

Makalenin Geliş Tarihi : 02.02.2006
Makalenin Kabul Tarihi : 14.03.2006

GÖRDES YÖRESİ KLİNOPTİLOLİTİN (DOĞAL ve MODİFİYE) SU BUHARI ADSORPSİYONU

Meryem SAKIZCI¹, Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI²

ÖZET : Bu çalışmada Gördes klinoptiloliti (klinoptilolitçe zengin doğal tüf örneği) (CLN) ve bundan itibaren hazırlanan katyonik formlar (Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, ZH1- ve ZH2-CLN örnekleri), üzerinde zamana bağlı olarak, 30 °C, 50 °C ile 80 °C sıcaklıklarındaki su tutma kapasiteleri incelenmiştir. Katyonik formlar 1 N LiCl (Li-CLN), 1 N NaCl (Na-CLN), 1 N KCl (K-CLN), 1 N MgCl₂ (Mg-CLN), CaCl₂ (Ca-CLN), 1 N HCl (ZH1-CLN) ve 1 N H₂SO₄ (ZH2-CLN) çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Doğal ve modifiye örnekler, XRD ve BET yöntemleri ile karakterize edilmiştir. BET yöntemi ile numunelerin özgül yüzey alanları ve adsorpsiyon izotermeleri bulunarak adsorpsiyon özellikleri saptanmıştır. Klinoptilolit numunelerinin modifiye edilmesiyle su kapasitelerinin arttığı ve bunun yüzey alanıyla ilişkili olduğu belirlenmiştir. Klinoptilolit H⁺ formlarının (ZH1- ve ZH2-CLN) en yüksek su adsorpsiyonu kapasitesine sahip olduğu, kapasitenin sırasıyla Ca, Li, Mg ve Na formlarında azalma gösterdiği ve K⁺ formunun ise en az su adsorpsiyonu kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER : Doğal Zeolit, Modifiye Zeolit, Klinoptilolit, Su Buharı Adsorpsiyonu, Kurutucular.

WATER VAPOUR ADSORPTION OF CLINOPTILOLITE (NATURAL AND MODIFIED) FROM GÖRDES REGION

ABSTRACT : In this study, The adsorption of water vapour capacities onto clinoptilolite (clinoptilolite-rich zeolitic tuff) obtained from Gördes region and its cationic forms (Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, ZH1- and ZH2-CLN samples) were investigated at the temperatures of 30°C, 50°C and 80°C. Cationic forms were prepared by using 1 N LiCl (Li-CLN), 1 N NaCl (Na-CLN), 1 N KCl (K-CLN), 1 N MgCl₂ (Mg-CLN) , CaCl₂ (Ca-CLN), 1 N HCl (ZH1-CLN) and 1 N H₂SO₄ (H2-CLN) solution. Natural and modified samples were characterised by XRD and BET methods. Sorption properties of samples were determined by using specific surface areas and adsorption isotherms obtained from BET method. An increase in water vapour capacity was determined when clinoptilolite samples were modified and it was also determined that this result was related with the surface area. Finally, it was found that, H⁺ forms of clinoptilolite (ZH1- ve ZH2-CLN) had the highest water vapour adsorption capacity while its K⁺ form had the lowest one. In addition, it was determined that the water adsorption capacity decreased Ca, Li, Mg and Na forms, respectively. With its mentioned properties, natural zeolites are a suitable choice for gas drying applications in today's industry.

KEYWORDS: Natural zeolite, modified zeolite, clinoptilolite, water vapour adsorption, drying.

^{1,2}Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Yunussemre Kampüsü, 26470 ESKİŞEHİR.

I. GİRİŞ

Zeolitler çerçeve silikatlardan geniş bir mineral grubudur. Alkali ve toprak alkali metallerin sulu alumina silikatları olarak tanımlanır [1]. En yaygın olarak bulunan doğal zeolit minerali olan klinoptilolit, h landit grubunun bir üyesidir [2]. H landit ve klinoptilolit 4-4-1 tipi ikincil yapı birimli (secondary building unit) ve sırasıyla, % 39 ve % 34 boşluklu olarak tanımlanmışlardır [3-4] Grup minerallerinin iskelet yapı birbirine paralel olan on-kenarlı A- ve sekiz-kenarlı B-kanallarından ve bunlarla kesişen sekiz-kenarlı C-kanalından oluşmaktadır [5-6]. Zeolitlerin en önemli özelliği adsorplama, katyon değişimi ve susuzlaştırmadır. Yapılarında su molekülleri içerdikleri için, susuzlaştırma işlemi sonucunda kristal yapılarında boşluklar oluşur. Adsorpsiyon sırasında ise bu boşluklar gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Zeolitler, bu özelliklere sahip olmaları nedeniyle, endüstride çok çeşitli uygulama alanı bulmuştur.

