

**GÖRDES ZEOLİTLERİNİN
İYON DEĞİŞİM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ufuk BAYAR
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Mayıs-2005

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

GÖRDES ZEOLİTLERİNİN İYON DEĞİŞİM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Ufuk BAYAR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder ORHUN
2005, 74 sayfa

Bu çalışmada, Gördes yöresinden alınan doğal klinoptilolitin iyon değişim özellikleri incelenmiştir. İyon değişim izotermelerinin çizilerek, iyon seçicilik sıralamasının belirlenmesi, yanında modifiye (K^+ , Ca^{+2} ve Li^+) formlarının etkin (E.K.D.K) ve toplam katyon değişim kapasitesi (T.K.D.K) hesaplanmıştır.

Gördes yöresinden alınan klinoptilolit parçacıkları XRD, DTA ve TGA yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Na- formundaki klinoptilolit parçacıkları ısıtmalı yığın yöntemi ile 0,1N'lik $CaCl_2$, KCl ve LiCl tuz çözeltileri ile iyon değişimine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında elde edilen veriler ile A_s (Çözeltiye geçen iyonun eşdeğer kesri) değerleri belirlenmiştir. 0,1N'lik (K^+ , Ca^{+2} ve Li^+) modifiye formlarındaki klinoptilolit parçacıkları ısıtmalı yığın yöntemi ile 0,1N'lik HCl asit çözeltisi ile iyon değişim işlemine tabii tutulmuştur. Bu işlem sonrasında elde edilen veriler ile A_z (Zeolitdeki iyonun eşdeğer kesri) değerleri belirlenmiştir.

Daha sonra, iyon değişim izotermeleri çizilerek, Na-klinoptilolitin iyon seçiciliği belirlenmiştir. Na-klinoptilolitin iyon seçicilik sıralaması $K^+ > Ca^{+2} > Li^+$ olarak bulunmuştur.

Gördes yöresine ait klinoptilolitin modifiye formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesini incelemek için; 1N'lik KCl, $CaCl_2$, ve LiCl çözeltileri hazırlanarak, kolon yöntemi ile iyon değişimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ile çeşitli formlarının E.K.D.K ve T.K.D.K belirlenmiştir. K^+ formunun E.K.D.K. 0,753 meq/g , T.K.D.K. 1,339 meq/g, Ca^{+2} formunun E.K.D.K. 0,702 meq/g , T.K.D.K. 1,123 meq/g , Li^+ formunun E.K.D.K. 0,659 meq/g, T.K.D.K. 1,116 meq/g olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İyon Değişimi, Katyon Değişim Kapasitesi, İyon Değişim İzotermeleri, İyon Seçiciliği, Klinoptilolit, Zeolit.

ABSTRACT
Master of Science Thesis
INVESTIGATION OF ION EXCHANGE PROPERTIES FROM GÖRDES
ZEOLITES
UFUK BAYAR
Anadolu University
Graduate School of Science
Physics Program
Supervisor: Prof. Dr. Önder ORHUN
2005, 74 pages

In this study, ion exchange properties of natural zeolites obtained from Gördes region were investigated. Sketching ion exchange isotherms and determining the selectivity order of ions, effective (ECEC) and total cation exchange capacities (TCEC) of modified forms (K^+ , Ca^{+2} and Li^+) were calculated.

Clinoptilolite obtained from Gördes were characterized by use of XRD, DTA and TGA methods. The particles of clinoptilolite in Na form were made ion exchange process in 0,1N solutions of $CaCl_2$, KCl and LiCl via heated batch method. After this step, the A_s values (equivalent fraction of ions in solution) were determined. The particles of clinoptilolite in Ca^{+2} , K^+ and Li^+ forms were made ion exchange process in 0,1N solution of HCl via heated batch method. After this step, the A_z values (equivalent fraction of ions in zeolite) were determined.

After these processes, sketching ion exchange isotherms, selectivity order of ions of Na-clinoptilolite were determined as well.

To determine ECEC and TCEC of modified forms of clinoptilolite obtained from Gördes region, preparing solutions of KCl, $CaCl_2$, and LiCl ion exchange reactions were realized via column method. Using these data, ECEC and TCEC of modified forms of clinoptilolite were calculated. ECEC and TCEC values of K^+ -clinoptilolite were obtained as 0,753 meq/g and 1,339 meq/g, ECEC and TCEC values of Ca^{+2} -clinoptilolite were obtained as 0,702 meq/g and 1,123 meq/g ECEC and TCEC values of Li^+ -clinoptilolite were obtained as 0,659 meq/g and 1,116 meq/g.

Keywords: Ion Exchange, Cation Exchange Capacities, Ion Exchange Isotherm, Ion Selectivity, Clinoptilolite, Zeolite.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, deneysel çalışmalarında gerekli bütün imkanları sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Önder ORHUN'na en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında her zaman yardımını ve önerilerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na teşekkürlerimi sunarım.

Yapmış olduğu çalışmalarından yararlandığım saygı değer hocam Tevfik ÜNALDI'na teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları sırasında her türlü desteğinden dolayı Arş.Gör.Sedef DİKMEN ve Hediye APAYDIN'a, deneysel çalışmalarım sırasında yardımcı olan Arş.Gör.Gökçe Senem ATALAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, beni her zaman destekleyen Bahar KAYMAZ'a, Mahir SAYIN'a, Mahmut YEŞİLOĞLU'na Sabahattin EZER'e, Ersin KAYA'ya sevgi ve saygılarımı sunarım.

Benim bu günlere gelmemi sağlayan, sevgilerini hep yanında hissettiğim, yaşamım boyunca hiçbir destekten kaçınmayan, beni her zaman destekleyen, ilgileri ve sabırlarıyla her türlü koşullarda bana yardımcı olan **AİLEME** minnet duygularıyla...

UFUK BAYAR

Mayıs-2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. İYON DEĞİŞİMİ.....	4
2.1. Tarihçe.....	4
2.2. İlkeler.....	5
2.3. İyon Değişim İşlemleri.....	9
2.3.1. Batch İşlemi.....	10
2.3.2. Kolon İşlemi.....	10
2.4. İyon Değişim Kapasitesi.....	14
2.4.1. Toplam Katyon Değişim Kapasitesi.....	17
2.4.2. Etkin Katyon Değişim Kapasitesi.....	17
2.4.3. İyon Değişimini Etkileyen Faktörler.....	18
3. DOĞAL ZEOLİTLER.....	19
3.1. Tarihçe.....	19
3.2. Adsorpsiyon Özellikleri.....	20
3.2.1. Gaz Adsorpsiyonu.....	20

3.2.2. Nem Adsorpsiyonu.....	22
3.3. Moleküler Elek Özelliği.....	23
3.4. İyon Değişim Özellikleri.....	24
3.4.1. İyon Değişim İzotermi.....	26
3.5. Kullanım Alanları.....	29
3.5.1. Kirlilik Kontrolü.....	29
3.5.2. Enerji.....	29
3.5.3. Tarım ve Hayvancılık.....	30
3.5.4. Madencilik ve Metalurji.....	30
3.5.5. Kağıt Endüstrisi.....	30
3.5.6. İnşaat Sektörü.....	30
3.5.7. Sağlık Sektörü.....	30
3.5.8. Karayollarında Buzlanmaya Karşı Kullanımı.....	31
3.6. Türkiye'deki Zeolitler.....	31
3.6.1. Türkiye'deki Zeolit Rezervi.....	31
3.6.2. Türkiye'deki Zeolit Üretimi.....	32
3.6.3. Türkiye'deki Zeolit Tüketimi.....	33
3.7. Dünyadaki Zeolit Rezervleri.....	33
3.8. Klinoptilolit.....	33
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
4.1. Doğal Zeolitlerin Karakterizasyonu.....	36
4.1.1. Difransiyel Termal Analiz.....	36
4.1.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	38
4.1.3. DTA- TGA Verilerinin İncelenmesi.....	38
4.1.4. X-Işını Kırınımı Analizi(XRD).....	39
a)X-Işınları.....	39
b)X-Işınlarının Oluşumu, Üretilmesi ve Özellikleri.....	39
c)X-Işınları Kırınımı.....	40
d)Bragg Yasası.....	40
4.1.5. XRD Verilerinin İncelenmesi.....	41
4.2. Alev Fotometreleri.....	42

4.3. Na-Klinoptilolit İle Yapılan İyon Değişim İşlemleri.....	43
4.3.1. Na-Klinoptilolit Formunun Hazırlanması.....	43
4.3.2. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl ₂ Çözeltilerinin İyon Değişimi İçin Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması.....	44
4.3.3. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl Çözeltilerinin İyon Değişim İşlemlerinin Yapılması.....	45
4.3.4. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl ₂ Çözeltilerinin İyon Değişim Verileri	46
4.3.5. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl ₂ Çözeltilerinin İyon Değişimi İzotermeleri.....	53
4.3.6. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl ₂ Çözeltilerinin İyon Değişimi Seçicilik Sıralaması.....	56
4.4. Klinoptilolitin Çeşitli Formlarının Etkin ve Toplam Katyon Değişim Kapasitesi Deneyi.....	57
4.4.1. Klinoptilolitin Çeşitli Formlarının Etkin ve Toplam Kasyon Değişim Kapasitesi Deneyi İçin Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması	57
4.4.2. Klinoptilolitin Çeşitli Formlarının Etkin ve Toplam Kasyon Değişim Kapasitesi Tayini.....	58
4.4.3. Klinoptilolitin Çeşitli Formlarının Etkin ve Toplam Kasyon Değişim Kapasitesi Deneyi Verileri.....	59
4.4.4. Etkin ve Toplam Katyon Değişim Kapasitesi Hesaplanması.....	62
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	66
KAYNAKLAR.....	70

EKLER

- EK-1 Gördes Yöresine Ait Klinoptilolitin DTA-TGA Eğrisi.
EK-2 Gördes Yöresine Ait Klinoptilolitin XRD Grafiği.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1.	Çözelti ile iyon değişimi. A karşıt iyonlarını içeren katyon değiştirici, B karşıt iyonlarını içeren çözeltiliye yerleştiriliyorsa (solda). Denge gerçekleşinceye kadar, difüzyon yoluyla karşıt iyonlar yeni dağılımlar sergiler (sağda).....	7
2.2.	Paketlenmiş iyon değişim kolonu.....	10
2.3.	İyon değiştirici kolonun verimi. a, b ve c sırasıyla, iyon değişimini tamamlamış bölge, kısmen değişim yapılmış bölge ve değişim yapılmamış bölgedir. Belli bir anda giren çözeltilinin karşıt iyonlarına ait C_B konsantrasyon profili şekilde gösterilmektedir.....	12
2.4.	Çözeltide karşıt iyonun sızıp geçme (breakthrough) eğrisi. Sızıp geçme kapasitesi abcd alanlarıyla orantılıdır. Tüm değişim kapasitesi ise aecd alanlarıyla orantılıdır.....	13
3.1.	Desikantların ve zeolitlerin nem çekme özellikleri.....	22
3.2.	(a) Moleküller elek zeolitine para-ksilene adsorplarken; orta- ve meta-ksilene karşı gösterdiği moleküler elek özelliği.....	23
3.3.	Kanallara doğrusal hidrokarbonların girişi. Büyük zincir hidrokarbonun tutulması.....	24
3.4.	İyon değişim izotermi.....	28
3.5.	Klinoptilotin şematik görünümü.....	34
4.1.	Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi.....	37
4.2.	X-ışınlarının Coolidge tüpünde üretimi.....	40
4.3.	Bir kristal tarafından X-ışınlarının kırınımı.....	41
4.4.	Na, K ve Li tayin etmek için kullanılan üç kanallı alev fotometresinin bir kısmının şeması.....	42
4.5.	Geri soğutmalı magnetik karıştırılmalı ve ısıtmalı sistem.....	44

4.6.	$\text{NaZ} + \text{KCl} \Leftrightarrow \text{KZ} + \text{NaCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.....	48
4.7.	$\text{KZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{KCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.....	48
4.8.	$\text{NaZ} + \text{CaCl}_2 \Leftrightarrow \text{CaZ} + 2\text{NaCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.....	50
4.9.	$\text{CaZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \frac{1}{2} \text{CaCl}_2$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.....	50
4.10.	$\text{NaLi} + \text{LiCl} \Leftrightarrow \text{LiZ} + \text{LiCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.....	52
4.11.	$\text{LiZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{LiCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.....	52
4.12.	$\text{NaZ} + \text{KCl} \Leftrightarrow \text{KZ} + \text{NaCl}$ ve $\text{KZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{KCl}$ iyon değişimi izotermi.....	54
4.13.	$\text{NaZ} + \frac{1}{2} \text{CaCl}_2 \Leftrightarrow \frac{1}{2} \text{CaZ}_2 + \text{NaCl}$ ve $\text{CaZ}_2 + 2\text{HCl} \Leftrightarrow 2\text{HZ} + \text{CaCl}_2$ iyon değişimi izotermi.....	55
4.14.	$\text{NaZ} + \text{LiCl} \Leftrightarrow \text{LiZ} + \text{LiCl}$ ve $\text{LiZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{LiCl}$ iyon değişimi izotermi.....	55
4.15.	Etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi tayini deney düzeneği.....	58
4.16.	Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+ , Na^+ , Ca^{++} ve Li^+ iyonların zamana bağlı konsantrasyonları.....	59
4.17.	Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen CaCl_2 tuz çözeltisindeki Ca^{++} , Na^+ , K^+ ve Li^+ iyonların zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları.....	60
4.18.	Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen LiCl tuz çözeltisindeki Li^+ , Na^+ , Ca^{++} ve K^+ iyonların zamana bağlı konsantrasyonları.....	61
4.19.	Kovalent yarıçapları ile bu iyonik formlara ait etkin katyon değişim kapasitesi değişimi.....	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

2.1.	Bazı zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri.....	14
2.2.	Bazı doğal zeolitlerin iyon değiştirme kapasiteleri (KDK).....	16
3.1.	Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri.....	32
3.2.	Klinoptilolit'e ait bazı bilgiler.....	34
4.1.	$NaZ + KCl \Leftrightarrow KZ + NaCl$ ve $KZ + HCl \Leftrightarrow HZ + KCl$ iyon değişimi flame fotometre ölçüm sonuçları.....	47
4.2.	$NaZ + 1/2CaCl_2 \Leftrightarrow 1/2CaZ_2 + 2NaCl$ ve $CaZ_2 + 2HCl \Leftrightarrow 2HZ + CaCl_2$ iyon değişimi flame fotometre ölçüm sonuçları.	49
4.3.	$NaZ + LiCl \Leftrightarrow LiZ + NaCl$ ve $LiZ + HCl \Leftrightarrow HZ + LiCl$ iyon değişimi flame fotometre ölçüm sonuçları.....	51
4.4.	Na- Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl ₂ çözeltilerinin iyon değişimi işlemlerinde iyon seçicilik katsayıları.	56
4.5.	Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıkları üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki Ca ⁺⁺ , Na ⁺ , K ⁺ ve Li ⁺ iyonlarının konsantrasyonları.....	59
4.6.	Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıkları üzerinden geçirilen CaCl ₂ tuz çözeltisindeki Ca ⁺⁺ , Na ⁺ , K ⁺ ve Li ⁺ iyonlarının konsantrasyonları.....	60
4.7.	Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıkları üzerinden geçirilen LiCl tuz çözeltisindeki Ca ⁺⁺ , Na ⁺ , K ⁺ ve Li ⁺ iyonlarının konsantrasyonları.....	61
4.8.	Klinoptilolit'in modifiye formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi sonuçları.....	64

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\overset{o}{A}$: Etkin boşluk çapı
\bar{A}	: Katıdaki değişebilir katyonlar
$\overline{A^{Z_A}}$: Zeolitteki iyonun eşdeğer kesri
\bar{B}	: Katıdaki değişebilir katyonlar
$V_{\text{Çözelti}}$: Kolondan geçen çözeltinin toplam hacmi
A	: İyon
A_S	: Çözeltiye giren iyonun eşdeğer kesri
AY	: Elektrolit
A_Z	: Zeolitteki iyonun eşdeğer kesri
A^Z_A	: Katyon
B	: İyon
BY	: Elektrolit
B^Z_B	: Katyon
C_1	: Karşıt iyonlu form
C_2	: Karşıt iyonlu form
C	: Kolondan çıkan çözeltideki, ilgilenilen konsantrasyon
C_0	: Kolona giren çözeltideki iyonların ilk konsantrasyonu
C_B	: Konsantrasyon
c_i	: Karşıt iyonların litre başına iyon-gram cinsinden konsantrasyonu
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
E.K.D.K.	: Etkin katyon değişim kapasitesi
I	: Çözeltinin iyonik şiddeti
KDK	: Katyon değiştirme kapasitesi
L	: Litre
l	: Litre
LZC	: Hafif zeolit beton
M	: Alkali veya toprak alkali atomu
M_A	: Zeolitdeki iyonların konsantrasyonu
M_B	: Çözeltideki iyonların konsantrasyonu

meq/g	: İyon değişim kapasitesi
MTA	: Maden Teknik Arama Kurumu
n	: Alkali veya toprak alkali atomunun yükü
N	: Normalite
PSA	: Basınç-salınım-adsorpsiyon üniteleri
T.K.D.K.	: Toplam katyon değişim kapasitesi
z	: Anyonun değişimini
Z	: Kolonda bulunan zeolitin kütlesi
Z _A	: İyonların değerliği
Z _B	: İyonların değerliği
z _i	: Karşıt iyonların değerliği
α	: Seçicilik katsayısı

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ufuk BAYAR'ın 'Gördes Zeolitlerinin İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi' başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans tezi 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. Önder ORHUN

.....

Üye : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

Üye : Yard. Doç. Dr. Tevfik ÜNALDI

.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarihi ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

1. GİRİŞ

Zeolitler Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi alkali ve toprak alkali metalleri içeriğine sahip aluminosilikatlarıdır. Kristal yapıları $(\text{SiO}_4)^{-4}$ ve $(\text{AlO}_4)^{-5}$ dörtyüzlülerinin birbirleri ile bağlantılı kanallar ve gözenekler oluşturacak biçimde birleşmelerinden oluşur (Tsitsishvili, 1992).

Zeolitler doğada geniş rezervler halinde bulunmaktadır. Doğal zeolitlerin Türkiye rezervi yaklaşık 45 milyar ton civarındadır. Dünyanın en geniş zeolit rezervi (yaklaşık yüzde 7 ile) Türkiye’de bulunmaktadır.

Doğal zeolitler yaygın kullanım alanları varlığı ve büyük pazar potansiyeline rağmen bir çok alanda yeni yeni kabul görmeye başlamıştır. Doğal zeolitler, tabiatta büyük rezervler halinde bulunup, işletmesi diğer madenlere göre daha kolay ve ucuzdur. Buna rağmen doğal zeolitler, istenilen saflık ve sabit gözenek çaplarına sahip olmamaları nedeni ile sentetik zeolitlere göre daha kısıtlı kullanım alanına sahiptir.

Zeolitler gerek bilimsel çalışmalar gerekse ticari uygulamalar açısından yer-bilimleri, fizik, kimya, ziraat, hayvancılık, inşaat sektörü ve hatta tıbbın ilgi alanındadır. Yaşadığımız dünyada çok çeşitli kullanım alanları bulunan zeolitler sık sık gündeme gelmektedir. Bu nedenle Türkiye’nin doğal zeolitlerden daha çok yararlanması için zeolit araştırmalarının yaygınlaştırılması gerekmektedir.

Doğal zeolitlerin başlıca dört fonksiyonel özelliğinden yararlanarak çeşitli alanlarda kullanılmaları sağlanmaktadır.

Bunlar; endüstri tipi adsorbanlar, pozolanik çimento ve yapı malzemeleri, toksik atıkların tutulması, büyük ve küçük baş hayvan ağıllarının temiz ve sağlıklı tutulması (koku ve nem kontrolü), golf, futbol vb. çim sahalarının oluşturulması, bakımı ve üstün kaliteli olmasının sağlanması, park vb. alanların ıslahı ve kalitesinin artırılması, kültür balıkçılığı ve havuzlarının işletilmesi, atık ve kullanım suyu arıtımı, ağır metallerin toprak ve sudan uzaklaştırılması, hava ve su filtrasyonu, radyo aktif iyonların atıklardan temizlenmesi, seçici gaz adsorpsiyonu ile doğal gaz ve metanın SO_2 gibi istenmeyen gazlardan temizlenmesi ve zenginleştirilmesi, havadan azot tutularak, havuzların havalandırılmasında oksijence zengin hava elde edilmesi, koku kontrolü ve giderilmesi, hayvan yemi katkısı gibi alanlardır.

Doğal bir çok iyon değiştirici vardır. Bunlar canlı hayvan ve bitki dokuları, mineral ve bozulmuş hayvan ve bitki bileşenleri, toprak, humus, selüloz, yün, protein, kömür, aktif karbon, algler ve bakterilerdir. Bu materyaller kapsamında yer alan ve doğada bol bulunan zeolitlerin düşük maliyetli iyon değiştirici olarak kullanılması son yıllarda yaygınlaşmaktadır.

Doğal zeolitler kristal yapıları içerisinde pozitif iyonlar içerirler ve boşluk kılcal damarları içerisinde tutulan değişebilir iyonlar tarafından dengelenen negatif yüke sahiptirler. Yapıdaki bu negatif yükler, zeolitin temas edebileceği bir sıvı fazdaki pozitif metal iyonları ile dengelenebilirler. Bu yapısal özellikleri nedeniyle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilirler (Ergun ve Kuleyin, 1996).

Doğal zeolitlerin en çok uygulama bulmuş özelliklerinden biri iyon değiştiriciliğidir. Zeolitlerde iyon değişimi, bir çözelti yada eriyikteki iyonlarla, zeolitin kendi alümino silikat yapısındaki iyonlar arasındaki yer değişimi olarak tanımlanır.

Zeolitlerin katyon değişirme özelliğinden yararlanarak sulu ortamlardan başta ağır metaller olmak üzere çeşitli katyonların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Kimyasal çökertme yüksek derişimlerde, iyon değişimi ise düşük derişimlerde metal iyonu içeren atık suların arıtılmasında kullanılmaktadır.

İyon değişimiyle zeolit yapısına giren katyonlar, zeolitin moleküler elek özelliğini büyük çapta değiştirirler. Bu modifikasyon işlemleri, periyodik cetveldeki elementlerin katyonlarının zeolitin yapısına girmesi şeklinde gerçekleşmektedir. Zeolitler bazı özel modifikasyonlarla hem anyon hem de katyon adsorplayacak hale getirilebilmektedir. Örneğin zeolitlerde doğal olarak yer alan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , ve Mg^{+2} iyonları heksadesil trimetil amonyum gibi büyük molekül ağırlıklı bir kuarner amonyum bileşiği ile değiştirilebilir. Bu nedenle iyon değişimi yoluyla zeolit yapısının modifikasyonu konusunda çok sayıda araştırmalar yapılmaktadır.

Yarılanma ömrü uzun olan izotoplar nükleer tesislerin atık sularından uzaklaştırılmalıdır. Klinoptilolit kullanarak Cs^{137} izotopunun atık sularından uzaklaştırılması ilk olarak Ames tarafından uygulanmaya başlamıştır. Günümüzde klinoptilolit yanı sıra mordenit ve şabazit nükleer tesislerde radyoaktif iyonların atık sularından arındırılması amacıyla kullanılmaktadır (Mumpton, 1981).

Deterjanlarda su yumuşatıcı olarak fosfatlar kullanılmaktaydı. Ancak çevreye olan zararlarının keşfedilmesinden sonra toksik olmayan bir madde arayışına girilmiştir. İstenilen özelliklerde olan zeolit A deterjan üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Zeolit A kullanarak üretilen fosfatsız ilk toz deterjan 1983 yılında Almanyada satılmaya başlanmıştır (Mumpton, 1960).

şehir atık sularından NH_4^+ iyonunun temizlenmesinde zeolitlerin iyon değiştirici özelliklerinden faydalanılmıştır. Doğada bol miktarda bulunan filipsit ve klinoptilolitin yüksek NH_4^+ iyonu seçiciliği ve kararlı yapısı bu zeolitlerin diğer iyon değiştiricilerinden daha çok kullanılmasına yol açmıştır. Atık sulardan NH_4^+ giderme prosesi ABD, İtalya ve Japonya gibi ülkelerde doğal zeolit kullanılarak yapılmaktadır (Sirkecioğlu,1993).

Birçok araştırmacı, iyon-değişimi reaksiyonu sonucunda , iyon-değiştirici ve sıvı faz arasındaki iyonların dağılımının eşit olmadığını göstermiştir. Bu farklılık çözeltideki iyonların değişimini ve davranışlarını incelemek için iyon-değiştiriciyi yararlı kılar. İyon-değiştiricinin, aynı yükteki bir iyonu ötekine tercih etmesine seçicilik denir. İyon-değiştirici reçinelerin, çeşitli iyonlara karşı seçiciliklerinin esasını açıklamak için çok sayıda çalışmalar yapılmıştır (Sarioğlu, 2004), (Erdem, Karapınar ve Donat, 2004), (Bürüt, Çelenli ve Suner, 1993), (Beyazıt, 2003).

