

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇEŞİTLİ KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN KLİNOPTİLOLİT (DOĞAL ZEOLİT)
ÜZERİNE ADSORPSİYON MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ VE MODİFİYE
KLİNOPTİLOLİT İLE SIVILARDAKİ NON-İYONİK ORGANİK KİRLİTİCİLERİN TUTULMASI**

100797

**DOKTORA TEZİ
Yük. Müh. Bahri ERSOY
505960008012**

100791

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Haziran 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Eylül 2000**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Suna ATAĞ (İTÜ)

Doç. Dr. Fatma ARSLAN (İTÜ)

Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK (İÜ)

Doç. Dr. Mustafa Talha GÖNÜLLÜ (YTÜ)

EYLÜL 2000

ÖNSÖZ

Tez çalışması boyunca danışmanlığımı yürüten, derin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bizleri yönlendiren ve her türlü desteği veren değerli bilim adamı ve saygıdeğer insan, hocam Prof.Dr. Mehmet Sabri ÇELİK'e çok teşekkür ediyorum. Yine İTÜ Maden Fakültesi laboratuvarları dışında gerçekleştirilen bir çok analizde bizlere yardımcı olan ve aynı zamanda emekli olduğu tarihe kadar danışmanlığımı yürütmüş olan değerli hocam Prof.Dr. Yalçın KAYTAZ'a, Maden Fakültesinde bulunan yüzey kimyası, flotasyon ve kimyasal analiz laboratuvarlarında rahat çalışma imkanı sağlayarak bizlere yardımcı olan Maden Müh. Böl. Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim dalı başkanı değerli hocam Prof.Dr. Suna ATAĞ'a ve ayrıca bilgilerinden istifade ettiğim Doç.Dr. Fahri ESENLİ ve Doç.Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU'na çok teşekkür ediyorum.

Yine tezde yer alan XRD ve kimyasal analizleri gerçekleştiren Şişecam A.Ş.'ye, DTA ve tane boyut dağılımı analizlerini yapan Eczacıbaşı Esan A.Ş.'ye, çözeltideki katyonların ICP ile analizlerini gerçekleştiren Florida Üniversitesi (ABD) yüzey kimyası laboratuvar elemanlarına ve elektron mikroskop ve EDS analizlerini gerçekleştiren İTÜ Kimya-Metalurji Fak. elektron mikroskop lab. elemanlarına teşekkür ediyorum.

Ayrıca tez çalışması süresince bana her bakımdan yardımcı olan ve moral desteği veren sevgili eşim Meral ERSOY'a da çok teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışması lisansüstü tezleri destekleme programı kapsamında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından finansal olarak desteklenmiştir. Bu desteklerinden dolayı Enstitü Müdürlüğüne teşekkür ederiz.

Haziran, 2000

Bahri ERSOY

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	viii
TABLO LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xii
SEMBOL LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ZEOLİTLER	3
2.1. Tarihçesi	3
2.2. Kristal Yapısı ve Sınıflandırılması	3
2.2.1. Kristal yapıdaki kanallar ve oyuklar (boşluklar)	9
2.2.2. Kristal yapıdaki katyonlar	12
2.2.3. Kristal yapıdaki zeolitik su ve yapısal oksijen konumları ile Si/Al oranı	14
2.3. Doğal Zeolitler	16
2.3.1. Oluşumu	16
2.3.2. Kristal yapıları	19
2.3.3. Özellikleri ve uygulama alanları	24
2.4. Sentetik Zeolitler	25
2.4.1. Kristal yapıları, özellikleri ve uygulama alanları	25
3. KLİNOPTİLOLİT	29
3.1. Kristal Yapısı ve Katyonların Yerleşimi	29
3.2. Kristalografik ve Optik Özellikleri	33
3.3. Termal Özellikleri	33
3.4. Kimyasal Sentezi	35
3.5. Asit ve Isıl İşlem İle Aktivasyonu	35
3.6. Uygulama Alanları	36
3.6.1. İyon değiştirme özelliğine bağlı uygulama alanları	36

3.6.1. Adsorpsiyon ve moleküler elek özelliğine bağlı uygulamaları	40
3.6.2. Katalitik özelliğine bağlı uygulama alanları	42
3.6.3. Diğer uygulama alanları	42
3.7. Dünyada ve Türkiye’de Klinoptilolit ve Diğer Doğal zeolit Mineralleri	44
3.7.1. Dünyada doğal zeolit yatakları	44
3.7.2. Dünyada doğal zeolit üretimi ve önemli üretici firmalar	45
3.7.3. Dünyada doğal zeolit ticareti ve fiyatları	45
3.7.4. Türkiye’de doğal zeolit yatakları	47
3.7.4.1. Ülkemiz yataklarındaki zeolit türleri ve rezerv miktarı	47
3.7.4.2. Üretimi ve ticareti	48
3.7.4.3. Gördes (Manisa) yöresi klinoptilolit yataklarının oluşumu ve özellikleri	48
3.8. Dünyada ve Türkiye’de Doğal Zeolitlerin Üretim Şekli ve Uygulanan Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme İşlemleri	56
4. ADSORPSİYON	58
4.1. Tanımı, Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri	58
4.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırılması	60
4.3. Adsorpsiyon Denklemleri	62
5. İYON DEĞİŞTİRME (ION-EXCHANGE)	66
5.1. İyon Değiştiriciler ve Uygulama Alanları	67
5.1.1. İnorganik iyon değiştiriciler	68
5.1.2. Organik esash iyon değiştiriciler	71
5.1.3. İyon değiştiricilerde aranan özellikler ve iyon değiştirme kinetiği	72
5.2. Kesintisiz Sistemde (Kolonda) İyon Değiştirme Mekanizması	73
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER	77
6.1. Kimyasal Malzemeler ve Özellikleri	77
6.2. Klinoptilolit Minerali ve Karakterizasyonu	79
6.2.1. Kimyasal ve birim hücre analizi	79
6.2.2. Mineralojik analizi	81
6.2.3. EDS analizi	81

6.2.4. DTA analizi	81
6.2.5. Elektron mikroskop analizi	83
6.2.6. Tane boyut dağılımı analizi	83
6.2.7. Yüzey alanı ölçümleri	85
6.2.8. Diğer fiziksel özellikleri	86
6.3. Uygulanan Yöntemler	86
6.3.1. Zeta potansiyel ölçümleri	86
6.3.2. Yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri	89
6.3.3. Temas açısı ölçümleri	89
6.3.4. Mikroflotasyon çalışmaları	91
6.3.5. Adsorpsiyon çalışmaları	92
6.3.5.1. Kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları	92
6.3.5.2. Kesiksiz sistemde adsorpsiyon çalışmaları	94
6.3.6. Desorpsiyon çalışmaları	96
6.3.7. Asit ve ısı aktivasyon çalışmaları	97
6.3.8. Klinoptilolit katyon formlarının hazırlanması	98
6.3.9. Kunin yöntemine göre klinoptilolit nominal katyon değiştirme kapasitesinin belirlenmesi	98
6.3.10. Volumetrik yöntemle YAM analizi	99
6.3.11. UV ile anilin ve nitrobenzen analizi	101
6.3.12. Kimyasal analiz	101
6.3.13. Çözelti içerisindeki katyonların analizi	101
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN İRDELENMESİ	102
7.1. Klinoptilolit Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi	102
7.1.1. Klinoptilolit pH profili	102
7.1.2. Katı oranına göre klinoptilolit zeta potansiyel değişimi	104
7.1.3. Klinoptilolit sıfır yük noktası (syn) tayini	105
7.1.4. Farklı değerlerdeki tuzların klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine etkisi	106
7.1.5. Farklı zincir uzunluğuna sahip yüzey aktif madde (YAM) konsantrasyonunun klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine etkisi	108
7.1.6. YAM (HTAB, TTAB ve DTAB) konsantrasyonunun suyun yüzey gerilimi ve iletkenliğine etkisi ve YAM'lerin kritik misel konsantrasyonlarının (CMC) tesbiti	109

7.1.7. Klinoptilolit'in temas açısı	112
7.1.8. Klinoptilolit'in YAM'ler ile mikroflotasyonu	112
7.1.8.1..Farklı zincir uzunluğuna sahip YAM'lerin flotasyon verimine etkisi	112
7.1.8.2. pH değişiminin flotasyon verimine etkisi	113
7.2. YAM'lerin Klinoptilolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmasının Kesikli Sistemde İncelenmesi ve Termodinamik Esaslarının Belirlenmesi	114
7.2.1. HTAB, TTAB ve DTAB'ın kalibrasyon eğrilerinin tesbiti	114
7.2.2. YAM adsorpsiyonunda optimum katı oranının tesbiti	115
7.2.3. YAM adsorpsiyonunda kıvam süresinin tesbiti	116
7.2.4. HTAB, TTAB ve DTAB'ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve modifikasyonda kullanılacak YAM'nin tesbiti	117
7.2.4.1. Farklı değerlikteki tuzların HTAB adsorpsiyonuna etkisi	130
7.2.4.2. pH'nın HTAB adsorpsiyonuna etkisi	131
7.2.4.3. Na, Ca ve K formuna dönüştürülen klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu	132
7.2.4.4. Asit ve ısı aktivasyon uygulanan klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu	135
7.2.4.5. HTAB desorpsiyon miktarının tesbiti	138
7.2.5. YAM adsorpsiyonunun termodinamik esasları	139
7.2.5.1.. YAM adsorpsiyonu için uygun olan adsorpsiyon modeli ya da modellerinin belirlenmesi	141
7.2.5.2.. HTAB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	142
7.2.5.3. TTAB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	146
7.2.5.4. DTAB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri	149
7.2.5.5. YAM (HTAB, TTAB ve DTAB) adsorpsiyonu sonucunda elde edilen termodinamik parametrelerin (ΔG , ΔH , ΔS) irdelenmesi	153
7.3. Klinoptilolit Yüzeyinin HTAB İle Modifikasyonu ve Organo- Klinoptilolit'in (OK) Hazırlanması	156
7.4. Organo-Klinoptilolit İle Sıvı Atıklardaki İyonik Olmayan (Non-İyonik) Organik Kirleticilerin Tutulması	158

7.4.1. Anilin ve nitrobenzenin kalibrasyon eğrileri	160
7.4.2. Optimum katı oranının ve kıvam süresinin tesbiti	160
7.4.3. Anilin ve nitrobenzenin organo-klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve termodinamik parametrelerinin tesbiti	162
7.5. Kesiksiz Sistemde (Kolonda) Adsorpsiyon Çalışmaları	167
7.5.1. Kolonda, klinoptilolit HTAB ile modifikasyonu ve organo-klinoptilolit (OK) hazırlanması	167
7.5.2. Kolonda, organo-klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu ve kırılma eğrilerinin tesbiti	169
8. GENEL SONUÇLAR	172
KAYNAKLAR	177
EKLER	187
ÖZGEÇMİŞ	214

KISALTMALAR

af	: Açık formül
BV	: Bed Volume (Yatak hacmi)
CMC	: Critical Micelle Concentration (Kritik misel konsantrasyonu)
DK	: Doğal Klinoptilolit
DTAB	: Dodesil Trimetil Amonyum Bromür
DTA	: Differential Thermal Analysis
DYKDK	: Dış Yüzey alanı Katyon Değişirme Kapasitesi
EDS	: Energy Dispersive Spectrometry (Enerji dağılım spektrofotometresi)
f	: Formül
HTAB	: Hegzadesil Trimetil Amonyum Bromür
ICP	: Inductively Coupled Plasma
k.f.	: Kapalı formül
LC₅₀	: Lethal Concentration (Ölümcül konsantrasyon)
meq	: Miliequivalent (miliekivalan)
ma	: Mol ağırlığı
OK	: Organo-Klinoptilolit
PBU	: Primary Building Unit (Birincil yapı birimi)
SBU	: Secondary Building Unit (İkincil yapı birimi)
SEM	: Scanning Electron Microscobe (Taramalı elektron mikroskop)
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SYN	: Sıfır Yük Noktası
TTAB	: Tetradecil Trimetil Amonyum Bromür
UV	: Ultra Viole
üf	: Üretici firma
YAM	: Yüzey Aktif Madde

TABLO LİSTESİ**Sayfa No**

Tablo 2.1 : Zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli	7
Tablo 2.2 : Breck (1974)'e göre zeolitlerin sınıflandırılması.....	8
Tablo 2.3 : Zeolit minerallerinin ve bazı sentetik zeolitlerin sahip olduğu ikincil yapı birimleri	9
Tablo 2.4 : Zeolitlerin, halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları..	10
Tablo 2.5 : Bazı zeolitlerde katyonların koordinasyon sayısı ve katyon-oksijen, katyon-su arasındaki mesafeler.....	14
Tablo 2.6 : Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi.....	15
Tablo 2.7 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi gören zeolitlerin HCl asite dayanımları	16
Tablo 2.8 : Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları.	24
Tablo 3.1 : Klinoptilolit kristal yapısında yer alan kanallar ve katyon yerleşimleri.....	33
Tablo 3.2 : Klinoptilolit farklı özelliklerine bağlı kullanım alanları	37
Tablo 3.3 : Dünyadaki zeolit oluşumları.....	44
Tablo 3.4 : Dünyadaki doğal zeolit üreticisi ülkeler ve 1997 yılı tahmini üretim miktarları.....	45
Tablo 3.5 : Dünya çapında doğal zeolit ticareti yapan şirketler.....	46
Tablo 3.6 : Türkiye'deki doğal zeolit yatakları.....	47
Tablo 5.1 : Bazı silikat minerallerinin katyon değiştirme kapasiteleri	79
Tablo 5.2 : Bazı reçinelerin iyon değiştirme kapasitesi.....	72
Tablo 6.1 : Doğal klinoptilolit kimyasal analizi.....	79
Tablo 6.2 : Doğal klinoptilolitdeki metal oksitlerin birim hücredeki oksijen sayıları	80
Tablo 6.3 : Doğal klinoptilolit birim hücredeki atom miktarları ve Si/Al oranı ..	80
Tablo 7.1 : YAM denge konsantrasyonuna göre çözeltinin iletkenlik değerleri	111
Tablo 7.2 : YAM'lerin literatürde verilen ve bu çalışmada elde edilen CMC değerleri	112
Tablo 7.3 : Klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonunda, HTAB konsantrasyon artışına paralel olarak çözeltiye geçen katyonlar ve miktarları.....	121
Tablo 7.4 : Doğal halde ve farklı katyon formlarındaki klinoptilolit kimyasal analizleri.....	133
Tablo 7.5 : Doğal ve farklı katyon formlarındaki klinoptilolit birim hücre analizleri.....	134
Tablo 7.6 : Klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.....	153
Tablo 7.7 : OK ve DK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun serbest enerji değerleri ve diğer adsorpsiyon sabitleri.....	164
Tablo A.1: Klinoptilolit pH profili	188
Tablo A.2: Klinoptilolit sıfır yük noktası tayini	188
Tablo A.3: Katı oranına göre klinoptilolit zeta potansiyeli ..	188

	Sayfa No
Tablo A.4 : Klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine NaCl'in etkisi	189
Tablo A.5 : Klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine NH ₄ Cl'in etkisi	189
Tablo A.6 : Klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine CaCl ₂ 'ün etkisi	189
Tablo A.7 : Klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine MgCl ₂ 'ün etkisi	190
Tablo A.8 : Klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine Al(NO ₃) ₃ 'ün etkisi	190
Tablo A.9 : HTAB konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit zeta potansiyelinin değişimi	190
Tablo A.10 : TTAB konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit zeta potansiyelinin değişimi	191
Tablo A.11 : DTAB konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit zeta potansiyelinin değişimi	191
Tablo A.12 : HTAB konsantrasyonuna göre çözeltinin yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri	192
Tablo A.13 : TTAB konsantrasyonuna göre çözeltinin yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri	192
Tablo A.14 : DTAB konsantrasyonuna göre çözeltinin yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri	192
Tablo A.15 : HTAB konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit flotasyon verimi	193
Tablo A.16 : TTAB konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit flotasyon verimi	193
Tablo A.17 : DTAB konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit flotasyon verimi	193
Tablo A.18 : HTAB ile klinoptilolit flotasyonunda pH'nın etkisi	194
Tablo A.19 : HTAB, TTAB ve DTAB'ın kalibrasyon eğrileri	194
Tablo A.20 : Katı oranının YAM adsorpsiyon miktarına etkisi	194
Tablo A.21 : Kıvam süresinin YAM adsorpsiyon miktarına etkisi	195
Tablo A.22 : 25 °C'de klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu	195
Tablo A.23 : 25 °C'de klinoptilolit üzerine TTAB adsorpsiyonu	196
Tablo A.24 : 25 °C'de klinoptilolit üzerine DTAB adsorpsiyonu	196
Tablo A.25 : Klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonuna farklı değerlerdeki tuzların etkisi (25 °C'de)	197
Tablo A.26 : Klinoptilolit pH'ya göre HTAB adsorpsiyonu (25 °C'de)	197
Tablo A.27 : Na-Klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu	197
Tablo A.28 : Ca-Klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu	198
Tablo A.29 : K-Klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu	198
Tablo A.30 : Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi görmüş klinoptilolit ile HTAB adsorpsiyonu	198
Tablo A.31 : 350 °C'de ısıtma aktivasyon işlemi uygulanmış klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu	199
Tablo A.32 : 0,2 M HCl ile asit aktivasyon işlemi uygulanmış klinoptilolit üzerine 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu	199
Tablo A.33 : HTAB desorpsiyon eğrisi verileri	199
Tablo A.34 : 40 °C'de klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu	200
Tablo A.35 : 60 °C'de klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu	200
Tablo A.36 : 25 40 ve 60 °C'deki HTAB adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir doğruları için gerekli veriler	201

	<u>Sayfa No</u>
Tablo A.37 : 25 40 ve 60 °C'deki HTAB adsorpsiyon izotermlerinin modifiye Frumkin doğruları için gerekli veriler	202
Tablo A.38 : 40 °C'de klinoptilolit üzerine TTAB adsorpsiyonu	202
Tablo A.39 : 60 °C'de klinoptilolit üzerine TTAB adsorpsiyonu	203
Tablo A.40 : 25 40 ve 60 °C'deki TTAB adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir doğruları için gerekli veriler	204
Tablo A.41 : 25 40 ve 60 °C'deki TTAB adsorpsiyon izotermlerinin modifiye Frumkin doğruları için gerekli veriler	205
Tablo A.42 : 40 °C'de klinoptilolit üzerine DTAB adsorpsiyonu	206
Tablo A.43 : 50 °C'de klinoptilolit üzerine DTAB adsorpsiyonu	206
Tablo A.44 : 25 40 ve 50 °C'deki DTAB adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir doğruları için gerekli veriler	207
Tablo A.45 : 25 40 ve 50 °C'deki DTAB adsorpsiyon izotermlerinin modifiye Frumkin doğruları için gerekli veriler	208
Tablo A.46 : Anilin ve nitrobenzenin kalibrasyon eğrileri için elde edilen veriler	209
Tablo A.47 : Non-iyonik organik kirleticilerin organo-klinoptilolit (OK) üzerine adsorpsiyonunda optimum katı oranının tesbiti.....	209
Tablo A.48 : Non-iyonik organik kirleticilerin organo-klinoptilolit (OK) üzerine adsorpsiyonunda kıvam süresinin tesbiti.	209
Tablo A.49 : Doğal klinoptilolit (DK) ile anilin adsorpsiyonu	210
Tablo A.50 : Doğal klinoptilolit (DK) ile nitrobenzen adsorpsiyonu	210
Tablo A.51 : Organo klinoptilolit (OK) ile nitrobenzen adsorpsiyonu	210
Tablo A.52 : Organo klinoptilolit (OK) ile anilin adsorpsiyonu	211
Tablo A.53 : Organo-klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun Freundlich doğruları	211
Tablo A.54 : Doğal klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun Freundlich doğrularını	211
Tablo A.55 : Kolonda, klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu	212
Tablo A.56 : Kolonda, organo klinoptilolit üzerine anilin adsorpsiyonu	213
Tablo A.57 : Kolonda, organo klinoptilolit üzerine nitrobenzen adsorpsiyonu ..	213

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Zeolitlerde temel yapı (PBU) olan TO_4 (T:Si veya Al, O: Oksijen) tetrahedrallerinin farklı şekillerde gösterimi.....	4
Şekil 2.2 : Zeolit yapısını oluşturan a) ikincil yapı birimleri (SBU) ve b) bazı polihedraller (çok yüzlüler).....	5
Şekil 2.3 : Tetrahedrallerin farklı şekillerde birleşmeleri.....	6
Şekil 2.4 : Zeolitlerde 8, 10 ve 12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları ..	10
Şekil 2.5 : Zeolitlerin moleküler elek özelliği (8'li halkalı CaA Zeoliti, kanal açıklığı 5 Å) a) Lineer zincir yapıdaki normal oktan molekülünün kanaldan geçişi ve b) Dallanmış zincir yapısındaki izo-oktan molekülünün kanaldan geçemeyerek dışarıda kalması.....	11
Şekil 2.6 : Zeolitlerde kanal sistemleri a) Bir yönlü kanal (analsim), b) İki boyutlu kanal(mordenit), c) Birinci tip üç boyutlu kanal (zeolit-A) ve d) İkinci tip üç boyutlu kanal (ofretit).....	11
Şekil 2.7 : Zeolitlerdeki oyuklar; a) Çift 6'lı halkalı, b) Çift 8'li halkalı (δ oyuğu), c) Kankrinit (ϵ) oyuğu, d ve e) Sodalit oyuğu, f) Gmelinit (γ) oyuğu, g)Şabazit oyuğu, h) Levyn oyuğu, i) Erionit oyuğu ve j) α oyuğu.....	13
Şekil 2.8 : Zeolitin asidik ortamda dealüminasyonu (Barrer and Makki,1964)....	15
Şekil 2.9 : Analsimin kristal yapısı.....	20
Şekil 2.10 : Filipstitin kristal yapısı.	20
Şekil 2.11 : Erionitin kristal yapısı.....	21
Şekil 2.12 : Merlionitin kristal yapısı.	22
Şekil 2.13 : Şabazitin kristal yapısı.	22
Şekil 2.14 : Natrolitin kristal yapısı.	23
Şekil 2.15 : Mordenitin kristal yapısı.	24
Şekil 2.16 : Sol-jel prosesi ile yüksek silikalı sentetik zeolit üretimi.	25
Şekil 2.17 : Zeolit-A'nın kristal yapısı.	26
Şekil 2.18 : Zeolit-Y'nin kristal yapısı	27
Şekil 2.19 : ZSM-5'in kristal yapısı.	28
Şekil 2.20 : Şekil seçici katalizörler a) Reaktan seçici katalizör, b) Ürün seçici Katalizör ve c) Geçiş halinde seçici katalizör.....	28
Şekil 3.1 : Klinoptilolit kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlantısı..	31
Şekil 3.2 : Klinoptilolit kristal yapısının modellenmiş görünümü.....	32
Şekil 3.3 : Klinoptilolit kanallarındaki katyonların yerleşim yerlerinin plan Görünümü.....	33
Şekil 3.4 : Klinoptilolit birim hücre koordinat sistemi ve dilinim düzlemi.....	34
Şekil 3.5 : Klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı.....	35
Şekil 3.6 : Isıl işlem sonucunda klinoptilolit kristal yapısında meydana gelen değişim a) doğal halde ve b) 175°C 'de ısıtılardan sonra ..	35
Şekil 3.7 : Gördes neojen havzası ve bulduru haritası ..	50
Şekil 3.8 : Gördes çevresindeki bölgesel jeoloji.	51
Şekil 3.9 : Gördes yakın çevresindeki kaya birimlerinin genel statigrafik dikme kesiti.....	52

	Sayfa No
Şekil 3.10 : Volkanik camın zeolitlere ve feldspatlara dönüşümü.....	53
Şekil 3.11 : Al tuf biriminin diyajenetik mineral fasiyesleri.	55
Şekil 3.12 : Zeolit cevherinin zenginleştirilmesi.. .	57
Şekil 4.1 : Kırık bir yüzeyde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun temsili görünümü.	59
Şekil 4.2 : Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.	61
Şekil 5.1 : Katyon değiştirici bir reçinenin yapısı a) İyon değişiminden önce, b) İyon değişiminden sonra	67
Şekil 5.2 : Silikatlarda bağ kırılması ve oluşan elektriksel yükler.	69
Şekil 5.3 : Sentetik reçine üretimi.....	70
Şekil 5.4 : İdeal bir iyon değiştiricide aranan özellikler.....	73
Şekil 5.5 : Sabit yataklı iyon değiştirme kolonu	75
Şekil 5.6 : Tipik bir kırılma eğrisi profili ve iyon değiştirme zonu hareketi	76
Şekil 6.1 : Doğal klinoptilolit XRD analizi.	82
Şekil 6.2 : Klinoptilolit EDS analizi.....	83
Şekil 6.3 : Klinoptilolit DTA eğrisi.	84
Şekil 6.4 : Klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı.	84
Şekil 6.5 : Klinoptilolit numunesinin tane boyut dağılımı eğrileri... ..	86
Şekil 6.6 : a) Stern'e göre elektriksel çift tabaka ve b) Mikroelektroforesis yöntemi ile zeta potansiyel ölçümü.....	88
Şekil 6.7 : Yüzey gerilimi ölçüm cihazı.....	90
Şekil 6.8 : Temas açısı ölçüm cihazı.	91
Şekil 6.9 : a) Otomatik kontrollü mikroflotasyon deney düzeneği, b) Flotasyon hücresi ve boyutları (Hançer, 1994).	93
Şekil 6.10 : Sabit yataklı kolon deney düzeneği a) Doğal klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu b) Organo-Klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu.	95
Şekil 7.1 : Klinoptilolit pH profili	103
Şekil 7.2 : Katı oranının klinoptilolit zeta potansiyeline etkisi.....	104
Şekil 7.3 : Klinoptilolit sıfır yük noktası tayini.....	105
Şekil 7.4 : Klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine farklı değerlerdeki iyonların etkisi.....	107
Şekil 7.5 : Klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine HTAB, TTAB ve DTAB konsantrasyonunun etkisi.....	108
Şekil 7.6 : HTAB, TTAB ve DTAB konsantrasyonuna göre çözeltinin yüzey gerilimi ve CMC değerleri.....	110
Şekil 7.7 : HTAB, TTAB ve DTAB konsantrasyonunun klinoptilolit flotasyon verimine etkisi.....	112
Şekil 7.8 : Sabit HTAB konsantrasyonunda pH değişiminin flotasyon verimine etkisi.....	113
Şekil 7.9 : HTAB, TTAB ve DTAB'ın kalibrasyon eğrileri.....	115
Şekil 7.10 : Katı oranının HTAB adsorpsiyon miktarına etkisi.....	116
Şekil 7.11 : Kıvam süresinin HTAB adsorpsiyon miktarına etkisi.....	117
Şekil 7.12 : HTAB, TTAB ve DTAB'ın 25 °C'de klinoptilolit üzerine adsorpsiyon izotermeleri.....	118
Şekil 7.13 : Klinoptilolit üzerine YAM'lerin (HTAB, TTAB ve DTAB) adsorpsiyonunu sağlayan mekanizmalar.	119

Şekil 7.14 : Klinoptilolit üzerine farklı zincir uzunluğuna sahip YAM adsorpsiyonu ile zeta potansiyelinin değişimi.....	122
Şekil 7.15 : Zincir uzunluğuna bağlı olarak YAM'lerin syn'daki denge konsantrasyonlarının değişimi	126
Şekil 7.16 : Zincir uzunluğuna bağlı olarak YAM'lerin syn'daki denge konsantrasyonları logaritmik değerlerinin değişimi	126
Şekil 7.17 : Farklı değerlerdeki tuzların konsantrasyon artışının HTAB adsorpsiyonuna etkisi	130
Şekil 7.18 : pH'ya göre HTAB adsorpsiyonu.....	132
Şekil 7.19 : Doğal ve farklı katyon formlarındaki klinoptilolitler ile HTAB adsorpsiyonu.....	134
Şekil 7.20 : Isıl işlem sıcaklığının HTAB adsorpsiyonuna etkisi	136
Şekil 7.21 : Doğal ısı aktif ve asit aktif klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu.....	137
Şekil 7.22 : HTAB'ın desorpsiyon eğrisi.....	139
Şekil 7.23 : 25, 40 ve 60 °C'de HTAB adsorpsiyonu izotermi.....	142
Şekil 7.24 : 25 40 ve 60 °C'deki HTAB adsorpsiyon izotermi Langmuir doğruları	143
Şekil 7.25 : Langmuir modeline göre HTAB adsorpsiyonunun 1/T – lnK grafiği	144
Şekil 7.26 : 25 40 ve 60 °C'deki HTAB adsorpsiyon izotermi Langmuir Modifiye Frumkin doğruları.....	145
Şekil 7.27 : Modifiye Frumkin modeline göre HTAB adsorpsiyonunun 1/T – lnK grafiği.	145
Şekil 7.28 : 25, 40 ve 60 °C'de TTAB adsorpsiyonu izotermi.....	146
Şekil 7.29 : 25 40 ve 60 °C'deki TTAB adsorpsiyon izotermi Langmuir doğruları	147
Şekil 7.30 : Langmuir modeline göre TTAB adsorpsiyonunun 1/T – lnK grafiği.	147
Şekil 7.31 : 25 40 ve 60 °C'deki HTAB adsorpsiyon izotermi Langmuir Modifiye Frumkin doğruları.....	148
Şekil 7.32 : Modifiye Frumkin modeline göre TTAB adsorpsiyonunun 1/T – lnK grafiği.....	148
Şekil 7.33 : 25, 40 ve 50 °C'deki DTAB adsorpsiyon izotermi	150
Şekil 7.34 : 25 40 ve 50 °C'deki DTAB adsorpsiyon izotermi Langmuir doğruları	150
Şekil 7.35 : Langmuir modeline göre DTAB adsorpsiyonunun 1/T – lnK grafiği.	151
Şekil 7.36 : 25 40 ve 50 °C'deki DTAB adsorpsiyon izotermi Langmuir Modifiye Frumkin doğruları.....	152
Şekil 7.37 : Modifiye Frumkin modeline göre DTAB adsorpsiyonunun 1/T – lnK grafiği.	152
Şekil 7.38 : Klinoptilolit HTAB ile modifiye edilmesi ve Organo-Klinoptilolit hazırlanması.	157
Şekil 7.39 : Anilin ve nitrobenzenin kalibrasyon eğrileri.....	160
Şekil 7.40 : Anilin'in OK üzerine adsorpsiyonu için optimum katı oranının tesbiti.....	161

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 7.41 : Nitrobenzen'in OK üzerine adsorpsiyonunda kıvam süresinin tesbiti.....	161
Şekil 7.42 : Doğal Klinoptilolit (DK) ve Organo-Klinoptilolit (OK) ile anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu.....	162
Şekil 7.43 : Organo-Klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun temsili resmi	165
Şekil 7.44 : Organo-Klinoptilolit (OK) üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun Freundlich doğruları.....	166
Şekil 7.45 : Doğal-Klinoptilolit (DK) üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun Freundlich doğruları.....	166
Şekil 7.46 : Sabit yataklı kolonda klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonunun kırılma eğrisi.....	169
Şekil 7.47 : Sabit yataklı kolonda organo-klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun kırılma eğrileri.....	170



SEMBOL LİSTESİ

C_d	: Denge konsantrasyonu (mol/l)
C_i	: Başlangıç konsantrasyonu (mol/l)
C_1	: Doygun çözeltinin konsantrasyonu (mol/l)
C_0	: Kolona girişteki çözelti konsantrasyonu (mol/l)
C	: Kolondan çıkıştaki çözelti konsantrasyonu (mol/l)
P_d	: Denge Basıncı
P_1	: Doygun buhar basıncı
P_d / P_1	: Bağıl denge basıncı
C_d / C_1	: Bağıl denge konsantrasyonu
θ	: adsorplanan molekülün yüzey kaplama derecesi ($\Gamma / \Gamma_{\max}$)
Γ	: Adsorpsiyon miktarı (mol/g, mg/g)
$\Gamma_{\max}$	: Maksimum adsorpsiyon miktarı (mol/g, mg/g)
a	: Adsorbat moleküllerinin yatay etkileşimine bağlı katsayı
K	: Katı yüzeyine adsorplanan molekülün adsorplanma enerjisine bağlı katsayı (katı yüzeyi ile adsorbat yapısına ve sıcaklığa bağlıdır)
n	: Boyut oranı (Çözeltideki adsorbat molekülü kesit alanının çözücü molekülü kesit alanına oranı)
k	: Boltzman sabiti, 3.3×10^{-24} Cal/mol-K ($=R/N_{av}$, tek molekül için gerekli evrensel gaz sabiti)
F	: Faraday sabiti, 23.066 Cal /mol-eq.
N_{av}	: Avagadro sayısı, 6.02×10^{23}
R	: Evrensel gaz sabiti, $8.314 \text{ kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($= 1.987 \text{ Cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	: Kelvin cinsinden sıcaklık (K)
$\Delta G_{ads.}$	: Adsorpsiyon serbest enerjisi (kJmol^{-1})
$\Delta H_{ads.}$	: Adsorpsiyon entalpisi (kJmol^{-1})
$\Delta S_{ads.}$	: Adsorpsiyon entropisi ($\text{kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
K_{OW}	: Non-iyonik organik kirleticilerin organik su fazındaki dağılım katsayısı
R^2	: Doğru denkleminin regresyon katsayısı
V_R	: Boşluklar dahil kolondaki yatağın hacmi (cm^3)
V_{OP}	: Kolon operasyon (adsorpsiyon) kapasitesi (mg/ cm^3 veya meq/ cm^3)
V_b	: kırılma noktasına kadar yataktan geçen çözeltinin hacmi (cm^3)
d	: Elektriksel çift tabaka kalınlığı ($\text{\AA}$)
z	: İyon değerliği
ξ	: Zeta potansiyel (mV)
γ	: Yüzey gerilimi (dyn/cm)
ϕ	: Temas açısı
ϕ	: Adsorpsiyon potansiyeli (veya YAM'deki her bir mol CH_2 grubunun hemi-misel serbest enerjisine katkısı) (Cal / mol)
ψ_K	: Katı yüzeyinin potansiyeli (mV)

ÇEŞİTLİ KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN KLİNOPTİLOLİT (DOĞAL ZEOLİT) ÜZERİNE ADSORPSİYON MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ VE MODİFİYE KLİNOPTİLOLİT İLE SIVILARDAKİ NON-İYONİK ORGANİK KİRLETİCİLERİN TUTULMASI

ÖZET

Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada hem kesikli sistemde ve hem de kesiksiz sistemde olmak üzere, kuaterner amin grubu farklı zincir uzunluğuna sahip yüzey aktif maddelerin [HTAB: $R(CH_3)_3NBr$, $R: C_{16}H_{33}$; TTAB: $R(CH_3)_3NBr$, $R: C_{14}H_{29}$; DTAB: $R(CH_3)_3NBr$, $R: C_{12}H_{25}$] klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmaları detaylı bir şekilde incelenerek Modifiye Frumkin ve Langmuir modeline göre termodinamik parametreleri belirlenmiş ve böylece klinoptilolit yüzeyinin modifiye edilmesinde kullanılacak yüzey aktif madde (YAM) tesbit edilmiştir. İkinci aşamada ise tesbit edilen bu YAM (HTAB) ile klinoptilolit yüzeyi modifiye edilerek organo-klinoptilolit (modifiye klinoptilolit) hazırlanmıştır. Sonra kesikli ve kesiksiz sistemde hem doğal klinoptilolit (DK) ve hem de organo-klinoptilolit (OK) üzerine, sıvı atıklarda bulunan ve toksik etkiye sahip olan anilin ve nitrobenzen türü organik kirleticilerin adsorplanma mekanizmaları incelenerek Freundlich modeline göre adsorpsiyon serbest enerjileri ve adsorpsiyon sabitleri belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan bazıları şunlardır; I) YAM'lerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu ağırlıklı olarak iyon değiştirme ve hidrofobik (zincir-zincir) etkileşim mekanizmaları ve daha az oranda da elektrostatik etkileşim mekanizmaları ile gerçekleşmektedir, II) 16 karbon zinciri ile en fazla zincir uzunluğuna sahip HTAB, 14 karbon zincirli TTAB ve 12 karbon zincirli DTAB'a göre klinoptilolit yüzeyine daha çok adsorplanmaktadır, III) Modifiye Frumkin modeline göre HTAB, TTAB ve DTAB'a ait adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}) değerleri sırasıyla -36.33, -32.46 ve -31.57 kJ/mol'dür, IV) Kolon reaktörde elde edilen klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyon kapasitesi 4.39 mg/cm³'dür, V) DK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyon kapasitesi çok düşük düzeyde iken HTAB ile klinoptilolit yüzeyinin modifiye edilmesi ve organo-klinoptilolit hazırlanmasıyla bu kapasite çok yüksek oranda artmaktadır, VI) OK üzerine nitrobenzen adsorpsiyonu aniline göre daha yüksek oranda olup, bu durum bu organik kirleticilerin su içerisindeki çözünürlüklerinin ve organik-su fazındaki dağılım katsayılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır, VII) Freundlich modeline göre OK üzerine nitrobenzen ve anilin adsorpsiyonu serbest enerji (ΔG) değerleri sırasıyla -10.51 ve -4.94 kJ/mol'dür, VIII) Kolonda OK üzerine nitrobenzen ve anilin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.57 ve 0.47 mg/cm³'dür.

INVESTIGATING OF THE ADSORPTION MECHANISMS OF VARIOUS CATIONIC SURFACE ACTIVE AGENTS ONTO CLINOPTILOLITE (NATURAL ZEOLITE) AND CAPTURE OF THE NON-IONIC ORGANIC CONTAMINANTS IN LIQUIDS BY MODIFIED CLINOPTILOLITE

SUMMARY

This study consists of two parts. In the first part, the adsorption mechanisms of quaternary ammonium surface active agents of different chain length i.e. HTAB, TTAB and DTAB onto clinoptilolite were investigated in both batch and continuous systems. The effect of conditioning time, solids concentration, pH, concentration and temperature on the adsorption of quaternary amines onto clinoptilolite surface was systematically studied. In the second part, the clinoptilolite surface was modified by HTAB thus in order to produce organo-clinoptilolite. Then, The adsorption mechanisms of toxic organic chemicals, aniline and nitrobenzene, which are present in wastewater or underground water with organo-clinoptilolite and natural clinoptilolite were investigated in batch and continuous systems. Thermodynamic parameters using Modified Frumkin and Langmuir models were utilized to obtain the adsorption free energies and heat of adsorption.

Some of the conclusions are as follows; I) The adsorption mechanisms of quaternary amines exhibit two distinct regions involving ion exchange and hydrophobic (chain-chain) interaction mechanisms; the contribution of electrostatic interaction is minimal, II) The adsorption density increases with increasing the chain hydrocarbon length, III) The adsorption free energies (ΔG_{ads}) of HTAB, TTAB and DTAB for modified Frumkin model -36.33, -32.46 and -31.57 kJ/mol, respectively. IV) The adsorbed amount of HTAB onto natural clinoptilolite in column is 4.39 mg/cm³. V) Adsorption capacities of aniline and nitrobenzene onto clinoptilolite is very low but when clinoptilolite surface was modified by HTAB its adsorption capacity increased significantly, VI) The adsorbed amount of nitrobenzene onto organo-clinoptilolite (or modified clinoptilolite) is higher than aniline due to the differences in the solubilities and distribution coefficients of nitrobenzene and aniline, VII) The adsorption free energies (ΔG_{ads}) of aniline and nitrobenzene onto organo-clinoptilolite for Freundlich model are -4.94 and -10.51 kJ/mol, respectively. VIII) The adsorption amount of nitrobenzene and aniline onto organo-clinoptilolite in column are 0.57 and 0.47 mg/cm³, respectively. The results generally reveal the importance of ion exchange and hydrophobic interactions in the system.

1. GİRİŞ

Zeolit kelimesi literatürde ilk kez İsveçli araştırmacı Crönstedt (1756) tarafından kullanılmıştır. Zeolitler genel anlamda içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır (Breck, 1974). Zeolitler, doğal ve sentetik olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Doğada genellikle volkanik kökenli sedimanter kayalarda ve bazalt türü derinlik kayalarında çeşitli jeolojik ve iklimsel şartlarda oluşmuş olan zeolit minerallerine “Doğal Zeolitler”, laboratuvar şartlarında silika ve alümina tozlarının çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuaterner amin bileşikleriyle tesbit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine “Sentetik Zeolitler” denir (Flanigen, 1991). Şu ana kadar bilinen 50 adet doğal zeolit ve 200 kadar sentetik zeolit minerali vardır (Gottardi and Galli, 1985). Günümüzde sentetik zeolitlerin, yukarıda ifade edilen şartların kontrolü ile istenilen vasıfta elde edilebilmeleri bu grup zeolitlerinin ticari anlamda doğal zeolitlere göre çok daha ön planda olmasını sağlamıştır. Bu durum doğal zeolit ticareti yapan kuruluşları ürün kalitesini geliştirme ve farklı kullanım alanları bulma konusunda daha detaylı ve sistematik araştırmalara sevk etmiştir.

Klinoptilolit ise halen dünyada ve Türkiye’de rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden biridir (Mumpton, 1978). Genelde yüzeye yakın ve düzenli bir yataklanmaya sahip oldukları için madencilik açısından kolay işletilebilir özelliktedir. Ayrıca doğal zeolit mineralleri arasında sahip olduğu üstün özellikleri (yüksek iyon değiştirme kapasitesi, adsorptif özelliği vb.) ile en fazla araştırma konusu olmuş mineral de yine klinoptilolittir. 1992 yılı verilerine göre dünyada uluslararası çapta klinoptilolit ve doğal zeolit ticareti yapan 20 civarında şirket bulunmaktadır (Griffiths, 1987). Bunların büyük bir kısmı Amerika ve Japonya’da diğerleri ise İtalya, Güney Afrika ve diğer Avrupa ülkelerindedir. Şirketlerin bu alandaki faaliyetleri 80 li yıllarda başlamış olmasına karşın klinoptilolit endüstriyel

anlamda kullanılmaya başlaması 70 li yıllara dayanmaktadır. Bu anlamda ilk yıllardaki en önemli uygulama 1975 yılında Minnesota (Amerika)'da kentsel atık suların arıtılması işlemidir (Mumpton, 1978). Halen işletilmekte olan bu tesiste günde yaklaşık 2.400.000 litre atık su 0.3-0.84 mm boyutlu klinoptilolitlerin (toplam 90 ton) bulunduğu kolonlardan geçirilerek temizlenmektedir. Bunun yanında başta Japonya, Amerika ve Rusya'da olmak üzere tarım sektöründe, inşaat sektöründe, kağıt sanayiinde ve hayvan yemi üretiminde yıllardır kullanılmakta olduğu bilinmektedir (Mumpton, 1978, Yamagata, 1967, Zieklite, 1974, Virta, 1998).

MTA raporlarına göre Türkiye'deki klinoptilolit ve diğer doğal zeolit minerallerinin rezervi yaklaşık 50 milyar tondur. Ülkemizde bu kadar bol miktarda klinoptilolit rezervi bulunmasına rağmen bunların değerlendirilmesine yönelik ciddi manada çalışmalar son birkaç yıldır yapılmaktadır (Sirkecioğlu, 1993, Kurama, 1994). Günümüzde özellikle nüfusun hızla arttığı ve sanayileşmenin sürekli geliştiği ülkelerde içme suyu kalitesinin yükseltilmesi, atık sulardaki organik ve inorganik tür kirleticilerin uzaklaştırılarak yeniden değerlendirilebilir hale getirilmesi veya çevreye zarar vermeyecek hale getirilmesi, hava kirliliğinin önlenmesi gibi çevresel problemler, o ülkeler için çözülmesi gereken en önemli problemlerin başında gelmektedir. Türkiye de bu problemleri yaşayan ülkelerden birisidir. Dolayısıyla ülkemizdeki klinoptilolit yataklarının başta atık suların temizlenmesi konusu olmak üzere içme suyu kalitesinin yükseltilmesi, tarım sektöründe gübre sanayiinde kullanımı, hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanımı konularında bilhassa pilot çapta çalışmaların yapılması ve doğrudan uygulanabilirliğinin ortaya konması gerekmektedir. Böylece hem atıl vaziyetteki bu kaynaklar değerlendirilmiş olur ve hem de ülkemizdeki çevresel problemlerin çözümüne katkı sağlanmış olur.

Bu çalışmada iki amacın gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Birincisi farklı zincir uzunluklu kuaterner aminlerin Gördes klinoptiloliti üzerine adsorpsiyon mekanizmasını kesikli ve kesiksiz sistemlerde detaylı olarak inceleyip atık sulardaki organik ve inorganik (anyonik) tür kirleticileri yüksek oranda adsorplayabilecek en uygun modifikasyon şartlarını tesbit etmektir, ikincisi ise tesbit edilen bu şartlarda yüzeyi modifiye edilen klinoptilolit ile, sıvı atıklarda bulunan veya yer altı sularına karışmış olan ve canlılar üzerinde toksik etkiye sahip olan nitrobenzen ve anilin türü non-iyonik organik kirleticilerin adsorplanabilirliğini araştırmaktır.

2. ZEOLİTLER

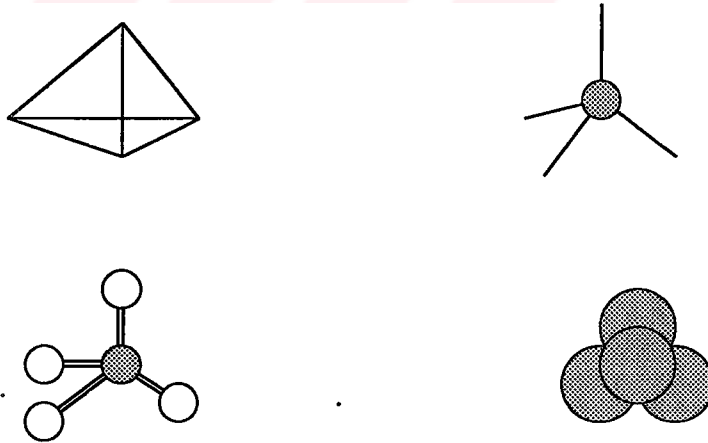
2.1. Tarihçesi

“Zeolit” terimi ilk defa 1756 yılında İsveçli mineralog Crönstedt tarafından ifade edilmiştir. Zeolit Yunancada kaynayan taş anlamındadır. Crönstedt doğada bulmuş olduğu ilk zeolit minerali olan stilbiti ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle zeolit (zeo: kaynama, lithos: taş) ifadesini kullanmıştır (Gottardi and Galli, 1985). Zeolitler üzerine yapılmış ilk çalışmalar aşağıda sıralanmıştır (Flanigen, 1991). 1840 yılında Damour zeolitini, kristal yapıda bir değişiklik olmadan tersinir olarak dehidrate olduğunu buldu. Eichorn 1858 yılında zeolitlerin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu gösterdi. 1896 yılında Friedel, dehidrate zeolitinin alkolleri, Grandjen 1909 yılında dehidrate şabazitin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını gösterdiler. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, dehidrate şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal bünyenin dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında X ışınlarının, minerallerin tesbitinde kullanılmaya başlanmasından sonra 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitinin (analsim) kristal yapısı belirlendi. 1932 yılında ilk kez Mc Bain tarafından, zeolitler için “moleküler elek” terimi kullanıldı. Böylece 1930 lu yılların ortalarında literatür, zeolitlerin iyon değişimi (ion exchange), adsorpsiyon, moleküler elek ve yapısal özelliklerini tanımış oldu. Adsorpsiyon, iyon değiştirme ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin, o yıllarda sadece volkanik kayaç çatlak ve oyuklarında varolduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu nedenle de sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. Daha sonra ilk sentez ve adsorpsiyon çalışması Barrer’in öncülüğünde 1940 lı yıllarda başlamıştır. 1949-1954 yılları arasında Union-Carbide (USA) firmasının Linde bölümünde R.M.Milton ve D.W.Breck, ticari öneme sahip zeolit-A, zeolit-Y ve zeolit-X olarak bilinen sentetik zeolitleri keşfettiler. 1954’de Union-Carbide firması keşfettiği bu sentetik zeolitleri

gaz ayırımları ve saflaştırılmasında kullanılabilecek yeni bir endüstriyel malzeme olarak düşünmüş ve ilk kez soğutucu gaz ve doğal gazların kurutulmasında kullanmışlardır.

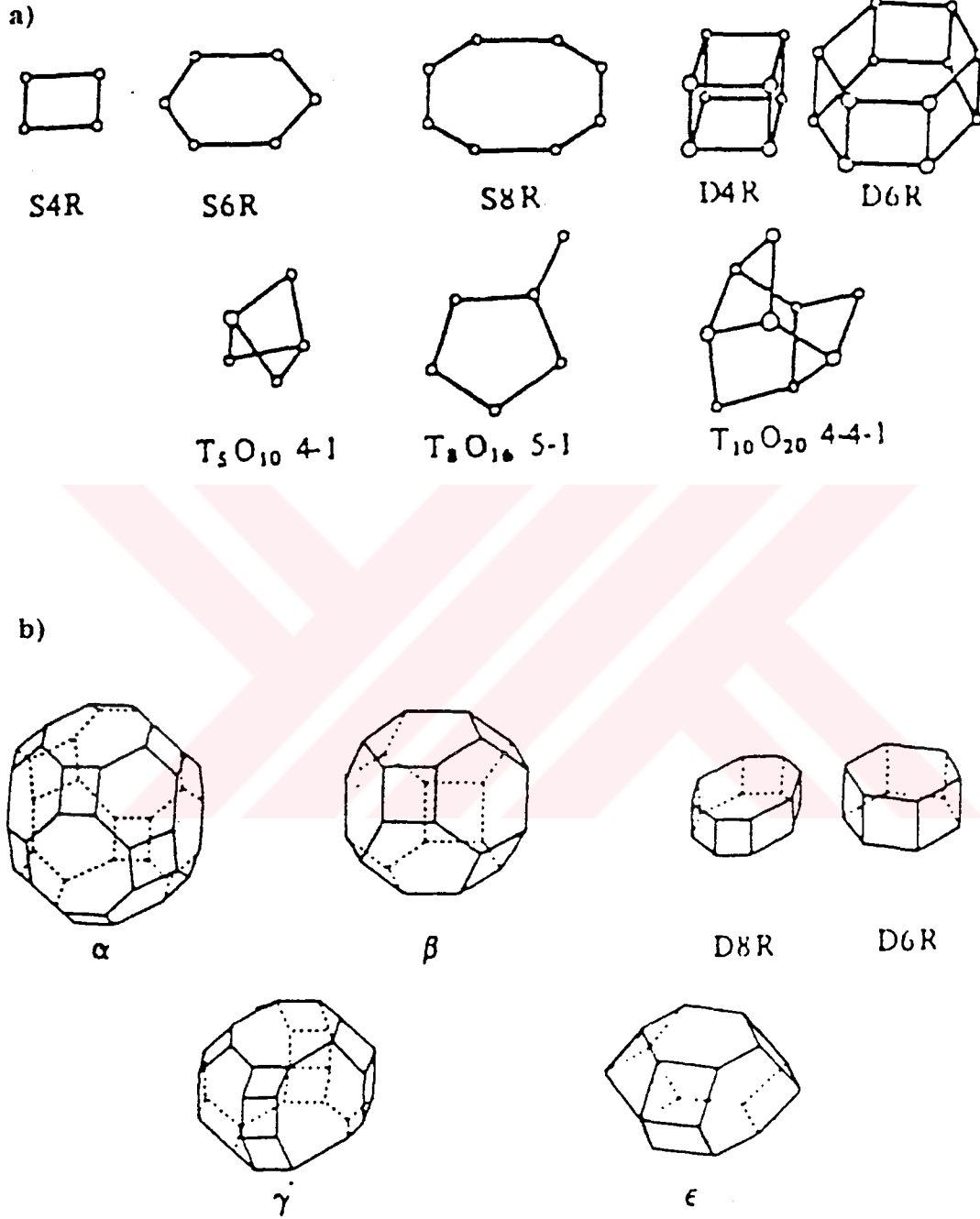
2.2. Kristal Yapısı ve Sınıflandırılması

Zeolitler üç boyutlu kristal yapıya sahip silikatlar olan tekto silikatlar grubuna dahil ve yapısında alkali (Na, K vb.) ve toprak alkali (Mg, Ca, Ba, Sr. vb.) elementler bulunan kristal yapıda sulu alümina silikatlardır. Kristal yapının temel birimi TO_4 (T: Silisyum veya Alüminyum , O: Oksijen) tetrahedralidir (Şekil 2.1). Buna birincil yapı ünitesi (PBU: Primary Building Unit) denilmektedir. Bu AlO_4 ve SiO_4 tetrahedralleri her bir oksijenlerini karşılıklı paylaşarak Meier (1968) tarafından ortaya konulan ve farklı sayıda TO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini (SBU: Secondary Building Unit) ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral (8 yüzlü) vb. gibi polihedralleri (çok yüzlüleri) oluştururlar (Şekil 2.2). Bu polihedraller ve ikincil yapı birimleri üç boyuttta ve farklı şekillerde birleşip (Şekil 2.3) farklı çap ve boyutlarda kanallar veya oyuklar meydana getirerek zeolit kristallerinin nihai yapısını oluştururlar (Breck, 1974). Bünyedeki değişebilir katyonlar ve su molekülleri bu kanal ve oyuklarda bulunurlar.

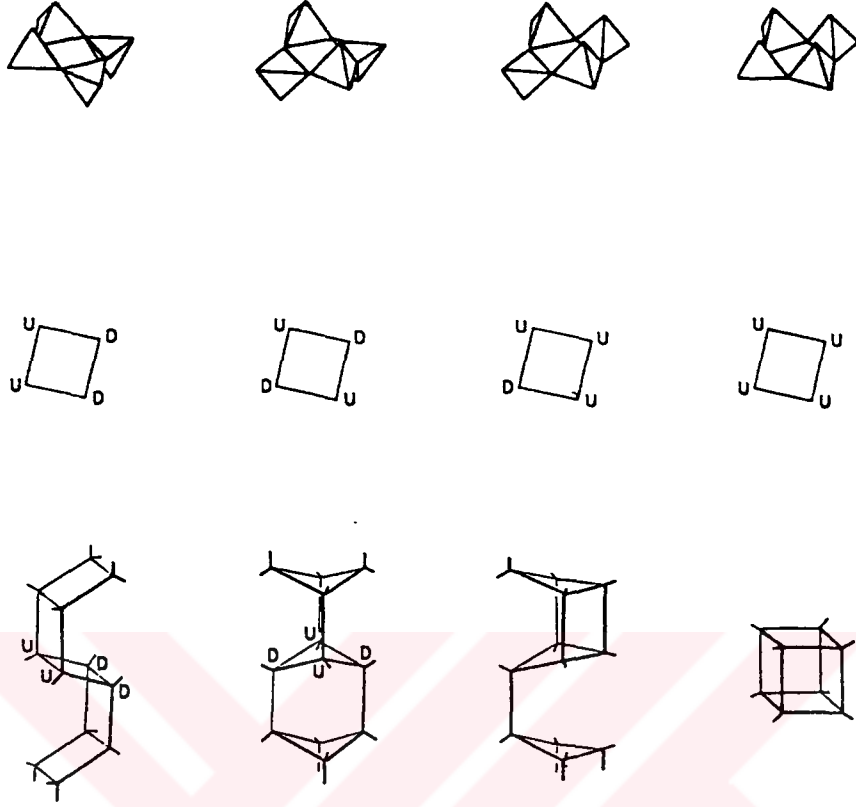


Şekil 2.1 : Zeolitlerde temel yapı (PBU) olan TO_4 (T:Si veya Al, O: Oksijen) tetrahedrallerinin farklı şekillerde gösterimi. (Şekil merkezinde silisyum veya alüminyum atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır.)

Zeolitin kristal yapısındaki en küçük birim hücrenin kimyasal formülü Breck (1974) tarafından " $M_{w/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$ " olarak ifade edilmiştir. Burada M n



Şekil 2.2 : Zeolit yapısını oluşturan a) ikincil yapı birimleri (SBU) ve b) bazı polihedraller (çok yüzlüler) (Meier, 1968). [Şekillerin köşe noktaları Al, Si tetrahedralini, çizgiler oksijen bağlarını temsil eder, S:Single(tekli), D:Double(çiftli), R:ring (halka), α :26 yüzeyle, β :14 yüzeyle, γ :18 yüzeyle, ϵ : 11 yüzeyle]



Şekil 2.3 : Tetrahedrallerin farklı Şekillerde birleşmeleri.
(U: Up (yukarı), D: Down (aşağı))

valanslı katyonu, w birim hücredeki su moleküllerinin sayısını belirtir ve y/x oranı ise kristal yapıya bağlı olarak genellikle 1-5 arasında değişir. Yüksek silika içerikli zeolitlerde bu oran 10-100 arasındadır (Flanigen, 1991). Birim hücredeki toplam tetrahedral sayısı " $x+y$ " kadardır. Formülde büyük parantez ile gösterilen ifade kristal yapının esas kısmını oluşturmakta olup yapıdaki diğer bileşenler minerallere göre değişir. Kristal yapıda bulunan her bir AlO_4 tetrahedrali bünyeye net bir negatif yük kazandırır. Bu negatif yük ise yapıya giren bir katyonla dengelenir.

Zeolitlerin sınıflandırılması konusunda ilk çalışmalar Bragg tarafından yapılmış olup aşağıda Tablo 2.1 de verilen bu sınıflandırma 1970 yılına kadar geçerliliğini korumuştur. Daha sonra Breck Meier (1968)'in tanımladığı ikincil yapı birimlerine göre kapsamlı bir sınıflandırma yapmıştır (Tablo 2.2). Günümüzde en çok kullanılan sınıflandırma şekli Breck'in yapısal ve fizikokimyasal özellikleri esas alarak ikincil

yapı birimine göre yapmış olduğu bu sınıflandırmadır. Bunun haricinde daha dar anlamda zeolitleri kanal açıklıklarına göre (dar, orta ve geniş kanallı) ve Si/Al oranlarına göre (düşük, orta ve yüksek silikalı) de sınıflandırmak mümkündür.

Breck (1974)'e göre zeolitler ikincil yapı birimleri esas alınarak aşağıdaki şekilde yedi ana gruba ayrılır. Ayrıca tabloda gösterilen bu zeolit minerallerinin ne tür ikincil yapı birimlerine sahip olduğu Tablo 2.3 de verilmiştir.

Grup	İkincil yapı birimi (SBU)
1	Tek dörtlü halkalı (S4R)
2	Çift dörtlü halkalı (D4R)
3	Tek altılı halkalı (S6R)
4	Çift altılı halkalı (D6R)
5	Kompleks 4-1 (T ₅ O ₁₀)
6	Kompleks 5-1 (T ₈ O ₁₆)
7	Kompleks 4-4-1 (T ₁₀ O ₂₀)

Tablo 2.1: Zeolitlerin ilk sınıflandırma şekli (Breck, 1974).

Mineral grubu ve adı	İdeal formülü
A. Üç boyutlu yapıya sahip mineraller	
Analsim	Na Al Si ₂ O ₆ .H ₂ O
Şabazit	(Ca,Na ₂) Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .6H ₂ O
Gmelinit	(Ca,Na ₂) Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .6H ₂ O
Harmotom	(Ba, K ₂) Al ₂ Si ₅ O ₁₄ .5H ₂ O
Levinit	Ca Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .5H ₂ O
Mordenit	(Ca, Na ₂ , K ₂) Al ₂ Si ₁₀ O ₂₄ .6.7H ₂ O
B. Tabakalı yapıda olanlar (alümina silikat tabakaları zayıf bağlara sahiptir)	
Epistilbit	Ba Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .5H ₂ O
Höylandit	Ca Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .5H ₂ O
Stilbit	(Ca,Na ₂) Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .6H ₂ O
C. Fiber yapılı olanlar (zincirler zayıf bağlıdır)	
Edingtonit	Ba Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .3H ₂ O
Mezolit	Na ₂ , Ca ₂ Al ₆ Si ₉ O ₃₀ .8H ₂ O
Natrolit	Na ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ .2H ₂ O
Skolesit	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ .3H ₂ O
Tomsonit	(Ca,Na ₂) Al ₂ Si ₂ O ₈ . 2.5H ₂ O
D. Sınıflandırılmamış mineraller	
Brewsiterit	(Sr,Ca,Ba) Al ₂ Si ₆ O ₁₆ .5H ₂ O
Fajusit	(Ca,Na ₂) Al ₂ Si ₅ O ₁₄ .10H ₂ O
Gismondin	Ca Al ₂ Si ₂ O ₈ .4H ₂ O
Lömontit	Ca Al ₂ Si ₄ O ₁₂ .4H ₂ O
Filipsit	(Ca,K ₂) Al ₂ Si ₄ O ₈ .(4-0.5)H ₂ O

Tablo 2.2: Breck (1974)'e göre zeolitlerin sınıflandırılması.

Grubu	Mineral Adı	Birim Hücre Formülü	İkincil Yapı Birimi
1	Analsim	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Tek Dörtlü Halkalı (S4R)
	Harmotom	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
	Filipsit	$(\text{K}, \text{Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	
	Gismondin	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-P*	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	
	Paulingit	$(\text{K}_2, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba})_{76}[(\text{AlO}_2)_{152}(\text{SiO}_2)_{520}] \cdot 700\text{H}_2\text{O}$	
	Lömontit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{46}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	
	Yugaveralit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
2	Erionit	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2\text{Na}_2)_{4.5}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Tek Altılı Halkalı (S6R)
	Ofretit	$(\text{K}_2, \text{Ca})_{2.7}[(\text{AlO}_2)_{5.4}(\text{SiO}_2)_{12.6}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-T*	$(\text{Na}_{1.2}, \text{K}_{2.8})[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{14}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	
	Levinit	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	
	Omega*	$\text{Na}_{6.8}\text{TMA}_{1.6}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	
	Sodalit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$	
	Losod	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	
3	Zeolit-A*	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Çift Dörtlü Halkalı (D4R)
	Zeolit-N-A*	$\text{Na}_4\text{TMA}_3[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{17}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-ZK-4*	$\text{Na}_8\text{TMA}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	
4	Fajusit	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29.5}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$	Çift Altılı Halkalı (D6R)
	Zeolit-X*	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-Y*	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	
	Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	
	Gmelinit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-ZK-5*	$(\text{R}, \text{Na}_2)_{15}[(\text{AlO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{66}] \cdot 98\text{H}_2\text{O}$	
	Zeolit-L*	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	
5	Natrolit	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-1 (T_5O_{10})
	Skolesit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
	Mezolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}] \cdot 64\text{H}_2\text{O}$	
	Tomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
	Gonnardit	$\text{Na}_4\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	
	Edingtonit	$\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 5-1 (T_8O_{16})
6	Dakiardit	$\text{Na}_5[(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{19}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
	Ferrierit	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2[(\text{AlO}_2)_{5.5}(\text{SiO}_2)_{30.5}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	
	Epistilbit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	
7	Bikitait	$\text{Li}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kompleks 4-4-1 ($\text{T}_{10}\text{O}_{20}$)
	Höyländit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
	Klinoptilolit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	
	Stilbit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	
	Brewsterit	$(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	

TMA: Tetrametilamonyum, R:[1,4-dimetil 1,4-diazoniabisiklo(2,2,2)oktan]²⁺, *: Sentetik Zeolit

Tablo 2.3 : Zeolit minerallerinin ve bazı sentetik zeolitlerin sahip olduğu ikincil yapı birimleri (Meier, 1968).

Zeolit	Tek Halkahlar			Çift Halkahlar		Kompleks Halkahlar		
	S4R	S6R	S8R	D4R	D6R	4-1	5-1	4-4-1
Analsim	+	+						
Tomsonit						+		
Şabazit	+	+	+		+			
Erionit	+	+			+			
Zeolit L	+	+						
Filipsit	+	+						
Gismondin	+	+						
Höylandit								+
Klinoptilolit								+
Mordenit							+	
Fajusit	+	+	+		+			
Zeolit A	+	+	+	+				
Zeolit ZK-5	+	+	+		+			

2.2.1. Kristal yapıdaki kanallar ve oyuklar (boşluklar)

Zeolitlerin en önemli iki özelliğinden biri kristal yapısında varolan ve homojen bir yapı sergileyen kanallarıdır. Zeolitlerdeki iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve katalitik etki mekanizmalarının tam olarak belirlenebilmesi için hidrate ve dehidrate haldeki zeolit kristallerinin kanal açıklıkları ve bu kanallarda meydana gelen molekül-iyon etkileşim faktörlerinin çok iyi anlaşılması gerekir (Breck,1974, Gottardi and Galli,1985). Kristal yapıdaki bu kanallar esas itibariyle farklı sayılarda SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrallerinin halka şeklinde bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Kanal açıklıklarının boyutları halkadaki tetrahedral sayısı ile belirlenir (Tablo 2.4). Tablodan da görüldüğü üzere 4, 5 ve 6 lı halkaların boyutları çok küçük olup ancak H_2O gibi küçük çaplı moleküller geçebilir. Ticari olarak esas önemli olanlar 8, 10 ve 12'li halkalardır (Şekil 2.4). Zeolit in moleküler elek özelliği de yine bu halkalar sayesinde gerçekleşmektedir (Şekil 2.5). Zeolitlerdeki bu kanal ve oyukların toplam hacmi %30-50 arasındadır.

Zeolitlerde üç tip kanal sistemi vardır (Breck,1974, Barrer,1978). Bunlar;

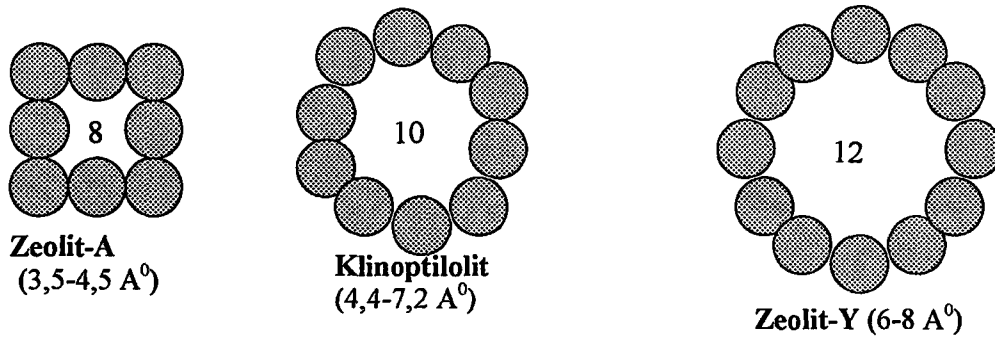
- 1) Bir Yönlü Kanal Kistemi (1-D, D: Dimension) : Bu yapıdaki kanallar birbirleriyle kesişmez ve kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül sadece bir istikamette hareket eder (Şekil 2.6 a).

2) İki Boyutlu Kanal Sistemi (2-D) : Bu kanal sisteminde kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül sadece belirli bir düzlem içerisinde hareket edebilir ve birbiriyle bir düzlem içerisinde kesişen kanallar söz konusudur (Şekil 2.6 b).

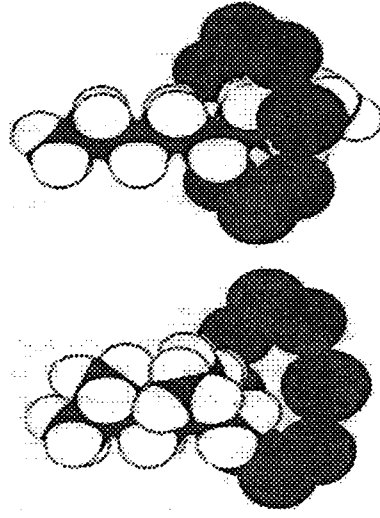
3) Üç Boyutlu Kanal Sistemi (3-D) : Eğer kristal yapıya belirlenen bir noktadan giren bir molekül, kanal sistemi boyunca yapı içerisinde herhangi bir noktaya ulaşabiliyor ise bu tip kanallara üç boyutlu kanal sistemi adı verilir. Birbiriyle kesişen üç boyutlu kanal sisteminde iki ayrı tip vardır. Birinci tipte kanallar üç boyutta da birbirine eşittir ve yine bütün kanalların açıklıkları birbirinin aynı fakat yönleri farklı olabilir (Şekil 2.6 c). İkinci tipte ise kanallar üç boyutta birbirine eşit olmayıp kanal açıklıklarının mesafesi kristalografik yöne bağlıdır. Mesela Şekil 2.6 d deki ofretit mineralinde ana kanal “c” eksenine paralel olup, kendisinden daha küçük ve “a” eksenine paralel diğer iki kanalı keser.

Tablo 2.4 : Zeolitlerin, halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları (Breck,1974).

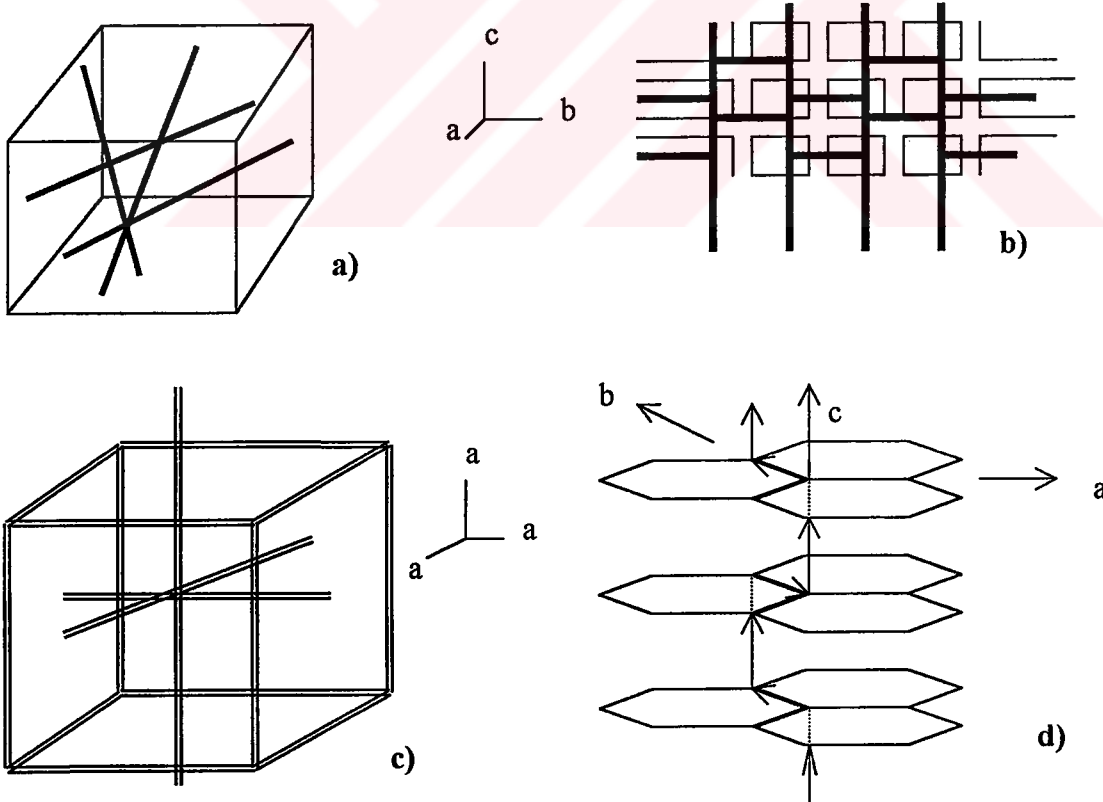
Tetrahedral Sayısı	Maksimum Kanal Açıklık Boyutu (Å ⁰)
4	1,6
6	2,8
8	4,3
10	6,3
12	8,0
18 (henüz keşfedilmeyen)	15



Şekil 2.4 : Zeolitlerde 8, 10 ve 12 tetrahedralli halkadan oluşan kanal boyutları (Flanigen, 1991).