Su adsorpsiyonu olayı, suyu seven (hidrofilik) konumlardaki değişebilir katyonlar ve yüksek dipol momentli su molekülleri arasındaki özel etkileşimler sonucunda meydana gelmektedir. Su adsorpsiyonu olayı, zeolitlerin en önemli karakteristiklerinden birisidir ve bu nedenle kurutucular olarak kullanılmaktadırlar [7]. Doğal zeolitler doğal gaz kurutucu, hava kurutucu ve kömürün gazlaştırılması süresince NH₃' n uzaklaştırılması gibi birtakım uygulamalarda diğer malzemelerin yerine kullanılabilirler. Bu pratik uygulamalarda zeolitleri su adsorplayıcısı olarak karakterize eden fizikokimyasal parametrelerin bilinmesi gereklidir. Zeolitler, mikrogözenekli kristal yapıya sahip olmalarından dolayı, diğer adsorplayıcı malzemeler ile kıyaslanmayacak kadar iyi adsorplama özelliğine sahiptirler. Alüminyum bakımından zengin olan zeolitlerin hepsi de, suya karşı büyük bir ilgiye sahip oldukları için, yapıları yüksek su kapasitesine sahiptir. Bu nedenle bu malzemeler kurutucu olarak, özellikle çok düşük yoğunlaşma noktası isteyen durumlarda gaz kurutucuları olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Kurutucu olarak kullanılan silikajel veya alümina gibi başka kurutucu malzemeler de vardır. Ancak bu malzemeler doğal zeolitlerden daha fazla su adsorplama kapasitesine sahip olmalarına rağmen, sadece uygun bir yoğunlaşma noktasına ihtiyaç duyulan durumlarda daha ekonomik olabilmektedirler. Doğal zeolitlerin kullanılmasının esas nedeni ekonomik olmalarıdır [6-8].

Teknolojik öneminden dolayı su buharı adsorpsiyonu, birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Bish, zeolitler içindeki su miktarı toplamının ekstra-çatı katyonlarına özellikle de bunların hidrasyon enerjilerine bağlı olduğunu belirtmiştir [9]. Ca^{+2} gibi yüksek hidrasyon enerjisine sahip olan büyük yüklü katyonları içeren zeolitlerin suya karşı olan ilgilerinin, K^{+} gibi düşük hidrasyon enerjili katyonları içeren zeolitlerden daha fazla olduğunu saptamıştır. Yüksek hidrasyon enerjili katyonlara sahip olan zeolitlerin, genellikle yapılarındaki suyu daha yüksek sıcaklıklarda bile koruduklarını belirtmiştir. Roque-Malherbe ve ark., su adsorpsiyonu için kullanılan doğal zeolitlerin fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir [10]. White ve Bussey, yaptıkları çalışmada klinoptilolitin hazırlanan çeşitli iyonik formlarının su davranışlarını inceleyerek, doğal zeolitleri içeren kurutucu malzemelerin sahip olmaları gereken özellikleri belirtmişlerdir [11]. Ayrıca elde edilen sonuçlar diğer kurutucuların özellikleriyle de karşılaştırılmıştır. Klinoptilolitin kalsiyum formunun en iyi (1 g zeolit başına 0.127 g su adsorpsiyonu), potasyum formunun da en kötü su buharı kapasitesine sahip olduğunu saptamışlardır.

Bu çalışmanın amacı, su adsorplayıcısı olarak kullanılması düşünülen doğal ve bazı modifiye zeolitleri karakterize eden birtakım parametrelerin saptanması ve çeşitli su adsorpsiyonu için en uygun formun önerilmesidir.

II. MATERYAL ve METOD

II.1. Materyal

Bu çalışmada, Gördes (Manisa) yöresindeki Dedeçam tepeden alınan numune kullanılmıştır. Numunenin kimyasal bileşimi (ağırlıkça%): 70.9 SiO_2 , 12.4 Al_2O_3 , 1.21 Fe_2O_3 , 2.54 CaO , 0.83 MgO , 0.28 Na_2O , 4.46 K_2O , 0.089 TiO_2 , <0.01 MnO ve 0.02 P_2O_5 olarak belirlenmiştir. Bu analiz, MTA-MAT tarafından yapılmıştır. Doğal zeolit örneğinin, % 80-85 oranında klinoptilolit ve az miktarda kuvars, opal ve illit içerdiği belirlenmiştir.