2. İYON DEĞİŞİMİ

2.1. Tarihçe

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden biri iyon değişimidir. Toprak, kum ve kayalar gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal fonksiyonlarda iyon değiştirmeye ait birçok örnek mevcuttur. İyon değişimi ile ilgili çalışmalara 19.yüzyılın ikinci yarısına kadar rastlanmamıştır. 1850’de Thompson ve Way işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla yerleştirebildikleri şeklindeki gözlemlerini yayınladılar (Thompson 1850, Way 1850). Thompson’un çalışmalarından yararlanarak Spence, bir cam kolonda, amonyumsülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırlandı ve yataktan suyu geçirdi. Yatakta amonyumsülfat yerine alçı bulunduğunu gördü. Laboratuarda gerçekleşen bu ilk iyon değişimini Henneberg ve Stahmann kimyasal süreç olarak yorumladılar ve bu sürecin tersinir olduğunu buldular (Henneberg ve Stahmann 1850). Bu olayın killer ve zeolitlerde de meydana geldiğini önce Lenberg daha sonra Wiegner gösterdiler (Lenberg 1870 ve Wienger 1912). Bu keşifler suyun sertliğinin giderilmesi ve diğer amaçlara hizmet edebilen diğer malzemelerin kullanımı ve bu özellikleri gösteren ürünlerin sentezlenmesi amaçlara hizmet edebilen diğer malzemelerin kullanımı ve bu özellikleri gösterebilen ürünlerin sentezlenmesi çabalarına ışık tutmuştur. İlk sentez iyon değiştiriciler 1903’te Harm ve Rümpler ile 1905’te Gans tarafından hazırlanmıştır (Harm ve Rümpler 1903, Gans 1905).

İyon değişimi tarihindeki en önemli olaylardan biri, 1935’de Adams ve Holmas’un iyon değişimi özelliklerine sahip sentetik reçineleri keşfidir (Adams ve Holmes, 1935). Bu keşif patenti I.G. Farbenindustrie şirketi tarafından 1936’da alınarak istenilen özelliklerde iyon değiştirici reçinelerin sistematik üretimine başlanmıştır. Polycondensation yöntemi ile elde edilen ilk iyon değiştiricilerin yerini d’Alelio’nun sulfonik asit gruplarının çapraz bağlanmış polistren reçineye girdirilmesinde izlediği yöntem kullanılarak elde edilen polimerizasyon ürünleri almıştır (d’Alelio, 1945). 1945’lerden günümüze kadar iyon değiştiricilerle ilgili çalışmalar, çevresel sorunların önem kazanmasıyla giderek artan ilgiyle sürmektedir (Orhun, 1997).

2.2. İlkeler

Değişebilen katyon ve anyonları taşıyan çözünür olmayan katı maddelere **iyon değiştirici** denir. İyon değiştirici, bir elektrolit çözelti ile temasta iken, bu iyonlar aynı işaretli diğer iyonların stokiometrik olarak eş değer miktarlarıyla yer değiştirebilir. Değişebilen katyonların taşıyıcıları **katyon değiştiriciler**, değişebilir anyonların taşıyıcıları **anyon değiştiriciler** adını alır. Bazı maddeler de hem anyon, hem de katyon değişimi yeteneğine sahip olup **amfoterik iyon değiştiriciler** adını alır (Orhun, 1997).

Tipik bir ‘iyon değişimi’ mekanizması, çözültideki bir iyonun başlangıçta ‘iyon değiştirici’ olarak davranan bir katıya bağlı olan benzer yüklü bir iyonla değiştirildiği tersinir bir kimyasal reaksiyondur (Godelitsas ve Armbruster, 2003).

Zeolitlerin gözeneklerinde değişebilir konumlarda bulunan iyonlar, zeolit bir elektrolit çözeltisinin içine atıldığında çözültideki iyonlarla yük dengesini bozmaksızın yer değiştirilebilir. Bu yer değişiminin sonunda küçük iyonların yerine zeolitte büyük iyonlar alınırsa kanal çapının büyümesi gerçekleştirilebilir. Bu da moleküller eleme özelliğinin istenilen şekilde kontrolünü sağlamaktadır. İyon değişim olayında gözenek boyutları değiştirilmekle birlikte buradaki katyonların türü, sayısı ve yerleri de gözenek içindeki yük dağılımını etkiler (Orhun, 1997).

Zeolitlerin iyon değişimi, çözünen A ve B katyonlarının bulunduğu işlem için hemen hemen bir katyon değişimi reaksiyonudur.



Burada Z her anyonun değişimini; \bar{A} ve \bar{B} , katıdaki değişebilir katyonları göstermektedir (Örnek, $2 Na^+ + \bar{Ca}^{+2} \Leftrightarrow 2 \bar{Na}^+ + Ca^{+2}$).

İkili değişim, esas olarak belirlenen bir sıcaklıktaki ve çözelti normalitesindeki dengeyi tanımlayan bir değişimi izotermi tarafından tanımlanabilir ve daha çok seçicilik katyon sayısı cinsinden A iyonu için B iyonuna dair zeolitin ‘seçiciliği’ ya da tercih biçimi esas alınarak açıklanabilir (Godelitsas ve Armbruster, 2003).

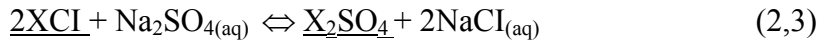
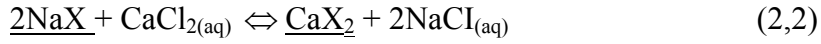
İyon değişiminde, zeolitteki tek değerli iyon sulu çözeltilerdeki tek değerlikli iyonlarla değiştirilir veya zeolitteki çift değerlikli bir atomla yer değiştirilebilir (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

Zeolitler, kristal yapılu hidrate olmuş alkali ve toprak alkali aluminosilikatlardır. Kristal yapıları üç boyutlu atomik yapılardan oluşmaktadır. Zeolitler SiO₄ dörtyüzlünün üç boyutlu yapılanmasıdır ve bu yapılanmanın dört köşesindeki her birindeki oksijen atomu, bitişik dörtyüzlünün köşesi ile paylaşılmaktadır (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

Bütün dörtyüzlüler silisyum atomu içerseydi, kristal örgü nötr olurdu. Silisyum alüminyumun olması bir yük dengesizliğine neden olur ve yapıdaki büyük boşluklarda başka metal anyonlarının bulunmasını gerektirir. Doğal zeolitlerde bu metal iyonlar Na, K, Mg, Ca ve Ba gibi katyonlardır (Orhun, 1997).

Katyon değişim özelliği, alüminyumun, silisyuma oranına bağlıdır. Bu oran ne kadar büyük olursa pozitif yükün etkinliği o kadar fazla olur ve nötrleşmek için gerekli olan alkali ve toprak alkali katyonların sayısı o kadar fazla olur (Bish ve Ming, 2001).

Tipik bir katyon değişimi ;

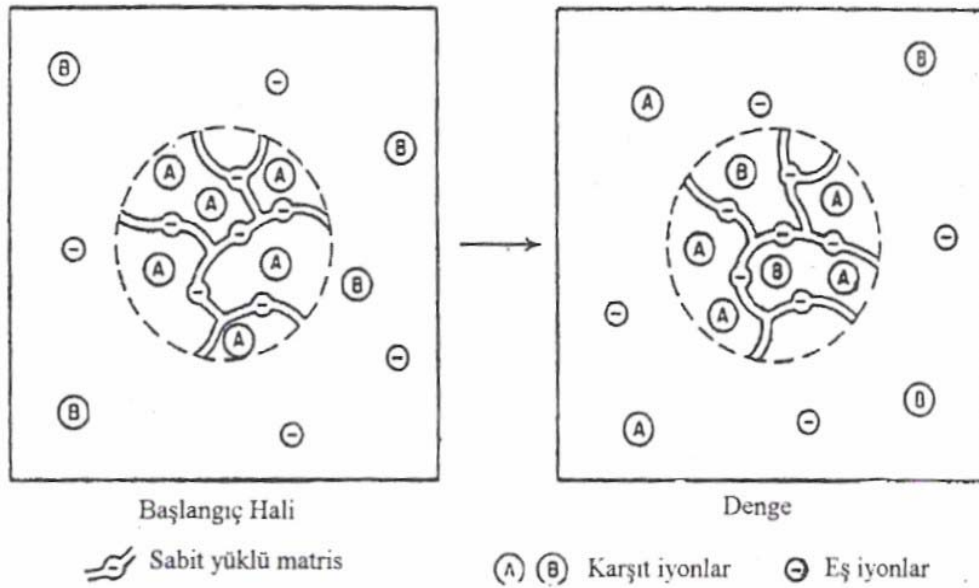


şeklindedir. Burada X iyon değiştiricinin yapısal birimini temsil etmektedir. Katı fazlı altı çizilerek belirtilmiştir, (aq) ise elektrolitin sulu çözeltilerde olduğunu gösteriyor.

Eşitlik (2,2) iyon değişimi ile suyun sertliğinin giderilmesi işlemini ifade etmektedir. CaCl₂ çözeltisi (sert su) değişebilir. Na iyonlarını içeren NaX katı iyon değiştiricisi ile işleme tabi tutuluyor. İyon değiştirici, Ca iyonlarının yer değiştirmesini sağlar. Değişebilir Na iyonları içeren iyon değiştiricilerinin Na formunda olduğu söylenir. Eşitlik (2,2)'deki işlemde başlangıçta Na formundaki katyon değiştirici Ca formuna dönüşmektedir. Ca formuna tam dönüşüm, kalsiyum tuz çözeltisinin yeterli miktarlarıyla iyon değiştiricisinin işleme girmesiyle değiştirilebilir.

Birkaç istisnai durum dışında iyon değişimi tersinir bir işlemdir. Suyun setliğinin giderilmesinde, örneğin bütün Na^+ iyonlarını kaybetmiş bir katyon değiştirici NaCl gibi bir sodyum tuzu çözeltisiyle rejenere edilebilir. Rejenerasyonda Eşitlik (2,2)'deki işleme tersinir çalışır ve iyon değiştirici Na^+ formuna yeniden dönüşür.

İyon değişimi, sorpsiyonu kapsar. Her durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulduğundan iyon değişimi sorpsiyonu kapsar. İyon değişimi ve sorpsiyon arasındaki karakteristik fark şudur; sorpsiyonun tersine, iyon değişimi stokiyometrik işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarlarıyla yer değiştirebilir. Sorpsiyonda ise, elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleriyle yer değiştirmeksizin tutulur. Bu fark oldukça açık olmasına karşın, pratikte bunu uygulamak oldukça zordur. Çünkü hemen hemen her iyon değişimi işlemine, elektrolit sorpsiyon veya desorpsiyon eşlik eder. Bundan dolayı aktif karbon gibi sorplayıcılar iyon değiştirici olarak kullanılabilir.



Şekil 2.1. Çözelti ile iyon değişimi. A karşıt iyonlarını içeren katyon değiştirici, B karşıt iyonlarını içeren çözeltiliye yerleştiriliyorsa (solda). Denge gerçekleşinceye kadar, difüzyon yoluyla karşıt iyonlar yeni dağılımlar sergiler (sağda) (Orhun, 1997).

İyon değişimi, kimyasal bağlarla veya örgü enerjisi ile 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 yer değiştirebilirler. Katyon değişiminin çatısına, makro moleküler kristal yapılı **polianyon** olarak bakılabilir. Bir anyon değiştiricisi çatısı ise **polikatyon** şeklindedir.

İyon değiştirici, gözeneklerinde karşıt iyonların yüzdüğü bir sünger görüntüsü sergiler. Sünger bir çözeltiye bırakıldığında, karşıt iyonlar gözenekleri terk edebilirler. Bu işlemde elektriksel nötrlüğün korunması gerekir. Süngerin elektriksel yük fazlalığı, her an gözeneklerdeki karşıt iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer sayısıyla dengelenmelidir. Böylece, anlık olarak, diğer bir karşıt iyon girdiğinde ve çatıdaki yükün dengelenmesi koşuluyla, karşıt iyon süngerleri terk edebilir.

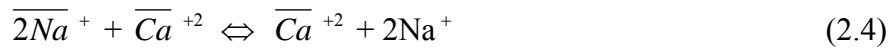
Yukarıda tanımlanan modele göre, iyon değişim kapasitesi adı verilen bir iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği, çatı yükünün büyüklüğüyle verilen ve karşıt iyonun doğasına bağlı olmayan bir sabittir.

A bir karşıt iyon olmak üzere, A formundaki bir iyon değiştirici, BY elektrolitinin çözeltisini temas ettirilirse A karşıt iyonları değiştiriciden çözeltiye , B karşıt iyonları ise çözeltiden değiştiriciye geç ederler. Yani, karşıt iyon değiş tokuşu meydana gelir. Belli bir süre sonra, iyon değişim dengesi kurulur. Artık hem iyon değiştirici hem çözelti, hem A hem B karşıt iyon türlerini içerirler. Fakat, iki karşıt iyonun konsantrasyonunun, her iki fazda da aynı olması gerekmez.

İlke olarak, iyon değiştirici çözeltiyle temasta olduğunda, gözenekler yalnızca karşıt iyonlar tarafından değil, çözücü ve çözünen tarafından işgal edilir. Giren çözücünün artışı şişmesine yol açar. Giren çözünenin artışı sorpsiyon adı verilen bir olguya neden olur. Yani gözenek sıvısı ve değiştiricinin dışındaki çözelti 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 miktarları ile bir arada bulunur. 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 kapasitenin neden karşıt iyonun doğasına bağlı olmadığını ele alalım. Her iki sorunun fiziksel nedeni elektriksel nötrlülük koşuludur. Yukarıda tanımlanan iyon değişim modeli, iyon değişiminin aslında gözenek sıvısı ve dışındaki çözelti arasındaki karşıt iyonların statiksel yeniden dağılımı olduğunu göstermektedir. Yani ne çatı ne de eş-iyonların yer almadığı bir işlem olarak iyon değişimini tanımlayabiliriz. Böylece, Eşitlik (2.2) ve (2.3) yeniden şöyle yazılabilir:



Üssü 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.

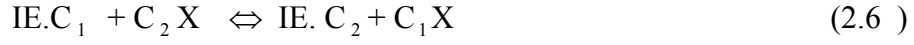
İyon değişim dengesinde, iyon değiştirici ve çözeltideki karşıt iyon türlerinin konsantrasyon oranları aynı değildir. Kural olarak, iyon değiştirici bir türü diğerine tercih eder. Karşıt iyonların yeniden dağılımının tamamen statiksel olmayışı bundan kaynaklanır. Bir iyon türünün tercih edilmesinin çeşitli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

1. Yüklü çatı ve karşıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler, karşıt iyonun boyutuna ve özellikle değerliğine bağlıdır.
2. Elektrostatik kuvvetlere ilaveten iyonlar ve çevresi arasındaki diğer etkileşmeler de etkilidir.
3. Büyük karşıt iyonlar, iyon değiştiricinin dar gözeneklerine giremezler.

2.3. İyon Değişim İşlemleri

İyon değişim uygulamalarında yararlanılan başlıca işlemler (1) Batch işlemi (2) Kolon işlemi şeklindedir.

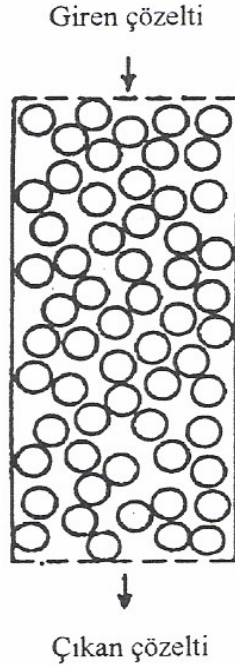
2.3.1. Batch İşlemi



C_1 karışit iyonlu formdan, C_2 karışit iyonlu forma bir iyon değişiminde, iyon değiştiricinin karışit iyonları ve elektrolitin eşit yıklü iyonları arasındaki değişim dengesi kuruluncaya kadar, iyon değiştirici istenen türde bir kapta, elektrolit çözeltili ile temas ettirilir. Denge kurulduktan sonra iyon değiştirici filitre ettirilir. Değiştirici tarafından elektrolit çözeltiliden normalden çok sayıda iyon değiştirilirse, taze iyon değiştirici ilavesi yapılmalı ve denge oluşumunu izleyen filtrasyon işlemleri gerçekteştirilmelidir (Orhun, 1997).

2.3.2. Kolon İşlemi

Kolon işlemleri, sık sık kullanılan bir laboratuvar işlemlidir. İyon değişimini bir cam kolona paketlenir ve bütün işlemler bu yatakta meydana gelir.



Şekil 2.2. Paketlenmiş iyon değişim kolonu (Orhun, 1997).

BY elektrolitinden B iyonunun iyon değiştiricisindeki A iyonuyla yer değiştirdiğini kabul edelim. İlke olarak B ile A'nın yer değişimi, A formundaki iyon değiştiricisiyle çözeltilinin bir biriyle temas ettiği Batch işlemlinde de

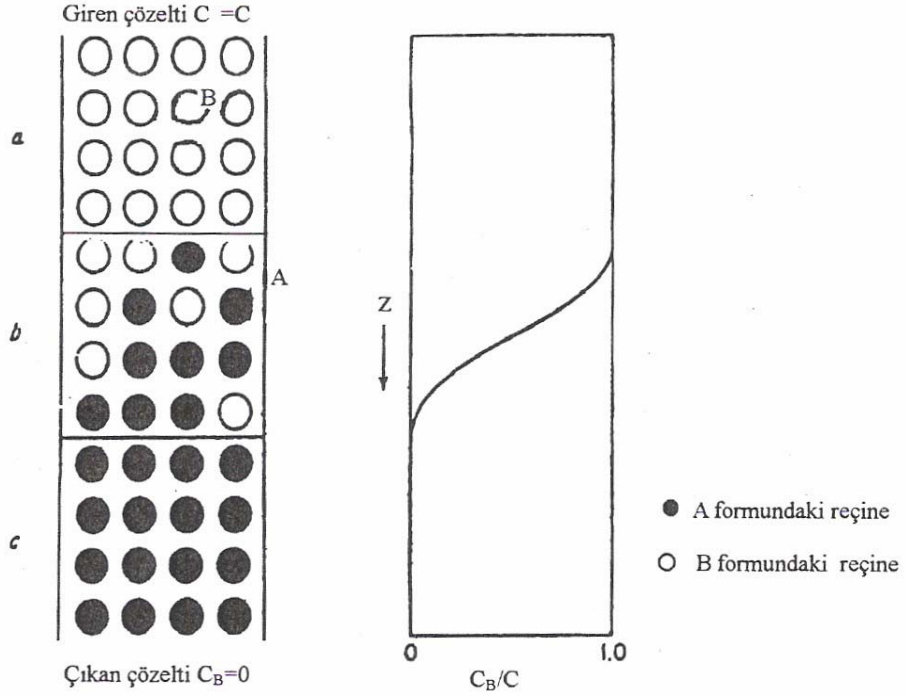
uygulanabilir. Bununla beraber B, çözülden tamamen uzaklaştırılmadan önce, iyon değişim dengesine ulaşır. B'nin tamamen uzaklaşması ya oldukça uzun bir iyon değiştirici kolonu bulunması ya da çözeltinin kolondan tekrar tekrar geçirilerek, değiştiricinin tamamen A formundaki parçacıklardan oluşan katmanlarıyla temas etmesi halinde mümkündür. (Şekil 2.2.) Kolonda çözeltinin bir seri Batch dengelerinden geçtiği söylenebilir. Böylece B iyonlarının hepsi, çözelti kolonu terk etmeden önce yer değiştirir.

Kolona ilk kez gönderilen çözeltide, yatağın tepesindeki dar bir bölgede B iyonlarının tümü A'lar ile yer değiştirecektir. Şimdi AY elektrolitini içeren çözelti, kolonun alt kısmından değişim yapmaksızın geçecektir. Kolondan çözelti geçişi sürerken, yatağın üst tabakaları, yeni BY çözeltisiyle karışacak, belki de tamamen B formuna dönüşecek ve böylece B iyonu içermeyen çözelti dışarı aktarılacak. İyon değişiminin meydana geldiği bölgede, 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 görülmeye 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 yer değiştirmesine neden olacaktır. Daha sonra herhangi bir değişime yapmaksızın kolondan geçen BY çözeltisiyle bütün yatak dengede olacaktır (Şekil 2.3.).

Sızıp geçmede (breakthrough) dip tabakaları B formuna tamamen dönüşmemiştir. Sızıp geçme kapasitesi (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 edilebilir (Şekil 2.4.).

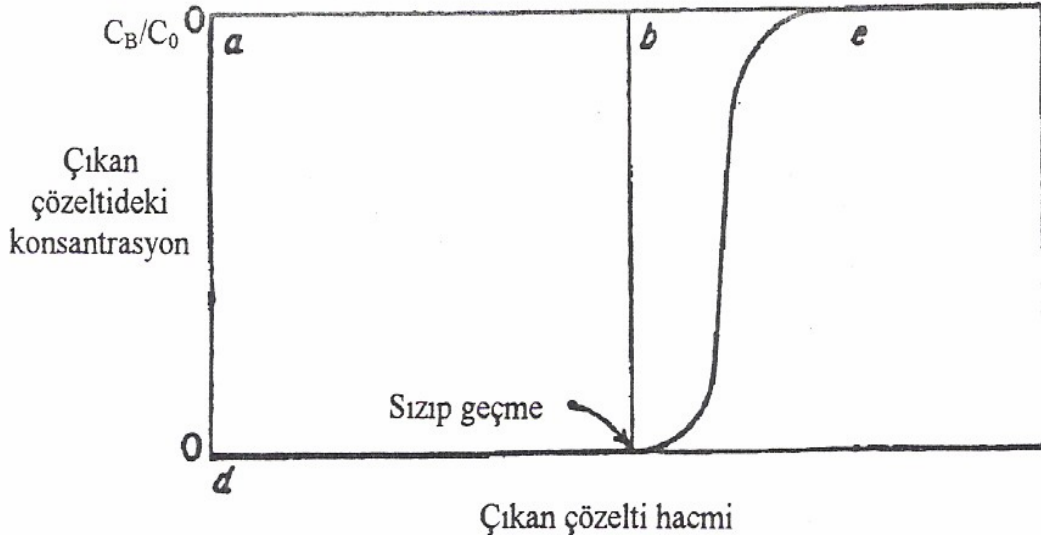
Tüm değişim kapasitesi, iyon değiştiricisinin hacimsel kapasitesi ve yatağın boyutuyla verilir. Bunun tersine sızıp geçme kapasitesi, işlemin doğası ve koşullarına bağlıdır ve bunlar bağlı değilse bir anlam taşımaz.



Şekil 2.3. İyon değiştirici kolonun verimi. a, b ve c sırasıyla, iyon değişimini tamamlamış bölge, kısmen değişim yapılmış bölge ve değişim yapılmamış bölgedir. Belli bir anda giren çözeltinin karşıt iyonlarına ait C_B konsantrasyon profili şekilde gösterilmektedir (Orhun, 1997)

Kolondan yararlanma derecesi, sızıp geçme kapasitesinin tüm değişim kapasitesine oranıdır. Sızıp geçme eğrisi keskin ise yani A ve B bölgelerinin bir arada buldukları bölge ne kadar küçükse, yararlanma derecesi o kadar yüksektir. A ve B arasındaki sınırın keskinliği, iyon değişim dengesine, hızına ve çalışma koşullarına bağlıdır.

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



Şekil 2.4. Çözeltide karşıt iyonun sızıp geçme (breakthrough) eğrisi. Sızıp geçme kapasitesi abcd alanlarıyla orantılıdır. Tüm değişim kapasitesi ise aecd alanlarıyla orantılıdır (Orhun, 1997).

Giren çözeltideki karşıt iyonu iyon değiştirici ne kadar güçlü şekilde tercih edilirse, A ile B'nin sınırı o kadar keskin olacaktır. Kolondan yararlanma derecesinin yüksek olması için:

- i) Giren çözeltideki 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) Sıcaklığın yükseltilmesi,
- vi) Çözelti akış hızının düşük olması,
- vii) Giren çözeltideki karşıt iyon konsantrasyonunun düşük olması, kolon uzunluğunun fazla olması gerekir (Orhun 1997).

2.4. İyon Değişim Kapasitesi

İyon değişim kapasitesi, gerçekte zeolitdeki bütün katyonların teorik olarak eşit miktarda değişimi anlamına gelir. Ancak zeolitler polikasyonik formlarda ve katyonik bölgelerin homojenizasyonunda farklılık gösteriler. Örneğin bir zeolitin pratikte monokasyonik 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 meq/g birimi ile verilir. Bu değer zeolitlerde 3-4 meq/g'a kadar varabilmektedir (Tsitsishvili et al., 1992).