Şekil 2.5 : Zeolitlerin moleküler elek özelliği (8 li halkalı CaA Zeoliti, kanal açıklığı 5 Å) a) Lineer zincir yapısındaki normal oktan molekülünün kanaldan geçişi ve b) Dallanmış zincir yapısındaki izo-oktan molekülünün kanaldan geçemeyerek dışarıda kalması.



Şekil 2.6: Zeolitlerde kanal sistemleri a) Bir yönlü kanal (analsim), b) İki boyutlu kanal(mordenit), c) Birinci tip üç boyutlu kanal (zeolit-A) ve d) İkinci tip üç boyutlu kanal (ofretit).

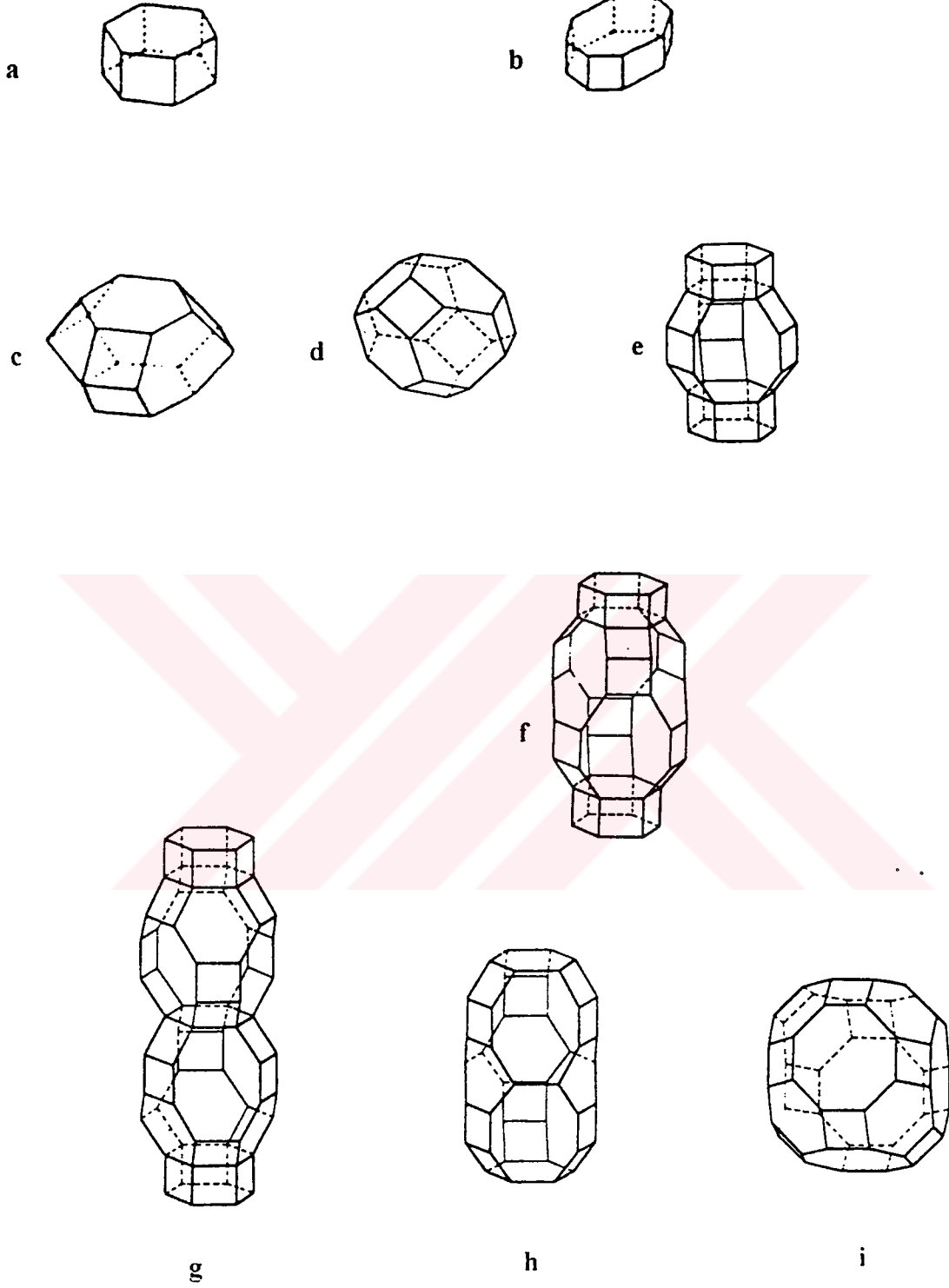
Zeolitlerin kristal yapısında bulunan kanal ve oyuklar arasında kesin bir ayırım olmadığı Gottardi ve Galli (1985) tarafından ifade edilmektedir. Ona göre ikincil yapı birimleri ve polihedrallerin birbirleriyle sonlu veya sonsuz uzunlukta birleşmelerine bağlı olarak oluşan bu boşluklar oyuk ya da kanal olarak adlandırılabilir. Çünkü bir oyuk iki yapı arasındaki bir kanalın bir parçası olarak kabul edilebilir. Oyukların serbest açıklıkları kanallara göre daha azdır. Zeolitlerin yapısındaki oyuklar Şekil 2.7 de gösterilmiştir.

2.2.2. Kristal yapıdaki katyonlar

Zeolitlerin en önemli özelliğinden bir diğeri ise sahip oldukları değişebilir katyonlardır. Zeolitlerde iyon değiştirme mekanizması bu katyonlarla gerçekleşmektedir. Alkali (K^+ , Na^+ ve Li^+) ve toprak alkali (Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} ve Sr^{++}) katyonlar, kristal yapıdaki AlO_4 tetrahedrallerinden kaynaklanan negatif yükleri dengelemek ve sistemin serbest enerjisini minimize etmek için zeolit kanal ve boşluklarının bir kısmına veya tamamına yerleşirler. Katyonların yapı içerisindeki dağılımı katyon tipine (polar, apolar, iyon çapı vb.), sıcaklığa ve zeolitlerin hidrate ve dehidrate durumuna bağlıdır (Tablo 2.5). Ayrıca yapıdaki Si/Al oranı da bu dağılımı etkileyebilmektedir (Barrer, 1978).

Galli (1975)'ye göre yapıdaki katyon pozisyonları (yerleşim yerleri) aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır (Gottardi and Galli, 1985).

- I) Sadece yapısal oksijenlerle koordine olmuş katyon. Bu koordinasyon 1972 yılında Gard ve Tait tarafından ofretit mineralinde bulunmuştur. Burada K^+ katyonu kankrinit oyukunun merkezinde yer almaktadır.
- II) Birbirine yakın ve karşılıklı iki kenardaki yapısal oksijenlerle ve bazı su molekülleri ile koordine olmuş katyon. Bu tip durum dar kanallı 5.grub (T_5O_{10}) zeolit minerallerinde görülür ve katyon kanalın merkezinde bulunur.
- III) Katyon sadece bir kenar üzerinde yapısal oksijenle ve bazı su molekülleri ile bağ yapmıştır. Bu tip koordinasyon en çok rastlanan durum olup katyon, kanal duvarına bağlı ve etrafı su molekülleri ile çevrilidir. Klinoptilolit ve höylandit minerallerindeki katyonların yerleşimleri de bu gruba girmektedir.
- IV) Katyon tamamen su molekülleri ile çevrilidir. Bu tip koordinasyon şekli Galli tarafından stilbitteki Ca^{++} ve mazzitteki Mg^{++} için tanımlanmıştır.



Şekil 2.7 : Zeolitlerdeki oyuklar; a) Çift 6'lı halkalı, b) Çift 8'li halkalı (δ oyugu), c) Kankrinit (ϵ) oyugu , d) Sodalit oyugu, e) Gmelinit (γ) oyugu, f) Şabazit oyugu, g) Levyn oyugu, h) Erionit oyugu ve i) α oyugu.

Tablo 2.5 : Bazı zeolitlerde katyonların koordinasyon sayısı ve katyon-oksijen, katyon-su arasındaki mesafeler (Barrer,1978).

Katyon tipi	Zeolit	Koordinasyon sayısı	Katyon-yapısal oksijen mesafesi (Å ⁰)	Katyon-su mesafesi (Å ⁰)
Na	Zeolit-A (hidrate)	4 (3 × O, 1 × H ₂ O)	2,36	2,28
Na	Zeolit-A (dehidrate)	4 (4 × O)	2,47 – 2,51	-
Mg	Mazzit (hidrate)	11 (11 × H ₂ O)	-	1,97-2,03
Mg	Mazzit (dehidrate)	4 (3 × O, 1 × H ₂ O)	2,286	2,385
(Ca, Mg)	Höylandit (hidrate)	5 (2 × O, 3 × H ₂ O)	2,65	2,45-2,49

2.2.3. Kristal yapıdaki zeolitik su ve yapısal oksijen konumları ile Si/Al oranı

Su molekülleri anyonik karakterli kristal yapıya genellikle hidrojen bağı ile bağlı olup, aynı zamanda diğer su molekülleri ve yapısal oksijenler arasında köprü oluşturur. Ayrıca kristal yapı ve katyonlar arasındaki iyon-dipol etkileşiminde önemli rol oynarlar. Zeolitler, zeolitik sularını kuvvetli ve zayıf bağlı olma durumuna göre 200-350 °C arasında yapıdan uzaklaştırır ve tekrar oda sıcaklığına getirildiğinde de kaybettiği su miktarını geri alır. Su molekülleri arasındaki mesafe kristal yapı içerisinde farklı kenarlarda farklılıklar gösterir. Mesafe ne kadar küçük olursa su molekülleri arasındaki bağ o kadar kuvvetli demektir. Ayrıca yapısal oksijenler arasındaki uzaklıklar da hem yapıdaki Si/Al oranına göre (Tablo 2.6) ve hem de yapı içerisindeki farklı yerlere göre değişmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere Si/Al oranı arttıkça yapısal oksijenler arasındaki uzaklık azalmakta yani bağ kuvveti artmaktadır (Barrer, 1978).

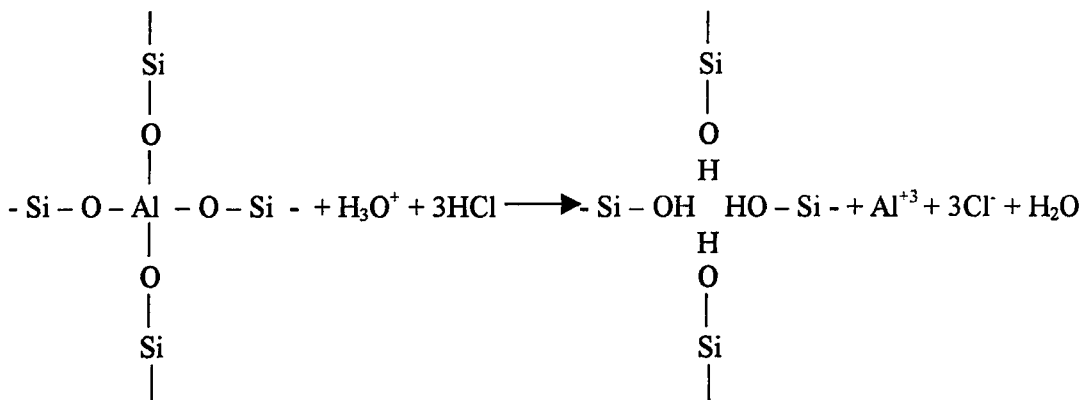
Daha önce de bahsedildiği üzere zeolitler Si/Al oranlarına göre kabaca aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Flanigen,1991).

- Si/Al = 1 – 1.5, Düşük Si/Al oranındaki zeolitler (örn.:Zeolit-A,Zeolit-X)
- Si/Al = 2 - 5, Orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler (örn.:Erionit, Klinoptilolit, Mordenit, Şabzit, Zeolit-Y, Zeolit-L, Omega)
- Si/Al =10 - 100, Yüksek Si/Al oranındaki zeolitler (örn.:ZSM-5, termokimyasal olarak modifiye edilmiş Erionit)

Tablo 2.6 : Zeolitlerdeki yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın Si/Al oranına göre değişimi.

Zeolit	Si/Al	O-O arasındaki ortalama uzaklık (Å ⁰)
Natrolit	1,50	2,73
Edingtonit	1,50	2,73
Levinit	1,86	2,70
Şabazit	2,08	2,70
Stilbit	2,48	2,67
Mazzit	2,71	2,68
Höyländit	2,85	2,67
Stellerit	3,50	2,65
Klinoptilolit	4,57	2,65

Zeolitlerde Si/Al oranı azaldıkça asite karşı direnci azalmaktadır (Tablo 2.7). Çünkü yapıdaki Al atomları asitle muamele sırasında yapıyı terketmektedir (Şekil 2.8). Ayrıca Si/Al oranının artması termal dayanımı artırır fakat iyon değişimi kapasitesini ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Çünkü yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa bundan kaynaklanacak negatif yük miktarı da az olacak ve dolayısıyla bunu dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir.



Şekil 2.8 : Zeolitin asidik ortamda dealüminasyonu (Barrer and Makki,1964).

Yukarıda Si/Al oranına göre yapılan zeolit sınıflandırmasında düşük silikalı zeolit-A ve zeolit-X en yüksek katyon miktarına sahiptir. Ayrıca düşük ve orta seviyede Si/Al oranına sahip zeolitler hidrofilik özellik gösterirken yüksek Si/Al oranındaki zeolitler hidrofobik özelliğe sahiptirler. Hidrofilik özellikteki zeolitlerle organikler (doğal gaz vb.) içerisinde suyu ayırmak mümkün olurken, hidrofobik özellikteki zeolitlerle organik bileşikler sudan ayırmak mümkündür (Flanigen,1991).

Tablo 2.7 : Farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi gören zeolitlerin HCl asite dayanımları (Breck,1974).

Zeolit	Si/Al	200 °C	600 °C
Na Mordenit	4,75	Stabil	Stabil
Na Klinoptilolit	4,65	"	"
Zeolit-L	3	"	"
Na Şabazit	2,5	Stabil değil	-
Na Zeolit-Y	2,4	Stabil	Stabil
Na Zeolit-X	1,33	Stabil değil	-
Na Zeolit-A	1	"	-

2.3. Doğal Zeolitler

2.3.1. Oluşumu

Crönsted'in 1756 yılında stilbit mineralini keşfetmesinden itibaren 1,5 asrı aşkın bir süre boyunca zeolitlerin, doğada sadece bazaltik kayaların çatlak ve oyuklarında varıldığı sanılmıştır. Fakat zeolit oluşumunun sadece buralarda değil, aynı zamanda volkanik kökenli sedimanter kayalarda da bulunduğu ilk defa 1928 yılında Ross tarafından tesbit edilmiştir. Ross analizi içerikli Arizona (USA) göl sedimanlarının, tuzlu göl suyunun volkanik kül üzerine etkisiyle oluştuğunu ifade etmiştir. Daha sonra X ışınlarının ince taneli (1-5 µm) sedimanların analizlerinde kullanılmaya başlanmasıyla bir çok zeolit mineralinin sedimanter kayalarda, alkali ortamdaki volkanik kül partiküllerinin diyajenezi sırasında oluştuğu ortaya çıkmıştır. Böylece, önceleri özellikle adsorban ve iyon değiştirici uygulamalar için ticari anlamda pek değer taşımayan şabazit, erionit, klinoptilolit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin ticari açıdan da işletilebilir ve kullanılabilir olduğu ortaya çıkmıştır.

Bu gün filipsit mineralinin yer kabuğunda en çok bulunan minerallerden biri olduğuna inanılmaktadır (Breck,1974).

Zeolitleri oluşum bakımından iki ana gruba ayırabiliriz ;

I) Volkanik Zeolitler

II) Sedimanter Zeolitler

I) Volkanik Zeolitler : Bazaltların oyuklarında ve çatlaklar boyunca yerleşmiş zeolitler, mağmatik aktivitenin son aşamasını temsil eden sıvı çözeltilerin etkisiyle kristal hale gelmişlerdir. İrlanda'daki antrim bazaltları üzerine yapılan çalışmada zeolit minerallerinin lav tabakasıyla yatay bir zonlanma meydana getirdiği görülmüştür. Buradaki zeolit oluşumu, lav akıntısının uzun mesafelere fışkırdıktan sonra bir yerde toplanıp, ısı oluşumuna izin verecek şekilde yavaş yavaş çökelerek belli bir kritik çökme kalınlığına eriştikten sonra meydana gelmektedir. Zeolitleşme, lav ile kısmen egzotermik hidrasyon reaksiyonlarından ve kısmen de yer altı sıcaklık gradyanı etkisiyle ısınmış olan meteorik suyun reaksiyonu sonucunda oluşmaktadır. Antrim bazaltlarının derinliği yaklaşık 800 m dir ve burada en çok bulunan zeolit minerali şabazitdir. Diğer mineraller filipsit, stilbit ve levinittir.

II) Sedimanter Zeolitler : Sedimanter kayalarda genelde volkanik esaslı sedimanların göl suyu veya yüzey suyu ile alterasyonu sonucu oluşmuş önemli zeolit mineralleri analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, erionit, lömontit, şabazit, wairakit ve ferrieritdir. Sedimanter kayalardan zeolit minerallerinin oluşumu ana kayanın kimyasal kompozisyonuna, yataklanma sırasında ve sonrasındaki suyun kimyasına, jeolojik yaşa, gömülme derinliğine, ortam sıcaklığına ve basıncına bağlıdır. Mesela klinoptilolit gibi yüksek silis içerikli zeolitler yüksek silikalı kayalardan, analsim ve filipsit gibi düşük silika içerikli zeolitler daha çok bazik veya düşük silikalı kayalardan oluşmaktadır. Ayrıca mineral içeriği de pH ya, tuzluluk oranına, sudaki çözünmüş iyon kompozisyonuna bağlıdır. Mesela pH nın 7.5-8.1 arasında olduğu denizel ortamlarda silikat camı milyonlarca yıl boyunca altere olamazken, aşırı bazik sodyum karbonatlı göllerde (pH 9.1-9.9) birkaç on bin yıl içerisinde alterasyon gerçekleşmektedir. pH gibi volkanik camların zeolite dönüşümünü etkileyen bir diğer parametre de sudaki tuzluluk oranıdır. Mesela analsim tuzluluk oranı yüksek sodyum karbonatlı ortamda daha çok oluşurken klinoptilolit az tuzlu ortamlarda oluşmaktadır.

Sedimanter zeolitleri oluşum ortamlarına göre iki ana gruba ayırmak mümkündür.

a) Denizel olmayan tuzlu ve alkali ortamda yataklanma : Zeolitlerin bu tip yataklanma şekli daha çok olup bu yataklar diğerlerine göre nisbeten daha saf haldedir. Zeolitler genellikle Tersiyer ve alt Pliyosen döneminde volkanik küllerin devitrifikasyon (çözünme) ürünlerinin alterasyonu ile meydana gelmiştir. Burada volkanik partiküller muhtemelen rüzgarla taşınarak iki dağ arasında laküstrin tuf yataklarını oluşturur. Çökme işleminden sonra bu tüfler alkali göllerin ve yeraltı sularının etkisiyle silikalı zeolitlere dönüşürler. Bu tip yataklanmalara en çok Amerika'nın kuzey batı bölgelerinde rastlanır. 1930'lardan beri çok sayıda zeolit minerallerinin özellikle analsim ve klinoptilolit, volkanik küllerin ve piroklastik kütlelerin alterasyon ürünleri halinde ve bentonitler içerisinde ince tanelilerden oluşmuş yığınlar halinde yatakladığı ifade edilmektedir. Ayrıca yine mordenitin volkanik camın alterasyonu ile oluştuğunu ve kimyasal kompozisyonunun orijinal cam ile hemen hemen aynı olduğu belirtilmektedir (Breck,1974).

b) Taze su ve denizel ortamdaki yataklanma: Bu tip yataklanmada zeolitler tüflü sedimanların kalın birikimleri içerisinde volkanik camların alterasyon ürünü olarak oluşmaktadır. 1960'lı yıllarda yapılan çalışmalar Atlas, Pasifik ve Hint okyanusu zeminlerinin çoğu bölgelerinde filipsit ve klinoptilolit bol miktarda bulunduğunu göstermiştir (Mumpton,1978). Filipsitin oluşumu deniz altındaki volkanik faaliyetlerle oluşan volkanik camların deniz suyu etkisi ile demir ve mangan oksitler eşliğinde kısmi çözülmesiyle gerçekleşmiştir. Yine baryumca zengin harmotom mineralinin okyanus katında deniz suyu ve volkanik camın etkileşimiyle oluştuğu belirtilmiştir.

Bu tür yataklanmalarda deniz suyu kompozisyonu, suyun pH değeri, sıcaklığı, ana kayacın Si/Al oranı ve hidrostatik basınç etkili olan faktörlerdir. Örneğin klinoptilolit minerali muhtemelen alkali iyon ve pH değerinin en yüksek olduğu bölgelere yakın yerlerde kristalize olur. Ayrıca çoğu zeolitik formasyonlar 350 – 1300 m derinlikte ve 27,5 °C - 50 °C arasında 35 – 120 atmosfer hidrostatik basınç aralıklarında oluşmuştur (Breck, 1974).

2.3.2. Kristal yapıları

Zeolitlerin genel sınıflaması Tablo 2.2 de verilmiştir. Bu bölümde ise her gruba ait doğal zeolit mineralleri sıralandıktan sonra her grubu temsilen birer mineralin ve ayrıca ticari bakımdan önemli olan diğer (altı çizili) minerallerin kristal yapıları verilecektir. 7. Gruba bağlı klinoptilolit minerali ise tüm detayları ile üçüncü bölümde ele alınacaktır. Tanıtılacak olan minerallerden bazılarına ilişkin birim hücre formülleri Breck (1974) ve Gottardi and Galli (1985) tarafından farklı şekillerde ifade edilmektedir. Tezde her iki formül de verilmiş ancak birim hücre boyutları ve kristalografik özellikleri Gottardi and Galli (1985)'ye göre ifade edilmiştir. Kanaatimize göre bu iki yazarın doğal zeolitler üzerine yapmış olduğu çalışma daha kapsamlı ve detaylıdır.

1. Grub (S4R): Analsim, Filipsit, Harmotom, Lömöntit, Yugawaralit, Gismondin
2. Grub (S6R): Erionit, Ofretit, Levinit, Losod
3. Grub (D4R): Mazzit* , Merlionit* (* : *Bu mineraller Tablo 2 de yer almamakla birlikte Gottardi and Galli (1985)'nin çalışmasında çift 4 lü halkalı yapıda oldukları gösterilmiştir*).
4. Grub (D6R): Şabazit, Fajusit, Gmelinit
5. Grub (Kompleks 4-1, T₅O₁₀): Natrolit, Skolesit, Edingtonit, Mesolit, Tomsonit, Gonnardit
6. Grub (Kompleks 5-1, T₈O₁₆): Mordenit, Ferrierit, Epistilbit, Bikiatit, Dakiardit
7. Grub (Kompleks 4-4-1, T₁₀O₂₀): Klinoptilolit, Höyländit, Stilbit, Brewsiterit

Analsim :

Birim hücre formülü: Na₁₆[(AlO₂)₁₆(SiO₂)₃₂].16H₂O , Birim hücre boyutları (a x b x c, Å) 13.73 x 13.71x 13.74 , Mohs sertliği : 5-5.5, Dilimlenme: [100] zayıf, Renk: renksiz, beyaz, gri veya içerdiği FeO türüne göre yeşilimsi veya kırmızımsı, Kristal sistemi: psödokübik.

Analsim, kristal yapısı ilk tesbit edilen zeolit minerallerindendir. Analsimin en küçük yapısal birimleri dörtlü ve altılı halkalardır. Bu halkalar birleşerek 8 li ve 12 li halkaları oluşturur. Kanallar tek boyutlu olup birbirleriyle kesişmezler. Birim hücredeki boşluk hacmi %18'dir. Yapısındaki su içeriği silika içeriği ile lineer olarak değişir. Silika oranının artmasıyla katyon içeriği azalır. Potasyumlu hidrate analsim sentetik olarak da elde edilmiştir. En çok rastlanan yataklanma şekli sedimanter tipte

tüf içerikli alkali ve tuzlu göllerde görülmektedir. Analsimin kristal yapısı Şekil 2.9 da verilmiştir.

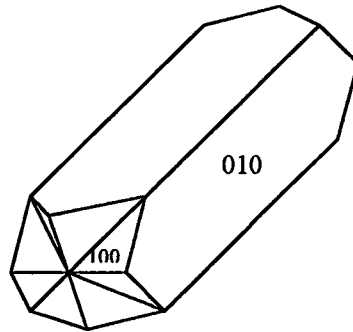


Şekil 2.9 : Analsimin kristal yapısı.

Filipsit :

Birim hücre formülü: $(K,Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}].20H_2O$ (Breck,1974) ; $K_2 (Ca_{0,5},Na_4) [(Al_6Si_{10}O_{32}].12H_2O$ (Gottardi and Galli,1985), Birim hücre boyutları (a x b x c, Å) 9.88 x 14.30 x 8.67 , Mohs sertliği : 4-4.5, Dilimlenme: [010] ve [100] mükemmel , Kristal sistemi: psödo ortorombik

Filipsit üç boyutlu kanallara sahip olup ana kanal 8 li halkalı ve “b” eksenine paralel, 4 lü halkalı diğer kanal ise “a” eksenine paraleldir. Yapıdaki boşluk hacmi %31’dir. Filipsit hem sedimanter kayalarda ve hem de volkanik esaslı masif kayaların çatlak ve oyuklarında yataklanmaktadır. Filipsitin kristal yapısı Şekil 2.10 da verilmiştir.

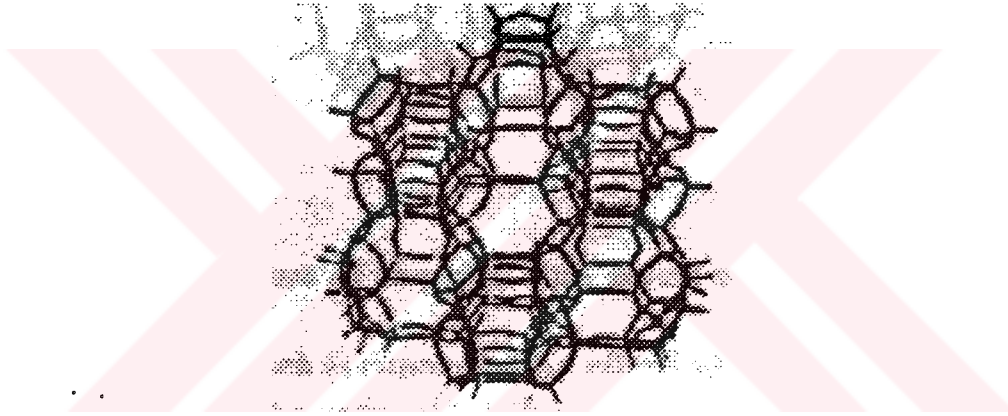


Şekil 2.10 : Filipsitin kristal yapısı.

Erionit :

Birim hücre formülü: $(Ca,Mg,K_2Na_2)_{4.5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 27H_2O$ (Breck,1974); $NaK_2 MgCa_{1.5} [(Al_8Si_{28}O_{72}) \cdot 28H_2O$ (Gottardi and Galli,1985), Birim hücre boyutları ($a \times c, A^0$) 13.15×15.05 , Mohs sertliği : 4, Dilimlenme: “c” eksenine paralel, Kristal sistemi: Hegzagonal.

Erionitin kristal yapısı tek ve çift altılı halkaların hegzagonal eksen yönüne paralel olarak ϵ oyuğu (11 yüzeyli) meydana getirecek şekilde düzenlenmesiyle oluşmuştur. Ana kanal 8 li halkalı olup üç boyutludur. Yapıdaki boşluk hacmi %35’dir. Erionit daha çok sedimanter kayalarda bulunur. Şekil 2.11 de Erionitin kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.11: Erionitin kristal yapısı

Merlionit :

Birim hücre formülü: $(Na,K)_5 (Ba,Ca)_2 [(Al_9Si_{23}O_{64}) \cdot 24H_2O$ (Gottardi and Galli,1985), Birim hücre boyutları ($a \times b \times c, A^0$) $14.12 \times 14.23 \times 9.95$, Kristal sistemi: Psödo tetragonal .

Kristal yapı çift 4 lü ve 8 li halkaların tetragonal yapıda birleşmesiyle oluşmuştur (Şekil 2.12). Genellikle volkanik kayaların çatlak ve oyuklarında yataklanmıştır.

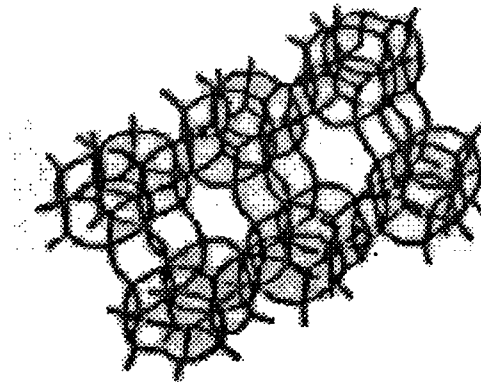


Şekil 2.12 : Merlionitin kristal yapısı.

Sabazit :

Birim hücre formülü: $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Breck,1974); $\text{Ca}_2 [(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Gottardi and Galli,1985), Birim hücre boyutları: $a= 9.88 \text{ \AA}$, $\alpha=94^\circ 14'$
Mohs sertliği : 4-5, Dilimlenme: [001], [010] ve [100] yönlerinde mükemmel,
Kristal sistemi: Rombohedral

Kristal yapı çift 6 lı halkaların tabakalar içerisinde ABCABC şeklinde sıralanmasıyla oluşmuştur. 6 lı halkalar birbirlerine, eğik haldeki 4'lü halkalarla bağlanmıştır. Yapı üç boyutlu kanal sistemine sahip olup bünyedeki toplam boşluk hacmi %47'dir. Şabazit sedimanter türde yataklanmaya sahip olup genellikle cam içerikli tüflerin alterasyonu sonucu oluşmuştur. Şekil 2.13 de şabazitin kristal yapısı görülmektedir.

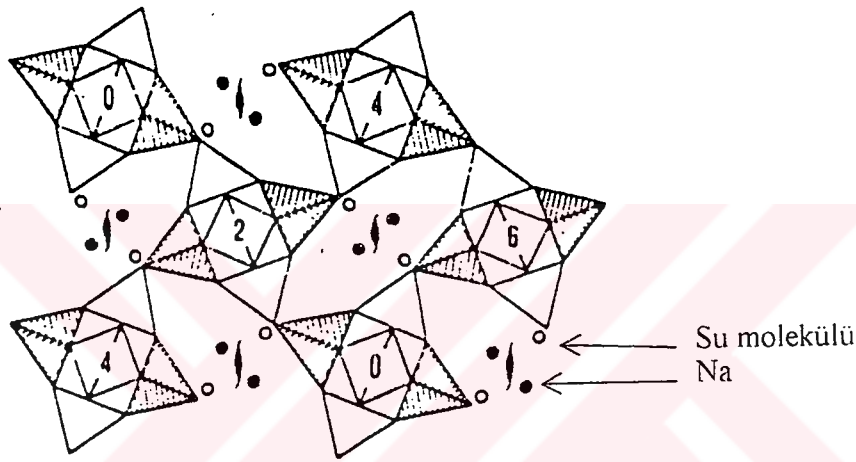


Şekil 2.13 : Şabazitin kristal yapısı.

Natrolit :

Birim hücre formülü: $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}].16\text{H}_2\text{O}$, Birim hücre boyutları ($a \times b \times c$, Å) : $18.29 \times 18.64 \times 6.59$, Kristal sistemi: Psödo tetragonal

Kristal yapısı tetrahedrallerin zincir şeklinde birleşmesiyle meydana gelmiştir (Şekil 2.14). 40 tetrahedralden oluşan bir birim içerisinde 16 katyon ve 16 su molekülü bulunur. Yapıdaki tetrahedrallerin birleşmesiyle 8 li halkalı ve iki boyutlu kanal sistemleri oluşur. Yapıdaki boşluk oranı %23'dür. Natrolitler genelde sedimanter tipte yataklanmakta olup, nefelinlerin ayrışması ve ayrıca tüflerin yüzey suları ve tuzlu göl suları ile etkileşimi sonucunda oluşurlar. Bundan başka denizel ortamdaki bazaltlarda da yataklanmaktadır.



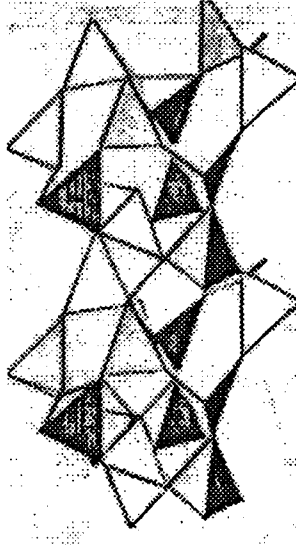
Şekil 2.14 : Natrolitin kristal yapısı.

Mordenit :

Birim hücre formülü: $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$ (Breck,1974) ; $\text{Na}_3\text{KCa}_2[(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}].28\text{H}_2\text{O}$ (Gottardi and Galli,1985), Birim hücre boyutları ($a \times b \times c$, Å) : $18.11 \times 20.46 \times 7.52$, Kristal sistemi: Hegzagonal

Mordenit doğal zeolitler içerisinde en yüksek silika oranına sahip zeolit mineralidir ($\text{Si}/\text{Al}=5$). İkincil yapı birimi “kompleks 5-1” olarak ifade edilen 6 adet tetrahedralden oluşmuştur. Bu birimler birbirlerine farklı şekillerde bağlanarak kompleks zincirli yapıyı oluşturur. Yapıdaki her bir tetrahedral bir veya daha fazla sayıda 5 li halkalarla birleşerek hegzagonal kristal tabakasını meydana getirir (Şekil 2.15). Bir boyutlu ana kanal “c” yönüne paraleldir. Diğer kanal ise iki boyutlu olup “b” yönüne paralel ve ana kanala göre daha dardır. Yapı içerisine büyük boyutlu katyonlar (Cs gibi) giremez. Mordenitin sentez çalışmaları da yapılmış olup ilk kez

Barrer (1948) tarafından gerçekleştirilmiştir. Mordenit hem sedimanter ve hem de volkanik tür yataklanma gösterir.



Şekil 2.15 : Mordenitin kristal yapısı.

2.3.3. Özellikleri ve uygulama alanları

Ticari bakımdan önemli bazı doğal zeolitlerin bir kısım özellikleri ve genel anlamda uygulamaları Tablo 2.8 de verilmiştir.

Tablo 2.8 : Bazı doğal zeolitlerin özellikleri ve genel anlamda uygulama alanları.

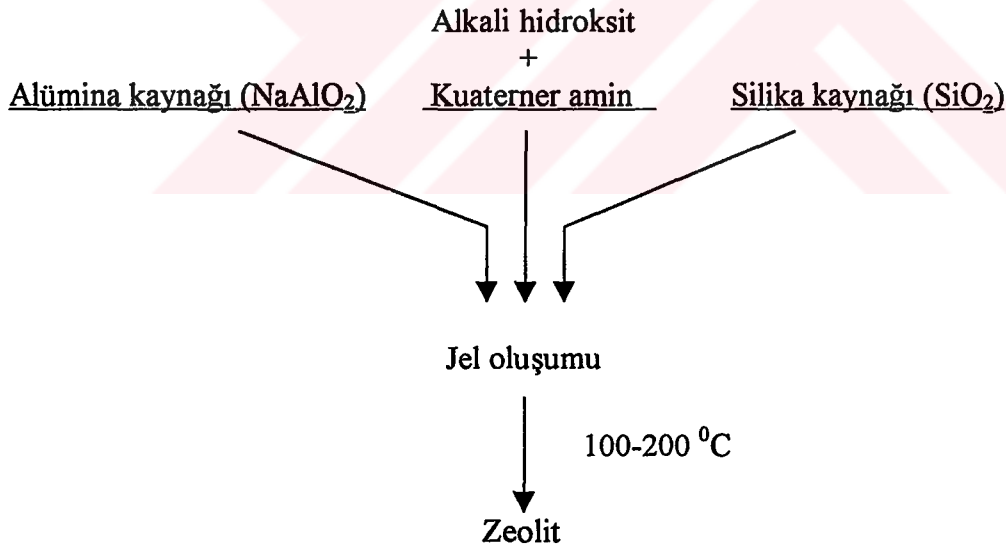
Zeolit	Kanal Tipi	En büyük Kanalin Açıklığı (Å)	Boşluk Hacmi (%)	İyon Değiştirme Kapasitesi meq/g	En Önemli Uygulama alanları
Analsim	6 lı Halkalı	2.8 x 3.5	18	2.6	İyon Değiştirici
Klinop.	10 lu Halkalı	7.2 x 4.4	34	2.16 – 5.3	İyon Değiştirici, Adsorban
Şabazit	8 li Halkalı	4.1 x 3.7	47	1.4 – 2.8	Adsorban, İyon Değiştirici
Erionit	8 li Halkalı	5.2 x 3.6	35	3 - 4	Adsorban, İyon Değiştirici
Ferrierit	10 lu Halkalı	5.4 x 4.2	28	3.2 – 6.2	Adsorban, İyon Değiştirici
Mordenit	12 li Halkalı	7 x 6.7	31	4.4 – 5.5	Adsorban
Filipsit	8 li Halkalı	2.8 x 4.8	28	1.3 – 2.9	Adsorban, İyon Değiştirici

2.4. Sentetik Zeolitler

Genel bir tanımlama ile laboratuvar ortamında silika ve alüminanın, çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuaterner amin bileşikleri ile tesbit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç, vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine “sentetik zeolitler” denir. Bu tarif bir sol-jel prosesini ifade etmekte olup bu proses ile zeolit oluşumu Şekil 2.16 da verilmiştir (Flanigen,1991).

2.4.1. Kristal yapıları, özellikleri ve uygulama alanları

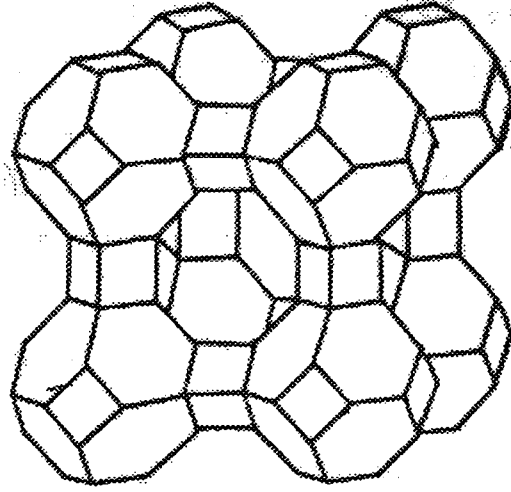
Literatürde 200’den fazla sentetik zeolit mineralinden bahsedilmesine rağmen günümüzde ticari bakımdan önem taşıyan ve halen bir çok sahada uygulama alanı bulan sentetik zeolitlerin en önemli olanları zeolit-A, zeolit-Y ve ZSM-5’dir. Burada bu üç mineralin kristal yapısı, özellikleri ve uygulama alanlarından kısaca bahsedilecektir.



Şekil 2.16 : Sol-jel prosesi ile yüksek silikalı sentetik zeolit üretimi.

Zeolit-A : Çift 4 lü halkalı ikincil yapı birimine sahip olup 3.grub zeolit mineralidir. Birim hücre formülü $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].27\text{H}_2\text{O}$ ’dur. α (26 yüzeyli) ve β (14

yüzeyle) polihedrallerinin çift 4 lü halkalarla birbirine bağlanmasıyla kristal yapı meydana gelir (Şekil 2.17). Yapıdaki kanallar üç boyutlu olup toplam boşluk hacmi

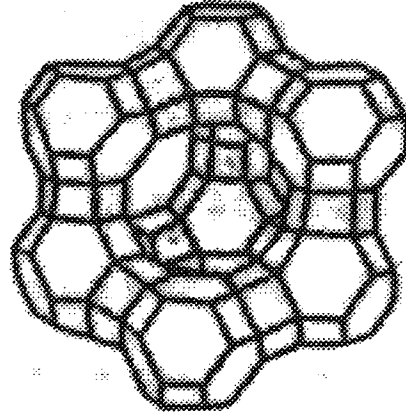


Şekil 2.17 : Zeolit-A'nın kristal yapısı.

%47'dir. Zeolit-A genellikle sodyum formunda sentezlenir ve diğer katyon formları sulu çözeltiden iyon değiştirme yöntemleri ile elde edilir (Breck, 1974). Na formunda kanalların etkin gözenek çapı yaklaşık 4 Å iken Ca formunda 5 Å 'dur.

Zeolit-A minerali 5.48 meq/gr katyon değiştirme kapasitesine sahip olup (Mumpton, 1978) bu özelliğiyle günümüzde özellikle deterjan sanayiinde çevreye zararlı etkisi olan sodyum tripoli fosfat (STTP) yerine kullanılmaya başlanmıştır. 1996 yılında Amerika'daki deterjan üreticileri yaklaşık 343.000 ton zeolit-A kullanırken Avrupada sudaki Ca iyonlarını uzaklaştırmak için kullanılan zeolit-A miktarı tahminen 490.000-520.000 ton arasındadır. Zeolit-A'nın adsorban olarak da kullanımı mevcuttur. Örneğin Amerika'daki TNO enstitüsü çevre bölümü kahve ve kakao çekirdeklerini kurutmak için zeolit-A'nın kullanıldığı bir proses geliştirmiştir. Bu prosesde nemli kahve ve kakao çekirdekleri 100°C 'de ön ısıtma işlemi gören zeolit-A ile karıştırılmakta ve işlem sırasında çekirdeklerdeki nemi adsorplayan zeolit-A sahip olduğu ısıyı da dışarı vererek ortamın ısı enerjisini artırmaktadır (Virta, 1998).

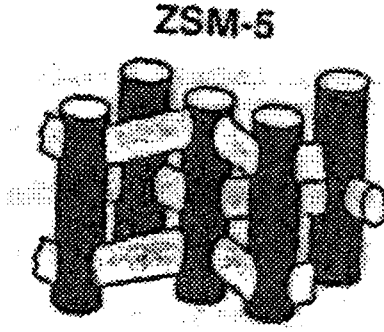
Zeolit-Y : Birim hücre formülü $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$ olup kristal yapısı β (26 yüzeyle) polihedrallerinin çift 6'lı halkalarla birleşmesi ile oluşmuştur (Şekil 2.18). Yapıdaki kanallar üç boyutlu olup ana kanalın serbest açıklığı 7.4 Å 'dur.



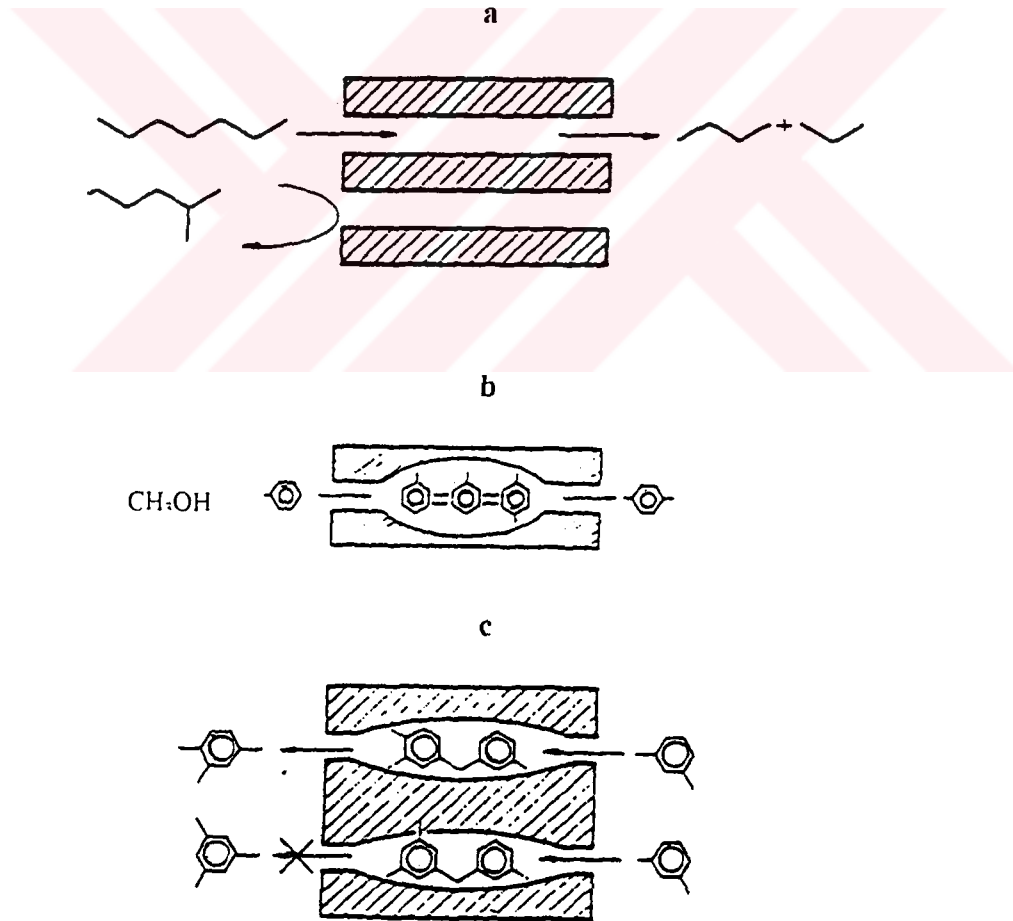
Şekil 2.18: Zeolit-Y'nin kristal yapısı .

Yapıdaki toplam boşluk hacmi %48'dir. Zeolit-Y'nin en önemli uygulama alanları petrol rafinasyonu ve gaz dönüştürme prosesleridir. Zeolit-Y bu alanlarda katalitik kraking ve hidrokraking işlemini gerçekleştirmektedir. Katalitik kraking kompleks ve yüksek kaynama noktasına sahip hidrokarbonların asidik bir katalizör üzerinden geçirilerek molekül yapısının kırılması ve yeniden düzenlenmesi demektir (Maxwell and Stork,1991, Petrol Ofisi,1980). Kraking aynı zamanda motorin gibi ağır maddelerden gazolin ve benzen gibi hafif yakıtlar elde etmek için kullanılan bir metoddur. 1986 yılı verilerine göre petrol rafinasyonunda katalizör olarak kullanılan Zeolit-Y miktarı yıllık 62.000 tondur (Maxwell and Stork,1991).

ZSM-5: Birim hücre formülü $(\text{TPA}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5-100) \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dur (TPA: Tetra propil amonyum). Tetragonal yapıda olup a: 2,32 Å ve c:19,9 Å'dur. 10'lu halkalı kanal açıklıklarının boyutu yapıdaki katyon tipine göre 4,5-6 Å arasındadır. Kristal yapısı Şekil 2.19'da verilen ZSM-5'in en önemli uygulaması şekil seçimli katalizör olarak petrokimya tesislerinde gaz dönüştürülmesi işlemidir. Şekil 2.20'de farklı tipte şekil seçici katalizör örnekleri verilmiştir (Maxwell and Stork,1991, Csicsery,1984). ZSM-5'in kullanımı ile ilgili en bariz örnek metanolün olefinlere dönüştürülmesi işlemidir. Bu prosesinde metanol ilk adımda ZSM-5 üzerinden geçerek olefinlere dönüşmekte ve daha sonra oligomerizasyon reaksiyonları ve hidrojen transferleri ile aromatlere ve düşük mol ağırlıklı parafinlere dönüşmektedir (olefinler : doymamış hidrokarbonlar olup genel formülü C_nH_{2n} 'dir. parafinler : doymuş hidrokarbonlar olup formülü $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 'dir).



Şekil 2.19: ZSM-5'in kristal yapısı.



Şekil 2.20: Şekil seçici katalizörler a) Reaktan seçici katalizör, b) Ürün seçici katalizör ve c) Geçiş halinde seçici katalizör.

3. KLİNOPTİLOLİT

Klinoptilolit minerali höylandit minerali ile fiziksel ve kimyasal açıdan çok yakın benzerliğe sahiptir. Dolayısıyla bir doğal zeolit mineralinin klinoptilolit mi yoksa höylandit mi olduğuna karar vermek, bu iki mineral arasında çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konan ayırt edici kriterlere göre mümkün olmaktadır. Bu kriterler şu şekilde sıralanabilir:

I) Klinoptilolit mineralinin birim hücresindeki katyonlar arasında “ $Na + K > Ca$ ” şartı mevcuttur (Mason and Sand,1960). Sheppard (1971)’a göre $(Na+K)/(Na+K+Mg+Ca)$ oranı 0.5’den büyükse höylandit, küçük ise klinoptilolit ve Esenli (1992)’nin çalışmasına göre de $(Na+K)/(Mg+Ca)$ oranı 0.69’dan büyük ise klinoptilolit küçük ise höylandit’dir.

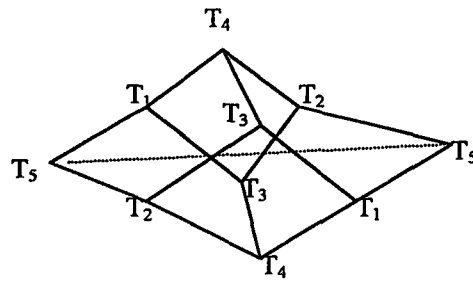
II) Birim hücredeki Si/Al oranı 4’den büyük ise klinoptilolit küçük ise höylandit’dir (Boles,1972). Esenli (1992) ve Alietti ve diğ. (1977)’e göre ise Si/Al oranı 4.59’dan büyük ise klinoptilolit küçük ise höylandit’dir.

III) Klinoptilolit 800 °C’ye kadar stabilitesini korurken, höylandit 350 °C civarında faz dönüşümüne uğramaktadır (Mumpton,1960, Barrer and Makki,1964).

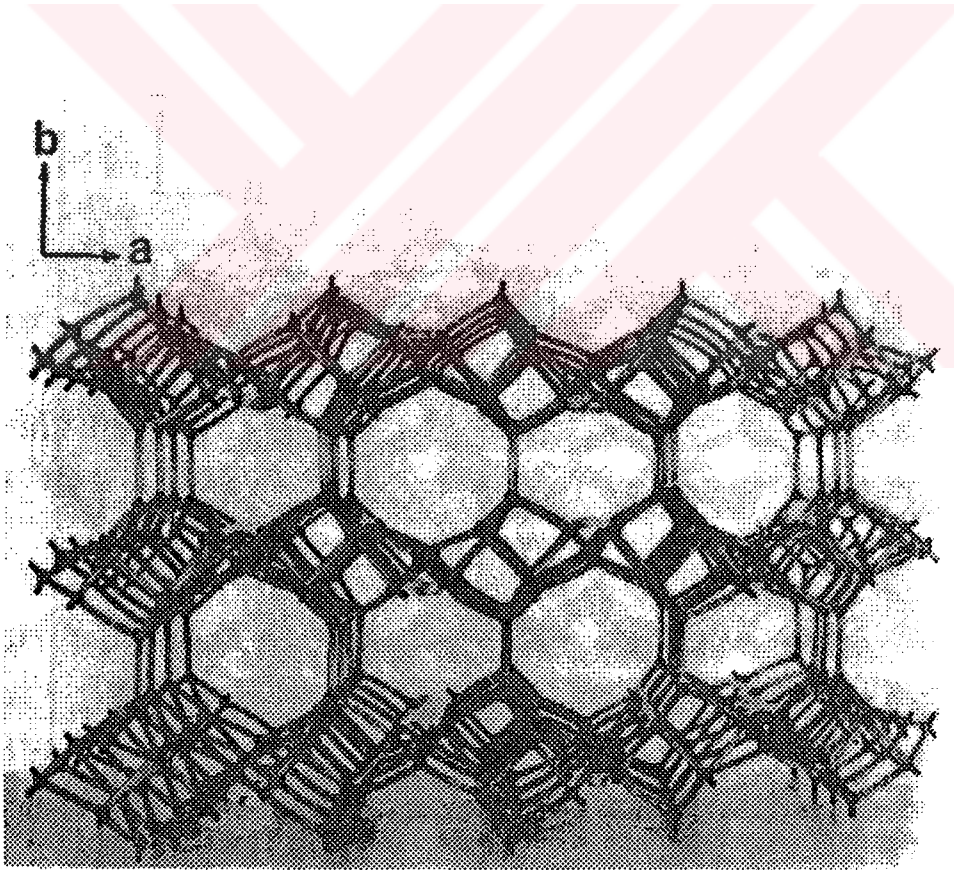
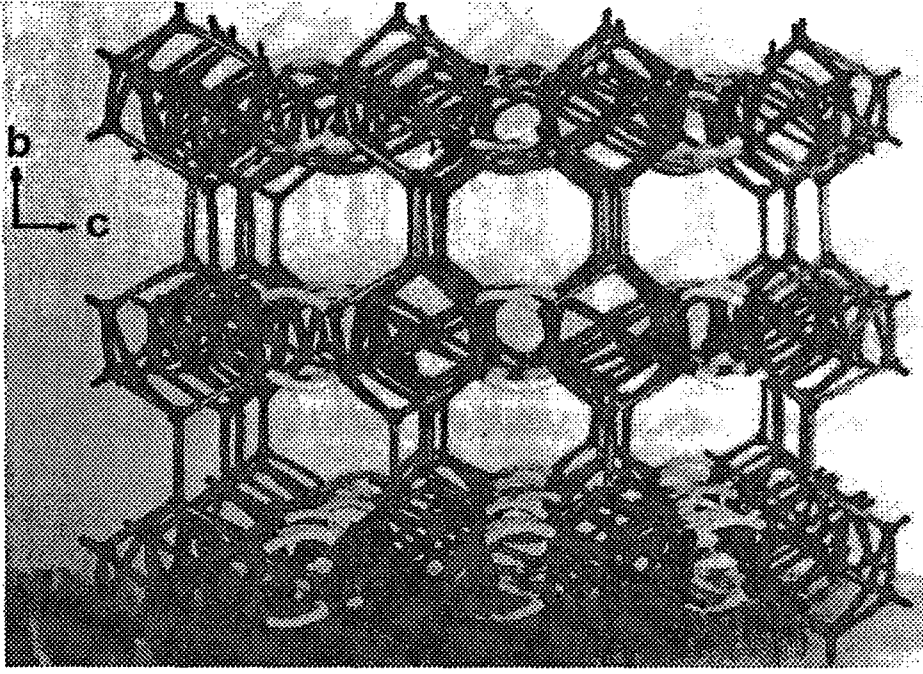
3.1. Kristal Yapısı ve Katyonların Yerleşimi

Breck (1974)’e göre klinoptilolit birim hücre formülü $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$, Gottardi ve Galli (1985)’ye göre ise $(Na,K)_6[Al_6 Si_{30} O_{72}].20H_2O$ ’dur. İki formül arasındaki fark yapıdaki su molekülü miktarından kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit 7 gruba ayrılan zeolitler içerisinde yedincisi olan höylandit (kompleks 4-4-1) grubuna dahil bir doğal zeolit mineralidir. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan diğer katyonlar Ca, K ve Mg’dur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi (SBU) diye ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını oluşturur (Şekil 3.1). Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesi ile sekizli (8 adet TO_4 tetrahedrali içeren) ve onlu (10 adet TO_4 tetrahedrali içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri)

meydana gelir ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı tamamlanmış olur (Şekil 3.2). Merkle ve Slaughter (1968) ile Alberti (1975) Şekil 3.2 de model görüntüsü verilen klinoptilolitin kanal yapılarını (yönlerini ve boyutlarını) ortaya koymuşlardır (Tablo 3.1). Buna göre onlu halkalı A kanalı ve sekizli halkalı “B” kanalı birbirlerine ve c eksenine paralel olup sekizli halkalı C kanalı ise a eksenine paralel ve A ve B kanalları ile kesişmektedir. Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi %34 olup Si/Al oranı ise 2.7-5.3 arasındadır (Breck,1974, Mumpton,1978). Yapıda yer alan her bir AlO_4 tetrahedrali bünyeye negatif bir yük kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenir. Katyonların yerleşim yerleri Koyama ve Takeuchi (1977) ve Sugiyama ve Takeuchi (1986) tarafından incelenip ortaya çıkartılmıştır (Şekil 3.3). Şekilde görüldüğü üzere klinoptilolitin yapısında M1, M2, M3 ve M4 olarak ifade edilen farklı katyon konumları bulunmaktadır. Burada c eksenine paralel A kanalında M1 pozisyonunda yer alan katyon 5 su molekülü ve 2 T oksijeni ile çevrilidir. Yine c eksenine paralel B kanalında M2 pozisyonundaki katyon ise yine 5 su molekülü ve 2 T oksijeni ile koordine olmuştur. A ve B kanalları ile C kanalının kesişiminde bulunan M1 ve M2 pozisyonları K^+ iyonundan daha küçük çaplı olan Na^+ ve Ca^{++} iyonları tarafından işgal edilirler. M3 pozisyonu ise K^+ tarafından işgal edilmekte ve a eksenine paralel olan C kanalının merkezinde olup 6 oksijen atomu ve 3 su molekülü ile çevrilidir. A kanalının simetri merkezinde bulunan M4 konumu ise diğer konumlara göre işgal edilme olasılığı daha düşük olup Mg^{++} iyonu tarafından işgal edilmektedir ve 6 su molekülü ile çevrilidir.



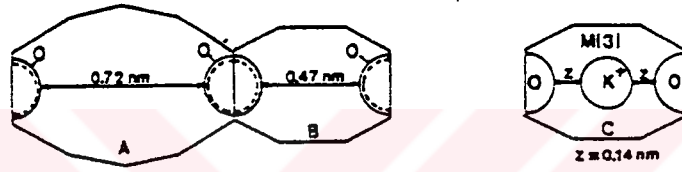
Şekil 3.1 : Klinoptilolitin kristal yapısını oluşturan 4-4-1 halkalarının bağlantısı (Mortier and Pearce,1981).



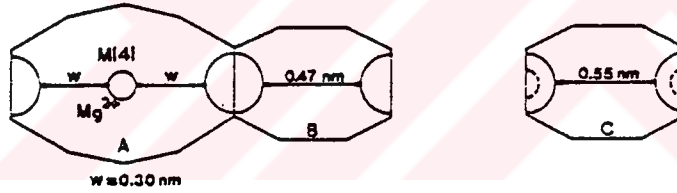
Şekil 3.2 : Klinoptilolit kristal yapısının modellenmiş görünümü (Ackley and Yang, 1991).

Tablo 3.1: Klinoptilolit kristal yapısında yer alan kanallar ve katyon yerleşimleri.

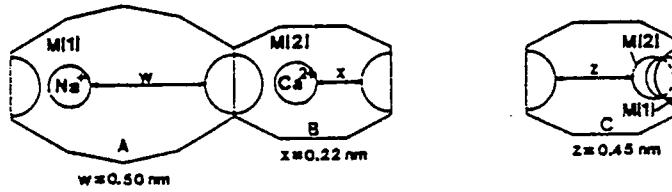
Kanal adı	Halkadaki tetrahedral sayısı ve kanal eksen	Yapıdaki önemli katyonlar	Katyonların yerleşim yerleri	Kanal boyutları ($\text{\AA}^0 \times \text{\AA}^0$)
A	10 / c	Na, Ca	M(1)	7.2 x 4.4
B	8 / c	Ca, Na	M(2)	4.7 x 4.1
C	8 / a	K	M(3)	5.5 x 4.0
A	10 / c	Mg	M(4)	7.2 x 4.4



a) M(3) Konumu



b) M(4) Konumu



c) M(1), M(2) konumları



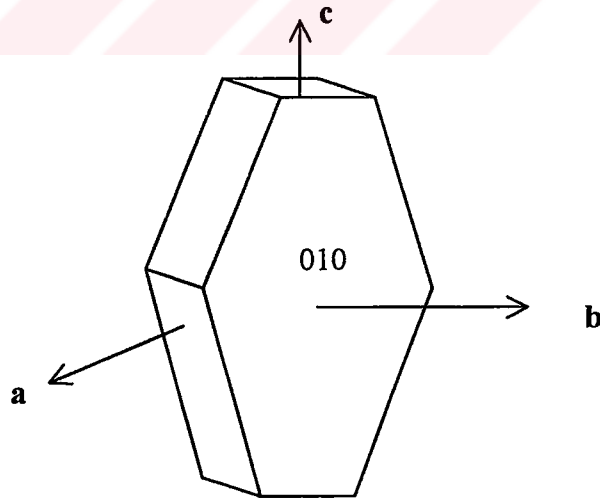
Şekil 3.3 : Klinoptilolit kanallarındaki katyonların yerleşim yerlerinin plan görünümü (Ackley and Yang, 1991).

3.2. Kristalografik ve Optik Özellikleri

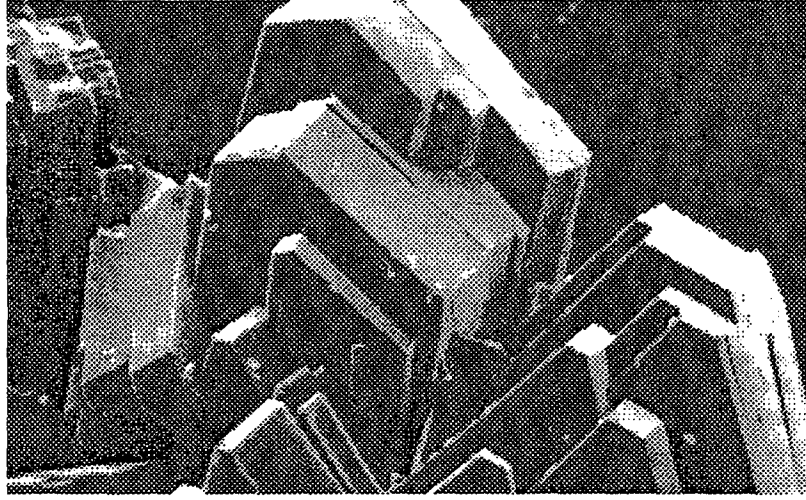
Klinoptilolit birim hücre parametreleri $(\text{Na,K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ formülü için $a: 17.62 \text{ \AA}$, $b: 17.91 \text{ \AA}$, $c: 7.39 \text{ \AA}$ ve $\beta: 116.267^\circ$ olup monoklinik sistemde kristallenir. 010 düzleminde mükemmel dilimlenme özelliğine sahiptir (Şekil 3.4 ve 3.5). Mohs sertliği 3.5-4 civarında olup renksiz veya briket kırmızısı rengindedir (Gottardi and Galli, 1985).

3.3. Termal Özellikleri

Klinoptilolit bünyesindeki su içeriği maksimum %27'ye kadar çıkmakta olup (Carey and Bish, 1997) bu su molekülleri yapıda üç tipte bulunmaktadır. Birinci tip su molekülleri tane yüzeylerindeki yüzey sularıdır ki bunlar 75°C civarında ortamdan uzaklaşmaktadır. Diğerleri ise zayıf bağlı zeolitik su ve sıkı bağlı zeolitik su molekülleridir (Knowlton, 1981, Channon et al., 1995). Zayıf bağlı zeolitik su molekülleri onlu halkalı A kanalındaki M1 konumunda yer alan Na iyonuna bağlı su molekülleridir ve 175°C civarında yapıdan uzaklaşır. Kuvvetli bağlı olanlar ise

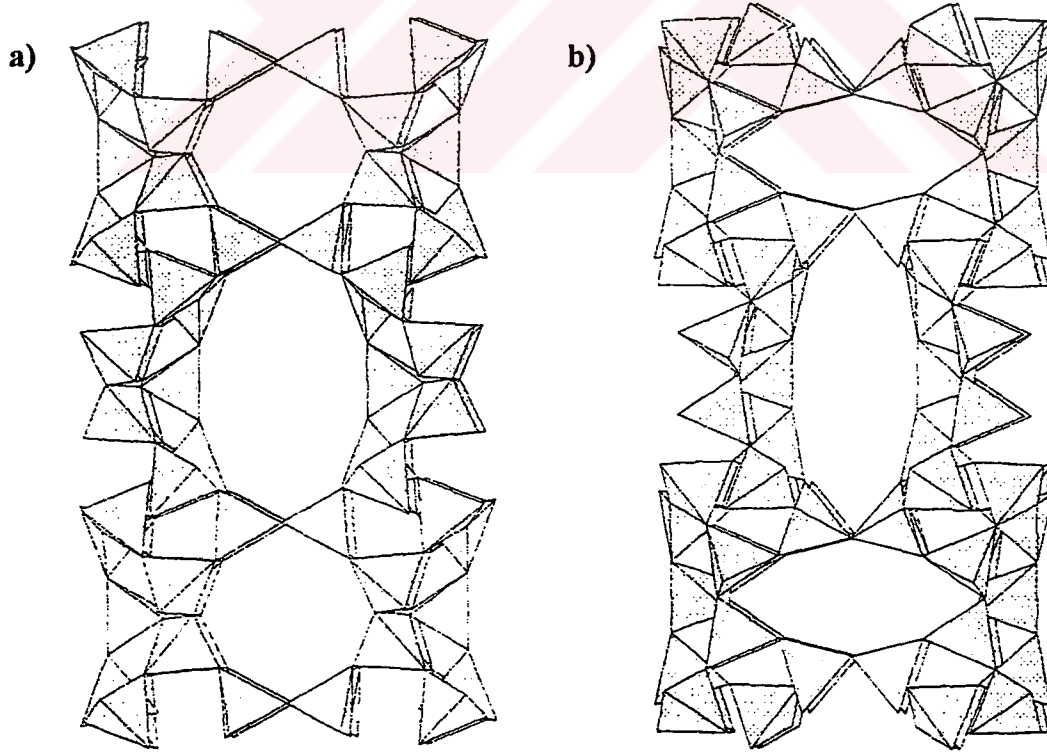


Şekil 3.4: Klinoptilolit birim hücre koordinat sistemi ve dilinim düzlemi.



Şekil 3.5: Klinoptiolit kristallerinin SEM fotoğrafı.

sekizli halkalı B kanalındaki M2 konumunda yer alan Ca iyonuna bağlı su molekülleri ile yine sekizli halkalı C kanalındaki M3 konumunda yer alan K iyonuna bağlı su molekülleridir. Kuvvetli bağlı bu su moleküllerinin büyük bir kısmı 300 °C civarında yapıdan uzaklaşmaktadır (Armbruster and Gunter,1991).



Şekil 3.6: Isıl işlem sonucunda klinoptilolitin kristal yapısında meydana gelen değişim a) doğal halde ve b) 175 °C'de ısıtım gördükten sonra .

Klinoptilolit bünyesinden suyun uzaklaştırılması ile birim hücredeki hacim azalması katyon tipine bağlı olarak %1.6-8.4 arasında değişmektedir (Bish,1984). En küçük hacim azalması ise potasyumlu klinoptilolitde meydana gelmektedir. Isıl işlem sonucu klinoptilolitde meydana gelen hacimsel değişim Şekil 3.6 da gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere doğal halde daha geniş olan kanal açıklıkları su moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasıyla yassılaşmaktadır. Klinoptilolit kristal yapısı bu küçük değişimlerin haricinde 750 °C'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir.

3.4. Kimyasal Sentezi

Klinoptilolit sentezlenmesi konusunda ilk çalışma Ames (1963) tarafından gerçekleştirilmiş ve LiOH, Al(OH)₃ ve Silika jel pH: 7.9'da, 250 –300 °C ve 625-1350 psi basınçta 2-5 gün boyunca karıştırılarak yüksek saflıkta klinoptilolit elde edilmiştir. Bundan başka Hawkins (1967) ve Kato ve ark. (1997) tarafından yürütülen sentez çalışmalarında da başarılı sonuçlar alınmıştır.

3.5. Asit ve Isıl İşlem İle Aktivasyonu

Asitle aktivasyon işlemi iki farklı amaçla gerçekleştirilmektedir. Birincisi klinoptilolit bünyesinde bulunan ve iyon değiştirme kapasitesine etkisi olmayan asitle uzaklaştırılabilecek safsızlıkları atarak adsorplama kabiliyetini artırmak, ikincisi yüksek normalitede asit çözeltileriyle muamele ederek dealüminasyonu sağlayıp yüksek silikalı moleküler elek özelliğine sahip zeolitler elde etmektir. Isıl aktivasyon işleminin amacı ise klinoptilolit adsorptif özelliğini artırmaktır.

Asitle muamele işleminde asit çözeltisinin normalitesinin değişimi yapıdaki Si/Al oranını doğrudan etkilemekte ve her bir normalite değerine göre yapıda az veya çok bir dealüminasyon olayı gerçekleşmektedir (Bknz. Şekil 2.8, Barrer and Makki,1964). Dealüminasyon nedeniyle de yapıdaki değişebilir katyon miktarı azalmakta ve dolayısıyla iyon değiştirme kapasitesi azalmaktadır. Bu sebeple klinoptilolit iyon değiştirme alanındaki uygulamalarında asitle ön muamelede seçilecek normalite değerinin dealüminasyona yol açmaması istenir.

Isıl aktivasyon işlemi ise genellikle 100-350 °C arasında gerçekleştirilmektedir (Armbruster and Gunter,1991, Tomazoviç and Ceranic,1996, Sirkecioğlu,1993). 300

$^{\circ}\text{C}$ civarında klinoptilolit kanallarında yer alan su moleküllerinin büyük bir kısmı yapıdan uzaklaşmaktadır. Isıl işlem ile bir taraftan kanallardaki etkin gözenek çapını küçülten su molekülleri yapıdan uzaklaştırılarak klinoptilolit adsorptif özelliği artırılırken diğer taraftan da kanallardaki katyonların yerlerinin değişmesine neden olunmakta ve bu nedenle de özellikle kanalların kesiştiği yerlerde etkin gözenek çapı azaltılarak molekül geçişleri engellenebilmektedir (Breck,1974, Sirkecioğlu ve diğ.,1995, Triebe and Tezel,1995).

3.6. Uygulama Alanları

Klinoptilolit mineralinin kullanım alanları mineralin kendisinde varolan üç temel özelliğine dayanmaktadır. Bunlar önem sırasına göre; İyon değiştirme özelliği, adsorptif özelliği, moleküler elek özelliği ve katalitik özelliğidir. Bu özelliklere bağlı kullanım alanları Tablo 3.2 de verilmiş olup bu husustaki detaylı bilgiler aşağıda alt başlıklar halinde anlatılmıştır.

3.6.1. İyon değiştirme özelliğine bağlı uygulama alanları

Klinoptilolit kristal yapısındaki kanallarına, yapıdaki AlO_4 tetrahedrallerinden kaynaklanan negatif yükleri dengelemek için yerleşmiş bir veya iki valanslı Na^+ , K^+ , Ca^{++} ve Mg^{++} gibi katyonlar hem inorganik ve hem de organik tür katyonlarla yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir (2.7-5.3 meq/g, Vaughan, 1978).