II.2. Metod

Klinoptilolit mineralinin yapısı $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $LiCl$, KCl , H_2SO_4 ve HCl kimyasal maddeleri kullanılarak değiştirilmiştir. Klinoptilolit tüfleri öğütülerek ve elekten geçirilerek <100 μm boyutuna getirilmiştir. Modifikasyon işlemleri sırasında 10 gr zeolit, 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 1 N'lik çözelti ile

geri soğutmalı manyetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı sistemde 98 °C’ de 2 saat işleme tabii tutulmuştur. Bu işlem sonucunda çözeltiler süzülerek numune yaklaşık olarak kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 6 defa yıkanmıştır. Yıkanan numuneler süzülerek 110 °C’de 16 saat etüvde kurutulmuştur. Bu işlemler sonucunda numunelerin Na⁺, Ca²⁺, Li⁺, Mg²⁺, K⁺, ZH1 ve ZH2 formları hazırlanmıştır. 1 N HCl çözeltisi ile zeolitin ZH1 formu, 1 N H₂SO₄ çözeltisi ile de zeolitin ZH2 formu elde edilmiştir.

Doğal klinoptilolit ve iyonik formları, X-ışını kırınımı cihazında (Rigaku RINT2200 Diffraktometre) CuK α ışınımı(1,5418 Å) kullanılarak 40 kV ve çalışma akımı 30 mA’de 5° ile 40° (2 θ) aralığında çalışılarak karakterize edilmiştir. XRD ölçümleri Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi’nde yapılmıştır. Klinoptilolit, kristal yapıdır ve monoklinik kristal sistemine sahiptir. Monoklinik bir yapıya sahip klinoptilolitin h k l Miller indisleri ile a, b, c ve β birim hücreleri arasındaki genel bağıntı,

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}^2}\right) = \left(\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta}\right) + \left(\frac{k^2}{b^2}\right) + \left(\frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta}\right) - \left(\frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}\right) \quad (1)$$

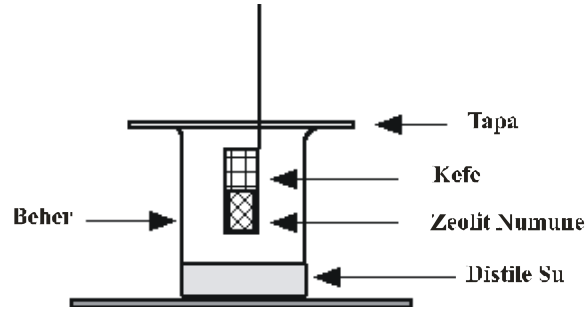
‘dir. Monoklinik yapının birim hücresinin V hacmi ise,

$$V = abc \sin \beta \quad (2)$$

formülünden hesaplanır. d_{hkl} değerlerine karşılık gelen h k l Miller indisleri, ASTM kartından bulunur [12].

Yüzey alanları 77 K’de N₂ adsorpsiyonu izotermelerinden BET yöntemiyle elde edilmiştir. Zeolitlerin azot adsorpsiyonu deneyleri, Nova 2200 yüksek hızlı volumetrik sorpsiyon analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminden önce zeolitler, 110 °C’de 3 saat boyunca vakuma maruz bırakılarak degas işlemine tabii tutulurlar. Yüzey alanı ölçümleri Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi’nde yapılmıştır.

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin su adsorpsiyonu davranışı, White and Bussey’in çalışmasında kullanılan Şekil 2.1’de görülen düzeneğin

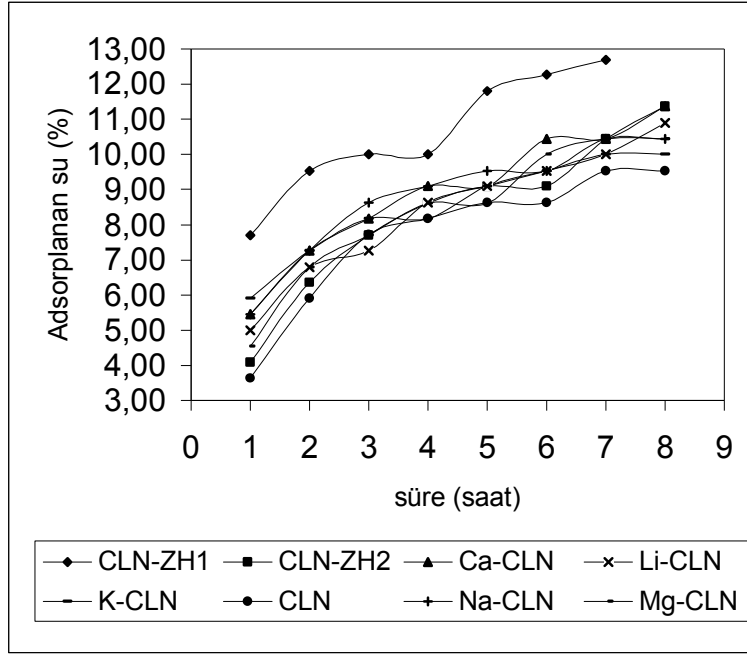


Şekil 2.1. Su adsorpsiyonu düzeneği.