Barrer (1978)'e göre bazı zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri (Barrer, 1978).

Zeolit	İyon Değişim Kapasitesi (meq/100g)
Analsim	450
Şahbazit	400
Höylandit	330
Stilbit	320
Foyasit	390
Mordenit	230
Natrolit	530

Zeolit mineralinin katyon değiştirme kapasitesinin, zeolit türüne bağlı olarak farklı değerlerde bulunan zeolitin Si/Al oranının azalmasıyla ve boşluk çapının artmasıyla artacağı belirtilebilir (Ames, 1960).

Diğer taraftan zeolit minerallerinin bilinen seçiciliğine bağlı olarak değiştiricinin doğal ve reçine formuna göre farklı kapasiteler söz konusu olabilir. Herhangi bir zeolit minerali için iyon değişim kapasitesini değişen formuna göre ifade etmek gerekir (Tsitsishvili et al., 1992). Zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerine ilave olarak su alıp- verme özelliklerine de sahiptirler (Zamzow ve Murphy, 1992).

Bir iyon değiştiricinin kaç karşıt iyon tutabileceğinin nicel bir tanımına olanak sağladığı için, bir iyon değiştiricinin en önemli özelliği katyon değişim kapasitesidir. Katyon değişimi ilk kez Thompson tarafından incelenmişti.

Thompson toprakların amonyakla karıştırılıp su ile özetlendikten sonra

amonyağın büyük bir kısmının geride kaldığını bulmuştur. Daha sonra Way topraklarda katyon değişiminin silikat bileşikleriyle ilişkili olduğunu göstermiştir (Yurdakul, 1989).

Kapasite için, çeşitli tanımlar ve ölçüm birimleri verilmiştir. İlk olarak, toplam kapasite ile etkin kapasiteyi ayırt etmek gerekir. Toplam kapasite, iyon değiştiricinin toplam karşıt iyon sayısından elde edilir. Etkin kapasite ise seçilen koşullarda iyon değişim kolonunda yararlanılan kapasitedir. Toplam kapasitenin, kuru yada şişmiş halde iyon değiştiricinin ağırlık ve hacmi büyük ölçüde farklı olduğundan tanımlanan değer farklı olduğu parametrenin fonksiyonu olarak kapasiteye ait oldukça farklı değerler elde edilir. Bu nedenle, kapasite değerleri verildiğinde birimler ve koşulların mutlaka belirtilmesi gerekir (Semmens, 1984). İyon değiştiriminin miktarı katyon değiştirme kapasitesi (KDK) ile ifade edilmektedir. KDK'nın ölçüsü gram veya 100 gram başına değiştirilebilen mol sayıdır. Bazen mol sayısı yerine mili eşdeğer gram da kullanılmaktadır.

Bir katyon'un mol'u, o katyonun gram-molekül ağırlığıdır. Dolayısı ile bir mol sodyum (Na) 22.95 gramdır. Aynı şekilde, bir mol kalsiyum (Ca) 40.08 gramdır. İyon değişimi, değiştirilen atomların yükleri ile kontrol edildiğinden bir Ca^{+2} iyonu iki adet Na^{+} veya K^{+} iyonu ile değiştirilmektedir. KDK eşdeğer veya mili eşdeğer cinsinden ifade edildiğinde birebir değişimler söz konusu olduğundan bu tür ifadelere gerek kalmamaktadır. Eşdeğer değeri bulabilmek için söz konusu iyonun atom ağırlığı yük değerine bölünmektedir. Örneğin, kalsiyumun gram eşdeğer değeri $40.08/2 = 20.04$ yani atom ağırlığının yarısıdır.

Herhangi bir zeolitin KDK'nin hesaplanabilmesi için söz konusu zeolitin formülünün bilinmesi gerekmektedir.

En yaygın doğal zeolitlerden birisi olan klinoptilolitin formülü $(Na_3K_3)(Al_6Si_{40})O_{96}.24H_2O$. Örneğin; klinoptilolitin belirtilen formülü dikkate alınırsa her bir formül ağırlığı için üç adet Na^{+} üç adet K^{+} iyonunun veya altı eşdeğer katyonun değiştirilebileceği görülmektedir. Klinoptilolitin molekül ağırlığı 2774.37 gram olduğuna göre klinoptilolitin KDK'sı gram başına 0.00216 eşdeğer gram veya 2.16 mili eşdeğer gram olacaktır. Eğer klinoptilolitin formülünde N^{+} ve K^{+} yerine Ca^{+2} olsaydı; formülü $(Ca)_3(Al_8Si_{40})O_{96}.24H_2O$ şeklinde olacaktır. Eğer bu formülden Ca için mili eşdeğer değeri hesaplırsak Na^{+} , K^{+} için bulunan değer aynısı bulunacaktır.

İyon değiştirme kapasitelerinin gram veya 100 gram başına mili eşdeğer gram olarak ifade edilmesi değişik doğal zeolitlerin iyon değiştirme kapasitelerinin kıyaslanmasına olanak tanımaktadır.

Bazı doğal zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri izelge 2.2.'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Bazı doğal zeolitlerin iyon değiştirme kapasiteleri (KDK) (Kocakuşak , Savaşçı ve Ayok, 2001).

Zeolit Adı	Formülü	KDK (meg/g)
Klinoptilolit	$(Na_3K_3)(Al_6Si_{40}O_{96}).24H_2O$	2.16
Mordenit	$(Na_8)(Al_8Si_{40}O_{96}).24H_2O$	2.29
Erionit	$(Na_3Ca_3K_2)(Al_9Si_{27}O_{72}).27H_2O$	3.14
şabazit	$(Na_6K_6)(Al_{12}Si_{24}O_{72}).40H_2O$	3.70
Filipsit	$(Na_5K_6)(Al_{10}Si_{22}O_{64}).20H_2O$	3.87
Analsim	$(Na_{16})(Al_{16}Si_{32}O_{96}).16H_2O$	4.54
Laumonit	$(Ca_4)(Al_8Si_{16}O_{48}).16H_2O$	4.25
Natrolit	$(Na_{16})(Al_{16}Si_{24}O_{80}).16H_2O$	5.25
Faujasit	$(Na_{58})(Al_{58}Si_{134}O_{384}).240H_2O$	3.39
Sentetik zeolit A	$(Na_{12})(Al_{12}Si_{12}O_{48}).27H_2O$	5.48
Sentetik zeolit X	$(Na_{86})(Al_{86}Si_{106}O_{384}).264H_2O$	4.73

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 kullanılabilir. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin uygun koşullarda kullanımı ile kullanılan sulardan ve atık sulardan temizlenebilecek olan katyonlar aşağıda gösterilmektedir. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin uygun koşullarda kullanımı ile kullanılan sulardan ve atık sulardan temizlenebilecek olan katyonları; Rb^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ , 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, 2001).

2.4.1. Toplam Katyon Değişim Kapasitesi

İyon değiştiricinin toplam karşıt iyon sayısından elde edilir. Toplam kapasitenin, kuru yada şişmiş iyon değiştiricinin ağırlığına veya hacmine göre tanımlanmasına bağlı olarak kapasiteyi ağırlık veya hacim cinsinden elde ederiz. Kuru veya şişmiş halde, iyon değiştiricinin ağırlık veya hacmi büyük ölçüde farklı olduğundan tanımlanan değerlerin bağlı olduğu parametrelerin fonksiyonuna bağlı olarak kapasiteye ait oldukça farklı değerler elde edilir. Bu nedenle, kapasite değeri verildiğinde birimler ve koşulların mutlaka belirtilmesi gerekir.

$$\text{Toplam KDK} = \frac{V_{\text{Çözelti}}}{Z} C \text{ (meg/g)}$$

burada,

$V_{\text{Çözelti}}$: Kolondan geçen çözeltinin toplam hacmi (l)

C : Kolondan çıkan çözeltideki, Na^+ iyonunun, iyon değişim dengesindeki konsantrasyonu (meg/l)

Z : Kolonda bulunan zeolitın kütlesi (g)
olarak bulunur (Sarıoğlu, 2004).

2.4.2. Etkin Katyon Değişim Kapasitesi

Toplam katyon değişim kapasitesi, belirli bir uygulamada iyon değiştiricinin ne kadar yararlı olduğu hakkında fikir vermez. Örneğin doğal zeolitın tarımsal uygulamasında zeolit, çözeltiyle asla dengeye ulaşmayabilir. Toplam KDK'den, belirli bir iyonu yapıya almak yada yapıdan atma konusunda yararlanamayız. Yapıda değiştirilebilir konumlarda Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonları bulunan zeolitın temasta olduğu çözeltide NH_4^+ gibi katyonlar bulunabilir. Bu iyonlarda değişme işlemine katılarak, değiştirile bilen konumlarının bir kısmını işgal edecektir. Öyleyse, NH_4^+ ait etkin KDK, toplam KDK'nin bir kesri olacaktır. Bu nedenle etkin KDK'nin tayin edilmesi gerekir. Zeolitler de etkin KDK'ni tayin etmek için uygun bir işlem aşağıdaki gibidir:

i) Çözeltiden zeolite geçen iyonun, kolona giren ve çıkan çözeltilerdeki konsantrasyonlar eşit oluncaya değin, belirli bir akış hızıyla çözelti, zeolitten geçirilir.

$$\text{ii) Etkin KDK} = \frac{V_{\text{çözelti}} (C_o - C)}{Z} \quad (\text{meg/g})$$

burada,

$V_{\text{çözelti}}$:Kolondan geçen çözeltinin toplam hacmi(l)

C :Kolondan geçen çözeltideki, iyonun denge konsantrasyonu (meg/l)

C_o :Kolona giren çözeltideki iyonun ilk konsantrasyonu (meg/l)

Z :Kolonda bulunan zeolitın kütlesi (g)

olarak bulunur (Orhun, 1997).

2.4.3. İyon Değişimini Etkileyen Faktörler

İyon değişimi kilin doğasına, katyonların özellik ve derişimine, artanda bulunan anyonları özellik ve derişimine, tanecik boyutuna, sıcaklık ve ortamın pH değerine bağlıdır.

İyonun değeri arttıkça yer değiştirme gücünde artar, ancak H^+ , 2 ve 3 değerlikli gibi davrandığından bu kurala uymaz. Aynı değerlikli atomlarda ise iyon çapı büyüdükçe yer değiştirme kolaylaşır.

Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkiler.

Sıcaklığın KDK'sine etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça genel olarak KDK azalır ama azalma tekdüze değildir.

Ortamın pH değerinin azalması ile KDK'nin arttığı bulunmuştur (Özkan ve Erkalfa, 1981).

3. DOĞAL ZEOLİTLER

3.1. Tarihçe

1756 yılında İsveçli mineralog Friedrich Cronstedt İsveç'in Lappmark bölgesinde Suappari bakır ocaklarında iyi şekilde oluşmuş, değişik türde kristal örneklerini toplar. Bu kristal örneklerini açık bir test tüpünde ısıtıldığı zaman yapılarında bulunan suyu dışarıya verirken köpürmesinden dolayı, Yunanca, kaynayan taş anlamına gelen zeolit adını vermiştir (Yücel ve Çulfaz, 1984).

Mineraloglar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca yer bilimcileri açısından önemli olmayan, volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Mineral türü olarak 1750'lerden beri bilinmesine rağmen, kristal yapıları x-ışınları kırınımı, I.R. adsorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonansı gibi yöntemlerin gelişmesiyle ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir.

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 üzerine yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren tüm aluminosilikatlar zeolit olarak tanımlanmıştır (Yörükoğulları, 1997).

St. Claire Deville, 1862 yılında doğal zeolit olan Levynit'in ilk hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir (İzci, 2001). G.Friedel, 1896 yılında dehidrate zeolitler üzerinde gazların, alkolün ve bazı maddelerin adsorplandığını göstermiştir (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001). Weigel ve Steinhoff, 1925 yılında zeolitlerin ilk moleküller elek özelliğini incelemişlerdir. Susuzlaştırılmış şabazit kristallerinin, hızlı bir şekilde suyu, metil alkolü ve formik asiti adsorpladığını, benzen, aseton ve eteri adsorplamadığını keşfetmiştir. Zeolitlerin ilk x-ışını kırınım yöntemiyle yapı tayini, 1930 yılında Taylor ve Pauling tarafından yapılmıştır (İzci, 2001).

Zeolitler 1932 yılında McBain tarafından büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı moleküller elek olarak adlandırılmıştır (Yörükoğulları, 1997).

X-ışını tekniği kullanılarak zeolitlerin yapı analizi L. Pauling ve W. H. Taylor tarafından 1930'da ve çalışma arkadaşlarıyla 1932'de yapılmıştır. Bu çalışmalarda zeolitlerin yapısı aydınlatılmıştır (Yang, 1997).

1940-1945 yıllarında şabazit ve modenit üzerinde yapılan çalışmalarda zeolitlerin seçimli yüze soğurma ve gaz ayrımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir. Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minarelilerinin doğal volkanik kayaların boşluk ve çataklarındaki miktarların geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir. Bu amaçla, 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan zeolit sentezine yönelik araştırmalar olumlu sonuçlar alınmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir (Çetinel, Esenli ve Baş, 1996).

1949-1954 yılları arasında değeri olan zeolit A ile birlikte zeolit Y ve X'i de keşfetmişlerdir. Son yıllarda sentetik zeolitlerin geliştirilmesi çalışmalarını artarak devam etmektedir (Çetinel, Esenli ve Baş, 1996).

Union Carbide firmasındaki yer bilimciler, doğadaki zeolitler hakkında çıkan yayınları taramışlardır. Bu taramalar sonunda Union Carbide'li yer bilimciler, 1958 ticari olarak üretim yapabilecek ilk doğal zeolit yataklarını buldular (Yörükoğulları, 1997). Yapılan araştırmalar sonucunda ender bulunan bir mineral grubu sanılan doğal zeolitlerin bol miktarda bulunduğu görüldü. Bugün ABD, İtalya, Yeni Zelanda, Japonya başta olmak üzere Bulgaristan, Türkiye ve Kanada'da zengin ve saf doğal zeolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bugün yaklaşık 40 tür doğal zeolit bilinmektedir ve yaklaşık 150 zeolit sentez edilmiştir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları eriyonit, mordenit, şabazit ve klinoptilolittir (Yang, 1997).

3.2. Adsorpsiyon özellikleri

3.2.1. Gaz Adsorpsiyonu

Aktif alüminyum, silikajel, aktif karbon ve zeolit ticari adsorbentler arasında en yaygın kullanılanıdır. Adsorbent iç alanları, dış yüzey alanlarından

daha fazla alan gözenekli katılar olup adsorbentleri gözenek boyutlarına göre üç ana grup altında toplaya biliriz;

Gözenek Adı	Gözenek Boyutu
Mikro gözenek	$<20 \text{ \AA}$
Meso gözenek	$\approx 20 \text{ \AA} - 500 \text{ \AA}$
Makro gözenek	$>500 \text{ \AA}$

Zeolit kristalinin dış yüzeyinde tutulan molekül miktarı, kristal yapısı boşlukların içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarlarına göre çok düşük olduğundan zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunmak değil, bir boşluğu doldurmak şeklinde değerlendirmek daha doğrudur. Bir gaz yada sıvı ile temas ettirilen kuru zeolitin gözenekleri bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorplanma olayı durur (Ülkü ve Turgut, 1991).

Aktive edilmiş doğal zeolitlerin çeşitli gazları adsorplayabilme özellikleri, büyüklükleri zeolit türüne göre $2.5-4.3 \text{ \AA}$ arasında değişen, yapılarındaki kanallardan kaynaklanmaktadır (http-1). Bir zeolit türünden diğerine değişen bu spesifik kanal boyutu, zeolitlerin moleküller elek gibi davranarak çeşitli gazları seçici olarak adsorplamasına yol açmaktadır. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin bazılarında, zeolitin % 47'si bu kanallardan oluşan gözenekler oluşturabilmekte ve bu zeolitlerin yüzey alanları $500 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine kadar ulaşabilmektedir. Böylece oldukça yüksek gaz adsorplama değerleri elde edilebilmektedir. Doğal zeolitlerce adsorplanan gazlara şu örnekler verilebilir; CO, H₂S, HCHO, Ar, H₂O, He, Kr, Xe, CH₃OH, Freon, CO₂, SO₂, NH₃, O₂, H₂, N₂ (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

Bu kanallar genellikle su ile kaplıdır. Eğer zeolit $350^\circ - 400^\circ \text{ C}$ civarlarında ısıtılıp su molekülleri uzaklaştırılırsa kanallara girebilecek boyutta olan moleküller iç yüzeylerde adsorbe olurlar. Bir zeolit türünden diğerine değişen bu kanal boyutu, zeolitlerin moleküller elek gibi davranarak çünkü parçacık boyutları kanallara girmeye elverişli olan moleküller dışarıda kalarak emilirler (Bish ve Ming, 2001).

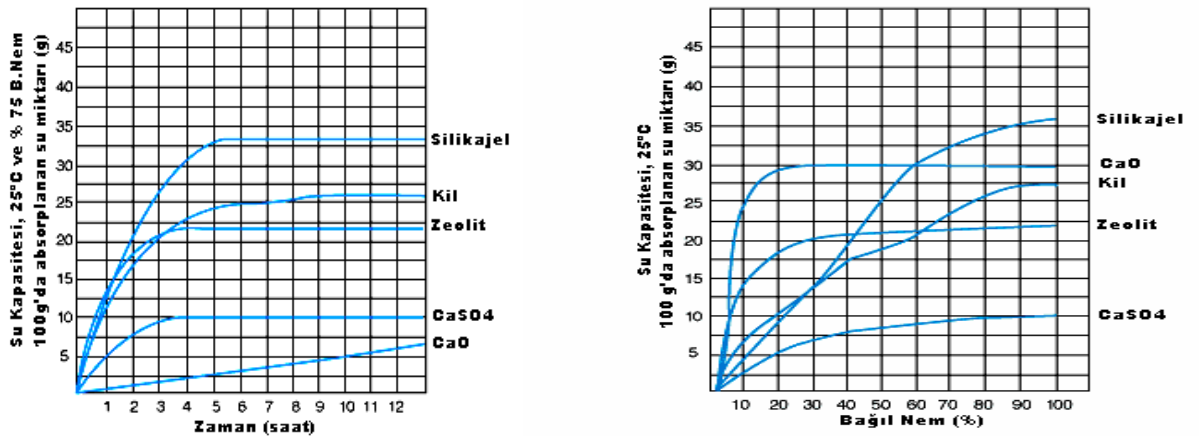
Gaz karışımlarından belirli bir gazın seçici olarak adsorplanması işlemi iyi tasarlanmış özel sistemler aracılığı ile yapılmaktadır. Doğal zeolitlerce

adsorplanan gazların, gaz karışımlarından seçici olarak ayrılması en yaygın uygulamalar arasında yer almaktadır. Uygun ekipmanlar ve uygun zeolit türü kullanılarak gerçekleştirilen sistemlerde seçici olarak ayırma işlemleri başarı ile gerçekleştirilmektedir.

Örneğin; bu amaçla kurulan basınç-salınım-adsorpsiyon (PSA) ünitelerinde aktive edilmiş doğal zeolitler adsorban olarak kullanılarak doğal gaz ve metan istenmeyen safsızlıklardan temizlenmektedir. Kullanılan zeolitler genellikle SO₂ ve H₂S yanında H₂O, CO₂ ve CO'ü adsorpladığından, doğal gaz ve metanın bu işlemle temizlenmesi yanında zenginleştirildiğinden de söz edilebilmektedir (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

3.2.2. Nem Adsorpsiyonu

Doğal zeolitlerin önemli boyutlarda bir nem çekme eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle kolaylıkla su adsorplayabilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu geri verebilmektedirler (desorpsiyon). Bu özellikleri nedeni ile aktive edilmiş doğal zeolitler desikant (nem çekici) olarak yaygın olarak kullanılabilir. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri zeolitlere has çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır. Şekil 3.1.'de desikantların ve zeolitlerin nem çekme özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Desikantların ve zeolitlerin nem çekme özellikleri (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

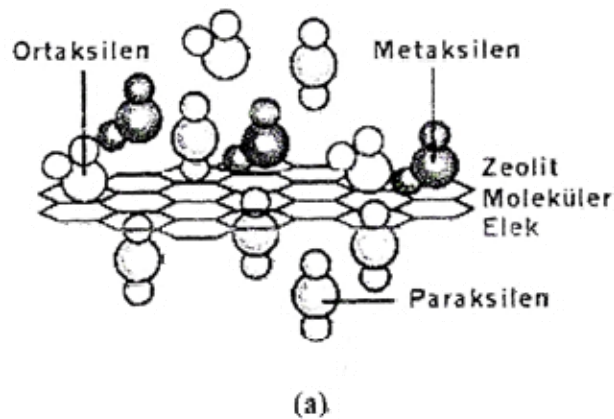
Doğal zeolitler, kristal yapılarını bozmadan su adsorplamaları ve desorplamaları ve su adsorplama ısılarının yüksek olması nedeni ile daha sonra kullanılmak üzere ısının efektif ve yüksek verimli bir biçimde depolanmasında da kullanılabilir. Zeolitler dışında bu amaçla kullanılma potansiyeli olan maddelerin verimlerinin düşük olması ve pahalı olmaları, zeolitlerin bu alandaki önemini daha da arttırmaktadır (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

3.3. Moleküler Elek Özelliği

Zeolitlerin kristal yapılarında SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin birleşmesiyle oluşan pencerelerin bazı molekülleri seçerek alma, büyük etkin moleküller boyuttakileri ise kabul etmeme özellikleri vardır. Zeolitlere molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliğinden dolayı **moleküler elek** adı verilmiştir.

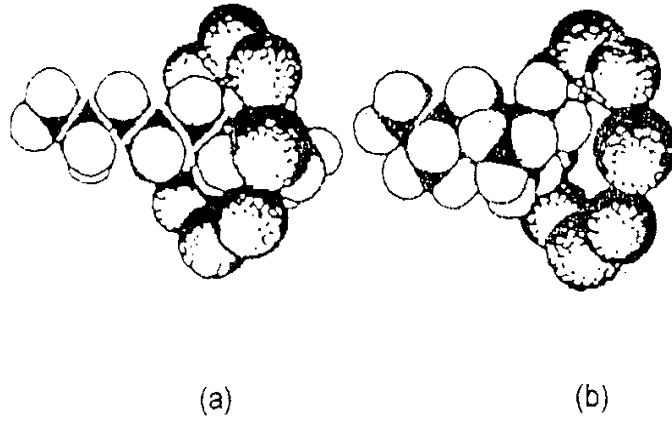
Zeolitlerdeki kanallar genellikle su ile kaplıdır. Zeolit $350\text{--}450^\circ\text{C}$ civarında ısıtılıp su molekülleri uzaklaştırılırsa kanallara girebilecek boyutta olan moleküller iç yüzeylere adsorbe olurlar. Bir zeolit türünden diğerine değişen bu kanal boyutu, zeolitlerin moleküller elek gibi davranarak çeşitli gazların seçici olarak adsorplamasına yol açmaktadır. Çünkü parçacık boyutları kanallarına girmeye elverişli olmayan moleküller dışında kalarak elenirler (Bish ve Ming, 2001).

Şekil 3.2(a)'da moleküller elek zeolitinin para-ksileni adsorplarken; orta- ve meta-ksilene karşı gösterdiği moleküller elek özelliği gösterilmiştir.



Şekil 3.2. (a) Moleküler elek zeolitinin para-ksileni adsorplarken; orta- ve meta-ksilene karşı gösterdiği moleküller elek özelliği (Bish ve Ming, 2001).

Şekil 3.3.'de zincir hidro karbonlarının sekiz-halkalı Ca-zeolit A yapısına girişi, zeolitın kanal açıklığından daha büyük moleküller boyuta sahip dallı yapıya sahip hidro karbonların yapısı içine giremedikleri görülmektedir. Şekilde gösterilen CaA tipi zeolitın pencere çapı 4,5 Å'dır. Bu pencerelerden çapı, bundan daha küçük olan (4,3A) pentan gibi hidrokarbon girebilmekte çapı büyük olan (5A) izopentan girememektedir (Bekkum, Flanugen ve Jansen, 1991).



Şekil 3.3. Kanallara doğrusal hidrokarbonların girişi. Büyük zincir hidrokarbonun tutulması (Bekkum, Flanugen ve Jansen, 1991).

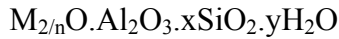
3.4. İyon Değişim Özellikleri

Zeolit grubu mineraller bilinen en iyi doğal iyon değiştiricilerden biridir. Bazı katyonik iyonlara olan yüksek seçiciliğinin yanında sentetik reçinelere oranla oldukça ucuz olması en önemli avantajlarındanıdır.