A : Çevre Kirliliğinin Kontrolünde

I) Radyoaktif atık sulardan Cs, Sr ve Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılması (Ames,1960). Ames (1960, 1961, 1962) tarafından yapılan çalışmalara göre klinoptilolit katyon seçiciliği şu sıraya göre değişmektedir: $\text{Cs} > \text{K} > \text{Sr} = \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Li}$. Idaho (USA)'da bir tesiste günde 120 m^3 Cs ve Sr içeren atık su klinoptilolit yataklı kolonlardan geçirilerek atık sudaki Cs ve Sr'un %99.5'i tutulmaktadır (Mercer and Ames,1978).

II) Sanayi atık sularındaki toksik özelliğe sahip ağır metallerin tutulması (Cheslischev et al.,1974, Blanchard et al., 1984, Kurama,1994). Bu çalışmalara göre

Tablo 3.2: Klinoptilolitinin farklı özelliklerine bağlı kullanım alanları.

ÇEVRE KİRLİLİĞİNİN KONTROLÜNDE :

- Nükleer atıklardaki Cs, Sr ve Rb gibi radyoaktif maddelerin uzaklaştırılmasında (İyon Değ.)
- Sanayi atıksularından Pb,Cu,Zn,Cd ve Hg gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında (İyon Değ.)
- Şehir atıksularından ve içme sularından, toksik etkiye sahip amonyumun (NH_4^+) uzaklaştırılmasında (İyon Değiştirme)
- Hava kirliliğine yolaçan SO_2 , CO, CO_2 , H_2S , NH_3 ve NO_x vb. gazların tutulmasında (Adsorpsiyon)
- Çevreye boşaltılan petrol ve yağ ürünlerinin temizlenmesinde (Adsorpsiyon)
- Kapalı mekanlarda kötü kokuların giderilmesinde (Adsorpsiyon)
- Su sertliğinin düşürülmesi ve içme suyu kalitesinin yükseltilmesinde (İyon Değ.)

ENERJİ SEKTÖRÜNDE :

- Doğal gazların saflaştırılmasında ve kurutulmasında (Adsorpsiyon)
- Isı depolayıcısı olarak (Adsorpsiyon)
- Oksijen üretiminde (Adsorpsiyon)
- Kömür gazlaştırma işleminde (Adsorpsiyon)
- CH_4 / N_2 ve N_2 / H_2 gibi endüstriyel gaz karışımlarının ayırımında (Adsorpsiyon)

TARIM VE HAYVANCILIKTA :

- Gübre katkı maddesi olarak
- Hayvan yemi katkı maddesi olarak
- Balık üretim çifliklerinde havuzların temizlenerek yeterli oksijen sağlanmasında
- Hayvan ağıllarındaki kötü kokuların giderilmesinde
- Tarım topraklarındaki fazla suların alınarak toprağın ıslah edilmesinde
- Tarım topraklarının pH dengesinin sağlanmasında
- Tarım ilaçları için taşıyıcı madde olarak
- Kedi toprağı olarak

DİĞER KULLANIM ALANLARI :

- Kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak
- Hidrometalurji tesislerinde atık sularındaki ağır metallerin tekrar kazanılmasında
- Madencilikte uranyum yataklarının araştırılmasında
- İnşaat sektöründe hafif yapı elemanı olarak
- Tıp alanında diyaliz sıvılarının rejenerasyonunda ve florid içerikli diş pastasında parlatıcı madde olarak

klinoptilolitinin ağır metal iyonları seçiciliği şu şekilde sıralanmaktadır ; $\text{Pb} > \text{Cu}, \text{Cd} > \text{Zn}, \text{Co} > \text{Ni} > \text{Hg}$.

III) Kentsel atık sularından ve içme sularından toksik özelliğe sahip amonyum (NH_4^+) iyonunun uzaklaştırılması (Mumpton,1996, Hlavay et al.,1983, Olah et al.,1989, Bener-Baykal ve diğ. 1996, Lahav,1998). Kentsel atık suların arıtılmasına yönelik ilk tesis 1975 yılında Minnesota (ABD)'de kurulmuş ve halen işletilmekte olan bu tesiste günde 2.400.000 litre atık su, içerisinde 0.3-0.84 mm boyutlu klinoptilolitlerin (toplam 90 ton) bulunduğu kolonlardan geçirilerek temizlenmektedir (Mumpton,1978).

IV) Suda sertlik yapan Ca ve Mg iyonlarının uzaklaştırılarak içme suyu kalitesinin yükseltilmesi mümkün olmaktadır (Mumpton,1978).

B: Tarım ve Hayvancılık Alanında

I) Hayvan çiftliklerinden çevreye boşaltılan sıvı atıklardaki amonyum, klinoptilolit kullanılarak tutulabilmektedir. Amerika'da günde yaklaşık 700 milyon ton hayvansal atık üretilmekte ve bu da önemli çevre problemlerine neden olmaktadır (Mumpton, 1978).

II) Tarımda azot kaynağı olarak kullanılan amonyum bazlı gübrelerden açığa çıkan amonyum miktarının kontrol edilememesi ürünlere zarar verebilmektedir. İçerisine klinoptilolit katılan toprakta ise ortamdaki amonyum iyonlarının çoğunluğu klinoptilolit tarafından tutulmakta ve sonra yavaş yavaş ortama geri verilmektedir. Bu sebeple de ürünlerin köklerinin ani azot artışı nedeniyle zarar görmesi (yanması) önlenmektedir (Giffiths,1987, Torii,1978). Bu olumlu etkiden dolayı gübre katkı maddesi olarak kullanılan klinoptilolit, ürün verimini 1000 m²'de 1 ton artırdığı ifade edilmektedir (Torii,1978).

III) Balık üretim göletlerinde beslenmekte olan balıkların normal biyolojik aktivitesi sonucu ortamda, suyu kirleten ve ortamın oksijen miktarını dolaylı olarak azaltan amonyum iyonları oluşur. Oksijence fakir ve amonyum konsantrasyonu yüksek olan böyle bir ortamda balıkların solungaç dokuları zarar görmekte, değişik solungaç hastalıklarına yakalanmakta ve büyüme hızları azalmaktadır. Dolayısıyla ortamdaki amonyum miktarı maksimum birkaç ppm olması istenir. Bu sebeple balık üretim göletlerindeki sular klinoptilolit kolonlarından geçirilerek içerisindeki amonyum iyonları tutulabilmektedir. Ayrıca canlı balık taşımacılığında, ortamdaki yüksek amonyum konsantrasyonu nedeniyle balıkların beyin hücreleri doğrudan etkilenmekte ve ölüm oranları yükselmektedir. Bu sebeple canlı balık nakliyatı işleminde de klinoptilolit kullanılarak amonyum miktarı azaltılabilmektedir (Mumpton, 1978).

IV) Klinoptilolit, kation değiştirme özelliği sayesinde düşük pH'lı topraklarda ortamdaki H^+ iyonlarının yapıdaki kationlarla yer değiştirmesi sonucu toprağın pH'sını nötralleştirmekte ve tarım için daha uygun hale getirmektedir.

V) Klinoptilolit, sahip olduğu yüksek iyon değiştirme kapasitesi ile tarım ilaçları üretiminde taşıyıcı olarak da kullanılmaktadır. Yoshinaga ve arkadaşları (1973) klinoptilolitin, pirinçlerin köklerindeki patlamayı önlemek için kullanılan benzilfosforotat için mükemmel bir taşıyıcı olduğunu bulmuşlardır.

IV) Hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılan klinoptilolit NH_4^+ seçiciliği sayesinde, hayvanlardaki protein gelişimi sırasında sindirim hızının düşmesiyle ortaya çıkan NH_4^+ iyonları için sindirim sisteminde bir depo görevi üstlenir ve bu depodan vücudun ihtiyacı ölçüsünde yavaş yavaş geri vererek amonyumun hayvan vücudunda daha etkin biçimde kullanılmasını sağlar. Böylece hayvanların sindirim sisteminin (özellikle mide ve bağırsak yollarının) daha dengeli bir şekilde çalışmasını sağlar. Buna bağlı olarak da hayvanların sindirim sistemi bozuklukları ile ilgili hastalıkları azaltılır ve büyüme hızları ile ürün verimleri (yumurta, süt, et) artırılır. Pond ve Yen (1987)'in yapmış oldukları çalışmada domuzların yemlerine %2 oranında klinoptilolit kattıkları zaman domuzların günlük kilo alma miktarının katkısız yemlere göre %14 daha yüksek olduğunu tesbit etmişlerdir. Olver (1983)'in tavuklar üzerinde yapmış olduğu çalışmada, yeme katkı maddesi olarak katılan klinoptilolitin ilk yumurta alma süresini kısalttığı, tavuk başına düşen yumurta sayısını artırdığı, yumurta boyutunu artırdığı ve tavuk başına düşen yem tüketimi miktarını azalttığı ifade edilmektedir.

Japonyada yapılan bir çalışmada tavuk, domuz ve inek yemlerine %6 oranında klinoptilolit katılarak bir yıl süreyle inceleme yapılmıştır (Torii, 1978). İnceleme sonunda şu bilgiler elde edilmiştir;

- Hayvanların sindirim sistemi ile ilgili hastalıklar engellenmiş ve ölüm oranı düşürülmüştür.
- Büyüme hızları artırılmıştır.
- Hayvanların yem-dışkı dönüşümü değerleri azaltılmıştır.
- Hayvan başına düşen tıbbi giderler azaltılmıştır.
- Hayvanlar üzerinde tıbbi açıdan zararlı bir etkisi gözlenmemiştir.

C) Diğer Uygulamalar

Klinoptilolitinin amin grubu farklı organik katyonlarla iyon değiştirme kapasitesi incelenmiş ve düz zincirlielerin (CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$) dallanmış zincirlielere (izo- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$) göre daha yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir (Barrer et al.,1967).

3.6.2. Adsorpsiyon ve moleküler elek özelliğine bağlı uygulama alanları

Klinoptilolitinin sahip olduğu düzenli yapıda ve belirli çaplardaki mikrogözenekli kanalları ve oyukları sayesinde hem moleküler elek ve hem de adsorptif özellik kazanmaktadır. Kanallarda yer alan ve molekül geçişlerini engelleyen su molekülleri uzaklaştırılarak dehidrate hale getirilen klinoptilolitinin genelde adsorptif ve elek özelliği artmaktadır (Breck,1974). Bu sebeple uygulamalarda genelde dehidrate hale getirilen klinoptilolit kullanılır. Klinoptilolitinin adsorptif ve moleküler elek özelliğine bağlı uygulama alanları aşağıda açıklanmıştır.

A) evre Kirliliğinin Kontrolünde

I) Hava kirliliğine neden olan SO_2 , CO , CO_2 , H_2S , NH_3 ve NO_x gibi atık gazların tutulmasında başarılı sonuçlar alınmıştır (Mumpton,1978, Sirkecioğlu,1993, Axente et al.,1983, Triebe and Tezel,1995). Statik şartlarda 1 g klinoptilolit tarafından adsorplanan SO_2 miktarı 200 milig iken dinamik şartlarda bu değer 40 milig olmaktadır (Mumpton,1978). Na formundaki klinoptilolit için CO_2 adsorpsiyon kapasitesi ise 125 milig/g olarak ifade edilmektedir (Sirkecioğlu,1993). Klinoptilolit zerine gaz adsorpsiyonunda etkin olan parametreler; gaz moleküllerinin polar özelliği, elektronegatiflik değeri, molekül çapları, klinoptilolitteki katyon tipi, ortam sıcaklığı ve basıncıdır (Breck,1974).

II) evreye boşaltılan petrol ve yağ ürünlerinin temizlenmesinde. Aktif zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum tartarat ve %20 oranında metilsilakson türü bağlayıcı ile peletlenen malzemenin petrol-yağ adsorplama kapasitesi 0.97 g/g'dır (Mumpton,1978).

B) Enerji Sektöründe

I) Endüstriyel gaz ayırımı işleminde. Klinoptilolitinin kristal yapısındaki kanallarının etkin gözenek çapından büyük olan moleküller yapının dışında bırakılırken bu çaptan daha küçük boyutlu moleküller yapının içerisine difzlenebilmekte ve böylece farklı moleküllere sahip moleküller birbirinden ayırt edilebilmektedir. Ackley ve Yang

(1991) klinoptilolit farklı katyon modifikasyonları ile CH_4/N_2 gazlarının ayrılmasında etkinliğin artırılabilirliğini ve Abreduen (1985) doğal klinoptilolit ile %98 verimle H_2/N_2 ayırımının gerçekleştirilebileceğini göstermiştir.

II) Doğal gazların saflaştırılmasında ve kurutulmasında. Doğal gazlarla birlikte bulunan SO_2 , CO_2 ve H_2O gazları klinoptilolit tarafından adsorplanarak doğal gazlar saflaştırılabilmekte ve kurutulabilmektedir (Torii,1978, Gottardi and Galli,1985). Tombo (1973) buzdolaplarında kullanılan freon gazlarının kurutulmasında klinoptilolit kullanılabileceğini göstermiştir.

III) Isı depolayıcısı olarak. Amerikadaki Texas üniversitesi ve Massachusetts Teknoloji Enstitüsünde yapılan çalışmalarda klinoptilolit güneş ışınlarındaki ısıyı adsorplama ve desorplama özelliğine sahip oldukları ve bu özelliği ile de klima ve su ısıtma işlemleri için kullanılabileceği tesbit edilmiştir (Mumpton,1978). Ayrıca Ülkü (1986) klinoptilolit ısı pompası olarak kullanılabileceğini ifade etmektedir.

IV) Oksijen üretiminde. Klinoptilolit ile havadaki N_2 , CO_2 ve SO_2 gibi gazlar tutularak havanın oksijence zengin hale gelmesi sağlanır. Bu konuda Barrer ve Hay tarafından yapılan çalışmada havadaki azot gazının %95 oranında adsorplanabildiği gösterilmiştir (Mumpton,1978).

V) Kömür gazlaştırılmasında. Çok derinlerde yataklanmış ekonomik açıdan işletilmesi zor kömür yatakları oksijenle yakılmak suretiyle gazlaştırılmaktadır. Bu gazlaştırma sırasında gaz halinde ortaya çıkan çeşitli ürünler (CO , H_2 , CH_4 , N_2) doğal gaz kaynağı ve endüstriyel yakıt üretimi gibi alanlarda kullanılabilmektedir (Ünal ve diğ.,1994). Kömür gazlaştırma işlemi için saf oksijene ihtiyaç duyulmaktadır. Saf oksijen üretimi ise pahalı bir proses olduğu için bunun yerine normal hava doğal zeolitten geçirilerek oksijence zengin hale getirilip kullanılması imkanı vardır (Mumpton,1978).

B) Hayvancılıkta

Özellikle at barınakları, kümes hayvanları ve domuz çiftliklerinde hayvanların dışkılarından çevreye NH_3 (amonyak) gazından kaynaklanan kötü bir koku yayılmaktadır. Klinoptilolit NH_3 gazını adsorplamasıyla bu kötü koku giderilebilmekte ve bu sayede hayvanların daha rahat bir ortamda yaşamaları sağlanarak gelişmeleri ve ürün verimleri artırılabilir. İtalya'da bu amaçla, kümes hayvanlarının yemlerine katılmak üzere yılda 200-300 ton klinoptilolit kullanılmaktadır (Torii,1978).

C) Tarımda

Tarımda toprak düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Klinoptilolit ve diğer doğal zeolitler suya karşı olan yüksek ilgileri nedeniyle kristal yapıda herhangi bir değişim olmaksızın su moleküllerini adsorplama özelliğine sahiptir (Breck,1974). Bu özelliği ile bataklık türü yerlerin tarıma açılmasında veya tarım topraklarında ortamın su miktarını ve pH sını dengelemede kullanılmakta ve ürün verimi artırılmaktadır (Yamagata,1966).

3.6.3. Katalitik özelliğine bağlı uygulama alanları

Zeolitlerin katalitik uygulamalarında kristal yapının yüksek saflık ve yüksek homojenitede olması istendiğinden genellikle sentetik zeolitler tercih edilmektedir (Maxwell et al.,1991). Bunun yanında doğal zeolit minerali olan klinoptilolit ile katalitik uygulamalara yönelik bazı çalışmalar da vardır ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Klinoptilolite katalitik özellik kazandıran temel unsurlar; kristal yapıdaki mikrogözenekli kanallar, yapıdaki hidrojen ve hidroksil iyonları ile katyonlardır. Mikrogözenekli kanallar kapiler etki sonucu bir basınç oluşturmakta ve bu da yapı içerisine difüzlenen moleküllerin reaksiyon hızını artırmaktadır. Yapıdaki H^+ ve OH^- iyonları proton (H) verici ve proton alıcı olarak katalitik etkiye sahiptir. Klinoptilolitin katalitik uygulamaları ile ilgili çalışmalar şunlardır; ksilenin izomerizasyonu, n-bütenin izomerizasyonu, toluenin hidrodemetilizasyonu ve metanolün dehidrasyonu (Kallo et al.,1982, Woo et al.,1996, Nikolova and Ivanov,1975).

3.6.4. Diğer uygulama alanları

A) Madencilikte

Japonyada yürütülen çalışmalarda, bir bölgedeki zeolitik tüflerin varlığı orada hem bazı cevher yataklarının oluşumuna işaret etmekte ve hem de özellikle kalın örtü tabakası bulunan yerlerde maden arama yönteminin seçimine yardımcı olmaktadır (Mumpton, 1978). Kayatama (1974) Japonya'da uranyum yataklarının varlığının höylandit-klinoptilolit içeren zeolitik tüflerle ilgili olduğunu ifade etmektedir.

B) Kağıt Üretiminde Dolgu Maddesi Olarak

Kobayashi (1970,1973) klinoptilolit dolgu maddesi olarak kullanıldığı kağıtların daha yoğun (normal kağıt:0.68 g/cm³, klinoptilolitli kağıt 0.72 g/cm³), daha opak ve daha kolay kesilebilir olduğunu göstermiştir (Mumpton, 1978). Kato (1976) klinoptilolit katkılı organik boyalarla, renkli plastiklerin ve duvar kağıtlarının üretiminde kullanılabilecek ısıya, ışığa ve aside karşı dirençli renklendirici kompozitler elde etmiştir (Mumpton, 1978). Quanchang ve diğ.(1985) yaptıkları araştırmada kağıt dolgu maddesi olarak talk'a alternatif ve daha ekonomik bir madde olarak klinoptilolit kullanılabileceğini tesbit etmişlerdir. Mumpton (1978)'un araştırmasına göre 1968 yılında Hollanda'da kağıt dolgu maddesi için ayda birkaç yüz ton klinoptilolit kullanılmıştır.

C) İnşaat Sanayiinde Hafif Yapı Elemanı ve Çimento Katkı Maddesi Olarak

Bush (1974) klinoptilolit yüksek sıcaklıklarda (1150-1250 °C) 5 dakika kalsine edilerek hacminin 4-6 kat artırılabilceğini ifade etmektedir. Yine Stojanoviç (1972) 1200-1400 °C'de kalsine ettiği Sırbistan klinoptilolitinin porozitesinin %65 arttığını ve yoğunluğunun 0.8 g/cm³ olduğunu belirtmektedir. Tamura (1974) 100 birim cam, 70 birim klinoptilolit, 3 birim karbon ve 3 birim H₃PO₄' ü karıştırıp 800 °C'de pişirdiğinde yoğunluğu düşük (0.22 g/cm³) ve dayanımı yüksek poroz cam elde etmiştir. Ayrıca Burriesci et al.(1985)'nin yaptığı çalışmaya göre çimento karışımına %10-20 zeolit (doğal veya sentetik) katıldığında betonun sertleşmesi sırasında açığa çıkan CaO miktarını düşürerek fiziko-kimyasal özelliklerini iyileştirmektedir.

D) Tıp Alanında

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

3.7. Dünyada ve Türkiye’de Klinoptilolit ve Diğer Doğal Zeolit Mineralleri

3.7.1. Dünyada doğal zeolit yatakları

Bu bölümdeki bilgilerin bir kısmı Çetinel ve diğ.(1996) tarafından hazırlanan DPT’nin özel ihtisas komisyonu raporundan alınmıştır. Dünyada zeolit oluşumları 1950’lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit,

Tablo 3.3: Dünyadaki zeolit oluşumları (Çetinel ve diğ., 1996).

Avrupa		Afrika		Asya ve Avustralya		Güney Amerika	
Ülke	Zeolit	Ülke	Zeolit	Ülke	Zeolit	Ülke	Zeolit
Belçika	Lömontit	Angola	Klinoptil.	İran	Klinoptil.	Şili	Klinoptil.
Bulgaristan	Klinoptil. Mordenit Analsim Natrolit	Tanzanya	Klinoptil. Erionit Şabazit Analsim Filipsit	Y.Zelanda	Klinoptil. Mordenit Analsim Erionit Lömontit	Arjantin	Klinoptil. Analsim Lömontit
Çek Cum.	Klinoptil.	Botswana	Klinoptil.	Pakistan	Analsim		
Finlandiya	Lömontit	Kongo	Analsim	İsrail	Klinoptil.		
Fransa	Klinoptil.	Mısır	Höylendit	Çin	Klinoptil.		
Almanya	Şabazit	Kenya	Filipsit Erionit	Japonya	Klinoptil. Mordenit Analsim Lömontit		
İngiltere	Klinoptil.	G.Afrika	Analsim	Kore	Klinoptil.		
Macaristan	Klinoptil.			Avustralya	Klinoptil. Analsim		
İtalya	Şabazit Filipsit Analsim	K.Afrika	Analsim Mordenit Klinoptil.	Okyanusya	Klinoptil. Lömontit		
Polonya	Klinoptil.						
Romanya	Klinoptil.						
Eski Rusya	Klinoptil. Mordenit Şabazit Analsim Lömontit			Türkiye	Klinoptil. Analsim Şabazit		
İspanya	Klinoptil. mordenit						
İsviçre	Klinoptil. Mordenit						
Yugoslavya	Klinoptil. Analsim Mordenit Erionit						
Danimarka	Klinoptil.						

filipsit, şabazit, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünyadaki zeolit oluşumları Tablo 3.3 de verilmiştir. Rezervler konusunda kesin bilgiler olmadığı için tabloda verilmemiştir. Fakat bununla beraber halihazırda dünyada başlıca zeolit üreticisi olan Küba, Çin, eski SSCB, Kanada, ABD, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Slovakya, Macaristan ve Bulgaristan'ın önemli rezervlere de sahip olduğu söylenebilir.

3.7.2. Dünyada doğal zeolit üretimi ve önemli üretici firmalar

1997 yılı verilerine göre dünyadaki doğal zeolit üretiminin yıllık 3 milyon tondan fazla olduğu ifade edilmektedir. Dünyadaki önemli doğal zeolit üreticisi ülkeler ve üretim miktarları Tablo 3.4 de, üretici firmalar ise Tablo 3.5 de verilmiştir (Virta,1998, Giffiths,1987). Tablo 3.4 de gösterilmeyen ancak küçük miktarlarda üretimi olan ülkeler ise Arjantin, Avustralya, Almanya, Endonezya ve Türkiye'dir.

Tablo 3.4 : Dünyadaki doğal zeolit üreticisi ülkeler ve 1997 yılı tahmini üretim miktarları.

Ülke	Doğal Zeolit Üretimi (ton)
Çin	2.500.000
Küba	500.000-600.000
Japonya	140.000-160.000
ABD	30.100
Macaristan	10.000-20.000
Slovakya	12.000
Eski SSCB	10.000
Kanada	4.000
İtalya	4.000
Bulgaristan	2.000
Güney Afrika	1.000-2.000

3.7.3. Dünyada doğal zeolit ticareti ve fiyatları

Amerika jeolojik araştırmalar bölümü zeolit ticareti uzmanı Virta (1998)'nın raporuna göre Amerika'daki şirketlerin 1997 yılında satışını yaptığı doğal zeolitlerin miktarı 1996 yılına göre %6 artarak 30.100 ton olarak gerçekleşmiştir. Satın alınan

Tablo 3.5: Dünya çapında doğal zeolit ticareti yapan şirketler (Griffiths, 1987).

Şirket adı	Ülkesi	Üretimi ve ticaretini yaptığı doğal zeolit mineralleri
GSA Resources Inc.	Arizona, ABD	Şabazit
UOP Inc.	Arizona, ABD	Şabazit
American Resource Corp.	Nevada, ABD	Klinoptilolit
St. Cloud Mining Co.	New Mexico, ABD	Klinoptilolit
Teague Mineral Products Co.	Oregon, ABD	Klinoptilolit
American Absorbents	Oregon, ABD	Klinoptilolit
Zeotech Corp.	Texas, ABD	Klinoptilolit
U.S Zeolites	Wyoming, ABD	Klinoptilolit
Double Eagle Petroleum and Mining Co.	New Mexico, ABD	Klinoptilolit
Steelheald Mineral Resources Inc.	ABD	Klinoptilolit
Zeiklite Chemical Mining Co. Ltd.	Japonya	Klinoptilolit, Mordenit
Hamamichi Kohsan Co. Ltd.	Japonya	Mordenit
Asahi Kasei Kogyo Co. Ltd.	Japonya	Mordenit
Shinshin Development Co. Ltd.	Japonya	Mordenit
Sun Zeiklite Inc. Co. Ltd.	Japonya	Klinoptilolit
Euro Zeolite	İtalya	Klinoptilolit, Filipsit
Portley Perlite Mining Co. Ltd.	Güney Afrika	Klinoptilolit, Mordenit
İncal Tic.Ltd.Şti.	Türkiye	Klinoptilolit

bu zeolitlerin tüketim alanları şu sıraya göre azalmaktadır; kedi altlığı (pet litter), tarımsal uygulamalar (toprak düzenleyici ve verim artırıcı), hayvan yemi katkı maddesi, kötü kokuların giderilmesi, atık suların temizlenmesi, nem alıcı, su saflaştırıcı, gaz adsorbanı, katalizör olarak ve balıkçılıkta. Zeolit ticaretinin %70'ini kedi altlığı, tarımsal uygulamalar ve hayvan yemi katkı maddesi için kullanılan doğal zeolitler oluşturmaktadırlar. Son birkaç yıldır zeolit ticaretindeki en önemli artışlar ise tarımsal uygulamalar ve atık su arıtma işlemleri için kullanılan zeolitlerde gerçekleşmiştir. Gaz adsorbanı ve nem alıcı (desiccant) uygulamalar için kullanılan zeolitlerin ticaretteki artışı ise daha yavaş olmuştur (Virta,1998).

Doğal zeolitlerin fiyatları zeolit içeriğine ve uygulama alanlarına göre değişmektedir. Tarımsal alandaki uygulamalar ganül halindeki + 0.42 mm ürünler için 30-70 \$/ton olarak değişirken, 40 meş (0.42 mm) – 325 meş (0.044 mm) tane boyutlu ürünler için 50-120 \$/ton arasında değişmektedir (Virta,1998). Kedi toprağı, balıkçılık ve koku

giderici uygulamalarda kullanılan doğal zeolitlerin fiyatları 0.5-4.5 \$/kg arasında değişmektedir (Holmes,1994).

3.7.4. Türkiye’de doğal zeolit yatakları

3.7.4.1. Ülkemiz yataklarındaki zeolit türleri ve rezerv miktarı

Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volcano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır. Tablo 3.6’da Türkiye’de tesbit edilmiş olan doğal zeolit yatakları ve türleri verilmiştir. Türkiye’de detaylı rezerv 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 tesbit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise Türkiye’nin en önemli zeolit yataklanmaları tesbit edilmiş olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir.

Tablo 3.6 : Türkiye’deki doğal zeolit yatakları (Çetinel ve diğ., 1996).

Yöre	Zeolit türü
Balıkesir- Bigadiç	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	Klinoptilolit
Gediz-Hisarcık	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Emet-Yukarı Yoncağağ	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Kapadokya bölgesi (Tuzköy-Kayseri)	Klinoptilolit, Şabazit ve Erionit
Polatlı,Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihaliççık	Analsim
Bahçelik, Gölpazarı ,Göynük	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü,Hasayaz	Analsim

3.7.4.2. Üretimi ve ticareti

Yaptığımız araştırmalara göre ülkemizde zeolit üretimi yapan iki özel şirket ve bir de devlet kuruluşu vardır. Bunlardan devlet kuruluşu olan Etibank Bigadiç Kolemanit İşletmesi kendi işletme sınırları içerisinde alttaki boratlı birimler üzerinde bulunan zeolitli tüfleri dekapaj sırasında alarak Balıkesir ve Söke'de bulunan çimento fabrikalarına KDV hariç 3-4 \$/ton FOT olarak satmaktadır (Çetinel ve diğ.,1996). Özel şirketler ise Gördes'de klinoptilolit yataklarını işleten İNCAL Biyoteknoloji, Madencilik, Kimya San. Ve Tic. Ltd. Şti. ve ENLİ Madencilik Ltd. Şti.'dir. Bu şirketlerden sadece İNCAL şirketi hakkında bilgiler edinilebilmiştir (Bayraktar,1999). 1995 yılında kurulan bu şirketin doğal zeolit (klinoptilolit) üretimi ve ticareti ile ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

Şirkete ait sahadaki %90-97 oranında klinoptilolit içeren zeolitik tüfün görünür rezervi 17.931.375 ton dur. Şirket yem katkı maddesi ile gübre katkı maddesi ve toprak düzenleme alanlarında kullanılmak üzere iki ürün pazarlamaktadır. Bunun yanında az miktarda, balıkçılıkta ve kedi altlığı olarak kullanılmak üzere çıkartılan ürünler de vardır. Yıllık üretim miktarı 3400-5300 ton arasında değişmektedir. Yıllık ihracatı 300 ton olup ihracat yapılan başlıca ülkeler İsrail, Belçika, Hollanda, Almanya, İsveç, İspanya, İtalya ve Fransa'dır. Belirli tane boyutlarında sınıflandırılarak 25 kg lık paketler halinde satışa sunulan ürünlerin ihracat FOB fiyatı 130 \$/ton dur. Yurt içi fiyatı ise 84.000+%/15 KDV TL/ kg dır.

3.7.4.3. Gördes (Manisa) yöresi klinoptilolit yataklarının oluşumu ve özellikleri

Gördes yöresi zeolitlerinin oluşum şartlarının jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal olarak incelenmesi Esenli (1992) tarafından doktora çalışması olarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan alt tüf birimine ait klinoptilolitlerin alındığı yer (Fındıcak köyü) Şekil 3.7 de görüldüğü üzere Esenli'nin çalışma alanı içerisinde yer almaktadır. Buna binaen bu bölümde verilen bilgiler ve jeolojik haritalar Esenli (1992)'nin doktora tezinden alınmıştır.

Havzanın Litostatigrafisi :

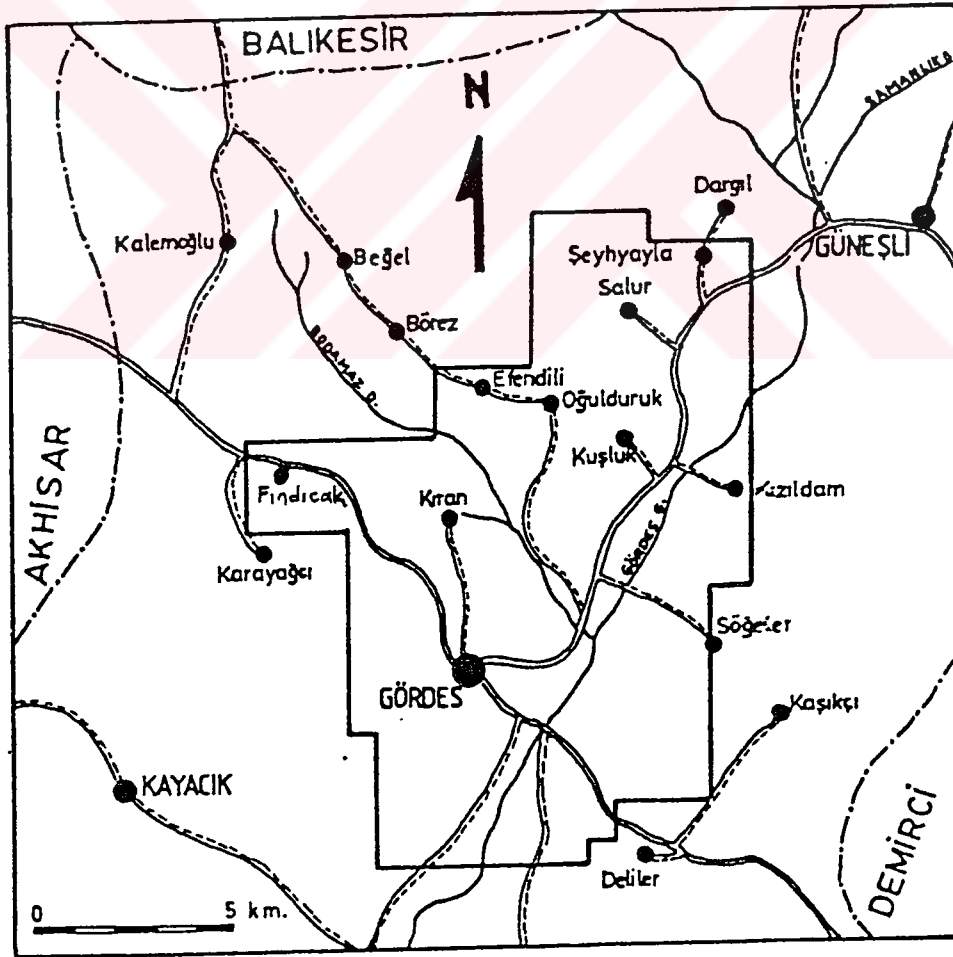
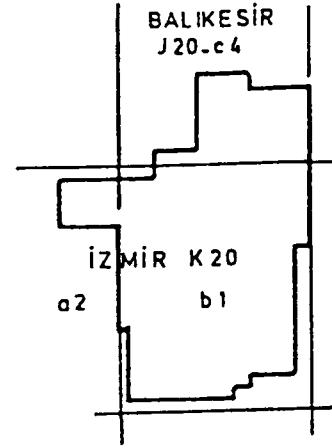
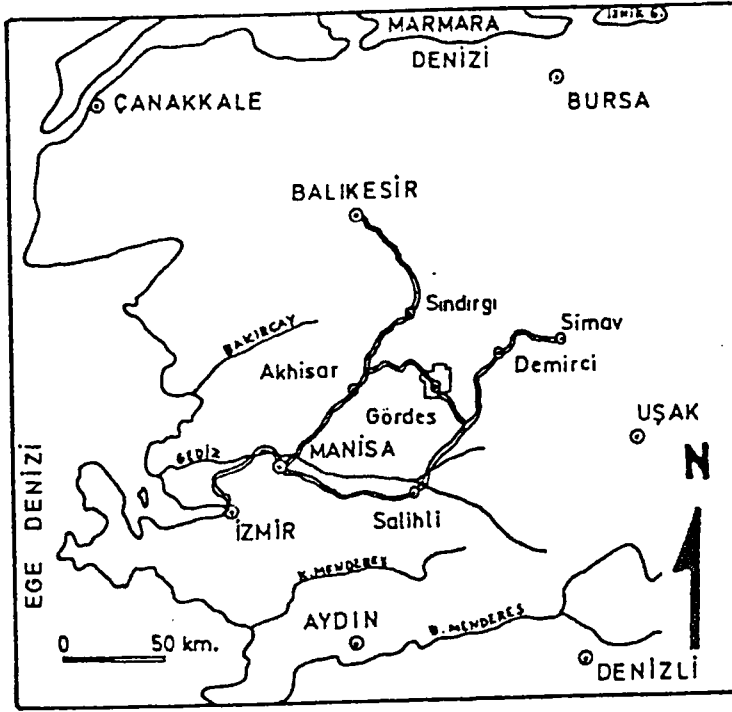
Gördes neojen havzası yaklaşık 700 km² genişlikte olup, Esenli (1992)'nin çalışma yaptığı alan (150 km²) havzanın doğu ve kuzeydoğu kesimidir. Neojen çökeller doğuda Menderes masifinin kristalen kayaları, kuzey ve kuzeybatıda ise İzmir-

Ankara zonunun ofiyolit topluluğuna ait Mesozoyik yaşlı birimleri üzerine olumsuz olarak gelmektedir (Şekil 3.8). Havza başlıca akarsu ve göl ortamlarına ait, klastik ve volkanoklastik oluşumları içeren maksimum 1000 m kalınlıktaki istif ile temsil edilebilir. 1000 m kalınlıktaki bu istif litostatigafik olarak beş birime ayrılmıştır (Şekil 3.9). Bunlar alttan üste doğru 1) Alt kaba taneli birim, 2) Alt ince taneli birim, 3) Alt tuf birimi, 4) Üst birim ve 5) Üst tuf birimidir.

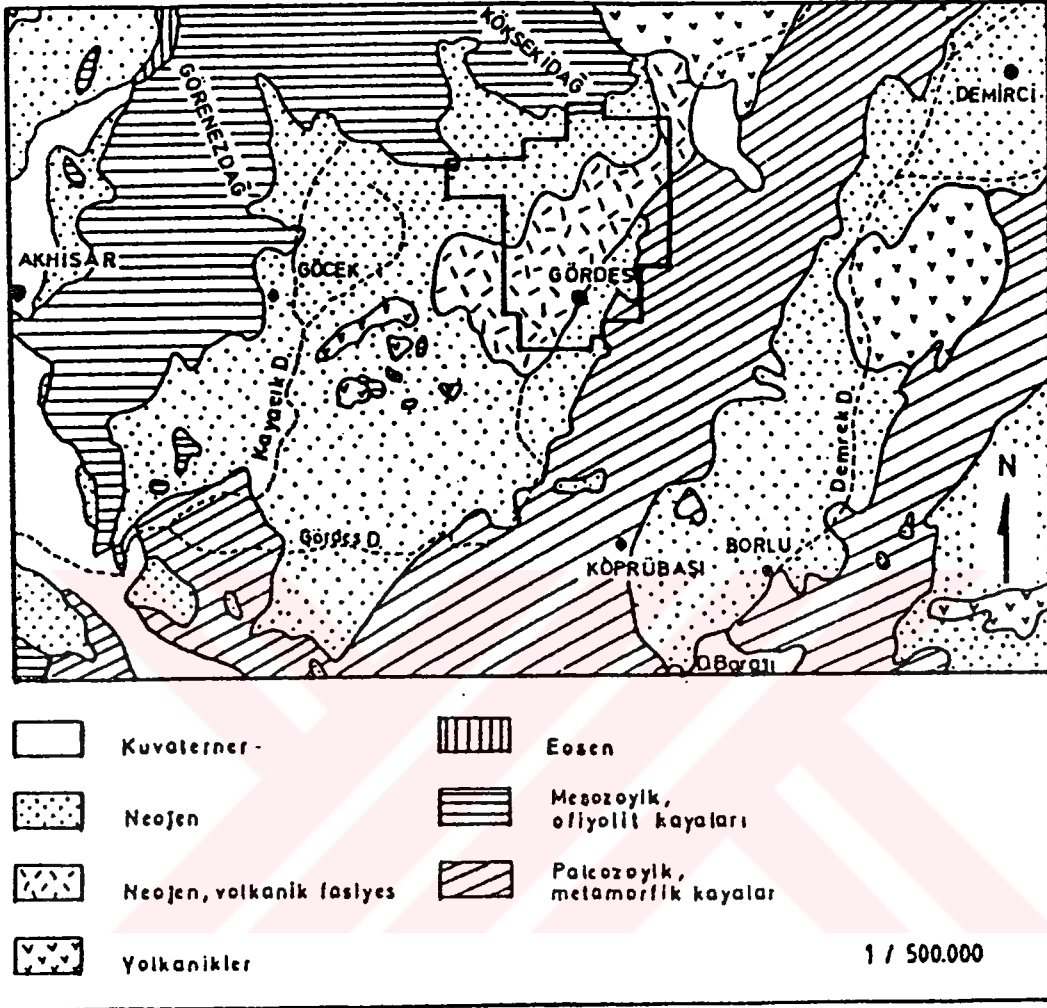
Miyosen başlangıcından itibaren temel kayaların oldukça iri boyutlu parçaları çökme hızı ve temel topoğrafyaya bağlı olarak alüvyal yelpazesi şeklinde masif eteklerine yerleşmiştir. Daha sonra kuzey ve doğudan, güney ve batıya doğru enerjideki azalma ile orantılı olarak, nisbeten durgunlaşmış akarsu ortamında daha ince boyutlu, az çakıllı ve bloksuz elemanlar çökmüştür. Böylece altta bloktaşı-çakıltası-kumtaşı ve üste doğru dereceli geçişle kumtaşı-çakıllı kumtaşı egemen litolojili flüviyatil birimler meydana gelmiştir.

Flüviyatil serinin çökelişi tamamlanmadan bölgenin kuzey-kuzeybatısında yerel olarak göl ortamına geçilmiş ve başlıca çamurtaşı-şeyl litolojili ince bir düzey taneli birimler içerisinde konumlanmıştır. Muhtemelen dar ve sık olan bu göl hemen tekrardan akarsu koşullarına geçiş göstermiş ve Miyosen sonlarına doğru da gölsel ortam, ana Neojen gölünü meydana getirecek süre ve yayılım koşullarında oluşmuştur.

Alt tanelilerin çökelişinin son evresinde muhtemelen kuzey-kuzeydoğudaki bir volkanik merkezden kaynaklanan toz, kül ve küçük boyutlu piroklastlar havadan taşınma yoluyla çökmüş ve bu esnada klastik sedimanlar ile de yersel olarak karışmıştır. Bölgedeki ilk volkanik ürün olan bu tüflerin çökelişini takiben hemen tüm kesimlerde volkanoklastik kökenli ve aralanmalı bir gölsel seri çökelişi devam etmiştir. Alt ve üst seviyelerinde yerel olarak değişen ancak belirgin kalınlıklarda çalkantılı ortam ürünlerini de içeren bu volkanoklastik istif neticesinde başlıca tuf, çamurtaşı, şeyl, killi-kumlu kireçtaşı ve bunların karbonatlı, silisli türleri meydana gelmiştir. Nihayet göl sedimanları içerisinde aralıklı ve kısa süreli ürünler veren volkanik kaynak gölsel çökellerin en üstünde, daha yoğun ve devamlı bir besleme ile toz ve kül boyutlu bileşenlerden oluşan bir tuf seviyesini oluşturmuştur. Statigafik olarak farklı iki tuf birimi de esasen camsı, camsı-kristal tipte ve riyolit-riyodasit bileşimlidirler. Havzanın tüm gölsel çökelleri hem aşınmadan dolayı kalınlık değişimleri gösterirler ve hem de kendi içinde yanal geçişlidirler.



Şekil 3.7 : Gördes neojen havzası ve bulduru haritası (Esenli, 1992) .



Şekil 3.8 : Gördes çevresindeki bölgesel jeoloji (Esenli, 1992).

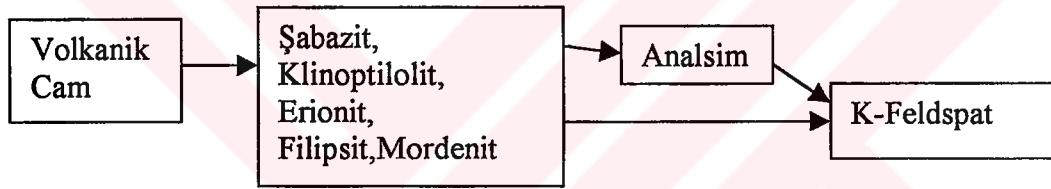
Zeolitleşme :

Esenli (1992) genel anlamda zeolitleşme ile ilgili yapmış olduğu literatür araştırması sonucu aşağıdaki bilgileri vermektedir. Zeolitleşme bir çok parametrelerle denetlenen çoğunlukla kısa ancak nisbeten karmaşık kimyasal ve kimyasal olmayan olaylar dizisine haizdir. Zeolitleşme oluşumu çoğunlukla gözenek suyunun volkanik cam olan silis camını çözmesi ile başlar. Camın alterasyonu için pH sı 9-10 gibi olan Na karbonat ve bikarbonatlı çözeltiler de önemli etkiye sahiptir. Çözünme etkisiyle meydana gelen bir alümina silikat jelden itibaren kristalleşme başlar. Mariner ve Surdam (1970) bu jelin 80 °C'de iki haftada filipsite

ZAMAN	KUYA- TENER	BİRİM	KALINLIK m.	L İ T O L O J İ	
M İ Y O S E N	Üst	Alüvyon (al)	5		Metamorfik blok, çakıl ve kum
		Üst tuf birimi (üt b)	70		Camsı, toz-kül tuf (zeolitli)
		Üst birim (Üb)	200		Kumtaşı, çamurtaşı, şeyl, kumlu killi kireçtaşı, marn, kireçtaşı, silisli kireçtaşı, tuf
		Alt tuf birimi (at b)	85		Camsı (-kristal), toz-kül-lapilli tuf (zeolitli)
		Alt ince taneli birim (Aitb)	250		Başlıca kumtaşı, çakıllı kumtaşı ve yersel, çok ince killi, karbonatlı düzeyler
	Orta	(cs)	40		Karbonatlı çamurtaşı, şeyl
	Alt	Alt kaba taneli birim (Aktb)	400		Bloктаşı, çakıltaşı, kumtaşı düzensiz çökelleri
MESÖZOYİK		İzmir Ankara Zonu Kaya Birimleri (İAZ)			Kireçtaşı Kırıntılı birimler
PALEOZOYİK		Menderes Ma-sifi Kristalen Kaya Birimleri (MM)			Migmatit Şist

Şekil 3.9 : Gördes yakın çevresindeki kaya birimlerinin genel stratigrafik dikme kesiti (Esenli, 1992).

dönüştüğünü deneysel olarak göstermişlerdir. Barrow (1980) taze cam-klinoptilolit dönüşümünde Na ve Si kaybı, Ca ve K kazancı olduğuna değinmektedir. Ancak bu kayıp ve kazançlar birincil kaya bileşimine bağlı olarak farklılıklar da göstermektedir. Çözeltideki Si/Al oranı ve alkali ve toprak alkali iyon konsantrasyonları ortam pH'sını da denetleyerek oluşabilecek zeolit mineral türleri üzerinde belirleyici rol oynarlar. Mariner ve Surdam (1970)'a göre pH'nın yükselmesi ile oluşacak zeolit türünün Si/Al oranı düşmektedir. Analsim benzeri düşük silisli zeolitler pH 10-11 gibi, klinoptilolit benzeri yüksek silisli zeolitler pH 7-9 gibi değerlerde meydana gelirler. Bu açılardan höylandit-klinoptilolit türü zeolit mineralleri hidrografik sistemde volkanik cam veya kil mineralleri oluşumu ile temsil edilen havza kenarı fasiyesinden sonra merkeze daha yakın ve fazla tuzlu olmayan kesimlerde oluşmaktadır. Sheppard ve Gude (1973) tuzlu alkalın göllerdeki mineral zonlanmaları ile ilgili reaksiyonları şematik olarak Şekil 3.10 da vermişlerdir.



Şekil 3.10: Volkanik camın zeolitlere ve feldspatlara dönüşümü.

Gördes yakın çevresi Neojen havzasındaki çökellerin esas itibariyle de volkanik sedimanların içerisinde yaygın diyajenetik alterasyon gelişmiştir. Havzada genel anlamda zeolitik diyajenez egemen olmuş ve doğrudan camsal malzemenin çözülmesi sonrasında veya faz dönüşümleri ile çeşitli otijen mineraller, özellikle de gerek çokluk ve gerekse yayılım açısından en önemli olarak höylandit-klinoptilolit türü zeolit mineralleri meydana gelmiştir. Bunun yanında nadiren analsim ve çok düşük miktarda filipsit ve şabazit mineralleri de oluşmuştur. Alterasyon sırasında zeolit minerallerinden başka kil mineralleri (smektit, illit, seladonit), K-feldspat, silis mineralleri (opal, kristobalit, kuvars) ve karbonat mineralleri (kalsit, dolomit) de oluşmuştur.

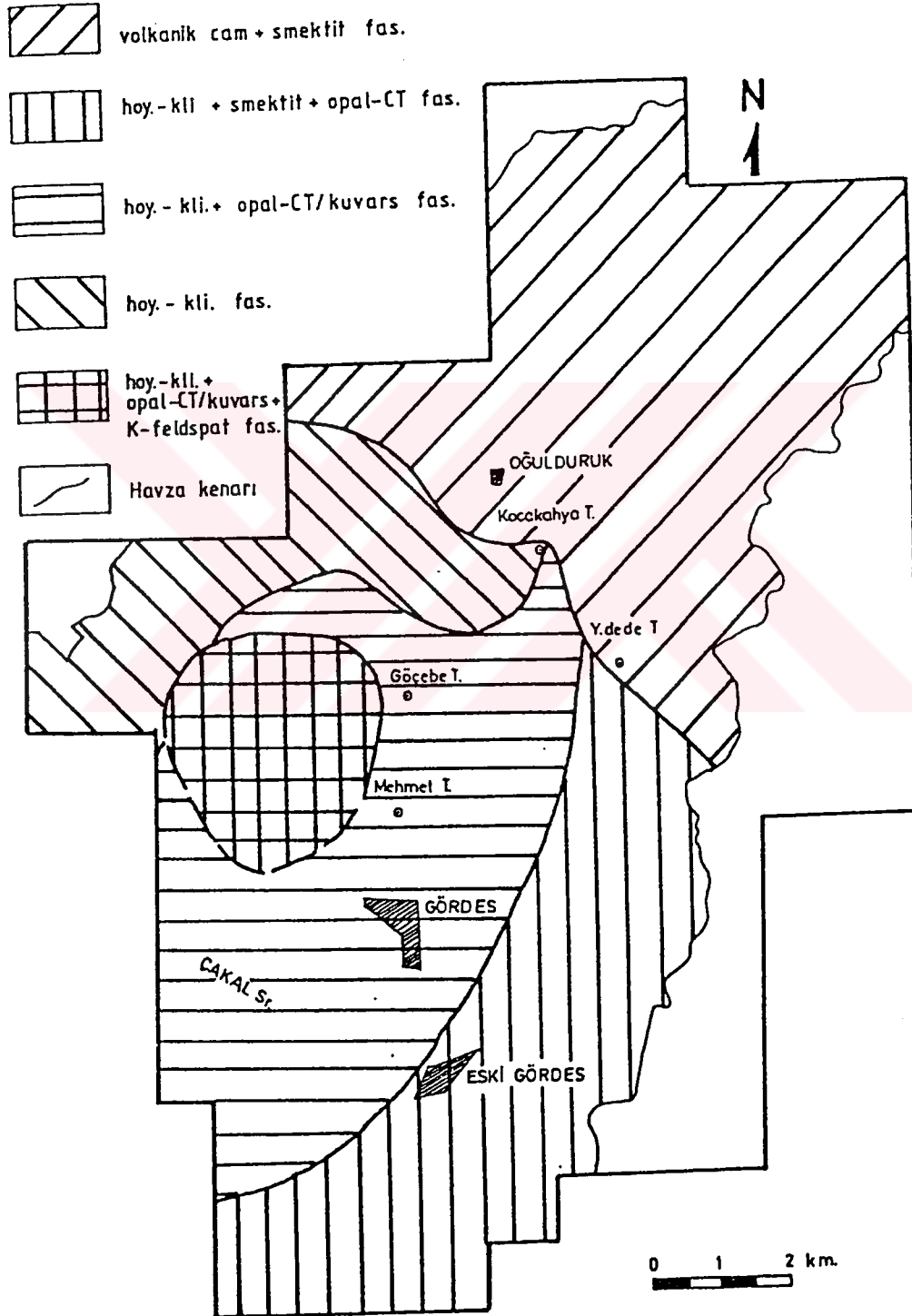
Alt ve üst olmak üzere iki tuf biriminin yayılım gösterdiği alanların yaklaşık 2/3'ünde %80'in üzerinde höylandit-klinoptilolit içeriği bulunur. Zeolit minerallerinin, başlıca tüfler içerisinde bulunmalarına karşın, klastik sedimanlarda da

diyajenetik alterasyon ürünü olarak bulunması, zeolitleşmenin litostatigrafik sınırlarla kontrollü olmadığını gösterir. Ancak zeolitlerin en uygun oluşabileceği başlangıç malzemesinin volkanik cam olması, onun tüfler içerisinde en geniş ve en yüksek oranda gelişimini sağlamıştır.

Alt tuf birimindeki otijen minarallerin dikey yönde düzenli bir değişimleri olmamakla birlikte, yatay yönde belirgin bazı sınırlar ile de ayrılabilen diyajenetik mineral fasiyeslerinde toplanabilecekleri ve bu fasiyeslerin, havza boyutunda kenardan merkeze doğru alkalilik, tuzluluk ve pH artışına paralel olarak farklı parajenezlerle temsil edilebilecekleri saptanmıştır (Şekil 3.11). Havza kenarında volkanik cam + kil minerali birliği ile başlayan fasiyes dizilimi, merkeze doğru zeolitli ve K-feldspathlı fasiyeslere geçiş gösterir. Volkanoklastik serinin alt tuf biriminin üzerindeki kısmı (üst birim ve üst tuf birimi) ise hem yanal ve hem de dikey yönde mineral fasiyes değişimi gösterir. Tuzluluk ve pH daki maksimum artışı ifade eden analsim + K-feldspat birlikteliği üst birimin volkanikleri içerisinde ve havzanın en merkezi kesimi olan Gördes yakın çevresinde saptanmıştır. Havzadaki bütün otijen mineraller birkaç yüz metreden fazla olmayan gömülme derinliğinde, düşük sıcaklık ve düşük basınç koşullarında oluşmuş ve ayrıca iki tuf birimi için diyajenez zamanı ve muhtemelen süresi farklı olmuştur.

Havzanın Höylandit-Klinoptilolit Mineralojisi :

Bölgede saptanan gup mineralleri höylandit ve klinoptilolit türündedir ve bunların farklılığı alt ve üst tuf birimleri bazında belirgin olarak saptanmıştır. Alt tuf biriminin fazla düzenli yığılımlar şeklinde olmayan, genellikle 5 mikronun üzerinde, uzun boyutlu ve çoğunlukla tipik monoklinik levha görünümlü klinoptilolitlerinde Si/Al oranları 4.61-5.43 arasında ve (Na+K)/(Mg+Ca) oranları da 0.96-2.99 arasındadır. Alt ve üst tuf biriminin her ikisindeki höylandit ve klinoptilolit mineralleri sodyumca fakirdir. Bunun yanında alt tuf birimindeki klinoptilolitler potasyumca daha zengindir. Üst tuf birimindeki höylandit ve az miktarda klinoptilolitlerde ise Si/Al oranı 4.22-4.57 arasında iken, (Na+K)/(Mg+Ca) oranları 0.28-0.42 arasında olup bu durum üst tuf birimi zeolit minerallerinin kalsiyumca daha zengin olduğunu göstermektedir.

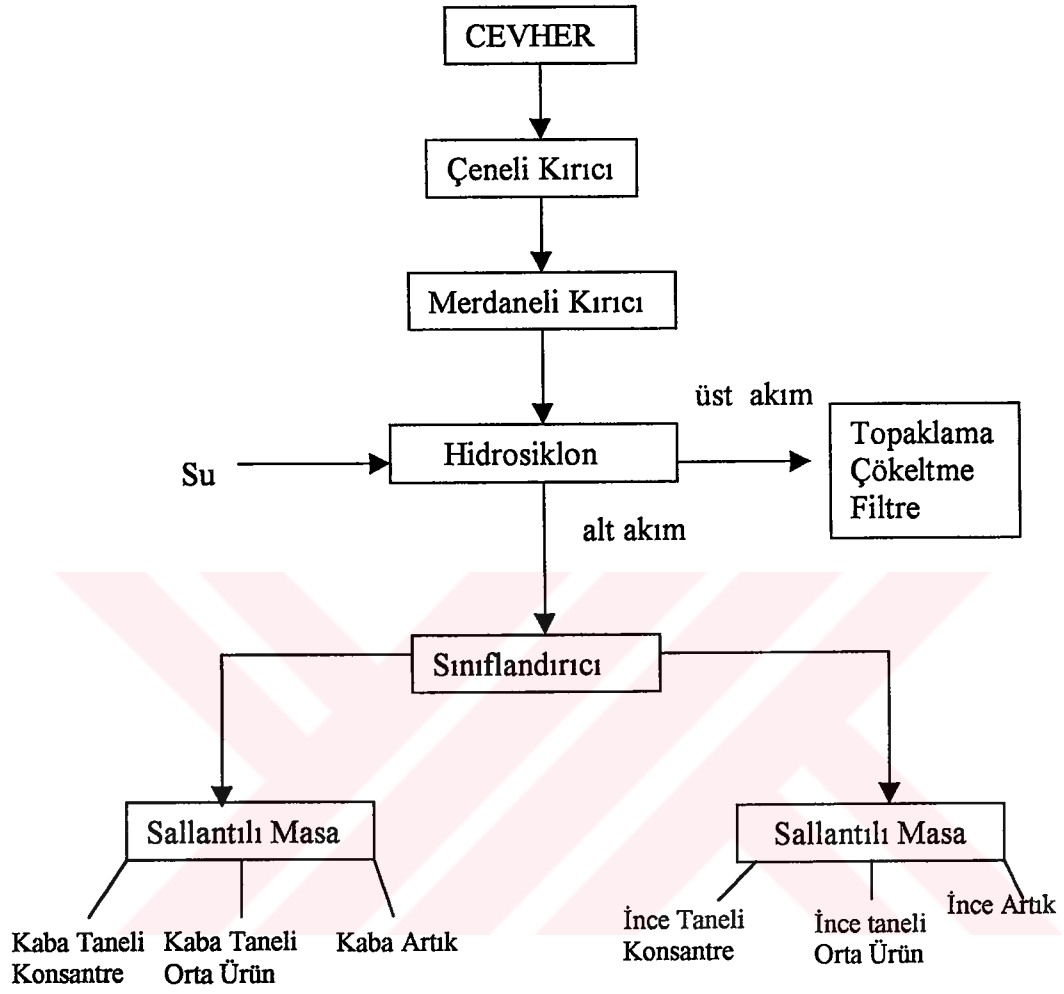


Şekil 3.11 : Alt tuf biriminin diyagenetik mineral fasiyesleri (Esenli, 1992).

3.8. Dünyada ve Türkiye’de Doğal Zeolitlerin Üretim Şekli ve Uygulanan Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme İşlemleri

Gerek dünyada ve gerekse ülkemizde bulunan zeolit yatakları genelde yüzeye yakın ve düzgün bir yataklanmaya sahip oldukları için kolay işletilebilir özelliktedir (Mumpton,1978, Esenli,1992). Geleneksel açık ocak maden işletme yöntemiyle üretim yapılır. Yüzeye çok yakın olan yataklarda dekapaj yapılmazken belirli bir derinlikte oluşan cevherlerin üzerindeki örtü tabakası kaldırılır. Sonra gerektiği takdirde patlatma ile ama genelde cevherin yumuşak olması nedeniyle doğrudan ekskavatörle cevher alınır ve cevher hazırlama tesisine nakledilir. Burada piyasaya sürülecek ürün standartlarına göre “kıırma + kurutma (gerekirse) + eleme” veya “kıırma + kurutma + öğütme + eleme” işlemlerinden geçirildikten sonra tane sınıfına göre ganül veya toz halinde veya peletlenerek paketlenip satışı sunulmaktadır (Giffiths,1987, Virta,1998, Bayraktar,1999). Zeolitlerin kullanım alanlarına göre ufalanarak tane sınıflarına ayrılması büyük önem taşımaktadır. Zeolitler iyon değıştirici olarak kullanılacakları zaman $-0.84+0.50$ mm, $-0.60+0.40$ mm, $-0.60+0.17$ mm gibi yakın boyut guplarında sınıflandırılmaktadır. Adsorban olarak kullanılacakları zaman 0.50 mm, 0.30 mm, 0.17 mm ve 0.14 mm’lik eleklerle sınıflandırılarak kullanılır. Dolgu malzemesi olarak kullanılacakları zaman boyutlar daha da küçölerek mikronize boyutlara inilmektedir. Ülkemizde İNCAL şirketi tarafından üretimi yapılan ürünler 0-1 mm, 1-1.25 mm, 2.5-4 mm, 4.6-8 mm ve +8 mm olarak sınıflandırılmakta ve daha sonra 25’er kg lık torbalarla paketlenerek satışı sunulmaktadır (Bayraktar,1999).

Zeolit cevherleri özellikle bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmamaktadır. Ancak, kuvars, feldspat, kil mineralleri, mika ve kalsit içerebilen düşük kaliteli zeolit mineralleri kıırma ve eleme işlemleri sırasında zenginleştirilebilir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12: Zeolit cevherinin zenginleştirilmesi.

4. ADSORPSİYON

4.1. Tanımı, Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Özellikleri

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artmasıdır. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı ve gaz-katı fazlarıdır. Adsorplayıcı faza veya maddeye adsorban, adsorplanan maddeye ise adsorbat denir (Noll et al.,1992). Adsorpsiyon mekanizması temelde fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere (Şekil 4.1) iki ayrı şekilde izah edilir. Bu iki tip adsorpsiyon arasındaki farkları şu şekilde sıralayabiliriz ;

I) Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler (Van der Walls) etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış veriş veya elektron elektron paylaşımı söz konusu değildir. Halbuki kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat molekülleri arasında karşılıklı elektron alış veriş veya paylaşımı ile kimyasal bir bağ oluşmakta ve bu bağ fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olmaktadır.

II) Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup aynı ortam sıcaklığında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması yani desorpsiyonu söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise tersinmez bir reaksiyondur.

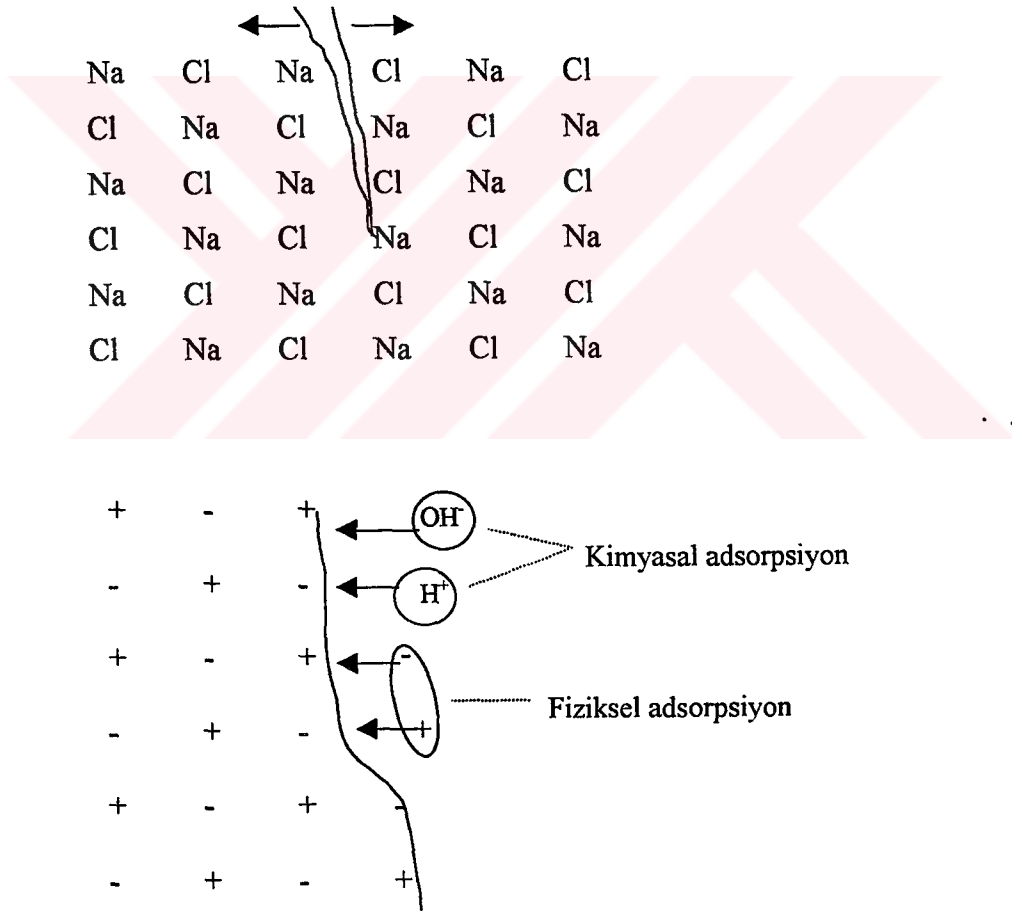
III) Fiziksel adsorpsiyon adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbat molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde serbest olarak hareket edebilirler. Bu şekilde katı haldeki adsorbanların yüzey alanlarının ölçülmesi mümkün olmaktadır. Fakat kimyasal adsorpsiyonda adsorbat molekülleri katı yüzeyi ile belirli noktalarda reaksiyona girerek kimyasal bir bağ oluştururlar .

IV) Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol'ün altında iken kimyasal adsorpsiyonda bu değer 40 kcal/mol'den büyüktür. Bu değerler kesin

olmayıp fiziksel adsorpsiyonda, özellikle dar gözenekli adsorbanların olduğu durumlarda adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol'den daha fazla olabilir. Yine kimyasal adsorpsiyonda oluşan adsorpsiyon ısı 40 kcal/mol'den daha yüksek veya daha düşük değerlerde de olabilir.

V) Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır. Müteakip tabakalar ancak fiziksel adsorpsiyon yolu ile oluşabilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı (multilayer) olabilir.

VI) Kimyasal adsorpsiyonda bir aktivasyon gerekebilir. Ancak fiziksel adsorpsiyon için böyle bir durum söz konusu değildir.



Şekil 4.1: Kırılmış bir yüzeyde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun temsili görünümü

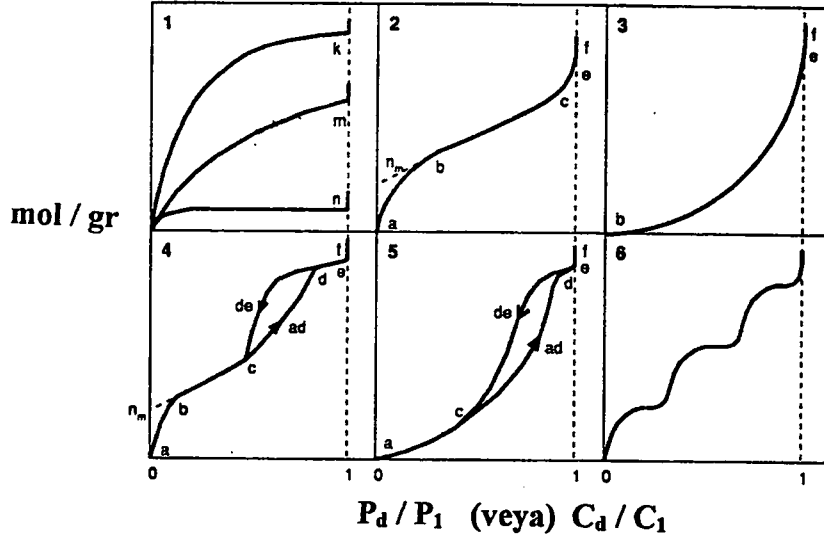
Katı yüzeyinde bir adsorpsiyon işlemi difüzyon kinetiğine göre gerçekleşmektedir. Difüzyon (moleküllerin veya iyonların sabit sıcaklık ve sabit basınçta kimyasal potansiyellerinin büyük olduğu yerden küçük olduğu yere doğru yayılımı) işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir (Noll et al., 1992). Bunlar;

I) Yüzey difüzyonu: Adsorban (katı) ve adsorbatın (sıvı fazdaki moleküller) bulunduğu bir sıvı sisteminde katı bir taneciğin etrafı, içerisinde adsorbat moleküllerinin bulunduğu durgun bir sıvı tabaka ile çevrili olup sıvı fazdaki moleküller taneciğin dış yüzey alanına doğru difüzlenererek kütle transferini gerçekleştirirler.

II) İç bölgelere difüzyon: Katı tanenin dış yüzey alanına gelen bir adsorbat molekülü, sahip olduğu molekül çapına, konsantrasyonuna vb. diğer şartlara bağlı olarak yüzeydeki açık gözeneklerin içerisine veya doğrudan tanelerin iç kısmındaki gözeneklere doğru difüzlenererek kütle transferini gerçekleştirirler. Gözenekli katılardaki difüzyon hızı genellikle yapıdaki gözenek ağı ile kontrol edilir.

4.2. Adsorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırılması

Adsorban ve adsorbatın bulunduğu sabit sıcaklıktaki bir sistemde eğer gaz moleküllerinin adsorpsiyonu sözkonusu ise adsorplanan madde miktarının basınçla, eğer sıvı haldeki moleküllerin adsorpsiyonu sözkonusu ise adsorplanan madde miktarının derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Araştırmacıların genelde buhar fazından adsorpsiyon için geliştirmiş oldukları izotermlerden bazıları çözeltiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Bu izotermier alı guba ayrılır (Şekil 4.2) (Noll et al.,1992, Sarıkaya,1993). Şekildeki P_d/P_1 bağıl denge basıncını, C_d/C_1 ise bağıl denge derişimini gösterir. P_1 ve P_d sırasıyla doygun buhar basıncını ve dengedeki buhar basıncını , C_1 ve C_d ise doygun haldeki çözeltinin derişimini ve denge halindeki derişimini göstermektedir. Aynı izotermier P_d/P_1 yerine P_d denge basıncı ve C_d/C_1 yerine de C_d denge derişimi alınarak da çizilebilir. Şekildeki $P_d/P_1=1$ ya da $C_d/C_1=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.



Şekil 4.2: Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi.

Şekil 4.2 de verilen adsorpsiyon izoterm tipleri aşağıda açıklanmaktadır;

1) Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi k ve n eğrisine benzemektedir. Diğer taraftan, mikrogözenekli (gözenek boyutu $20 \text{ \AA}$ 'dan küçük) katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki (gözenek boyutu $50 \text{ \AA}$ 'dan büyük) adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri tek tabaka olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olmaktadır. Bunun yanında adsorplama gücü düşük olan makrogözenekler tek tabaka olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olmaktadır. Bu nedenle, mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi ise k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2) Gözeneksiz veya mikrogözenekli adsorbanlarla elde edilen ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu tip eğriye benzemektedir. İzotermin ab parçası

boyunca tek tabakalı adsorpsiyon ve bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon meydana gelmektedir. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3) Az rastlanan bir izoterm tipidir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. (mesela gözeneksiz karbon üzerine su buharı adsorpsiyonu). Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

4) Mikro (-20 A^0) ve mezogözenekli ($20-50 \text{ A}^0$) endüstriyel adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olup kılcal yoğunlaşma daha fazladır. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezi denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır.

5) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli ($20-50 \text{ A}^0$) katılardaki adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

6) Basamaklı ve çok tabakalı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki

adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Bu eğride her bir basamak yüksekliği adsorplanan her tabakanın monolayer kapasitesini gösterir.