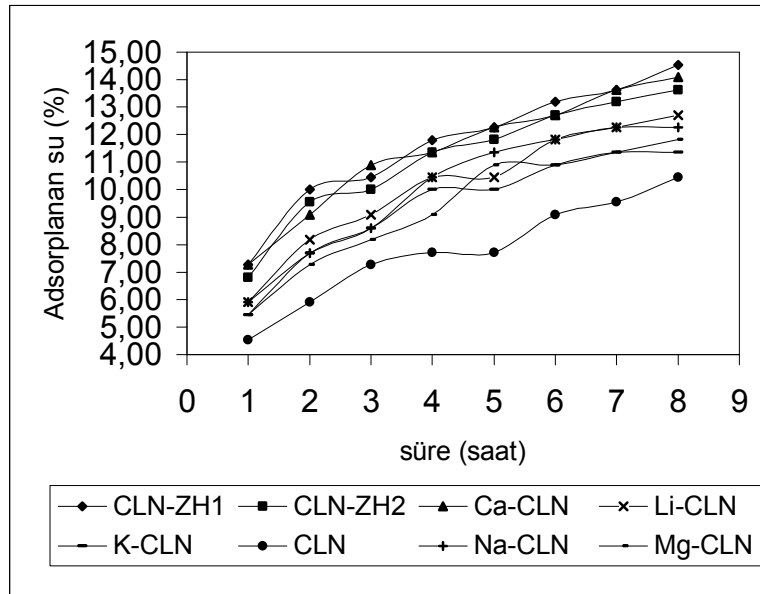
kullanılmasıyla belirlenmiştir [11]. Nem tutmayan bir kefe içerisine 2,20 gr zeolit doldurularak, dibinde 150 ml'lik distile edilmiş su bulunan bir beher içerisine sarkıtılır. Beher içindeki su kaybını önlemek için de beherin ağzı, içinde zeolit bulunan kefenin durmasını sağlayan bir tapayla kapatılır. Kurulan bu sistemin tümü, etüv içine konularak nemlendirme işlemi gerçekleştirilir. Fırın sıcaklığının ilk ayarı 30 °C'dir ve numune dengeye gelmesi için 1 saat fırın içinde tutulur. Bu süre sonunda kefenin ağırlığı ölçülür. Aynı işlem, 30°C, 50°C ve 80°C sıcaklıklarının her biri için sekiz saat boyunca tekrar edilir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

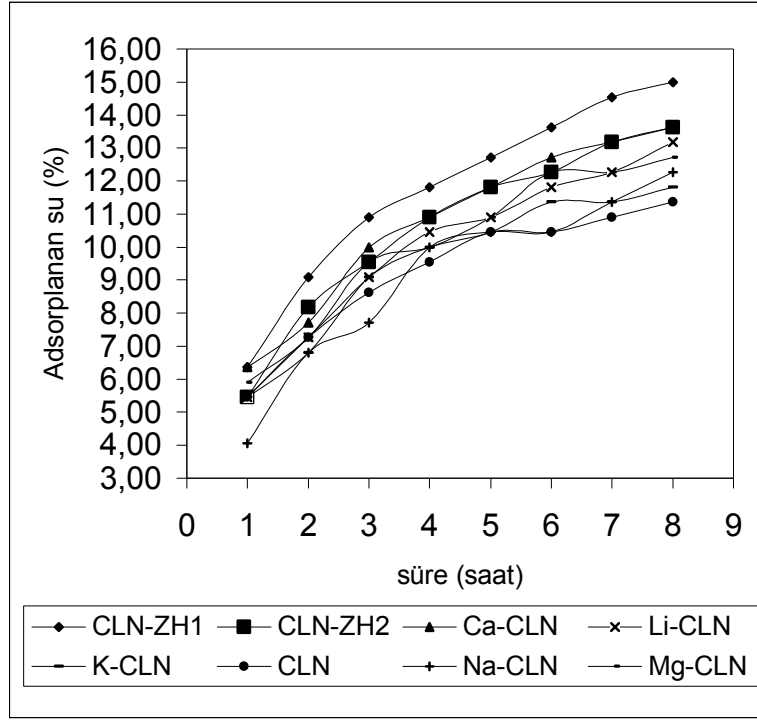
Su adsorpsiyonu deneyinde nemli ortam, içine su konulan beherdeki suyun 30°C, 50°C ve 80°C sıcaklıklarının her biri için sekiz saat boyunca buharlaşması sağlanarak oluşturulmuştur. Numunelerin zamana karşı su adsorplama kapasitelerini gösteren grafikler, şekil 3.1, 3.2 ve 3.3'te verilmiştir. Her bir sıcaklık değeri için elde edilen verilerden, sıcaklığın artmasıyla numunelerin su adsorpsiyonu kapasitelerinin arttığı saptanmıştır ve en çok su adsorpsiyonu kapasitesi 80°C'de görülmüştür.