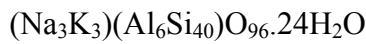
Zeolitlerde dört yüzlülerden oluşmuş iskelette zayıf bağlarla bağlanmış olan Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{+2} ve K^+ gibi katyonlar, değişebilir katyonlar olarak adlandırılır. Bu değişebilir katyonlar her hangi bir iyonun derişik bir çözelti ile temas ettirildiklerinde yapıdan uzaklaştırılabilir yada değiştirilebilir. Bu nedenle, zeolitler etkili doğal iyon değiştiriciler olarak bilinir (Acun, 1996). Diğer taraftan, yüksek askıda katı madde değişiklikleri, iyon değişim yataklarının tıkanması ve dolayısıyla verim kayıpları şeklinde sonuçlara neden olabilir. Bu yüzden zeolitler ile iyon değişim proseslerinde bu durum dikkate alınarak ön filitasyon işlemleri yapılır (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

Zeolitler, kristal yapılı hidrate olmuş alkali ve toprak alkali aluminosilikatlardır. Kristal yapıları üç boyutlu atomik yapılardan oluşmaktadır. Zeolitler kristal yapılarını bozmadan su adsorplayıp desorplayabilirler ve yapıdaki bazı atomları değiştirebilirler. Zeolitler SiO_4 tetrahedrasının üç boyutlu yapılanmasıdır ve bu yapılanmanın dört köşesinin her birindeki oksijen atomu bitişik tetrahedranın köşesi ile paylaşılmaktadır. Yapıdaki tetrahedranların her birindeki silis merkezde yer alıyorsa zeolit, kuvarsta (SiO_2) olduğu gibi elektriksel açıdan nötrdür. Zeolitlerin kristal oluşumlarında Si^{+4} yerine Al^{+3} 'ün geçmesi sonucu oluşan negatif yükle değiştirilmiş olabilir. Bu takdirde pozitif yük eksikliği söz konusu olacaktır. Bu eksik bir veya iki değerlikli Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi atomların yapıda yer alması ile giderilir. Yapıda Van Der Walls kuvvetleriyle zayıf bağlı bulunan hareketli katyonlar temas halinde oldukları çözeltilerdeki iyonlarla kolayca yer değiştirebilirler (Ergun ve Kuleyin, 1996).

Ampirik bir zeolit formülü aşağıdaki gibi yazılabilir,



Burada M bir alkali veya toprak alkali atomunu, n söz konusu atomun yükünü göstermektedir. x = 2-10 arasında, y = 2-7 arasında değişen bir rakamdır. En yaygın doğal zeolitlerden birisi olan klinoptilolit'in formülü



şeklindedir.

Oksijenle birlikte zeolit yapısının rijit omurgasını oluşturmaları nedeni ile ikinci parantez içindeki atomlara, **yapı atomları** denilmektedir. Sulu çözeltilerdeki başka iyonlarla zeolit yapısını bozmadan kolaylıkla değiştirilebildiklerinden ilk parantez içindeki atomlara **değiştirilebilir atomlar** denilmektedir. Bu atomların değiştirilmesine **iyon değiştirme** veya **katyon değiştirme** denilmektedir. İyon değiştirmede, zeolitteki bir tek değerlikli atom sulu çözeltilerdeki bir tek değerlikli atomla değiştirilir veya zeolitteki çift değerlikli bir atom, sulu çözeltilerden iki adet tek değerlikli atomla yer değiştirir (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

İyon değişiminin verimliliği, yani değişim kapasitesi, katyonun türü, sıcaklık ve katyon değişimi gibi faktörlere bağlıdır (Aroğuz ve Arınel, 1992). Diğer taraftan katyon değişimi bir zeolitde etkin boşluk çapını değiştirebilir. Örneğin ‘A’ zeolitindeki Na^+ iyonları K^+ iyonları ile yer değiştirirse bu iyonlar Na^+ iyonlarından daha büyük olacağından etkin boşluk çapı azalır ve $^{\circ}\text{A}$ olarak adlandırılır. Eğer bu katyonlar yerine Ca^{+2} iyon değerlikçe iki Na^+ ve K^+ iyonuna eşdeğer olacağından boşluk önündeki iyonlar uzaklaşarak boşluk etkin çapı 5°A olur ve zeolit 5°A adını alır. Böylece katyon değiştirme işleminin aynı zeolitin değişik boyutlu ve değişik moleküler eleme özelliği olan türleri hazırlanmış olur (Acun, 1996).

3.4.1. İyon Değişim İzotermi

Başlangıçta çözeltilerdeki A^{Z_A} katyonu ile zeolitdeki B^{Z_B} katyonu arasındaki iyon değişimi



şeklinde yazılabilir. Burada Z_A ve Z_B iyonların değerlikleri olup, üst çizgili olanlar ise zeolit kristalindeki katyonları temsil etmektedir. Tek değerlikli iyonlar arası değişme



tek-çift değerlikli iyonlar arası değişme ise



örnekleri verilebilir.

Bu stokiyometrik reaksiyonlar, bir iyon değişim izotermi oluşturulmasıyla karakterize edilebilir. Hem çözeltilerde hem de zeolit fazlardaki

iyonların denge konsantrasyonlarının grafiksel temsili bir iyon değişim izotermiyle izlenebilir.

Böyle bir izotermi oluşturmada önce, iyon değişim dengesine ulaşması gerekir. A, X ve Y gibi düşük çatı yoğunluklu zeolitlerde, tek değerlikli iyonlar arası değişimin dengeye ulaşması birkaç hafta kadar sürer. Daha yüksek değerlikli iyonlar arası değişimde, yüksek çatı yoğunluklu yapılar kullanıldığında dengeye ulaşmak için aylarca beklememiz 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 çözelti ile temas ettirilir. A^{Z_A} ve B^{Z_B} iyonlarının bağlı miktarları değişebilmesine karşın, çözeltinin sabit bir toplam normaliteye (N) 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 değerlikli değişimde eşnormalitelilik, eşmolaritelilik olmasını da gerektirir (Molalite; 1 litre çözeltide çözünen mol cinsinden madde miktarı).

Çözelti ve zeolit fazları, dengeye gelinceye kadar, sabit sıcaklık ve basınçta çalkalanmalıdır. Çözelti / katı hacimsel oranının 20'den küçük olmaması durumunda iyon değişimi iyi sonuç verecektir.

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

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

$$A_s = \frac{Z_A m_A}{Z_A m_A + Z_B m_B} \quad (3.4)$$

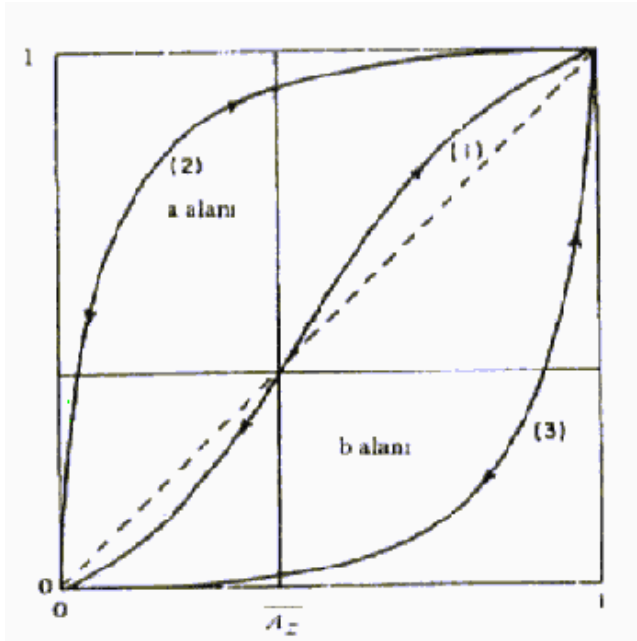
şeklinde verilir. Burada, m_A ve m_B çözeltideki iyonların (mol/litre) cinsinden konsantrasyonlarıdır. Benzer şekilde, zeolitteki \overline{A}^{Z_A} iyonun eşdeğer kesri,

$$\overline{A}_Z = \frac{Z_A M_A}{Z_A M_A + Z_B M_B} \quad (3.5)$$

olarak verilir. Burada, M_A ve M_B zeolitdeki iyonların konsantrasyonlarını temsil etmektedir.

İyon değişim izoterm biçimleri, Şekil3.4.'deki gibidir. Çözelti ile katı fazlara ait bağlı iyon tercihlerini gözler önüne sermektedir. Katı faz, A ve B için tercih sergilerse, izoterm

$A_S, A_Z = 0$ noktasına birleştiren doğru parçası şeklindedir (Şekil3.4.'deki kesikli doğru parçası).



Şekil 3.4. İyon değişim izotermi (Orhun, 1997).

Zeolit A iyonu tercih edilirse, Şekil3.4.'deki (2) izotermi çizilir. Zeolit B tercih edilirse, yani A çözeltide kalırsa, (3) izotermi çizilir.

Zeolitin, A iyonu seçebilirliği, α ayırma çarpanı ile tanımlanır:

$$\alpha = \frac{\overline{A}_Z m_B}{\overline{B}_Z m_A} \quad (3,6)$$

Burada $\bar{A}_Z + \bar{B}_Z = 1$ olduğunu belirtelim. α çarpanı, Şekil 3.4.'deki (1) izotermi için (a) alanına (b) alanına bölümü şeklinde grafiksel olarak hesaplanabilir.

$\alpha > Z_A / Z_B$ iken zeolit A^{Z_A} iyonu için seçicidir.

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

$\alpha < Z_A / Z_B$ iken zeolit B^{Z_B} iyonu için seçicidir.

3.5. Kullanım Alanları

3.5.1. Kirlilik Kontrolü

Nükleer santral atıklarında bulunan Sr_{90} , Cs_{137} , Co_{60} , Ca_{45} gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler (Armbruster, 2001). Yapılan çalışmalarda klinoptilolitin, doğal ve Na formu, radyoaktif atık sulardan Cs, Ni, Sr, Ba tutulması önerilmiştir (Faghıhian, Marageh ve Kazamian, 2000). İyon değişimi, endüstriyel ve evrensel atık sulardan, ağır metaller içeren toksit maddelerin ayrılmasında kullanılan bir metottur (Inglezakıs, Hadjiandreu, Loizidou ve Grigoropoulou, 2000).

3.5.2. Enerji

Zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO_2 'nin yanında azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir (DPT raporu, 2001).

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

3.5.3. Tarım ve Hayvancılık

Aktive edilmiş doğal zeolitler, büyük veya küçük baş hayvanların bulunduğu ortamlardaki idrar ve dışkıdan kaynaklanan amonyak kokusunu yok etmektedir (Çetinel, Esenli ve Baş, 1996).

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

3.5.4. Madencilik ve Metalurji

Zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması ve aramalarında da kullanılabilir (DPT raporu, 2001).

3.5.5. Kağıt Endüstrisi

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır (Çetinel, Esenli ve Baş, 1996).

3.5.6. İnşaat Sektörü

Doğal zeolit klinoptilolitin alkali aktivitesi ile yüksek basınca dayanıklı malzemeler oluşturulabilir (Ortega, Cheeseman, Knight ve Loizidou, 2000).

Doğal zeolitler kullanılarak daha ekonomik olarak daha üstün özelliklerde hafif inşaat blokları geliştirilmiştir. Hafif zeolit beton (Light zeolite concrete, LZC) olarak adlandırılır (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001),

3.5.7. Sağlık Sektörü

Zeolitler bir yada daha fazla antibiyotik katyonlarla (gümüş, bakır, çinko) modifiye edildiğinde mikrobiyal özellikler kazanır (Krov ve Terzııski, 1997).

Tümörler için zeolitlerin yararlı etkileri tanımlanmıştır (Pavelı, Hadija ve Olı, 2001).

3.5.8. Karayollarında Buzlanmaya Karşı 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 yürütülmekte olan araştırma projesinde zeolit kullanarak geliştirilen yöntem sayesinde hem karayollarında buzlanmanın önüne geçilebilecek, ekili alanlara hem de karayollarına zarar verilmesinin önüne geçilmiş olacaktır. Kış aylarında karayollarında çok sık görülen buzlanmanın önlenmesinde doğal zeolitlerin kullanılabilir (Radikal Gazetesi, 2004).

3.6. Türkiye’deki Zeolitler

3.6.1. Türkiye’deki Zeolit Rezervi

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 yatakları tespit edilmiş olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir (Çetinel, Esenli ve Baş, 1996).

Ülkemizde kesin doğal zeolit rezerv tespit çalışması bulunmamaktadır. Bunun başlıca nedeni, henüz bilinen zeolit oluşumlarının birçoğunda volkanikler içerisindeki zeolitik zonların sınırlarının belirlenmemiş olmasıdır. Ancak, Gördes, Bigadiç, Emet, Kırka ve Karamürsel gibi bazı bölgeler için gerek zeolitik zonlar gerekse kayaç içerisindeki zeolit oranları ile ilgili yapılan ayrıntılı çalışmalar milyarlarca ton zeolitik tüf rezervini ortaya koymuştur. Özellikle Gördes ve

Bigadiç’de kayaç içerisindeki zeolit oranı ortalama % 80 civarındadır (Esenli ve Özpeker, 1998).

Çizelge 3.1.’da Belirtilen yöreler ve buralarda oluşan mineral bileşimler gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri (DPT raporu, 2001).

Yörelere	Mineral Bileşimler
Gördes,Manisa	Holandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit,Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit, Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit, Filipisit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Holandit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel-Yalova	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, Wairakit, 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, Mikroclin, Kalsit
Foça, İzmir	Klinoptilolit,Holandit,Mikroclin,Şabazit,Eriyonit, Mordenit
Çeşme, İzmir	Klinoptilolit, Holandit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Holandit, Mikroclin, Eriyonit

3.6.2. Türkiye'deki Zeolit Üretimi

Türkiye’deki yatakların büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır. Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi hızla gelişmekte ise de ülkemizde henüz çok azdır.

Uygulamaya ve pazar geliştirmeye yönelik çalışmalarda doğal zeolitin 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. Doğal zeolitlerin ileri teknoloji uygulamalarında (kataliz, dializ, adsorplama v.b.) sentetik zeolitlerle yarışması zordur (Çulfaz, Yücel, Ural ve Abusefa, 1995).

3.6.3. Türkiye'deki Zeolit Tüketimi

Türkiye'de zeolit tüketimi ile ilgili yeterli veri elde edilmemiştir. Ancak Bigadiç ve Lalapaşa yörelerinde üretilen zeolitik tüfler, tras olarak çimento fabrikalarında kullanılmaktadır. Yapıtışı ve başka amaçlı zeolit tüf kullanımı henüz Türkiye'de çok azdır (DPT raporu, 2001).

3.7. Dünyadaki Zeolit Rezervleri

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

Jeolojik bölgelere sahip ülkelerin birçoğu yüksek zeolit rezervlerine sahiptir. Önemli zeolit üreticisi olan Küba, Eski SSCB, A.B.D, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan'ın önemli rezervlere de sahip olduğu bilinmektedir (DPT raporu, 2001).

3.8. Klinoptilolit

Birleştirilmiş formülü $(Na, K)_6(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot nH_2O$ olan klinoptilolit en çok bilinen değil ama en yararlı olan doğal zeolittir (Galarneau, Dı Renzo ve Fajula, 2001). Stilbite aynı özellikleri taşıdığı düşünülen ve önceden bilinen minerallere Brooke (1822) tarafından Hölandit adı verildi. Bu malzeme stilbite göre çok monoklinik, hölandite göre daha fazla otorombiktir. Wyoming'de Hoodo dağında

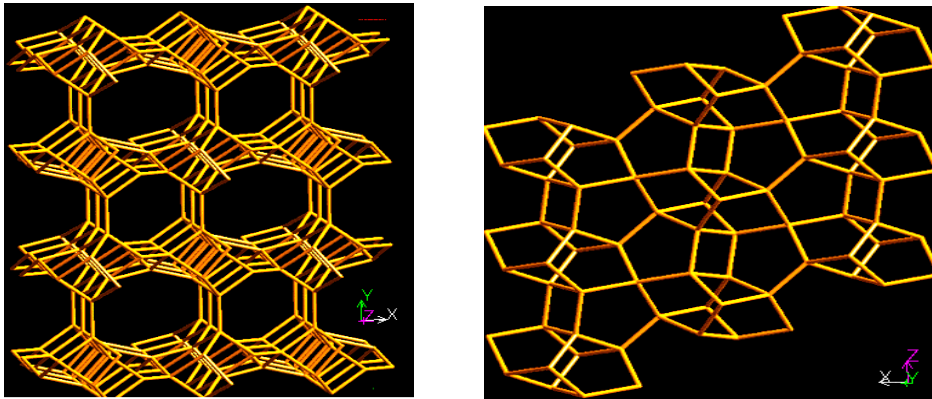
bulunan bir minerale Schaller (1932) klinoptilolit adını vermiştir. Mason ve Sand'den sonra klinoptilolitin iki tanımı önerildi. Mason ve Sand'e göre klinoptilolite, $(Na^+K)^+Ca$ olan hölandit grubu bir zeolittir. Mumpton'a göre ise, Hölandit grubu zeolitlerden kristal yapının sürekliliği bir gece boyunca $450^{\circ}C$ sıcaklık karşısında bozulmuyorsa klinoptilolit, bozuluyorsa hölandittir. Alietti ve Bolas (1972) klinoptilolitin kimyasal birleşimini ve termal özelliklerini inceleyerek iki farklı tanımın ortak özelliklerini bulmaya çalıştılar. Sonuçta $Si/Al > 4$ olan zeolitlere klinoptilolit $Si/Al < 4$ olan zeolitlere hölandit adını verdiler (Gottardi ve Galli, 1985).

Klinoptilolite ait bazı bilgiler Çizelge 3.2.'de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Klinoptilolit'e ait bazı bilgiler (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

Kimyası	$(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$ Hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum aluminosilikat
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tekno silikat
Grubu	Zeolit (Heulandite)
Kristal sistemi	monoklinik 2 / m
Birlikte olduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit, hektorit, kuvarst apofilite, opal, kil, pirit, halit, mordenit, heulandit, şabazit, analsim, erionit, terrerit, harmotome, dachiardite, filipsit ve çeşitli borat mineralleri

Klinoptilolitin Latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü eğik düzlemler halinde kristalleşmektedir. Klinoptilolitin şematik görünümü Şekil 3.5.'de görülmektedir.



Şekil 3.5. Klinoptilolitin şematik görünümü (http-2).

Klinoptilolit'in değişebilen katyonları Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} dir. 1960 yıllarında Ames ve Chelishchev ve arkadaşları tarafından klinoptilolit'in katyon seciciliği üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Ames, radyoaktif sezyum (Cs^{137}) ve alkali ve toprak alkali tuz özelteleri hazırlayarak klinoptilolit üzerinde iyon değişimi çalışmaları yapmıştır. Bu alışmalar sonucunda klinoptilolit'in katyon seçiciliğinin,

$\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Li}$ şeklinde olduğunu gözlemlemiştir.

Chelishchev ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda da katyon seçiciliğinin,

$\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Pb} > \text{Ag} > \text{Ba} > \text{Na} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Li}$ şeklinde olduğunu gözlemlemiştir (Özkırım, 2002).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda Gördes yöresine ait klinoptilolit türü doğal zeolit kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümü, Gördes yöresine ait doğal klinoptilolitin Na formunun, yığın yöntemi ile farklı iyonlarla, iyon değişim işlemine tabi tutuldu. İyon değişim işlemi gerçekleşirken belirli zaman aralıklarında sıvı numuneler alınarak alev fotometresinde ile iyon konsantrasyonlarının ölçüldü. Elde edilen veriler ile iyon değişim izotermelerinin çizilerek, iyon seçiciliğinin belirlenmesinden oluşmaktadır. İkinci bölümde ise Gördes yöresine ait klinoptilolit türü doğal zeolitin çeşitli formlarının kolon yöntemini ile toplam ve etkin katyon değişim kapasitelerinin belirlenmesinden oluşmaktadır.

4.1. Doğal Zeolitlerin Karakterizasyonu

Çalışmalarda kullanılacak klinoptilolit numuneleri DTA, TGA ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir.

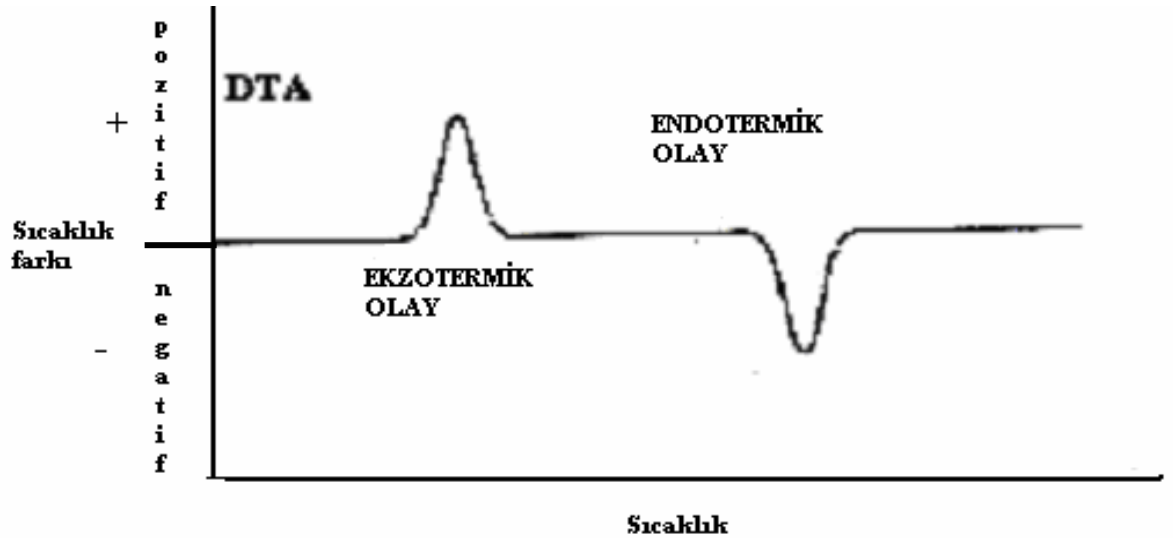
4.1.1. Diferansiyel Termal Analiz

Kontrollü sıcaklık analizine tabii tutulan bir madde ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir analiz yöntemidir. Normalde sıcaklık farkı, referans malzemenin sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir (Braun, 1987). Termal eğrisi, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizilmesiyle elde edilir. Numune ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, numunede bir kimyasal tepkime, faz değişimi ve yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenir (Yıldız ve Genç, 1993).

DTA ile elde edilen eğriler, numune sıcaklığının referans malzemenin sıcaklığı ile ilişkili olarak azalması yada artması sonucunda oluşan pikleri göstermektedir (Braun, 1987). Diferansiyel termal analiz pikleri, sıcaklık değişimi sonucunda numunede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin her

ikisinden de kaynaklanmaktadır (Skoog, Holler ve Nieman, 1998). DTA yöntemi, özellikle yüksek sıcaklıklarda bir katının yapısal değişimleriyle ilgili çalışmalarda kullanılır. Sıcaklığın artması sonucunda DTA eğrilerinde meydana gelen değişimler, maddenin içindeki bazı oluşumları ve bozulmaları göstermektedir (Ünaldı, 1995). Yukarıya doğru olan pikler egzotermik reaksiyonlara, aşağıya doğru olan pikler endotermik reaksiyonlara karşılık gelmektedir (Braun,1987). Numunede meydana gelen olaylar sırasında sistemin entalpisi ΔH pozitif ise (endotermik tepkime), numune sıcaklığı referans malzemesinininkinin gerisinde kalacak, eğer ΔH değeri pozitif ise (egzotermik tepkime) numune sıcaklığı referansinkisini aşacaktır (Şekil 4.1.) (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Adsorpsiyon olayı, genellikle egzotermik bir değişimdir. Buna karşılık kristal faz değişimleri, egzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem de egzotermik pikler oluşturur (Yıldız ve Genç, 1993). Bu piklerin sivri olması iyi bir kristal yapıya sahip olduğunu, piklerin yayvan olması ise numunenin iyi bir kristal yapıya sahip olmadığını bir göstergesidir. Minerallerin belirlenmesi, DTA eğrisinde oluşan piklerin sıcaklıklarına ve şekline bakılarak yapılır. Her pik altındaki bölge, faz geçitleri ve madde miktarı ile orantılıdır (Ünaldı, 1995).



Şekil 4.1. Egzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi (Ünaldı, 1995).

4.1.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu yöntemde, kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir maddenin ağırlık kaybı, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Ağırlık kaybı, bir karışım içindeki mevcut mineral cinsini ve miktarını belirlemekte kullanılmaktadır. TG ile ısıtma veya soğutma periyodunda buharlaşma, sublimasyon, ayrışma, oksidasyon, redüksiyon ve gazların absorpsiyonu ve desorpsiyonu sonucu oluşan kütle değişimi ölçülmektedir.

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak başlangıçtaki kütlede yüzdesi yada kütle grafiği, termal bir eğridir. Bu sıcaklık-kütle eğrisine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu her hangi bir olay, TG ile incelenir. Genel olarak kütle değişiminin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenemez. Kütledeki değişim, kantitatif analiz için kullanılabilir. TG, 1200°C'den yüksek sıcaklıklarda buharlaşabilen birleşenlerin kaybına sahip olan malzemelerin kantitatif analizi için kullanışlıdır.