4.3. Adsorpsiyon Denklemleri

Deneysel yoldan elde edilen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon işlemi için bu eşitliklerden bir ya da bir kaç uygun olmaktadır. Aşağıda, çözültiden adsorpsiyon için ifade edilen genel adsorpsiyon denklemi (Leja,1982) ve ekseriyeti buna bağlı olarak türetilmiş diğer çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri kısaca incelenmektedir. Genel adsorpsiyon denklemi ;

$$[\theta / (1-\theta)^n] \cdot e^{-2a\theta} = KC \dots\dots\dots (4.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;

- θ : Adsorplanan molekülün yüzey kaplama derecesi ($\Gamma/\Gamma_{\max}$).
- Γ : Adsorpsiyon miktarı (mol/g)
- $\Gamma_{\max}$: Maksimum Adsorpsiyon miktarı (mol/g)
- n : Boyut oranı (çözeltideki adsorbat molekülü kesit alanının çözücü molekülü kesit alanına oranı)
- a : Adsorbat molekülleri arasındaki yanıl etkileşim katsayısı.
- C : Adsorbat moleküllerinin denge konsantrasyonu (mol/l, mg/l)
- K : Düşük konsantrasyonlarda katı yüzeyine adsorplanan molekülün adsorplanma enerjisi ile ilgili katsayı (katı yüzeyi ile adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlıdır).

Langmuir Denklemi :

Yukarıda verilen genel adsorpsiyon denkleminde $a=0$ ve $n=1$ alındığında “4.2” no’lu Langmuir denklemi elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının $\ln$ ’i alındığında ise “4.3” no’lu lineer bir doğru denklemi elde edilir.

$$\theta / (1-\theta) = KC \dots\dots\dots (4.2)$$

$$\ln[\theta / (1-\theta)] = \ln K + \ln C \dots\dots\dots (4.3)$$

Langmuir denklemi Amerikalı bilim adamı Irvin Langmuir (1881-1957) tarafından ortaya konmuştur. Literatürde en çok kullanılan adsorpsiyon denklemlerinden biri olan Langmuir denklemi tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon için türetilmiştir (Breck,1974, Noll et al.,1992). Daha önce Şekil 4.2 de verilmiş olan izotermlerden birinci tipteki izoterm bu denklem ile izah edilir. Bu denklem modeli bazı ön kabulleri ihtiva eder. Bunlar;

- Adsorplanan gaz buhar fazında ideal olarak hareket eder.
- Adsorpsiyon tek tabaka olarak gerçekleşir.
- Adsorban yüzeyi homojen olup adsorplanan her bir molekülün bağ kuvveti aynıdır.
- Adsorbat molekülleri arasında yanal etkileşim yoktur.
- Adsorplanan moleküller sabit olup adsorban yüzeyinde hareket etmezler.

Frumkin Denklemi :

Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=1$ alındığında aşağıda verilen “4.4” no’lu Frumkin denklemi elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının $\ln$ ’i alındığında ise “4.5” no’lu lineer bir doğru denklemi elde edilir.

$$[\theta / (1-\theta)] \cdot e^{-2a\theta} = KC \dots\dots\dots (4.4)$$

$$\ln[\theta / C(1-\theta)] = \ln K + 2a\theta \dots\dots\dots (4.5)$$

Modifiye Frumkin Denklemi :

Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı n , 1’den farklı ise [Mesela bu çalışmada YAM polar gubu kesit alanının su molekülü kesit alanına oranı ($37.82 \text{ \AA}^0 / 12.5 \text{ \AA}^0$) 3.02 olup bu değer “3” olarak yuvarlatılmıştır] aşağıda verilen “4.6” no’lu Modifiye Frumkin denklemi elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının $\ln$ ’i alındığında ise “4.7” no’lu lineer bir doğru denklemi elde edilir.

$$[\theta / (1-\theta)^n] \cdot e^{-2a\theta} = KC \dots\dots\dots (4.6)$$

$$\ln[\theta / C(1-\theta)^n] = \ln K + 2a\theta \dots\dots\dots (4.7)$$

Flory-Huggins Denklemi :

Genel adsorpsiyon denkleminde boyut oranı $n=2$ ve yanıl etkileşim katsayısı $a=0$ alındığında aşağıda verilen “4.8” no’lu Flory-Huggins denklemi elde edilir. Bu denklemin her iki tarafının $\ln$ ’i alındığında ise “4.9” no’lu lineer bir doğru denklemi elde edilir.

$$\theta / (1-\theta)^2 = KC \dots\dots\dots(4.8)$$

$$\ln[\theta / (1-\theta)^2] = \ln K + \ln C \dots\dots\dots(4.9)$$

Freundlich Denklemi :

şğıda verilen bu denklem sadece fiziksel adsorpsiyon için geçerli olup yüzeye adsorbe olan moleküller arasında hiçbir etkileşimin olmadığı kabul edilir. Alman fizikokimyacı Herbert Max Freundlich tarafından türetilen bu denklemde adsorban yüzeyinin heterojen olduğu düşünülmüştür. Freundlich’e göre konsantrasyon veya basıncın artmasına paralel olarak adsorplanan madde miktarı da sınırsız olarak artmaktadır. Aşğıda verilen “4.10” no’lu bu denklemin her iki tarafının $\ln$ ’i alınarak “4.11” no’lu lineer bir doğru denklemi elde edilir.

$$\Gamma = KC^{1/n} \dots\dots\dots(4.10)$$

$$\ln \Gamma = \ln K + 1/n \ln C \dots\dots\dots(4.11)$$

5. İYON DEĞİŞTİRME (ION-EXCHANGE)

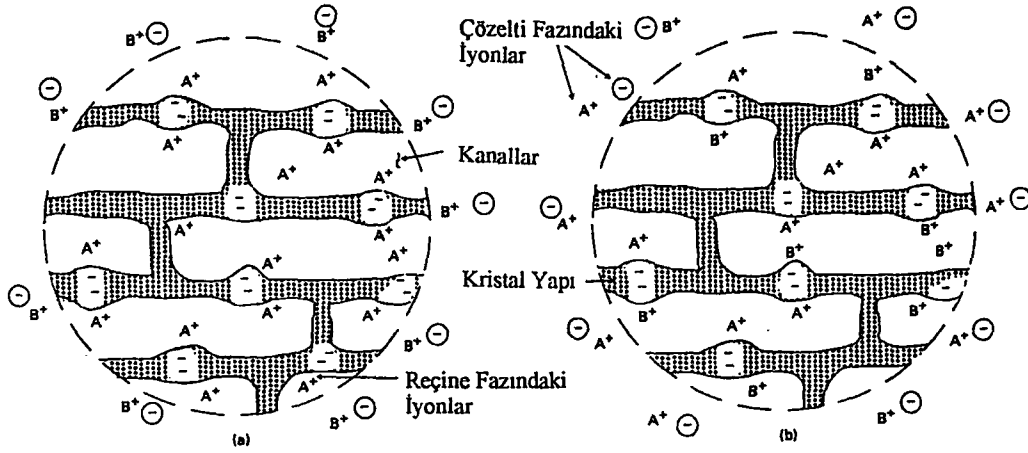
İyon değiştirme reaksiyonu bir çözeltideki çözünmeyen katı fazı (iyon değiştirici) ve çözelti fazı arasında tersinir olarak meydana gelen iyon alış verişidir (Harland,1994). Eğer M^+A^- yapısındaki bir iyon değiştiriciyi ele alırsak buradaki M^+ kristal yapıda sabit halde bulunan ve çözünmeyen anyonu ve A^- ise değişebilir katyonu temsil etmektedir. Eğer M^+A^- iyon değiştirici, içerisinde B^+ katyonları bulunan bir su çözeltisine konursa aşağıda verilen iyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir:



Yukarıda verilen bu reaksiyon bir katyon değiştirme reaksiyonu olup Şekil 5.1 de daha detaylı olarak gösterilmiştir. Aynı şekilde eğer M^+A^- yapısında bir iyon değiştiriciyi, içerisinde B^- anyonları bulunan su çözeltisine kattığımızda aşağıda verilen bir anyon değiştirme reaksiyonu meydana gelir.



İyon değiştirme işlemi stokiometrik bir denklem olup katı fazından çözeltiye ve çözeltiden de katı fazına geçen iyonların toplam değerlikleri birbirine eşittir ve her zaman için sistem elektriksel bakımdan nötrdür. Mesela katı fazındaki üç adet Ca^{++} iyonu çözeltiye geçtiğinde çözelti, eğer Na^+ iyonu içeriyor ise alı adet Na^+ iyonu katı fazına geçer. Yani iki değerlikli üç Ca^{++} iyonu tek değerlikli alı Na^+ iyonu ile yer değiştirerek her bir fazdan diğerine geçen toplam değerlik sayısının eşit olması sağlanır.



Şekil 5.1: Katyon değıştirci bir reçinenin yapısı a) İyon değışiminden önce, b) İyon değışiminden sonra (Charles and Vamos, 1995).

5.1. İyon Değıştirciler ve Uygulama Alanları

İyon değıştirciler, organik tür (reçineler) ve inorganik tür iyon değıştirciler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. İyon değıştirme işlemi günümüzde en yaygın olarak sıvı atıklardan kirletici özellikteki organik ve inorganik tür çözünmüş iyonların uzaklaştırılmasında kullanılan kimyasal bir prosestir. Günümüzde çoğunlukla reçinelerin kullanıldığı bu alanlardan bazıları şunlardır;

- Sıvı atıklardaki humik asitin uzaklaştırılması (Fu and Symons,1990)
- Endüstriyel proses atıklarından fenolün uzaklaştırılması (Bolo and Pawlowski,1987).
- İçme suyu sertliğinin giderilmesi (Dorfner,1977).
- Endüstriyel ve laboratuarda kullanılan suyun minerallerden arındırılması (demineralizasyon) (Dorfner,1977).
- Nükleer santrallerin soğutma sularının arındırılması ve yer alı sularından nitratların uzaklaştırılması (Dorfner,1977).
- Yerel sularından radyumun uzaklaştırılması (Mangelson and Lauch,1990, Subrammonian et al.,1990)
- Toksik özellikteki ağır metal iyonları ve siyanidin atıksulardan uzaklaştırılması (Charles and Vamos,1995).

5.1.1. İnorganik iyon değıştirciler

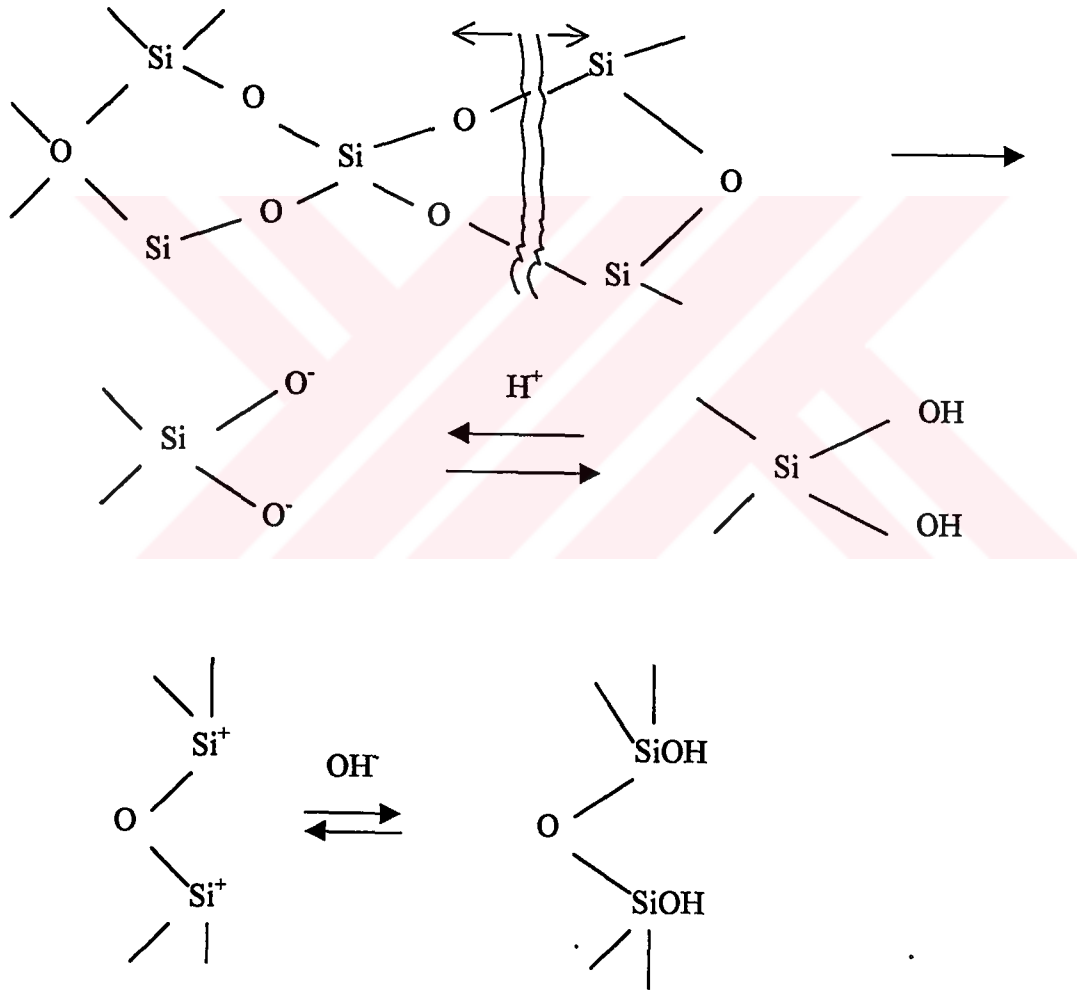
“İyon değıştirme” ifadesi literatürde ilk kez İngiliz toprak kimyacıları H.S.Thompson ve J.T.Way tarafından 19. yüzyılın ortalarında kullanılmıştır. Bu araştırmacılar ilk kez bazı toprak türlerinin Ca^{++} ve NH_4^+ iyonları arasında bir katyon değıştirme özelliğine sahip olduklarını göstermişlerdir. Daha sonra özellikle kolon üzerinde yapılan çalışmalarda aşağıda verilen sonuçları elde etmişlerdir (Helfferrich,1962, Kunin and Myers,1952).

- İyon değıştirme işlemi iyonların ekivalan (eşdeğer) miktarları ile gerçekleşir.
- Bazı iyonlar diğer iyonlardan daha kolay değışebilir özelliktedir.
- Isıl işlem iyon değıştirme mekanizmasını olumsuz yönde etkilemektedir.
- İyon değıştirme fiziksel adsorpsiyondan farklıdır.
- Çözülebilir silikat ve alüminyum sülfat sentezlenerek iyon değıştirme özelliğine sahip malzemeler elde edilebilir.

İnorganik iyon değıştirciler esas itibariyle alümina silikatlar olarak ifade edilen silikat (kil) mineralleri ve zeolitlerdir. Tablo 5.1 de farklı kristal yapılı silikat minerallerinin ve zeolitlerin katyon değıştirme kapasiteleri verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere zeolitlerin katyon değıştirme kapasitesi diğer silikat minerallerine göre yaklaşık 3-10 kat daha fazladır. Bunun en önemli sebebi zeolitlerin kristal yapısını oluşturan belirli gözenek çapına sahip düzenli kanal yapılarıdır. Bu kanallar sayesinde boşluklardan geçebilecek çaptaki katyonlar yapı içerisine rahatlıkla difüze olabilmekte ve kristal yapı içerisindeki yük fazlalığı olan siteleri gidip yerleşebilmektedir. Halbuki çoğunluğu tabakalı yapıda olan kil minerallerinde katyonlar ancak tabakalar arası boşluklarda veya tabaka cidarlarında tutunabilmektedirler.

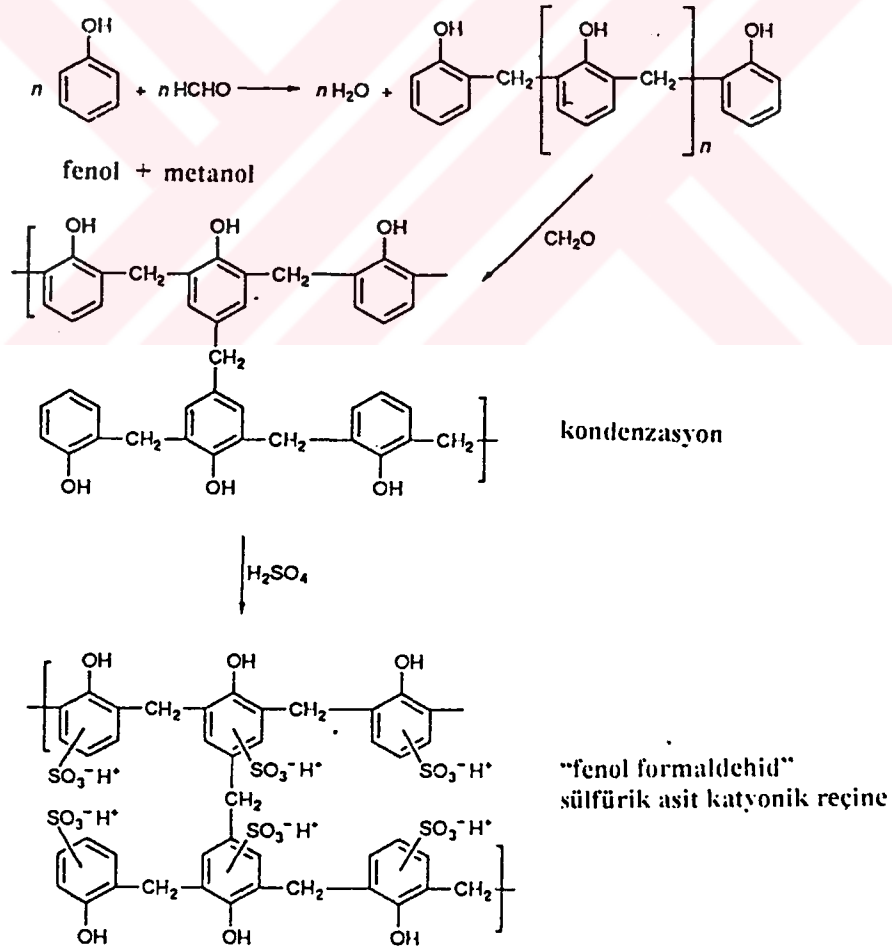
Hem kil minerallerinin ve hem de zeolitlerin sahip oldukları bu iyon değıştirme özellikleri şu üç temel unsurdan kaynaklanmaktadır. Birinci ve en önemli unsur kristal yapıyı oluşturan SiO_4 tetrahedralindeki Si atomu yerine Al atomunun geçmesidir. Al atomu nedeniyle yapıda meydana gelen pozitif yük ihtiyacını

karşılama üzere kristal yapı içerisinde farklı pozitif değeriğe sahip değışebilir özellikteki katyonlar yerleşir. İkinci unsur boyut küçülme (kıırma, öğütme) işlemleri sırasında meydana gelen bağ kırılmaları (Şekil 5.2) ve kristal yapı kusurlarıdır. Bağ kırılması sonucu oluşan negatif veya pozitif yükleri dengelemek için tane yüzeyine değışebilir özellikteki katyonlar (H^+ vb.) veya anyonlar (OH^- vb.) adsorbe olabilir. Üçüncü unsur ise kristal yapıda bulunan hidroksil iyonlarına bağlı H^+ iyonlarıdır. Yapıdaki bu H^+ iyonları da değışebilir özellikte olup diğer katyonlarla yer değıştirebilir. Özellikle kil minerallerindeki iyon değıştirme kapasitesinin %20'si son iki unsurdan kaynaklanmaktadır (Townsend,1991).



Tablo 5.1: Bazı silikat minerallerinin katyon değiştirme kapasiteleri (Harland,1994).

Kristal Yapı şekli	Mineral	Katyon Değiştirme Kapasitesi (meq/g)
Tek tabakalı	Kaolinit, Halloysit, Livesit	0.03-0.15 0.05-0.10 0.40
Çift tabakalı (şişmeyen yapıda)	Muskovit (mika) İllit (sulu mika) Sepiyolit Pirofillit Talk	0.10 0.10-0.40 0.17 0.04 0.01
Çift tabakalı (şişen yapıda)	Montmorillonit Vermikulit Nontronit Saponit	0.70-1.00 1.00-1.50 0.57-0.64 0.69-0.81
Üç boyutlu (yoğun ağ yapılı)	Ortoklas (feldspat) Kuars	0.02 0.05
Üç boyutlu (açık ağ yapılı)	Zeolitler	1.50-6.00



şekil 5.3: Sentetik reçine üretimi.

5.1.2. Organik esaslı iyon değiştiriciler

Organik esaslı iyon değiştiriciler diğer ismiyle reçineler ilk kez 1930'lu yıllarda İngiltere'deki The Permutit Company adlı şirket tarafından icat edilmiştir. Bu şirket, bazı yumuşak kömürleri sıcak sülfürik asitle muamele ettiğinde hidrokarbon matriks üzerinde, sülfürik asit grubu (-SO₃H) ihtiva eden bir reaksiyon ürünü elde etmişler ve daha sonra SO₃ grubuna bağlı H⁺ iyonlarının değişebilir özellikte olduğunu tesbit etmişlerdir (Harland,1994, Treybal,1980). Daha sonra ilk kez 1935 yılında Adams ve Holmes tarafından fenol ve metanolün kondenzasyon reaksiyonu ile polimerleşmesi ve daha sonra H₂SO₄ ile muamele edilerek tamamiyle sentetik "fenol formaldehid" yapıda sülfonik asit katyonik reçine elde edilmiştir (şekil 5.3).

Reçinelerin yapısı çözünmeyen özellikte ve sabit haldeki hidrokarbon zinciri veya halkası ile iyonize olabilen fonksiyonel gruptan oluşur. Katyonik reğinelerdeki fonksiyonel gruplar sülfonik (-SO₃H), karboksilik (-COOH) veya fenolik (-OH) gruplarıdır. Bu gruplardaki H⁺ iyonları reğineye katyon değişirme özelliği verir (denklem 5.3).



Anyonik reğinelerdeki fonksiyonel gruplar ise sekonder veya tersiyer amin (-NH₃OH) gruplarıdır. Bu gruplardaki OH⁻ iyonları reğineye iyon değişirme özelliği verir (denklem 5.4).



Katyonik reğinelere aynı zamanda yapılarına göre zayıf ya da kuvvetli asidik tür katyon değiştiriciler, anyonik reğinelere de kuvvetli ya da zayıf bazik tür anyon değiştiriciler de denmektedir. Tablo 5.2 'de bazı reçinelerin iyon değişirme kapasiteleri verilmiştir (Charlos and Vamos, 1995).

Tablo 5.2 : Bazı reçinelerin iyon değiştirme kapasitesi.

Tipi	Adı	İyon değiştirme kapasitesi meq/g)
Kuvvetli asidik katyon değiştirici	Sülfonatlı fenolik reçine (% 5.4 kükürt içerikli)	1.73
	Sülfonatlı fenolik reçine (% 14.4 kükürt içerikli)	4.62
Zayıf asidik katyon değiştirici	Polyestren fosfonat	6.6
	Metilen karboksilat	0.7
Kuvvetli bazik anyon değiştirici	Polyester esaslı trimetil benzil amonyum	3.4-3.8
	Selülöz esaslı etilrimetil amonyum	0.62
Zayıf bazik anyon değiştirici	Aminopolyestren	5.5
	Selülöz esaslı amino etil	1.0
	Akrilik esaslı amin homojen jel yapılı	6.5

5.1.3. İyon Değiştiricilerde Aranan Özellikler ve İyon Değiştirme Kinetiği

İdeal bir iyon değiştiricide aranan özellikler Şekil 5.4 de verilmiştir. Buna göre iyon değiştiriciler arasında özellikle sıvı atıkların temizlenmesi konusunda genel bir değerlendirme yapıldığında şu sonuca varılabilir. Fiziksel ve kimyasal stabilite ile tane boyutu sabitliği açısından kil ve zeolit mineralleri gibi inorganik tür iyon değiştiricilerin dezavantajlı olduğu fakat bunların doğal mineraller olması nedeniyle daha ekonomik olduğu ve termal stabilite açısından organiklere göre daha üstün olduğu ortaya çıkmaktadır (Liberti and Helfferich, 1983, Harland,1994).

İyon değiştirme kinetiği adsorpsiyon kinetiğine benzer olup başlıca film difüzyonu ve partiküller arası difüzyondan oluşur (Harland,1994, Charlos and Vamos, 1995). Katı partikül etrafını saran sıvı film tabakasından partikül yüzeyine ve partikül yüzeyinden sıvı film tabakasına doğru elektriksel nötralliği koruyacak şekilde bir iyon difüzyonu söz konusudur. Buradaki kütle transferinde etkili olan kuvvet konsantrasyon farklılığı yani elektriksel çift tabakadaki sabit (stern) tabaka ve hareketli (difüze) tabaka arasındaki dengeleyici iyonların konsantrasyon gradyanıdır. Eğer hareketli tabaka içerisine belirli miktar iyon katılırsa bunu dengelemek üzere stern ve difüze tabaka arasında bir iyon alış verişi olacaktır. Bu durumda partikül yüzeyi ile sabit tabaka arasındaki denge bozulacağından bunu



Şekil 5.4: İdeal bir iyon değiştiricide aranan özellikler (Liberti and Helfferich,1983).

dengelemek üzere yeniden partikül yüzeyi ile sabit tabaka arasında bir iyon değişimi meydana gelecektir. Fick kanununa göre herhangi bir anda partikül yüzeyine doğru oluşan film difüzyonundaki akış miktarı (flux) " $J_A = D_A \times \Delta C_A / \delta$ " şeklinde ifade edilebilir. Burada J_A : A iyonunun akış debisi konsantrasyon gradyanı ($k \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), δ : Film tabakası kalınlığı (m), ΔC_A : Film tabakası kalınlığı boyunca oluşan konsantrasyon farklılığı ($k \text{ mol m}^{-3}$) ve D_A : A iyonunun difüzyon sabiti ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)'dir. Partikül difüzyonunda etkili olan kuvvet ise katı partikül içerisindeki iyon konsantrasyonu ile katı partikül – sıvı film arayüzeyindeki iyon konsantrasyonuna ve partikül çapı (r_0)'na bağlı konsantrasyon gradyanıdır. Bu ise " $J_A : D \times \Delta C_A / r_0$ " formülü ile ifade edilir. D_A : partikül içerisindeki A ve B iyonlarının ortalama difüzyon sabitidir. Partikül veya partiküller arası difüzyon ile ilgili Mackie ve Mears tarafından homojen jel yapıları için " $D_i = D_0 [\varepsilon / (2 - \varepsilon)]^2$ " eşitliği geliştirilmiştir (Liberti and Helfferich, 1983, Harland,1994). Burada D_i : partikül iç bölgesindeki difüzyon sabiti, D_0 : Partiküller arası difüzyon sabiti, ε : reçinedeki boşluk hacmini ifade eder.

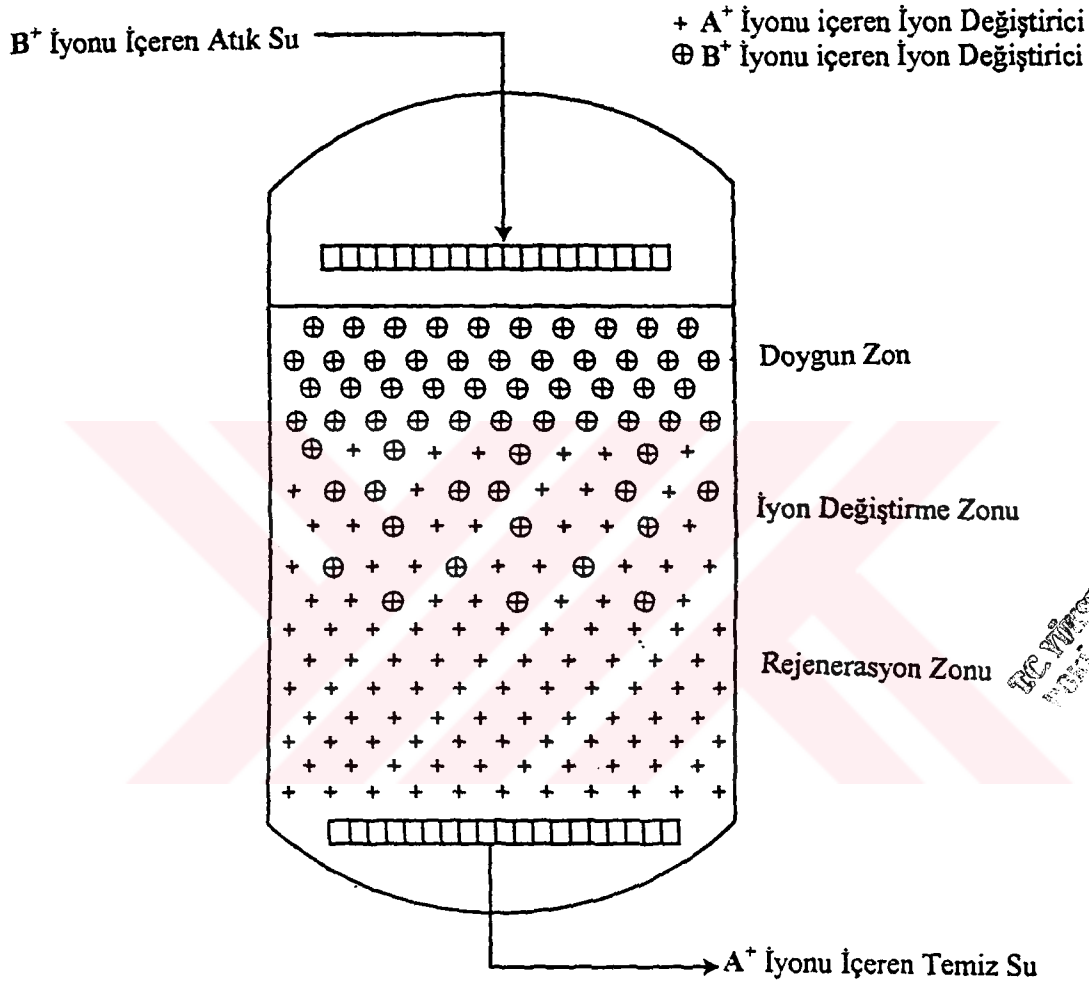
5.2. Kesintisiz Sistemde (Kolonda) İyon Değiştirme Mekanizması

İyon değiştiriciler nadiren kesintili (batch) ve çoğunlukla kesintisiz (Continuous) uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu sebeple burada kesintisiz sistemde yani kolonlarda iyon değiştirme mekanizması ve buna bağlı olarak kırılma eğrisi

(Breakthrough Curve) üzerinde durulacaktır. Kolonda iyon değiştirme işlemi sabit yataklı ve akışkan yataklı olmak üzere genel anlamda iki gruba ayrılır. Bu ikisinden en çok kullanılanı ise sabit yataklı kolonlardır. şekil 5.5 de içerisinde değişebilir özellikteki A^+ katyonuna sahip bir iyon değiştirici ktle (yatak) bulunan sabit yataklı bir kolon görülmektedir. Kolon st girişinden, içerisinde kirletici özellikteki B^+ katyonu bulunan atıksu beslenmekte ve iyon değiştirici yataktan geçtikten sonra kolon alt çıkışından B^+ katyonundan arındırılmış ve A^+ katyonu içeren temiz su alınmaktadır. şekilde de görüldüğü üzere atıksu geçişinin ilk safhasında su ile ilk teması gerçekleşen st kısımda iyon değiştirici ile atıksu arasındaki iyon değişimi tamamlanmış olan doygun zon bulunur. Bunun hemen altında doygun zon ile rejenerasyon zonu arasındaki kısımda ise iyon değiştirme işleminin hali hazırda gerçekleşmekte olduğu aktif bir zon (ktle transfer zonu) ve en alt kısımda ise henüz iyon değiştirme işleminin gerçekleşmediği rejenerasyon zonu bulunmaktadır. İyon değiştirme aktif zonu zamana bağlı olarak aşağıya doğru kayar ve bu kayma kırılma noktasına (ileride açıklanmıştır) kadar devam eder. Bu andan itibaren alt kısımdan alınan su içerisinde B^+ iyon konsantrasyonu artmaya başlar ve bir müddet sonra kolona giren sudaki B^+ iyonu konsantrasyonu ile kolondan çıkan su içerisindeki B^+ iyonu konsantrasyonu aynı hale gelir ve böylece kolondaki yatağın iyon değiştirme kapasitesi tamamlanmış olur.

Aşağıda sabit yataklı kolonda gerçekleşen bu iyon değiştirme işlemi (ktle transferi) mekanizması yarı ampirik bir yaklaşım olan kırılma eğrisi ile incelenebilmektedir (Liberti and Helfferich,1983). Kırılma eğrisi esas itibariyle, zamana bağlı olarak kolondan geçen zltnin iyon konsantrasyonu profilidir (şekil 5.6). X eksenini zamana bağlı olarak birim yatak hacminden geçen zlti hacmini (BV), Y eksenini ise kolondan çıkan zltideki B^+ iyonu konsantrasyonunun (C ; mg/l), kolona girişteki B^+ iyonu konsantrasyonuna (C_0 ; mg/l) oranını (C/C_0) temsil eder. şekil 5.6 daki eğri üzerinde gösterilen kırılma noktası, kolon çıkışındaki zltide bulunan toksik özellikteki B^+ iyonu konsantrasyonunun artmaya başladığı noktadır. Kolon çıkışındaki zltide istenen B^+ iyonu maksimum konsantrasyon değerine göre eğri üzerinde C/C_0 oranının 0.60-0.75 olduğu zamana kadar iyon değiştirme işlemi devam ettirilir. Bu andan itibaren proses durdurulur ve rejenerasyona geçilir (Charles and Vamos,1995). Kırılma eğrisinden faydalanarak aşağıda verilen “5.5” no lu formül yardımıyla kolonun birim hacminin operasyon (adsorpsiyon) kapasitesini

(V_{op} ; mg/cm^3 veya meq/cm^3) veya işlem kapasitesini ve tesbit edilen bir prosesde kullanılması gereken yatak hacmini (V_R ; m^3 veya cm^3)



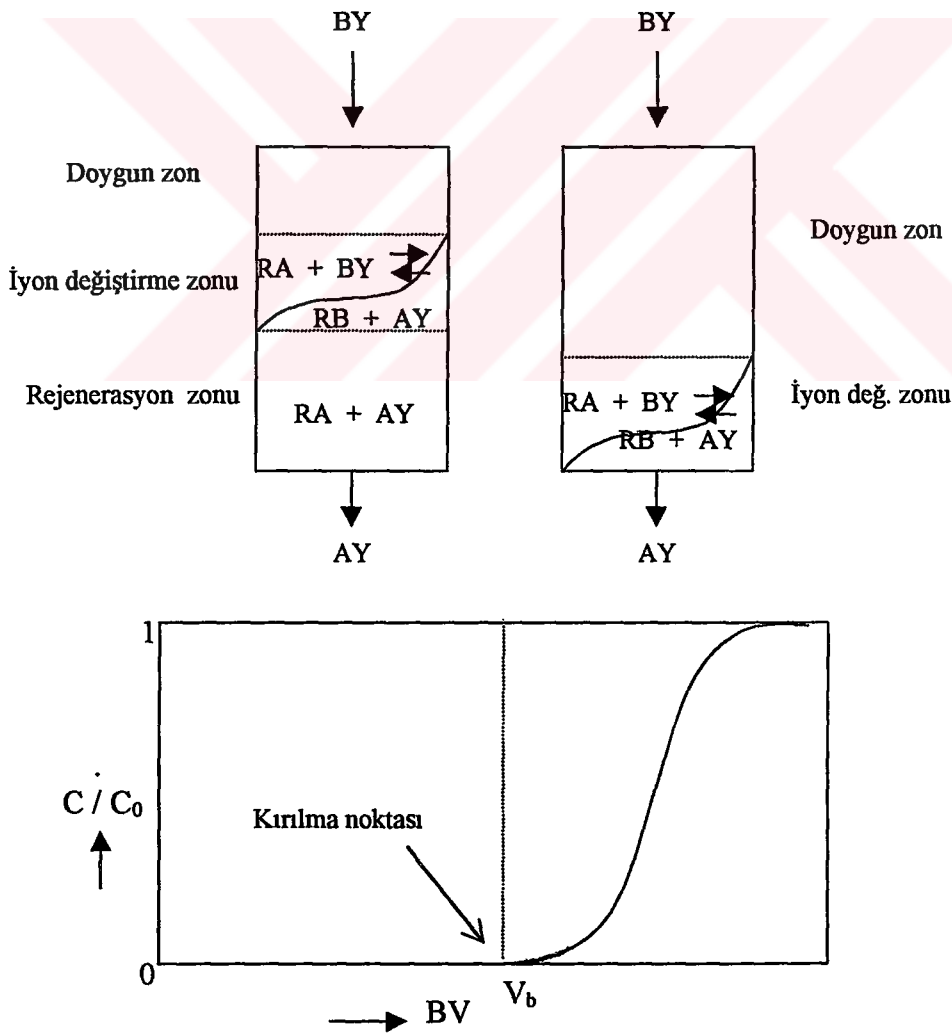
Şekil 5.5 : Sabit yataklı iyon değiştirme kolonu .

bulmak mümkündür (Harland, 1994). Formüldeki V_b ifadesi kırılma noktasına kadar yataktan geçen çözelti hacmini (l) gösterir.

$$V_{OP} = V_b \times C_0 / V_R \dots\dots\dots 5.5$$

Kırılma eğrisi ile tesbit edilen kolon iyon değiştirme mekanizması ve iyon değiştirme kapasitesi şu faktörlere bağlıdır (Harland, 1994) ;

- Yatak yüksekliği
- İyon değiştiricinin karakteristik yapısı
- İyon değiştirme kinetiği
- İyon değiştiricinin çözeltide bulunan iyonlara karşı seçiciliği
- İyon değiştiricinin tane boyutu
- Çözelti akış hızı
- Çözelti pH'sı ve sıcaklığı
- Çözeltideki iyon konsantrasyonu
- Çözücü cinsi
- Çözeltideki katyonlarla bulunan anyonlar.



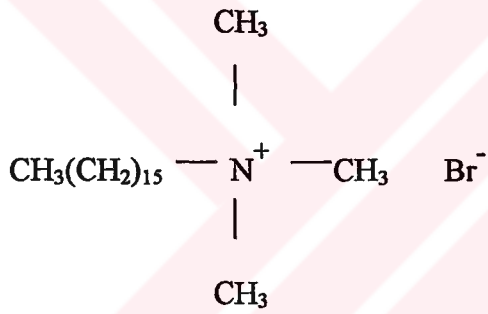
şekil 5.6: Tipik bir kırılma eğrisi profili ve iyon değiştirme zonu hareketi
 (BV = Çözelti debisi (Q; cm³/dak. veya ml/dak.) x geçen süre (t; dak.) / yatak hacmi (V_R; cm³)).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER

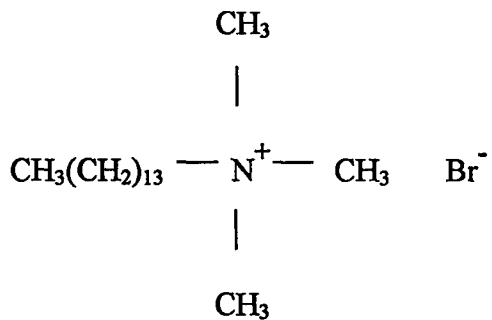
6.1. Kimyasal Malzemeler ve Özellikleri

Deneylerde kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

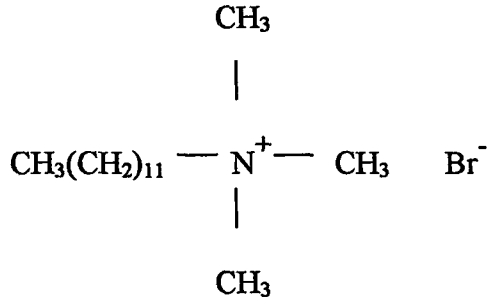
1) Hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB), kapalı formülü (kf): $C_{19}H_{42}BrN$, üretici firma (üf):SIGMA, mol ağırlığı (ma): 364.46 g , saflığı (s): %99, açık formülü (af):



2) Tetradesil trimetil amonyum bromür (TTAB), kf: $C_{17}H_{38}BrN$, üf: SIGMA, ma: 336.40 g , s: %99 , af:



3) Dodesil trimetil amonyum bromür (DTAB), kf: $C_{15}H_{34}BrN$, üf:Aldrich, ma: 336.40 g , s: %99 , af:



- 4) Disülfin mavisi, f : $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{CaN}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$, üf : Fluka, ma: 1159.45 g
- 5) Dimidyum bromür, f : $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Br}$, üf : SIGMA, ma: 380.3 g
- 6) Sülfürik asit, f : H_2SO_4 , üf : AS Kimya San., 1l: 1.84 kg, s: %98.5
- 7) Kloroform, f : CHCl_3 üf : Aksın Kimya San., 1l: 1.49 kg
- 8) Sodyum dodesil sülfat, kf : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$, üf : Fluka., s: %98.5, ma: 288.38 g
- 9) Etanol, f : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ üf : Aksın Kimya San., ma: 46 g
- 10) Sodyum Hidroksit , f : NaOH üf : Fluka, ma: 40 g, s: %98
- 11) Hidroklorik asit, f : HCl üf : Atabay kimya san., 1l: 1.19 kg, s: %30
- 12) Sodyum Klorür , f : NaCl üf : Fluka, ma: 58,44 g, s: %99.5
- 13) Hidrate kalsiyum Klorür, f : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üf : Fluka, ma: 203.31 g, s: %99
- 14) Hidrate magnezyum Klorür, f : $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üf : Fluka, ma: 147.02 g,
- 15) Amonyum Klorür, f : NH_4Cl , üf : Aldrich, ma: 53.49 g,
- 16) Alüminyum Nitrat, f : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, üf : Merck, 1000 ppm (standart çöz.)
- 17) Nitrik asit, f : HNO_3 , üf : Merck, ma: 63.1 g, s: %65, 1l: 1.022 kg
- 18) Fenolftaleyn, f : $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_{14}$, üf :Aldrich, ma: 318.33 g, (100 ml etanol içerisinde 0.1 g)
- 19) Anilin, f : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, üf : Panreac, ma: 93.13 g, 1l: 1.022 kg, s: %99,
- 20) Nitrobenzen, f : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, üf :Merck, ma: 123.11 g, 1l: 1.20 kg, s: %99



Anilin



Nitrobenzen

6.2. Klinoptilolit Minerali ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan klinoptilolit minerali Gördes (Manisa) yöresi Fındıcak köyü mevkiindeki (bkz. Şekil 3.7) al tuf birimlerinden alınmış olup karakterizasyon çalışmaları aşağıdaki bölümlerde anlatılmıştır.

6.2.1. Kimyasal ve birim hücre analizi

Klinoptilolit kimyasal analizleri “Rigaku X-2000” marka XRF (X-Ray Fluorescence) cihazı ile gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Tablo 6.1 de verilmiştir. %92 oranında klinoptilolit içeren numunelerin birim hücredeki atom miktarları yaklaşık olarak hesap edilmiştir. Klinoptilolit birim hücre analizi esasında, klinoptilolit kristali içerisinde nokta analizleri ile gerçekleştirilmektedir. Bizim çalışmamızda ise tek kristal analizi yapılmamış fakat %92 saflıktaki örneklerin kimyasal analizlerinden gidilerek hesap yoluyla birim hücredeki atom miktarları %8’lik bir hata payı ile tesbit edilmiştir.

Tablo 6.1: Doğal klinoptilolit kimyasal analizi.

Metal Oksit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	K.K.
%	73.28	11.70	0.99	0.09	2.16	0.90	0.45	3.14	7.29

Birim hücredeki atom sayıları, her bir hücrede sabit olarak 72 oksijen atomunun var olduğu esasına göre aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir. Tablo 6.2 de kızdırma kaybı (KK) değerleri hariç tutularak metal oksitlerin ve atomların yüzde ağırlıkları ve mol ağırlıklarına göre her bir metal oksite bağlı birim hücrede bulunan oksijen sayıları hesap edilmiştir. Daha sonra ise birim hücredeki oksijen sayısına bağlı “K” katsayısından faydalanarak birim hücredeki atom miktarları tesbit edilmiştir (Tablo 6.3).

Tablo 6.2: Doğal klinoptilolitdeki metal oksitlerin birim hücredeki oksijen sayıları.

Oksit türü	%Ağ. (m)	Mol ağı. (s)	Mol sayısı (n=m/s)	Oksijen sayısı (n x formüldeki oksijen sayısı)
SiO ₂	73.28	60.09	1.2195	2.4390
Al ₂ O ₃	11.70	101.96	0.1148	0.3444
Fe ₂ O ₃	0.99	159.69	0.0062	0.0186
TiO ₂	0.09	79.88	0.0011	0.0022
CaO	2.16	56.08	0.0385	0.0385
MgO	0.90	40.31	0.0223	0.0223
Na ₂ O	0.45	61.98	0.0073	0.0073
K ₂ O	3.15	94.20	0.0333	0.0333
Σ	92.71			2.9056

Birim hücredeki oksijene bağlı katsayı (K) = $72 / 2.9056 = 24.7797$

Tablo 6.3: Doğal klinoptilolitin birim hücredeki atom miktarları ve Si/Al oranı.

Atom	Atom miktarı (K x n x atomun formüldeki sayısı)
Si	30.2188 (= 24.7797 x 1.2195 x 1)
Al	5.6894 (=24.7797 x 0.1148 x 2)
Fe	0.3073
Ti	0.0273
Ca	0.9540
Mg	0.5526
Na	0.3618
K	1.6503
Si / Al	5.3114
(Na + K) / (Ca + Mg)	1.3355

6.2.2. Mineralojik analizi

Deneyleerde kullanılan numunelerin mineralojik analizi “Rigaku RINT 2000” marka XRD cihazı ile Cu K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. şekil 6.1’ de klinoptilolite ait pikler “ □ ” ile gsterilmiş ve zerlerinde d parametreleri verilmiştir. zerinde işaret olmayan az miktardaki diğer pikler ise hylandit, kristobalit, smektit ve mika minerallerine aittir. Numuneleri temin ettiğimiz şirketin Almanya’daki bir araştırma enstitsunde yaptırımış olduğu analizlere gre zeolitik tf içerisindeki mineral miktarları şyledir;

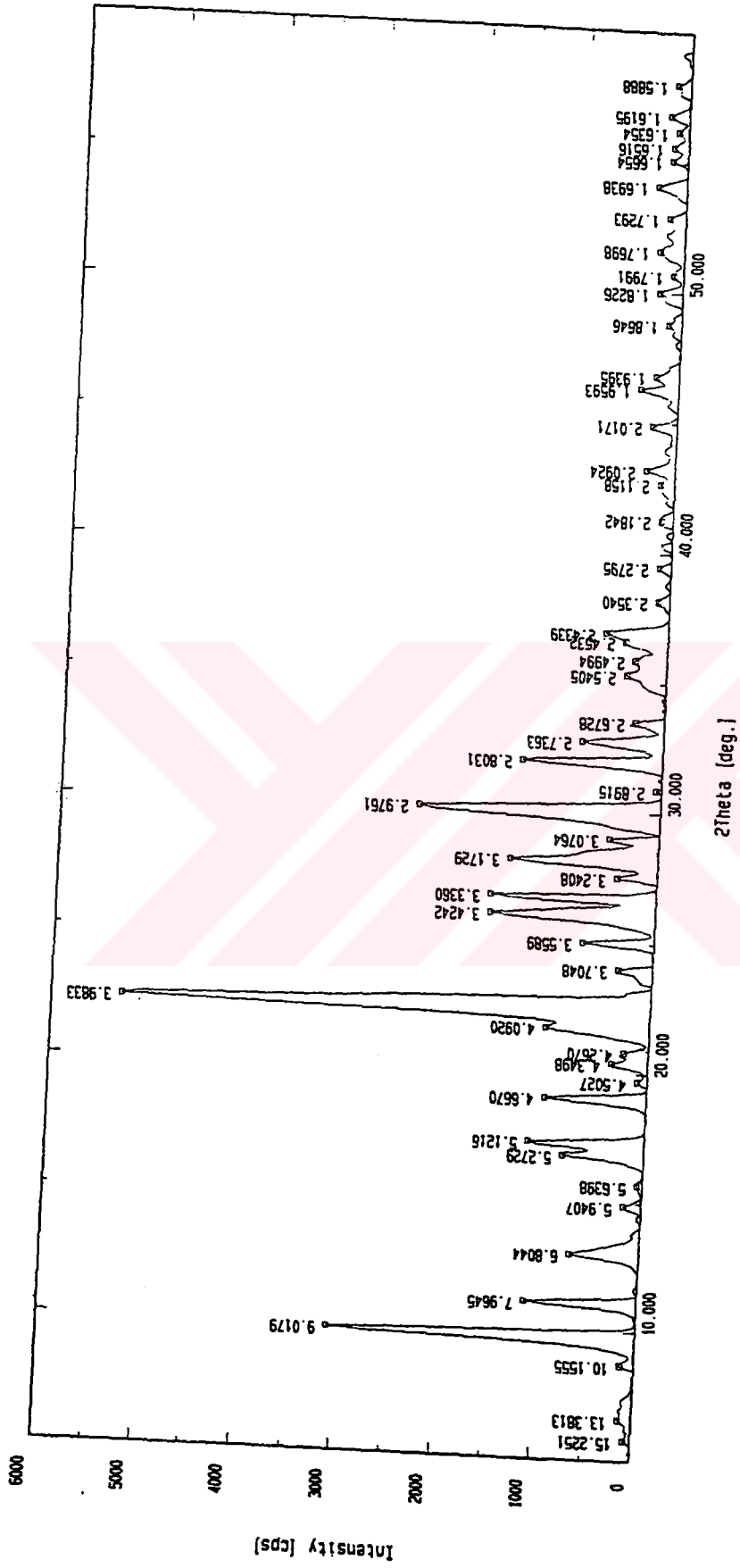
Klinoptilolit (%90.50-92.00), Smektit (%4.20-5.00), Kristobalit (%2.00-3.50) ve Mika (%1.00-1.30).

6.2.3. EDS analizi

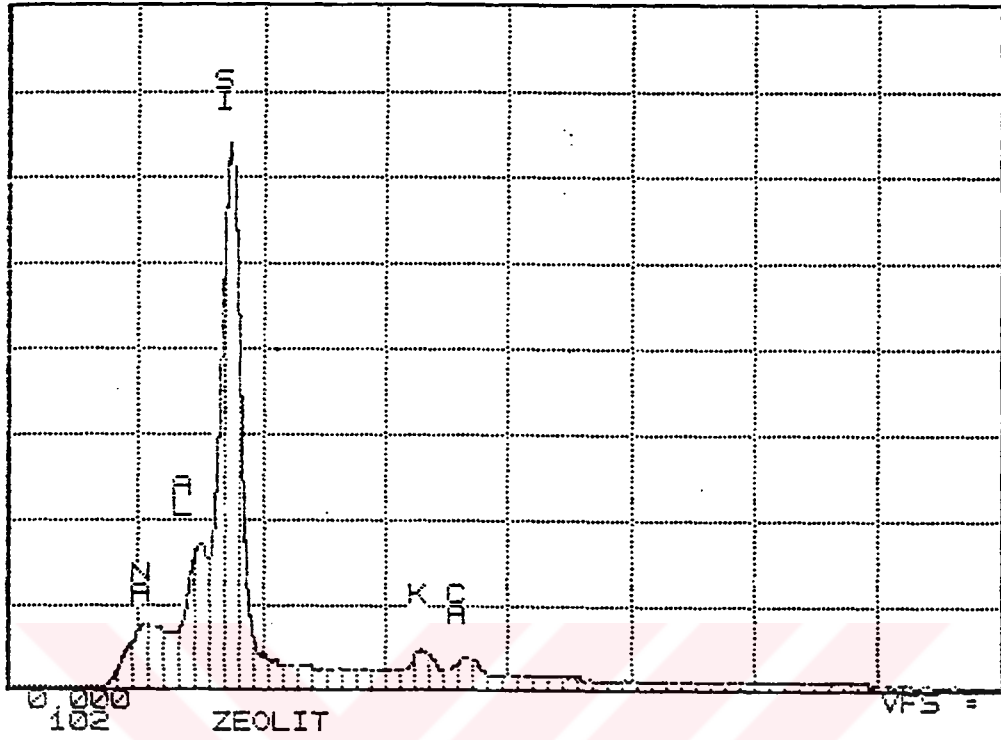
SEM analizinde kullanılan yzeyi karbonla kaplanmış klinoptilolit numuneleri ile EDS (Energy Dispersive Spectrometry) analizi yapılmıştır. Numune zerinde rastgele bir nokta zerinde yapılan bu analiz sonucunda yapıda bulunan katyon eşitleri belirlenmiştir. şekil 6.2’ de de grldğ zere analizi yapılan noktada yapıda bulunan katyonlar Si, Al, K, Na ve Ca’dur. EDS analizi “Jeol JSM-T330” marka taramalı elektron mikroskop cihazına adapte edilen “Tracor Northern” marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

6.2.4. DTA analizi

Numunelerin DTA (Differential Thermal Analysis) analizi “NETSCH Geratebau GmbH model 404” markalı DTA cihazında 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$. ısıtma hızında ve normal atmosferde gerçekleştirilmiştir. şekil 6.3’ de elde edilen eğriye gre klinoptilolit, yapıdaki zayıf ve kuvvetli bağlı zeolitik sularını 75 – 400 $^{\circ}\text{C}$ ’ de atarak bir endotermik pik oluşturmaktadır. Literatrden elde edilen bilgilere gre zeolitik suların yaklaşık %35’i 100 $^{\circ}\text{C}$ ’ de, %80’i 200 $^{\circ}\text{C}$ ’ de ve tamamı ise 350 $^{\circ}\text{C}$ civarında yapıdan uzaklaşmaktadır (Armbruster and Gunter, 1991). Daha sonra ise 800 $^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar yapıda herhangi bir faz dnşm olmadan kristal yapı korunabilmektedir.



Şekil 6.1: Doğal klinoptilolit XRD analizi.



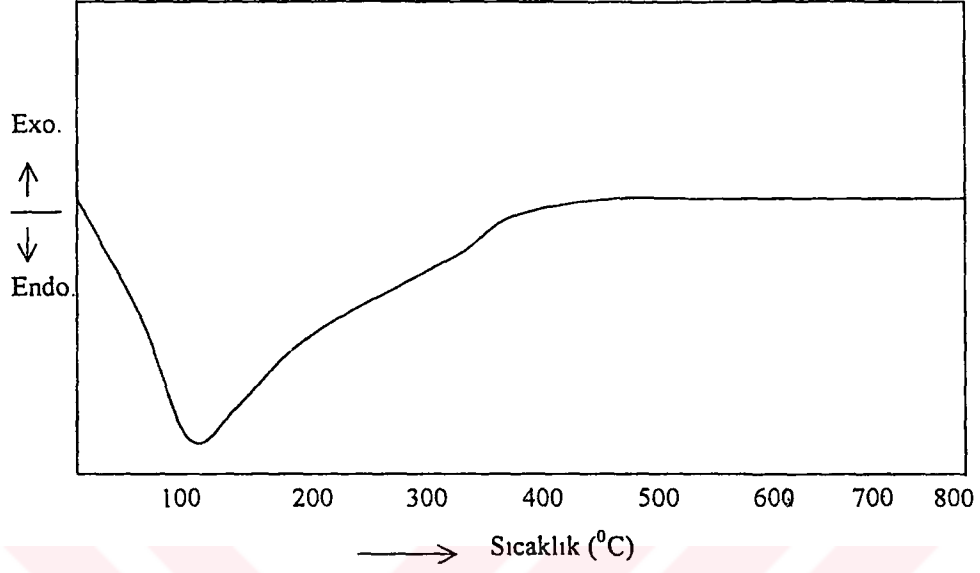
Şekil 6.2: Klinoptilolit EDS analizi.

6.2.5. Elektron mikroskop analizi

Numunelerdeki klinoptilolit mineralinin kristal yapısını görmek maksadıyla “Jeol JSM-T330” marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılan incelemede analiz öncesi numune yüzeyleri karbonla kaplanmış ve aşağıda verilen fotoğraf elde edilmiştir (Şekil 6.4). Fotoğrafta görülen monoklinik sistemde kristallenmiş tabakalı yapılar klinoptilolit kristallerini göstermektedir.

6.2.6. Tane boyut dağılımı analizi

Kolon çalışmaları ve mikroflotasyon deneyleri haricinde gerçekleştirilmiş olan diğer bütün çalışmalarda, bilyalı değirmende 1.5 saat öğütülmüş klinoptilolit numuneleri kullanılmıştır. Öğütme işlemi sonunda lazer tekniği ile çalışan “MALVERN” marka Mastersizer cihazında dispersant kullanmadan tane boyut dağılımı analizi

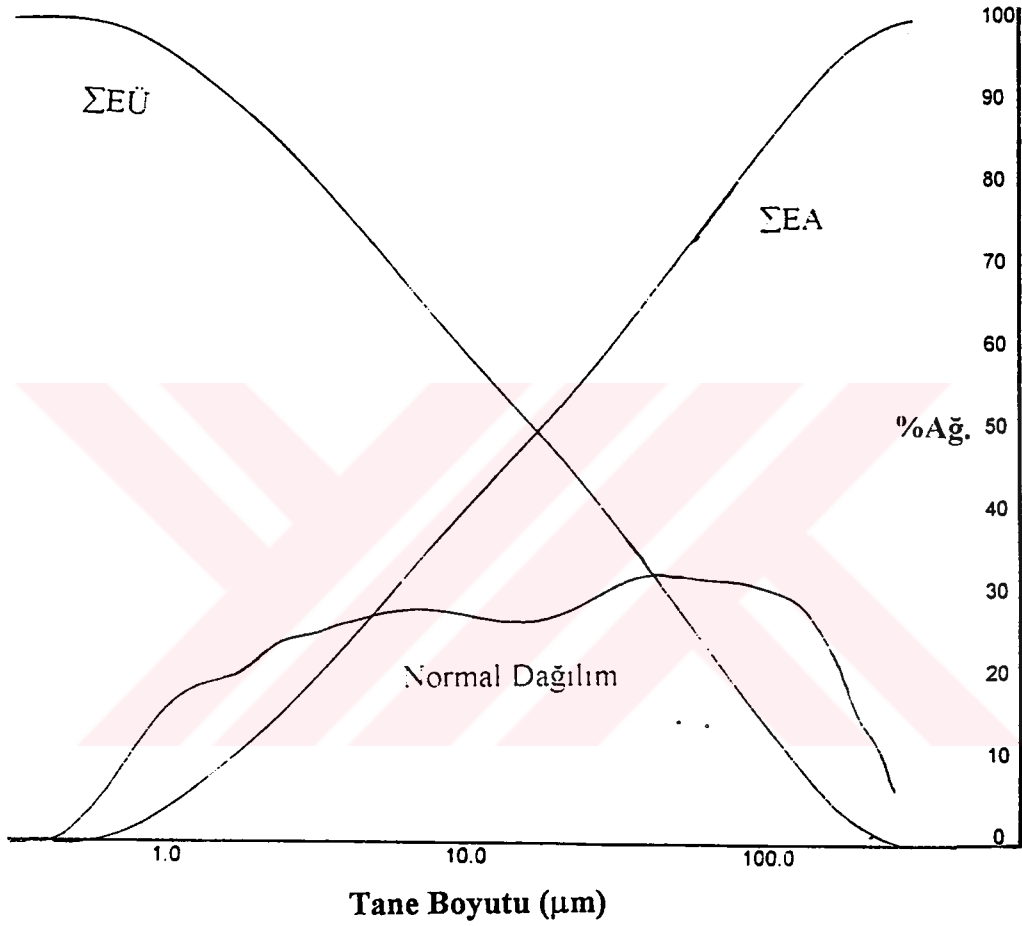


Şekil 6.3: Klinoptilolit DTA eğrisi.



Şekil 6.4: Klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı.

yapılmıştır. Şekil 6.5 de verilen elek alı, elek üstü ve normal dağılım eğrileri incelendiğinde numunedeki tanelerin minimum 0.5 μm ve maksimum 110 μm arasında olduğu ve malzemenin %80'inin 80 μm 'nin altında olduğu görülmektedir.



Şekil 6.5: Klinoptilolit numunesinin tane boyut dağılımı eğrileri.

6.2.7. Yüzey alanı ölçümleri

- 80 μm tane boyutuna sahip doğal, ısıt aktif (350 $^{\circ}\text{C}$ 'de 5 saat) ve asit aktif (0.2 M HCl'de 24 saat) haldeki klinoptilolit numunelerinin özgül yüzey alanlarının tesbiti BET yöntemi ile çalışan "Micromeritics Flowsorb-II 2300" marka yüzey alanı ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Her üç numune analizden önce 110 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat

bekletilip nemi alındıktan sonra cihaza yerleştirilmiş ve sıvı azot ortamında (-198 °C'de) gaz (He) adsorplaması ve adsorplanan gazın su ortamında (oda sıcaklığında) desorpsiyonu tekniği ile yüzey alanı ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar şunlardır;

Numune	Özgül yüzey alanı (m ² /g)
Doğal klinoptilolit	16.73
Isıl aktif klinoptilolit	15.88
Asit aktif klinoptilolit	22.09

6.2.8. Diğer fiziksel özellikleri

Çalışmalarda kullanılan klinoptilolit numunesinin diğer fiziksel özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz; rengi: gri, porozite miktarı:%40, bulk yoğunluğu:1.30 g/cm³, özgül ağırlık: 2.15 g/cm³, mohs sertliği: 3.5-4.0 ve kırılma dayanımı:170 kg/cm².

6.3. Uygulanan Yöntemler

Kolon deneyleri hariç diğer bütün deneylerde iletkenliği 1.5 µmhos/cm' den daha düşük (daha kaliteli) saf su kullanılmıştır.

6.3.1. Zeta potansiyel ölçümleri

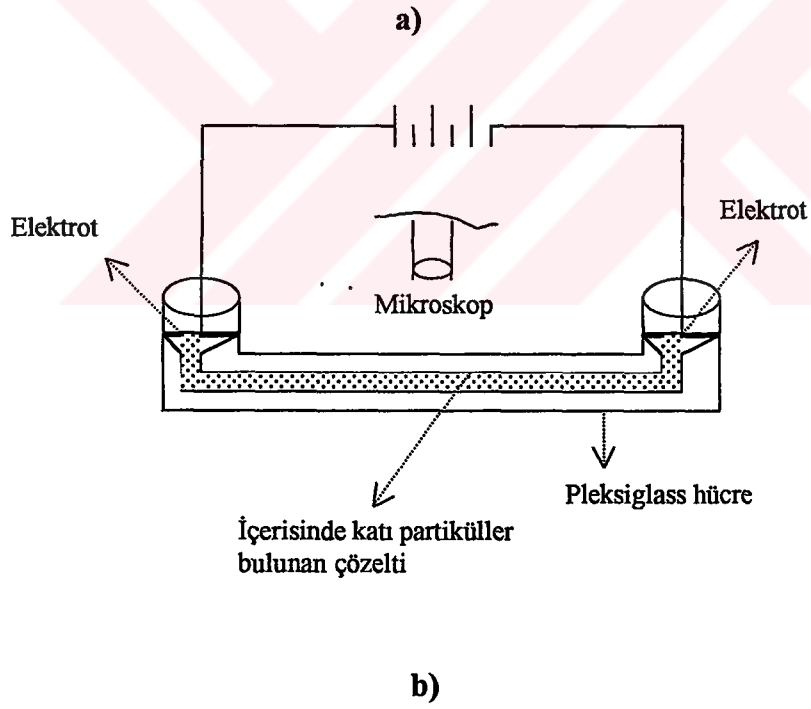
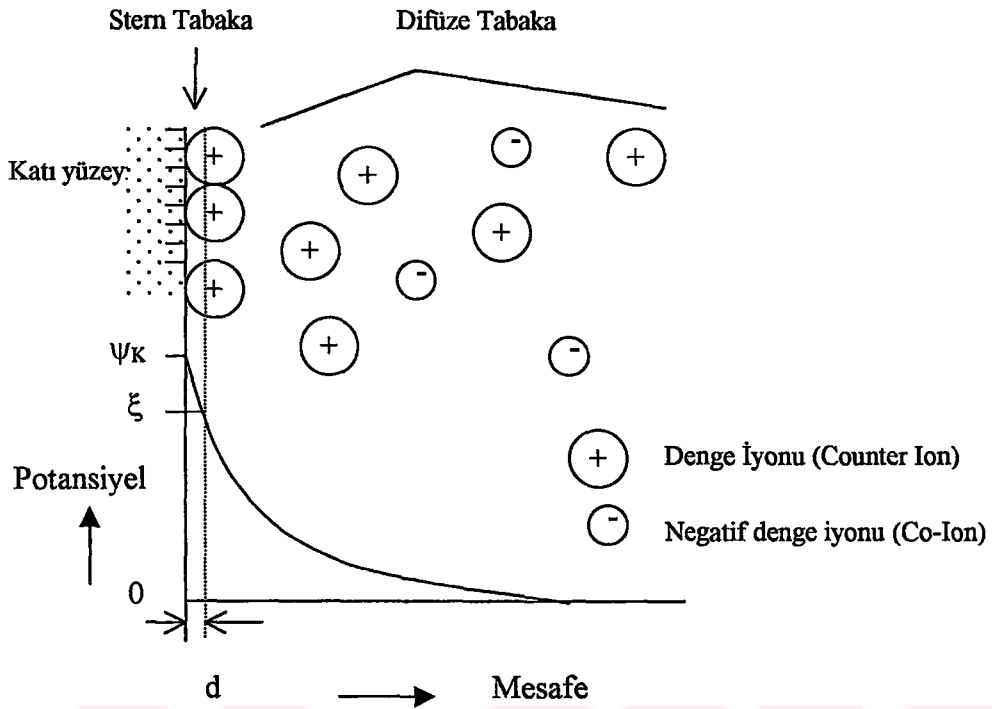
Çözelti içerisinde adsorbat ve adsorban arasındaki elektrostatik etkileşimlerin belirlenmesi katının zeta potansiyel ölçümleri ile gerçekleşmektedir (Crozier,1992, Atak, 1990). Zeta potansiyel (ξ) çözelti içerisindeki bir katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyelidir (Şekil 6.6, a). Mesela negatif yüzey şarjına sahip bir katıyı inceleyecek olursak su veya bir çözelti içerisine konulan bu katı madde yüzeyinin kendisinde varolan elektriksel yüklerden kaynaklanan bir elektriksel potansiyeli (ψ_K) vardır. Çözelti içerisindeki zıt işaretli pozitif denge iyonları (Counter ions) yüzey yakınında

getirdiği elektrik yükü (ψ_D) ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineralin yüzeyi potansiyeli (ψ_K) sıfıra inecektir. Bu durum bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek, elektriksel çift tabaka adını almıştır (Atak,1990).

Klinoptilolit mineralinin sırasıyla saf suda (pH'ya göre), farklı değerlikli inorganik tuzların bulunduğu sulu ortamda, farklı zincir uzunluğundaki amin gubu YAM'lerin bulunduğu sulu ortamda yüzey elektrik yükü ve miktarı tesbit edilmiştir. Bu lmler mikroeletroforesis yöntemiyle çalışan (şekil 6.6, b) "ZETA-METER 3.0 +" marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri sırasıyla şu şekilde yapılmıştır:

- Bir beher içerisinde ölçümü yapılacak inorganik tuz 50 ml suda çözündürülür. zerine %5 katı oranında klinoptilolit ilave edilerek 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılır. (Not:Aminlerin zeta potansiyel üzerine etkisi incelenirken ilk önce 50 ml'lik amin çözeltisi hazırlanarak plastik şişeye konur, üzerine % 5 katı oranında klinoptilolit ilave edilir ve 2 saat süreyle titreşimli karıştırıcıda 400 dev/dak hızda kıvamlandırılır.)
- Sonra 50 ml'lik silindir şeklindeki plastik kaba boşaltılır ve 5 dak. süre ile 3500 dev./dak.'da santrifüj edilerek katı-sıvı ayırımı yapılır.
- Berrak kısımdan yeteri kadar çözelti (alikit) alınarak zeta potansiyel hücresine konur ve sonra plastik kabın dip kısmına ken katıdan bir miktar alınarak hücredeki çözeltiye ilave edilir.
- Hücrenin her iki tarafındaki haznelerden birine molibden artı (+) diğerine ise platin eksi (-) elektrot yerleştirilir ve hücre cihaza yerleştirilir.
- Hücredeki taneciklerin hareketini rahat izleyebilecek bir voltaj (genellikle 50-100 volt arasında) uygulanarak ölçüm gerçekleştirilir.

Klinoptilolitın sıfır yük noktası tayini için yapılan pH'ya göre zeta potansiyel ölçümlerinde asidik pH değerlerinde ani pH yükselmesini önlemek maksadıyla katı/sıvı oranı %0.1 olarak alınmış ve ayrıca katı-sıvı ayırımı yapılmamıştır. pH ayarlaması için 1N NaOH ve 1N HCl kullanılmıştır. pH lmleri "ORION RESEARCH pH/milivol meter 611" marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.6 : a) Stern'e göre elektriksel çift tabaka ve b) Mikroelektroforesis yöntemi ile zeta potansiyel ölçümü.

6.3.2. Yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri

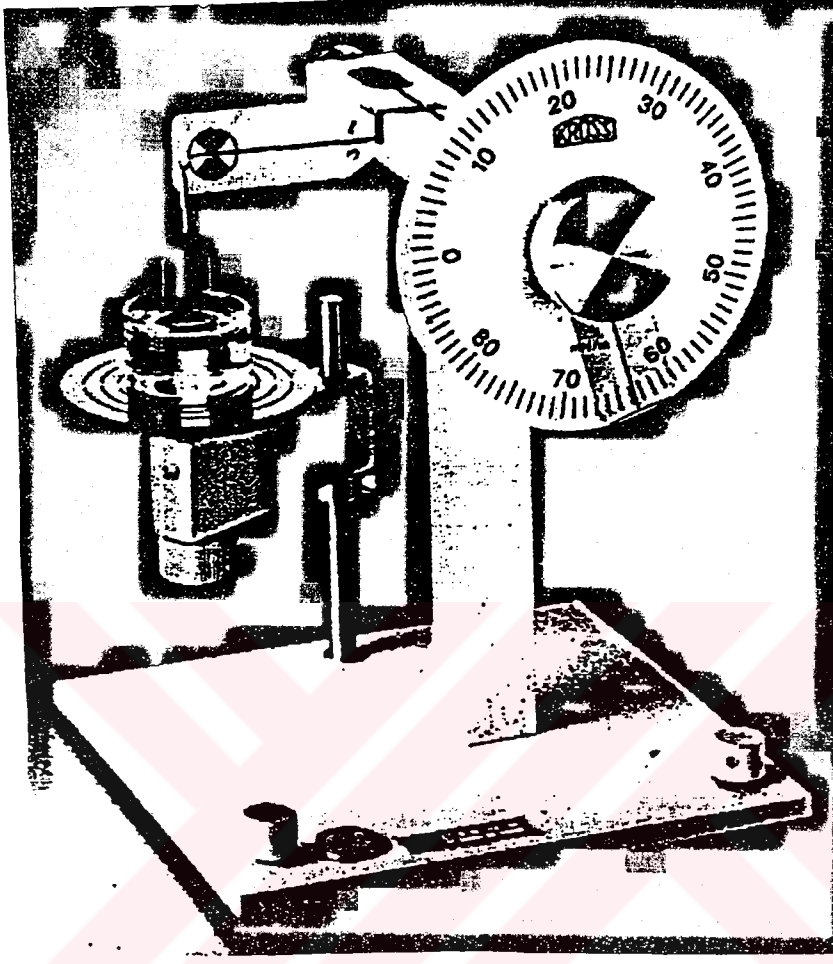
Yüzey gerilimi bir çözeltinin yüzeyini bir birim uzatmak için yüzeye dik istikamette uygulanması gereken kuvvet olup birimi dyn/cm'dir. Gibbs denklemine göre çözeltiliye katılan YAM'nin su/hava ara yüzeyinde adsorpsiyonu ile çözeltinin yüzey gerilimi azalmakta olup bu husus 7. Bölümde detaylı olarak anlatılmaktadır.