Şekil 3.1. 30 °C'de klinoptilolitin doğal ve iyonik formlarının adsorpladıkları su yüzdelерinin zamana göre değışimi.

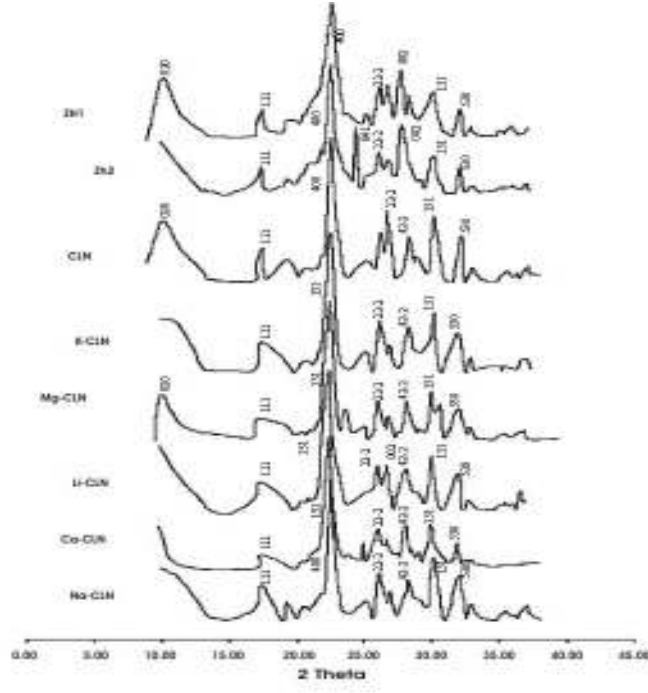


Şekil 3.2. 50 °C'de klinoptilolitin doğal ve iyonik formlarının adsorpladıkları su yüzdelерinin zamana göre değışimi.



Şekil 3.3. 80 °C’de klinoptilolitin doğal ve iyonik formlarının adsorpladıkları su yüzdelерinin zamana göre değışimi.

1 N’lik tuz ve asit çözeltileri ile işlem görmüş zeolitlerin X-ışını kırınımı diyagramları şekil 3.4’de verilmiştir. Asit çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin (ZH1- ve ZH2-CLN), yapısında önemli bir değışiklik oluşmadığı görülmektedir. Klinoptilolit numunelerinin her biri için elde edilen XRD verileri kullanılarak numunelerin birim hücre parametreleri ve birim hücre hacimleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.1). Klinoptilolitin 1 N Na⁺ formunun birim hücre hacminde doğal klinoptilolite göre bir azalma olurken, diğer numunelerde bir artış görülmektedir. Bunun nedeni, iyon değışimi işlemi ile yapıdan uzaklaşan ve yerine yapıya alınan iyonlardır.



Şekil 3.4. Doğal ve modifiye klinoptilolitin X-Işını kırınımı diyagramı.

Çizelge 3.1. Doğal klinoptilolit ile iyon değiştirilmiş formlarının birim hücre parametreleri ve hacimleri.

