.A., Hontoria, E. ve Gonzales-Lopez, J. (2002), *Effect of Dissolved Oxygen Concentration on Nitrate Removal from Graundwater Using a Denitrifying Submerged Fitler*, Journal of Hazardous Materials, **90** (3), 267-278.
- Gottardi, G. ve Galli, E. (1985), *Natural Zeolites*, Springer Verlag, Berlin, Germany.
- Grace, M. H. ve Bowman, R.S. (1994), *Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite*, Environ. Sci.Technol., 28, 452-458.
<http://www.iza-structure.org/databases>
<http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/picturesHEU>
http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas_pdf/HEU.pdf
<http://www.icnz.lanl.gov/Images/pictures.html>
- Haggerty, G.M. ve Bowman, R.S. (1994), *Sorption of choromate and other inorganic anions by organo-zeolite*, Environmental Science Technology, 28 ,(3), 452-458.
- Ho, Y.S. ve McKay, G., (1998), “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- Jiang, J.Q., Cooper, C., Quki, S. (2002), “Comparison of modified montmorillonite adsorbents part I: preparation, characterization and phenol adsorption”, *Chemosphere*, **47**, 711-716
- Jorgensen, T.C. ve Weatherley, L.R. (2003), “Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants”, *Water Research*, **37** (8), 1723-1728.
- Kaplan, M., Sönmez, S., ve Tokmak, S., “Antalya-Kumluca Yöresi Kuyu Sularının Nitrat İçerikleri”, *Tr. J. of Agriculture and Forestry*, **23**, 309-319.
- Karakaya, M.Ç. (2006), *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*, Bizim Büro Basım Evi, s.439.
- Kasama, T., Watanabe, Y., Yamada, H., Murakami, T. (2004), “Sorption of phosphates on al-pillaredsmectites and mica at acidic to neutral pH”, *Applied Clay Science*, **25**, 167-177.

- Kimura, K., Masahiko, N., ve Yoshimasa, W. (2002), "Nitrate Removal by a Combination of Elemental Sulfur-Based Denitrification and Membrane Filtration", *Water Research*, **36** (7), 1758-1766.
- Kirov, G.N. ve Terziski, G. (2001), "Comparative Study of Clinoptilolite and Zeolite A as Antimicrobial Agents", *Natural Zeolites 95 Sofia*, (ed: Kirov, G.N., Filizova, L. ve Petrov, O.), Pensoft, Sofia, Bulgaria, 133-141.
- Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T. ve Ayok, T. (2001), *M.A.M. Raporu* No: KM 362 Kocaeli.
- Kumbasar, I. (1977), *Silikat Mineralleri*, İstanbul Üniversitesi, Maden Fakültesi, 181.
- Lawrence, M.A.M., Kukkadapu, R.K. ve Boyd, S.A. (2000), "Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium and tetramethylphosphonium exchanged montmorillonite", *Applied Clay Science*, **13**, 13-20.
- Lee, D.U., Lee, S., Choi, D. ve Bae, J. (2001), "Effects of External Carbon Source an Empty Bed Contact Time on Simultaneous Heterotrophic and Sulfur-Utilizing Autotrophic Denitrification", *Process Biochemistry*, **36**, 1215-1224.
- Li, Z., Willms, C.A. ve Kniola, K. (2003), "Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite", *Clays and Clay Minerals*, **51**, 445-451.
- Meier, W.M. (1968), *Zeolite Structures*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, 10-27, London.
- Mena-Duran C.J., Sun Kou, M.R., Lopez, T., Azamar-Barrios J.A., Aguliar, D.H., Dominguez, M.I. (2007), "Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation", *Applied Surface Science*, baskıda.
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M. ve Rodrigues, E. (2001), *Adsorption of Basic Dyes on Granular Activated Carbon and Natural Zeolite*, *Water Research*, **35**, 3357-3366.
- Mumpton, F.A. (1977), *Natural Zeolites: Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, (Ed: Mumpton, F.A.), Mineralogical Society of America, New York, **4**, 1-15.