Termogravimetrik yöntemler kullanılarak elde edilen bilgi diğer termal yöntemler (DTA, DSC) ile elde edilenlerden daha sınırlıdır. Çünkü buradaki sıcaklık değişimi, kütledeki değişime neden olduğu için sadece gaz çıkışı yada absorpsiyonu olan reaksiyonlarda kullanılabilir (Sakızcı, 2004).

4.1.3. DTA- TGA Verilerinin İncelenmesi

Numunelerin DTA- TGA eğrileri Linseis marka L81 model cihazla çekilmiştir. Kimyasal işleme tabi tutulmayan saf klinoptilolit numunelerinin DTA-TGA eğrileri Ek-1'de sunulmuştur. Bu numunelerin DTA eğrilerinde endotermik pikler yukarı doğru, egzotermik pikler ise aşağı doğrudur.

Gördes yöresinden alınan numunelerin DTA eğrisinde 69,2°C'de tek bir endotermik pik gözlenmiştir. Daha sonra 1000°C'ye kadar herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim bulunmamaktadır. Oluşan ufak şiddetli pikler gürültü pikleridir. Görülen tek endotermik pikin sivri olması klinoptilolitin iyi bir kristal

yapıya sahip olduğunu gösterir. 20 °C ile 200 °C arasında gözlenen bu endotermik yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanır.

TGA eğrisinde desorpsiyondan kaynaklanan esas su kaybı 40 °C de başlar ve 500 °C civarında tamamlanır. Numune bu arada % 13,67 kütle kaybı gözlenmektedir (Atalan, 2004).

4.1.4. X-Işını Kırınımı Analizi(XRD)

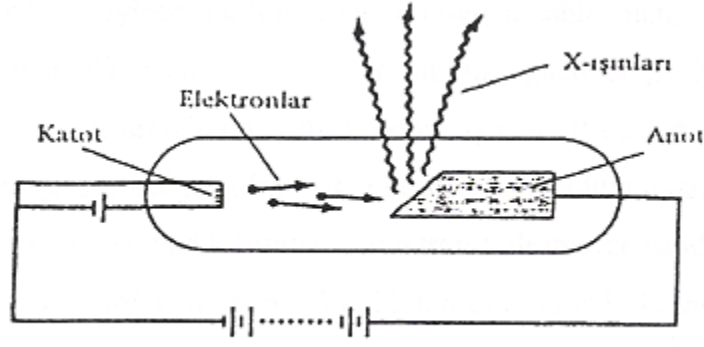
a) X-Işımları

X-ışınları, 1895 yılında Alman fizikçi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiştir. O zamanki koşullarda ne oldukları tam olarak anlaşılmadığından bu isim uygun görülmüştür. X-ışınları daha ne oldukları anlaşılmadan bir çok alanda kullanılmışlardır (Braun, 1987).

b) X-Işımlarının Oluşumu, Üretilmesi ve Özellikleri

X-ışınları temelde belli enerjiye sahip olan elektrik yüklü partiküllerin (genellikle elektronların) hedef bir metale çok hızlı çarpması sonucu elde edilirler. Çarpma sonucunda hedef metal atomlarının iç kabuğundaki elektronlar dışa atılır ve bu dışarı atılan elektronların yeri daha dış tabakadaki elektronlarla doldurulur. Değişik kabuktaki elektronların enerjileri birbirinden farklı oldukları için, elektronların bu geçidi sırasında bir enerji açığa çıkar. Bu enerji, belli bir dalga boyuna karşılık gelen X-ışınlarıdır.

X-ışınları, Coolidge tüpünde elde edilir ve bu tüp esas olarak elektron kaynağı ve iki metal elektrottan meydana gelir (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. X-ışınlarının Coolidge tüpünde üretimi (Taylor ve Zaferitos, 1996).

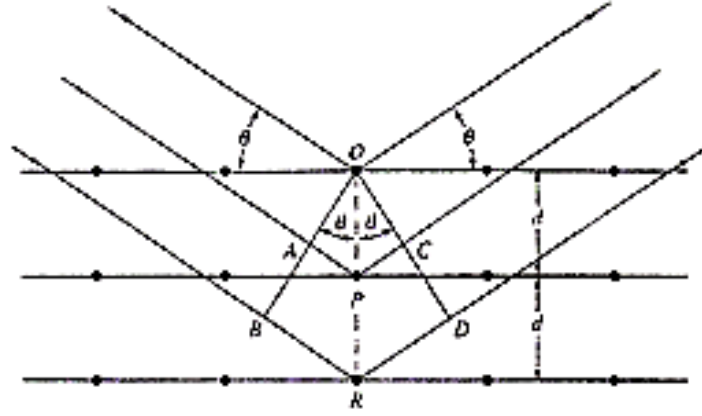
Coolidge tüpü, şunları içermelidir; (1) Bir elektron kaynağı (2) Hızlandırıcı voltaj kaynağı (3) Hedef metal (4) Elektronların kinetik enerjileri ısıya dönüştüğünden hedef metalin erimemesi için bir soğutma sistemi (Taylor ve Zaferitos, 1996).

c) X-ışınları Kırınımı

Kırınım, iki yada daha fazla dalga arasındaki faz bağıntılarından kaynaklanır. X-ışınlarının difraksiyona uğramaları için kristallerdeki atomlar arasındaki uzaklığa eşit bir dalga boyuna sahip olmaları ve kristalin bu saçılmaya uğrayan merkezleri eşit aralıklı atomlardan oluşmalıdır. Kırınım esas olarak çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır (Sakızcı, 2004).

d) Bragg Yasası

1912'de Bragg Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi bir kristali X-ışını kırınımı işlemine tabi tutmuştur. Işının dar demeti, θ açısıyla kristal yüzeyine çarpmıştır. Işının O, P ve R noktalarındaki atomlar ile etkileşmesi sonucunda saçılmalar meydana gelmiştir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).



Şekil 4.3. Bir kristal tarafından X-ışınlarının kırınımı (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

θ açısıyla kristal yüzeyine çarpan bir demetin yapıcı bir girişim oluşturabilmesi için ,

$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$

şartını sağlaması gerekir. Bu denklem, Bragg yasasıdır. Bütün diğer açılarda ise yıkıcı girişim meydana gelecektir (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

4.1.5. XRD Verilerinin İncelenmesi

Rigaku marka RINT 2200 model X-ışınları cihazı ile elde edilmiştir. Kullanılan cihaz, 40 kV ve çalışma akımı 30 mA olan Cu-Alfa 1 X-ışınları tüpü sintilasyon sayıcısı, RINT 2200 geniş açıölçer ve standart bir numune tutucusundan oluşur. Kullanılan X-ışınlarının dalga boyu 1,5418 Å'dur. Tarama sıcaklığı 5°C-40°C arasında alınmıştır. Tarama sıcaklığının bu aralıkta alınmasının nedeni numunenin bu aralıkta kristal yapı özelliği göstermesidir. Numune 40°C-90°C aralığında ise amorf yapı göstermektedir.

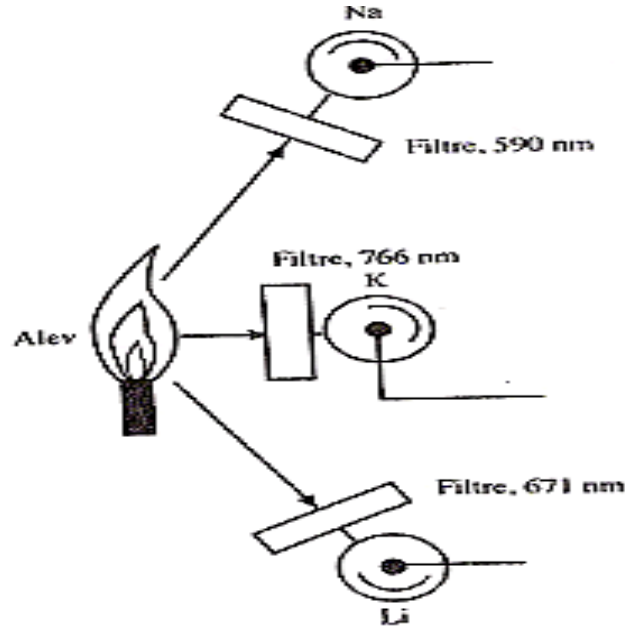
Alınan Gördes yöresine ait klinoptilolit numunesinin XRD verilerinden, numunelerin büyük oranda klinoptilolitten oluştuğu görülmektedir. Numune eser miktarda kuvars, sodyum alüminyum hidrat ($Al H_6 Na_3$) içermektedir.

Kimyasal işleme tabi tutulmamış doğal numunelerin XRD analizleri Ek-1'de verilmiştir (Atalan, 2004).

4.2. Alev Fotometreleri

Alev fotometreleri, alev absorpsiyon spektrofotometrelerine benzer. Yalnız alev fotometrelerinde oyuk katot lamba ve ışın yolu kesicisi bulunmaz. Oyuk katot lambasının (ışın kaynağı) yerini alev alır. Böylece cihazlar bazen absorpsiyon ölçme amacıyla da kullanılabilirler.

Sıcaklığı düşük alevde çalışılacak olursa, alev fotometreleriyle alkali ve toprak alkali metalleri yeterli doğruluk derecesinde tayin edilebilir. Düşük alev sıcaklığında öteki metallerin büyük çoğunluğu buharlaşmaz ve dolayısıyla alkali ve toprak alkali metallerin tayini karışmazlar. Bundan dolayı alkali ve toprak alkali metalleri tayin edilirken sadece tayin edilen metalin yaydığı ışını geçiren bir filtre kullanılması yeterli olur. Şekil 4.4.'de Na^+ , K^+ ve Li^+ tayin etmek için kullanılan üç kanallı alev fotometresinin bir kısmının şeması görülmektedir.



Şekil 4.4. Na^+ , K^+ ve Li^+ tayin etmek için kullanılan üç kanallı alev fotometresinin bir kısmının şeması (Yıldız ve Genç, 1993).

Bazı alev fotometreleri, özellikle kan serumunda ve öteki biyolojik sistemlerde sodyum, potasyum ve lityum tayin etmek amacıyla imal edilmişlerdir. Böylece fotometrelerde alevden gelen ışın demeti yaklaşık üç eşit kısma ayrılır. Bu demetlerden her biri ayrı bir fotometrik sistemden geçirilir. Her fotometrik sistem bir interferens filtresi, bir foto tüp ve bir foto çoğaltıcı içerir. Bunlardan her

biri üç elementten birini tayin etmek için kullanılır (Şekil 4.4.). Bir sistemdeki filtre sadece bir elementin ışınını geçirir öteki iki elementin ışınını absorplar. Böylece cihaz çalışırken lityum, bazen iç standart olarak da kullanılabilir. Bu amaçla hem standardın, hem de numunenin içine ayrı miktarlarda lityum bulunur. Böylece alev sıcaklığı, zemin ışıması, yakıt akışı hızı gibi analitik değişkenlerin etkisi en aza indirilir (Yıldız ve Genç, 1993).

4.3. Na-Klinoptilolit İle Yapılan İyon Değişim İşlemleri

4.3.1. Na-Klinoptilolit Formunun Hazırlanması

Denelerimizde Gördes yöresine ait 18 mesh'lik doğal klinoptilolit numuneleri kullanıldı. Klinoptilolit parçacıklarındaki safsızlıkları arındırmak için, numunelerin üzerinden 100 ml 0.1N'lik H₂SO₄ asit çözeltisi geçirildi. Asit çözeltisinin geçirildiği numune, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 5 defa yıkandıktan sonra 110°C sıcaklıktaki etüve 16 saat boyunca konularak ısı aktivasyon işlemi yapıldı.

Isıl aktivasyon işleminden sonra alınan doğal klinoptilolit parçacıklarının, Na formlarının elde edilmesi için 100 ml 0.1N'lik NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan tuz çözeltilerindeki madde miktarı,

$$m = \frac{NeV}{1000}$$

m, gram cinsinden çözünen madde miktarı.

N, çözeltinin normalitesi.

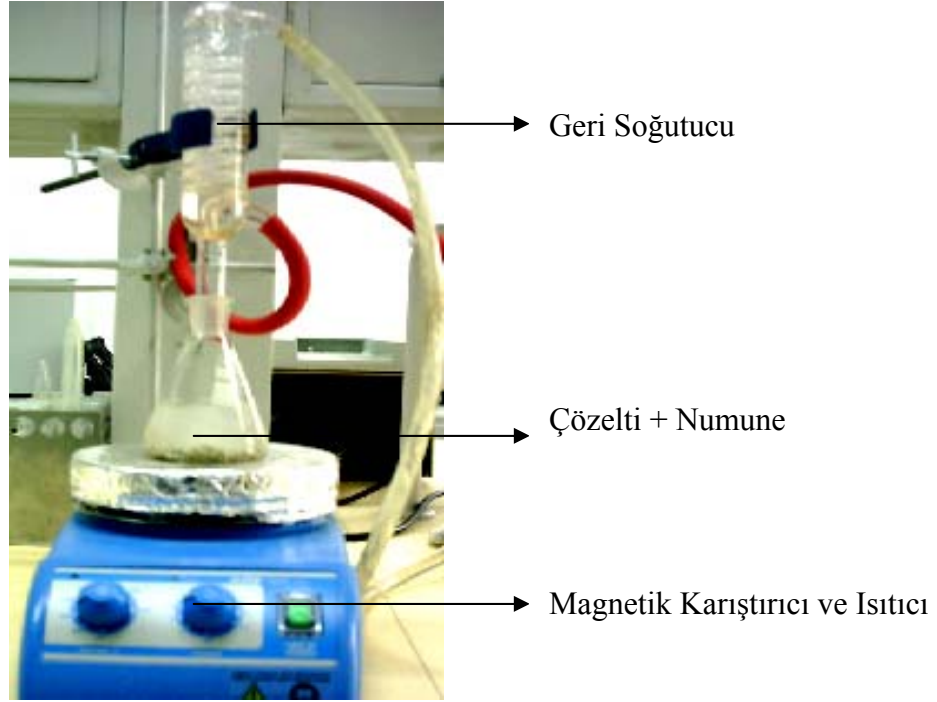
V, cm³ cinsinden çözeltinin hacmi.

e, çözünen maddenin eşdeğer gramıdır.

Tuzlar için eşdeğer gram, tuzun molekül ağırlığının toplam katyon değerliğine bölümüdür (Sarıkaya, 1979).

Doğal klinoptilolit parçacıklarının yığın yöntemi ile Na formlarının hazırlanmasında Merck marka NaCl kimyasal maddesi kullanıldı. Bu yöntemde NaCl tuzunun 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 0.1 N'lik NaCl çözeltisi içine

10 gr'lık klinoptilolit parçacıkları konuldu. Çözelti içine konulan 10g'lık klinoptilolit parçacıkları Şekil 4.5.'de görülen geri soğutmalı magnetik karıştırıcı ve ısıtmalı sistemde 98 °C'de 6 saat karıştırıldı. Bu işlem sonunda çözelti süzülerek elde edilen klinoptilolit parçacıkları, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 5 defa yıkandıktan sonra 110 °C sıcaklıktaki etüvde 6 saat boyunca konularak ısıl aktivasyon işlemi yapıldı.



Şekil 4.5. Geri soğutmalı magnetik karıştırıcı ve ısıtmalı sistem.

4.3.2. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl₂ Çözeltilerinin İyon Değişimi İçin Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması

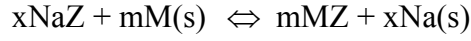
İyon değişimi için gerekli KCl, LiCl ve CaCl₂ tuzlarından, belirlenen kimyasal madde miktarları alınarak, üzerlerine 100 ml'lik deiyonize su eklenerek, 0.1 N'lik olacak şekilde hazırlandı. Kullanılan tuz çözeltileri Merck marka KCl, Merck marka LiCl ve Riedetde Heen marka CaCl₂ kimyasal maddelerinden hazırlandı.

4.3.3. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl₂ Çözeltilerinin İyon Değişim İşlemlerinin Yapılması

İyon değişim işlemleri iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşama iyon değişim izotermelerinin A_S (Çözeltiye geçen iyonun eşdeğer kesri) değerinin belirlenmesi işlemi, ikinci aşama A_Z (Zeolitdeki iyonun eşdeğer kesri) değerlerinin belirlenmesi işlemidir.

1.aşama;

Zeolitlerdeki iyon değişim dengesi aşağıdaki gibi verilmektedir (Fakhrihan, Marageh ve Kazemian,1998).



$xNaZ$: Sodyum formundaki zeolit.

$mM(s)$: İyon değişimi için kullanılan çözelti.

mMZ : İyon değiştirilmiş zeolit.

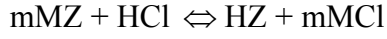
$xNa(s)$: Zeolitten sıvıya geçen iyonun çözeltisi.

Na formundaki numunelerin iyon değişim işlemlerinin birinci aşaması yığın yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntemde 0.1N 100ml'lik deiyonize su ile hazırlanan KCl, LiCl ve CaCl₂ tuz çözeltileri içerisinde, 10'ar gramlık klinoptilolit parçacıkları konuldu. Şekil4.5.'de görülen geri soğutmalı manyetik karıştırıcılı ve ısıtmalı sistemde 98 °C'de karıştırıldı. Yığın yöntemi ile iyon değişim işlemi gerçekleşirken çözeltilerden belirli zaman aralıklarında klinoptilolitten sıvıya geçen iyonların konsantrasyonlarını belirlemek için çözeltiden sıvı numuneler alındı. Klinoptilolitten sıvıya geçen iyon çözeltisindeki iyonların konsantrasyonları flame fotometrede ölçüldü. Elde edilen konsantrasyon sonuçları iyon değişim izotermelerinin A_S (Çözeltiye geçen iyonun eşdeğer kesri) değerinin belirlenmesinde kullanıldı.

İyon değişimi işlemi sonunda çözelti süzülerek elde edilen numuneler, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 5 defa yıkandıktan sonra 110°C'deki etüvde 6 saat boyunca ısı aktivasyon işlemi yapıldı. Isıl aktivasyon işleminden

sonra klinoptilolit parçacıkları iyon değişim deneylerimizin ikinci aşaması olan A_Z (Zeolitdeki iyonun eşdeğer kesri) değerlerinin belirlenmesi için kullanıldı.

2. aşama;



mMZ : 1. aşamada elde edilen iyon değiştirilmiş zeolit.

HCl : Hidroklorik asit.

HZ : Hidrojen formunda oluşan zeolit.

mMCl : Zeolitten sıvıya geçen iyonun çözeltisi.

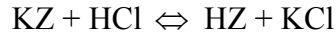
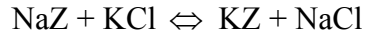
Deneylerimizin birinci aşamasında elde edilen iyon değiştirilmiş klinoptilolit parçacıkları kullanılarak, iyon değişim işlemlerinin ikinci aşaması yığın yöntemi ile yapıldı.

Bu yöntemde 0.1N 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanmış HCl asit çözeltilerinin içerisine birinci aşamasında elde edilen iyon değiştirilmiş klinoptilolit parçacıkları konuldu. Geri soğutmalı magnetik karıştırıcılı ve ısıtmalı sistemde $98^{\circ}C$ 'de karıştırıldı.

İyon değişim işlemleri gerçekteşirken çözeltilerden belirli zaman aralıklarında, klinoptilolitten çözeltilere geçen iyonların konsantrasyonunu belirlemek için çözeltilerden sıvı numuneler alındı. Klinoptilolitten sıvıya geçen iyon çözeltilesindeki iyonların konsantrasyonları flame fotometresinde ölçüldü. Elde edilen sonuçlar iyon değişim izotermelerinin A_Z (Zeolitdeki iyonun eşdeğer kesri) değerlerinin belirlenmesinde kullanıldı.

4.3.4. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl₂ Çözeltilerinin İyon Değişim Verileri

İyon değişim işlemleri gerçekteşirken çözeltilerden belirli zaman aralıklarında, klinoptilolitten sıvıya geçen iyonların konsantrasyonlarını belirlemek için çözeltilerden sıvı numuneler alındı. Klinoptilolitten sıvıya geçen iyon çözeltilesindeki iyonların belirli zamanlardaki konsantrasyonları flame fotometrede ölçülen değerleri aşığıdaki çizelgelerde verilmektedir.

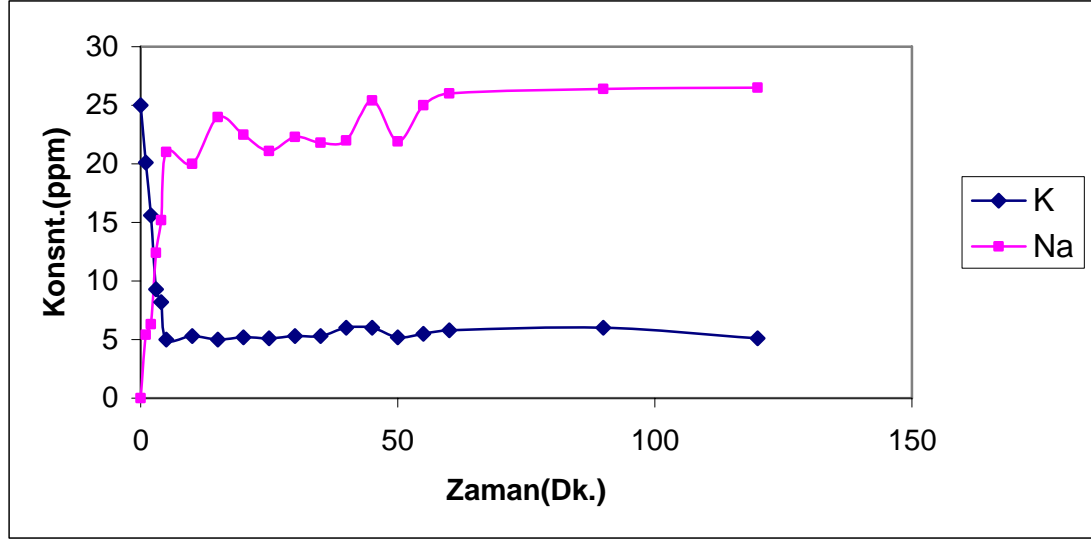


iyon değişimi işlemlerinde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların flame fotometre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerleri, hesaplanan A_S ve A_Z değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. $\text{NaZ} + \text{KCl} \Leftrightarrow \text{KZ} + \text{NaCl}$ ve $\text{KZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{KCl}$ iyon değişimi flame fotometre ölçüm sonuçları.

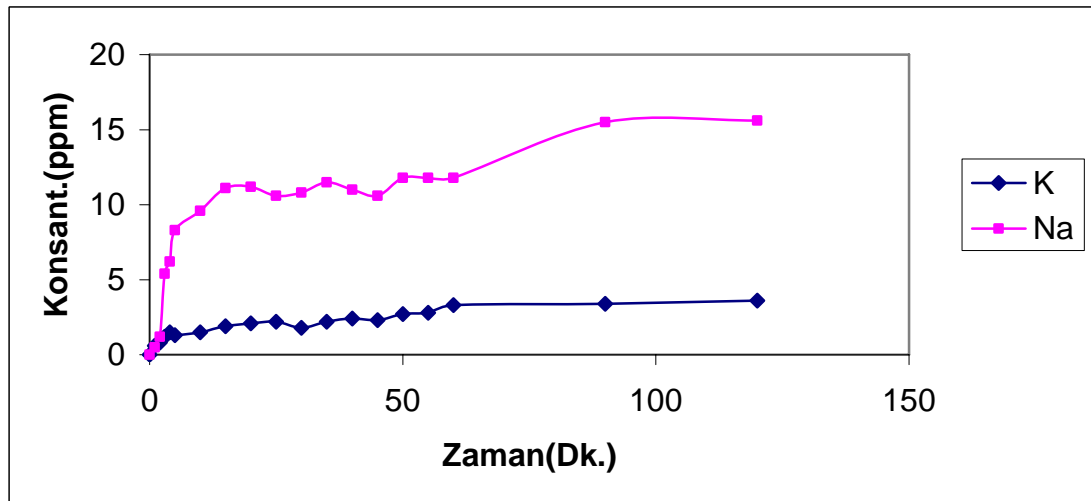
Zaman (dk)	NaZ + KCl \Leftrightarrow KZ + NaCl (ppm)			KZ + HCl \Leftrightarrow HZ + KCl (ppm)		
	K ⁺ konsantrasyonu (ppm)	Na ⁺ konsantrasyonu (ppm)	A_S	K ⁺ konsantrasyonu (ppm)	Na ⁺ konsantrasyonu (ppm)	A_Z
0	25	0	0	0	0	0
1	20,1	5,4	0,211	0,6	0,5	0,45
2	15,6	6,3	0,287	0,8	1,2	0,619
3	9,3	12,4	0,571	1,2	5,4	0,794
4	8,2	15,2	0,649	1,5	6,2	0,815
5	5	21	0,840	1,3	8,3	0,854
10	5,3	20	0,790	1,5	9,6	0,854
15	5	24	0,827	1,9	11,1	0,853
20	5,2	22,5	0,812	2,1	11,2	0,832
25	5,1	21,1	0,805	2,2	10,6	0,828
30	5,3	22,3	0,807	1,8	10,8	0,857
35	5,3	21,8	0,804	2,2	11,5	0,839
40	6	22	0,785	2,4	11	0,820
45	6	25,4	0,808	2,3	10,6	0,821
50	5,2	21,9	0,808	2,7	11,8	0,813
55	5,5	25	0,819	2,8	11,8	0,812
60	5,8	26	0,838	3,3	11,8	0,781
90	6	26,4	0,814	3,4	15,5	0,820
120	5,1	26,5	0,838	3,6	15,6	0,812

$\text{NaZ} + \text{KCl} \Leftrightarrow \text{KZ} + \text{NaCl}$ iyon değişimi işleminde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların flame fotometre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.6’da görölmektedir.