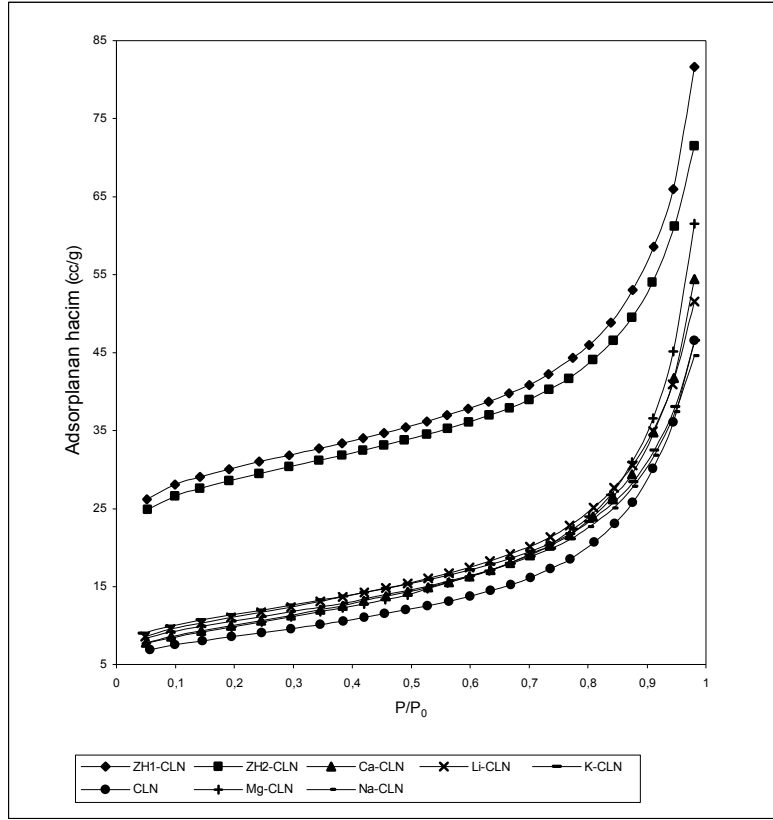
Numune Adı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (Å)	V (Å ³)
Klinoptilolit(CLN)	17,614	17,854	7,397	115,98	2091,1406
Na-CLN	17,508	17,746	7,392	116,24	2059,9998
Ca-CLN	17,405	18,072	7,407	115,79	2097,7587
Li-CLN	17,707	17,962	7,410	116,11	2116,2668
Mg-CLN	17,638	17,890	7,408	116,27	2096,1226
K-CLN	17,685	17,962	7,396	115,96	2112,3437
ZH1-CLN	17,636	17,890	7,402	116,22	2095,0887
ZH2-CLN	17,801	17,926	7,411	117,12	2104,8484

Doğal ve işlem görmüş numunelerin BET sonuçları çizelge 3.2’de verilmiştir. Çoklu nokta BET özgül yüzey alanları, $0,05 < P/P_0 < 0,35$ bağıl basınç aralığında belirlenmiştir. Doğal klinoptilolit ve iyonik formlarının BET izoterm grafikleri şekil 3.5’de verilmiştir. Adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre tip II’dir. Gözenekli katıların karakterizasyonunda kullanılan N_2 ’nin doğal ve iyon değiştirilmiş zeolit numuneleri tarafından elde edilen izotermi yardımıyla malzeme hakkında fikir edinilebilir.

HCl ve H_2SO_4 asit çözeltileriyle modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin, diğer numunelere oranla daha büyük BET özgül yüzey alanlarına sahip oldukları görülmüştür. Klinoptilolitin asitle muamele edilmesi sonucunda yapısındaki yabancı atomlar yapıdan uzaklaştırılarak, yapının ve gözeneklerin düzgünlüğü artırılabilir. Dolayısıyla asitle aktiflenmiş olan klinoptilolit normalitesine bağlı olarak yüzey alanı 30 ile $380 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değiştirilebilir [13]. Hazırlanan 1 N’lik klinoptilolit numuneleri arasında HCl ile modifiye edilen (ZH1) en büyük BET özgül yüzey alanına sahipken, Mg^{+2} formu en küçük alanına sahiptir. Öte yandan, 1 N HCl çözeltisi ile işlem gören zeolitin (ZH1) yüzey alanı $93,42 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 1 N H_2SO_4 çözeltisi ile işlem gören zeolitin (ZH2) ise $89 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Asit çözeltisi ile işlem gören zeolit numunelerinin yüzey alanlarındaki artış, zeolit yapısındaki kanalların açılmasına yorumlanabilir.

Çizelge 3.2. Doğal zeolit ve iyonik formlarının yüzey alanları.

Numune Adı	Çoklu Nokta BET Yüzey Alanı(m^2/g)
Klinoptilolit(CLN)	29,185
Na-CLN	35,691
Li-CLN	37,808
Ca-CLN	34,693
Mg-CLN	34,009
K-CLN	38,160
ZH1-CLN	93,422
ZH2-CLN	89,001

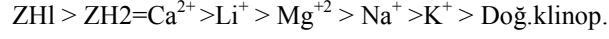


Şekil 3.5. Doğal klinoptilolit ile iyon değiştirilmiş formlarının N₂ adsorpsiyonu İzotermi.

Bu numunelerin diğer numunelere oranla daha çok azot adsorpsiyonuna sahip oldukları Şekil 3.5'deki izoterm eğrilerinde de görülür. Doğal klinoptilolitinin 29 m²/g olan özgül yüzey alanı, modifiye işlemleri sonucunda artmıştır.