Kolloidal özellikteki klinoptilolit tanelerinin bulunduğu sulu ortamda YAM katmadan önce ve kattıktan sonra, sıvı yüzeyinden halka koparma tekniği ile çalışan "KRÜSS GmbH Germany model K6" marka cihaz (Şekil 6.7) ile su/hava ara yüzeylerinin gerilimleri ve Zeta Meter 3.0'da da suyun iletkenlikleri ölçülmüştür. Böylece adsorpsiyon mekanizmasının izahında yardımcı bilgiler olarak kullanılacak YAM'lerin kritik misel konsantrasyonları (CMC) tesbit edilmiştir. Yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri şu şekilde yapılmıştır ;

- 50 ml'lik plastik kaba belirli molaritede (4×10^{-3} - 2×10^{-2} M arasında) 40 ml YAM çözeltisi kondu ve üzerine %5 katı oranında (2 g) klinoptilolit ilave edildi.
- 2 saat süreyle 400 d/d'da kıvamlandırıldı.
- 15 dakika süreyle 3500 d/d'da santrifüj edilerek katı-sıvı ayrımı yapıldı.
- Berrak kısımdan 25 ml alikot alınıp yüzey gerilimi ölçüm kabına kondu.
- Ölçme işlemine başlamadan önce platin halka etil alkol ile temizlenip bek alevine tutuldu ve cihazdaki yerine yerleştirildi.
- Şekil 7.6 da görülen kadran yardımıyla platin halka kab içerisindeki çözeltiliye daldırıldı.
- Kadran sağa doğru yavaş yavaş çevrilerek platin halka yukarıya doğru çekildi ve halkanın çözeltiliden tamamen ayrıldığı anda çözeltinin yüzey gerilimini gösteren kadrandaki değer tespit edildi.

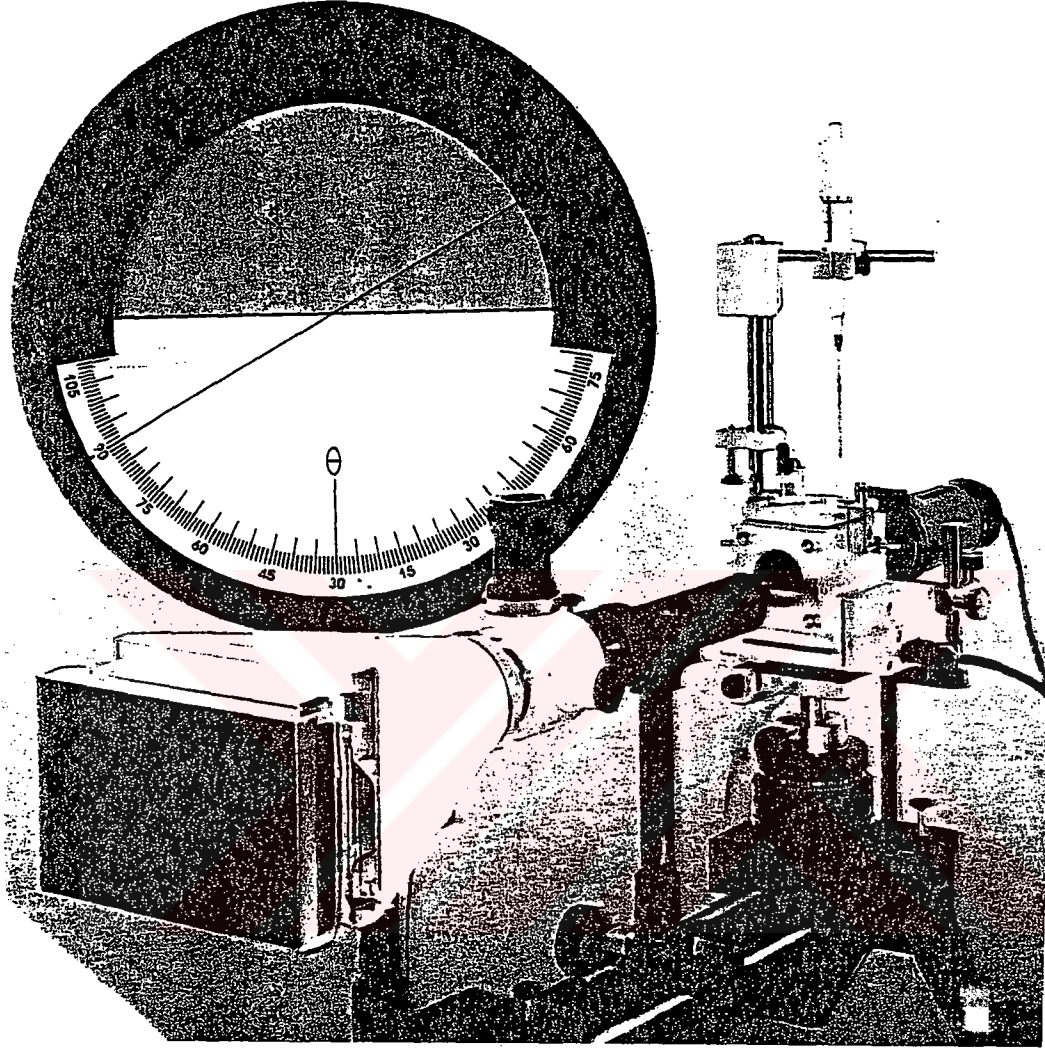
6.3.3 Temas açısı ölçümleri

Temas açısı katı yüzeyinin ıslanabilirliğini (hidrofobluk) belirlemede kullanılan bir yöntem olup sıvı, katı ve gaz (hava vb.) fazlarının bulunduğu bir sistemde denge halinde iken katı yüzeyi ile hava-sıvı arayüzeyi arasında ölçülen açıyı ifade eder.



Şekil 6.7: Yüzey gerilimi ölçüm cihazı.

Temas açısının $60^{\circ} - 90^{\circ}$ arasında olması mineralin kolay yüzebilir (hidrofob), 0° olduğunda ise mineralin tamamıyla ıslanır (hidrofil) özellikte olduğunu gösterir (Crozier,1992, Atak,1990). Klinoptilolit in hem HTAB çözeltisi ve hem de saf su içerisinde temas açıları ölçüldü. Bunun için ilk önce HTAB çözeltisi veya saf su ile doldurulmuş cam kab içersine kesilip parlatılarak düzgün yüzeyli hale getirilen klinoptilolit numuneleri kondu ve sonra bir kabarcık üretici ile gaz kabarcığı yüzeye temas ettirilerek yüzey ile kabarcık arasındaki temas açısı ölçüldü. Ölçümler “Ramehart” marka NRL Contact Angle Goniometer cihazı ile gerçekleştirildi (Şekil 6.8).



Şekil 6.8: Temas açısı ölçüm cihazı.

6.3.4. Mikroflotasyon çalışmaları

Doğal halde hidrofil özellikte olan klinoptilolit minerali yüzeyine YAM adsorplanmasıyla yüzey özelliğindeki değişimi pratik olarak görmek amacıyla mikroflotasyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler otomatik kontrollü bir düzenekte 125 ml hacminde camdan imal edilmiş flotasyon hücresinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.9 a, b). Mikroflotasyon deneyleri iki safhada gerçekleştirilmiştir. Birinci safhada

HTAB, TTAB ve DTAB'ın ayrı ayrı konsantrasyon artışına göre flotasyon verimleri [flotasyon verimi = (yüzen klinop. miktarı / toplam klinop. miktarı) x 100] tesbit edilmiş, ikinci safhada ise HTAB ile flotasyon verimine pH'nın etkisi incelenmiştir. Deneyleerde sabit tutulan parametreler şunlardır;

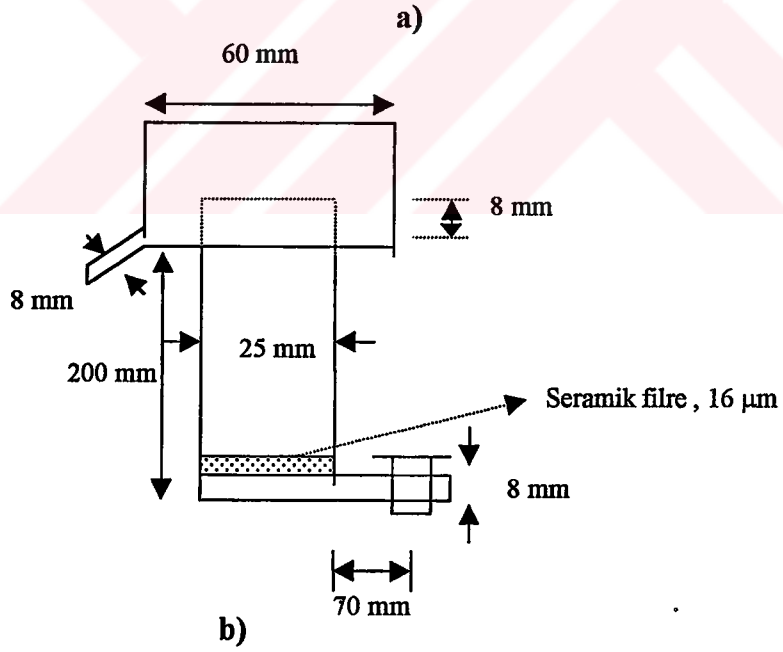
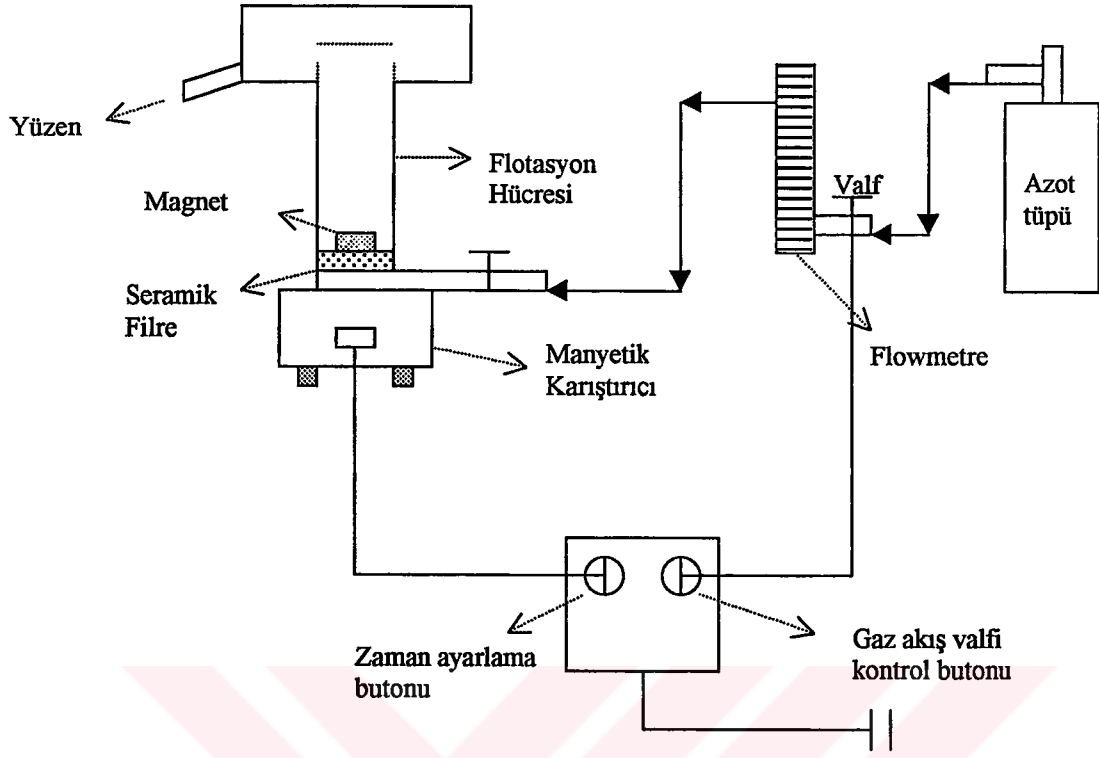
- Klinoptilolit tane boyutu (yıkayıp kurutulmuş) : -150 + 75 µm
- Kıvam süresi (hücreye konmadan önce) : 10 dak.
- Kıvam süresi (hücre içinde) : 35 sn.
- Flotasyon süresi : 55 sn.
- N₂ gaz basıncı (flowmetredeki gösterge) : 72 Psig
- Katı (klinoptilolit) miktarı : 1 g
- Çözelti miktarı : 125 ml
- İşlem sıcaklığı : 25 °C

6.3.5. Adsorpsiyon çalışmaları

6.3.5.1. Kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları

Bu çalışmalar I) HTAB, TTAB ve DTAB'ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu ve II) Modifiye klinoptilolit ile anilin ve nitrobenzen türü organik kirleticilerin adsorpsiyonu olmak üzere iki grupta gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kıvamlandırma işlemi için "Edmund Büler 7400 Tübingen" titreşimli karıştırıcı ve sıcakta adsorpsiyon işleminde ise "Shake-R-Bath" marka karıştırıcılı sıcak su banyosu kullanılmıştır. Katı-sıvı ayırımında ise maksimum 6000 dev/dak hıza sahip "Hettich Universal 16A" marka santrifüj cihazı kullanılmıştır. Çözelti hazırlama işlemleri için 5 ml'lik "Genex Beta" marka ve 1 ml'lik "eppendorf" marka otomatik pipetler ve adsorpsiyon işlemi için 50 ml'lik silindirik şekilli plastik şişeler kullanılmıştır. YAM stok çözeltilerinin hazırlanması için de 250, 500 ve 1000 ml'lik balon jojeler kullanılmıştır.

Birinci gruptaki adsorpsiyon çalışmaları bir YAM için sırasıyla şu şekilde yapılmıştır;



Şekil 6.9: a) Otomatik kontrollü mikroflotasyon deney düzeneği,
b) Flotasyon hücresi ve boyutları .

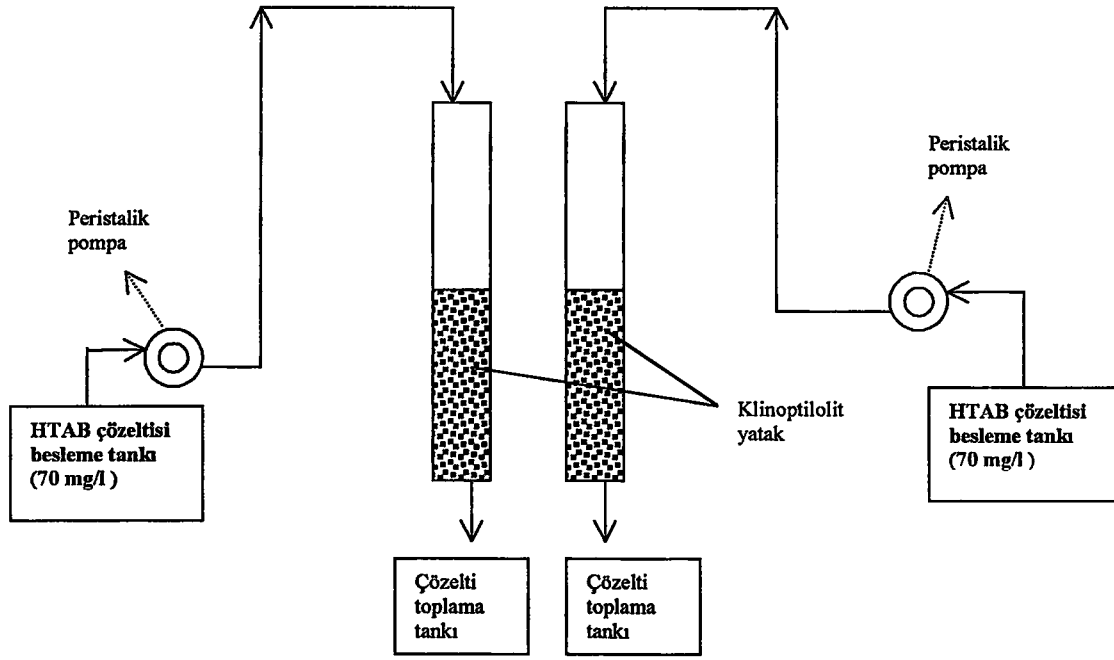
- YAM'nin 5×10^{-2} mol/l'lik stok çözeltisi hazırlandı.
- Bu stok çözeltisinden tesbit edilen molaritelerde (1×10^{-3} – 3×10^{-2}) YAM çözeltileri türetildi ve 50 ml'lik plastik şişelere kondu.
- Şişe içerisine %5 katı oranında –80 µm boyutlu klinoptilolit ilave edildi.
- 400 dev/dak.'da 2 saat süreyle kıvamlandırıldı.
- 15 dakika süreyle 3500 dev/dak'da santrifüj edilerek katı sıvı ayırımı yapıldı.
- Berrak kısımdan yeteri kadar çözelti (alikit) alınarak volumetrik yöntemle analiz edildi.

İkinci gruptaki adsorpsiyon çalışmaları sırasıyla şu şekilde yapılmıştır;

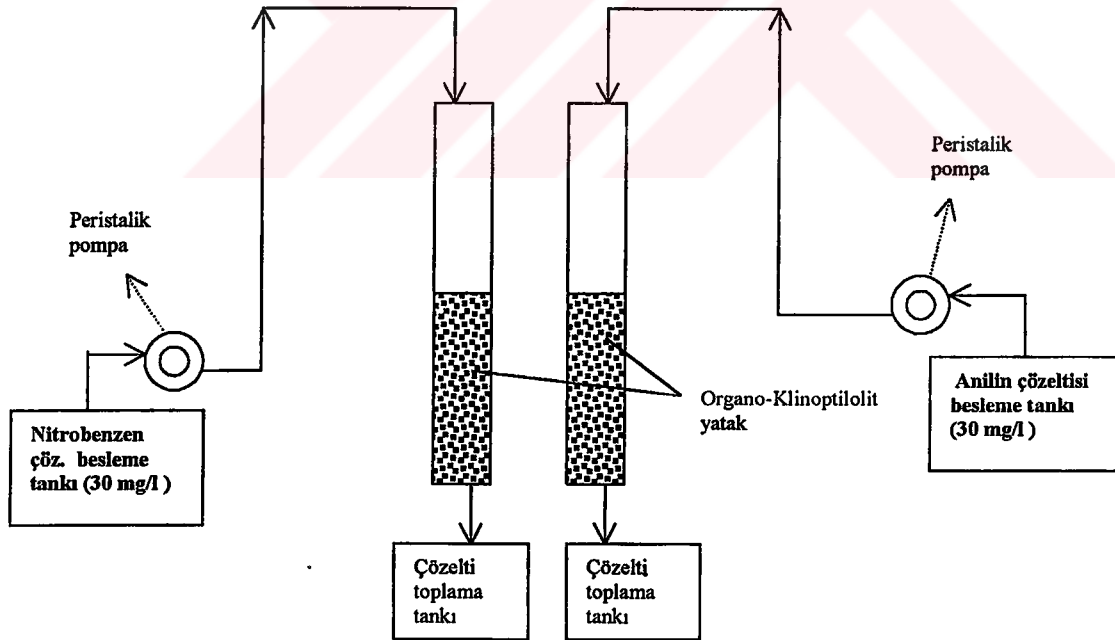
- 5000 mg/l lik stok anilin ve 1500 mg/l lik stok nitrobenzen çözeltileri hazırlandı
- Bu stok çözeltileri kullanılarak tesbit edilen konsantrasyonlarda (50-1500 mg/l) anilin ve nitrobenzen çözeltileri hazırlandı ve 50 ml'lik plastik şişelere kondu.
- Üzerlerine %5 katı oranında –80 µm boyutlu organo-klinoptilolit (HTAB ile modifiye edilmiş klinoptilolit) ilave edildi.
- 400 dev/dak.'da 2 saat süreyle kıvamlandırıldı.
- 5500 dev/dak'da 2 saat santrifüj edildi. (*: *Yapılan santrifüj işlemine göre en uygun süre 2 saattir*).
- Berrak kısımdan yeterli miktarda alikit alıp UV Spektrofotometre cihazı ile analiz edildi.

6.3.5.2. Kesiksiz sistemde adsorpsiyon çalışmaları

Kesiksiz sistemde (sabit yataklı kolonda) adsorpsiyon çalışmaları Şekil 6.10 da görülen deney düzeneği ile iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada kolonların her ikisine klinoptilolit doldurulduktan sonra üzerlerinden 30 saat süreyle 70 mg/l giriş konsantrasyonuna sahip HTAB çözeltisi geçirilerek organo-klinoptilolit (OK) hazırlandı. İkinci aşamada ise iki kolonda hazırlanan bu OK'lerin birisinin üzerinden 22 saat süreyle 30 mg/l giriş konsantrasyonuna sahip anilin, diğerinin üzerinden ise yine aynı giriş konsantrasyonuna sahip nitrobenzen çözeltisi geçirilerek toksik özelliğe sahip bu iki bileşiğin OK tarafından tutulmasına çalışılmıştır. Şekil 6.10 da da görüldüğü üzere sabit yataklı kolon çalışmalarındaki



a)



b)

Şekil 6.10: Sabit yataklı kolon deney düzeneği

a) Doğal klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu

b) Organo-Klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu.

deney düzeneği iki adet peristalik pompa, fiberglass malzemedan imal edilmiş iki adet kolon, besleme ve toplama tankları ile hortumlar ve diğer bağlantı elemanlarından oluşmaktadır. Pompa vasıtasıyla besleme tankından alınan çözelti kolon üst kısmından girmekte ve klinoptilolit (veya organo-klinoptilolit) yatağı katederek alt kısımdan alınmaktadır. Alt kısımdan çıkan çözeltiden ilk iki saat için yarım saatte bir ve diğer sürelerde her bir saatte bir numune alınarak analizler gerçekleştirildi. Daha sonra zamana bağlı olarak yataktan geçen çözelti hacminin yatak hacmine oranını ifade eden BV değerleri ile kolon çıkışından alınan çözelti çıkış konsantrasyonu (C) değerinin kolona giren çözelti konsantrasyonu değerine (C_0) oranına (C/C_0) göre kırılma eğrileri çizildi.

Kolon çalışmalarında HTAB çözeltileri iletkenliği 3 $\mu\text{mhos/cm}$ 'den düşük tek distile su ile, anilin ve nitrobenzen çözeltileri ise çeşme suyu ile hazırlanmıştır. Kolon çalışmaları deney düzeneğinin özellikleri şunlardır:

Kolon yüksekliği	= 100 cm
Kolon çapı	= 3 cm
Kolon kesiti	= 7.07 cm^2
Kolon malzemesi	= Fiberglass
Yatak yüksekliği	= 52 cm
Yatak hacmi	= 367,56 cm^3
Yatak malzemesi	= Doğal-Klinoptilolit, Organo-Klinoptilolit
Malzeme boyutu	= -2+1 mm
Malzeme miktarı	= 300 g
Çözelti sıcaklığı	= 25 $^{\circ}\text{C}$
Çözelti pH'sı	= 7.5 – 8.5 (doğal pH)
Çözelti debisi	= 64 ml/dak
Pompa tipi	= Peristalik pompa

6.3.6. Desorpsiyon çalışmaları

Klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu ile oluşturulan organo-klinoptilolit yüzeyinden saf su ortamında desorpsiyon olup olmadığını görmek ve eğer desorpsiyon varsa bunun miktarını tesbit etmek amacıyla desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan işlemler sırasıyla şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

- I) 50 ml'lik iki plastik şişeye 1'er g klinoptilolit konuldu. Sonra birinin üzerine 2×10^{-2} M 20 ml HTAB çözeltisi diğerine ise sadece 20 ml saf su konuldu ve 400 dev/dak'da 2 saat süreyle kıvamlandırıldı.
- II) 2 saat kıvamlandırılan bu çözeltiler 3500 dev/dak.'da 15 dak. süreyle santrifüj edildikten sonra HTAB'lı çözeltiden analiz için 2 ml (%10) alınıp yerine diğer şişenin berrak kısmından alınan 2 ml (%10) zeolit suyu kondu ve tekrar 400 dev/dak.'da 1 saat süreyle kıvamlandırılmaya bırakıldı.
- III) 15 dakika santrifüj edildikten sonra yine 2 ml (%10) alikot alınıp analiz edilerek II. maddedeki çözelti analizi ile karşılaştırıldı ve çözeltiye ne kadar HTAB geçtiği hesap edildi. Böylece I. adım sonunda klinoptilolit yüzeyinde kalan HTAB miktarı belirlendi.
- IV) Analizi yapılan şişeye yeniden 2 ml zeolit suyu konup 1 saat kıvamlandırıldı ve sonra santrifüj edilip 2 ml alikot alınarak tekrar analiz yapıldı ve böylece II. adım gerçekleştirildi. Analizin sonucu bir önceki adımda elde edilen sonuçla kıyaslanarak II. adım sonunda klinoptilolit yüzeyinde kalan HTAB miktarı diğer ifadeyle çözeltiye geçen HTAB miktarı belirlendi.
- V) Şişeye yeniden 2 ml zeolit suyu koyup yukarıdaki işlemlerin aynısı gerçekleştirildi ve bu işlem böylece 10 adım boyunca devam ettirildi.

Neticede her adım sonunda klinoptilolit yüzeyinde kalan adsorpsiyon miktarı değerleri hesap edildi. Daha sonra bu adsorpsiyon değerlerinin yüzde hesapları yapılarak her adım sonunda yüzeyde kalan HTAB miktarı % olarak tesbit edildi ve buna göre desorpsiyon eğrisi çizildi.

6.3.7. Asit ve ısıl aktivasyon çalışmaları

Asit aktivasyon işlemi: 1,2 l 0.2 M HCl çözeltisi hazırlandı. İçerisine 120 g klinoptilolit ($-80\mu\text{m}$) ilave edildi ve 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonra asiti giderilinceye kadar saf su ile yıkandı ve 110°C 'de 2 saat kurutularak asit aktivasyon işlemi gerçekleştirildi.

Isıl aktivasyon işlemi : Isıl aktivasyon sıcaklığını belirlemek amacıyla 100, 200, 300, 400 ve 500°C 'de 5 saat ısıl işlem görmüş klinoptilolitler ile 1.5×10^{-2} M HTAB başlangıç konsantrasyonunda adsorpsiyon çalışmaları yapıldı ve elde edilen sonuçlara göre uygun olan ısıl işlem sıcaklığı belirlendi. Buna göre 150 g

klinoptilolit 350 °C'de 5 saat ısıtma işlemi tabi tutularak ısıtma aktivasyon işlemi gerçekleştirildi.

6.3.8. Klinoptilolit katyon formlarının hazırlanması

1 l 1 M NaCl, KCl, ve CaCl₂ çözeltileri hazırlandı. Her biri ayrı bir behere konup üzerlerine 100'er g klinoptilolit ilave edildi ve 60 °C'de 7 gün boyunca karıştırıldı. Sonra bol saf su ile yıkanıp süzildükten sonra etüvde 60 °C'de kurutuldu. Böylece homokatyonik formdaki Na-Klinoptilolit, K-Klinoptilolit ve Ca-Klinoptilolit numuneleri hazırlandı.

6.3.9. Kunin yöntemine göre klinoptilolit nominal katyon değiştirme kapasitesinin belirlenmesi

Katyon değiştirme kapasitesi, katyonik tür bir iyon değiştiricinin 1 gramının ekivalan-g (eşdeğer-g) veya miliekivalan-g olarak değiştirebildiği katyon miktarıdır. Ekivalan gram, diğer bir ifadeyle eşdeğer gram, maddelerin birbiriyle reaksiyona giren veya birbiriyle yer değiştiren miktarlarının kimyasal adlandırmadaki adıdır (Kunin and Myers, 1952,). Literatürde daha çok ekivalan veya miliekivalan ifadesi kullanıldığı için bu çalışmada da aynı ifadeler kullanılmıştır. Formül olarak aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

Ekivalan g (eq g) = (g x iyon değeri) / atom ağırlığı "6.1"

Buna bir örnek verilecek olursa, mesela bir maddenin Ca⁺⁺ iyonu ile iyon değiştirme kapasitesi 1.70 meq/g (1.7 x 10⁻³ eq g)' dır denildiğinde yukarıdaki formüle göre bu maddenin 1 gramının iyon değiştirerek adsorpladığı Ca miktarının ;

$1.70 \times 10^{-3} \text{ eq g} = g \times 2 / 40 \Rightarrow m = 34 \times 10^{-3} \text{ g} = 34 \text{ milig}$ olduğu bulunur.

(Not: Ca⁺⁺ iyon değ. : +2 , Ca'un atom ağı. : 40 g'dır.) Kunin yöntemine göre klinoptilolit nominal katyon değiştirme kapasitesinin belirlemek için yapılan işlemler sırasıyla şöyledir (Kunin,1963):

- 1 l 1M HNO₃ çözeltisi hazırlandı. İçerisine 0.6-1 mm boyutlu 5 g yıkanıp kurutulmuş klinoptilolit kondu ve 1 gün süreyle bekletildi. Böylece klinoptilolit hidrojen formuna dönüştürüldü.
- Sonra bol saf su ile asiti giderilinceye kadar iyice yıkandı.

- Etüvde 110 °C’de kurutuldu.
- Bu kuru malzemeden 3 g alınarak 3 ayrı beher içerisine 1’er g kondu. Bunun üzerine de 0.1 N NaOH çözeltisinden 200 ml ilave edildi ve bir gün boyunca bekletildi.
- Sonra her bir beherdeki 0.1 N NaOH’dan 50 ml alikot alındı ve ayrı ayrı 0.1 N HCl ile titrasyon yapmak üzere “Metrohm Dosimat E 535” marka titrasyon cihazına yerleştirildi.
- Titrasyonu yapılacak beher içerisine endikatör olarak 0.05 ml fenolftaleyn ilave edildi ve çözelti koyu pembe bir renk aldı.
- Çözelti renksiz hale gelene dek 0.1 N HCl ile titre edildi.
- Elde edilen sonuçlar aşağıda verilen formülde yerine konarak klinoptilolitinin nominal katyon değiştirme kapasitesi hesap edildi.

$$\frac{(200 \times N \text{ NaOH}) - (\text{ml asit} \times N \text{ asit})}{\text{Numune Ağırlığı (g)}} = \frac{\text{Miliekivalan Katyon Değ. Kap.}}{\text{Gram kuru H- formunda Klinop.}}$$

Bilinen değerler;

Numune ağırlığı: 0.9 g, NaOH’in normalitesi : 0.1 N, HCl’in normalitesi: 0.1 N

Titrasyonda tüketilen HCl miktarı : 40.2 ml.

Buna göre klinoptilolitinin nominal katyon değiştirme kapasitesi 4.35 meq/g olarak bulunmuştur.

6.3.10. Volumetrik yöntemle YAM analizi

Adsorpsiyon çalışmalarında çözeltideki HTAB, TTAB ve DTAB analizleri volumetrik bir yöntem olan iki fazlı titrasyon yöntemiyle gerçekleştirildi (Tsubouchi et al.,1957, Çelik,1982). Yöntemin esası çözelti içerisinde katyonik yapıdaki kuaterner amin bileşiklerinin titrant olarak kullanılan anyonik yapıdaki sodyum dodesil sülfat (SDS) ile titre edilerek dönüm noktasına kadar harcanan titrant hacminden çözeltideki amin bileşiği miktarının bulunmasıdır. Bu işlem renk tayinine göre yapılmakta olup amin ile SDS arasında oluşan kompleks kloroform ile çözünebilmekte ve ilave edilen endikatör sayesinde de renk vermektedir. Analiz işlemi sırasıyla şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

- Daha önce klinoptilolit ile amin adsorpsiyonu gerçekleştirilip santrifüjle katı sıvı ayırımı yapılan 50 ml'lik şişedeki çözeltiden otomatik pipetle analiz için yeterli miktarda alikot alınıp 100 ml'lik mezüre kondu.
- Alikot üzerine, hacim 20 ml oluncaya kadar saf su ilave edildi.
- Bunun üzerine 20 ml endikatör çözeltisi ve 15 ml kloroform ilave edildi.
- Mezürün ağzı kapatılarak elle iyice çalkalandı ve mezürün dip kısmında çözeltinin mavi bir renk aldığı görüldü.
- Sonra içerisinde titrant olarak 1×10^{-3} M SDS bulunan Brinkmann marka otomatik büret ile mezür içerisindeki amin çözeltisi yavaş yavaş titre edilmeye başlandı.
- Titrasyon işlemi sırasında sık aralıklarla mezürdeki çözelti elle iyice çalkalanarak meydana gelen renk değişimi gözlemlendi.
- Titrasyon sırasında kloroform fazındaki çözelti renginin maviden renksiz hale dönüştüğü an (dönüm noktası) işlem durduruldu ve büretteki dijital göstergeden harcanan SDS miktarı (ml) kaydedildi. Dönüm noktasından sonra kloroform (organik) fazındaki renk pembeleşmektedir.
- Daha sonra kalibrasyon eğrisinden yararlanarak hesap yoluyla çözeltideki amin miktarı bulundu. Burada bir misal vermek gerekirse, mesela 3 ml'lik bir alikot için harcanan SDS miktarı 0.84 ml olsun ve buna göre çözeltideki HTAB miktarını bulalım. Daha önce çizilen HTAB-SDS kalibrasyon eğrisinden 1ml 5×10^{-4} M HTAB'ın 0.48 ml SDS ile dönüm noktasına eriştiği yani diğer bir ifadeyle 0.48 ml SDS tarafından nötrleştirilen 1 ml HTAB çözeltisi konsantrasyonunun 5×10^{-4} M olduğu bilinmektedir. Buna göre

$$\begin{array}{rcl} 0.48 \text{ ml SDS} & 5 \times 10^{-4} \text{ M (1 ml) HTAB'ı nötrleştirirse} & \\ (0.84 / 3) \text{ ml SDS} & X & \text{"} \end{array}$$

X= 2.916×10^{-4} M HTAB olarak çözeltideki HTAB konsantrasyonu (C_d) bulunur.

Daha sonra aşağıdaki formül yardımıyla klinoptilolitin amin adsorpsiyonu miktarı bulunur.

$$\Gamma = (C_i - C_d) \times a / 1000 \times k \dots\dots\dots \text{"6.2"}$$

Γ : Adsorpsiyon miktarı (mol/g)

C_i : Yüzey aktif madde (YAM) başlangıç konsantrasyonu (mol/l)

C_d : YAM denge konsantrasyonu (mol/l)

a : Çözelti hacmi (ml)

k : Adsorban (klinoptilolit) miktarı (g)

Titrasyon işleminde çözeltideki rengi meydana getiren endikatör çözeltisinin ilk önce stok endikatör çözeltisi hazırlandı. Bunun için 0.1 g dimidyum bromür ve 0.05 g disülfin mavisi, içerisinde 5ml etanol ve 45 ml saf su bulunan sıcak çözelti içerisine katıldı ve katı kısımlar çözünene kadar (~10 dak.) manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve böylece 50 ml'lik stok endikatör çözeltisi hazırlandı. Titrasyon işleminde kullanılacak endikatör çözeltisi hazırlamak için ise 500 ml'lik balon joje içerisine yaklaşık 400 ml saf su kondu ve üzerine 1.4 ml %98.5'luk H_2SO_4 ilave edildi. Sonra 10 ml stok endikatör çözeltisi ve ardından tekrar saf su katılarak 500 ml'ye tamamlandı ve böylece titrasyonda kullanılan endikatör çözeltisi hazırlanmış oldu.

6.3.11. UV ile anilin ve nitrobenzen analizi

Organo-Klinoptilolit (OK) ile anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu sonucunda çözeltide kalan anilin ve nitrobenzen analizleri "SHIMADZU" marka UV-1208 Spectrophotometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde anilin için $\lambda = 280$ nm ve nitrobenzen için $\lambda = 259$ nm dalga boyu kullanılmıştır (Robinson, 1991).

6.3.12. Kimyasal analiz

Doğal halde ve farklı katyon formlarında hazırlanan klinoptilolitlerin kimyasal analizleri "Rigaku X-2000" marka XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

6.3.13. Çözelti içerisindeki katyonların analizi

Klinoptilolitdeki katyonlarla çözeltideki amin (HTAB) arasındaki iyon değişimini görmek amacıyla Florida Üniversitesi (ABD) laboratuvarında ICP (Inductively Coupled Plasma) cihazı ile HTAB konsantrasyon artışına göre çözeltiye geçen katyonlar analiz ettirilmiştir.

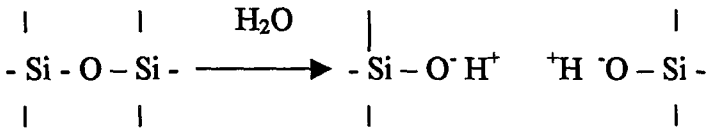
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1. Klinoptilolit Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Klinoptilolit minerali üzerine katyonik YAM adsorpsiyonunun, katyon değiştirme ve elektrostatik etkileşim mekanizmasının yanısıra hidrofobik etkileşim mekanizmasıyla da gerçekleşeceği düşünüldüğünden aşağıdaki bölümlerde irdeleneceği üzere klinoptilolit pH profili, sıfır yük noktası, farklı değerlikli tuzların ve farklı zincir uzunluğundaki YAM'lerin klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine etkisi, YAM'lerin bulunduğu ortamda klinoptilolit temas açısı ve sıvının yüzey gerilimleri tesbit edilmiş ve ayrıca mikroflotasyon çalışmaları ile klinoptilolit hidrofobisitesi incelenmiştir.

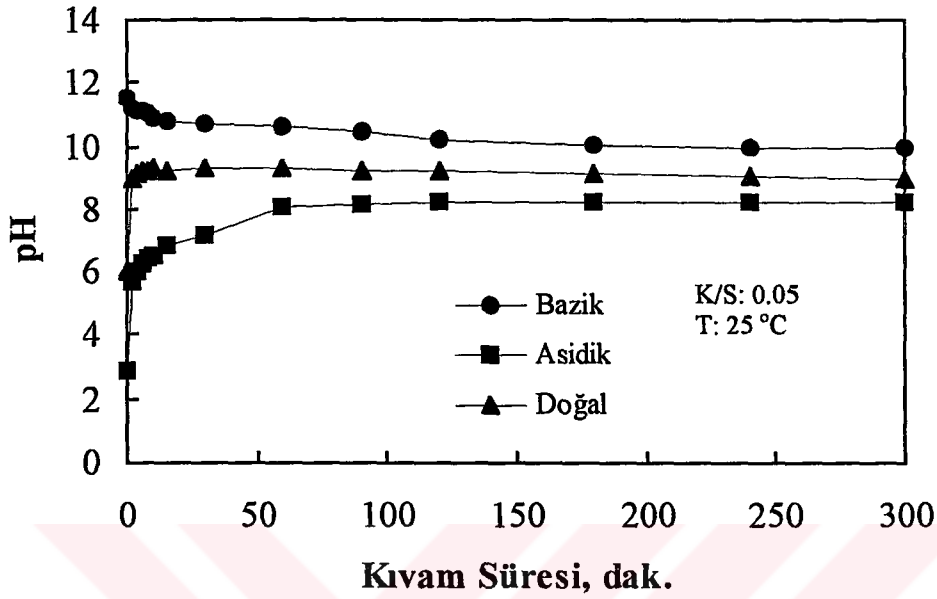
7.1.1. Klinoptilolit pH profili,

Klinoptilolit pH profili Şekil 7.1 de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere klinoptilolit katılmadan önce 6.03 olan saf suyun pH değeri klinoptilolit ilave edildikten 2 dakika sonra 8.98 e ve 4 dakika sonra ise 9.18 e yükselmektedir. Sonra 90 dakikaya kadar 9.20 civarında kalan çözeltinin pH değeri yaklaşık 180 dakika sonunda 9.10 a düşmekte ve bundan sonraki sürelerde fazla bir değişim olmayarak pH 9 civarında tampon pH değerine ulaşmaktadır. İlk 4 dakika içerisinde çözeltideki ani pH artışı aşağıda verilen reaksiyon sonucu tane yüzeylerinde kırılmış halde olan



Si – O – Si bağlarında oluşan pozitif yük eksikliğini gidermek için ortamdaki H⁺ iyonlarının kırık bağlardaki oksijen atomları ile bağ yapması ve böylece ortamdaki

H^+ iyonlarının azalması ile açıklanabilir. Literatürde verilen bilgilerde de silikatın (SiO_2) pH 6-7 civarında $Si(OH)_4$ formunda olduğu ifade edilmektedir (Baes and Mesmer, 1976).



Şekil 7.1: Klinoptilolit pH profili (ek Tablo A.1).

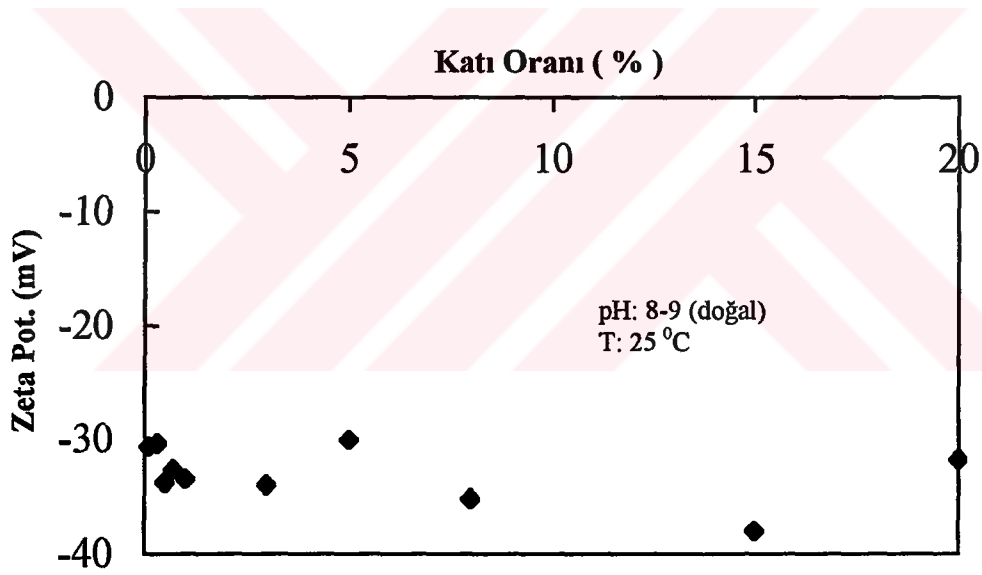
HCl asidi ile pH 2.9 a ayarlanan saf suya klinoptilolit kattığımız andan itibaren 2 dakika içerisinde pH değeri aniden yükselerek 5.72 ye, 30 dakika sonunda 7.15 e ve 90 dakika sonunda 8.17 ye ulaşmaktadır. Bundan sonraki sürelerde fazla bir değişim olmamakta ve yaklaşık 120 dakika sonra çözelti pH sı 8.20 civarında dengeye ulaşarak tamponlanmaktadır. Buradaki ani pH artışı ise hem yukarıda ifade edilen reaksiyon sonucu kırık Si – O – Si bağlarının ortamdaki H^+ iyonları ile birleşmesi ve hem de dealüminasyon reaksiyonu (bkz. Şekil 2.8) sonucunda yapıdaki alüminyum ile çözeltideki H_3O^+ iyonlarının yer değiştirmesi ve böylece ortamdaki H^+ iyonlarının azalması ile açıklanabilir.

NaOH ile pH sı 11.50 ye ayarlanan saf suya klinoptilolit kattığımız andan itibaren 2 dakika içerisinde pH değeri 11.20 ye, 10 dakika sonra 11 e ve 30 dakika sonra da 10.8 e düşmektedir. Üç saat sonunda 10.2 ye düşen pH değeri dört saat sonunda pH 10 civarında dengeye ulaşmaktadır. Çözeltinin pH değerindeki bu azalma aşırı bazik ($pH > 10$) ortamda bir kısım Si atomunun yapıyı terkederek çözeltiliye geçmesi ve OH^- iyonları ile $Si(OH_3)^-$, $Si(OH)_4$ gibi yapılar oluşturması (Breck, 1974) ve ayrıca

klinoptilolitten ve içerdği kil türü safsızlıklardan çözeltiye geçen Mg^{++} ve Fe^{+++} iyonlarının OH^- iyonları ile birleşerek ortamdaki hidroksil iyonlarının azalması ile izah edilebilir. Özet olarak klinoptilolit minerali su içinde pH 9 civarında tampon bir pH değeri sergilemektedir.

7.1.2. Katı oranına göre klinoptilolit zeta potansiyel değişimi

Kolloidal boyuttaki (1-500 μm) bir klinoptilolit tanesinin sahip olduğu negatif yüzey potansiyeli kristal yapıdaki Si^{+4} iyonları yerine Al^{+3} iyonlarının girmesi ve böylece bünyeye negatif bir yük kazandırmasından, boyut küçülme işlemleri sırasında tane yüzeyinde Si-O-Si bağlarının kırılmasından, kristal yapı hatalarından (dislokasyon vb.) ve kristal yapıda açıkta bulunan hidroksil iyonlarından kaynaklanmaktadır (Breck, 1974, Van Olphen, 1977).



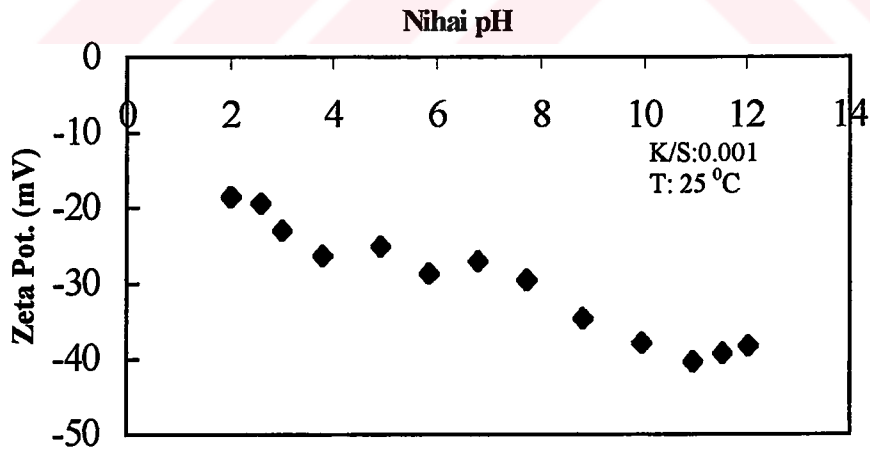
Şekil 7.2: Katı oranının klinoptilolit zeta potansiyeline etkisi (ek Tablo A.2).

Klinoptilolit katı oranına göre zeta potansiyel değişimi Şekil 7.2 de verilmiştir. Şekle göre klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine katı oranının önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu durum doğal pH (pH 8-9) ortamında klinoptilolit kendi yapısında ve içerdği safsızlıklarda zeta potansiyeli etkileyebilecek miktarda çözünebilir özellikteki metal iyonlarının olmadığını göstermektedir. Literatürde verilen bilgilerde özellikle tuz tipi minerallerin elektrokinetik davranışının

sistemdeki katı konsantrasyonuna bağılı olduğu ve bunun da çözünebilir iyonlardan kaynaklandığı ifade edilmektedir (Yaşar ve diğ., 1994).

7.1.3. Klinoptilolitın sıfır yük noktası (syn) tayini

Klinoptilolitın syn tayini için saf suda pH ya göre zeta potansiyel ölçümleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.3 de verilmiştir. Literatürde bu konuda bir çalışmaya rastlanmadığı için sonuçların doğruluğunu test etmek amacıyla aynı çalışma iki kez yapılmış ve ikisinde de aynı sonuçlar alınmıştır. Şekilde de görüldüğü üzere pH 2-12 arasında yapılan ölçümlerde klinoptilolitın syn elde edilememiş, diğer bir ifadeyle bütün bu pH değerlerinde klinoptilolit tanelerinin negatif yüzey yüküne sahip olduğu belirlenmiştir. Zeta potansiyel değeri pH 12 civarında -40 mV iken pH 2-3 civarında ortamdaki H^+ iyon konsantrasyonunun artışı ile çift tabaka kalınlığı bastırılmakta ve dolayısıyla zeta potansiyel değeri -18 mV'a kadar düşmektedir. Diğer silikat minerallerinin aksine, hem klinoptilolitın pH 2-12 arasındaki zeta potansiyel değerlerinde mutlak olarak büyük bir fark gözükmemekte ve hem de pH 2 civarında dahi syn'a ulaşamamaktadır. Bu ise klinoptilolitın kristal yapısının oluşumu sırasında Si^{+4} yerine Al^{+3} iyonlarının yapıya girmiş olması ve dolayısıyla



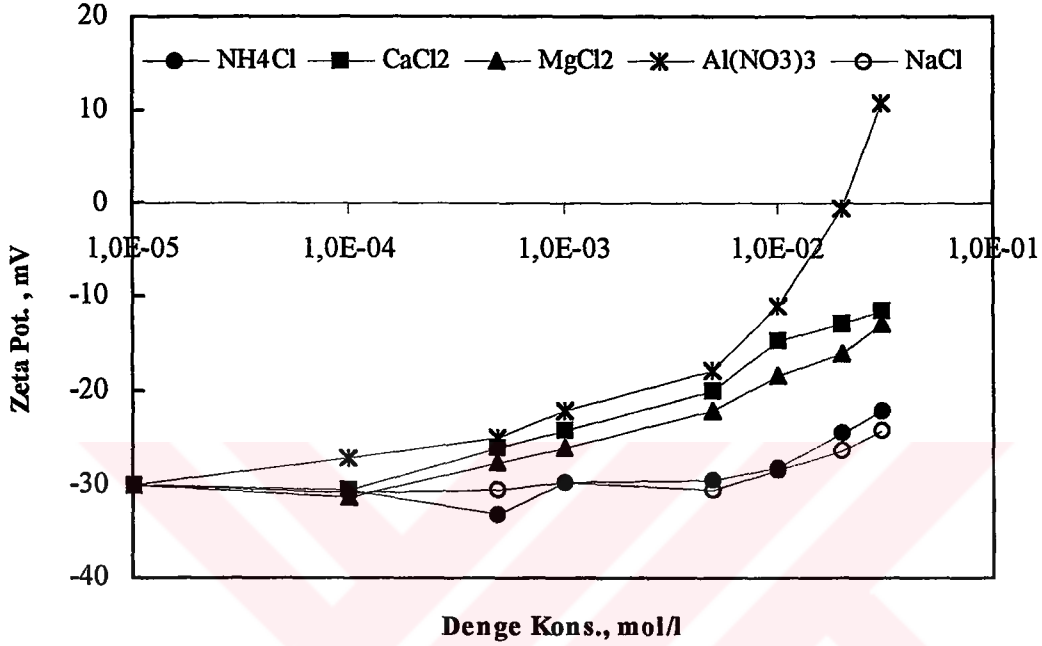
Şekil 7.3: Klinoptilolitın sıfır yük noktası tayini (ek Tablo A.3).

da ortamdaki pozitif yük fazlalığını dengelemesi ile izah edilebilir. Klinoptilolit üzerine organik katyonların adsorpsiyonunda, çok asidik ortamlarda dahi klinoptilolit yüzeyinin negatif yüklü olması katyonik reaktiflerin elektrostatik etkileşimle fiziksel adsorpsiyonunu artıracığından olumlu bir özellik olarak kabul edilebilir.

7.1.4. Farklı değerlikteki tuzların klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine etkisi

HTAB moleküllerinin boyutları klinoptilolit kristal yapısındaki kanal açıklıklarından daha büyük olduğu için yapı içerisine girememekte ve bu nedenle de adsorpsiyon işlemi sadece dış yüzey alanı ile sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle katı yüzeyi ile elektriksel çift tabaka içerisinde (bkz. Şekil 6.6.a) kalan sıvı katmanda dengeleyici iyonlar (Counter ions, katyonlar) ve buna zıt işaretli denge iyonları (Co-ions, anyonlar) hem HTAB moleküllerinin kendi aralarındaki etkileşimlerinde ve hem de HTAB-klinoptilolit etkileşiminde rol oynarlar. Bu bakımdan bir, iki ve üç değerlikli, farklı konsantrasyonlarda metal katyonlarının bulunduğu sulu ortamda klinoptilolit zeta potansiyel değişimleri incelenmiştir. Şekil 7.4 de verilen grafiklerde de görüldüğü üzere çözeltide yer alan +1 değerlikli Na^+ ve NH_4^+ iyonlarının 5×10^{-3} M a kadar olan geniş bir aralıkta klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine etkisi olmamaktadır. Bu durum Na^+ ve NH_4^+ iyonlarının klinoptilolit kristal yapısında bulunan tek (Na^+ , K^+) ve çift (Ca^{+2} , Mg^{+2}) değerlikli katyonlarla eşdeğer (ekivalan) miktarda yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Ayrıca diğer +2 ve +3 değerlikli katyonlara göre klinoptilolit zeta potansiyelinin bu kadar geniş bir konsantrasyon aralığında sabit kalması ise çözeltideki bu +1 değerlikli Na^+ ve NH_4^+ iyonlarının kristal yapıdaki +2 değerlikli iyonlarla yer değiştirmesi sırasında daha fazla Na^+ ve NH_4^+ iyonu kullanılmasındandır. Çünkü iyon değiştirme işlemi stokiometrik bir proses olup klinoptilolit yapısından sayet bir adet +2 değerlikli Ca^{+2} veya Mg^{+2} iyonu çözeltiye geçiyorsa çözeltiden de klinoptilolit bünyesine iki adet +1 değerlikli Na^+ veya NH_4^+ iyonu girer. Halbuki çözeltide Ca^{+2} iyonu olsa idi o zaman sadece bir adet Ca^{+2} iyonu ile yer değiştirirdi. Yani klinoptilolit bünyesinden bir adet Ca^{+2} iyonunu çözeltiye geçirebilmek için çözeltiye iki adet Na^+ veya NH_4^+ iyonu vermek gerekir. Dolayısıyla +1 değerlikli iyonlar daha geç yani daha yüksek konsantrasyonlarda iyon değiştirme kapasitesini doldurmaktadır. İyon değiştirme kapasitesinin dolduğu 5×10^{-3} M dan sonra ortama verilen Na^+ ve NH_4^+ iyonları çözelti içerisindeki negatif yüzey yüklü klinoptilolit tanelerinin etrafına dengeleyici

iyonlar olarak birikirler ve bu sırada tanelerin elektriksel çift tabakalarını bastırmak suretiyle zeta potansiyelini düşürürler. Fakat zeta potansiyelindeki bu azalma diğer +2 ve +3 değerlikli katyonlara göre daha düşük olup 3×10^{-2} M NaCl ve NH_4Cl konsantrasyonunda sırasıyla -22.2 ve -24.1 mV dur.



Şekil 7.4: Klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine farklı değerlikteki iyonların etkisi (ek Tablo A.4, A.5, A.6, A.7 ve A.8).

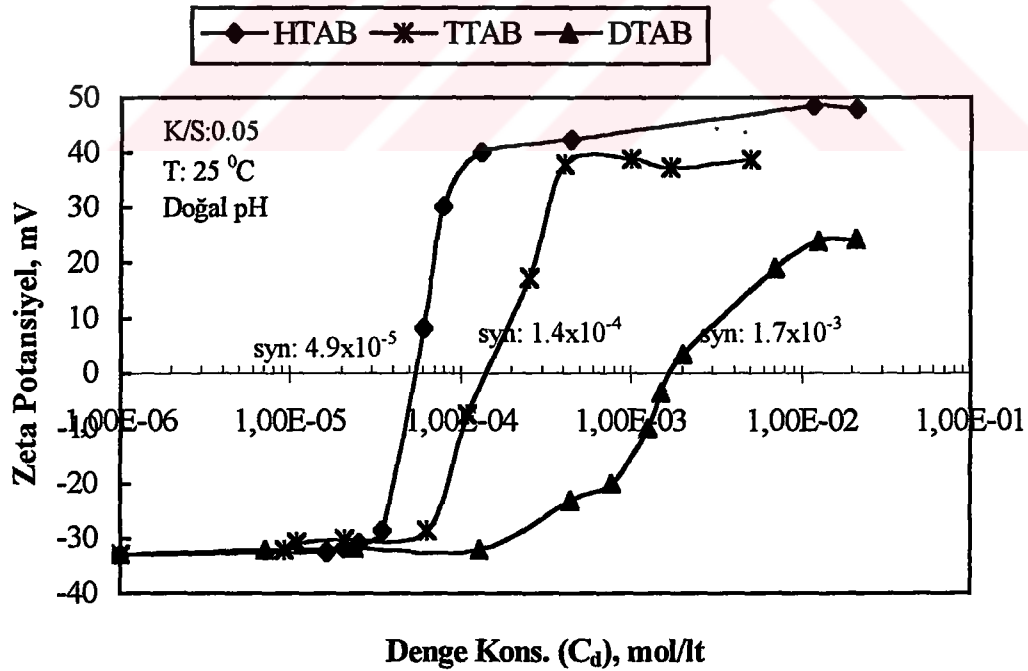
Çözeltideki +2 değerlikli Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının 5×10^{-4} M a kadar olan konsantrasyon artışı, klinoptilolitdeki katyonlarla bu iyonların ekivalan olarak yer değiştirmesi nedeniyle zeta potansiyeli değiştirmemektedir. Bu değerden sonra CaCl_2 ve MgCl_2 konsantrasyonunun daha da artırılmasıyla çözeltiye geçen Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları klinoptilolit yüzeyine adsorplanarak elektriksel çift tabakayı bastırmakta ve böylece zeta potansiyeli azalarak 3×10^{-3} M da -12 mV a kadar düşürmektedir. Al^{+3} iyonunda ise 10^{-4} M a kadar olan konsantrasyon artışında kısmen de olsa bir iyon değişimi nedeniyle zeta potansiyel değişmemektedir. 10^{-4} M dan sonra elektriksel çift tabakanın bastırılması nedeniyle zeta potansiyel azalmaya başlamaktadır. Bu azalma 2×10^{-3} M dan sonra hızlanarak devam etmekte ve yaklaşık 2×10^{-2} M da sıfır yük noktasına ulaşılmaktadır. Konsantrasyonun daha fazla artırılmasıyla klinoptilolit

yüzey işareti negatifden pozitive dönüşmekte ve 3×10^{-2} M da +10.9 mV a yükselmektedir.

Literatürden de bilindiği üzere “ $d = (3 / ZC_0^{1/2})$ ” formülü gereği aynı konsantrasyonda (C_0) mesela 10^{-2} M’da iyon değeri (Z) arttıkça elektriksel çift tabaka kalınlığı (d) azalmaktadır.

7.1.5. Farklı zincir uzunluğuna sahip yüzey aktif madde (YAM) konsantrasyonunun klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine etkisi

Bir çözeltide herhangi bir YAM nin bir katı yüzeyine adsorplanmasıyla o katı yüzeyinin zeta potansiyelindeki değişim arasında doğrudan bir ilişki olduğu literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Wakamatsu and Fuerstenau, 1973, Matis, 1995). Bu husus göz önüne alınarak farklı zincir uzunluğuna sahip HTAB, TTAB ve DTAB’ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizması ile klinoptilolit zeta potansiyeli arasındaki ilişkiyi (bu konu YAM’lerin adsorpsiyon mekanizmasının izahatı sırasında daha geniş olarak ele alınacaktır) belirlemek amacıyla bir dizi ölçümler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.5 de verilmiştir. Şekilde de



Şekil 7.5: Klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine HTAB, TTAB ve DTAB konsantrasyonunun etkisi (ek Tablo A.9, A.10 ve A.11).

görüldüğü üzere HTA⁺ (R(CH₃)₃N⁺, R:C₁₆H₃₃), TTA⁺ (R(CH₃)₃N⁺, R:C₁₄H₂₉) ve DTA⁺ (R(CH₃)₃N⁺, R:C₁₂H₂₅)'nın klinoptilolit yüzeyindeki katyonlarla (Ca⁺², Na⁺, K⁺ ve Mg⁺²) ekivalan miktarda yer değiştirmesi nedeniyle sırasıyla 3.5x10⁻⁵, 6.4x10⁻⁵ ve 2x10⁻⁴ M denge konsantrasyonu (C_d) değerlerine kadar klinoptilolit zeta potansiyelinde bir değişiklik olmamaktadır. Fakat konsantrasyonun artmasıyla birlikte YAM molekülleri arasında hidrofobik (zincir-zincir) ve elektrostatik etkileşim nedeniyle adsorpsiyon miktarı hızla artmakta ve zincir uzunluğu en fazla olan 16 karbon zincirli HTAB klinoptilolit yüzeyine daha çabuk ve daha etkin bir şekilde adsorplanarak yaklaşık 4.9x10⁻⁵ M denge derişiminde yüzey potansiyelini sıfıra indirmektedir. Daha sonra ise konsantrasyondaki çok az bir artışla yüzey pozitif hale gelmektedir. 14 karbon zincirli TTAB ile yaklaşık 1.4x10⁻⁴ M da syn a ulaşılırken 12 karbon zincirli DTAB ile ancak 1.7x10⁻³ M da syn a ulaşılabilir. Bundan sonraki az bir konsantrasyon artışıyla birlikte klinoptilolit yüzey yükü pozitif dönüşmektedir.

Sonuç olarak zincir uzunluğu fazla olan HTAB, TTAB ve DTAB a göre zincir-zincir etkileşiminin daha kuvvetli olması nedeniyle klinoptilolit üzerine daha fazla adsorplanmakta ve böylece klinoptilolit yüzeyini daha iyi hidrofob yapmaktadır. Bu durum ise ileride detaylı olarak anlatılacağı üzere sıvı atıklardaki non iyonik organik kirleticilerin adsorplanabilmesi için gerekli olan organik fazın yüksek miktarda oluşturulabilmesi bakımından önemlidir.

7.1.6. YAM (HTAB, TTAB ve DTAB) konsantrasyonunun suyun yüzey gerilimi ve iletkenliğine etkisi ve YAM'lerin kritik misel konsantrasyonlarının (CMC) tesbiti

YAM lerin kritik misel konsantrasyonu çözelti içerisindeki YAM moleküllerinin kendi aralarında bir araya gelerek kümeleşmeye başladığı konsantrasyonu ifade eder. Herhangi bir katı adsorban ve YAM bulunan bir çözeltide düşük konsantrasyonlarda katı yüzeyine hızla adsorplanan YAM molekülleri, konsantrasyon miktarının artıp CMC değerine yükseldikten sonra katı yüzeyine adsorplanmak yerine kendi aralarında misel oluşumunu tercih etmekte ve adsorplanma işlemi hemen hemen tamamlanmaktadır. Bu açıdan YAM lerin CMC değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. YAM lerin CMC değerleri çözeltiye ilave edilen YAM konsantrasyonuna göre çözeltinin yüzey geriliminin, su-hava arayüzeyindeki YAM

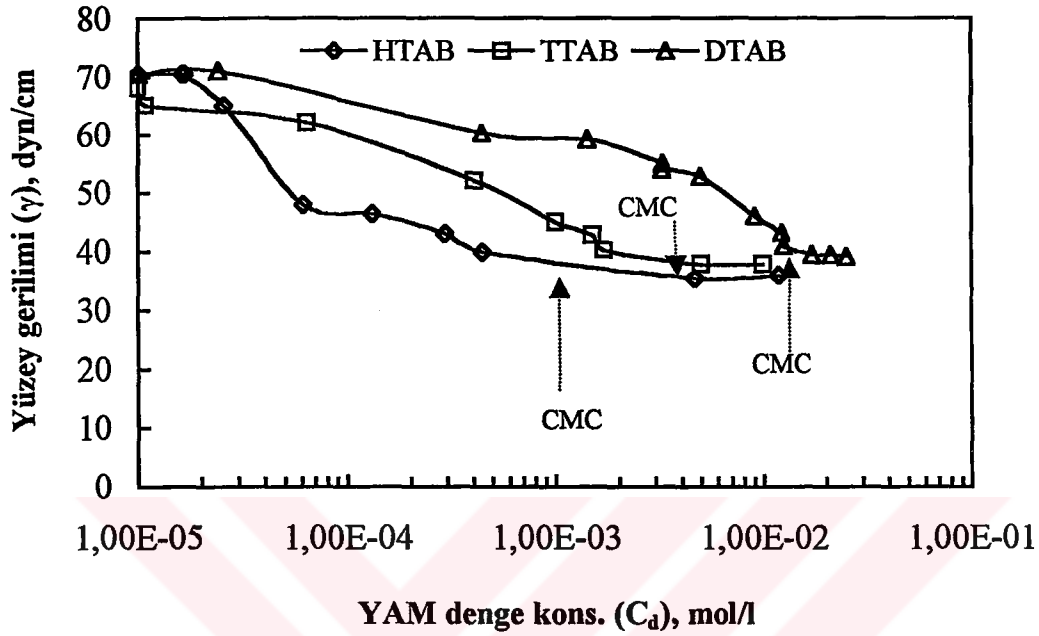
adsorplanması nedeniyle azalarak belli bir konsantrasyondan sonra sabitlenmesi ve çözeltinin iletkenliğindeki ani artış ile tesbit edilebilmektedir (Leja,1982, Crozier, 1992). İçerisinde bir YAM bulunan çözelti ile çözelti yüzeyi kompozisyonu termodinamik açıdan Gibbs tarafından incelenmiş ve aşağıda verilen Gibbs adsorpsiyon denklemi ortaya çıkarılmıştır (Leja,1982, Atak,1990).

$$\Gamma = (-C/RT) \times (d\gamma/dC) \dots\dots\dots(\text{Gibbs adsorpsiyon denklemi})$$

Burada Γ YAM nin su-hava arayüzeyindeki adsorpsiyon yoğunluğunu (mol/cm^2), C ;YAM konsantrasyonunu (mol/l), γ ; çözeltinin yüzey gerilimini (dyn/cm), T ; mutlak sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve R ; evrensel graz sabitini ($8.314 \times 10^7 \text{ erg}/^{\circ}\text{C}$) ifade etmektedir. Buna göre Γ değerinin pozitif olması YAM nin hava-su arayüzeyinde konsantrasyonunun arttığını, negatif olması ise azaldığını gösterir. Nitekim Şekil 7.6 daki grafiklerde de görüldüğü üzere YAM konsantrasyonu arttıkça çözeltinin yüzey gerilimi azalmakta ve dolayısıyla formüldeki $d\gamma/dC$ (konsantrasyona göre yüzey geriliminin değişimini veren eğrinin eğimi) ifadesi negatif bir değer vereceğinden Γ değeri pozitif olmaktadır. Ayrıca YAM lerin CMC değerleri üzerine YAM nin zincir uzunluğu, çözeltide varolan farklı değerlikli tuzlar, ve çözelti sıcaklığı gibi bir çok faktör etki etmektedir.

YAM konsantrasyonuna bağlı olarak yapılmış olan yüzey gerilimi Şekil 7.6 da ve iletkenlik ölçüm değerleri Tablo 7.1 de verilmiştir. Çözeltiye katılan HTAB konsantrasyonuna göre suyun yüzey gerilimi azalarak $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ denge konsantrasyonunda (C_d) $37 \text{ dyn}/\text{cm}$ civarında sabitlenmekte ve aynı konsantrasyon değerinden itibaren çözeltinin iletkenliğinde hızlı bir artış meydana gelmektedir (Tablo 7.1). Dolayısıyla HTAB'ın CMC değeri $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'dır. TTAB'lı çözeltinin yüzey gerilimi ise çözeltiye katılan TTAB konsantrasyonu ile azalmakta ve yaklaşık $3.5 \times 10^{-3} C_d$ 'de $37.8 \text{ dyn}/\text{cm}$ değerinde sabitlenmektedir. Buna göre TTAB'ın CMC değeri $3.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ dir. DTAB'lı çözeltinin yüzey gerilimi ise yine çözeltiye ilave edilen DTAB konsantrasyonuna bağlı olarak azalmakta ve 1.47×10^{-2} denge konsantrasyonunda $39.5 \text{ dyn}/\text{cm}$ değerinde sabitlenmektedir. Aynı denge konsantrasyonundan itibaren iletkenlik değerlerinde büyük bir artış gözlenmektedir (Tablo 7.1). Buna göre DTAB'ın CMC değeri ise $1.47 \times 10^{-2} \text{ M}$ dir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında YAM'nin zincir uzunluğu azaldıkça CMC değeri artmakta

olup bu husus literatürde verilen bilgilerle de uyum içerisinde. Tablo 7.2 de de görüldüğü üzere her üç YAM için elde edilen CMC değerleri HTAB'daki çok küçük bir farklılık dışında literatürde Leja (1982)'nın verdiği değerler ile hemen hemen aynıdır.



Şekil 7.6 : HTAB, TTAB ve DTAB konsantrasyonuna göre çözeltinin yüzey gerilimi ve YAM'lerin CMC değerleri (ek Tablo A.12, A.13 ve A.14).

Tablo 7.1: YAM denge konsantrasyonuna göre çözeltinin iletkenlik değerleri.

HTAB		TTAB		DTAB	
C_d (mol/l)	İletkenlik (μ mhos/cm)	C_d (mol/l)	İletkenlik (μ mhos/cm)	C_d (mol/l)	İletkenlik (μ mhos/cm)
0	1,5	0	1,5	0	1,5
1,66E-05	208	1,10E-05	356	2,40E-05	306
1,64E-05	323	6,40E-05	595	4,40E-04	518
2,55E-05	528	4,06E-04	720	1,42E-03	545
6,10E-05	650	1,00E-03	805	3,25E-03	551
1,31E-04	655	1,50E-03	850	3,25E-03	587
2,92E-04	705	1,70E-03	892	4,95E-03	645
4,42E-04	735	5,00E-03	1025	9,00E-03	817
4,62E-03	800	9,90E-03	1150	1,21E-02	845
1,17E-02	910			1,25E-02	880
				1,70E-02	1045

Tablo 7.2: YAM'lerin bu çalışmada elde edilen ve literatürde verilen CMC değerleri.