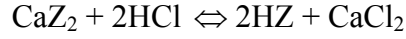
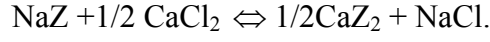


Şekil 4.6. $\text{NaZ} + \text{KCl} \Leftrightarrow \text{KZ} + \text{NaCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.

$\text{KZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{KCl}$ iyon değişimi işleminde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların flame fotometre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.7’de görölmektedir.



Şekil 4.7. $\text{KZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{KCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.

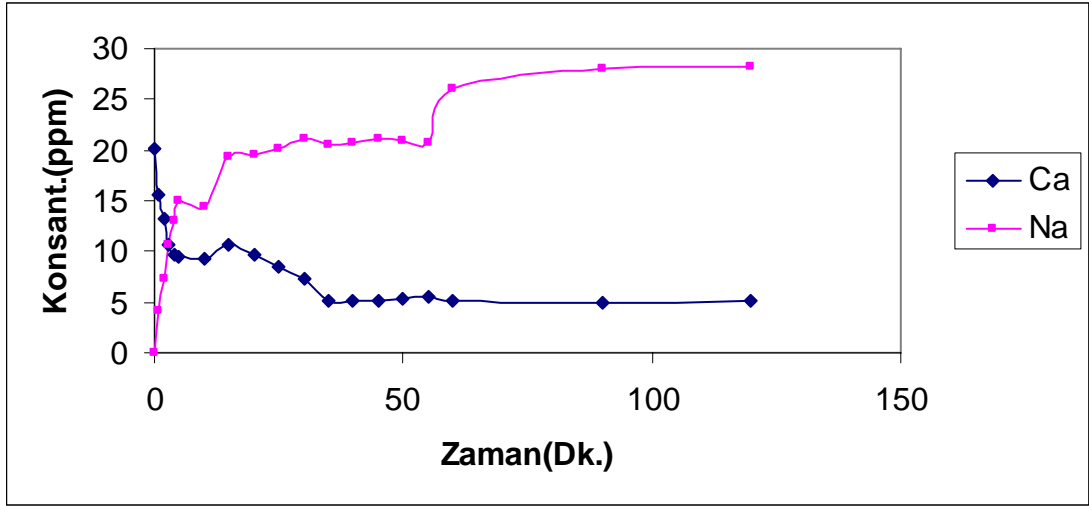


iyon değişimi işlemlerinde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların flame fotometre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerleri, hesaplanan A_S ve A_Z değerleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. $\text{NaZ} + 1/2 \text{CaCl}_2 \Leftrightarrow 1/2 \text{CaZ}_2 + 2\text{NaCl}$ ve $\text{CaZ}_2 + 2\text{HCl} \Leftrightarrow 2\text{HZ} + \text{CaCl}_2$ iyon değişimi flame fotometre ölçüm sonuçları.

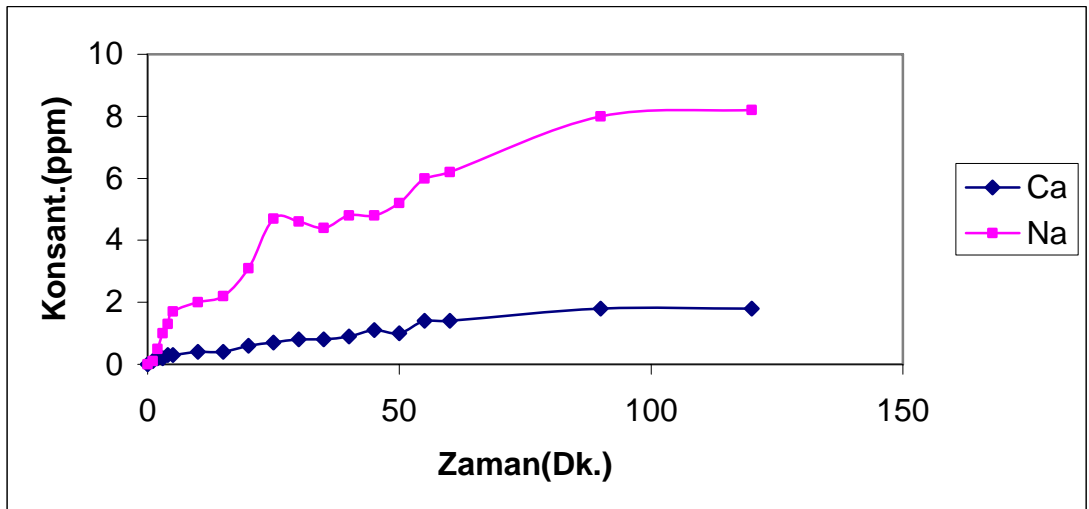
Zaman (dk)	$\text{NaZ} + 1/2 \text{CaCl}_2 \Leftrightarrow 1/2 \text{CaZ}_2 + \text{NaCl}$ (ppm)			$\text{CaZ}_2 + 2 \text{HCl} \Leftrightarrow 2\text{HZ} + \text{CaCl}_2$ (ppm)		
	Ca^{++} konsantrasyonu (ppm)	Na^+ konsantrasyonu (ppm)	A_S	Ca^{++} konsantrasyonu (ppm)	Na^+ konsantrasyonu (ppm)	A_Z
0	20,1	0	0	0	0	0
1	15,5	4,1	0,116	0,1	0,1	0,33
2	13,2	7,3	0,218	0,2	0,5	0,555
3	10,7	10,6	0,331	0,2	1	0,714
4	9,6	13	0,403	0,3	1,3	0,684
5	9,4	15	0,443	0,3	1,7	0,739
10	9,3	14,4	0,436	0,4	2	0,714
15	10,6	19,3	0,476	0,4	2,2	0,733
20	9,6	19,6	0,505	0,6	3,1	0,720
25	8,4	20,2	0,545	0,7	4,7	0,758
30	7,3	21,1	0,591	0,8	4,6	0,741
35	5,1	20,5	0,650	0,8	4,4	0,733
40	5,1	20,7	0,669	0,9	4,8	0,727
45	5,2	21,1	0,663	1,1	4,8	0,705
50	5,3	20,9	0,663	1	5,2	0,702
55	5,5	20,7	0,653	1,4	6	0,681
60	5,1	26	0,718	1,4	6,2	0,673
90	5	28	0,717	1,8	8	0,689
120	5,2	28,2	0,730	1,8	8,2	0,694

$\text{NaZ} + 1/2\text{CaCl}_2 \Leftrightarrow 1/2\text{CaZ}_2 + \text{NaCl}$ iyon değişimi işleminde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların flame fotometre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.8.'de görölmektedir.

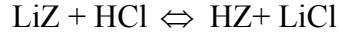
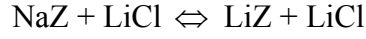


Şekil 4.8. $\text{NaZ} + 1/2 \text{CaCl}_2 \Leftrightarrow 1/2\text{CaZ}_2 + \text{NaCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.

$\text{CaZ}_2 + 2\text{HCl} \Leftrightarrow 2\text{HZ} + \text{CaCl}_2$ iyon değişimi işleminde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların flame fotometre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.9.'da görölmektedir.



Şekil 4.9. $\text{CaZ}_2 + 2\text{HCl} \Leftrightarrow 2\text{HZ} + \text{CaCl}_2$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.

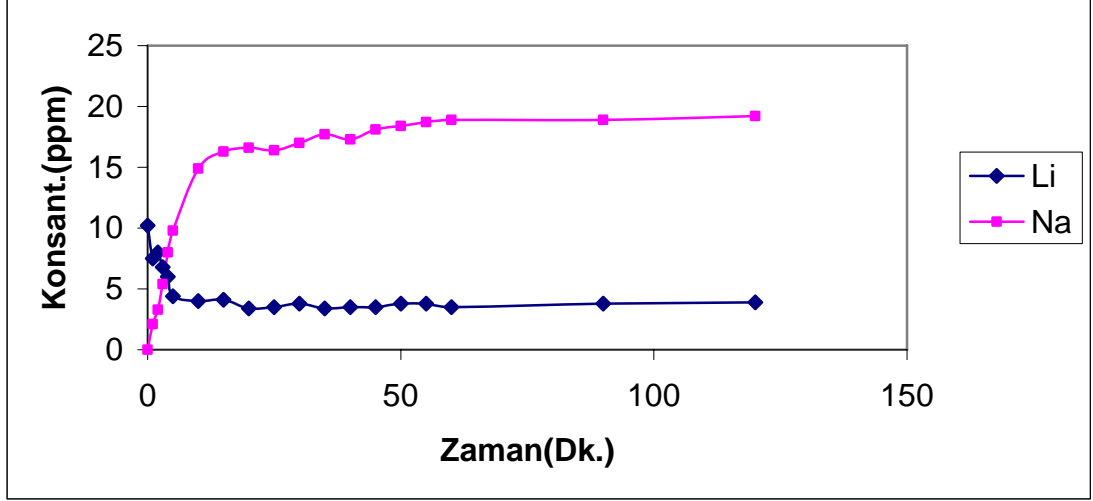


iyon değişimi işlemlerinde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların flame fotometre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerleri, hesaplanan A_S ve A_Z değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. $\text{NaZ} + \text{LiCl} \Leftrightarrow \text{LiZ} + \text{LiCl}$ ve $\text{LiZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{LiCl}$ iyon değişimi flame fotometre ölçüm sonuçları.

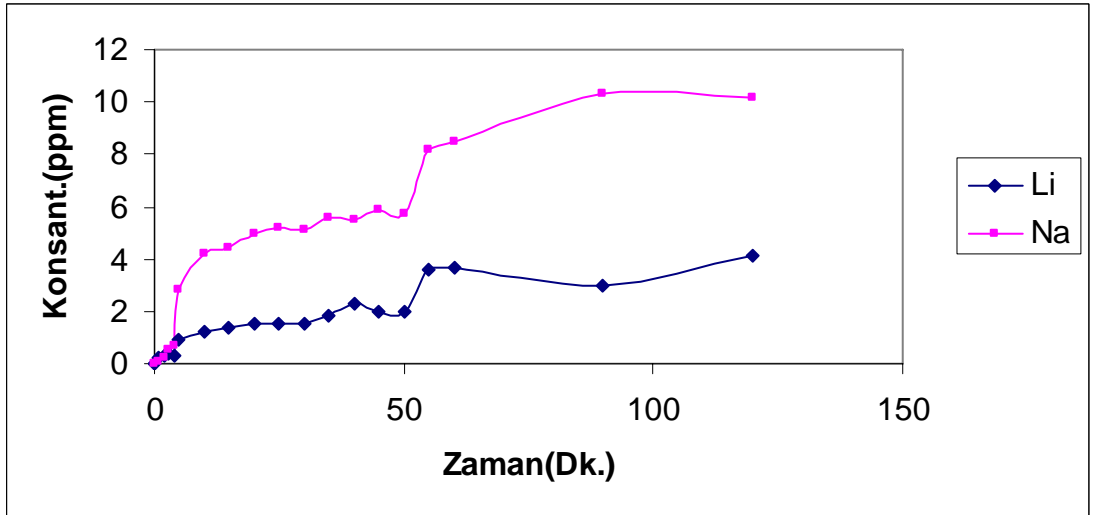
Zaman (dk)	$\text{NaZ} + \text{LiCl} \Leftrightarrow \text{LiZ} + \text{LiCl}$ (ppm)			$\text{LiZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{LiCl}$ (ppm)		
	Li^+ konsantrasyonu (ppm)	Na^+ konsantrasyonu (ppm)	A_S	Li^+ konsantrasyonu (ppm)	Na^+ konsantrasyonu (ppm)	A_Z
0	10,2	0	0	0	0	0
1	7,5	2,1	0,210	0,2	0,1	0,333
2	8	3,3	0,272	0,3	0,2	0,40
3	6,8	5,4	0,423	0,4	0,5	0,555
4	6	8,0	0,571	0,3	0,7	0,70
5	4,4	9,8	0,556	0,9	2,8	0,756
10	4	14,9	0,788	1,2	4,2	0,777
15	4,1	16,3	0,810	1,4	4,4	0,758
20	3,4	16,6	0,830	1,5	5	0,769
25	3,5	16,4	0,814	1,5	5,2	0,776
30	3,8	17	0,817	1,5	5,1	0,772
35	3,4	17,7	0,824	1,8	5,6	0,756
40	3,5	17,3	0,831	2,3	5,5	0,705
45	3,5	18,1	0,837	2	5,9	0,746
50	3,8	18,4	0,828	2	5,7	0,740
55	3,8	18,7	0,831	3,6	8,2	0,694
60	3,5	18,9	0,843	3,7	8,5	0,720
90	3,8	18,9	0,832	3	10,3	0,757
120	3,9	19,2	0,791	4,1	10,2	0,718

$\text{NaZ} + \text{LiCl} \rightleftharpoons \text{LiZ} + \text{NaCl}$ iyon değişimi işleminde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların flame fotometre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.10.'da görölmektedir.



Şekil 4.10. $\text{NaZ} + \text{LiCl} \rightleftharpoons \text{LiZ} + \text{NaCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.

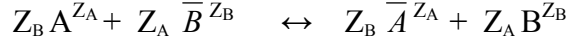
$\text{LiZ} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HZ} + \text{LiCl}$ iyon değişimi işleminde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların flame fotometre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.11.'de görölmektedir.



Şekil 4.11. $\text{LiZ} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HZ} + \text{LiCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.

4.3.5. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl₂ Çözeltilerinin İyon Değişimi İzotermi

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



şeklinde yazılabilir. Burada Z_A ve Z_B iyonların değerlikleri olup, üst çizgili olanlar ise zeolit kristalindeki katyonları temsil etmektedir

Denge halinde, çözeltiliye geçen iyonun eşdeğer kesrinin (A_S), zeolitteki aynı iyonun A_Z kesrine göre değişimi çizilerek izoterm oluşturulabilir.

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

$$A_S = \frac{Z_A m_A}{Z_A m_A + Z_B m_B}$$

şeklinde verilir. Burada, m_A ve m_B çözeltideki iyonların (mol/litre) cinsinden konsantrasyonlarıdır. Benzer şekilde, zeolitteki \bar{A}^{Z_A} iyonun eşdeğer kesri,

$$\bar{A}_Z = \frac{Z_A M_A}{Z_A M_A + Z_B M_B}$$

olarak verilir. Burada, M_A ve M_B zeolitdeki iyonların konsantrasyonlarını temsil etmektedir (Orhun, 1997).

NaZ + KCl ⇌ KZ + NaCl ve KZ + HCl ⇌ HZ + KCl iyon değişimi işlemlerinde 1. dakikadaki A_S ve \bar{A}_Z değerlerinin hesaplanması:

A_S değeri için; NaZ + KCl ⇌ KZ + NaCl iyon değişimi işleminde 1. dakikasındaki (Bkz. Sayfa 47).

K⁺ iyonu konsantrasyonu = 20,1ppm

Na⁺ iyonu konsantrasyonu = 5,4 ppm

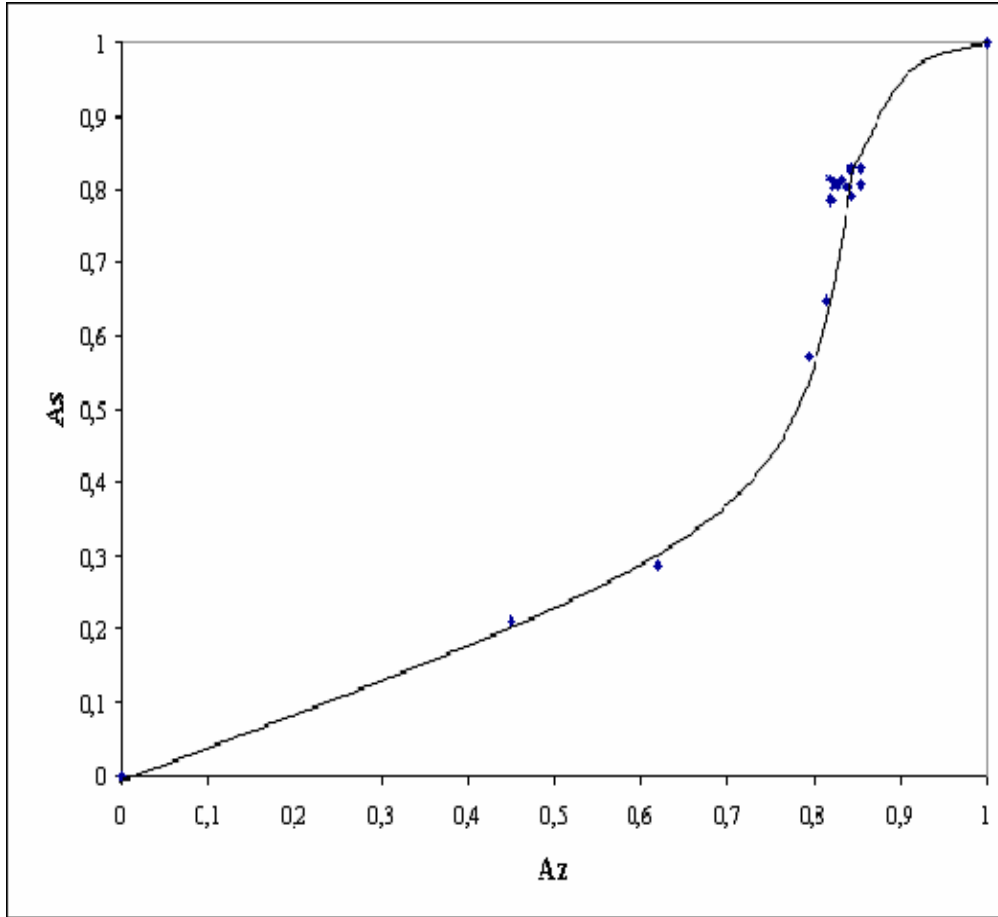
$$A_S = \frac{Z_A m_A}{Z_A m_A + Z_B m_B} = \frac{Z_{Na} m_{Na}}{Z_{Na} m_{Na} + Z_K m_K} = \frac{20,1 ppm}{20,1 ppm + 5,3 ppm} = 0,211$$

\overline{A}_Z değeri için; $KZ + HCl \Leftrightarrow HZ + KCl$ iyon değişim işleminde 1. dakikasındaki (Bkz. Sayfa 47).

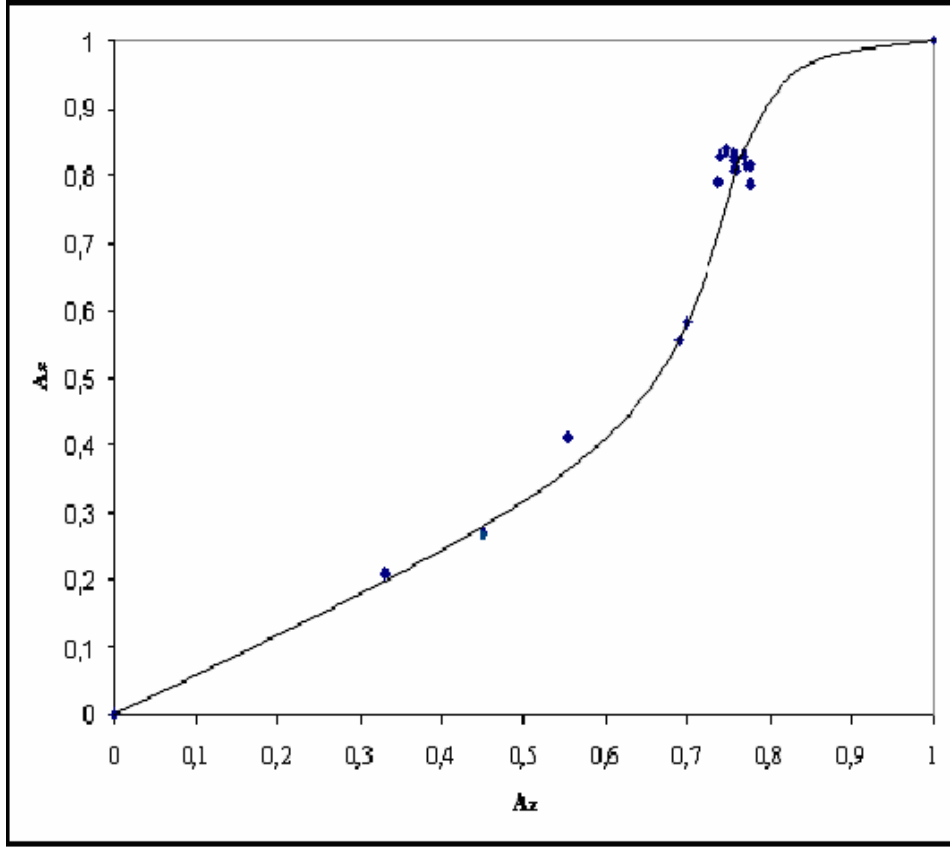
K^+ iyonu konsantrasyonu = 0,6ppm

Na^+ iyonu konsantrasyonu = 0,4ppm

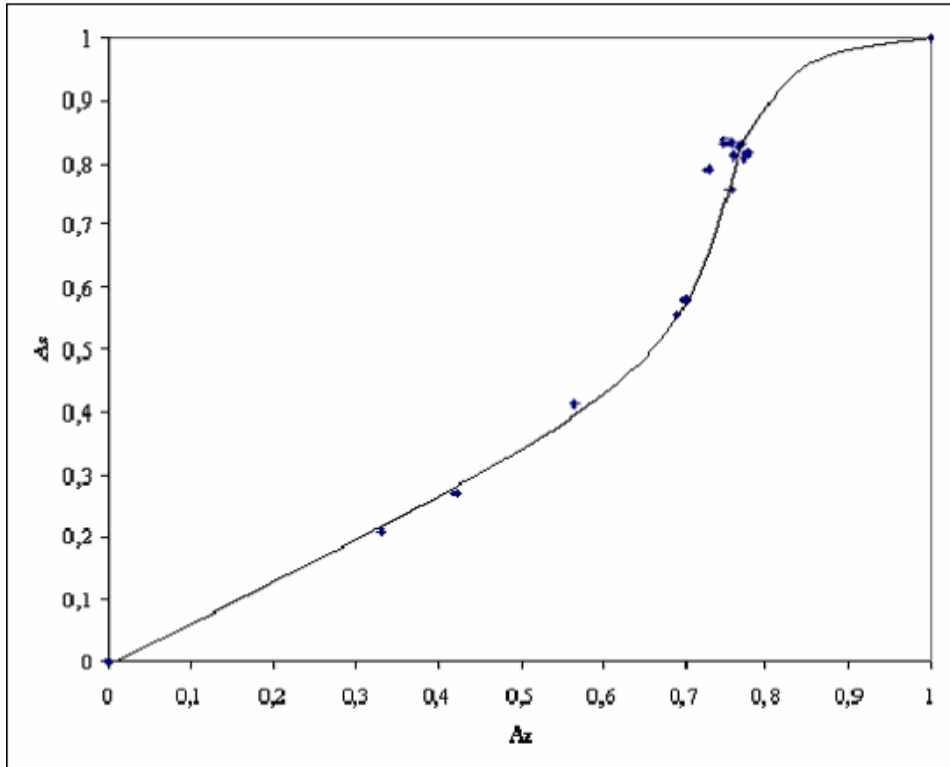
$$\overline{A}_Z = \frac{Z_A M_A}{Z_A M_A + Z_B M_B} = \overline{A}_Z = \frac{Z_{Na} M_{Na}}{Z_{Na} M_{Na} + Z_K M_K} = \frac{0,6 \text{ ppm}}{0,6 \text{ ppm} + 0,4 \text{ ppm}} = 0,45$$



Şekil 4.12. $NaZ + KCl \Leftrightarrow KZ + NaCl$ ve $KZ + HCl \Leftrightarrow HZ + KCl$ iyon değişimi izotermi.