IV. SONUÇLAR

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin su adsorplama kapasitelerini belirlemek amacıyla 30 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarının her biri için sekiz saat boyunca yapılan nemlendirme işlemleri sonucunda, numunelerin en çok su adsorpsiyonu kapasitesine 80 °C'de sahip oldukları bulunmuştur (Şekil 3.3). Bu sıcaklıkta elde edilen sonuçlara göre numunelerin su adsorplama yeteneklerinin sıralamasının formlara göre dizilişinin,



şeklinde olduğu saptanmıştır. Modifiye edilen klinoptilolit numuneleri arasında büyük yarıçaplı katyona sahip olan K^{+} formunun en az su adsorpsiyonu kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. K^{+} katyonları düşük su tutma enerjili ve büyük yarıçaplı katyonlar olduklarından daha çok yer kapladıkları için yapıya daha az suyun tutunmasına neden olmaktadır. Klinoptilolitin K^{+} formunun kurutucu olarak en kötü form olduğu sonucu literatürle de uyum göstermektedir [14].

İncelenen örnekler arasında en büyük su kapasitesine, ZH1 formunun sahip olduğu bulunmuştur. ZH1 ve ZH2 klinoptilolit formlarının, BET özgül yüzey alanlarının da diğer numunelere kıyasla daha büyük oldukları görülmektedir. En büyük BET özgül yüzey alanlarına; sırasıyla, 93,42 m²/g ile ZH1 formu ve 89,001 m²/g ile ZH2 formu örnekleri sahiptir. Asitle muamele ederek bir katı içindeki mikro- ve mezo gözeneklerin sayısı ve dolayısıyla özgül yüzey alanı artırılabilir. Bu durumu asitle modifiye edilen klinoptilolit formların yapılarındaki kimyasal değişikliklere bağlayabiliriz. Adsorplanan su miktarı, kristal yapı ile safsızlıklardan ve mikrogözeneklerden etkilenmektedir. Klinoptilolitin asitle modifiye edilmesi sonucunda yapısındaki safsızlıkların uzaklaştırılmasıyla kristal yapısındaki gözeneklerin düzgünlüğü ve sayısı artırılarak daha iyi bir adsorbent olması sağlanmıştır. Zeolit yapısındaki katyonların, H^{+} atomları ile yer değiştirmesi sonucunda yapının adsorplama özellikleri değişmiştir. Bütün bu faktörlerden dolayı, numunelerin asitle modifiye edilmelerinin su moleküllerinin yapı tarafından adsorplanmasını hızlandırdığını göstermektedir.

Çeşitli tuz çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numuneleri arasında ise, Ca^{+2} formunun da su adsorplama kapasitesinin ZH1 formundan sonra en büyük su kapasitesine sahip olan ZH2 formuyla aynı olduğu görülmektedir. Ca^{+2} gibi su tutma enerjisi büyük olan katyonları içeren zeolitler, su adsorpsiyonuna karşı daha çok ilgi göstermektedir. Büyük yüklü katyonlar yapı içerisinde daha az yer kapladıklarından, daha etkili su-katyon paketlenmesi meydana getirirler. Çünkü iki değerlikli katyonlar, tek değerlikli katyonlardan daha çok su çekerler. Bu nedenle de klinoptilolitin Ca^{+2} formunun diğer formlara oranla su adsorplama kapasitesinin daha büyük olması doğaldır. Örneğin, Boles, hōlandit-klinoptilolitlerdeki toplam su içeriğinin katyon tipinin fonksiyonu olduğunu ve iki değerlikli katyon yüzdesi arttıkça su içeriğinin attığını, Merkle ve Slaughter ise her bir Ca'a 5 adet su molekülü bağlı olduğunu ve doğal olarak, Ca-klinoptilolitin yüksek su içerikli olduklarını (birim hücrede 23-26 H_2O) rapor etmişlerdir [15-16].

Klinoptilolitin Li^+ formunun da su adsorplama kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir. Bu durum da bize Li^+ gibi kuvvetli polarlığa ve küçük boyutlu katyonlar ile su adsorpsiyonu kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Mg^{+2} katyonu, Li^+ katyonu ile aynı yarıçapa sahip olmalarına rağmen Mg^{+2} formunun daha düşük su adsorplama kapasitesine sahip olması bize, su adsorplama kapasitesinin sadece katyonlara bağlı olmadığını, aynı zamanda onların yapı içindeki konumlarına da bağlı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla Mg^{+2} katyonu yapı içerisinde daha fazla yer kapladığı için, yapı içerisine daha az su girecektir. Klinoptilolitin Na^+ ve Mg^{+2} formlarının su adsorplama kapasitelerinin bu formlara kıyasla daha düşük oldukları görülmektedir. Na^+ ve Mg^{+2} formlarının her ikisinin de su adsorplama kapasiteleri, doğal klinoptilolitten ve klinoptilolitin K^+ formundan daha büyüktür.