YAM	Bu çalışmada elde edilen CMC değerleri (mol/l)	Literatürde (Leja,1982) verilen CMC değerleri (mol/l)
HTAB	1×10^{-3}	9.2×10^{-4}
TTAB	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}
DTAB	1.47×10^{-2}	1.45×10^{-2}

7.1.7. Klinoptilolitın temas açısı

Çözelti içerisinde klinoptilolit yüzeyinde stabil kabarcık oluşturmaının çok güç olması sebebiyle tam anlamıyla güvenilebilir bir temas açısı ölçümü yapılamamıştır. Bu çerçevede, yapılan temas açısı ölçümlerinden elde edilen sonuçlar şunlardır;

- I) Saf su içerisinde ölçülen temas açısı (ϕ) : 0^0
- II) 5×10^{-5} M HTAB çözeltisi içerisinde ölçülen temas açısı (ϕ) : 28^0
- III) 10^{-4} M HTAB çözeltisi içerisinde ölçülen temas açısı (ϕ) : 48^0

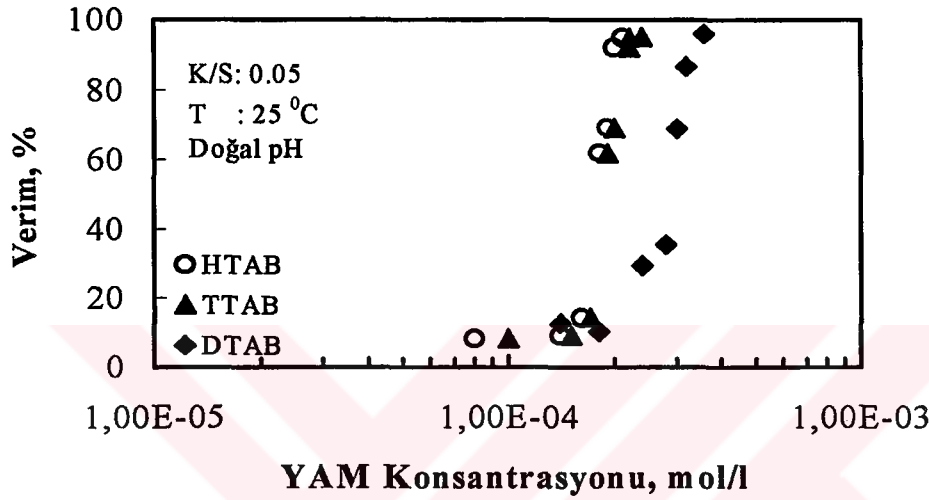
Ölçüm sırasında HTAB'lı çözelti içerisinde oluşturulan kabarcığın saf su içerisinde oluşturulan kabarcıktan daha büyük ve daha stabil olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tam anlamıyla güvenilir olmasa da bu sonuçlara ve tez çalışması boyunca yapılan gözlemlere dayanarak, içerisine YAM (HTAB) katılan çözeltide klinoptilolit yüzeyinin HTAB adsorpsiyonu sayesinde hidrofob özellik gösterdiği ve saf su içerisinde ise hidrofil özellikte olduğunu söylemek mümkündür.

7.1.8. Klinoptilolitın YAM'ler ile mikroflotasyonu

7.1.8.1. Farklı zincir uzunluğuna sahip YAM'lerin flotasyon verimine etkisi

Sırasıyla 16, 14 ve 12 karbon zinciri uzunluğuna sahip HTAB, TTAB ve DTAB'ın klinoptilolitın hidrofobitesi üzerine etkisini görmek ve zincir uzunluğunun klinoptilolitın flotasyon verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla yapılmış olan mikroflotasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Şekil 7.7 de verilmiştir. Şekildeki grafikler incelendiğinde her üç YAM ile %90-95 verimle klinoptilolit flotasyonunun mümkün olduğu görülmektedir. Ayrıca literatürde verilen bilgilere de

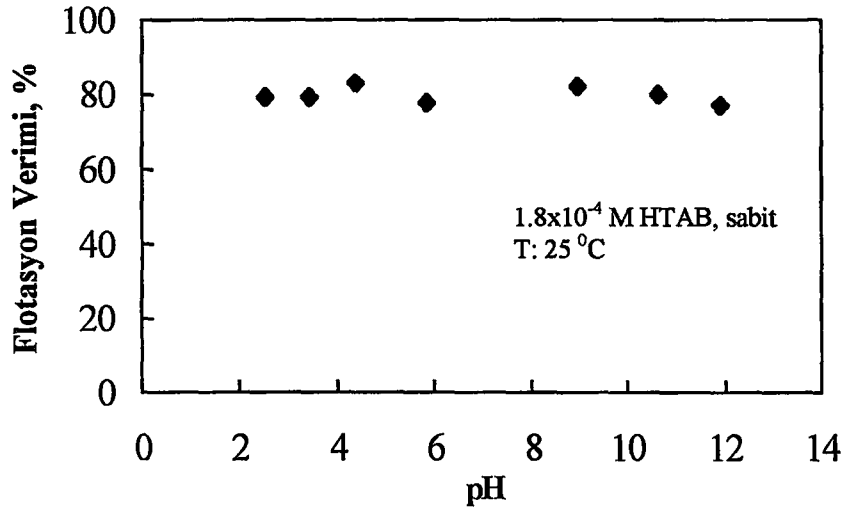
paralel olarak (Fuerstenau et al., 1964, Leja, 1982) zincir uzunluğunun azalmasıyla eğriler sağa doğru kaymakta yani 16 karbon zincirli HTAB ile 2×10^{-4} M da %92 verime ulaşılırken, 14 karbon zincirli TTAB ile aynı verime 2.2×10^{-4} M da ulaşılabilmekte ve 12 karbon zincirli DTAB ile aynı verime ise ancak 3.4×10^{-4} M da ulaşılabilmektedir. Bu sonuçlar da göstermektedir ki YAM zincir uzunluğunun artması ile klinoptilolit yüzeyinin hidrofobik özelliği artmakta ve daha kolay yüzeyilmektedir.



Şekil 7.7: HTAB, TTAB ve DTAB konsantrasyonunun klinoptilolit flotasyon verimine etkisi (ek Tablo A.15, A.16 ve A.17).

7.1.8.2. pH değişiminin flotasyon verimine etkisi

Şekil 7.8 de 1.8×10^{-4} M sabit HTAB konsantrasyonunda pH değişiminin klinoptilolit flotasyon verimi üzerine etkisi görülmektedir. Bu çalışma bir anlamda ileriki bölümlerde anlatılacağı üzere pH değişiminin klinoptilolit HTAB adsorpsiyonu üzerine etkisini de göstermektedir. Grafikte de görüldüğü üzere pH değişiminin flotasyon verimi ve buna bağlı olarak da klinoptilolit yüzeyinin hidrofobitesi üzerine önemli bir etkisi yoktur. Bu ise klinoptilolit yüzeyine elektrostatik etkileşim yoluyla meydana gelen HTAB adsorpsiyon miktarının diğer iki iyon değiştirme ve hidrofobik etkileşim mekanizmasıyla meydana gelen adsorpsiyona göre çok daha az miktarda olduğunu göstermektedir.



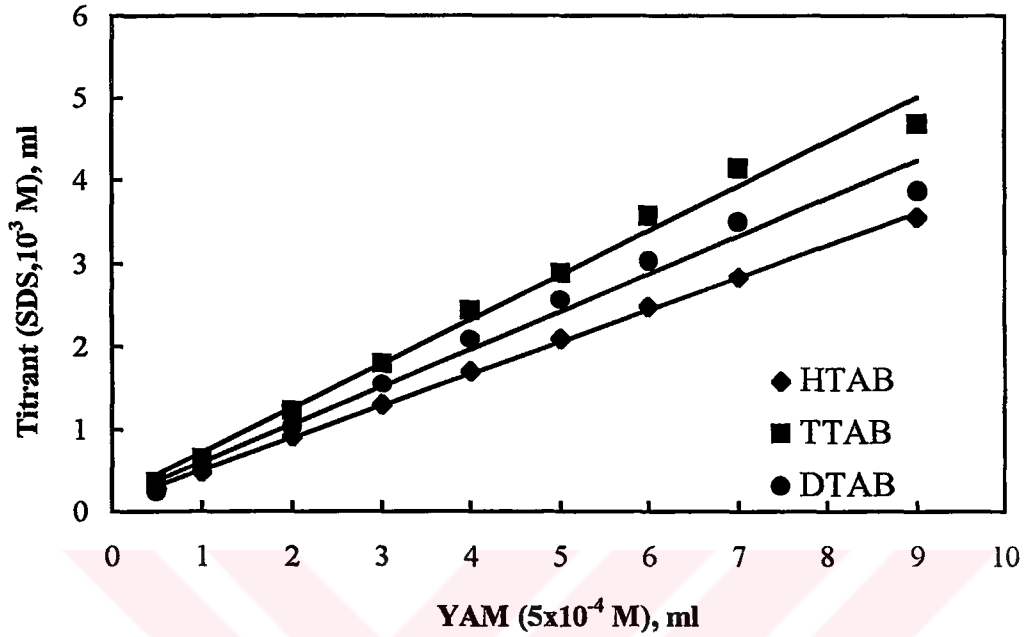
Şekil 7.8: Sabit HTAB konsantrasyonunda pH değişiminin flotasyon verimine etkisi (ek Tablo A.18).

7.2. YAM'lerin Klinoptilolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmasının Kesikli Sistemde İncelenmesi ve Termodinamik Esaslarının Belirlenmesi

7.2.1. HTAB, TTAB ve DTAB'ın kalibrasyon eğrilerinin tesbiti

Adsorpsiyon çalışmalarına geçmeden önce çözeltide YAM analizi yapabilmek için ilk önce HTAB, TTAB ve DTAB'ın kalibrasyon eğrileri ortaya çıkartıldı. Bunun için her bir YAM nin 5×10^{-4} mol/l konsantrasyonunda çözeltileri hazırlandı ve daha sonra 1×10^{-3} mol/l SDS (Sodyum Dodesil Sülfat) ile titre edilerek Şekil 7.9 da verilen kalibrasyon eğrileri elde edildi. Buna göre 1 ml (5×10^{-4}) M HTAB 0.48 ml (1×10^{-3} M) SDS ile dönüm noktasına ulaşırken, 1 ml (5×10^{-4}) M TTAB 0.64 ml (1×10^{-3} M) SDS ile ve 1 ml (5×10^{-4}) M DTAB 0.50 ml (1×10^{-3} M) SDS ile dönüm noktasına ulaşmaktadır. Burada şunu ifade etmekte fayda vardır, uzun süreli çalışmalarda titrant ve YAM çözeltilerinin özelliklerinde az da olsa değişiklik olabilmesi ve ayrıca analizler sırasında farklı firmalardan alınan kloroformların kullanılması yukarıda verilen dönüm noktaları için farklı sonuçlar verebilmektedir. Nitekim HTAB ile yapılan çalışmada bu husus gözlemlendi. Çalışmaların başlangıcında 1 ml 5×10^{-4} M HTAB 0.48 ml SDS ile dönüm noktası oluştururken ileriki zamanlarda yapılan

analizlerde 1 ml 5×10^{-4} M lık HTAB'ın 0.70 ml SDS ile dönüm noktasına ulaştığı görüldü ve adsorpsiyon hesaplamaları da buna göre yapıldı.

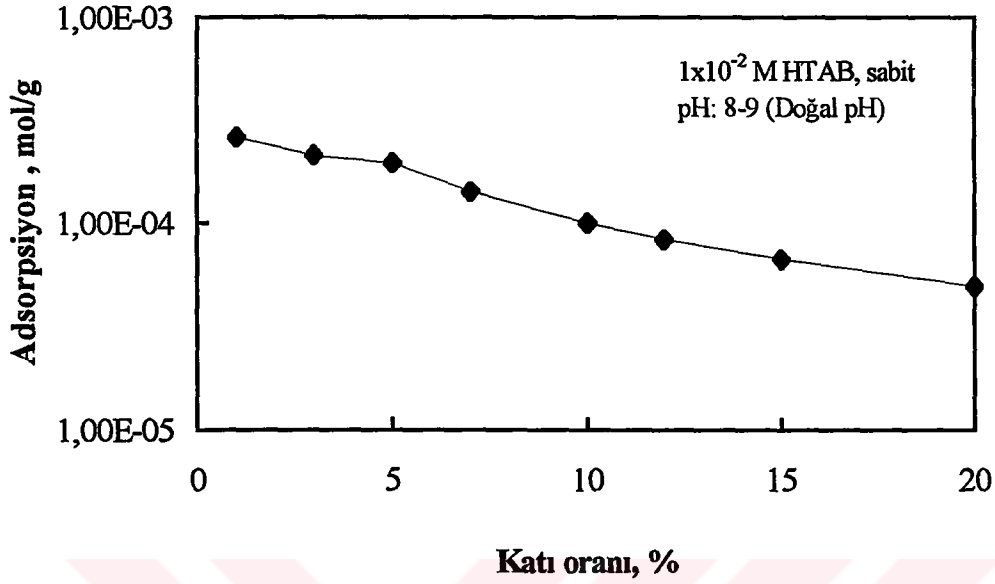


Şekil 7.9: HTAB, TTAB ve DTAB'ın kalibrasyon eğrileri (ek Tablo A.19).

7.2.2. YAM adsorpsiyonunda optimum katı oranının tesbiti

YAM lerle ilgili adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak optimum katı oranını belirlemek amacıyla 1×10^{-2} M sabit HTAB konsantrasyonunda, klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonuna katı oranının etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.10'da verilmiştir. Grafikte de görüldüğü üzere HTAB adsorpsiyon miktarı katı oranının artmasına paralel olarak azalmaktadır. Mesela %1 katı oranında 2.6×10^{-4} mol/g olan adsorpsiyon miktarı %5 katı oranında yaklaşık 2×10^{-4} mol/g'a, %10 katı oranında 9.97×10^{-5} mol/g'a ve %20 katı oranında ise 4.97×10^{-5} mol/g'a düşmektedir. Optimum katı oranının tesbitinde göz önünde bulundurulması gereken hususlar; çözelti içerisinde kıvamlandırma esnasında bir katı birikimine meydan vermeyen bunun yanında her bir tanenin YAM ile rahat bir şekilde temasının sağlanabileceği ve aynı zamanda adsorpsiyon miktarı açısından da nisbeten yüksek bir değerde olmasıdır. Buna göre yapılan gözlem ve değerlendirmeler sonucu

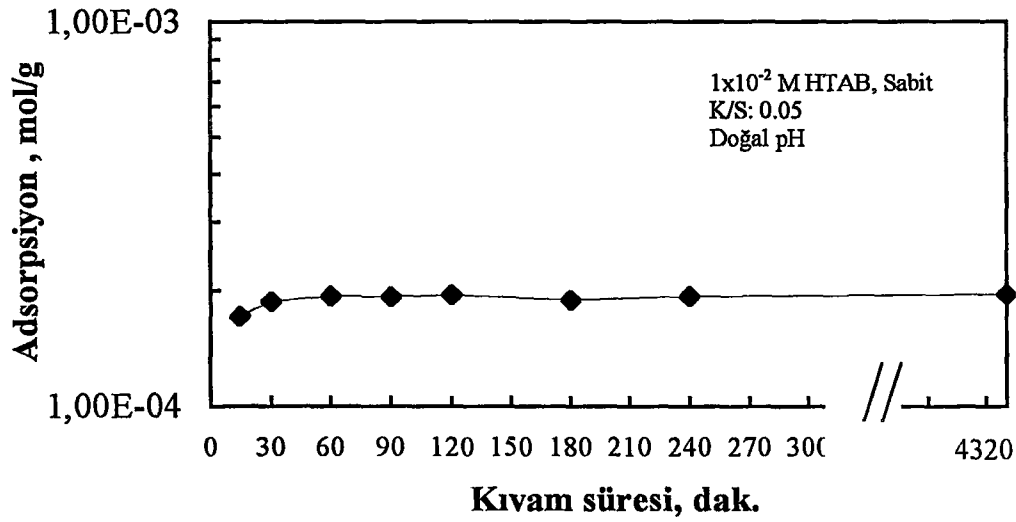
optimum katı oranının %5 olarak alınmasına karar verilmiştir. Bu katı oranında çözeltide bulunan 10^{-2} M HTAB miktarının %64.1'i adsorplanabilmektedir.



Şekil 7.10: Katı oranının HTAB adsorpsiyon miktarına etkisi (ek Tablo A.20).

7.2.3. YAM adsorpsiyonunda kıvam süresinin tesbiti

YAM adsorpsiyonu çalışmalarında kıvam süresinin tesbiti için daha önce belirlenen %5 sabit katı oranında zamana bağlı olarak adsorplanan HTAB miktarı Şekil 7.11 de verilmiştir. 1×10^{-2} M HTAB sabit başlangıç konsantrasyonu (C_i) ile yapılan çalışmada grafikten de görüldüğü üzere deneyin başlangıcından itibaren hemen yükselmeye başlayan adsorpsiyon miktarı 15 dakika sonunda 1.71×10^{-4} mol/g'a, 30 dakika sonunda 1.87×10^{-4} mol/g'a ve 1 saat sonunda dengeye ulaşan sistemde adsorpsiyon miktarı maksimum değere ulaşarak 2×10^{-4} mol/g'a yükselmektedir. Bundan sonraki sürelerde 3 gün boyunca gerçekleştirilen kıvamlandırma işlemi sonunda adsorpsiyon miktarında herhangi bir değişim olmadığı görülmektedir. Buna göre YAM adsorpsiyonu çalışmalarında kıvamlandırma süresi 2 saat olarak alınmıştır.



Şekil 7.11: Kıvam süresinin HTAB adsorpsiyon miktarına etkisi (ek Tablo A.21).

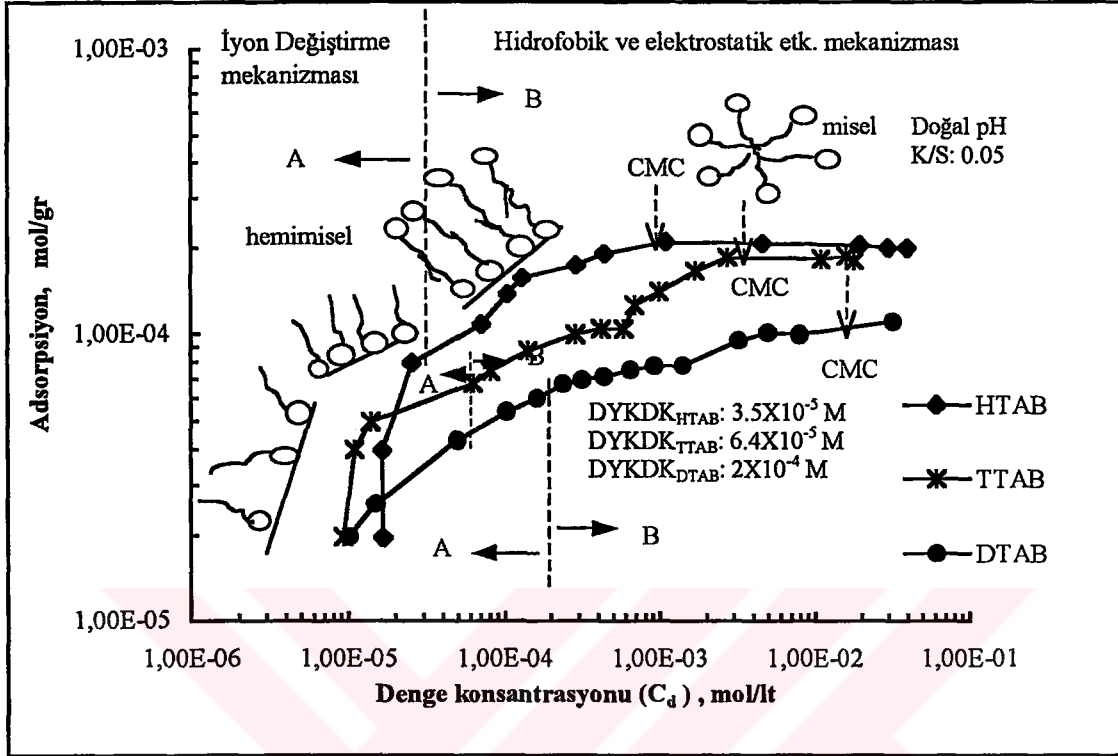
7.2.4. HTAB, TTAB ve DTAB'ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyon

mekanizmasının incelenmesi ve modifikasyonda kullanılacak YAM'nin tesbiti

Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen HTAB, TTAB ve DTAB'a ait adsorpsiyon izotermi Şekil 7.12 de, oluşan adsorpsiyon mekanizmaları Şekil 7.13 de ve YAM adsorpsiyonu ile klinoptilolit zeta potansiyeli arasındaki ilişki Şekil 7.14 a,b,c de verilmiştir. Klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyon mekanizmasının izahında her üç şekilden de yararlanılmıştır. Şekil 7.12 deki adsorpsiyon izotermine bakıldığında hemen göze çarpan iki temel unsur görülmektedir. Bunlardan biri, her bir izotermin A ve B kısmı olarak ikiye ayrılması ve bir diğeri de şekil olarak birbirine benzeyen izotermilerin, YAM lerin zincir uzunluğunun azalmasına paralel olarak aşağı kayması, YAM lerin kritik misel konsantrasyonlarının (CMC) artması ve daha önemlisi plato bölgelerinin sağa doğru kaymasıdır.

Aslında her üç YAM nin de klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunu sağlayan mekanizmalar aynı olmasına rağmen, YAM lerin zincir uzunluklarının farklı olması

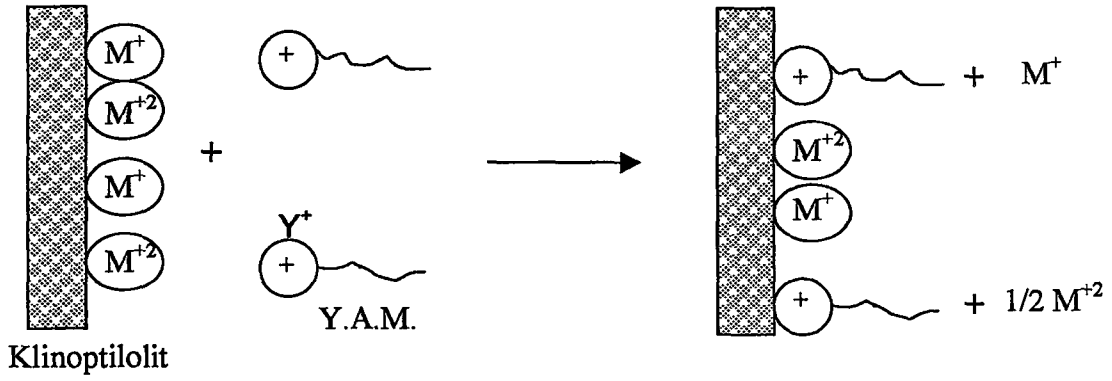
sebebiyle bu mekanizmaların etkinliği farklı olmakta ve aynı denge konsantrasyonunda adsorpsiyon miktarları değişmektedir.



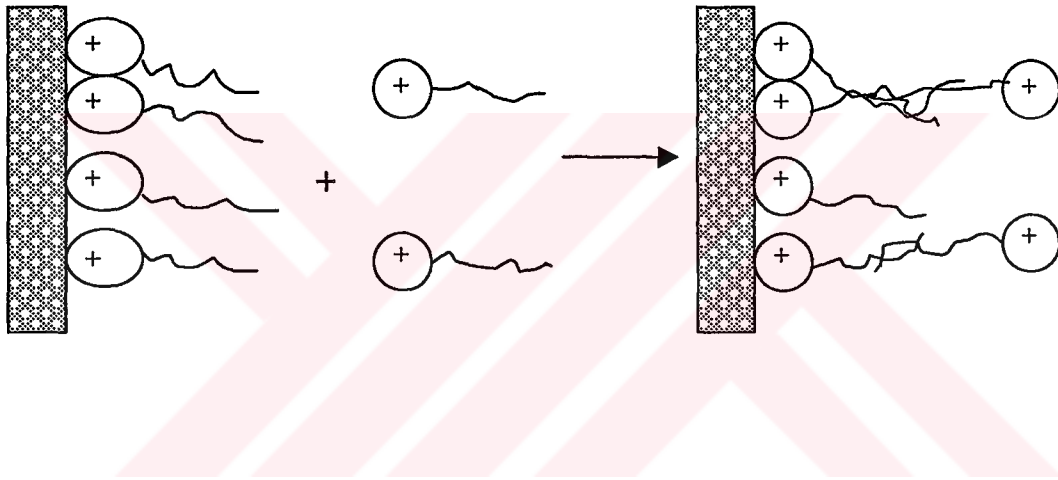
Şekil 7.12: HTAB, TTAB ve DTAB'ın 25 °C'de klinoptilolit üzerine adsorpsiyon izotermi (ek Tablo A.22, A.23 ve A.24).

Şekil 7.12'deki eğriler üzerinde kesikli çizgiler ile gösterilen sınırların sol tarafı yani A kısmı iyon değiştirme mekanizması ile gerçekteşen adsorpsiyonu, sağ tarafı yani B kısmı ise hidrofobik ve elektrostatik etkileşim mekanizmaları ile gerçekteşen adsorpsiyonu göstermektedir. Adsorpsiyon izotermi üzerinde gösterilen ve aynı zamanda klinoptilolit'in yaklaşık olarak dış yüzey katyon değiştirme kapasitesini (DYKDK, ECEC: External Cation Exchange Capacity) belirleyen bu kesikli çizgilerin yerleri, Şekil 7.14 a,b ve c'de gösterilen YAM konsantrasyonuna göre klinoptilolit'in adsorpsiyon miktarı ve zeta potansiyeli arasındaki ilişkiden tesbit edilmiştir. Klinoptilolit'in DYKDK değerini belirleyen unsurlar esas olarak hem klinoptilolit'in dış yüzeyinde bulunan katyonlar ve hem de klinoptilolit ile beraber bulunan smektit gibi kil mineralleri, diğer bir deyişle non-zeolitik kısımlardır (Ming and Dixon, 1987). Dolayısıyla bu çalışmada

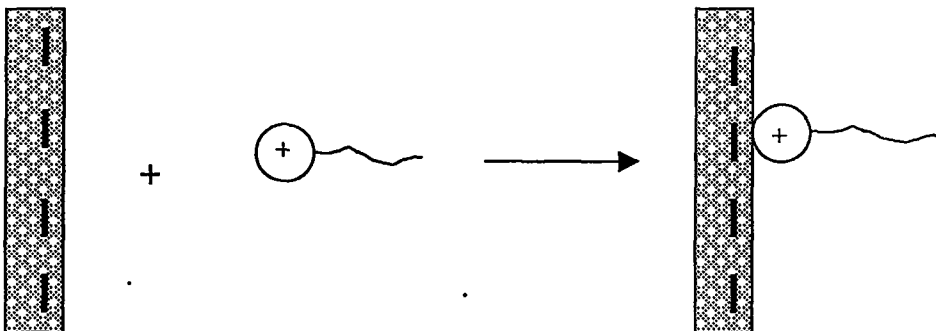
İYON DEĞİŞTİRME MEKANİZMASI



HİDROFOBİK (ZİNCİR-ZİNCİR) ETKİLEŞİM MEKANİZMASI



ELEKTROSTATİK ETKİLEŞİM MEKANİZMASI



Şekil 7.13: Klinoptilolit üzerine YAM'lerin (HTAB, TTAB ve DTAB) adsorpsiyonunu gösteren mekanizmalar. [YAM.: Yüzey aktif madde, M^+ ve M^{+2} : Klinoptilolit'in dış yüzeyinde bulunan değişebilir özellikteki tek ve çift valanslı katyonlar.]

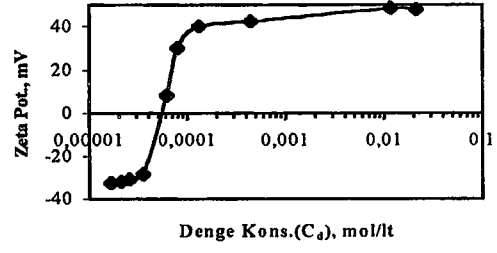
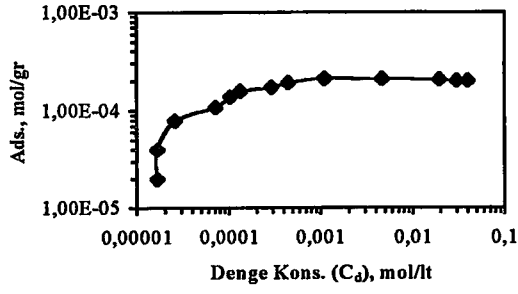
“klinoptilolitın dış yüzeyinde bulunan katyonlar” ifadesi kullanıldığında buna non-zeolitik kısımların da dahil olduğu düşünülmelidir. Şekil 7.14 a da adsorpsiyon izotermi ile zeta potansiyel eğrisi incelendiğinde belirli bir denge konsantrasyonuna kadar klinoptilolit yüzeyindeki katyonlarla çözeltideki HTAB katyonu ($R(CH_3)_3N^+$, $R:CH_3 (CH_2)_{15}$) arasında ekivalan (eşdeğer) miktarda bir iyon değişimi olduğu için klinoptilolitın zeta potansiyelinde herhangi bir değişim olmamakta ve sabit olarak kalmaktadır. Ancak $3,5 \times 10^{-5}$ M denge konsantrasyonundan itibaren iyon değiştirme işlemi bitip, hidrofobik ve elektrostatik etkileşim ile klinoptilolit yüzeyine HTAB adsorpsiyonunun başlamasıyla zeta potansiyel mutlak değerinde hızlı bir azalma görülmektedir. İşte azalmanın başladığı bu noktadaki HTAB konsantrasyonu yaklaşık olarak, klinoptilolitın DYKDK'nin bittiğini göstermektedir. Ayrıca HTAB ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında HTAB denge konsantrasyonunun artışına göre, iyon değiştirme mekanizmasından dolayı çözeltiye geçen katyonların miktarları ICP (Inductively Coupled Plasma) cihazı ile analizi yaptırılmış ve elde edilen sonuçlara göre klinoptilolitın DYKDK belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışma, imkanların kısıtlı olması nedeniyle sadece HTAB ile yapılmıştır. Tablo 7.3 de verilen analiz sonuçlarına göre HTAB konsantrasyonunun artışına paralel olarak iyon değiştirme mekanizması ile çözeltiye geçen Ca^{++} , K^+ , Na^+ ve Mg^+ iyon miktarları artmakta ve 5×10^{-3} M başlangıç ($3,5 \times 10^{-5}$ M denge) konsantrasyonuna ulaşıldığında ise çözeltiye geçen iyon miktarları hemen hemen sabitlenmektedir. HTAB konsantrasyonunun daha fazla artırılması çözeltiye geçen iyon miktarlarını değiştirmemekte yani çözeltiye iyon geçmemektedir. Dolayısıyla $3,5 \times 10^{-5}$ M HTAB denge konsantrasyonu klinoptilolitın DYKDK'nin bittiğini göstermektedir. Yine Şekil 7.14 b ve c deki TTAB ve DTAB'a ait zeta potansiyel eğrileri incelendiğinde, düşük konsantrasyonlarda her iki bileşiğe ait zeta potansiyel değerlerinin hemen hemen sabit olarak kaldığı en son denge konsantrasyonu (C_d) değerleri TTAB için $6,4 \times 10^{-5}$ M ve DTAB için 2×10^{-4} M'dır. Yani bu C_d değerleri yaklaşık olarak TTAB ve DTAB için, klinoptilolitın DYKDK'lerini göstermektedir. Bu konsantrasyonlardan sonra hidrofobik ve elektrostatik etkileşim ile TTAB ve DTAB'ın adsorpsiyon miktarları artmakta ve buna bağlı olarak da zeta potansiyel değerleri azalmaktadır. İşte iyon değiştirme işleminin bitip zeta

potansiyelin azalmaya başladığı bu noktalar TTAB ve DTAB'ın adsorpsiyon izotermelerini A ve B bölgeleri olarak ikiye ayırmaktadır.

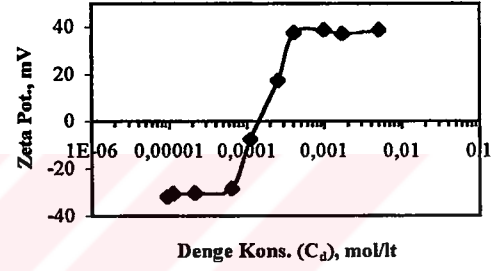
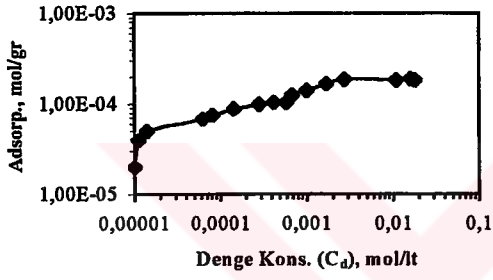
Şekil 7.13 de gösterildiği üzere HTAB, TTAB ve DTAB'ı temsilen Y^+ ile gösterilen YAM bir başka ifadeyle organik katyon klinoptilolitın dış yüzeyinde bulunan tek ve çift valanslı katyonlarla yer değiştirmek suretiyle klinoptilolit üzerine adsorbe olmaktadır. Bu iyon değiştirme işlemi klinoptilolitın dış yüzey alanında bulunan değişebilir katyon miktarıyla sınırlıdır. Çünkü YAM'lerin her üçünün de polar grupları ($-(CH_3)_3N^+$) aynı olup bunların boyutları klinoptilolitın kanal açıklıklarından geçemeyecek kadar büyüktür (Sullivan et al.,1997, Barrer et al.,1967). Klinoptilolitın DYKDK ile meydana gelen adsorpsiyon miktarı 16 karbon zincirli HTAB için daha yüksek oranda gerçekleşirken, 14 ve 12 karbon zincirli TTAB ve DTAB için daha düşük oranda gerçekleşmektedir. Bu durumun ise kısa zincirli organik katyonların uzun zincirliye nazaran iyon değiştirme işlemine karşı ilgilerinin daha az olmasından kaynaklandığı ifade edilmektedir. Bunun sebebinin de YAM'lerin zincir uzunluğunun azalmasına paralel olarak çözünürlüklerinin yani suya karşı ilgilerinin daha fazla olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir (Chen et al. 1998, Lee et al. 1989). Bu konu ile ilgili olarak Biswas ve Chattoraj (1998)'ın "Silika-su arayüzeyinde katyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyon kinetiği"

Tablo 7.3: Klinoptilol üzerine HTAB adsorpsiyonunda, HTAB konsantrasyon artışına paralel olarak çözeltiye geçen katyonlar ve miktarları.

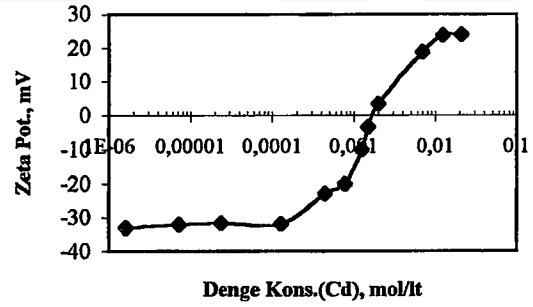
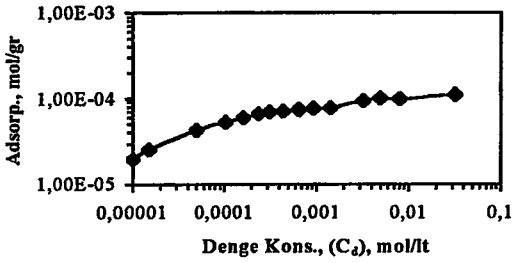
HTAB İlk kons.; C_i (mol/l)	HTAB Denge kons.; C_d (mol/l)	Çözeltiye geçen katyonların miktarı (mg/l)			
		Ca^{+2}	Na^+	K^+	Mg^{+2}
0	0	2,98	23,30	6,10	1,99
5×10^{-4}	$1,66 \times 10^{-5}$	3,95	29,00	6,80	1,85
1×10^{-3}	$1,66 \times 10^{-5}$	6,17	34,00	8,45	2,35
2×10^{-3}	$1,64 \times 10^{-5}$	11,90	44,40	10,40	5,15
3×10^{-3}	$2,1 \times 10^{-5}$	26,80	53,40	14,70	10,90
5×10^{-3}	$3,5 \times 10^{-5}$	29,90	54,00	15,10	13,90
8×10^{-3}	$1,31 \times 10^{-4}$	31,30	53,90	15,10	14,60
1×10^{-2}	$4,42 \times 10^{-4}$	32,00	54,10	15,20	14,60
2×10^{-2}	$1,06 \times 10^{-2}$	31,20	53,52	14,80	14,20



a)



b)



c)

Şekil 7.14: Klinoptilolit üzerine farklı zincir uzunluğuna sahip YAM adsorpsiyonu ile zeta potansiyelinin değişimi, a) HTAB [(R(CH₃)₃NBr; R: C₁₆H₃₃)], b) TTAB [(R(CH₃)₃NBr; R: C₁₄H₂₉)], c) DTAB [(R(CH₃)₃NBr; R: C₁₂H₂₅)].

başlıklı çalışmalarında, katyonik yüzey aktif maddelerin zincir uzunluğunun azalmasına paralel olarak hem çözelti içerisinde arayüze (stern tabakaya) doğru gerçekleşen difüzyon katsayısının azaldığı ve hem de adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığı tesbit edilmiştir. Şekil 7.12 deki eğrilerden de görüldüğü üzere sadece iyon değiştirme mekanizması ile meydana gelen adsorpsiyon miktarları yaklaşık olarak HTAB için 9×10^{-5} mol/g, TTAB için 8×10^{-5} mol/g ve DTAB için de 7×10^{-5} mol/g'dır.

Şekil 7.12 deki izotermilerin B ile simgelenen bölgesinde meydana gelen adsorpsiyon ise ağırlıklı olarak hidrofobik ve daha az oranda elektrostatik etkileşim mekanizmalarıyla oluşmaktadır. Şekil 7.12 deki HTAB izotermi incelenecek olursa, eğri üzerinde iyon değiştirme kapasitesinin bittiği noktadan itibaren konsantrasyon artışının başlarında, elektrostatik etkileşim yoluyla pozitif yüklü polar guba sahip HTAB katyonu ($R(CH_3)_3N^+$, R: $CH_3(CH_2)_{15}$) negatif yüzey şarjına sahip klinoptilolit yüzeyine adsorplanarak (Şekil 7.13) adsorpsiyon kapasitesini bir miktar artırmaktadır. Bu esnada konsantrasyon artışına paralel olarak, elektrostatik etkileşimle eşzamanlı olarak HTAB moleküllerinin hidrokarbon zincirleri arasında van der Waals çekim kuvvetlerinin etkisiyle adsorpsiyon miktarı artmakta ve 5×10^{-5} M denge konsantrasyonunda (C_d) yaklaşık $9,5 \times 10^{-5}$ mol/g değerine ulaşılmaktadır (Şekil 7.12 ve 7.13). Burada şunu vurgulamak gerekir ki B bölgesinin başlangıcını temsil eden $3,5 \times 10^{-5}$ M denge konsantrasyon değeri aynı zamanda Şekil 7.14 a daki zeta potansiyel eğrisinin sabit olarak kaldığı en son konsantrasyon değeri olup bu değerden sonra hemimisel oluşmaya başlamaktadır. 5×10^{-5} M denge konsantrasyonundan sonra ise, HTAB konsantrasyonunun daha da artırılmasıyla hidrofobik (zincir-zincir) etkileşim mekanizması daha etkili hale gelmekte ve hemimisel oluşumu ile HTAB adsorpsiyon miktarı hızla artarak $1,3 \times 10^{-4}$ M C_d değerinde $1,6 \times 10^{-4}$ mol/g'a ve 1×10^{-3} M C_d değeri civarında da 2×10^{-4} mol/g ile maksimum adsorpsiyon kapasitesine (Γ_{max}) ulaşılmaktadır. 1×10^{-3} M denge konsantrasyonu aynı zamanda HTAB'ın kritik misel konsantrasyonu (CMC) değeridir. Bu noktadan itibaren adsorpsiyon miktarı sabit kalmakta ve klinoptilolit HTAB adsorpsiyon kapasitesi tamamlanmış olmaktadır. Yukarıda HTAB moleküllerinin $3,5 \times 10^{-5}$ M C_d değerinden sonra klinoptilolit yüzeyinde hemimisel oluşturmaya başladığı ifade edilmişti. Bu yoruma ilişkin olarak önemli bir destek aşağıdaki eşitlikler ve orantılar yardımıyla tesbit edilen adsorpsiyon potansiyeli (ϕ)

değeridir. Somasundaran and Fuerstenau (1966)'nın Alümina-SDS sisteminde adsorpsiyon-zeta potansiyel ilişkisini gözönüne alarak yapmış olduğu çalışmada aşağıdaki 7.1 no'lu formül verilmekte ve bu formüldeki adsorpsiyon potansiyeli (ϕ)'nin 0.60 kcal/mol civarında olduğunda YAM'lerin hemimisel oluşturduğu ifade edilmektedir. Somasundaran and Fuerstenau (1966)'ya göre ϕ değerinin sıfıra yakın olması ise YAM'lerin hidrokarbon (CH_2) zincirleri arasındaki etkileşimin henüz hemimisel oluşumunu sağlayacak düzeyde olmadığını, diğer bir ifadeyle ortamdaki YAM konsantrasyonunun hemimisel oluşturacak seviyede olmadığını göstermektedir. Bu çalışmada YAM'lerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon potansiyeli değerini bulabilmek için herhangi iki YAM (örneğin HTAB ve DTAB)'ın aynı adsorpsiyon miktarı (örneğin 1×10^{-4} mol/gr*, *:Somasundaran ve Fuerstenau (1966)'ya göre Şekil 7.12 a daki izotermilerin B bölgesine ait bir değer olmalıdır) için 7.2 ve 7.3 no'lu eşitlikler yazılmıştır.

$$\Gamma_i = 2 r_i \times C_i \times e^{[-(zF\xi + n\phi) / RT]} \quad 7.1$$

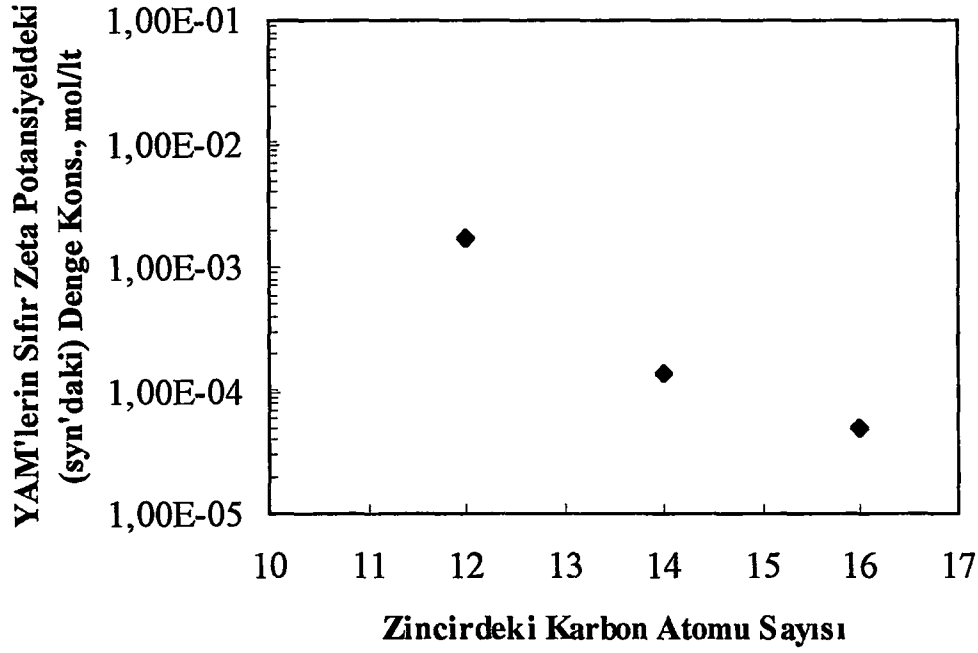
$$\Gamma_{\text{HTAB}} = 1 \times 10^{-4} = 2 \times 3.1 \times 10^{-8} \times 7.5 \times 10^{-8} \times e^{[-(1 \times 23.066 \times (+0.020) \times 16 \phi / 1.987 \times 298)]} \quad 7.2$$

$$\Gamma_{\text{DTAB}} = 1 \times 10^{-4} = 2 \times 3.1 \times 10^{-8} \times 4.25 \times 10^{-6} \times e^{[-(1 \times 23.066 \times (-0.008) \times 12 \phi / 1.987 \times 298)]} \quad 7.3$$

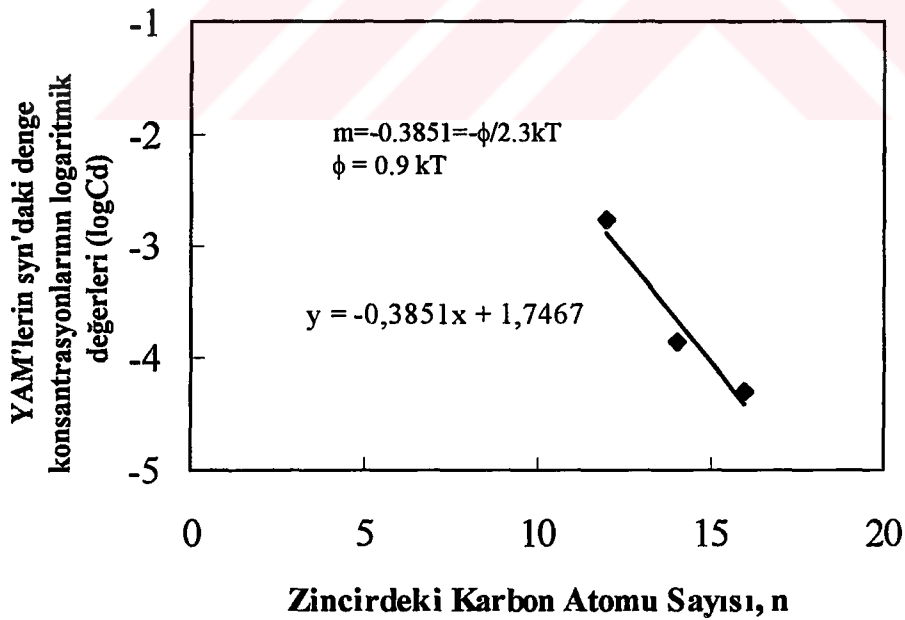
Burada r_i YAM molekülün polar grubunun yarıçapı olup 3.1×10^{-8} cm'dir , C_i çözeltide kalan yani denge halindeki kons. olup 1×10^{-4} M sabit adsorpsiyon değerinde HTAB için 7.5×10^{-8} mol/cm³ (7.5×10^{-5} mol/lt) ve DTAB için de 4.25×10^{-6} mol/cm³'dir. İyon halindeki YAM'nin valans değeri (z) +1'dir, F Faraday sabiti 23.066 cal/volt-eq'dir, ξ ise verilen denge konsantrasyonunda adsorban yüzeyindeki zeta potansiyel olup birimi volt'dur, Γ_i ise adsorpsiyon yoğunluğu olup birimi mol/cm²'dir, R gaz sabiti olup 1.987 cal/mol-K, T Kelvin cinsinden adsorpsiyon sıcaklığını göstermekte olup 298 K (25 °C)'dir, n YAM zincir uzunluğundaki CH_2 sayısı ve ϕ (cal/mol) ise bilinmeyen adsorpsiyon potansiyeli, diğer bir ifadeyle her bir mol CH_2 grubunun hemimisel serbest enerjisine katkısıdır. Daha sonra bu eşitlikler birbirlerine oranlanarak ϕ değerinin 599.53 cal ($\cong$ 0.60 kcal) olduğu tesbit edilmiştir. Elde edilen bu ϕ değeri literatürde verilen ve her bir CH_2 grubunun hemimisel serbest enerjisine katkısını ifade eden 0.60 kcal değerine eşittir. Dolayısıyla bu denge konsantrasyonu (7.5×10^{-5} mol/lt) değerinde HTAB

moleküllerinin hemimisel oluşturduğunu söylemek kesin olarak mümkündür. Bu konu ile ilgili olarak “alkilamonyumun kuvars üzerine adsorpsiyonunda zincir uzunluğunun etkisi” hususunda Somasundaran et al. (1964) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada YAM’lerin zincir uzunluğundaki karbon atomu (veya CH₂) sayısı n’ye ve bu YAM’lerin syn’daki denge konsantrasyonları logaritmik değerleri logC_d’ye bağlı olarak çizilen doğrunun eğiminin “- ϕ /2.3kT” değerine eşit olduğu ve ayrıca buradan bulunan ϕ değerinin 0.97kT (1 - 1.1kT arasında) veya 580 Cal/mol-CH₂ olduğu ve bunun da adsorban yüzeyinde hemimisel oluşumunu gösterdiği ifade edilmiştir. Bu eşitlikte k boltzman sabiti olup 1 mol için değeri 1.987 cal/mol-K ve T ise mutlak sıcaklık olup 25 °C’deki değeri 298 K’dir. Bu bilgiler ışığında kuaterner aminlerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelendiği bu çalışma için de, kuaterner aminlerin (YAM’lerin) hidrokarbon zincirlerindeki karbon atomu sayısı n’ye karşılık klinoptilolit zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki (syn’daki) denge konsantrasyonu C_d değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.15). Şekil 7.16’da ise n’ye bağlı olarak logaritmik denge konsantrasyonu logC_d değerleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 7.16’da verilen doğrunun eğimi (m:-0.3851) “- ϕ /2.3kT” ifadesine eşitlenerek ϕ ’nin 0.9 kT (533 cal/mol) olduğu tesbit edilmiştir. Bu sonuç ise literatürde ϕ için verilen değerlerle (1-1.1kT) az bir farklılığa rağmen uyum içerisindedir. Bu ise syn’daki konsantrasyonlarda, YAM’lerin klinoptilolit yüzeyinde hemimisel oluşturduğunun bir ispatıdır.

Elde edilen sonuçlara göre hemimiselin oluşmaya başladığı ilk konsantrasyon değeri ise 3.5 x10⁻⁵ M olup bu değer klinoptilolit zeta potansiyelinin sabit olarak kaldığı en son denge konsantrasyon değeridir (Şekil 7.14 a). Bu konu ile ilgili olarak yine alümina üzerine SDS adsorpsiyonu konusunda Somasundaran and Fuerstenau (1966)’nın yapmış olduğu çalışmalardan yararlanarak bu sonuca varılmıştır. Somasundaran and Fuerstenau (1966), hemen hemen aynı adsorpsiyon mekanizmalarının söz konusu olduğu bu çalışmada SDS adsorpsiyon izotermi ile alüminanın zeta potansiyel eğrisi arasında doğrudan bir bağıntı olduğunu göstermekte ve zeta potansiyelin sabit olarak kaldığı en son SDS denge konsantrasyonu değerinin alümina üzerindeki hemimisel oluşumunun da başlangıcını teşkil ettiğini ifade etmektedirler. Dolayısıyla Şekil 7.14 a’da verilen eğrilere göre klinoptilolit zeta potansiyel eğrisinin sabit olarak kaldığı en son C_d değeri 3.5x10⁻⁵



Şekil 7.15 : Zincir uzunluğuna bağlı olarak YAM lerin syn daki denge konsantrasyonlarının değişimi



Şekil 7.16 : Zincir uzunluğuna bağlı olarak YAM lerin syn daki denge konsantrasyonları logaritmik değerlerinin değişimi.

M olup bu değer HTAB'ın klinoptilolit yüzeyinde hemimisel oluşturmaya başladığı konsantrasyon değeri olarak kabul edilebilir.

Şekil 7.12 de TTAB'a ait adsorpsiyon izoterminde ise $6,4 \times 10^{-5}$ M C_d değerinde tamamlanan iyon değiştirme mekanizmasından sonra $1,4 \times 10^{-4}$ M denge konsantrasyonuna kadar kısmen elektrostatik ve kısmen de hidrofobik etkileşim mekanizmaları ile meydana gelen TTAB adsorpsiyon miktarı nisbeten az miktarda bir artışla 8×10^{-5} mol/gr'dan 9×10^{-5} mol/gr'a yükselmektedir. TTAB'ın klinoptilolit yüzeyinde hemimisel oluşturmaya başladığı konsantrasyon değeri ise iyon değiştirme mekanizmasının bittiği ve zeta potansiyel eğrisinin sabit olarak kaldığı en son değer olup $6,4 \times 10^{-5}$ M'dır (Şekil 7.14). $1,4 \times 10^{-4}$ M denge konsantrasyon değerinden sonra hidrofobik etkileşim mekanizmasının daha etkili hale gelmesiyle TTAB adsorpsiyon miktarı hızla artarak $2,76 \times 10^{-3}$ M C_d değerinde maksimum miktara ($1,85 \times 10^{-4}$ mol/gr) ulaşmaktadır. TTAB'ın CMC değeri ise $3,5 \times 10^{-3}$ M olup bu noktadan itibaren klinoptilolitin TTAB adsorpsiyon kapasitesi tamamlanmaktadır. Şekil 7.12'de DTAB adsorpsiyon izoterminde de yine aynı durum söz konusudur. Bu izotermde de görüldüğü üzere adsorpsiyonun B kısmının başlangıcını oluşturan noktadan diğer ifadeyle hemimisel oluşumunun başladığı 2×10^{-4} M C_d değerinden itibaren konsantrasyon artışına paralel olarak DTAB adsorpsiyon miktarı kısmen elektrostatik ve kısmen de zincir-zincir etkileşimi ile $1,7 \times 10^{-3}$ M'a kadar tedrici bir artışla 8×10^{-5} mol/g'a yükselmektedir. Bu C_d değerinden sonra zincir-zincir etkileşimlerinin kuvvetlenmesiyle DTAB adsorpsiyon miktarı hızla artarak $3,52 \times 10^{-3}$ M C_d değerinde $1,1 \times 10^{-4}$ mol/gr ile maksimum adsorpsiyon miktarına ulaşmaktadır. $1,47 \times 10^{-2}$ M C_d değeri ise DTAB'ın CMC değeri olup bu noktadan itibaren klinoptilolitin DTAB adsorpsiyon kapasitesi tamamlanmakta ve adsorpsiyon miktarı sabit kalmaktadır.

Şekil 7.14 a,b ve c de sırasıyla HTAB, TTAB ve DTAB konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolitin adsorpsiyon miktarı ile zeta potansiyeli arasındaki ilişkiyi gösteren eğriler verilmiştir. Literatürdeki çalışmalardan da bilindiği üzere çözelti içerisindeki bir katı yüzeyine herhangi bir YAM'nin adsorplanmasıyla, o katı maddenin zeta potansiyeli arasında doğrudan bir ilişki mevcuttur (Somasundaran and Fuerstenau, 1966, Fuerstenau, 1995, Matis, 1995, Wakamatsu and Fuerstenau, 1973, Xu and Boyd, 1995). Bu nedenle farklı zincir uzunluklarına sahip bu YAM'lerin her biri ile bu çalışmalar yapılmıştır. Şekil 7.14 a da görülen HTAB'a ait eğrilerde A

bölgesi içerisinde $3,5 \times 10^{-5}$ M denge konsantrasyonuna kadar, HTAB katyonu ile klinoptilolit dış yüzey alanında bulunan değişebilir özellikteki Ca^{+2} , Na^+ , K^+ ve Mg^{+2} gibi katyonların ekivalan olarak yer değiştirmesi nedeniyle klinoptilolit zeta potansiyelinde bir değişiklik olmamakta fakat bunun yanında HTAB'ın adsorpsiyon miktarı hızla artmaktadır. $3,5 \times 10^{-5}$ M denge konsantrasyonundan sonra B bölgesi içerisinde meydana gelen konsantrasyon artışıyla birlikte, HTAB'ın hidrokarbon zincirleri arasındaki zincir-zincir etkileşimi ve HTAB katyonu ($\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$) ile klinoptilolit yüzeyindeki negatif yük merkezleri arasındaki elektrostatik etkileşim mekanizması ile adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Bu artışa paralel olarak klinoptilolit zeta potansiyel değeri hızla azalarak $4,9 \times 10^{-5}$ M denge konsantrasyonunda sıfır yük noktasına (syn) ulaşılmaktadır. Konsantrasyon miktarının daha da artırılmasıyla birlikte HTAB molekülleri arasındaki zincir-zincir etkileşimi ile klinoptilolit yüzeyindeki adsorpsiyon miktarı artmakta ve böylece negatif şarjlı klinoptilolit yüzeyi işaret değiştirerek pozitif e dönüşmektedir. Daha sonra 1×10^{-3} M denge konsantrasyonunda ulaşılan maksimum adsorpsiyon miktarına ($\Gamma_{\text{max}}: 2 \times 10^{-4}$ mol/gr) paralel olarak klinoptilolit zeta potansiyeli de maksimum değeri olan 38 mV a ulaşmakta ve bu noktadan itibaren başka adsorpsiyon meydana gelmediği için zeta potansiyel değeri de sabit halde kalmaktadır.

HTAB için izah edilen bu mekanizmaların aynısı TTAB ve DTAB için de geçerlidir. Mesela şekil 7.14 b de TTAB'a ait adsorpsiyon ve zeta potansiyel eğrileri incelendiğinde A bölgesi içerisinde $6,4 \times 10^{-5}$ M denge konsantrasyonuna kadar TTAB katyonu ($\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$, $\text{R}: \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}$) ile klinoptilolit yüzeyindeki katyonlar (Ca^{+2} , Na^+ , K^+ ve Mg^{+2}) arasında meydana gelen iyon değiştirme mekanizması (şekil 7.13) sebebiyle klinoptilolit zeta potansiyelinde bir değişiklik olmamaktadır. $6,4 \times 10^{-5}$ M denge konsantrasyonundan sonra B bölgesi içerisinde meydana gelen konsantrasyon artışıyla birlikte, TTAB'ın hidrokarbon zincirleri arasındaki zincir-zincir etkileşimi ve TTAB katyonu ($\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$) ile klinoptilolit yüzeyindeki negatif yük merkezleri arasındaki elektrostatik etkileşim mekanizması ile adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Bu artışa paralel olarak klinoptilolit zeta potansiyel değeri mutlak olarak hızla azalarak $1,4 \times 10^{-4}$ M denge konsantrasyonunda sıfır yük noktasına (syn) ulaşılmaktadır. Konsantrasyon miktarının daha da artırılmasıyla birlikte hidrofobik etkileşim artmakta ve TTAB molekülleri klinoptilolit yüzeyinde

hemimisel oluşumu sağlayarak negatif şarjlı klinoptilolit yüzeyini pozitifle dönüştürmektedir. Daha sonra 2×10^{-3} M denge konsantrasyonunda ulaşılan maksimum adsorpsiyon miktarına ($\Gamma_{\max}$: 1.85×10^{-4} mol/gr) paralel olarak klinoptilolit zeta potansiyeli de maksimum değeri olan 38 mV a yükselmekte ve bu değerde sabit kalmaktadır. Şekil 7.14 c'de DTAB'a ait adsorpsiyon ve zeta potansiyel eğrileri incelendiğinde, 2×10^{-4} M denge konsantrasyonuna kadar DTAB katyonu ($R(CH_3)_3N^+$, $R:(C_{12}H_{25})$) ile klinoptilolit yüzeyindeki katyonlar arasında iyon değiştirme mekanizması sonucu meydana gelen DTAB adsorpsiyonu nedeniyle klinoptilolit zeta potansiyelinde bir değişiklik olmamaktadır. Ancak bu konsantrasyondan sonra hidrofobik ve elektrostatik etkileşim ile meydana gelen adsorpsiyona paralel olarak klinoptilolit zeta potansiyeli azalmakta ve $1,7 \times 10^{-3}$ M C_d değerinde syn a ulaşılmaktadır. DTAB konsantrasyonunun tekrar artırılmasıyla DTAB moleküllerinin hidrokarbon zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşim daha etkili hale gelmekte ve 5×10^{-3} M C_d değeri civarında $1,1 \times 10^{-4}$ mol/gr ile maksimum adsorpsiyon miktarına ulaşılmaktadır. Buna bağlı olarak klinoptilolit yüzey şarjı da değişerek pozitifle dönüşmekte ve $1,25 \times 10^{-2}$ M C_d civarında zeta potansiyel değeri 24 mV'a çıkarak bu değerde sabit kalmaktadır.

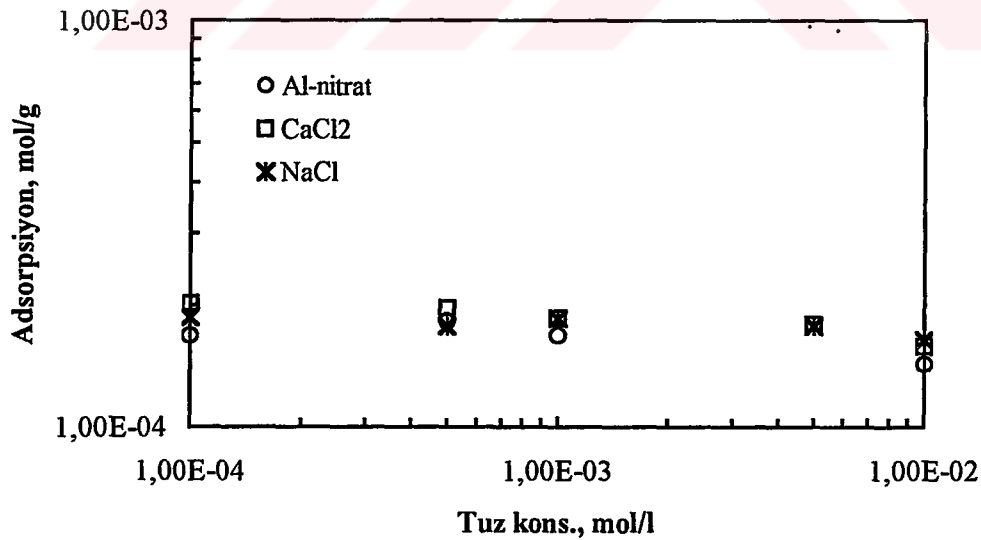
Sonuç olarak ifade edilecek olursa 16 hidrokarbon zinciri ile en fazla zincir uzunluğuna sahip YAM olan HTAB, 14 hidrokarbon zincirli TTAB ve 12 hidrokarbon zincirli DTAB'a göre hem hidrofobik etkileşimin daha fazla olması ve hem de iyon değiştirme mekanizmasına olan ilgisinin daha fazla olması nedeniyle klinoptilolit üzerine daha çok adsorplanmaktadır. Bu nedenle de çözelti içerisinde bulunan toksik özellikteki anilin ve nitrobenzen gibi zor bozunan aromatik bileşikler daha etkin bir şekilde tutmak için klinoptilolit yüzeyi HTAB ile modifiye edilmiştir.

Bir bakıma kil minerallerinin özelliğine de sahip olan klinoptilolit minerali ile elde edilen bu sonuçlar, literatürde farklı kil ve toprak minerallerinin katyonik YAM'lerle modifikasyonu konusunda yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlarla da uyum içerisinde (Montmorillonit: Chen et al.,1998, Patzko and Dekany,1993, Brownawell et al. 1990, Norris et al. 1992, Sepiyolit: Sabah,1998, Vermikulit: Xu and Boyd, 1995, Patzko and Dekany,1993, Kaolinit: Brownawell et al. 1990, Patzko and Dekany,1993, Silika: Biswas and Chattoraj, 1998, Toprak Minerali: Lee et al., 1993, Brownawell et al. 1990). Yapılan bütün bu çalışmalar da göstermektedir ki ; I) Katyonik yüzey aktif maddelerin, iyon değiştirme özelliğine sahip mineraller üzerine

adsorpsiyonunda etkin olan mekanizmalar iyon değiştirme, hidrofobik ve elektrostatik etkileşim mekanizmalarıdır ve II) adsorpsiyon miktarı YAM lerin zincir uzunluklarının artmasına paralel olarak artmaktadır.

7.2.4.1. Farklı değerlikteki tuzların HTAB adsorpsiyonuna etkisi

1.5×10^{-2} M HTAB sabit başlangıç konsantrasyonunda ve NaCl, CaCl_2 ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ tuzları ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler içerisinde gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinin sonuçları şekil 7.17’de verilmiştir. şekildeki grafiklerden de görüldüğü üzere düşük konsantrasyonlarda Na^+ , Ca^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının adsorpsiyon miktarına olumsuz bir etkisi yoktur. Fakat 5×10^{-4} M’ dan sonra adsorpsiyon miktarında bir azalma görülmekte ve konsantrasyon artırıldıka bu azalma daha da fazlalaşmaktadır. HTAB adsorpsiyonundaki en fazla azalma Al^{+3} ve Ca^{+2} iyonlarının etkisiyle gerçekleşmektedir. Na^+ iyonlarının adsorpsiyon miktarına olan olumsuz etkisi bu iki iyonla göre daha azdır. Metal iyonlarının HTAB adsorpsiyon miktarını azalmasının en önemli sebebi birarada bulundukları organik katyonlara göre katyon değiştirme işleminde daha baskın olmalarıdır. Bundan dolayı metal iyonları, katyon değiştirme mekanizması ile meydana gelecek HTAB adsorpsiyon miktarını azalmaktadır. Ayrıca +2 ve +3



şekil 7.17: Farklı değerlikteki tuzların konsantrasyon artışıının HTAB adsorpsiyonuna etkisi (ek Tablo A.25).

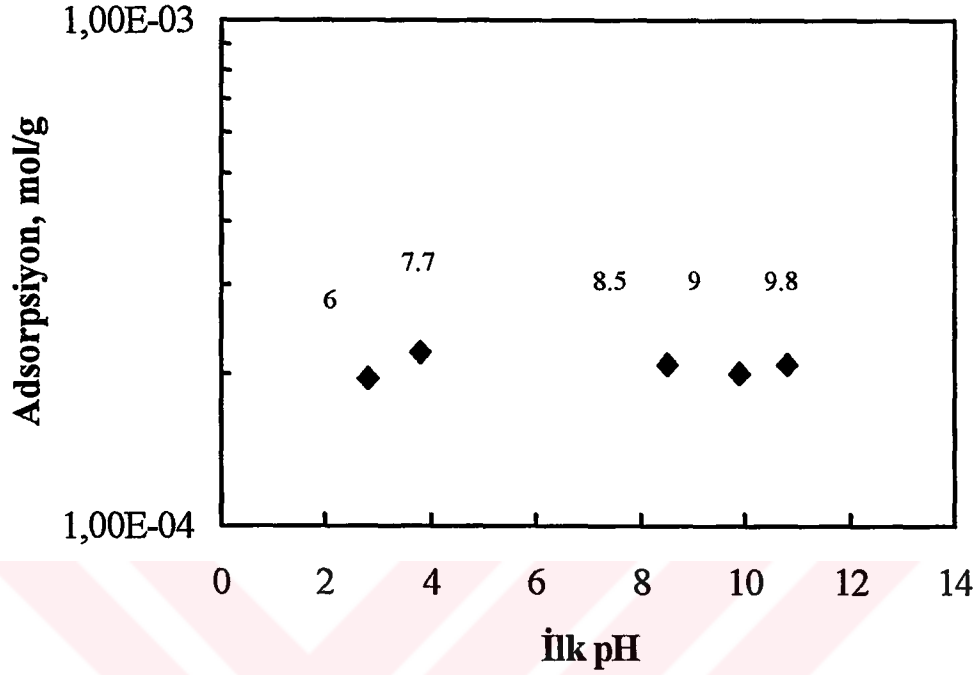
değerlikli Ca ve Al iyonları +1 değerlikli Na iyonuna göre mineral yüzeyi ile daha kuvvetli etkileşime girmekte ve yüzeydeki negatif yük merkezlerine adsorbe olarak yüzeyin negatif şarjını azalmaktadır. Bu nedenle de mineral yüzeyi ile HTAB arasında az da olsa meydana gelebilecek elektrostatik etkileşim engellenerek adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Elde edilen sonuçlar daha önce, farklı iyon değiştirme özelliğine sahip değişik kil mineralleri ile yapılan çalışmalarda sonuçlar ile de uyum içerisindedir (Sabah, 1998, Narine and Guy,1981, Margulies et al.,1988, Beveridge and Pickering,1983, Seven ve İnel, 1997, Brownawell et al., 1990).

7.2.4.2. pH'nın HTAB adsorpsiyonuna etkisi

Çözelti pH sında meydana gelebilecek değişimlerin HTAB adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 1.5×10^{-2} M HTAB başlangıç konsantrasyonunda yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar Şekil 7.18 de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere pH değişiminin HTAB adsorpsiyon miktarına önemli bir etkisi yoktur. Bu durum daha önce sunulan mikroflotasyon çalışmalarında da ifade edildiği gibi klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonunun yine ağırlıklı olarak iyon değiştirme ve hidrofobik etkileşim mekanizmasından ve daha az oranda elektrostatik etkileşimden kaynaklandığını göstermektedir. Bu yorum için klinoptilolitın syn analizinden (bknz Şekil 7.3) faydalanmak mümkündür. Eğer klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu daha büyük oranda HTAB ın pozitif yüklü polar grubu ile negatif mineral yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanan bir adsorpsiyon olsa idi o zaman, en azından pH 2-4 arasında çözeltide bol miktarda bulunan H^+ ve H_3O^+ iyonlarının proton sitelerini doldurarak zeta potansiyeli -18 mV a düşürmesiyle yüzeydeki negatif yük merkezleri azaldığından oluşacak adsorpsiyon miktarı da azalırdı. Halbuki Şekil 7.18 de de görüldüğü gibi bu düşük pH değerlerinde dahi adsorpsiyon miktarında bir azalma yoktur.

Literatürde farklı kil mineralleri ile ilgili yapılan çalışmalarda değişik sonuçlar alınmıştır. Bentonit üzerine metilen mavisi, malahit yeşili ve tiyonen gibi bazı organik katyonların adsorpsiyonu konusunda yapılan bir çalışmada düşük pH larda ortamdaki H^+ iyonlarının organik iyonlarla yarışarak adsorpsiyon miktarını azalttığı ifade edilmektedir (Narine and Guy, 1981). Başka bir çalışmada ise kaolen, montmorillonit ve toprak mineralleri üzerine organik katyon (dodesil piridinyum) adsorpsiyonuna pH nın çok az bir etkisi olduğu tesbit edilmiştir (Brownawell et al.,

1990). Sabah (1998) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise sepiyolit üzerine DAH adsorpsiyonuna pH'nın çok az bir etkisinin olduğu tesbit edilmiştir.



Şekil 7.18: pH'ya göre HTAB adsorpsiyonu (ek Tablo A.26).

7.2.4.3. Na, Ca ve K formuna dönüştürülen klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu

HTAB'ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunda en önemli iki mekanizmadan biri kation değişirme mekanizmasıdır. Literatürdeki çalışmalardan da bilindiği üzere klinoptilolitün bünyesinde varolan kation tipi bu mekanizmayı doğrudan etkileyen bir parametredir. Her bir kationun yapıdaki yerleşim yeri, elektronegatifliği, koordinasyon sayısı, dipol momenti vb. özelliklerine bağlı olarak diğer bir inorganik veya organik kationla iyon değişirme kapasitesi ve ayrıca gaz halindeki CO₂, SO₂, CH₄ vb. moleküllerle olan etkileşimleri farklıdır (Jama and Yücel, 1990, Ackley and Yang, 1992, Kurama, 1994, Sirkecioğlu et al. 1995, Sirkecioğlu, 1993). Bu farklılıkta özellikle organik kation halindeki adsorbatlar için molekülün düz veya dallanmış zincirli olması da büyük önem taşımaktadır (Barrer et al., 1967).