Şekil 4.13. $\text{NaZ} + 1/2 \text{CaCl}_2 \Leftrightarrow 1/2\text{CaZ}_2 + \text{NaCl}$ ve $\text{CaZ}_2 + 2\text{HCl} \Leftrightarrow 2\text{HZ} + \text{CaCl}_2$ iyon değişimi izotermi.



Şekil 4.14. $\text{NaZ} + \text{LiCl} \Leftrightarrow \text{LiZ} + \text{LiCl}$ ve $\text{LiZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{LiCl}$ iyon değişimi izotermi.

4.3.6. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl₂ Çözeltilerinin İyon Değişimi Seçicilik Sıralaması

Zeolitin, A iyonu seçebilirliği, α ayırma çarpanı ile tanımlanır:

$$\alpha = \frac{\bar{A}_Z m_B}{\bar{B}_Z m_A}$$

Burada $\bar{A}_Z + \bar{B}_Z = 1$ olduğunu belirtelim.

α ; Seçicilik katsayısı

m_A ve m_B ; Çözeltideki iyonların konsantrasyonları.

\bar{A}^{Z_A} ; Zeolitdeki iyonun eşdeğer kesri.

Örnek; $\text{NaZ} + \text{KCl} \Leftrightarrow \text{KZ} + \text{NaCl}$ ve $\text{KZ} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HZ} + \text{KCl}$ iyon değişimi işleminde, K^+ iyonunun 1.dakikadaki seçicilik katsayısı hesaplanması (Bkz. Sayfa 47).

$$\alpha = \frac{\bar{A}_Z m_B}{\bar{B}_Z m_A} = \frac{\bar{A}_Z m_K}{\bar{B}_Z m_{Na}} = \frac{0,45}{0,55} \frac{20,1}{5,4} = 3044$$

Çizelge 4.4. Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl₂ çözeltilerinin iyon değişimi işlemlerinde iyon seçicilik katsayıları.

Zaman(dk.)	K ⁺	Li ⁺	Ca ⁺²
1	3,044	1,845	1,859
2	4,021	1,775	2,254
3	2,890	1,695	2,519
4	2,376	1,747	1,598
5	2,392	1,119	1,774
10	2,807	0,935	1,623
15	1,208	0,738	1,507
20	1,149	0,681	1,259
25	1,163	0,739	1,302
30	1,424	0,756	0,989
35	1,266	0,595	0,682
40	1,242	0,483	0,656
45	1,071	0,567	0,588
50	1,032	0,587	0,597
55	1,060	0,460	0,567
60	0,795	0,516	0,403
90	0,994	0,626	0,395
120	0,995	0,522	0,418
Ortalama	1,718	0,810	1,164

Na-Klinoptilolit ile KCl, LiCl ve CaCl₂ çözeltilerinin iyon değişimi işlemlerinde iyon seçicilik sıralaması Çizelge 4.4.'de elde edilen sonuçlara göre $K^+ > Ca^{+2} > Li^+$ olarak bulunmuştur.

4.4. Klinoptilolit'in Modifiye Formlarının Etkin ve Toplam Katyon Değişim Kapasitesi Deneyi

Deneylerin ikinci bölümü Gördes yöresine ait klinoptilolit'in çeşitli formlarının kolon yöntemi ile toplam ve etkin katyon değişim kapasitesinin belirlenmesidir.

4.4.1. Klinoptilolit'in Modifiye Formlarının Etkin ve Toplam Katyon Değişim Kapasitesi Deneyi İçin Gerekli Çözeltilerin Hazırlanması

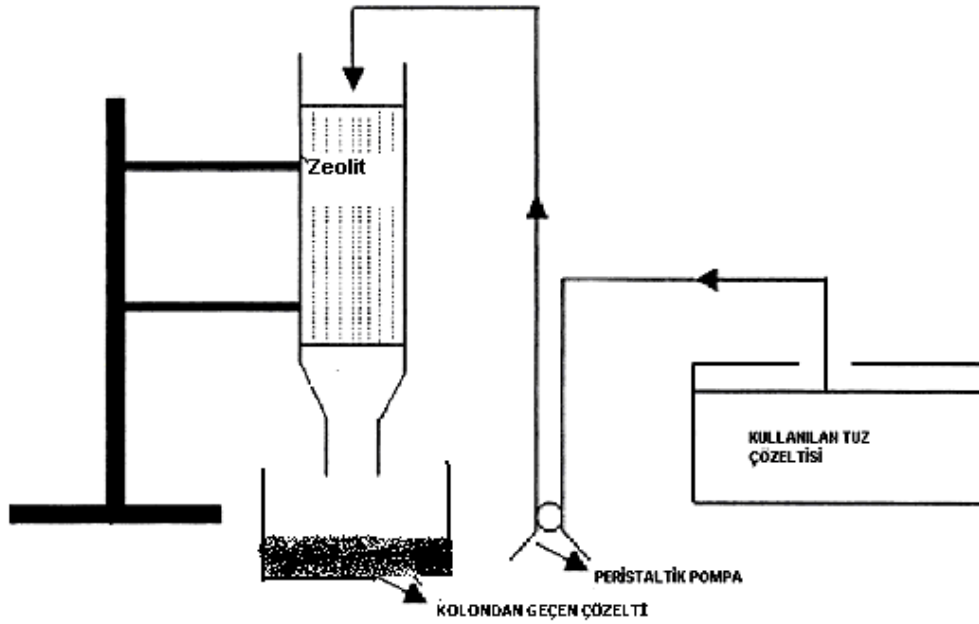
Doğal klinoptilolit parçacıklarının ısıtmalı yığın yöntemi ile Na formlarının hazırlanmasında Merck marka NaCl kimyasal maddesi kullanıldı. Bu yöntemde NaCl tuzunun 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 1 N'lik NaCl çözeltisi içine 5 gr'lık klinoptilolit parçacıkları konuldu. Çözelti içine konulan 5gr'lık klinoptilolit parçacıkları Şekil4.5.'de görülen geri soğutmalı magnetik karıştırmalı ve ısıtmalı sistemde 98 °C'de 6 saat karıştırıldı. Bu işlem sonunda çözelti süzülerek elde edilen klinoptilolit parçacıkları, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 5 defa yıkandıktan sonra 110 °C sıcaklıktaki etüvde 6 saat boyunca konularak ısıl aktivasyon işlemi yapıldı.

Klinoptilolit'in çeşitli formlarının toplam ve etkin katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi deneyi için gerekli çözeltilerde kullanılan kimyasal maddeler LiCl, KCl ve CaCl₂'dur. Kullanılan tuz çözeltileri Merck marka NaCl ve KCl, Merck marka LiCl ve CaCl₂ kimyasal maddelerden hazırlandı. Deneylerde kullanılan 1N'lik KCl ve CaCl₂ LiCl, tuz çözeltileri 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlandı.

4.4.2. Klinoptilolit'in Modifiye Formlarının Etkin ve Toplam Katyon Değişim Kapasitesi Tayini

Klinoptilolit'in modifiye formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesinin tayini deneyinde Gördes yöresi ait 1-2 mm arası boyuta sahip Na-klinoptilolit parçacıkları kullanıldı.

Deneylede Şekil 4.15.'de görünen deney düzeneği hazırlandı. Düzenekte bulunan kolon içine 5 gr Na-klinoptilolit parçacıkları konuldu. Kolonda bulunan Na-klinoptilolit parçacıklarının üzerinden peristaltik pompa kullanılarak LiCl, KCl ve CaCl₂ tuz çözeltileri her form için geçirildi. Belirli zaman aralıklarında, kolonda bulunan Na-klinoptilolit parçacıkları üzerinden geçirilen sıvı çözeltileri alınarak çözeltideki iyonların konsantrasyonları flame fotometresi ile ölçüldü.



Şekil 4.15. Etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi tayini deney düzeneği.

Flame fotometresi ile ölçülen sıvı numunelerinin konsantrasyonlarından yararlanılarak klinoptilolit'in modifiye formlarının toplam katyon değişim kapasitesi ve etkin katyon değişim kapasitesi belirlendi.

4.4.3. Klinoptilolitın Modifiye Formlarının Etkin ve Toplam Katyon Değişim Kapasitesi Deneyi Verileri

Kullanılan çözelti miktarı : 1N KCl, 80ml

Kullanılan zeolit miktarı : 5 gram

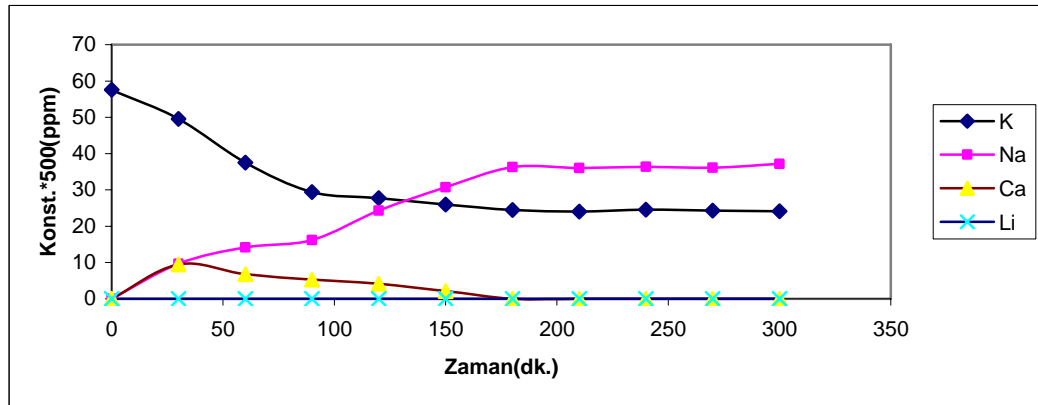
Belirli zaman aralıklarında, kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+ , Na^+ , Ca^{++} ve Li^+ iyonların konsantrasyonları Çizelge 4.5. verilmektedir.

Çizelge 4.5. Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıkları üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki Ca^{++} , Na^+ , K^+ ve Li^+ iyonlarının konsantrasyonları.

Zaman (dk.)	K^+ Konsantrasyonu $\times 500$ (ppm)	Na^+ Konsantrasyonu $\times 500$ (ppm)	Ca^{++} Konsantrasyonu $\times 500$ (ppm)	Li^+ Konsantrasyonu $\times 500$ (ppm)
0	57,6	0	0	0
30	49,6	9,7	9,5	0
60	37,5	14,2	6,8	0
90	29,4	16,2	5,3	0
120	27,7	24,3	4,1	0
150	26,0	30,7	2,1	0
180	24,5	36,3	0	0
210	24*	36	0	0
240	24,6	36,4	0	0
270	24,3	36,1	0	0
300	24,1	37,2	0	0

Not; * değeri denge konsantrasyonu olarak alınmıştır.

Belirli zaman aralıklarında, kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+ , Na^+ , Ca^{++} ve Li^+ iyonların zamana bağlı konsantrasyonları Şekil 4.16.'de görülmektedir.



Şekil 4.16. Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+ , Na^+ , Ca^{++} ve Li^+ iyonların zamana bağlı konsantrasyonları.

Kullanılan çözelti miktarı : 1N CaCl₂, 80ml

Kullanılan zeolit miktarı : 5 gram

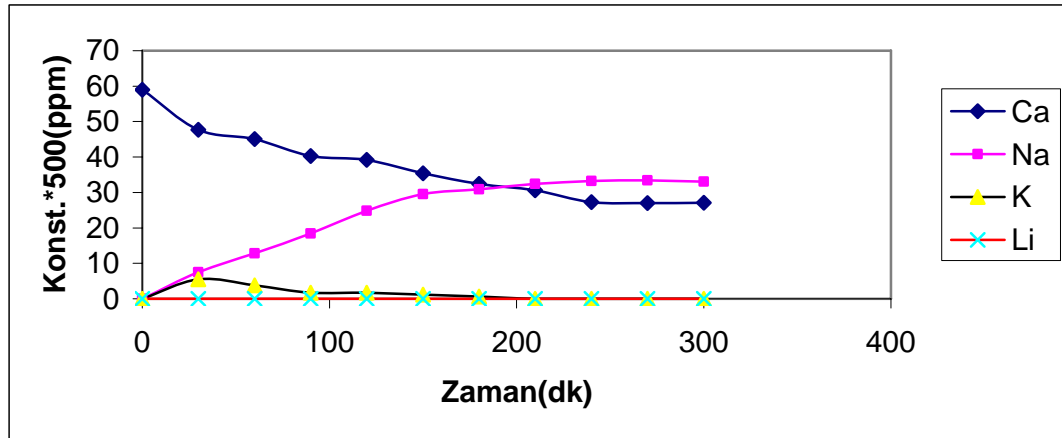
Belirli zaman aralıklarında, kolonda bulunan Na-klinoptilolit parçacıkları üzerinden geçirilen CaCl₂ tuz çözeltisindeki Ca⁺⁺, Na⁺, K⁺ ve Li⁺ iyonların konsantrasyonları Çizelge 4.6.'de verilmektedir.

Çizelge 4.6. Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıkları üzerinden geçirilen CaCl₂ tuz çözeltisindeki Ca⁺⁺, Na⁺, K⁺ ve Li⁺ iyonlarının konsantrasyonları.

Zaman (dk)	Ca ⁺⁺ Konsantrasyonu ×500(ppm)	Na ⁺ Konsantrasyonu ×500(ppm)	K ⁺ Konsantrasyonu ×500(ppm)	Li ⁺ Konsantrasyonu ×500(ppm)
0	59	0	0	0
30	47,7	7,5	5,5	0
60	45,1	12,8	3,8	0
90	40,3	18,4	1,7	0
120	39,2	24,8	1,7	0
150	35,4	29,5	1,2	0
180	32,4	30,9	0,6	0
210	30,6	32,4	0	0
240	27,3	33,2	0	0
270	27*	33,4	0	0
300	27,1	33,1	0	0

Not; * değeri denge konsantrasyonu olarak alınmıştır.

Belirli zaman aralıklarında, kolonda bulunan Na-klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen CaCl₂ tuz çözeltisindeki Ca⁺⁺, Na⁺, K⁺ ve Li⁺ iyonların zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları Şekil 4.17'de görülmektedir.



Şekil 4.17. Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen CaCl₂ tuz çözeltisindeki Ca⁺⁺, Na⁺, K⁺ ve Li⁺ iyonların zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları.

Kullanılan çözelti miktarı : 1N LiCl, 80ml

Kullanılan zeolit miktarı : 5 gram

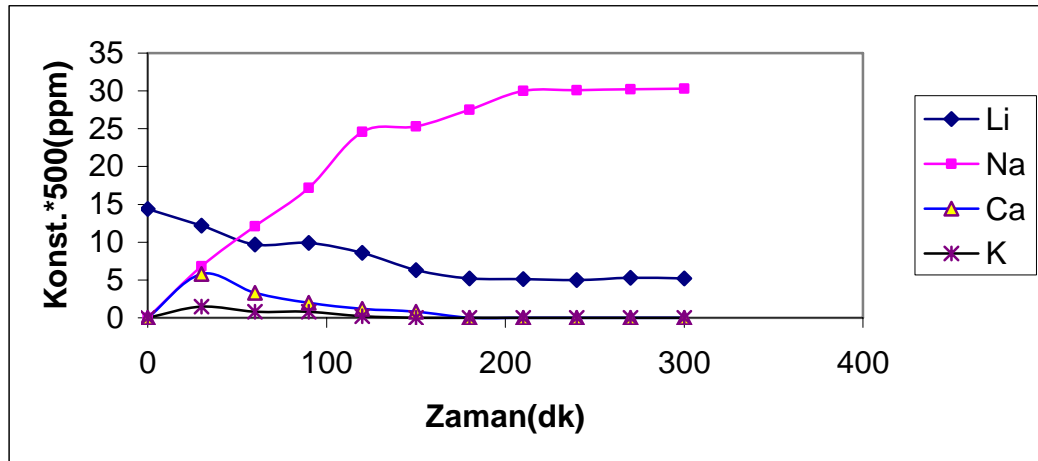
Belirli zaman aralıklarında, kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen LiCl tuz çözeltisindeki Li^+ , Na^+ , Ca^{++} ve K^+ iyonların konsantrasyonları Çizelge 4.7.'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıkları üzerinden geçirilen LiCl tuz çözeltisindeki Ca^{++} , Na^+ , K^+ ve Li^+ iyonlarının konsantrasyonları.

Zaman (dk.)	Li^+ Konsantrasyonu $\times 500(\text{ppm})$	Na^+ Konsantrasyonu $\times 500(\text{ppm})$	Ca^{++} Konsantrasyonu $\times 500(\text{ppm})$	K^+ Konsantrasyonu $\times 500(\text{ppm})$
0	14,4	0	0	0
30	12,2	6,8	5,8	1,5
60	9,7	12,1	3,3	0,8
90	9,9	17,2	2	0,8
120	8,6	24,6	1,2	0,2
150	6,3	25,3	0,8	0
180	5,2	27,5	0	0
210	5,1	30	0	0
240	5*	30,1	0	0
270	5,3	30,2	0	0
300	5,2	30,3	0	0

Not; * değeri denge konsantrasyonu olarak alınmıştır.

Belirli zaman aralıklarında, kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki Li^+ , Na^+ , Ca^{++} ve K^+ iyonların zamana bağlı konsantrasyonları Şekil 4.18.'de görülmektedir.



Şekil 4.18. Kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen LiCl tuz çözeltisindeki Li^+ , Na^+ , Ca^{++} ve K^+ iyonların zamana bağlı konsantrasyonları.

4.4.4. Etkin ve Toplam Katyon Değişim Kapasitesi Hesaplanması

a) Toplam Katyon Değişim Kapasitesi

$$\text{Toplam KDK} = \frac{V_{\text{Çözelti}}}{Z} C \text{ (meg/g)}$$

burada,

$V_{\text{Çözelti}}$:Kolondan geçen çözeltinin toplam hacmi (l).

C :Kolondan çıkan çözeltideki, Na^+ iyonunun, iyon değişim dengesindeki konsantrasyonu (meg/l).

Z :Kolonda bulunan zeolitin kütlesi(g).

olarak bulunur (Sarıoğlu, 2004).

b) Etkin Katyon Değişim Kapasitesi

$$\text{ii) Etkin KDK} = \frac{V_{\text{Çözelti}} (C_o - C)}{Z} \text{ (meg/g)}$$

burada,

$V_{\text{Çözelti}}$:Kolondan geçen çözeltinin toplam hacmi(l).

C :Kolondan geçen çözeltideki, iyonun denge konsantrasyonu (meg/l).

C_o :Kolona giren çözeltideki iyonun ilk konsantrasyonu (meg/l).

Z :Kolonda bulunan zeolitin kütlesi(g).

olarak bulunur (Orhun, 1997).

Örnek, etkin katyon değişim kapasitesini hesaplarken kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen, 1 N'lik KCl çözeltisi ile zeolitin iyon değişim dengesindeki K^+ iyonunun konsantrasyon değeri $24 \times 500 = 12000 \text{ ppm}$ (Bkz. Sayfa 59)

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{litre}} = \text{K}^+(\text{gram}) 10^6 / \text{çözeltinin ağırlığı}$$

$$\text{g K}^+ = \frac{12000 \text{ ppm} * 10^{-6}}{\text{g çözelti}} \times 107,04 \text{ g çözelti}$$

$$\text{g K}^+ = 1,284 \text{ g}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol K}^+ \quad 39\text{g} \\ \hline C \text{ mol K}^+ \quad 1,284\text{g} \end{array}$$

$$C=0,0329 \text{ mol}$$

Hazırlanan çözelti 80mL ,1N'lik KCl çözeltisi ($C_0=0,08 \text{ mol}$)

$$(C_0 - C) = (0,08 \text{ mol} - 0,0329 \text{ mol}) = 0,04706 \text{ mol} = 47,06 \text{ mmol}$$

$$\text{Etkin K.D.K.} = \frac{47,06 \text{ mmol} * 0,08L}{5\text{g}} = 0,784 \text{ meq/g} = 78,4 \text{ meq/100g}$$

Örnek, toplam katyon değişim kapasitesini hesaplarken kolonda bulunan klinoptilolit parçacıklarının üzerinden geçirilen, 1 N'lik KCl çözeltisi ile zeolitin iyon değişim dengesindeki Na^+ iyonunun konsantrasyon değeri $36 \times 500 = 18000 \text{ ppm}$ (Bkz. Sayfa 59).

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{litre}} = \text{Na}^+(\text{gram}) 10^6 / \text{çözeltinin ağırlığı}$$

$$\text{g Na}^+ = \frac{18000 \text{ ppm} * 10^{-6}}{\text{gçözelti}} \times 107,04\text{g çözelti}$$

$$\text{g Na}^+ = 1,926 \text{ g}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol Na}^+ \quad 23\text{g} \\ \hline C \text{ mol Na}^+ \quad 1,926\text{g} \end{array}$$

$$C=0,0837 \text{ mol}$$

$$C=83,7 \text{ m mol}$$

$$\text{Toplam K.D.K.} = \frac{83,7 \text{ mmol} * 0,08L}{5\text{g}} = 1,339 \text{ meq/g} = 133,9 \text{ meq/100g}$$

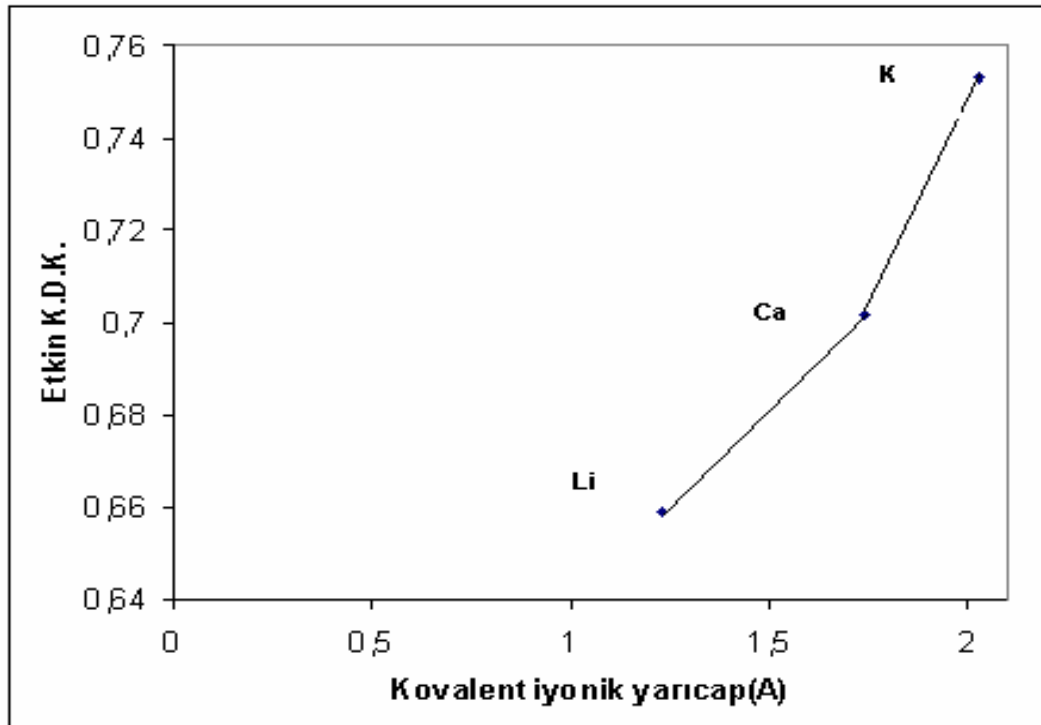
Klinoptilolitinin modifiye formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi sonuçları Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Klinoptilolitinin modifiye formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi sonuçları Çizelge 4.8.'de verilmektedir.

Çizelge 4.8. Klinoptilolitinin modifiye formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi sonuçları.

	K^+	Ca^{+2}	Li^+
E.K.D.K.(meq/g)	0,753	0,702	0,659
T.K.D.K.(meg/g)	1,339	1,123	1,116

	K^+	Ca^{+2}	Li^+
E.K.D.K.(meq/100g)	75,3	70,2	65,9
T.K.D.K.(meg/100g)	133,9	112,3	111,6



Şekil 4.19. Kovalent yarıçapları ile bu iyonik formlara ait etkin katyon değişim kapasitesi değişimi.

Şekil 4.19.'da kovalent yarıçapları ile bu iyonik formlara ait etkin katyon değişim kapasitesinin nasıl değiştiğini göstermektedir.

5. DENEYSEL SONUÇ VE YORUM

Gördes yöresinden alınan doğal zeolit (klinoptilolit)'e ait numunelerin DTA eğrileri incelendiğinde, eğrilerde bulunan endotermik pikin sivri olması bu numunenin iyi bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

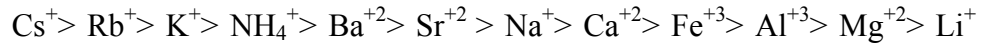
Gördes yöresinden alınan doğal zeolit (klinoptilolit)'e ait numunelerin XRD analizlerinde elde edilen grafikte görülebileceği gibi bu numunede klinoptilolitle birlikte kuvars, sodyum alüminyum hidrat v.b. numunelerde bulunmaktadır.