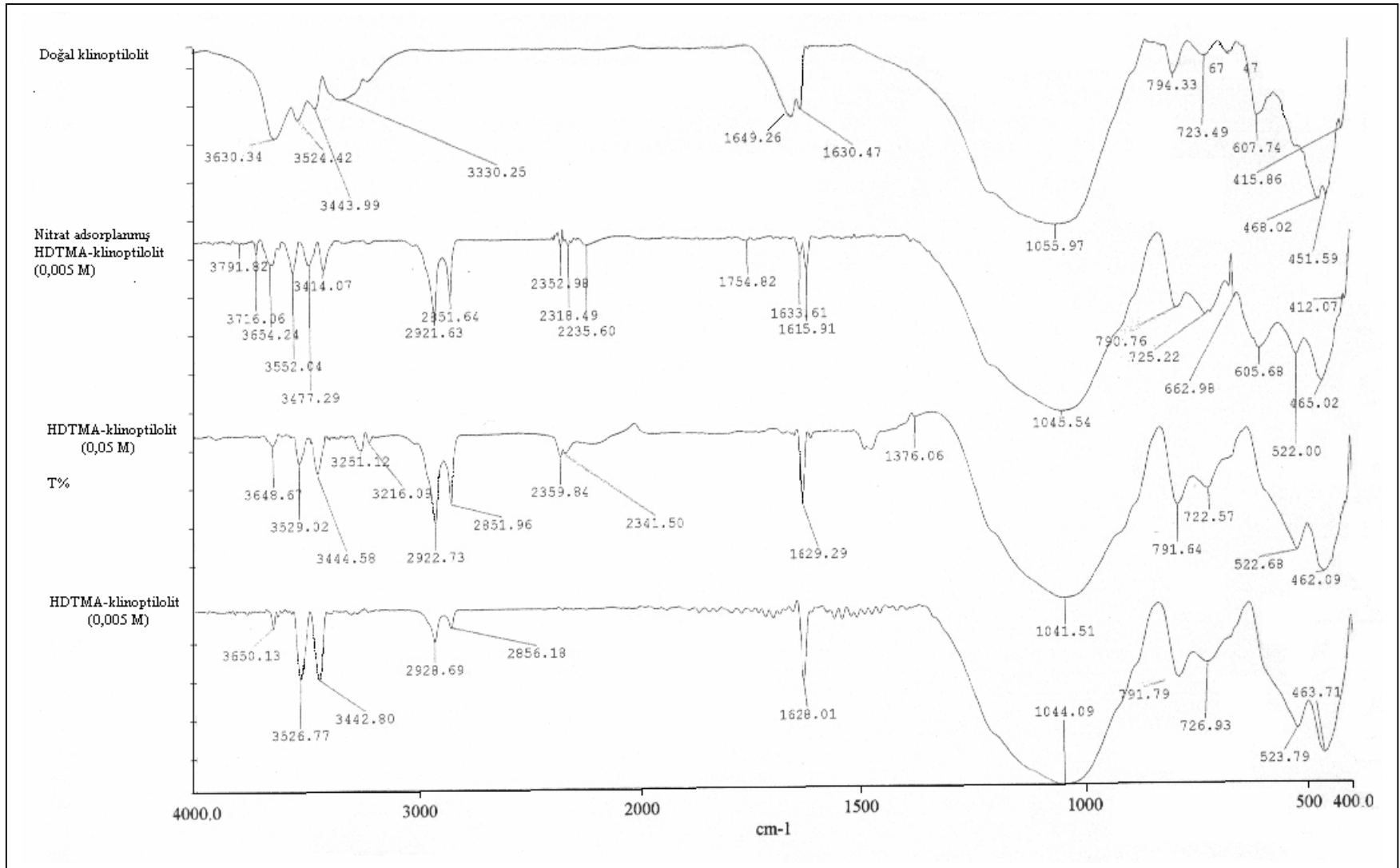
- Mumpton, F.A. (1978), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties and Use* (eds:L.B. Sand and F.A. Mumpton), Pergamon Press, Oxford, 1-27.
- Orhun, Ö., ve Yörükoğulları, E. (1997), “Increasing the Effective Energy Storage Capacity of Natural Zeolite From Balıkesir-Turkey”, *Natural Zeolites 95*, (Ed: Kirov, G., Filizova, L., Petrov, O.) Pensoft, Sofia, Bulgaria, 161-164.
- Orhun, Ö. (1997), *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Orhun, Ö. (2000), *Doğal zeolitlerden baca gazı filtresi yapılması*, A.Ü.B.A.P. Proje Paporu, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Osmanlıoğlu, A.E. (2006), “Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey”, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 332-335.
- Othmer, K. (1984), *Encyclopedia of Chemical Technology*, 10, John Wiley & Sons, New York.
- Özcan, A., Şahin, M., ve Özcan, A.S., (2005), “Adsorption of nitrate onto sepiolite and surfactant –modified sepiolite”, *Adsorption Science and Technology*, **23 (4)**, 323-333.
- Özdemir, O., Armağan, B., Turan, M., ve Çelik, M.S. (2003), “Comparison of the Adsorption Characteristics of Azo-Reactive Dyes on Mesoporous Minerals”, *Dyes and Pigments*, **62**, 49-60.
- Öztürk, N., Bektaş, T. E. (2004), “Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials”, *Journal of Hazardous Materials*, **B112**, 155-162.
- Peric, J., Trgo, M. ve Vukojevic, M.N. (2004), “Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms”, *Water Research*, **38**, (7), 1893-1899.
- Pretsch, E., Bühlmann, P. ve Affolter, C.,(2000), *Structure Determination of Organic Compounds*, SpringYork.
- Quanchang, Z., Mingdi, S., Changlu, D., Huarui, Y., Qixing, Z. ve Zhuo, Z. (1985), *Use of Clinoptilolite in Paper Industry as Filler of Paper*, *Zeolites*,