Bu bilgilere dayanarak Na-Klinoptilolit, Ca-Klinoptilolit ve K-Klinoptilolit formuna dönüştürülen klinoptilolitlerin ilk önce kimyasal analizleri (Tablo 7.4) ve birim hücre analizleri (Tablo 7.5) yapılmış ve daha sonra ise adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.19). Tablo 7.5 deki birim hücre analizlerinden de görüldüğü gibi doğal haldeki klinoptilolit Si/Al oranı ile Na, Ca ve K formlarındaki klinoptilolitlerin Si/Al oranları arasında katyon formlarına uygun olarak farklı değerler elde edilmiştir. Bu durum homokatyonik formların istenilen şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

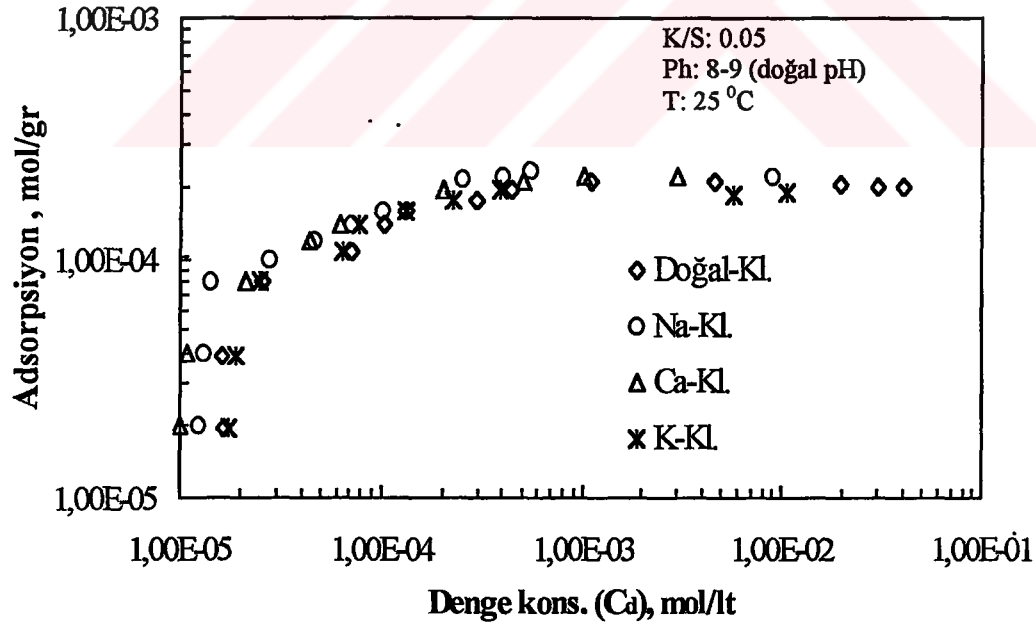
Şekil 7.19 daki adsorpsiyon izotermi arasında önemli bir farklılık görülmemekle birlikte Na ve Ca -Klinoptilolite ait izotermi doğal klinoptilolite nazaran bir miktar daha yükselmekte ve 2.2×10^{-4} mol/g ile maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. K-Klinoptilolite ait izoterm ise doğal klinoptilolite göre bir miktar daha düşük seviyede (1.9×10^{-4} mol/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. Burada K- Klinoptilolit ve Doğal-Klinoptilolit ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin diğerlerine göre bir miktar daha düşük olması, hem zeolitik ve hem de non-zeolitik yapıda yer alan bu katyonlardan potasyumun sodyum ve kalsiyuma oranla kristal yapıdaki bağının daha kuvvetli olması nedeniyle iyon değiştirme kabiliyetinin daha düşük olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Elde edilen bu sonuçlara paralel olarak literatürde montmorillonit ile yapılan bir çalışmada K-Montmorillonit üzerine HTAB adsorpsiyon miktarının

Tablo 7.4: Doğal ve farklı katyon formlarındaki klinoptilolitlerin kimyasal analizleri.

Oksit türü (%)	Doğal -Klinop.	Na-Klinop.	Ca-Klinop.	K-Klinop.
SiO ₂	73.28	74.11	73.75	77.03
Al ₂ O ₃	11.70	11.53	11.69	11.59
Fe ₂ O ₃	0.99	0.94	1.14	0.94
TiO ₂	0.09	0.09	0.09	0.09
CaO	2.16	0.85	3.46	0.40
MgO	0.90	0.39	0.52	0.27
Na ₂ O	0.45	2.38	-	-
K ₂ O	3.14	2.73	2.64	8.09
K. K	7.29	6.88	6.71	1.59

Tablo 7.5: Doğal ve farklı katyon formlarındaki klinoptilolit birim hücre analizleri.

Atom	Doğal -Klinop.	Na-Klinop.	Ca-Klinop.	K-Klinop.
Si	30.2188	30.4365	30.3256	29.6735
Al	5.6894	5.5747	5.6683	5.2639
Fe	0.3073	0.2908	0.3509	0.2731
Ti	0.0273	0.0271	0.0272	0.0255
Ca	0.9540	0.3746	1.5246	0.1644
Mg	0.5526	0.2391	0.0198	0.1551
Na	0.3618	1.8927	-	-
K	1.6503	1.4294	1.3837	1.9884
Si / Al	5.3114	5.4597	5.3500	5.6372
(Na + K) / (Ca+ Mg)	1.3355	5.4132	0.8959	6.2235



Şekil 7.19: Doğal ve farklı katyon formlarındaki klinoptilolitler ile HTAB adsorpsiyonu (ek Tablo A.22, A.27, A.28 ve A.29).

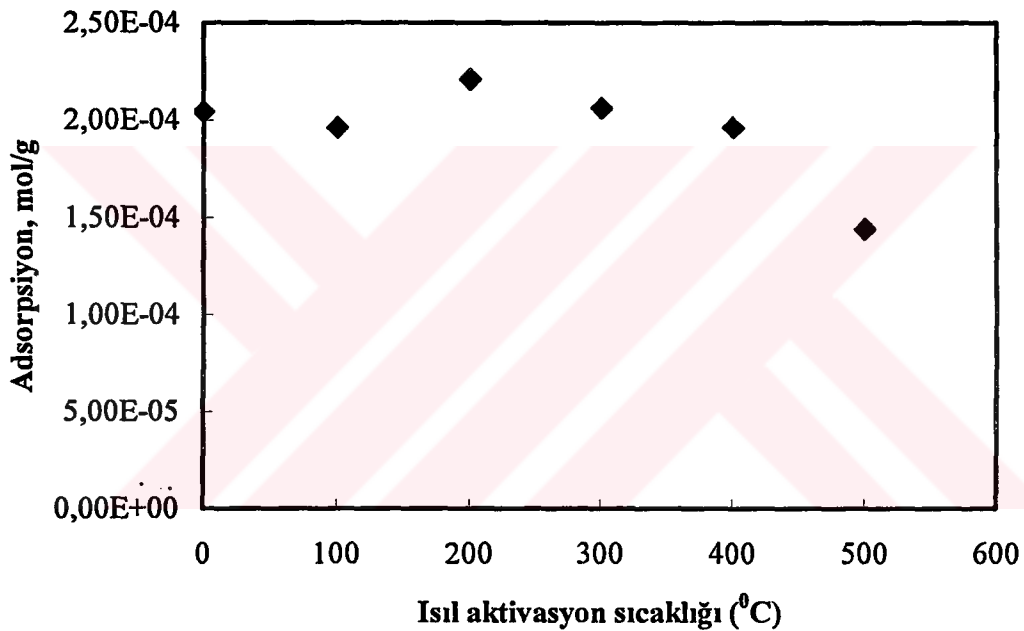
Na-Montmorillonite göre daha düşük olduğu ve bunun da potasyumun kil yüzeyine daha sıkı bağlanmasıyla iyon değiştirme kapasitesinin azalmasından kaynaklandığı ifade edilmektedir (Zhang, et al., 1993). Doğal klinoptilolit ve diğer katyon formlarında hazırlanan klinoptilolitler üzerine HTAB adsorpsiyonunda kapasite bakımından önemli bir farkın olmayışı ve doğal halde kullanımın avantajı nedeniyle adsorpsiyon miktarının belirlenmesi ve modifikasyon işlemleri için doğal klinoptilolit minerali kullanılmıştır.

7.2.4.4. Asit ve ısıl aktivasyon uygulanan klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu

Asit ve ısıl ön işlemler ile aktive edilen klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelebilecek değişikliği görmek üzere HTAB ile adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Asit aktivasyon işlemi için dealüminasyona yol açmayacak şekilde literatürdeki verilerden yararlanarak 0.2 M HCl asidi ile kullanıldı (Barrer and Makki, 1964). Isıl aktivasyon sıcaklığını belirlemek için de sırasıyla 100, 200, 300, 400 ve 500 °C'lerde 5'er saat süreyle ısıl işlem görmüş klinoptilolitlerle 1.5×10^{-2} M sabit HTAB konsantrasyonunda adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Şekil 7.20'de verilen grafikte de görüldüğü üzere 400 °C'ye kadar ısıl işlemin HTAB adsorpsiyonu üzerine bir etkisi olmamakta ancak bu değerden sonra adsorpsiyon miktarı azalmaya başlamakta ve 500 °C'de az da olsa kristal yapıda meydana gelen çökme ile 1.44×10^{-4} mol/g'a kadar düşmektedir. Buna göre her ne kadar doğal haldeki adsorpsiyon miktarı ile aynı değerleri gösterse de yine de ısıl aktivasyon işlemi yapılmasına karar verildi ve bunun için de yapıdaki suların tamamının uzaklaştığı üst sınır değer olan 350 °C seçildi.

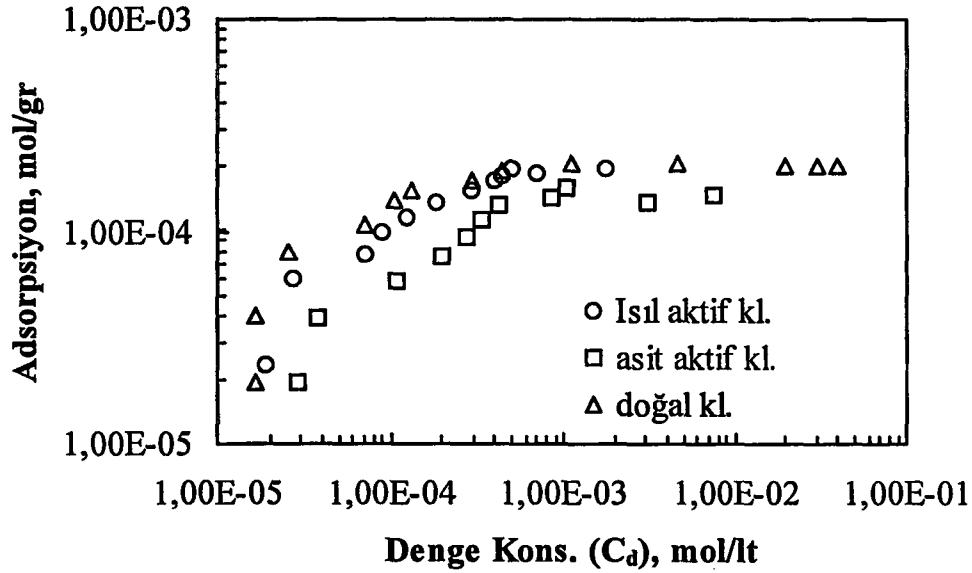
Şekil 7.20 de ise doğal, ısıl aktif ve asit aktif klinoptilolit HTAB adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere ısıl aktivasyon işlemi uygulanan klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesi doğal klinoptilolite göre bir miktar azalmakta ve 1.9×10^{-4} mol/g civarında maksimum adsorpsiyon miktarına ulaşmaktadır. Asitle aktive edilmiş klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesi ise hem doğal ve hem de ısıl aktif klinoptilolitten daha düşük seviyede seyretmekte ve 1.5×10^{-4} mol/g civarında maksimum adsorpsiyon miktarına ulaşmaktadır. Isıl aktivasyon işlemi ile adsorpsiyon miktarında meydana gelen azalma, ısıl işlem sonunda zeolitik suların uzaklaşmasıyla yapıda bulunan değişebilir katyonların klinoptilolit kanallarında

daha kararlı ancak iyon değiştirmesi daha zor olan yerlere göç ederek burada sabitlenmesi (Tarasevich et al.,1987) ve bu nedenle de iyon değiştirme kapasitesinin düşmesi ile izah edilebilir. Bu hususta bir diğer sebep ise molekül boyutu büyük olan HTAB'ın kanallara girememesi ve bu nedenle de klinoptilolit'in sadece dış yüzey alanında bulunan katyonlarla yer değiştirmesidir. Dolayısıyla adsorbat molekülünün büyük boyutlu olması bir dezavantaj oluşturmaktadır. Nitekim literatürde NH_4^+ ve MM (metilen mavisi) ile yapılan çalışmada ısı aktivasyonunun kristal yapıdaki kanallara rahatça girebilen NH_4^+ için olumlu etkisi olduğu halde, büyük boyutlu olması nedeniyle kanallara giremeyen MM için olumsuz etki yaptığı ifade edilmektedir (İnel, 1993).



şekil 7.20: Isıl işlem sıcaklığının HTAB adsorpsiyonuna etkisi (ek Tablo A.30).

Asit aktivasyon neticesi adsorpsiyon kapasitesindeki azalma ise her ne kadar dealüminasyona yol açmadan mineral içerisindeki safsızlıkları uzaklaştıracak bir molarite (0.2 M) seçilmiş olsa bile, yine de bunun tam olarak gerçekleştirilememesi ve asit etkisiyle kısmen de olsa alüminyumun yapıyı terk ederek yapıdaki değişebilir katyonların azalması ve buna bağlı olarak da iyon değiştirme kapasitesinin düşmesiyle izah edilebilir. Ayrıca BET yöntemi ile ltlen yüzey alanı ölçümlerinde doğal halde $16.73 \text{ m}^2/\text{g}$ olan yüzey alanı asitle aktivasyondan sonra $22.09 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükselmiş olmasına rağmen yine de adsorpsiyon miktarının düşmesi iyon değiştirme



Şekil 7.21: Doğal ısı aktif ve asit aktif klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu (ek Tablo A.22, A.31 ve A.32).

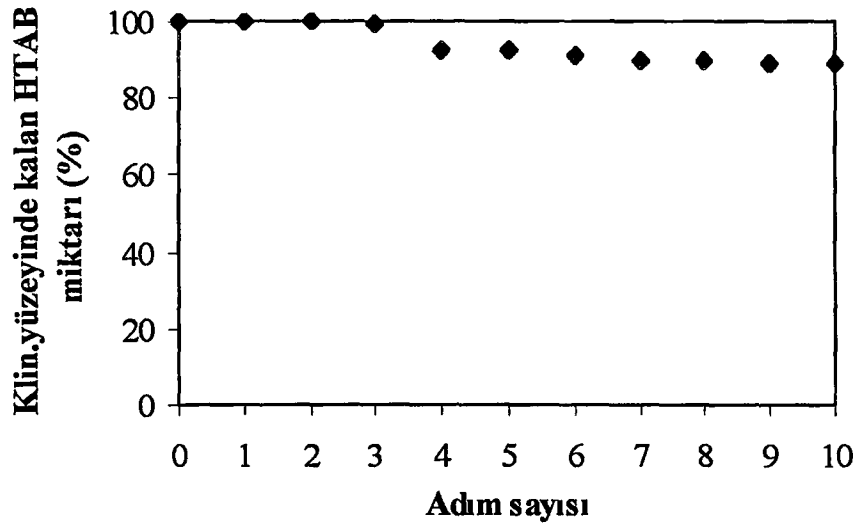
mekanizmasının önemini ortaya koymaktadır. Literatürde asit aktivasyon işleminin klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesine etkisi konusunda yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı sonuçlar görülmektedir. Mesela Barrer ve Makki (1964)'nin çalışmasında 2N HCl ile asit aktivasyon işleminin metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH), benzen (C₆H₆), izo-pentan (C₅H₁₂) ve su (H₂O) adsorpsiyonunu artırdığı ve bu artışın daha küçük boyutlu moleküllerde (metanol, etanol ve su) daha yüksek oranda, kanallara girmekte zorlanacak daha büyük boyutlu moleküllerde (benzen ve izo-pentan) ise daha düşük oranda olduğu tesbit edilmiştir. Yine bu çalışmada doğal halde ~30 m²/g klinoptilolit yüzey alanı asit aktivasyon normalitesinin artmasıyla birlikte artmakta ve 2N HCl'de 380 m²/g'a çıktığı ve daha yüksek normalitelerde ise tekrar azaldığı belirlenmiştir. Yüzey alanındaki bu artışla aynı paralellikte olmasa da yukarıdaki moleküllerin adsorpsiyon miktarında artış olduğu tesbit edilmiştir. Bir başka çalışma ise İnel (1993) tarafından yapılmış ve 2M H₂SO₄ ile aktive edilen klinoptilolit MM ve amonyum adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilediği ve yine Sirkecioğlu (1993)'nin 0.1 M HCl ile yapmış olduğu asit aktivasyon çalışmasıyla klinoptilolit CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı tesbit edilmiştir.

7.2.4.5. HTAB desorpsiyon miktarının tesbiti

Klinoptilolit üzerine adsorplanan HTAB'ın stabilitesini incelemek ve neticede modifikasyon işlemi için gerekli HTAB miktarını tam olarak belirlemek amacıyla saf su içerisinde desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Şekil 7.22'de görüldüğü üzere 2. adımdan sonra desorpsiyon başlamakta ve yavaş yavaş devam ederek 9. Adım sonunda klinoptilolit yüzeyindeki HTAB miktarı ~%11 civarında azalmaktadır. HTAB desorpsiyonu konusunda literatürde hem klinoptilolit ve hem de vermikulit ile yapılmış çalışmalar mevcuttur. Klinoptilolit ile ilgili olarak L₁ ve arkadaşları (1998)'nın yaptığı çalışmada saf su içerisinde 10 adım sonunda meydana gelen HTAB desorpsiyon miktarının %10 olduğu belirlenmiştir. Yine aynı çalışmada bu kez 1M CaCl₂ çözeltisi içerisinde desorpsiyon miktarının 10 adım sonunda ~%1 civarında olduğu bulunmuştur. Vermikulit ile ilgili olarak Xu ve Boyd (1995)'un yaptığı çalışmada ise saf su içerisinde HTAB desorpsiyon miktarı %25 civarında iken 0.025 M CaCl₂ çözeltisi içerisinde yok denecek kadar az desorpsiyon olduğu tesbit edilmiştir. Görüldüğü üzere her iki çalışmada da saf su içerisinde HTAB'ın desorpsiyon miktarı artarken CaCl₂ ilavesiyle ortamın iyonik kuvveti artırıldığında desorpsiyon önlenmektedir.

Desorpsiyon işlemi, klinoptilolit yüzeyine zincir-zincir etkileşimi ile fiziksel olarak adsorplanmış olan HTAB moleküllerinin tersinir özellikte olduğunu göstermektedir. Stern tabaka içerisinde yüzeye adsorbe halde bulunan bu HTAB moleküllerinin pozitif yüklü polar grupları birbirleriyle etkileşim içerisinde olup birbirlerini itmektedirler, eğer çözelti içerisinde polar grupların bu pozitif yüklerini dengeleyecek yeterli miktarda negatif iyonlar yoksa o zaman polar gruplar arasındaki repülsiyon (itme) kuvvetleriyle HTAB molekülleri birbirlerinden ayrılıp çözeltideki difüze tabaka içerisine geri dönerler.

Sonuç olarak klinoptilolit üzerine adsorplanan toplam HTAB miktarının ~%10'u desorbe olmakta ve yüzeyde kalan HTAB miktarı %90 civarında olmaktadır. Bu desorpsiyon ise tersinir özellikteki hidrofobik etkileşim mekanizmasıyla adsorplanan HTAB moleküllerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.22: HTAB'ın desorpsiyon eğrisi (ek Tablo A.33).

7.2.5. YAM adsorpsiyonunun termodinamik esasları

Termodinamik, denge durumunda fiziksel ve kimyasal olaylardaki her türden enerji alışverişi ve olayların kendiliğinden olma eğilimini inceleyen bir bilim dalıdır (Aytekin,1993, Sarıkaya,1993). Dolayısıyla bir YAM'nin klinoptilolit üzerine adsorplanması olayı da termodinamik olarak incelenerek adsorpsiyon sırasında sistemde meydana gelen serbest enerji değişimi (ΔG), entalpi değişimi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS) bulunabilir ve böylece adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmayacağı belirlenebilir. Burada ifade edilen serbest enerji, entalpi ve entropi terimleri termodinamik terimler olup bunlar arasında, sabit basınç ve sabit sıcaklıkta ifade edilen bağıntı aşağıda verilen 7.4 no lu denklem ile gösterilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (7.4)$$

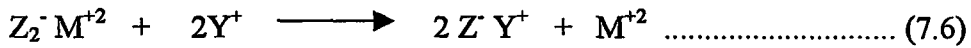
Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta herhangi bir olayın kendiliğinden oluşabilmesi, mesela bir YAM'nin klinoptilolit yüzeyine kendiliğinden adsorplanabilmesi için sistemdeki serbest enerji değişimi ΔG 'nin mutlaka negatif olması gerekir. Buna bağlı olarak $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ ve $-T\Delta S > 0$ olmalıdır. Burada, aynı zamanda adsorpsiyon ısısını da ifade eden ΔH değerinin negatif olması adsorplanma sırasında meydana gelen reaksiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu gösterir. Sistemdeki

düzensizliğin bir göstergesi olan entropi değişimi (ΔS) ise düzensizliğin artmasıyla pozitif işaretli, düzensizliğin azalması ile negatif işaretli olmaktadır.

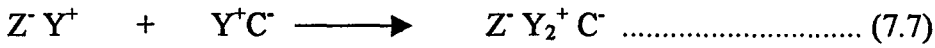
Bu bilgilerin ışığında her bir YAM için farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak Langmuir ve Modifiye Frumkin modellerine göre klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyonunun serbest enerjisi (ΔG), entalpisi (ΔH) ve entropisi (ΔS) hesap edildi.

Klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyonu sırasında oluşan reaksiyonlar:

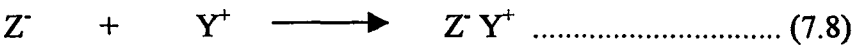
Klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyonu iki safhada gerçekleşmektedir. Birinci safhası iyon değiştirme mekanizması olup aşağıdaki reaksiyonlarla ifade edilmektedir (Sullivan et al., 1998).



Burada Z^- klinoptilolit dış yüzey alanı katyon değiştirme bölgesindeki birim şarjı, M^+ ve M^{+2} klinoptilolit dış yüzeyinde bulunan değişebilir özellikteki tek ve çift değerlikli metal katyonlarını (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ ve Na^+), Y^+ ise tek valanslı katyonik yüzey aktif maddeyi temsil etmektedir. İkinci safhası ise hidrofobik etkileşim olarak ifade edilen ve Van der Walls kuvvetleriyle YAM'lerin hidrokarbon zincirleri arasında meydana gelen zincir-zincir etkileşimi mekanizmasıdır. Aşağıdaki reaksiyon ile ifade edilebilir.



C; çözelti içersinde YAM'lerle bir arada bulunan denge iyonunu (counter ion) gösterir. Ayrıca yine ikinci safha içersinde yer alan ve fakat hidrofobik etkileşim mekanizmasına göre daha az etkili olan elektrostatik etkileşim mekanizması da söz konusudur. Bu ise negatif yüzey şarjına sahip klinoptilolit ile YAM'nin pozitif şarjlı polar grubu arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinden kaynaklanmakta olup aşağıdaki reaksiyon ile gösterilebilir.



7.2.5.1. YAM adsorpsiyonu için uygun olan adsorpsiyon modeli ya da modellerinin belirlenmesi

Daha önce anlatıldığı üzere adsorpsiyon modellerinin kendi önşartları, adsorbat ile adsorbanın yapısı, adsorpsiyon izotermine şekli, oluşan adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğu konusunda elde edilen bilgiler karşılaştırılarak katyonik YAM'ler (HTAB, TTAB ve DTAB) için en uygun model ya da modeller belirlenmeye çalışılmıştır. Açıkça ifade etmek gerekirse elde edilen sonuçlara göre bu YAM'lerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının tamamını tek başına temsil edebilecek bir model yoktur. YAM adsorpsiyonu hem kimyasal (iyon değiştirme mekanizması) ve hem de fiziksel (hidrofobik ve elektrostatik etkileşim mekanizması) etkileşimleri içermektedir. Adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimleri aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür:

- Adsorban (klinoptilolit) yüzeyi heterojen bir yapıdadır.
- Adsorbat (YAM) molekülleri arasında yanıl etkileşim vardır.
- Adsorpsiyon izotermi tek basamaklı bir yapıdadır (bkz Şekil 7.12).
- Adsorbat (YAM) molekölü kesit alanının (37.82 (Å)^2) çözücü (su) molekölü kesit alanına (12.5 (Å)^2) oranı $(n) \sim 3$ 'dür.

Bu bilgiler dahilinde Modifiye Frumkin modeli uygun olabilecek bir adsorpsiyon modeli olarak seçilebilir. Çünkü bu modele göre adsorbat molekülleri ile yanıl etkileşim vardır, boyut oranı (n) 1'den büyüktür ve en önemlisi ise adsorpsiyonun tek tabaka ile sınırlı olmadığı esası göz önüne alınmaktadır. Ancak literatürde Li ve Bowman (1997) tarafından yapılan bir çalışmada özellikle adsorpsiyon izoterm şekli göz önüne alındığında klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu için uygun olan modelin Langmuir modeli olduğu ve fakat bu modelin de tam anlamıyla HTAB adsorpsiyonunu temsil etmediği ifade edilmektedir* (*: Li and Bowman (1997) makalelerinde adsorpsiyon eğrilerinin çizildiği x ve y eksenlerini logaritmik olarak değil düz olarak almış olup eğri üzerinde bir basamak oluşumu görülmemektedir, dolayısıyla bu tip bir eğrinin Langmuir modeline uygun olduğunu söylemek mümkün değildir). Bu nedenle literatürdeki bu bilgilerle de kıyaslayabilmek için hem Modifiye Frumkin ve hem de Langmuir modeline göre adsorpsiyon işleminin termodinamik parametreleri tesbit edilmiştir.

7.2.5.2. HTAB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

Şekil 7.23 de 25, 40 ve 60 °C’de elde edilen HTAB adsorpsiyon izotermi görülmektedir. Bu izotermi verileri kullanılarak Modifiye Frumkin ve Langmuir adsorpsiyon denklemleri modellerine göre klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri tesbit edilmiştir.

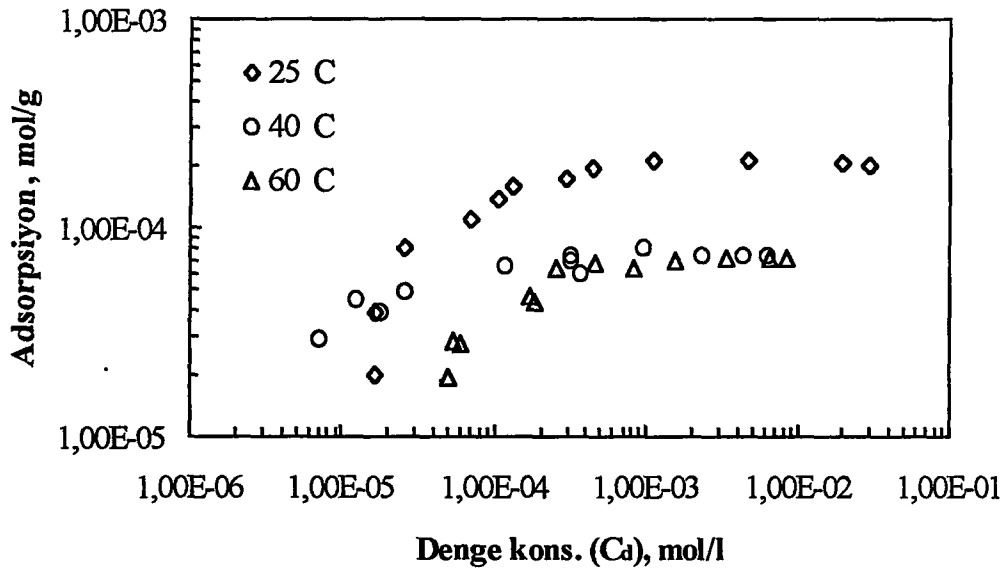
Langmuir Modeli :

Şekil 7.23’deki adsorpsiyon izotermi verilerinden yararlanarak aşağıda verilen “4.3” no lu lineer Langmuir denklemine göre “ $\ln C - \ln (\theta / (1-\theta))$ ” değerlerine bağlı Langmuir doğruları elde edilmiştir (Şekil 7.24).

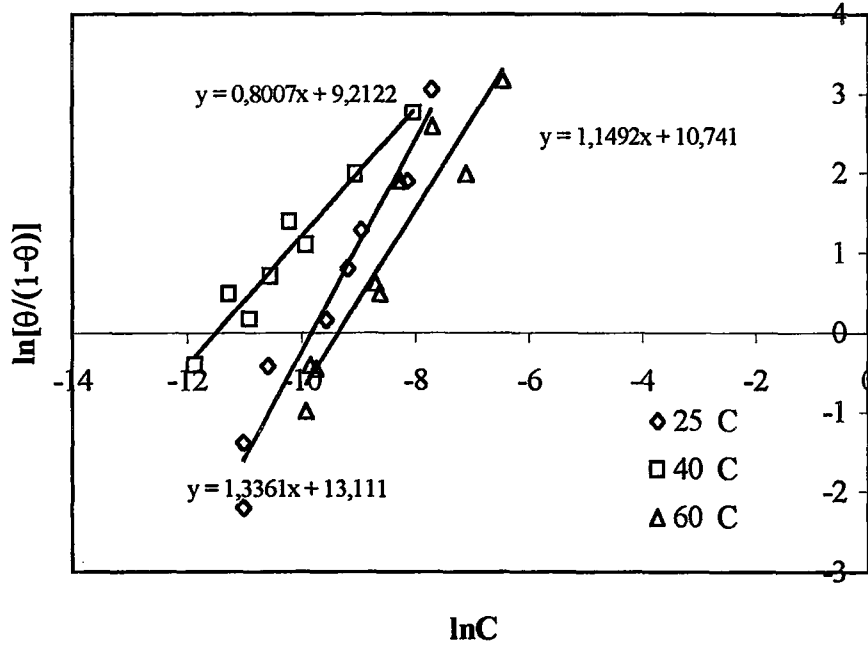
$$\ln (\theta / (1-\theta)) = \ln C + \ln K \dots\dots\dots (4.3)$$

Şekil 7.24’deki doğru denklemleri üzerinde görüldüğü üzere her bir doğrunun kayma miktarı yani y eksenini kestiği nokta olan “ $\ln K$ ” değerleri şunlardır;

T (Sıcaklık, °K)	$\ln K$	1/T
298 (25 °C)	13.111	3.35×10^{-3}
313 (40 °C)	9.2122	3.19×10^{-3}
333 (60 °C)	10.741	3.00×10^{-3}



Şekil 7.23: 25, 40 ve 60 °C’de HTAB adsorpsiyonu izotermi (ek Tablo A.22, A.34 ve A.35).



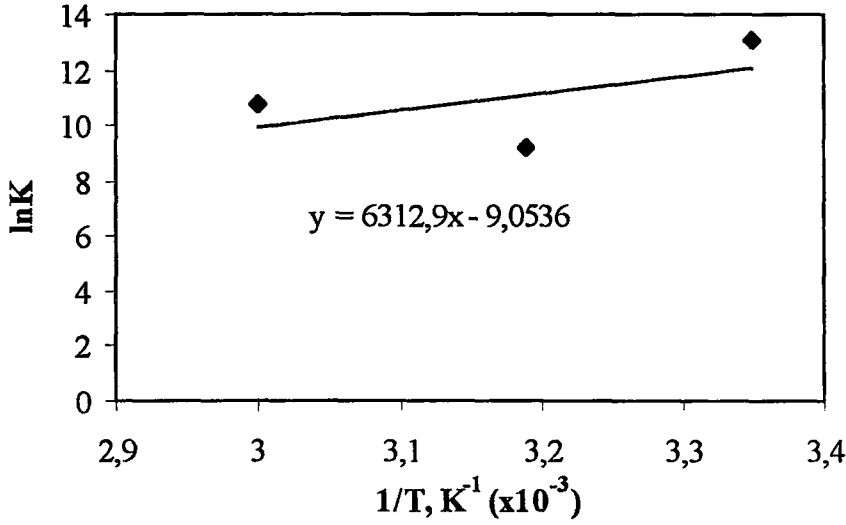
Şekil 7.24 : 25 40 ve 60 °C'deki HTAB adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir doğruları (Ek Tablo A.36).

Yukarıda verilen 298⁰K (25 °C)'deki doğruya ait lnK değeri (13.111) ile R evrensel gaz sabiti (8.314 JK⁻¹ mol⁻¹) ve T adsorpsiyon mutlak sıcaklığı (298 K⁻¹) değerleri aşağıda 7.9 no lu denklemde yerine konarak serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG) bulundu. Buna göre adsorpsiyon serbest enerji değeri ΔG= -42.43 kJ/mol'dür. Adsorpsiyon entalpisi (ΔH) değeri ise Şekil 7.25'de verilen lnK ve 1/T'ye bağlı grafiğin eğimi (6312.9)'nin 7.10 no lu Clausis-Clapeyron denkleminde "d(lnK)/d(1/T)" yerine konarak adsorpsiyon entalpisi (ΔH) -52.49 kJ/mol olarak hesap edildi. Elde edilen bu ΔG (-42.43 kJ/mol) ve ΔH (-52.49 kJ/mol) değerleri ile kelvin cinsinden adsorpsiyon sıcaklığı (298 °K) değeri, sabit basınç ve sabit sıcaklıkta gerçekleşen olaylar için Gibbs tarafından türetilen "7.4" no lu serbest enerji denkleminde yerine konarak adsorpsiyon entropisi hesap edildi. Buna göre ΔS: - 0.10 kJmol⁻¹ K⁻¹ ve adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkıyı ifade eden "-TΔS" değeri ise 10.06 kJ/mol'dür.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots 7.4$$

$$K = (1/55.5) \times e^{(-\Delta G/RT)} \longrightarrow \ln K = \ln(1/55.5) - \Delta G/RT \dots\dots\dots 7.9$$

$$d(\ln K) / d(1/T) = - \Delta H / R \dots\dots\dots 7.10$$



Şekil 7.25: Langmuir modeline göre HTAB adsorpsiyonunun 1/T – lnK grafiği .

Modifiye Frumkin Modeli :

Bu model Frumkin modelinin uyarlanmış hali olup boyut oranı n: (37.82/ 12.5) 3,02'dir, fakat bu değer "3" olarak yuvarlatılmıştır. "4.6" no lu Modifiye Frumkin denkleminin lineer hale getirilmesiyle aşağıda verilen "4.7" no lu denklem elde edildi. Bu denkleme göre Şekil 7.23'de görülen adsorpsiyon izotermelerinin verileri kullanılarak θ 'ya bağlı $\ln (\theta / C(1-\theta)^3)$ değerleri grafiğe geçirildi ve her bir sıcaklık için Modifiye Frumkin doğruları elde edildi.

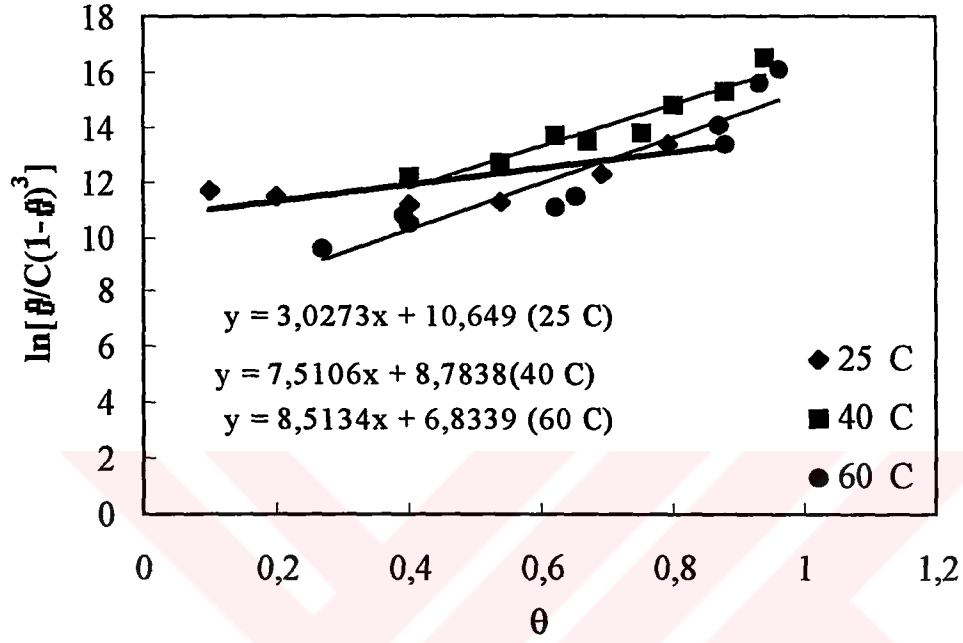
$$\ln (\theta / C(1-\theta)^3) = 2a\theta + \ln K \dots\dots\dots (4.7)$$

Şekil 7.26 deki doğruların y eksenini kestiği noktalardan lnK değerleri ve eğimlerinden de 2a değerleri bulunmuştur. Buna göre lnK ve 2a değerleri şunlardır;

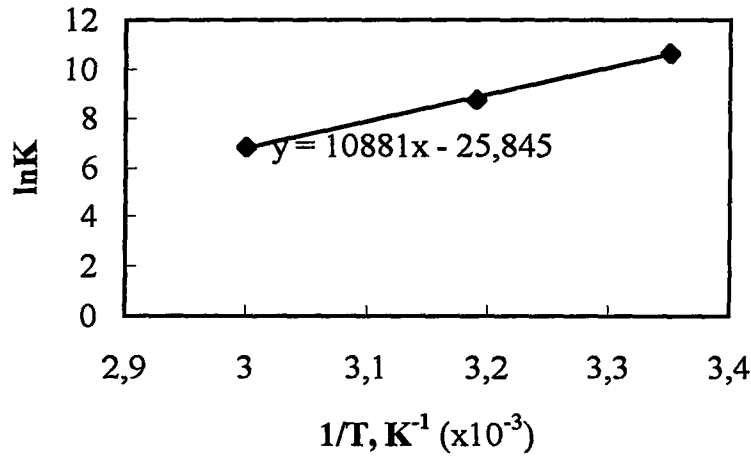
T (Sıcaklık, °K)	lnK	2a	1/T
298	10.649	3.0273	3.35x10 ⁻³
313	8.7838	7.5106	3.19x10 ⁻³
333	6.8339	8.5134	3.00x10 ⁻³

298⁰K'de elde edilen lnK değeri (10,649) ve R sabiti 7.9 no lu denklemde yerine konularak serbest adsorpsiyon enerjisi değeri (ΔG)'nin -36.33 kJ/mol olduğu tesbit edildi. Yine elde edilen lnK ve 1/T değerleri kullanılarak Şekil 7.27'de verilen doğru çizildi ve bu doğrunun eğimi (10881) 7.10 no lu denklemde "d (lnK)/d (1/T)"

yerine yazılarak adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔH)'nin -90.46 kJ/mol olduğu hesaplandı. Daha sonra ise elde edilen bu ΔG ve ΔH değerleri “7.4” no lu denklemde yerine konarak ΔS ve $-T\Delta S$ değerlerinin sırasıyla -0.20 kJ / mol-K ve 54.13 kJ / mol olduğu tesbit edilmiştir.



Şekil 7.26: 25 40 ve 60 °C'deki HTAB adsorpsiyon izotermelerinin Modifiye Frumkin doğruları (ek Tablo A.37).



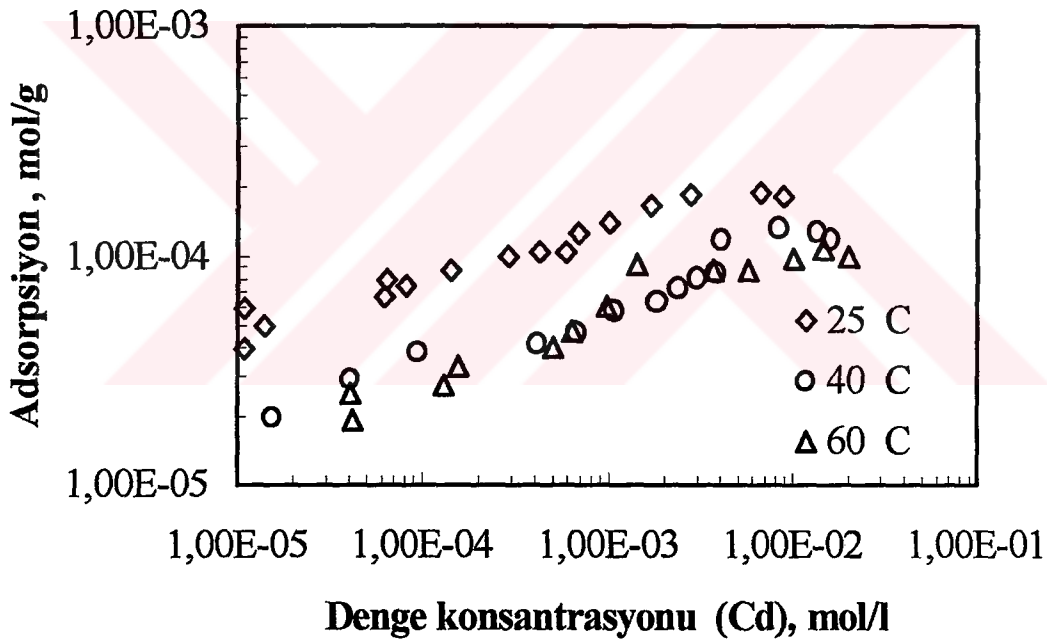
Şekil 7.27: Modifiye Frumkin modeline göre HTAB adsorpsiyonunun $1/T - \ln K$ grafiği.

7.2.5.3. TTAB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

Şekil 7.28 de 25, 40 ve 60 °C’de elde edilen TTAB adsorpsiyon izotermi görülmektedir. Bu izotermi verileri kullanarak Modifiye Frumkin ve Langmuir denklem modellerine göre TTAB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri tesbit edilmiştir.

Langmuir Modeli : “4.3” no lu lineer Langmuir denklemi kullanılarak Şekil 7.28’deki TTAB adsorpsiyon izotermi verilerinin Langmuir doğruları elde edildi (Şekil 7.29). Bu doğruların $\ln K$ değeri şunlardır;

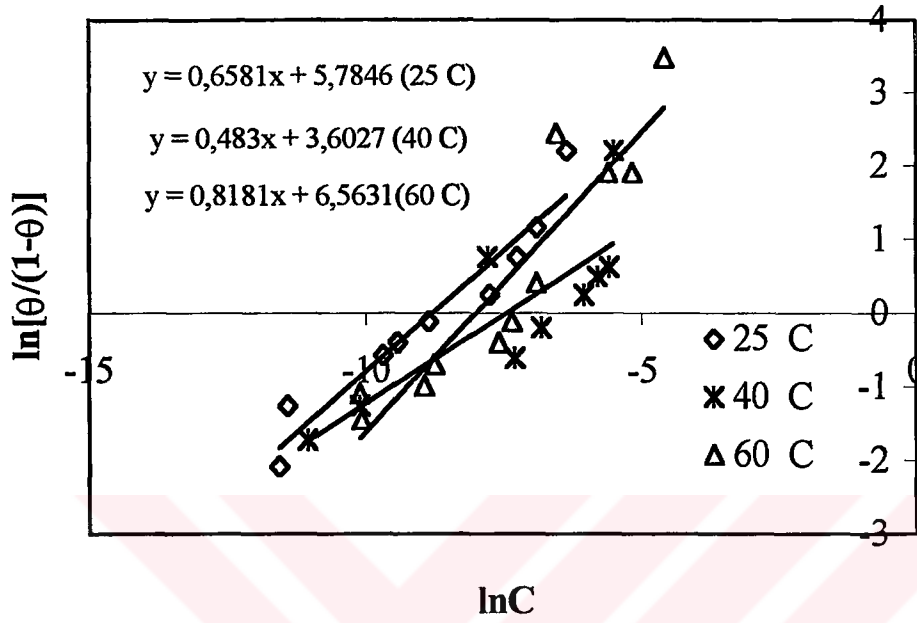
T (Sıcaklık, °K)	$\ln K$	$1/T$
298 (25 °C)	5.7846	3.35×10^{-3}
313 (40 °C)	3.6027	3.19×10^{-3}
333 (60 °C)	6.5631	3.00×10^{-3}



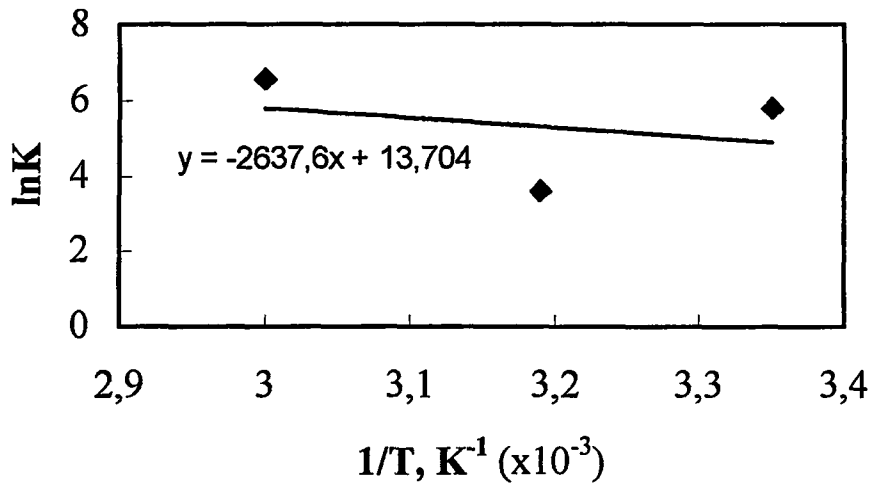
Şekil 7.28: 25, 40 ve 60 °C’de TTAB adsorpsiyon izotermi (ek Tablo A.23, A.38 ve A.39).

Yukarıda verilen 298 °K’deki doğruya ait $\ln k$ değeri 5.7846 ile R sabiti 7.9 no lu denklemde yerine konarak Langmuir modeline göre TTAB adsorpsiyonunun serbest enerji (ΔG) değerinin -24.28 kJ / mol olduğu hesaplanmıştır. Yine yukarıda verilen $\ln K$ ve $1/T$ değerleri kullanılarak elde edilen doğru (Şekil 7.30) eğimi “ -2637.6 ” 7.10 no lu denklemde “ $d (\ln K) / d (1/T)$ ” yerine yazılarak adsorpsiyon serbest

entalpisi (ΔH)'nin 21.93 kJ/mol olduğu hesaplandı. Daha sonra ise elde edilen bu ΔG ve ΔH değerleri 7.4 no lu denklemde yerine konarak ΔS ve $-T\Delta S$ değerlerinin sırasıyla 0.15 kJ / mol K ve -46.21 kJ / mol olduğu tesbit edilmiştir.



Şekil 7.29 : 25 40 ve 60 °C'deki TTAB adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir doğruları (ek Tablo A.40)

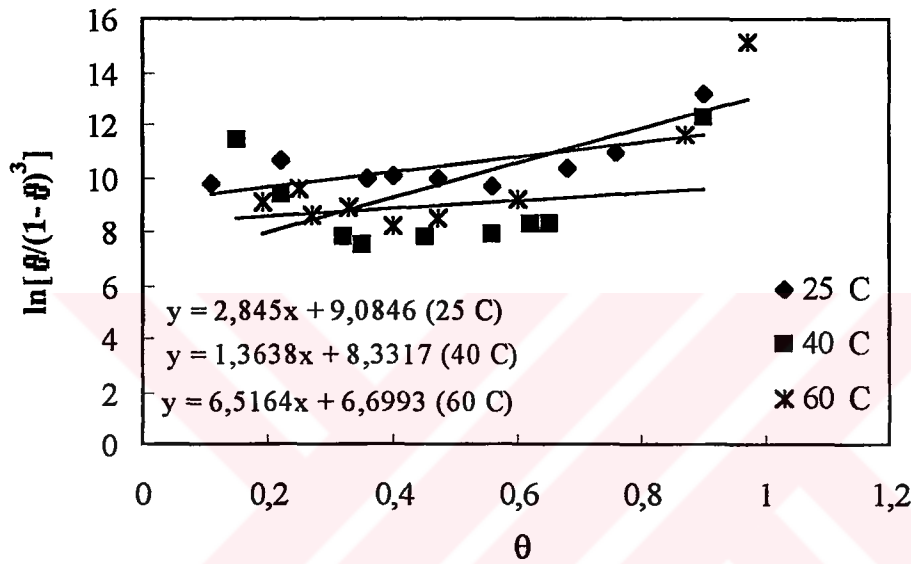


Şekil 7.30: Langmuir modeline göre TTAB adsorpsiyonunun $1/T - \ln K$ grafiği.

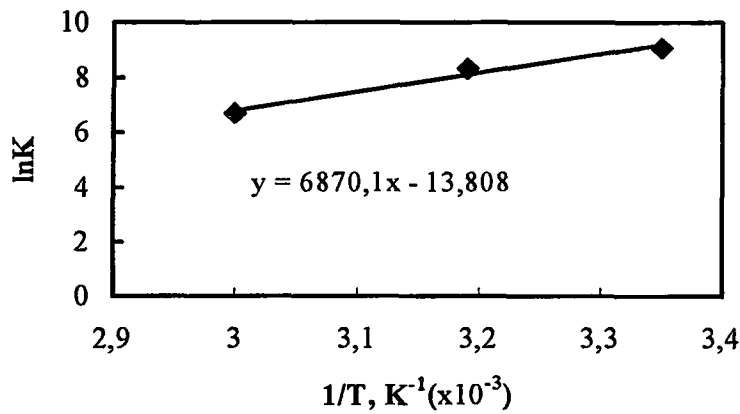
Modifiye Frumkin Modeli :

“4.7” no lu lineer Modifiye Frumkin denklemi kullanılarak Şekil 7.28 deki TTAB adsorpsiyon izotermelerinin Modifiye Frumkin doğruları elde edildi (Şekil 7.31). Bu doğruların $\ln K$ ve $2a$ değerleri şunlardır;

T (Sıcaklık, °K)	$\ln K$	$2a$	$1/T$
298	9.0846	2.845	3.35×10^{-3}
313	8.3317	1.3638	3.19×10^{-3}
333	6.6993	6.5164	3.00×10^{-3}



Şekil 7.31: 25 40 ve 60 °C'deki TTAB adsorpsiyon izotermelerinin Modifiye Frumkin doğruları (ek Tablo A.41).



Şekil 7.32 : Modifiye Frumkin modeline göre TTAB adsorpsiyonunun $1/T - \ln K$ grafiği.

Yukarıda verilen 298 °K'deki doğruya ait $\ln K$ değeri 9.0846 ile R sabiti 7.9 no lu denklemde yerine konarak Modifiye Frumkin modeline göre TTAB adsorpsiyonunun serbest enerji (ΔG) değerinin -32.46 kJ / mol olduğu hesaplanmıştır. Yine yukarıda verilen $\ln K$ ve $1/T$ değerleri kullanılarak elde edilen doğrunun (Şekil 7.32) eğimi "6870.1" 7.10 no lu denklemde " $d(\ln K) / d(1/T)$ " yerine yazılarak adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔH)'nin -57.12 kJ/mol olduğu hesaplandı. Daha sonra ise elde edilen bu ΔG ve ΔH değerleri 7.4 no lu denklemde yerine konarak ΔS ve $-T\Delta S$ değerlerinin sırasıyla -0.08 kJ / mol K ve 24.66 kJ / mol olduğu tesbit edilmiştir.

7.2.5.4. DTAB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

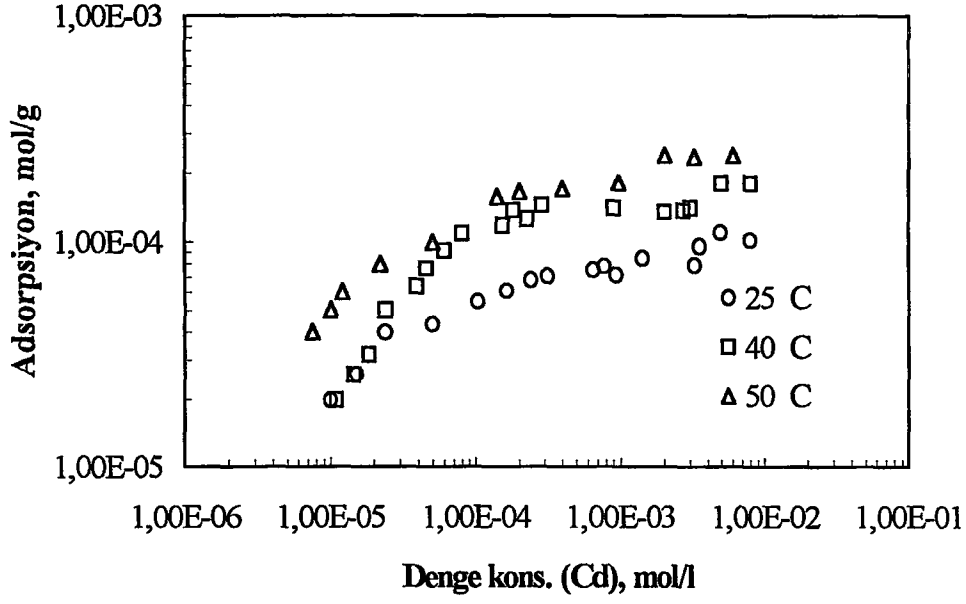
Şekil 7.33 de 25, 40 ve 50 °C'de elde edilen DTAB adsorpsiyon izotermi görülmektedir. Bu izotermilerin verileri kullanılarak Modifiye Frumkin ve Langmuir denklem modellerine göre DTAB adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri tesbit edilmiştir.

Langmuir Modeli:

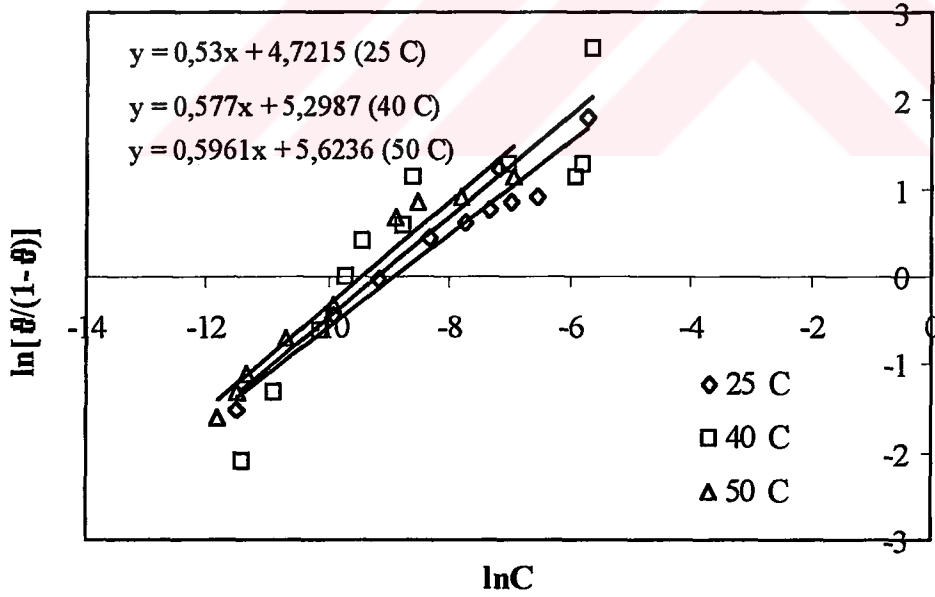
"4.3" no lu lineer Langmuir denklemi kullanılarak Şekil 7.33 deki DTAB adsorpsiyon izotermi Langmuir doğruları elde edildi (Şekil 7.34). Bu doğruların $\ln K$ değerleri şunlardır;

T (Sıcaklık, °K)	$\ln K$	$1/T$
298 (25 °C)	4.7215	3.35×10^{-3}
313 (40 °C)	5.2987	3.19×10^{-3}
323 (50 °C)	5.6236	3.10×10^{-3}

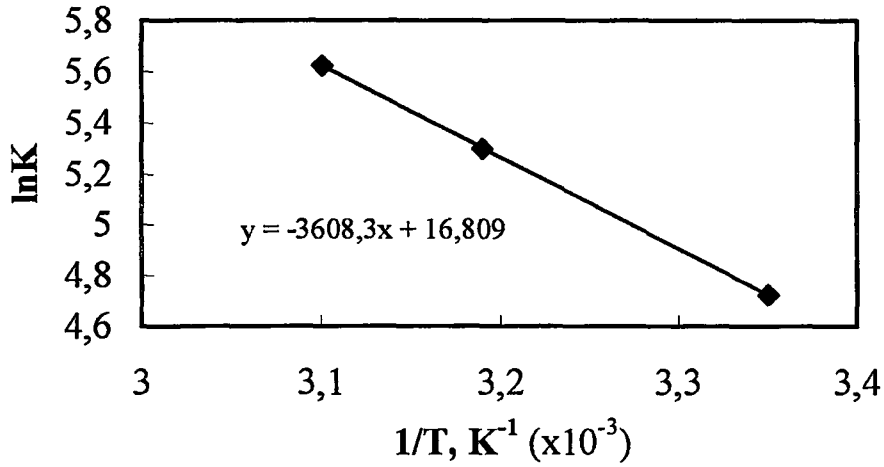
Yukarıda verilen 298 °K'deki doğruya ait $\ln K$ değeri 4.7215 ile R sabiti 7.9 no lu denklemde yerine konarak Modifiye Frumkin modeline göre DTAB adsorpsiyonunun serbest enerji (ΔG) değerinin -21.65 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Yine yukarıda verilen $\ln K$ ve $1/T$ değerleri kullanılarak elde edilen doğrunun (Şekil 7.35) eğimi "-3608.3" 7.10 no lu denklemde " $d(\ln K) / d(1/T)$ " yerine yazılarak adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔH)'nin 30 kJ/mol olduğu hesaplandı. Daha sonra ise elde edilen bu ΔG ve ΔH değerleri 7.4 no lu denklemde yerine konarak ΔS ve $-T\Delta S$ değerlerinin sırasıyla 0.17 kJ / mol K ve -51.65 kJ / mol olduğu tesbit edildi.



Şekil 7.33: 25, 40 ve 50 °C'deki DTAB adsorpsiyon izotermi (ek Tablo A.24, A.42, A.43).



Şekil 7.34 : 25 40 ve 50 °C'deki DTAB adsorpsiyon izotermi Langmuir doğru (ek Tablo A.44).



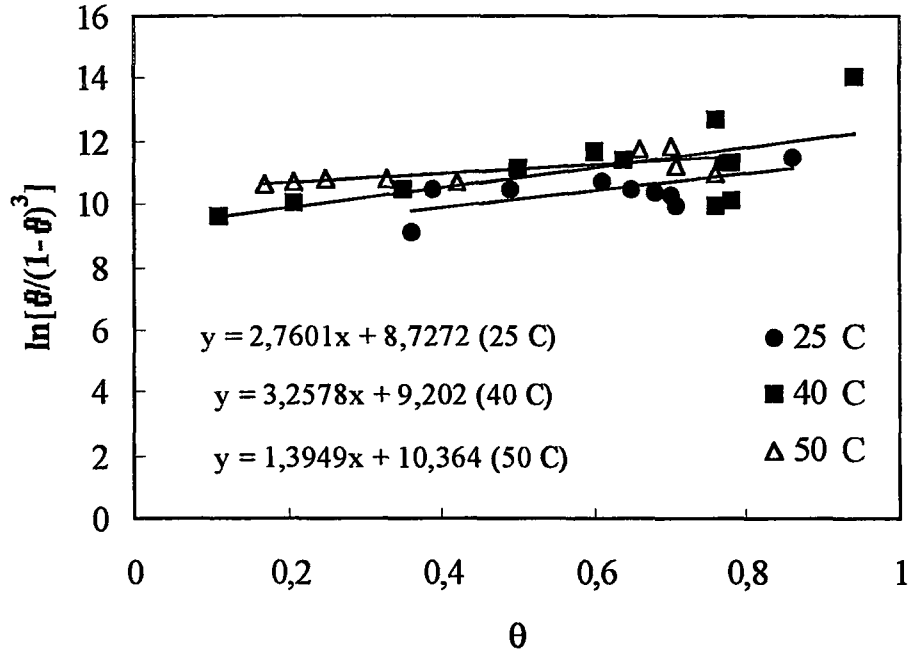
Şekil 7.35: Langmuir modeline göre DTAB adsorpsiyonunun 1/T – lnK grafiği.

Modifiye Frumkin Modeli :

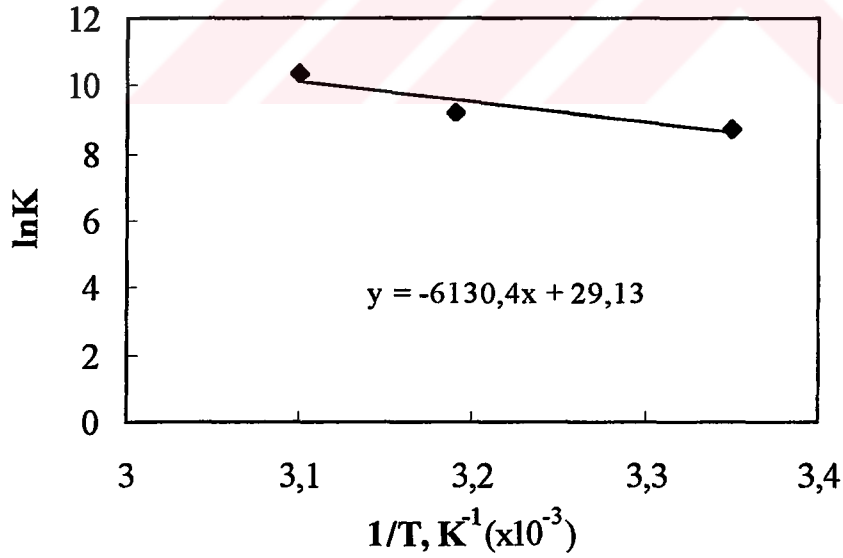
“4.7” no lu lineer Modifiye Frumkin denklemi kullanılarak Şekil 7.33’deki DTAB adsorpsiyon izotermelerinin Modifiye Frumkin doğruları elde edildi (Şekil 7.36). Bu doğruların lnK ve 2a değerleri şunlardır;

T (Sıcaklık, °K)	lnK	2a	1/T
298	8.7272	2.7601	3.35x10 ⁻³
313	9.202	3.2578	3.19x10 ⁻³
323	10.364	1.3949	3.10x10 ⁻³

Yukarıda verilen 298 °K’deki doğruya ait lnk değeri 8.7272 ile R sabiti 7.9 no lu denklemde yerine konarak Modifiye Frumkin modeline göre DTAB adsorpsiyonunun serbest enerji (ΔG) değerinin -31.57 kJ / mol olduğu hesaplandı. Yine yukarıda verilen lnK ve 1/T değerleri kullanılarak elde edilen doğrunun (Şekil 7.37) eğimi “-6130.4” 7.10 no lu denklemde “d (lnK) / d (1/T)” yerine yazılarak adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔH)’nin 50.97 kJ/mol olduğu hesaplandı. Daha sonra ise elde edilen bu ΔG ve ΔH değerleri 7.4 no lu denklemde yerine konarak ΔS ve $-T\Delta S$ değerlerinin sırasıyla 0.28 kJ / mol K ve -82.54 kJ / mol olduğu tesbit edildi.



Şekil 7.36: 25 40 ve 50 °C'deki DTAB adsorpsiyon izotermlerinin Modifiye Frumkin doğruları (ek Tablo A.45)



Şekil 7.37: Modifiye Frumkin modeline göre DTAB adsorpsiyonunun $1/T - \ln K$ grafiği.

7.2.5.5. YAM (HTAB, TTAB ve DTAB) adsorpsiyonu sonucunda elde edilen termodinamik parametrelerin (ΔG , ΔH , ΔS) irdelenmesi

Klinoptilolit üzerine HTAB, TTAB ve DTAB adsorpsiyonuna ilişkin olarak Modifiye Frumkin ve Langmuir modellerine göre tesbit edilen termodinamik parametreler Tablo 7.6’da verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere her iki modelden elde edilen adsorpsiyon serbest enerji (ΔG_{ads}) değerleri YAM’lerin zincir uzunluklarının azalmasına paralel olarak azalmaktadır. Bu durum 16 hidrokarbon zincirine sahip HTAB’ın 14 hidrokarbon zincirli TTAB ve 12 hidrokarbon zincirli DTAB’a göre klinoptilolit üzerine daha kolay ve daha yüksek oranda adsorplanabildiğini göstermektedir. Zincir uzunluğunun azalmasına paralel olarak ΔG_{ads} değerlerindeki bu azalma, literatürde daha önce farklı adsorbanlar (Montmorillonit, Silika, Bentonit, Sepiyolit) üzerine farklı zincir uzunluğundaki alkilamonyum bileşiklerinin adsorpsiyonu için elde edilen ΔG değerlerinde de görülmektedir (Sullivan et al. 1998, Sabah, 1998). Klinoptilolit üzerine HTAB, TTAB ve DTAB adsorpsiyonu sonucunda elde edilen ΔG değerleri aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi başlıca iyon değiştirme ($\Delta G_{iyon\ deg.}$), zincir-zincir etkileşimi ($\Delta G_{zincir-zincir}$) ve elektrostatik etkileşim ($\Delta G_{elektrostatik}$) mekanizmalarının toplamından oluşmaktadır.

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{iyon\ deg.} + \Delta G_{zincir-zincir} + \Delta G_{elektrostatik}$$

Tablo 7.6: Klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.

YAM	Modifiye Frumkin					Langmuir			
	ΔG_{ads} kJmol ⁻¹	ΔH kJmol ⁻¹	ΔS kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	-T ΔS kJ mol ⁻¹	a	ΔG_{ads} kJmol ⁻¹	ΔH kJmol ⁻¹	ΔS kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	-T ΔS kJ mol ⁻¹
HTAB	-36.33	-90.46	-0.20	54.13	1.5136	-42.43	-52.49	-0.03	10.06
TTAB	-32.46	-57.12	-0.08	24.66	1.4225	-24.28	21.93	0.15	-46.21
DTAB	-31.57	50.97	0.27	-82.54	1.3801	-21.65	30.00	0.17	-51.65

YAM’lerin ΔG_{ads} değerleri arasındaki farklar ağırlıklı olarak $\Delta G_{iyon\ deg.}$ ve $\Delta G_{zincir-zincir}$ ‘den kaynaklanmaktadır. Elektrostatik etkileşimden meydana gelen $\Delta G_{elektrostatik}$ değerinin her üç YAM için hemen hemen aynı düzeyde olduğu tahmin edilmektedir. Çünkü her üç YAM’nin de polar grubunu $-(CH_3)_3N^+$ oluşturan yapı

aynı ve dolayısıyla polar grup ile klinoptilolit yüzeyinde bulunan negatif yük merkezleri arasındaki elektrostatik etkileşim de aynı düzeyde olacaktır. Eğer Tablo 7.6 daki modellerden Modifiye Frumkin denklemi gözönüne alınacak olursa YAM'lerin ΔG_{ads} değerleri arasındaki farkda zincir-zincir etkileşiminin önemli rol oynadığı ifade edilebilir. Literatürde verilen bilgilere göre herhangi bir YAM'nin sahip olduğu her bir CH_2 grubunun, adsorpsiyon serbest enerjisine katkısı yaklaşık $0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($2,5 \text{ kJ/mol}$)'dür (Crozier,1992). Dolayısıyla Tablo 7.6 daki verilere göre 16 CH_2 grubuna sahip HTAB ile 14 CH_2 grubuna sahip TTAB'ın ΔG_{ads} değerleri arasında $3,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ farklılık gözükme olup bu değer HTAB'la TTAB arasındaki 2 CH_2 grubu fazlalığından kaynaklanan $5,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2 \times (2,5)$) değerine yakın bir değerdir. HTAB adsorpsiyonu için elde edilen sonuçlar Sullivan ve arkadaşlarının (1998) "klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonunun termodinamik verilerinin mikrokaleorimetre yöntemiyle analizi" başlıklı çalışmalarından elde edilen sonuçlar ile farklılık göstermektedir. Sullivan'ın yapmış olduğu çalışmaya göre ΔG_{ads} değeri monomer adsorpsiyonu için $-9,27$ ile $-16,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında iken, misel adsorpsiyonu için bu değer $-14,38$ ile $-23,10 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasındadır. Bu durum kullanılan yöntemlerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Sullivan (1998) bu çalışmada mikrokaleorimetre yöntemi ile doğrudan adsorpsiyon ısını (adsorpsiyon entalpisini) ölçerek bu değerleri elde etmiş, bu çalışmada ise adsorpsiyon modelleri kullanılarak bu sonuçlar elde edilmiştir. Katyonik YAM'lerle ilgili olarak tabakalı bir silikat minerali olan sepiyolit üzerine HTAB ve DTAB adsorpsiyonu konusunda yapılan bir çalışmada Modifiye Frumkin denkleminde göre HTAB ve DTAB'ın serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG_{ads}) değerlerinin sırasıyla $-15,39$ ve $-14,36 \text{ kJ/mol}$ olduğu tesbit edilmiştir. Sepiyolit ile elde edilen bu değerlerin klinoptilolite göre mutlak değer olarak önemli miktarda düşük olması, YAM'lerin kil mineralleri üzerine adsorpsiyonunda iyon değiştirme mekanizmasının önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Çünkü klinoptilolit (zeolitlerin) iyon değiştirme kapasitesi sepiyolit ve diğer tür kil minerallerine oranla çok daha yüksek olup (bkz Tablo 5.1) bu durum zeolit minerallerinin diğer kil minerallerine göre iyon değiştirme kabiliyetinin daha iyi olduğunu göstermektedir.

Yine Tablo 7.6 da Modifiye Frumkin modeline göre YAM'lerin adsorpsiyon entalpilerinin (ΔH) HTAB ve TTAB için negatif (egzotermik), DTAB için ise pozitif (endotermik) değerde olduğu görülmektedir. Çözelti fazındaki YAM'nin katı fazına

(klinoptilolit yüzeyine) geçişi sırasında sisteme verilen (egzotermik) veya sistemden alınan (endotermik) ısıyı ifade eden adsorpsiyon entalpisi (ΔH_{ads}) değerleri HTAB ve TTAB için sırasıyla -90.46 ve -57.12 kJmol^{-1} iken DTAB için bu değer 50.97 kJmol^{-1} 'dir. Langmuir modeline göre elde edilen ΔH_{ads} değerleri ise HTAB, TTAB ve DTAB için sırasıyla -52.49 , 21.93 ve 30 kJmol^{-1} 'dir. Adsorpsiyon entropisi (ΔS) değerleri ise Modifiye Frumkin modeline göre HTAB, TTAB ve DTAB için sırasıyla -0.20 , -0.08 ve 0.27 $\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve Langmuir modeline göre ise sırasıyla -0.03 , 0.15 ve 0.17 $\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 'dir. Entropi değerlerinin negatif olması çözelti içerisindeki YAM'lerin klinoptilolit yüzeyine adsorplanarak sistemdeki düzensizliğin azaldığını göstermektedir. Sistem entropisindeki en büyük azalma ise HTAB adsorpsiyonu ile meydana gelmektedir. Sistemin adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkısı ifade eden $-T\Delta S$ değerleri ise her iki modelde de zincir uzunluğunun azalmasına paralel olarak azalmaktadır. Modifiye Frumkin modeline göre HTAB, TTAB ve DTAB için elde edilen $-T\Delta S$ değerleri sırasıyla 54.13 , 24.66 ve -82.54 kJmol^{-1} 'dir. Langmuir modeline göre ise sırasıyla 10.06 , -46.21 ve -52.61 kJmol^{-1} 'dir. Adsorpsiyon serbest enerjisi üzerine en büyük entropik katkının HTAB ile meydana gelmesi ise bu YAM'nin diğerlerine göre daha uzun zincirli ve daha esnek yapıli olmasından kaynaklanmaktadır (Sullivan et al.,1998). Tablo 7.6'da verilen a parametreleri YAM'lerin hidrokarbon zincirleri arasındaki yanıl etkileşime bağıli katsayılarıdır. Mutlak değer olarak a 'nın büyük olması bu etkileşimin kuvvetli olduğunu ifade eder. Değerlerin negatif olması zincirler arasındaki çekim kuvvetinin (attractive force), pozitif olması ise YAM'lerin polar grupları arasındaki itme kuvvetinin (repulsion force) daha egemen olduğunu gösterir. Tablodan da görüldüğü üzere YAM'lerin zincir uzunluklarının azalmasına paralel olarak a parametreleri de azalmaktadır. Bu ise zincir uzunluğu fazla olan YAM'lerin zincir-zincir etkileşim mekanizması ile klinoptilolit yüzeyindeki adsorpsiyonun artmasına işaretler. Literatürde a parametrelerinin değerlendirildiğı çalışmaları da bu yorumu desteklemektedir (Çelik, 1997, Sabah,1998).