İyon değiştirme reaksiyonu stokiometrik bir işlemdir, öyle ki katı fazda bir iyonun eşdeğeri, o çözültiden bir iyonun eşdeğerinin yerini almaktadır. İyon değişim izotermi, katı fazdaki bir iyonun denklğini, çözültideki bir iyonun konsantrasyonuyla tanımlanmaktadır.

Endüstrideki iyon değişim işlemlerinde genellikle çok seçici olan organik reçineler kullanılır. Organik reçinelerle yapılan iyon değişim işlemleri çok pahalıdır. Aynı işlemlerde kullanılacak ucuz alternatif materyallerden biri zeolitlerdir. Doğal zeolitler, yüksek iyon değişim kapasitesi, seçicilik ve doğayla uyumluluk gösterdiğinden en önemli inorganik katyon değiştiricilerdir. Şimdiye kadar bu mineralin pek çok farklı türü tanımlanmıştır. Klinoptilolitte doğada en çok bulunan zeolittir öyle ki yeterince yüksek saflıktaki ve kolay çıkartılabilir tortulu maden yatakları dünyanın pek çok bölgesinde bulunmaktadır.

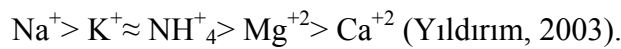
Na-formundaki Gördes yöresine ait klinoptilolitin yığın yöntemi ile iyon değişim işlemleri çalışmalarında şu sonuca varılmıştır.

Ames (1960) tarafından yapılan deneyler sonucunda klinoptilolitin katyon seçiciliği dizilişi:



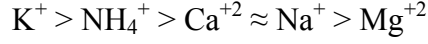
(Sarıoğlu, 2004).

Gördes yöresine ait klinoptilolit değişebilir katyon formlarının ise iyon seçicilik sıralaması



şeklindedir.

İkili sistemler üzerinde yapılan iyon değişimi çalışmaları sonucunda $\text{Na}^+-\text{Ca}^{+2}$ (Ames, 1964A), K^+-Na^+ (Ames, 1964 B), $\text{NH}_4^+-\text{Na}^+$ ve $\text{Ca}^{+2}-\text{Na}^+$ (Hulbert, 1987), $\text{NH}_4^+-\text{Na}^+$ (Barer vb.,1967), K^+-NH_4^+ , K^+-Na^+ , $\text{K}^+-\text{Ca}^{+2}$, $\text{Ca}^{+2}-\text{Na}^+$, $\text{NH}_4^+-\text{Na}^+$, $\text{Na}^+-\text{Mg}^{+2}$, $\text{Mg}^{+2}-\text{Ca}^{+2}$ ikili sistemleri için seçicilik sıralamasının



şeklinde olduğunu göstermişlerdir (Ackley ve Yang, 1991).

Yığın yöntemi kullanılarak Na-klinoptilolit ile 0,1N'lik KCl, CaCl_2 ve LiCl tuz zelteleri arasındaki iyon değişim işlemlerinde elde edilen iyon değiştirilmiş zeolit parçacıkları ile 0,1N'lik hidroklorik asit çözeltisinin iyon değişim işlemine tabi tutulmasının nedeni zeolitden sıvıya geçen iyonun, zeolitdeki eşdeğer kesrini bulabilmektir.

Yığın yöntemi kullanılarak Na-klinoptilolit ile 0,1N'lik tuz çözeltisi arasındaki iyon değişim işlemlerinde elde edilen verilerden, zamanla Na-klinoptilolitde tuz zeltelerine Na^+ ve diğer katyonların geçtiği gözlenmektedir. Buna karşılık hazırlanan tuz zeltelerindeki katyonun zamanla zeolit parçacıklarına geçtiği gözlenmektedir. Zeolitde bulunan katyonlar ile çözeltideki katyonun değişimi belirli bir süre sonra dengeye gelmektedir. Bu dengeye gelme süresi 60 ile 90 dakika arasında gerçekleştiği söylenebilir (Bkz. şekil.4.6., şekil 4.8., şekil 4.10.).

Yığın yöntemi kullanılarak iyon değiştirilmiş zeolit parçacıkları ile 0,1N'lik hidroklorik asit çözeltisi arasında iyon değişim işlemlerinde çözeltinin konsantrasyon verileri incelendiğinde Na^+ iyonunun konsantrasyonu ilgilenilen daha fazla artma olduğu yani zeolitden çözeltiye Na^+ iyonunun daha fazla geçtiği gözlenmektedir. İyon değiştirilmiş zeolit ile 0,1N'lik hidroklorik asit çözeltisinin iyon değişimi 60 ile 90 arasında dengeye ulaşabildiği söylenebilir (Bkz. şekil4.7., şekil 4.9., şekil 4.11.).

İyon değişim işlemlerinde deneysel olarak hesaplanan noktalar belirli bir bölgede yoğunlaştığı grlmektedir. İyon değişimi ilk dakikalarda çok hızlı gelişmektedir. İyon değişim izotermelerinde ilk noktaların bir birinden daha ayrıık olduğu, dengeye ulaştığı bölgelerde noktaların daha yoğun olduğu grlmektedir.

Yığın yöntemi kullanılarak Na-klinoptilolit ile KCl, CaCl₂ ve LiCl tuz çözeltileri ile iyon değişim işlemlerinde, Na-klinoptilolitin iyon seçicilik katsayıları K⁺ iyonu için 1,718, Ca⁺² iyonu için 1,164 ve Li⁺ iyonu için 0,810 olarak hesaplanmıştır. Gördes yöresine ait iyonun seçicilik sıralaması K⁺ > Ca⁺² > Li⁺ olarak bulunmuştur. Deneylerde elde edilen seçicilik sıralaması literatürdeki seçicilik sıralaması ile benzerdir.

Kolon yöntemi ile klinoptilolitin çeşitli formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi deneyinde, klinoptilolitin K⁺, Ca⁺² ve Li⁺ formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi hesaplanmıştır.

Etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi hesaplama çalışmalarında kolon yöntemi kullanılarak Na-klinoptilolitin üzerine KCl çözeltisi damlatılarak yapılan çalışmalarda, Na-klinoptilolitin toplam katyon değişim kapasitesini 1,37 meq/g (White ve Birsy, 1997), 2,1 meq/g (Dryven ve Weatherley, 1989), 1,17 meq/g Na-klinoptilolit, 1,63 meq/g Na-klinoptilolit (Roman ve Warehol, 2003), 1,65 meq/g (Sarioğlu, 2004) olarak bulmuşlardır.

Deneylerde klinoptilolitin çeşitli formlarının toplam katyon değişim kapasiteleri K⁺ formu için 1,339 meq/g, Ca⁺² formu için 1,123 meq/g ve Li⁺ formu için 1,116 meq/g olarak hesaplanmıştır.

Klinoptilolitin çeşitli formlarının etkin katyon değişim kapasitelerini K⁺ formu için 0,753 meq/g, Ca⁺² formu için 0,702 meq/g ve Li⁺ formu için 0,659 meq/g olarak hesaplanmıştır.

Klinoptilolitin çeşitli formlarının toplam katyon değişim kapasitesinin etkin katyon değişim kapasitesine oranla daha büyük olduğu görülmektedir.

Kolon yöntemi ile yapılan deneylerde çözeltideki Na⁺ iyonunun konsantrasyonunun arttığı ve belli bir süre sonra dengeye geldiği, buna karşılık ilgilenilen iyonun konsantrasyonunun zamanla azaldığı ve dengeye geldiği görülmektedir (Bkz. Şekil 4.16., Şekil 4.17., Şekil 4.18.)

Kolon yöntemi ile klinoptilolitin çeşitli formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi deneyinde iyon değişiminin dengeye gelme süresi 150 ile 200 dakika arasında gerçekleştiği söylenebilir.

Kolon yöntemi ile klinoptilolitin çeşitli formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi deneyinde gerçekleşen iyon değişiminin dengeye gelme süresi,

yığın yöntemi kullanılarak Na-klinoptilolit ile çeşitli tuz çözeltilerinin iyon değişimi işlemlerinde gerçekleşen dengeye gelme süresinden daha uzun olduğu görülmüştür.

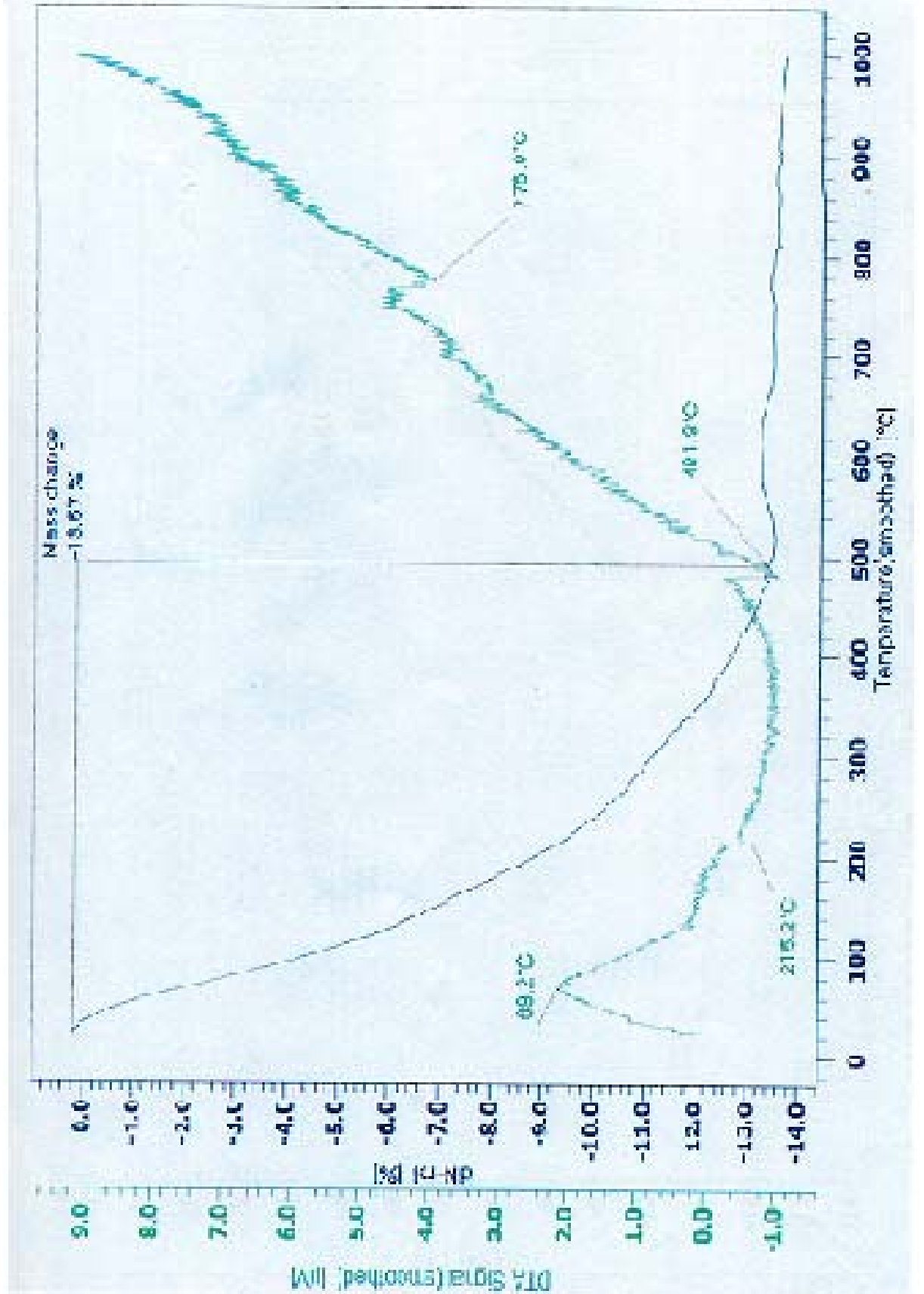
Klinoptilolit'in çeşitli formlarının toplam katyon değişim kapasitesinin etkin katyon değişim kapasitesinin değerleri, klinoptilolit'in çeşitli formlarının iyon seçicilik katsayısı ile paralellik gösterdiği söylenebilir.

Etkin katyon değişim kapasitesinin iyonun yarıçaplarıyla orantılı olarak değişebildiği söylenebilir (Bkz. Şekil 4.19.).

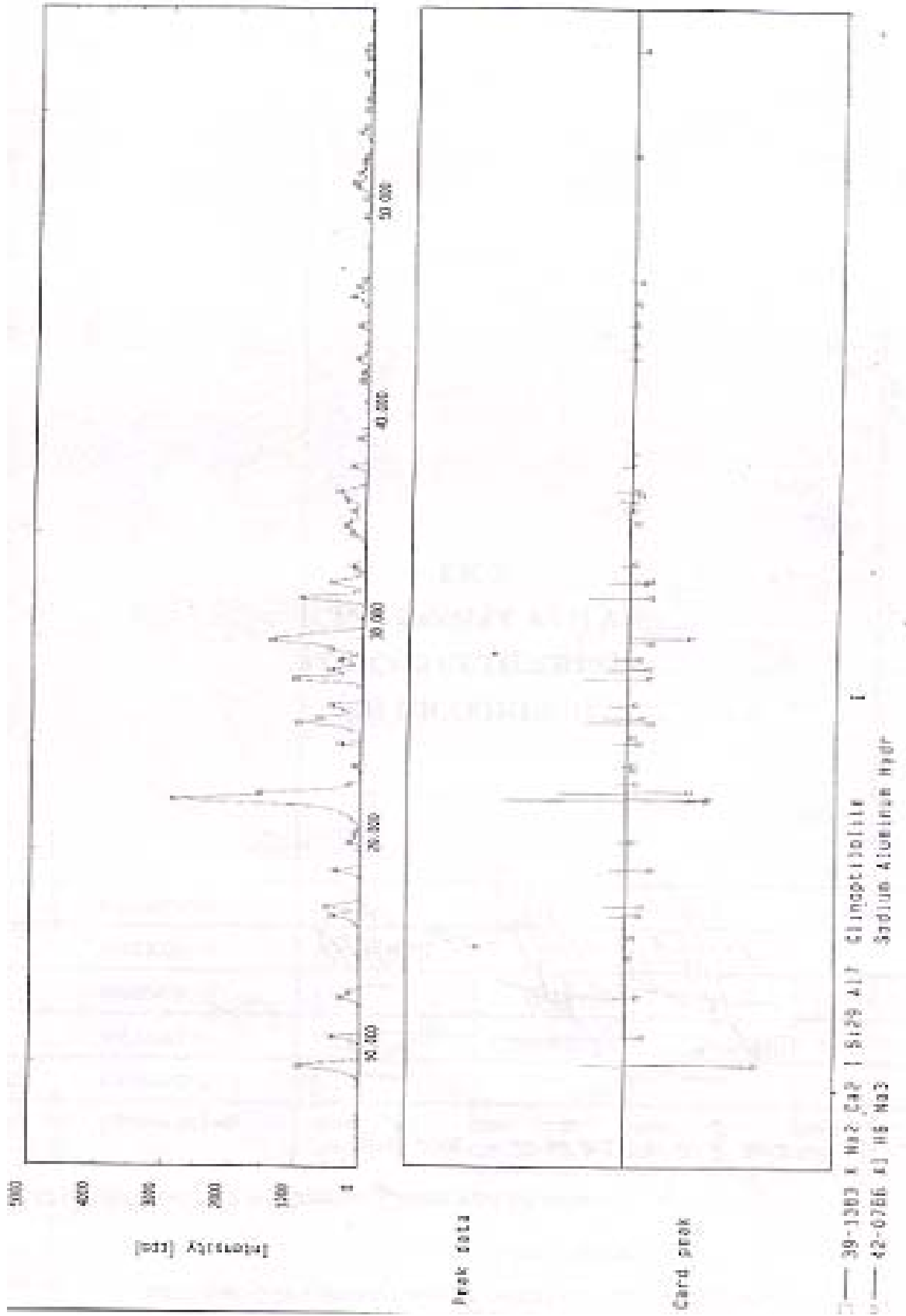
EKLER

EK-1 Gördes Yöresine Ait Klinoptilolit DTA-TGA Eğrisi

EK-2 Gördes Yöresine Ait Klinoptilolit XRD Grafiği



EK-1 G6rdes Y6resine Ait Klinoptilolitin DTA-TGA Eğrisi.



EK-2 Gördes Yöresine Ait Klinoptilolitın XRD Grafiği

KAYNAKLAR

- ACKLEY, M.W., ve YANG, R.T., *Adsorption Characteristics of High Exchange Clinoptilolite*, Ind. Eng. Chem.Res., **30**, 2523-2530 (1991).
- ACUN, Z., *Bazı Moleküler Adsorplanmış ve İyon Değiştirilmiş Zeolitlerin EPR ile İncelenmesi*, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s:116 , Samsun (1996).
- AMES, L. L., *The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite*, The American Mineralogist, **45**, 689-700 (1960).
- AMES, L. L., Jr. *Some Zeolite Equilibra with Alkali Metal Cations*, Am. Mineral, **49**, 127 (1964A).
- AMES, L. L., Jr. *Some Zeolite Equilibra with Alkaline Earth Metal Cations*, Am. Mineral, **49**, 1099 (1964B).
- ARMBRUSTER, T., *Clinoptilolite-Heulandite: Applications and Basic Research*, Studies in Surface Science and Catalysis, **135**, 13-27 (2001).
- AROĞUZ, A. Z., ve ARINEL, A., *Pb(II) ve Hg(II)'nin Sepiyolit Üzerinde Adsopsiyon Yöntemleriyle Sulu Çözeltilerden Tutulması*, Marmara Üniversitesi, VII. Kimya Mühendisliği Sempozyumu, 7-11 Eylül, İstanbul, 207-211 (2001).
- ATALAN, G. S., *Bazı Yerli Doğal Zeolitlerin İslanma Isıları ve Kullanım Alanları*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2004).
- BARER, R. M., PAPADOPOULOS, R. ve REES, L. V. C., *Exchange of Sodium in Clinoptilolite by Organic Cations*, J. Inorg. Nucl. Chem, **29**, 2047 (1967).
- BEKKUM, H., FLANIGEN, E., ve JANSEN, J., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58, Oxford (1991).
- BEYAZIT N., *Atık Sulardan Ağır Metal Kirliliğinin Doğal Zeolit (Klinoptilolit) İle Gideriminin Araştırılması*, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas (2003).
- BISH, D. L., ve MING, D., W., *Natural Zeolites: Occurance, Properties and Applications*, Vol 45 Mineralogical Society of America, Washington (2001).

BRAUN, R. D., *Introduction to Instrumental Analysis*, Mc Graw Hill Publ, New York (1987).

BÜRKÜT, Y., ÇELENLİ, A., ve SUNER, F., *Bigadiç (Balıkesir) Zeolitlerinin Bazı İyon Değişirme Özelliklerinin İncelenmesi*, Altıncı Ulusal Kil Sempozyumu (1993).

ÇETİNEL, G., ESENLİ, F., ve BAŞ, H., *Diğer Endüstri Mineralleri I*, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, D.P.T. Raporu, No: 2421, Ankara (1996).

D.P.T. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, *Genel Endüstri mineralleri II (Mika, Zeolit, Lületaşı) Çalışma Grubu*, Ankara, 56-75 (2001).

DİKMEN, S., *Doğal Gazın Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1998).

DRYDEN, H.T., *Aquaculture Water Treatment by İon Exchange Continuans Ammonium İon Removal with Clinoptilolite*, Weatherley, Aquacultural Eng. **8**, 109-126 (1986).

ERDEM, E., KARAPINAR, N., ve DONAT, R., *The Removal of Heavy Metal Cations By Natural Zeolites*, Journal of Colloid and Interface Science, **280**, 309-314, (2004).

ERGUN, O. N., ve Kuleyin, A., *Zeolit Volkanik Tüf (klinoptilolit) Kullanarak Sudan Kurşun Giderimi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, IX Mühendislik Sempozyumu, Çevre Bildirileri Kitabı, 29-31 Mayıs, Isparta, 13-16 (1999).

FAGHIHIAN, H., GRANADI MAREGEH, M., ve KAZEMIAN, H., *The Use of Clinoptilolite and Its Sodium Form For Removal of Radioactive Cesium and Strontium From Nuclear Waswater and Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Ba^{+2} From Municipal Wastewater*, Applied Radiation and Isotopes, Department of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran. (1998).

FAGHIHIAN, H., GRANADI MAREGEH, M., ve KAZEMIAN, H., *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 (1999).

GALARNEAU, A., Dİ RENZO, F., ve FAJULA, F., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, 135 (2001).

GODELITSAS, A., ve ARMBRUSTER, T., *Heu-type-zeolites modified by transition elements and lead*, Microporous and Mesoporous Materials, **61**, 3-24 (2003).

HARALAMBOUS, A., MALIOUN, E., MALAMIS, M., *Ion Exchange Equilibria between Clinoptilolite and Aqueous Solution of $Na^+/Cu^{+2}/ ; Na^+/ Cd^{+2}$ and Na^+/ Pb^{+2}* Water Sci. Technol. **25**, 139-149(1992).

[http-1\) ngk.co.jp/in for/develop/topics](http://1) ngk.co.jp/in for/develop/topics)

[http-2\) www. zeolyst.com](http://2) www. zeolyst.com)

HULBERT, M. H., *Sodium, Calcium and Ammonium Exchange on Clinoptilolite from The Fort Laclade Deposit*, Sweetwather Conty, Wyoming. Clays Clay Miner, **35**, 458 (1987).

INGLEZAKIS, V. J., HADJIANDREOU, K. J., LOIZIDOUM, D., ve GRIGOROPOULOU, H. P., *Pretreatment of Natural Clinoptilolite in a Laboratory-Scale Ion Exchange Packed Bed*, Wat. Res, **35**, 2161-2166 (2000).

İZCİ, E ., *Gördes Yöresi Doğal Klinoptilolitinin Doğal ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2001).

KIROV, G. N., ve TERZIISKI, G., *Comparative Study of Clinoptilolite and Zeolite A as Antimicrobial Agents*, Bulgaria, Natural zeolites 95 Sofia, (ed: Kirov, G., Filizova, L., Petrov, O.), Pensoft, Sofia, Bulgaria, 133-141 (1997).

KOCAKUŞAK, S., SAVAŞCI, Ö. T., AYOK, T., *M.A.M Raporu No: KM 362 Kocaeli* (2001).

ORHUN, Ö., ve YÖRÜKOĞULLARI, E., *Increasing the Effective Energy Storage Capacity of Natural Zeolite From Balıkesir-Turkey*, Natural Zeolites 95, Sofia, (Ed: Kirov, G., Filizova, L., Petrov, O.) Pensoft, Sofia, Bulgaria, 161-164 (1997).

- ORHUN, Ö., *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).
- ÖZKIRIM, İ., *Doğal Zeolitlerde Gaz Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2002).
- Radikal Gazetesi, Buzlanmaya Karşı Yeni Önlem, (27 Şubat 2004).
- SAKIZCI, M., *Doğal ve Modifiye Zeolitlerde Su Buharı Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2004).
- SARIKAYA, Y., *Fizikokimya ve Uygulamaları*, Türk Tarih Kurumu Basımevi Ankara (1979).
- SARIOĞLU M., *Removal of Ammonium from Municipal Wastewater Using Natural Turkish (Dogantepe) Zeolite*, Separation and Purification Technology, **41**, 1-11 (2005).
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., ve NIEMAN, J. A., *Principles of Instrumental Analysis 5. Edition*, Sounders College Publishing, Philadelphia, 799-809, 278-280 (1998).
- TAYLOR, J. R., ve ZAFERITOS, C., *Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik*, Çev. B. Karaoğlu, İTÜ Yayınları, İstanbul, 77-80 (1996).
- TCHOBANOGLIOUS, G., ve BURTON, F. L., *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*, Third Edition, Metcalf& Eddy, Inc. **2**, 1334pp (1991).
- TSITSISHVILI, G. V., *Adsorption and Catalytic Properties of Some Soviet Natural Zeolites*, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Ed. L. B. Sand and F. A. Mumpton, Pernaman Pres, 397- 401 (1991).
- ÜNALDI, T., *Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitlerin İyon Değiştirilmiş Formlarının CO₂ Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2004).
- WHITE, K. J., *Ion Exchange in Clinoptilolite*, Ph. D. Thesis, University of Salford, Salford, U.K (1998).
- WHITE, D. A., *Water Sorption Properties of Modified Clinoptilolite*, Bussey, Sep. Purif. Technol, **11**, 137-141 (1997).

YANG, T. R., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Impererial College Pres, Michigan, 9-39 (1997).

YILDIRIM, B., *Gördes Yöresi Doğal Zeolitinin NH_4 Formlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2003).

YILDIZ, A., ve GENÇ, Ö., *Enstrümental Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara (1993).

YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolilerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:988, Eskişehir, 58 (1997).

YÜCEL, H., ve ÇULFAZ, A., *Doğal ve Yapay Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları*, ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, s:3-10, 1-20 (1984).