Bu sonuçlara göre Manisa-Gördes yöresine ait olan klinoptilolit ve iyon değiştirilmiş formları ile yapılan çalışma sonucunda, en iyi su adsorplama kapasitesine klinoptilolitin asit formları ile Ca^{+2} formunun sahip olduğu görülürken, K^+ formunun ise en az su adsorpsiyonu kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Çalışma sonucunda tuzla modifiye edilen klinoptilolit numuneleri için elde edilen veriler, Bish ve White & Bussey'in çalışmalarıyla uygunluk göstermektedir [9-11]. Carey ve Bish tarafından yapılan kalorimetrik ölçümler

sonucunda, klinoptilolitın bazı katyonik formlarının hidrasyon entalpileri sırasıyla 74,3 kJ/mol Ca⁺²-klinoptilolit, -66,4 kJ/mol K⁺-klinoptilolit ve -67,4 kJ/mol Na⁺-klinoptilolit olarak elde edilmiştir [17]. Bazı katyonların hidrasyon enerjilerinin Mg⁺²≈Ca⁺²>Na⁺>K⁺sırasında azaldıkları belirtilmiştir [18].

Yapılan bu çalışmada Manisa Gördes yöresine ait olan klinoptilolitın modifiye edilmesiyle su adsorpsiyonu kapasitesinin attığı görülmektedir. Bu özellikleri nedeniyle doğal zeolitlerin endüstride gaz kurutma alanındaki kullanımının uygun olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] A. Dyer, “*An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*”, John Willey and Sons Pres, 1988.
- [2] D.W. Breck, “*Zeolites: Molecular Sieves*”, Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [3] D.W. Breck, “*Zeolites: Molecular Sieves*”, John Wiley and Sons Inc., New York, pp 711, 1980.
- [4] W.M. Meier, “*Zeolite Structures*”, Molecular Sieves, Soc. Chem. Inc., London, pp. 10-27, 1968.
- [5] T. Armbruster ve M.E. Gunter, , “Crystal structures of natural zeolites, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications” (Ed: D.L. Bish, ve D.W. Ming,), *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol.45, pp.1-57, 2001.
- [6] M.W. Ackley, R.F. Giese ve R.T. Yang, “Clinoptilolite: Untapped potential for kinetic gas separations”, *Zeolites*, Vol.12, pp.780-788, 1992.
- [7] F. Çakıcıoğlu-Ozkan, ve S. Ülkü, “The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 77, No.1, pp. 47-53, 2005.
- [8] D.M. Rutven, “Zeolites as selective adsorbents”, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 42, pp.42-50, 1988.
- [9] D. L. Bish, “Effects of composition on the dehydration behavior of clinoptilolite and heulandite”, *Occurrence, Properties and Utilization of*

- Natural Zeolites (Ed: KALLO, H. S. and SHERRY, H. S.), Akademiai Kiado, Budapest, pp.565-576, 1988.
- [10] R. Roque-Malherbe, L. Lemes-Fernandez, L. Lopez-Colado, C. De Las Pozas, ve A. Montes-Carballal, "Physicochemical properties of natural zeolites used for adsorption of water", *Natural Zeolites'93* (Ed: D.W. Ming, and F.A. Mumpton), Brockport, New York, pp.299-308, 1995.
- [11] D.A. White, ve R.L. Bussey, "Water sorption properties of modified clinoptilolite", *Separation Purification Technology*, Vol. 11, pp.137-141, 1997.
- [12] G. Gottardi ve E. Galli, "*Natural Zeolites*" Mineral and Rock, Springer Verlag, Berlin, 1985.
- [13] D.E.W. Vaughan, "Properties of Natural Zeolites: Natural Zeolite Occurrence, Properties, Uses" (Ed: L. B. Sand, and F. A. Mumpton), *Pergamon Press*, New York, pp. 353-372, 1978.
- [14] D.L. Bish, "Thermal behavior of natural zeolites", *Natural Zeolites'93* (Ed: D.W. Ming, and F.A. Mumpton,), Brockport, New York, pp.259-270, 1995.
- [15] J.R. Boles, "Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites", *American Mineralogist*, Vol. 57, pp. 1463-1493, 1972.
- [16] A.B. Merkle ve M. Slaughter, "Determination and refinement of the structure of heulandite", *American Mineralogist*, Vol: 53, pp. 1120-1138, 1968.
- [17] J.W. Carey ve D.L. Bish, "Calorimetric measurement of the enthalpy of hydration of clinoptilolite", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 45, No. 6, pp. 826-833, 1997.
- [18] D.L. Bish ve J.W. Carey, "Thermal behavior of natural zeolites, *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*" (Ed: D.L. Bish, and D.W.Ming), *Mineral. Soc. Am. Rev. Mineral. Geochem.*, Vol. 45, pp.403-452, 2001.