- Synthesis, Structure, Technology and Application* (Ed: Drzaj, B., Hocevar, S., Pejovnik, S.), Elsevier, Amsterdam, **24**, 531-538.
- Sarıkaya, Y. (1993), *Fizikokimya* (2), Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Sarıkaya, Y. (1997), *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Semmens, M.J. (1984), *Cation-exchange properties of natural zeolites, zo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture* (Ed. Pond, W.G., Mumpton, F.A.), Westview Press, Colorado.
- Serbest, D. (1999), *Doğal zeolitlerin hafif yapı endüstrisinde kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sersale, R. (1985), *Natural Zeolites: Processing, Present and Possible Applications, Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application*, Elsevier, Amsterdam, **24**, 503-512.
- Shen, Y.H. (2003), "Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics", *Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **232**, 143-149.
- Sing, K.S.W. (1985), "Reporting Physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pur. and Appl. Chem.*, **57**, 603-619.
- Sirkecioglu A. (1993), *Bigadiç klinoptilolit rezervinin (NH₄)⁺ değişimi ve CO₂ adsorpsiyonu yardımıyla karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Speyer, R.F. (1994), *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker, New York, 35-70.
- Şahin, M. (2005), *Çevresel ve biyolojik numunelerde anyon ve katyonların iletkenlik-iyon, spektrofotometrik-iyon, potansiyometrik-iyon kromatografik hibrit sistemleriyle tayinlerinin araştırılması*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tchernev, D.I., (1983), *Use of Natural Zeolites in Solar Refrigeration, Zo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture* (Ed. W.G. Pond and F.A. Mumpton), Westview Press, Boulder, Colorado, 273-280.
- Tsitsishvili, G.V. (1992), *Natural Zeolites*, 4-17, Ellis Horwood.

- Torri, K. (1978), *Utilization of Natural Zeolites in Japan, Natural Zeolites; Occurrence, Properties, Use* (Ed. Sand, L.B. and Mumpton, F.A.), Pergamon Pres, Elmsford, New York, 441-450.
- Ünaldı, T. (1995), *Bigadiç yöresi doğal zeolitin iyon değiştirilmiş formlarının CO₂ adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, Eskişehir.
- Wasik, E., Bahdziewicz J., Blasszczyk, M. (2001), "Removal of nitrates from Graundwater by a Hybrid Process of Biological Denitrification and Microfiltration Membrane", *Process Biochemistry*, **37**, 57-64.
- Weber, Jr., ve Morris, J.C. (1963), "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**, 31-60.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., *Su Teknolojisi*, Palme Yayıncılık, 2002.
- Yang, C., Wu, D. ve Chang, C. (2007), "Nitrate in drinking water and risk of death from colon cancer in Taiwan", *Environment International*, baskıda.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997), *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Yörükoğulları, E., Taşal, E. ve Orhun, Ö. (1991), "Hemodiyaliz Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitlerle Rejenerasyonu", *VI. Ulusal Kil Sempozyumu*, (Ed: Muhsin Zor) Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Yörükoğulları, E. (1997), *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 1-58.
- Yörükoğulları, E. (2002), *Moleküler Elek Zeolitler*, Lisansüstü Ders Notları.
- Yörükoğulları, E. (2006), *Bazı yerli doğal zeolitlerin karayollarında buz/kar çözücü olarak kullanılması*, Proje No:031052, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Yörükoğulları, E. (2006), *Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamaları*, Proje No:041040, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Yurii, M., Viktor, B., Igor, Y. ve Moshe, S. (2000), "Kumaş Katalizör ile Suyun Denitrifikasyonu", *Applied Cataysis B: Environmental*, **27**, 127-135.
- Zetameter Nanosizer (Malvern) Kullanım Kitapçığı.



Ek-1. Doğal klinoptilolitin XRD spektrumu



Ek- 2. Doğal klinoptilolit, HDTMA-klinoptilolit ve nitrat adsorplanmış HDTMA-klinoptilolitin FTIR spektrumları