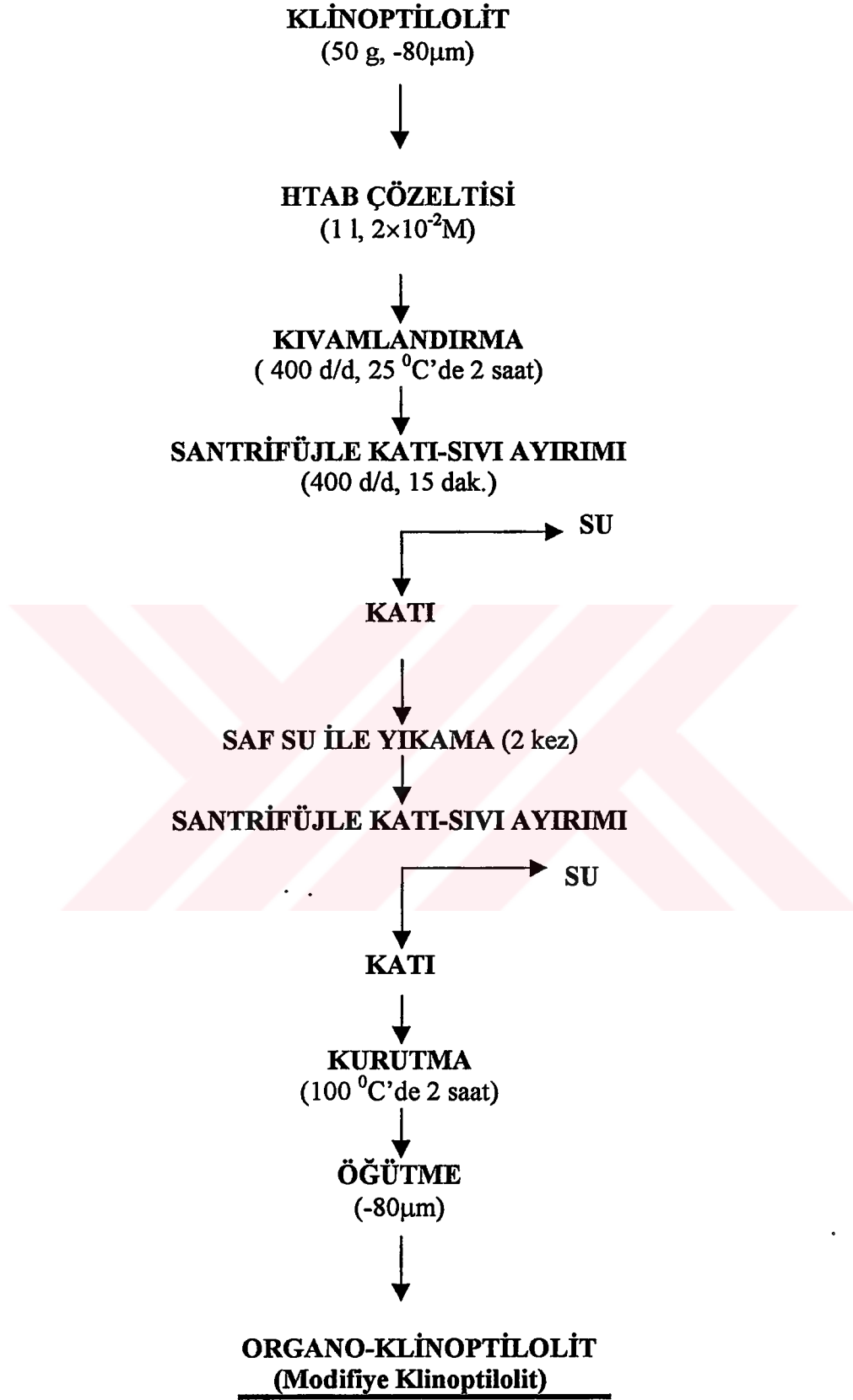
Sonuç olarak elde edilen bu termodinamik veriler göstermektedir ki; I) Zincir uzunluğu en fazla olan HTAB molekülü klinoptilolit üzerine daha kolay ve daha yüksek oranda adsorplanmaktadır. II) Klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyonu sırasında meydana gelen serbest enerji değişiminde (ΔG_{ads}) entalpik (ΔH) ve entropik ($-T\Delta S$) katkının her ikisi de yüksek orandadır. III) Adsorpsiyon serbest

enerjisi ($\Delta G_{ads.}$) değerlerine göre klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyonu kimyasal bir adsorpsiyon olarak değerlendirilebilir, ancak daha önce de anlatıldığı üzere adsorpsiyon mekanizmaları incelendiğinde hem kimyasal (iyon değ.) ve hem de fiziksel (hidrofobik ve elektrostatik) adsorpsiyonun gerçekleştiği görülebilir. Zaten daha önce 4. Bölümde de ifade edildiği gibi fiziksel adsorpsiyon üst sınırı olarak ifade edilen -20 kJ/mol değeri kesin bir sınır olmayıp bu değerden daha yüksek de olabilir. IV) Klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyonunu tam anlamıyla temsil edebilecek bir denklem modeli yoktur fakat mevcut adsorpsiyon denklem modelleri içerisinde en uygun olanı Modifiye Frumkin modelidir.

7.3. Klinoptilolit Yüzeyinin HTAB İle Modifiye Edilerek Organo-Klinoptilolit (OK) Hazırlanması

Organo-Klinoptilolit (OK) terimi literatürde ilk defa 1990'lı yıllarda, organo-killer (organo-clays) ve organo-zeolitler (organo-zeolites) terimlerinden sonra kullanılmaya başlanmış olup esasen organik esaslı bileşiklerin (özellikle katyonik yüzey aktif maddelerin) klinoptilolit üzerine adsorplanarak yüzeyinin modifiye edilmesi yani yüzey özelliklerinin değiştirilmesi (hidrofil olan yüzeyin hidrofob hale getirilmesi) demektir. Katyonik YAM'ler başlıca deterjan katkı maddesi, tekstilde kumaş yumuşatıcısı, tarımda bitki ilaçları yapımında, boya sanayiinde, kozmetik ve kimya sanayiinde emülsiyeye edici madde olarak, maden ve kimya tesislerinde flotasyon reaktifi olarak ve sentetik zeolit üretiminde jel aktifleştirici olarak kullanılmaktadır (Brownawell et al.,1990, Atak, 1990, Flanigen, 1991). Bunlardan başka özellikle petrokimya tesislerinin atıklarında bulunan ve insan sağlığına zararlı zor bozulan benzen, toluen, ksilen, etilen, tetraklormetan gibi non-iyonik organik kirleticilere ve kromat, sülfat ve selenat gibi inorganik anyonik tür kirleticilere karşı kil ve benzeri adsorbanların adsorptif yeteneğini artırmada yani killerin ve zeolitlerin modifiye edilerek organo-killerin ve organo-zeolitlerin oluşturulmasında kullanılır. Bu amaçla katyonik YAM'ler içerisinde en çok kullanılan türü ise kuaterner aminlerdir.

Bir kuaterner amin bileşiği olan HTAB ile OK hazırlama işlemi Şekil 7.38 de akım şeması halinde verilmiştir. Şemada da görüldüğü üzere 50 g klinoptilolit 1×10^{-2} M HTAB ile modifiye edildi. Diğer ifadeyle 1 g klinoptilolit için 4×10^{-4} mol HTAB kullanıldı. Bu değer 25°C 'deki HTAB adsorpsiyon izoterminin maksimum



Şekil 7.38: Klinoptilolitin HTAB ile modifiye edilmesi ve Organo-Klinoptilolitin hazırlanması.

adsorpsiyon miktarına göre belirlenmiştir (bknz Şekil 7.12). Bu izoterme göre 1g klinoptilolit HTAB adsorpsiyon kapasitesi maksimum 2×10^{-4} mol olup OK hazırlanması için bu değerin 2 katı alınmıştır.

7.4. Organo-Klinoptilolit İle Sıvı Atıklardaki İyonik Olmayan (Non-İyonik) Organik Kirleticilerin Tutulması

Literatürde sıvı atıklardaki non-iyonik organik kirleticilerin modifiye kil ve toprak mineralleri ile tutulmasına ilişkin bir çok çalışma yapılmıştır. Bunlar; modifiye bentonit ile sıvı atıklardaki benzen, toluen, etilen ve o-ksilenin uzaklaştırılması (Gitipour et al., 1997), modifiye toprak mineralleri üzerine benzen, toluen ve etilen'in adsorplanması (Lee et al., 1989), modifiye bentonit ile sıvı atıklardaki tetraklormetanin uzaklaştırılması (Smith et al., 1990), modifiye bentonit ile su içerisindeki naftalamin, nitrobenzen ve anilin adsorplanması (Zhu et al., 1997), Modifiye akifer malzeme ile atık sularda triklorbenzenin tutulması (Hayworth and Burris, 1997) çalışmalarıdır. Ayrıca herhangi bir organik bileşik ile modifiye edilmeden sadece 400-600 °C'de ısıl aktivasyon uygulanan klinoptilolit ile kloroform, n-hegzan, benzen gibi alkilik, alifatik ve aromatik tür kirleticilerin adsorpsiyonu konusunda çalışmıştır (Milonjic et al., 1989). HTAB ile modifiye edilmiş klinoptilolit ile yapılan iki ayrı çalışmada ise sıvı atıklardaki kromat, selenat ve sülfat gibi inorganik tür anyonik kirleticilerin adsorpsiyonu (Haggerty and Bowman, 1994) ve sıvı atıklardaki benzen, toluen ve p-ksilenin adsorpsiyonu (Neel, 1992) konuları araştırılmıştır. Bütün bu çalışmaların neticesinde, kuaterner aminlerle modifiye edilmiş bu minerallerin yukarıda bahsedilen organik ve inorganik tür kirleticilere karşı doğal halleriyle kıyaslanamayacak ölçüde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları gösterilmiştir.

Yapılan literatür araştırması sonucunda modifiye klinoptilolit ile sıvı atıklardaki non-iyonik organik kirleticiler olan anilin ve nitrobenzen'in adsorpsiyonu konusunda bir çalışmanın yapılmadığı tesbit edilmiştir. Bu sebeple tez çalışmasının ikinci aşamasını oluşturan bu bölümde OK ile atık sularda aromatik yapıdaki nitrobenzen ve anilin tür organik kirleticilerin adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. Organo-klinoptilolit ile anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonuna geçmeden önce bu iki organik bileşiğin özellikleri ve toksik etkileri hakkında bilgi vermenin faydalı olacağı

düşüncesiyle aşağıdaki bilgiler derlenmiştir (The Merc Index, 1989, Hazardous Chemical Desk Reference, 1991).

ANİLİN :

Genel Özellikleri: formülü : $C_6H_5NH_2$, mol ağı.: 93,13 g., fiziksel hali: sıvı, yoğ.: 1,022 g/l, çözünürlük: 3,6 g/l (25 °C suda), kay. nok.: 184,1 °C

Toksik Etkileri :

- Göz ve deri üzerinde zararlı etkiye neden olmaktadır.
- Deri üzerine bol miktarda temas ettiğinde baş ağrısına sebep olmakta, kalp atışlarını hızlandırmakta ve sinir sistemine olumsuz etki yapmaktadır.
- Balıklar için 250 mg/l anilin konsantrasyonu mutlak öldürücü etkiye sahip olup LC₅₀ değeri 61 mg/l'dir (Lethal Concentration ; LC₅₀: Genellikle 96 saat (24, 48 veya 120 de olabilir) süre zarfında test edilen canlı organizmaların %50'sinin öldüğü konsantrasyon).
- Alman araştırma kurumu ve Amerikan kamu endüstrisi sağlık teşkilatına göre atık sular içerisinde müsaade edilen maksimum anilin konsantrasyonu 2 ppm (veya 8mg/m³)'dir. Ağız yoluyla vücuda giren anilin 0,44 g/kg konsantrasyona ulaştığında öldürücü etkiye sahip olmaktadır.

NİTROBENZEN :

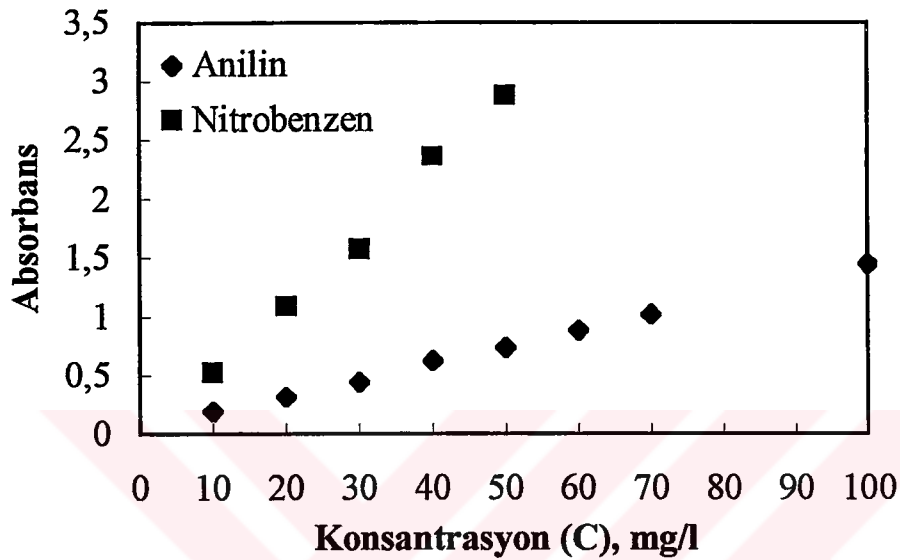
Genel Özellikleri : formülü: $C_6H_5NO_2$, mol ağı.: 123,11 g., fiziksel hali: sıvı, yoğ.:1,20 g/l, çözünürlük: 1,9 g/l (25 °C suda), kay. nok.: 210 °C

Toksik Etkileri :

- Deri ve göz ile temas halinde baş ağrısı, bulantı ve kusma gibi sağlık problemlerine sebep olmaktadır.
- Ağız yoluyla vücuda alındığında öldürücü etkiye sahip konsantrasyon değeri (LD₅₀) 640 mg/l, deri kanalıyla vücuda girdiğinde ise bu değer 2100 mg/l'dir.
- Balıklar için toksik etki al sınırı 10 mg/l'dir.
- Alman araştırma kurumu ve Amerikan kamu endüstrisi sağlık teşkilatına göre atık sular içerisinde müsaade edilen maksimum nitrobenzen konsantrasyonu 1 ppm (veya 5 mg/m³)'dir.

7.4.1. Anilin ve nitrobenzenin kalibrasyon eğrileri

UV cihazında anilin ve nitrobenzen için elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 7.39 da verilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan anilin ve nitrobenzen miktarlarının hesaplanması bu kalibrasyon eğrileri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.



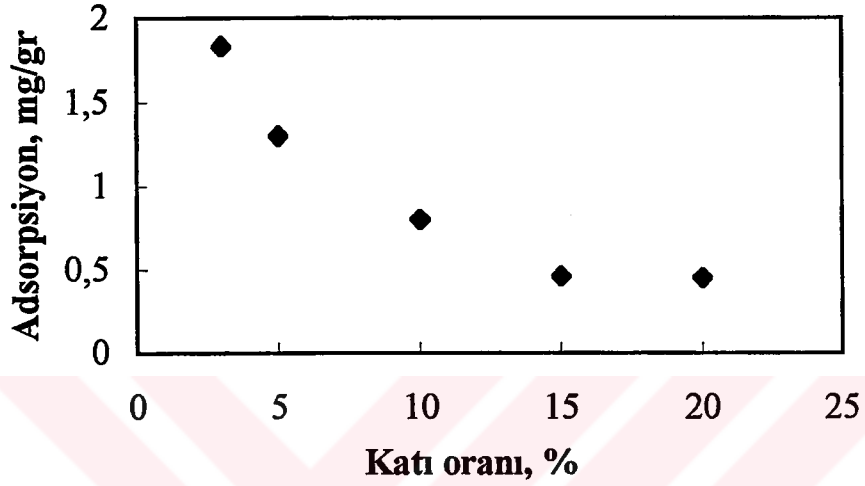
Şekil 7.39 : Anilin ve nitrobenzenin kalibrasyon eğrileri (ek Tablo A.46).

7.4.2. Optimum katı oranının ve kıvam süresinin tesbiti

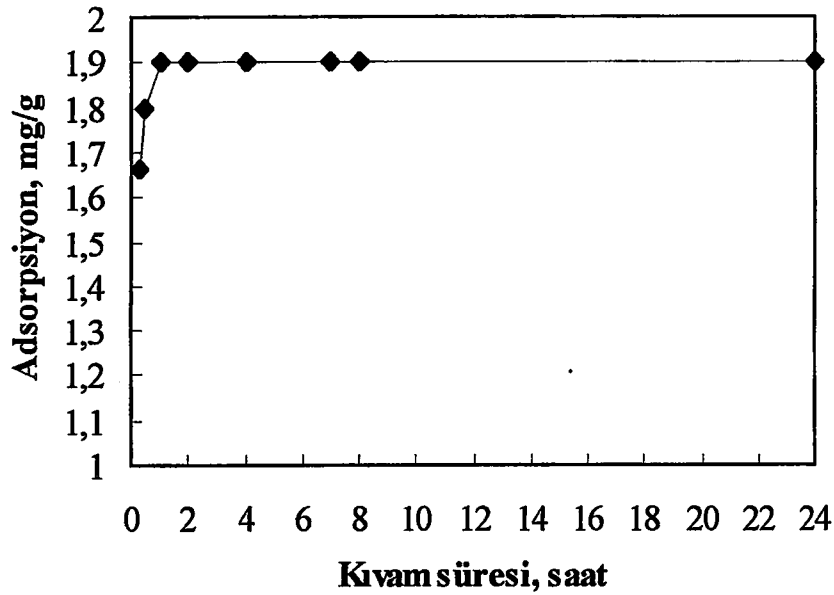
OK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunda optimum katı oranının ve kıvam süresinin tesbiti için 100 mg/l sabit anilin konsantrasyonunda çalışmalar yapıldı. Şekil 7.40 daki egride %5 katı oranı optimum katı oranı olarak seçilmiştir. %5 katı oranında elde edilen adsorpsiyon miktarı 1.3 mg/g olup çözeltideki anilin %65'i adsorplanmaktadır. Optimum katı oranı olan %5 değeri daha önce de ifade edildiği gibi kıvamlandırma esnasında bir katı birikimine imkan vermeyen , bunun yanında her bir tanenin halkalı yapıdaki organik kirletici madde ile rahat bir şekilde temasının sağlanabildiği ve aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesi bakımından da yüksek bir değerde olması nedeniyle belirlenmiştir.

Şekil 7.41 de ise yine non-iyonik organik kirleticilerin adsorpsiyonunda en uygun kıvam süresinin belirlenmesi için 100 mg/l sabit anilin konsantrasyonunda ve %5 sabit katı oranında süreye göre adsorpsiyon çalışmasından elde edilen eğri

görülmektedir. Eğri üzerinde de görüldüğü gibi OK üzerine anilin adsorpsiyonu yaklaşık 1 saat sonra dengeye ulaşmakta ve bu değerden sonra 24 saat süren kıvamlandırma işlemi boyunca adsorpsiyon miktarında herhangi bir değişiklik olmamaktadır. Bu nedenle kıvam süresi emniyetli olması için 2 saat olarak alınmıştır.



Şekil 7.40: Anilinin OK üzerine adsorpsiyonu için optimum katı oranının tesbiti (ek Tablo A.47).



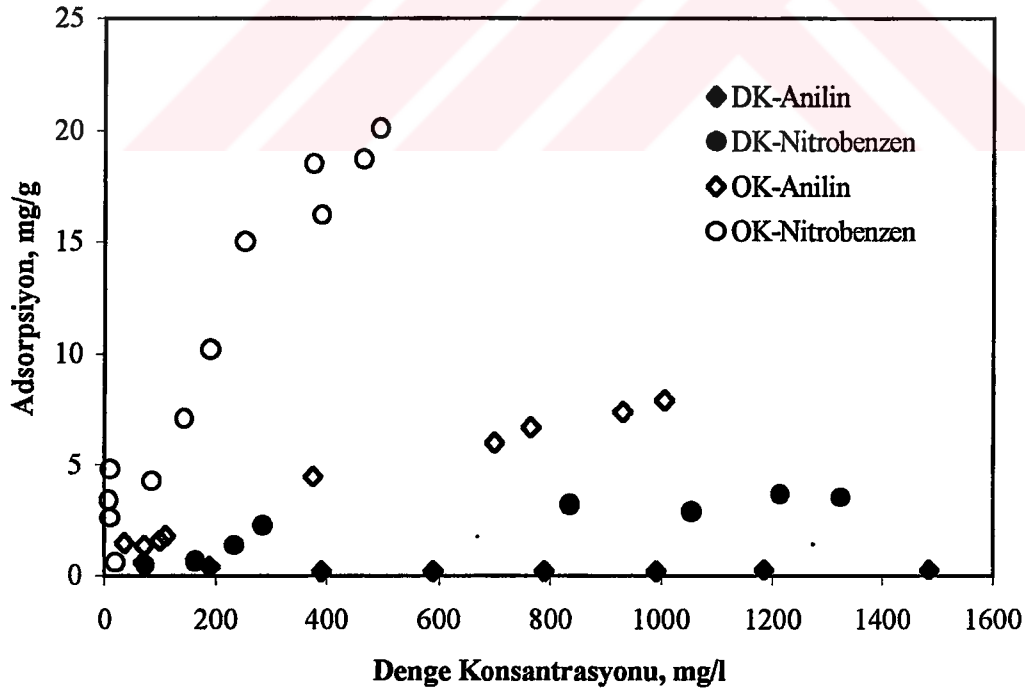
Şekil 7.41: Anilinin OK üzerine adsorpsiyonunda kıvam süresinin tesbiti (ek Tablo A.48).

7.4.3. Anilin ve nitrobenzenin organo-klinoptilolit üzerine adsorpsiyon

mekanizmalarının incelenmesi ve termodinamik parametrelerinin tesbiti

Adsorpsiyon İzotermeleri :

Şekil 7.42 de hem doğal klinoptilolit (DK) ve hem de organo-klinoptilolit (OK) üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunu gösteren izoterm verilmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere DK ile OK eğrileri arasında çok büyük fark vardır. DK ile anilin adsorpsiyonu hemen hemen sıfır düzeyinde iken, OK ile elde edilen eğride anilin konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon miktarı da artmakta ve 1000 mg/l konsantrasyon değerinde 8 mg/g adsorpsiyon miktarına ulaşmaktadır. Lineer bir doğru şeklinde olan bu eğriye göre adsorpsiyon kapasitesinin tamamlandığı bir sabit bölge (plato bölgesi) görülmemektedir. Yine aynı şekil üzerinde DK ile nitrobenzen eğrisi incelendiğinde, 100 mg/l nitrobenzen konsantrasyonunda 1 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi 400 mg/l'de 3 mg/g'a yükselmekte ve bu değerde sabit kalmaktadır. Buna karşılık OK ile nitrobenzen eğrisine bakıldığında, 100 mg/l'de 5 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi konsantrasyon artışı ile birlikte hızla yükselerek



Şekil 7.42: Doğal Klinoptilolit (DK) ve Organo-Klinoptilolit (OK) ile anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu (ek Tablo A.49, A.50, A.51, A.52).

500 mg/l denge konsantrasyonunda 20 mg/g'a ulaşmaktadır. Lineer halde olan bu eğride de OK ile anilin adsorpsiyonunda olduğu gibi plato bölgesi görülmemektedir. Şekil 7.42 deki OK üzerine anilin ve nitrobenzen eğrileri karşılaştırıldığında, OK'in nitrobenzen adsorpsiyon kapasitesinin aniline göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Mesela 500 mg/l denge konsantrasyonunda anilin adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 5 mg/g iken nitrobenzen adsorpsiyon kapasitesi 20 mg/g'dır. Aradaki bu farklılık ise anilin ve nitrobenzenin su içerisindeki çözünürlüklerine ve organik-su fazındaki dağılım katsayılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Adsorpsiyon Mekanizması :

Su içerisinde bulunan non-iyonik organik kirletici maddeler olan anilin ve nitrobenzenin organo-klinoptilolit üzerine adsorpsiyon mekanizmaları Şekil 7.43 de temsil edilmeye çalışılmıştır. Şekilde de görüldüğü üzere su fazında bulunan anilin (A) ve nitrobenzen (N) molekülleri su içerisindeki çözünürlüklerine ve organik-su fazı dağılım katsayılarına (K_{ow}) bağlı olarak farklı oranlarda OK tanelerinin dış yüzeyini kaplayan organik fazı (HTAB fazı) tercih etmekte ve OK üzerine adsorplanmaktadır. Anilin ve nitrobenzenin oda sıcaklığında su içerisindeki çözünürlükleri sırasıyla 3,6 g/l ve 1,9 g/l'dir. Dolayısıyla, nitrobenzenin aniline göre su içerisindeki çözünürlüğünün daha düşük olması bu madde moleküllerinin daha çok organik fazı tercih ettiğini göstermektedir.

Literatürden elde edilen bilgilerde, sıvı atıklardaki non-iyonik organik kirleticilerin modifiye kil ve toprak mineralleri üzerine adsorpsiyonunda en önemli hususun, organik-su fazındaki dağılım katsayıları (K_{ow}) olduğu ifade edilmektedir (Standal et al., 1998, Zhu et al. 1997, Smith et al., 1990, Lee et al., 1989). Organik-su dağılım katsayısı (Distribution Coefficient veya Partition Coefficient) organik malzeme (alkol vb.) ve su fazından müteşekkil bir çözeltiye herhangi bir madde kattığımızda, bu maddenin organik fazda kalan miktarının (C_{org}), su fazında kalan miktarına (C_{su}) oranını gösteren katsayı olup $K_{ow} = C_{org} / C_{su}$ eşitliğiyle gösterilebilir (Standal et al., 1998, Perry's chemical engineer's handbook, 1984). Bu oranının "1" olması çözeltiye katılan maddenin her iki fazda da eşit miktarda olduğunu gösterir. Zhu ve arkadaşlarının (1997) verdiği bilgiye göre anilin ve nitrobenzenin oktanol-su fazındaki dağılım katsayılarının logaritmik değerleri ($\log K_{ow}$) sırasıyla 0,95 ve 1,85'dir. Buna göre nitrobenzenin çözelti içerisindeki organik fazda kalma oranı, aniline göre çok daha fazladır. Zaten Şekil 7.42 deki eğrilerde de bu durum açıkça görülmektedir.

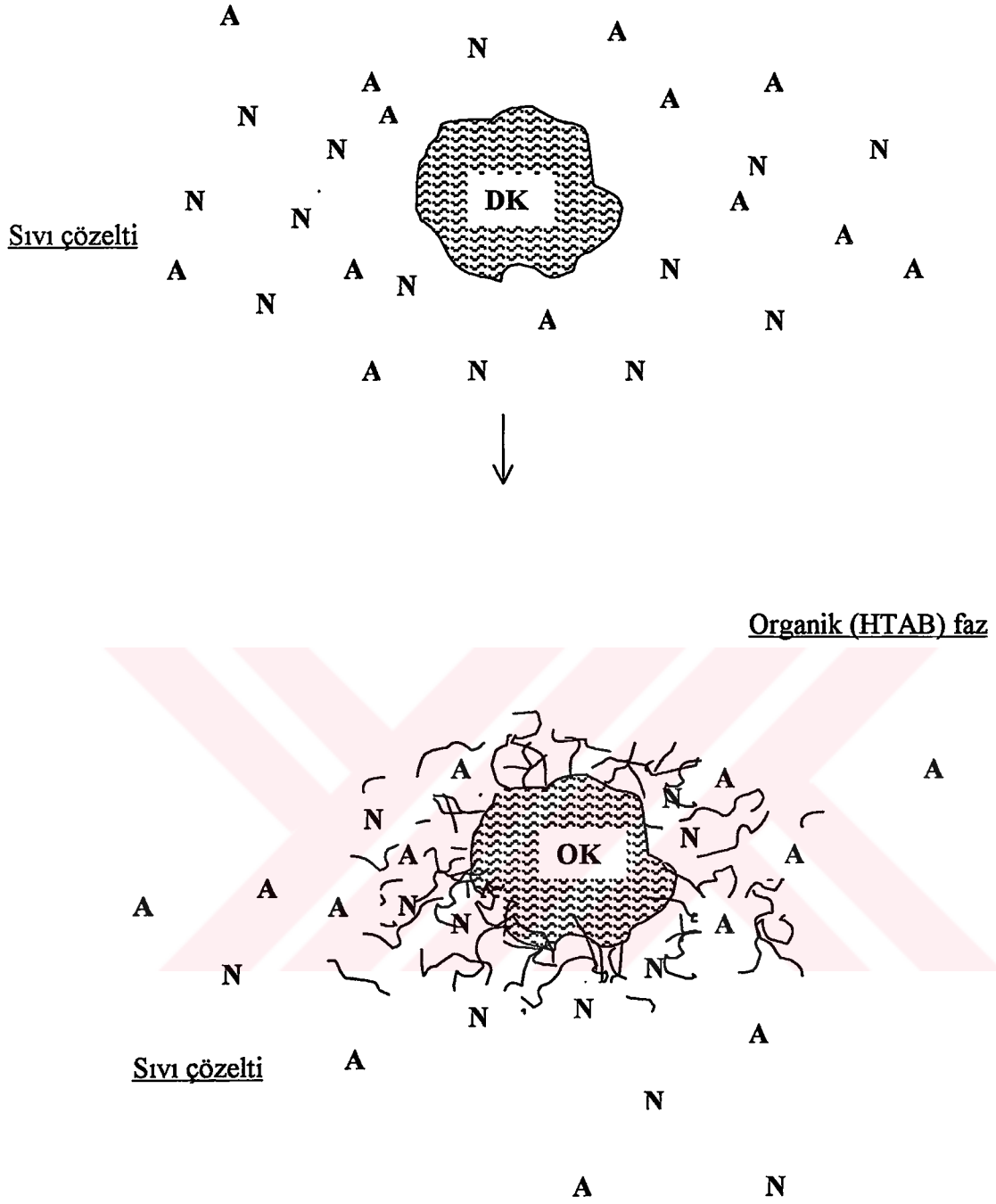
Adsorpsiyon Modeli ve Termodinamik Parametreleri :

Şekil 7.42'deki OK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyon izotermi ve adsorban (OK) ile adsorbat moleküllerinin özellikleri göz önüne alındığında , OK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyon mekanizmasının Freundlich modeline uygun olduğu görülebilir. Freundlich modeli meydana gelen adsorpsiyonun fiziksel olduğunu ve konsantrasyon artışına paralel olarak adsorplanan madde miktarının sürekli olarak arttığını ve ayrıca adsorban yüzeyinin heterojen bir yapıda olduğunu kabul eder (Noll et al., 1992). Bu şartlar OK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu için de geçerlidir. Aşağıda verilen adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG) değerleri de bu yorumu desteklemekte ve anilin ve nitrobenzenin OK üzerine adsorpsiyonunun fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Şekil 7.44'de OK ve DK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun Freundlich doğruları ve doğru denklemleri görülmektedir. Bu doğrular lineer haldeki "4.11" no lu Freundlich denklemine göre elde edilmiştir.

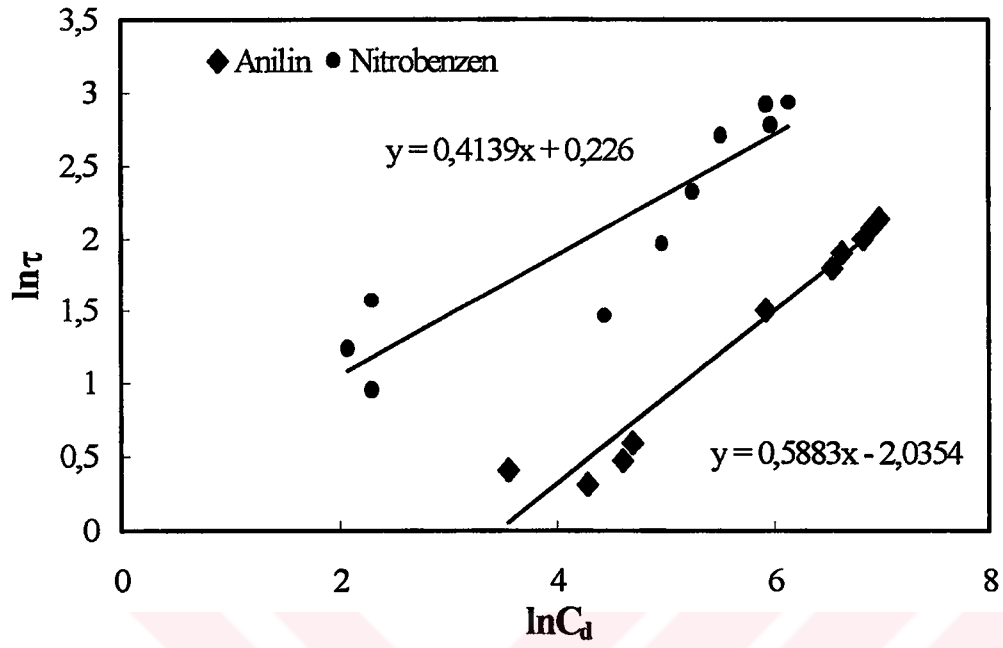
Şekil 7.44 ve 7.45' deki doğru denklemlerine göre belirlenen $\ln K$ değerleri OK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu için sırasıyla -2.0354 ve 0.226, DK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu için ise sırasıyla -0.7324 ve -3.5472' dir. Bu $\ln K$ değerleri ile R sabiti (8.314) ve adsorpsiyon sıcaklığı (T: 298 $^{\circ}$ K) "7.9" no lu denklemde yerine konarak anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun serbest enerjileri hesap edildi. Tablo 7.7' de OK ve DK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun serbest enerji değerleri ve diğer adsorpsiyon sabitleri verilmiştir.

Tablo 7.7: OK ve DK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun Freundlich modeline göre serbest enerji değerleri ve diğer adsorpsiyon sabitleri.

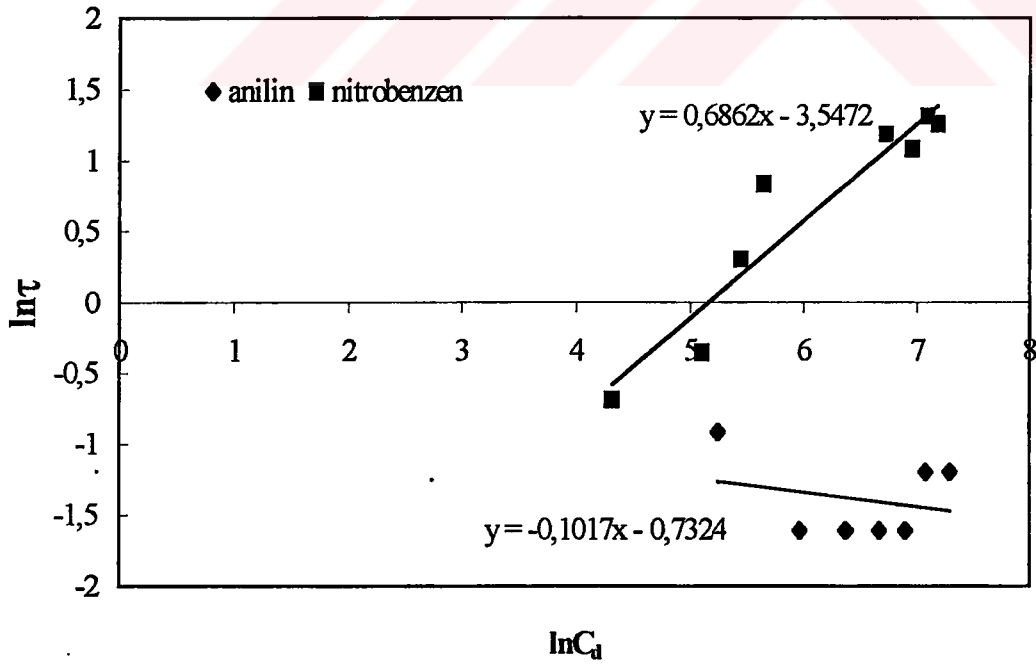
Adsorban	Adsorbat	ΔG (kJ/mol)	$\ln K$	R^2	n
Organo-Kli. (OK)	Nitrobenzen	-10.51	0.226	0.8331	2.4160
Organo-Kli. (OK)	Anilin	-4.91	-2.0354	0.9575	1.6998
Doğal-Kli. (DK)	Anilin	-1.16	-3.5472	0.4817	1.4573
Doğal-Kli. (DK)	Nitrobenzen	-8.14	-0.7324	0.0643	-9.3828



Şekil 7.43: OK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun temsili resmi
(A: Anilin, N: Nitrobenzen , DK: Doğal Klinoptilolit , OK: Organo Klinoptilolit).



Şekil 7.44: Organo-Klinoptilolit (OK) üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun Freundlich doğruları (ek Tablo A.53).



Şekil 7.45: Doğal-Klinoptilolit (DK) üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun Freundlich doğruları (ek Tablo A.54).

Tablo 7.7 deki ΔG değerlerine bakıldığında daha önce Şekil 7.42’ de verilen adsorpsiyon izotermelerine uygun olduğu görülmektedir. OK üzerine Anilin adsorpsiyonu için elde edilen ΔG değeri -4.91 kJ/mol iken nitrobenzen için bu değer -10.51 kJ/mol ’ dır. Bu veriler OK üzerine nitrobenzen adsorpsiyonunun aniline göre daha kolay ve daha yüksek oranda olduğunu ifade etmektedir.

Sonuç olarak ifade etmek gerekirse ; I) OK ile nitrobenzen adsorpsiyonu DK’e göre 7 kat daha fazla iken anilin için bu oran 20 katdır, II) OK üzerine nitrobenzen adsorpsiyon miktarı aniline göre, organik-su fazındaki dağılım katsayıları (K_{ow}) ile doğru orantılı ve sudaki çözünürlükleri ile ters orantılı olarak daha yüksek orandadır, III) OK üzerine nitrobenzen adsorpsiyonu için elde edilen ΔG değeri -10.51 kJ/mol iken anilin adsorpsiyonu için elde edilen ΔG değeri -4.91 kJ/mol ’ dır.

7.5. Kesiksiz Sistemde (Kolonda) Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesiksiz sistemde (kolonda) adsorpsiyon çalışmaları ve oluşturulan deney düzeneği şekli (Şekil 6.11) detaylı olarak 6.Bölümde anlatılmıştı. Bu bölümde ise I) DK üzerine HTAB adsorpsiyonu ile organo-klinoptilolit’ in (OK) hazırlanması ve II) Organo-klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu olmak üzere iki aşamadan oluşan çalışmalar sonucunda elde edilen kırılma eğrileri incelenmekte ve kolonda adsorpsiyon kapasiteleri tesbit edilmektedir.

7.5.1. Kolonda, klinoptilolit HTAB ile modifikasyonu ve organo-klinoptilolit hazırlanması

Kolonda klinoptilolit adsorpsiyonu çalışması sonucunda elde edilen kırılma eğrisi (Breakthrough Curve) Şekil 7.46 da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere 62,68 BV değerine kadar yaklaşık 6 saat süreyle kolona beslenen HTAB’ın tamamı klinoptilolit tarafından adsorplanmaktadır. Kırılma noktası (Breakthrough Point) olarak da ifade edilen bu BV değerinden sonra eğri kırılarak yukarı doğru hareket etmekte ve kolon çıkışındaki çözeltinin HTAB konsantrasyonu yavaş yavaş artmaktadır. 27 saatlik süre sonunda 282,07 BV ($C:52,06 \text{ mg/l}$) ve $C/C_0: 0,74$ değerine ulaşılmış ve bu noktada işlem durdurulmuştur. Çalışma boyunca HTAB çözeltisi giriş konsantrasyonu ve çözelti debisi sırasıyla 70 mg/l ve 64 ml/dak. olarak

sabit tutulmuştur. Bu işlem sonucunda, kolonda klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu gerçekleştirilerek klinoptilolit modifikasyonu sağlanmıştır. Bundan sonraki aşamada, kolonda modifiye edilerek hazırlanan bu organo-klinoptilolit üzerine non-iyonik organik kirleticilerin (anilin ve nitrobenzen) adsorpsiyonu çalışması yapılmıştır. Şekil 7.46 daki kırılma eğrisinden yararlanarak kolonda klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyon kapasitesi aşağıda verilen “5.5” no lu formül ile hesap edilmiştir (Harland, 1994).

$$V_{op} = V_b \times C_0 / V_R \dots\dots\dots (5.5)$$

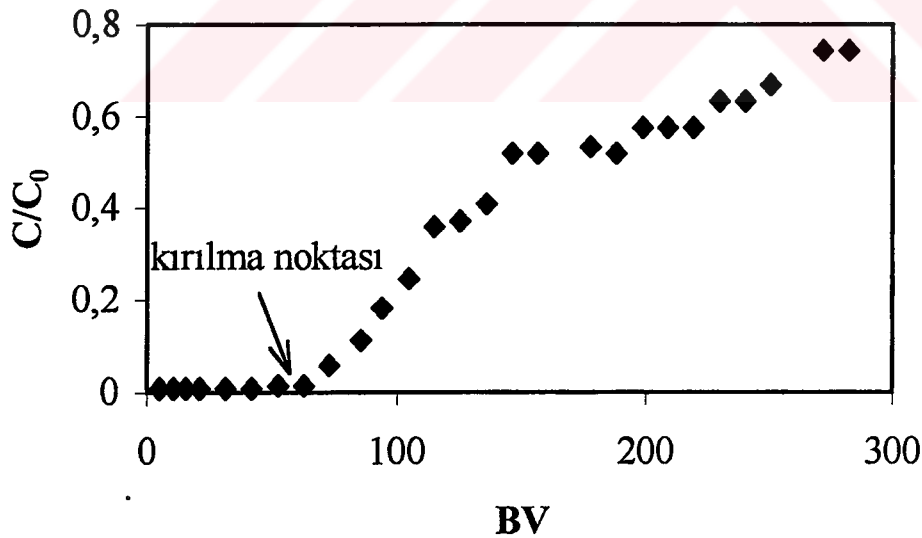
V_{op} = Kolon adsorpsiyon kapasitesi (mg/cm³)

V_b = Kırılma noktasına kadar yataktan geçen çözelti hacmi (l)

V_R = Boşluklar dahil kolondaki yatağın hacmi (cm³ veya m³)

C_0 = Kolona giren çözeltinin konsantrasyonu (mg/l)

Kırılma eğrisinden hesap edilen V_b (23,04 l) ile C_0 (70 mg/l) ve V_R (367,56 cm³) değerleri “5.5” no lu formülde yerine konduğunda kolonda, klinoptilolit HTAB adsorpsiyon kapasitesinin (V_{op}) 4,39 mg / cm³ olduğu bulunur.



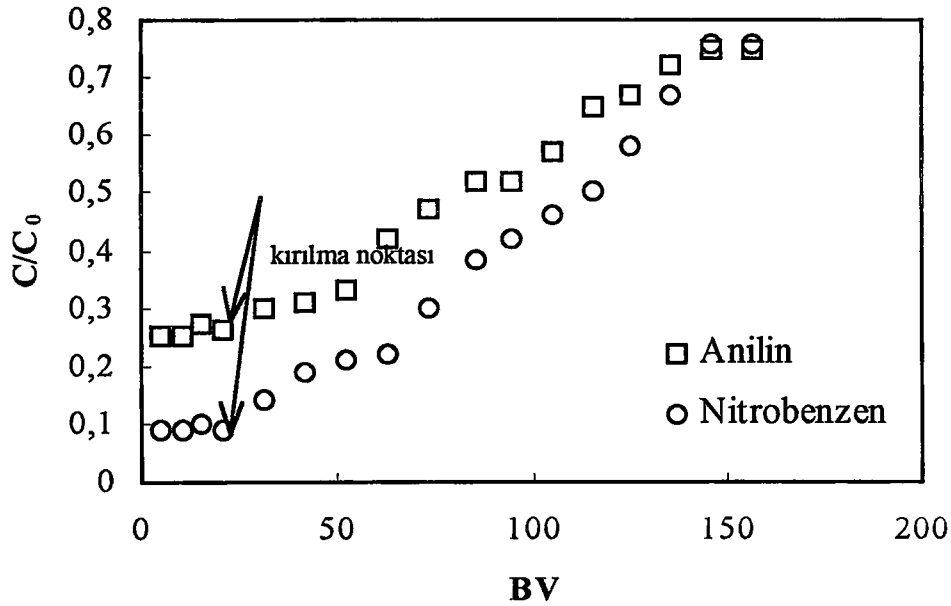
Şekil 7.46: Sabit yataklı kolonda klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonunun kırılma eğrisi (ek Tablo A.55) (C:Kolondan çıkan çözeltinin HTAB kons. mg/l, C_0 :Kolona giren çözeltinin HTAB kons. 70 mg/l, $BV=[$ çözelti debisi, (64 ml/dak) $\times$ geçen süre (dak.) / yatak hacmi (V_R ; 367.56cm³)]).

7.5.2. Kolonda Organo-klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu ve kırılma eğrilerinin tesbiti

Kolonda iyon değiştirme ve adsorpsiyon çalışmaları sabit yataklı ve hareketli yataklı kolonlar olmak üzere ikiye ayrılır. Hareketli yataklılar ise kendi aralarında I) Akışkan Yataklar (aerobik ve anaerobik), II) Karıştırmalı Yataklar, III) Hava Kaldırmalı Yataklar ve IV) Türbülanslı Yataklar olmak üzere dört gruba ayrılır (Charles and Vamos, 1995, Turan ve diğ. 1999).

Sıvı atıklardaki toksik özelliğe sahip organik ve inorganik kirleticilerin kolonlarda adsorpsiyonu ile ilgili olarak farklı adsorbanların (Granüle aktif karbon, modifiye toprak ve kil mineralleri ile modifiye zeolitler vb.) kullanıldığı bir çok çalışma yapılmıştır. Bunlar; sabit yataklı kolonda (SYK) modifiye toprak minerali üzerine nonilfenol adsorpsiyonu (Hayworth and Burris, 1997), SYK’da klinoptilolit üzerine amonyum, fosfat, radyoaktif maddeler ve ağır metallerin adsorpsiyonu (Hlavay et al.,1983, Olah et al.1989, Ames 1960, Kurama 1994) SYK’da Granüle aktif karbon ile atık sulardan kurşunun giderilmesi (Reed,1994). Akışkan yataklı kolonlarda (AYK) antrasit kömürü ile atık suların denitrifikasyonu (Hancher ve diğ.,1979). Yapılan literatür araştırmasında, kolonda, modifiye klinoptilolit (organo-klinoptilolit; OK) ile sıvı atıklardaki organik kirleticilerin adsorplanması konusunda bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu sebeple çalışmaların bu kısmında sabit yataklı kolonda OK zerine organik kirleticilerin (anilin ve nitrobenzen) adsorplanmasına çalışılmıştır.

Kolonda HTAB ile modifiye edilerek hazırlanan organo-klinoptilolit (OK) zerine yine aynı kolonda, eşme suyu kullanılarak sentetik olarak hazırlanmış non-iyonik organik kirleticilerin (anilin ve nitrobenzen) adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Anilin ve nitrobenzen çözeltilerinin her ikisinin de kolona giriş konsantrasyonları (C_0) 30 mg/l olup sabittir. Her iki madde için elde edilen kırılma eğrileri şekil 7.47’ de verilmiştir. şekilde de görüldüğü üzere her iki bileşiğe ait eğrinin de kırılma noktasına kadar sıfır düzeyine yakın C/C_0 değerinde olması beklenirken, aniline ait



Şekil 7.47: Sabit yataklı kolonda organo-klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun kırılma eğrileri (ek Tablo A.56 ve A.57) (C:Kolondan çıkan çözeltinin kons. mg/l, C_0 :Kolona giren çözeltinin kons. 30 mg/l, $BV = [\text{çözelti debisi, (64 ml/dak)} \times \text{geçen süre (dak.)} / \text{yatak hacmi (} V_R: 367.56 \text{cm}^3 \text{)}]$).

eğride bu değer 0,25 C/C_0 düzeyinde ve nitrobenzene ait eğride ise 0,10 C/C_0 düzeyinde olduğu görülmektedir. Bu durum her iki maddenin de kolonda OK üzerine adsorpsiyon kapasitesinin diğer kolay adsorplanan organik kirleticilere göre düşük seviyede olduğunu göstermektedir. Bununla beraber nitrobenzene ait eğride C/C_0 değerinin aniline göre daha düşük seviyede başlaması nitrobenzenin aniline göre OK üzerine daha çok adsorplandığını göstermektedir. Fakat her iki maddeye ait bu eğrilerin sıfıra yakın düzeyde başlamaması non-iyonik organik kirleticilerin başlangıçta bile %100 oranında adsorplanmadığını göstermektedir. Bu çalışmada işlem parametreleri sabit değerlerde alınmıştır.

Şekil 7.47 deki eğrilerin her ikisinin de V_b değerleri aynı (7,68 l) olup, 23,89 BV'ye karşılık gelmektedir. Bu BV değerinden sonra eğrinin yukarı doğru çıkmasına paralel olarak çıkış konsantrasyonu değerleri (C) artmakta ve C/C_0 değerleri yükselmektedir. 15 saatlik süre sonunda ise 156,71 BV değerine ve buna karşılık olarak da anilin ve nitrobenzen için sırasıyla, 0,75 ve 0,76 C/C_0 değerlerine ulaşılmaktadır. Böylece işlem tamamlanmaktadır. Elde edilen bu V_b (7,68 l) ile yatak hacmi V_R (367,56 cm^3) değerleri ve her bir eğriye ait C_0 değeri "5.5" no lu

denklemden yerine yazılarak, kolonda organo – klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Bu arada şunu ifade etmek gerekir ki anilin ve nitrobenzene ait C_0 değerleri bunların kolona giriş konsantrasyonlarından (30 mg/l), eğrilerinin başladığı C/C_0 düzeyindeki C değerlerinin çıkartılmasıyla bulunmuştur. Buna göre “5.5” no lu denklemde yerine konulmak üzere anilin için tesbit edilen C_0 değeri 22,35 mg /l ve nitrobenzen için 27,17 mg/l’dir. Sonuç olarak verilen parametreler kapsamında kolonda OK üzerine anilin adsorpsiyon kapasitesinin 0,47 mg/cm³ ve nitrobenzen adsorpsiyon kapasitesinin 0,57 mg/cm³ olduğu tesbit edilmiştir.



8. GENEL SONUÇLAR

1. Klinoptilolit su içerisinde pH 9 civarında doğal bir pH değerine sahiptir. pH 2 – 12 arasında yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde klinoptilolit negatif yüzey şarjına sahip olduğu tesbit edilmiştir.
2. Çözelti içerisinde bulunan Na^+ ve NH_4^+ gibi tek değerlikli katyonların klinoptilolit zeta potansiyeli üzerine ciddi bir etkisi olmazken Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Al^{+3} gibi iki ve üç değerlikli katyonların etkisi önemli oranda olup, belirli bir konsantrasyon değerinden sonra elektriksel çift tabakanın bastırılmasıyla, klinoptilolit zeta potansiyeli mutlak değerce azalmakta ve hatta işaret değiştirmektedir.
3. Çözelti içerisinde yüzey aktif maddelerin (HTAB, TTAB ve DTAB) klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu ile klinoptilolit zeta potansiyeli arasında doğrudan bir ilişki mevcuttur. 16 karbon zincirli HTAB ile klinoptilolitın sıfır yük noktasına (syn) 4.9×10^{-5} M denge konsantrasyonunda ulaşılırken, 14 karbon zincirli TTAB ile bu değere 1.4×10^{-4} M'da ve 12 karbon zincirli DTAB ile 1.7×10^{-3} M denge konsantrasyonunda ulaşılmaktadır. Daha açık ifadeyle zincir uzunluğu en fazla olan HTAB klinoptilolit üzerine daha yüksek oranda adsorplandığından daha düşük konsantrasyon değerinde syn a ulaşılmaktadır.
4. Yüzey gerilimi ve iletkenlik analizleri sonucunda YAM lerin zeolitli su içerisindeki kritik misel konsantrasyonu (CMC) değerlerinin HTAB, TTAB ve DTAB için sırasıyla 1×10^{-3} M, 3.5×10^{-3} M ve 1.47×10^{-2} M olduğu tesbit edilmiştir.
5. Klinoptilolitın saf su içerisinde ölçülebilen temas açısı 0° iken 10^{-4} M HTAB konsantrasyonundaki temas açısı 48° dir. Bu ise klinoptilolit üzerine adsorplanan YAM molekülerinin klinoptilolit yüzeyini hidrofob hale getirdiğinin bir göstergesidir.
6. Klinoptilolitın YAM ler ile mikroflotasyon çalışmalarında zincir uzunluğunun artmasına paralel olarak daha düşük konsantrasyon değerlerinde yüksek flotasyon verimine ulaşılmaktadır. Mesela 16 karbon zincirli HTAB ile 2×10^{-4} M da %92

verime ulaşılırken, 14 karbon zincirli TTAB ile aynı verime 2.2×10^{-4} M da ulaşılabilmekte ve 12 karbon zincirli DTAB ile aynı verime ise ancak 3.4×10^{-4} M'da ulaşılabilmektedir. Bu sonuçlar da yine YAM zincir uzunluğunun artması ile klinoptilolit yüzeyinin hidrofobik özelliğinin arttığını ve daha kolay yüzebildiğini göstermektedir.

7. Klinoptilolitın flotasyon verimi pH ya bağımlı değildir. Bu ise klinoptilolit yüzeyine HTAB adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşim mekanizmasının, iyon değıştirme ve hidrofobik etkileşim mekanizmalarına göre çok daha az etkili olduğunu göstermektedir.
8. Kunin yöntemine göre yapılan analiz ve hesaplama sonunda klinoptilolitın nominal katyon değıştirme kapasitesi 4.35 meq/gr'dır.
9. HTAB, TTAB ve DTAB'ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu ağırlıklı olarak iyon değıştirme ve hidrofobik (zincir-zincir) etkileşim mekanizması ve daha az oranda elektrostatik etkileşim mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. İyon değıştirme mekanizması çözeltide bulunan YAM'lerin pozitif şarjlı organik katyonları ($R(CH_3)_3N^+$, R: (C_nH_{2n+1})) ile klinoptilolitın dış yüzey alanında bulunan değışebilir özellikteki katyonlar (Na^+ , Ca^{++} , K^+ ve Mg^{++}) ile yer değıştirmesi ile gerçekleşmektedir. Hidrofobik etkileşim mekanizması ise klinoptilolit yüzeyine adsorplanan YAM molekülleri ile çözeltideki YAM moleküllerinin zincirleri arasında Van der Walls kuvvetleri aracılığıyla meydana gelen etkileşimdir. Elektrostatik etkileşim ise klinoptilolit yüzeyindeki negatif yük merkezleri ile pozitif yüklü organik katyon ($R(CH_3)_3N^+$) arasındaki elektrostatik çekim kuvveti aracılığıyla meydana gelen etkileşimdir.
10. Zincir uzunluğu diğerlerine göre fazla olan HTAB oda sıcaklığında klinoptilolit yüzeyine en yüksek oranda adsorplanan YAM'dir. Bu durum ise hem HTAB molekülleri arasındaki zincir-zincir etkileşiminin TTAB ve DTAB'a göre daha fazla olması ve hem de su içerisindeki çözünürlüğünün daha düşük olması nedeniyle katı fazını daha çok tercih etmesinden kaynaklanmaktadır. YAM'lerin klinoptilolit üzerine maksimum adsorpsiyon miktarları HTAB, TTAB ve DTAB için sırasıyla 2×10^{-4} mol/gr, 1.85×10^{-4} mol/gr ve 1.1×10^{-4} mol/gr'dır.
11. Sadece iyon değıştirme mekanizması ile meydana gelen YAM adsorpsiyon miktarları HTAB, TTAB ve DTAB için sırasıyla yaklaşık olarak 9×10^{-5} , 8×10^{-5} ve 7×10^{-5} mol/g 'dır. YAM lerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu klinoptilolitın

dış yüzey alanında gerçekleşmekte olup, YAM molekül boyutları klinoptilolit kristal yapısındaki kanallara giremeyecek kadar büyük boyuttadır.

12. Çözelti içerisinde farklı değerlikte metal iyonlarının bulunması klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyon miktarını bir miktar düşürmektedir. Bu ise metal katyonları ile organik katyon (HTA^+) arasında, klinoptilolit üzerine adsorplanmada rekabete girmesinden ve bu rekabette daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır. İki ve üç değerlikli katyonlar (Ca^{++} , Al^{+++}) tek değerliklilere (Na^+) göre HTAB adsorpsiyonunu daha olumsuz etkilemektedir.
13. pH değişiminin HTAB adsorpsiyon miktarına etkisi yoktur. Bu durum ise elektrostatik etkileşim ile meydana gelen adsorpsiyon miktarının diğer iki mekanizmaya göre çok daha az olduğunu göstermektedir.
14. Homokatyonik (Na-Klin., K-Klin. ve Ca-Klin.) forma dönüştürülen klinoptilolitlerle yapılan HTAB adsorpsiyon çalışması doğal klinoptilolit ile Na-Klin. ve Ca-Klin.'in HTAB adsorpsiyon kapasitesi hemen hemen aynı ancak K-Klin.'inki daha düşüktür. K-Klin.'in HTAB adsorpsiyon kapasitesinin diğer formlara ve doğal klinoptilolite göre daha az olması potasyumun, sodyum ve kalsiyuma nazaran iyon değiştirme kabiliyetinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.
15. Hem asit ve hem de ısı aktivasyon işlemi klinoptilolit HTAB adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir. Isıl aktif klinoptilolit maksimum HTAB adsorpsiyon kapasitesi 1.9×10^{-4} mol/gr iken, asit aktif klinoptilolit maksimum HTAB adsorpsiyon kapasitesi 1.5×10^{-4} mol/gr'dır. Isıl işlem neticesi adsorpsiyonda meydana gelen azalma klinoptilolit dış yüzey alanındaki iyon değiştirme özelliğine sahip katyonların klinoptilolit kanallarına doğru difüzlenererek katyon değiştirme kapasitesini düşürmesinden dolayıdır (Barrer, 1964). Asit işlem neticesi HTAB adsorpsiyonda meydana gelen azalma ise asit etkisiyle kısmen de olsa klinoptilolit kristal yapısında meydana gelen dealüminasyon ile klinoptilolit katyon miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır.
16. Saf su içerisinde yapılan desorpsiyon çalışmaları sonucunda klinoptilolit yüzeyine adsorplanan HTAB'ın yaklaşık %10'u desorbe olmaktadır. Desorpsiyon işlemi muhtemelen klinoptilolit yüzeyine hidrofobik etkileşim yoluyla adsorplanan moleküllerden kaynaklanmaktadır.

17. YAM lerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunu tam olarak temsil edebilecek bir denklem modeli olmamakla birlikte bunlar içerisinde gerek adsorpsiyon denklemlerindeki kriterler ve gerekse adsorbat-adsorban özellikleri bakımından en uygun olabilecek modelin Modifiye Frumkin modeli olduğu söylenebilir. Modifiye Frumkin modeline göre elde edilen termodinamik parametreler sonucunda adsorpsiyon serbest enerji (ΔG) değerleri HTAB, TTAB ve DTAB için sırasıyla -36.33 kJ/mol, -32.46 kJ/mol ve -31.57 kJ/mol olup zincir uzunluğunun azalmasına paralel olarak ΔG değerleri azalmaktadır. Bu veriler ise zincir uzunluğu en fazla olan HTAB'ın TTAB ve DTAB'a göre klinoptilolit üzerine daha çok adsorplandığını göstermektedir.
18. YAM lerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunda meydana gelen gelen serbest enerji (ΔG_{ads}) değeri ΔG_{iyon} değiştirme, $\Delta G_{zincir-zincir}$ ve $\Delta G_{elektrostatik}$ değerlerinin toplamından oluşmaktadır. Klinoptilolit üzerine YAM adsorpsiyonunun entalpi (ΔH_{ads}) değerleri HTAB, TTAB ve DTAB için sırasıyla -90.46 kJ/mol, -57.12 kJ/mol ve 50.97 kJ/mol ve adsorpsiyon serbest enerjisine entropik katkıyı ifade eden $-T\Delta S$ değerleri ise yine sırasıyla 54.13 kJ/mol, 24.66 kJ/mol ve -82.54 kJ/mol'dür. Buna göre YAM'lerin adsorpsiyon serbest enerjisinde entalpik katkının entropik katkıya göre daha etkin olduğu anlaşılmaktadır. Entalpik katkı daha çok iyon değiştirme bölgesinde etkin olurken entropik katkı zincir-zincir etkileşimlerinde rol oynamaktadır.
19. YAM lerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyon entropisi (ΔS) değerleri HTAB, TTAB ve DTAB için sırasıyla -0.20 kJ/molK, -0.08 kJ/molK ve 0.27 kJ/molK'dir. En yüksek negatifliğin HTAB için olması, diğerlerine göre HTAB moleküllerinin klinoptilolit üzerine daha çok adsorplanarak sistemdeki düzensizliğin daha fazla azaldığını göstermektedir.
20. YAM lerin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonu hem kimyasal (iyon değiştirme mekanizması) ve hem de fiziksel (hidrofobik ve elektrostatik etkileşim mekanizması) adsorpsiyonu kapsamaktadır. YAM'ler içerisinde klinoptilolit üzerine en yüksek oranda adsorplananı HTAB olduğu için klinoptilolit yüzeyinin modifiye edilerek organo-klinoptilolit (OK) hazırlama işlemi HTAB ile gerçekleştirilmiştir.
21. Doğal klinoptilolit (DK) üzerine non-iyonik organik kirleticilerin (anilin ve nitrobenzen) adsorpsiyon kapasitesi çok düşük düzeyde iken HTAB ile yüzeyi

modifiye edilen klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek oranda artmıştır. Örneğin DK ile anilin adsorpsiyonu sıfır düzeyde iken OK ile 1000 mg/lt denge konsantrasyonunda 8 mg/gr'a yükselmektedir. Yine DK ile nitrobenzen adsorpsiyon miktarı 500 mg/lt denge konsantrasyonunda 3 mg/gr iken aynı konsantrasyonda OK ile elde edilen adsorpsiyon miktarı 20 mg/gr'dır.

OK üzerine nitrobenzen adsorpsiyonu aniline göre daha yüksek orandadır. Bu durum ise bu organik kirleticilerin su içerisindeki çözünürlüklerinin ve organik-su fazındaki dağılım katsayılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Oda sıcaklığında su içerisindeki anilin ve nitrobenzenin çözünürlükleri sırasıyla 3.6 mg/lt ve 1.9 mg/lt'dir. Ayrıca oktanol-su çözeltisi içerisinde anilin ve nitrobenzene ait dağılım katsayılarının logaritmik değerleri sırasıyla 0.95 ve 1.85'dir. Her iki husus da nitrobenzenin aniline göre organik fazı daha çok tercih ettiğini ve bu nedenle de OK üzerine daha çok adsorplandığını göstermektedir.

22. Organo-klinoptilolit (OK) üzerine non-iyonik organik kirleticilerin (anilin ve nitrobenzen) adsorpsiyonu Freundlich adsorpsiyon modeli ile temsil edilebilir. Freundlich modeline göre OK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu serbest enerji değerleri sırasıyla -4.91 kJ/mol ve -10.51 kJ/mol'dür. DK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonu serbest enerji değerleri ise sırasıyla -1.16 kJ/mol ve -8.14 kJ/mol'dür.
23. Kesiksiz sistemde (kolonda) klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu çalışmasından elde edilen kırılma eğrisine göre 62.68 BV değerinde kırılma noktasına ulaşılırken 282.07 BV değerinde 0.74 C/C₀ değerine ulaşılmaktadır. Yine kırılma eğrisine göre klinoptilolit HTAB adsorpsiyon kapasitesi 4.39 mg/cm³'dür. Kolonda HTAB ile modifiye edilerek hazırlanan OK üzerine yine aynı kolonda ayrı ayrı nitrobenzen ve anilin adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen kırılma eğrilerine göre anilin için 28.09 BV değerinde kırılma noktasına ulaşılırken, 156.71 BV değerinde ise 0.75 C/C₀ değerine ulaşılarak işlem tamamlanmaktadır. Nitrobenzen için elde edilen kırılma eğrisine göre yine 28.09 BV değerinde kırılma noktasına ulaşılmakta olup 156.71 BV değerinde ise 0.76 C/C₀ değerine ulaşılarak işlem tamamlanmaktadır. Kolonda OK üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.47 mg/cm³ ve 0.57 mg/cm³'dür.

KAYNAKLAR

- Abrudean, M., Baldea, A. and Axente, D., 1985. Hydrogen Recovery From Hydrogen-Nitrogen Mixture By Selective Adsorption On Natural Clinoptilolite, *Zeolites*, **5**, 211-212
- Ackley, M.W. and Yang, R.T., 1991. Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolites, *AIChE Journal*, **37**, no.11, 1645-1656
- Ackley, M.W., Giese, R.F. and Yang, R.T., 1992. Clinoptilolite: Untapped Potential For Kinetic Gas Separations, *Zeolites*, **12**, 780-788,
- Ackley, M.W. and Yang, R.T. , 1991 Adsorption Characteristics Of High-Exchange Clinoptilolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2523-2530
- Alberti, A., 1975. The Crystal Structure Of Two Clinoptilolites, *Tscherm. Miner. Petr. Mitt.*, **22**, 25-37,
- Alietti, A., Brigatti, M.F. and Poppi, L., 1977. Natural Ca-Rich Clinoptilolite (Heulandites of Group 3), New Data and Review, *N.Jb. Min. Mh.*, **11**, 493-501
- Ames, L.L., 1960. The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite, *Am.Min.*, **45**, 689-700,
- Ames, L.L., 1961. Cation Sieve Properties of The Open Zeolites Chabazite, Mordenite, Erionite and Clinoptilolite, *Am. Min.*, **46**, 1120-1131,
- Ames, L.L., 1962. Effect of Base Cation On The Cesium Kinetics Of Clinoptilolite, *Am. Min.*, **47**, 1310-1316
- Ames, L.L., 1963. Synthesis of A Clinoptilolite-Like Zeolite, *Am. Min.*, **48**, 1374-1381
- Armbruster, T. and Gunter, M.E., 1991. Stepwise Dehydration Of Heulandite-Clinoptilolite From Succer Creek, Oregon, U.S.A: A Single Crystal X-Ray Study At 100 K, *Am. Min.*, **76**, 1872-1883
- Atak, S., 1990. Flotasyon İlkeleri ve Uygulamaları, İTÜ Vakfı, Yayın no: 34, İstanbul
- Axente, D., Abrudean, M. and Baldea, A., 1983. Adsorption On Romanian Natural Clinoptilolite, *Zeloites*, July, **3**, 259-260

- Aytekin, V.**, 1993. Metalurji Termodinamiği, İTÜ Kütüphanesi, Sayı 1513, İstanbul.
- Baes, C.F. and Mesmer, R.E.**, 1976. The Hydrolysis Of Cations, Wiley, New York.
- Barrer, R.M. and Makki, M.B.**, 1964. Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite, *Can. Jn. Of Chemistry*, **42**, 1481-1487.
- Barrer, R.M., Paradopoulos, R. and Rees, L.V.C.**, 1967. Exchange Of Sodium in Clinoptilolite by Organic Cations, *Jn. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2047-2063.
- Barrer, R.M.**, 1978. Zeolites and Clay Minerals As Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London.
- Bayraktar, Y.**, 1999. Kişisel Görüşme.
- Belçer Baykal, B., Akça Güven, D., Yalçın, Ç. ve Günez, Ş.**, 1996. Klinoptilolit Kullanımı ile Atık Sulardan Amonyak Giderimi, *İTÜ Araştırma Raporu*, SKKD Cilt 6, Sayı 1, 25-32.
- Beveridge A. and Pickering W.F.**, 1983. The Influence of Surfactants On The Adsorption of Heavy Metal Ions By Clays, *Water Res.*, **17**, 215-225.
- Bish, L.D.**, 1984. Effects Of Exchangeable Cation Composition On The Thermal Expansion/Contraction Of Clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, **32**, no.6, 444-452.
- Biswas, S.C. and Chattoraj, D.K.**, 1998. Kinetics of Adsorption of Cationic Surfactants At Silica-Water Interface, *Jn. of Colloid and Interface Science*, **205**, 12-20.
- Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G.**, 1984. Removal Heavy Metals From Waters by Means Of Natural Zeolites, *Water Res.*, **18**, no.12, pp. 1501-1507.
- Boles, J.R.**, 1972. Composition, Optical Properties, Cell Dimensions and Thermal Stability of Some Heulandite Group Zeolites, *Am. Min.*, **57**, 1463-1493.
- Bolto, B.A. and Pawlowski, L.**, 1987. Wastewater Treatment By Ion-Exchange, E. And F.N. Spon, New York.
- Breck, D. W.**, 1974. Zeolite Molecular Sieves, John Wiley, New York, p.771,
- Brownawell, B.J., Chen, H., Collier, J.M. and Westall, J.C.**, 1990. Adsorption Of Organic Cations To Natural Materials, *Env. Sci. Tech.*, **24**, 1234-1241.
- Burriesci, N., Arcoraci, C., Giordano, N. And Antonucci, P.L.**, 1985. Zeolites From Pumice and Tuff as Evaluation of Pozzolan Cement Constituents, *Zeolites*, **5**, March, 96-100.

- Bush, A.L.**, 1974. National Self-Sufficiency in Lightweight Aggregate Resources, *Minutes, 25th. Ann. Meet. Perlite Inst.*, Colorado Springs, Colo, April, 18-23.
- Carey, W.L. and Bish, D.L.**, 1997. Calorimetric Measurement Of The Enthalpy Of Hydration Of Clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, **45**, no.6, 826-833.
- Channon, Y.M., Catlow, C.R.A., Jackson, R.A. and Owens, S.L.**, 1995. Loading and Location of Water Molecules in The Zeolite Clinoptilolite, in: *Zeolites: A Refined Tool For Designing Catalytic Sites, Studies In Surface Science and Catalysis*, **97**, 117-124 , B.V., Amsterdam.
- Charles, H. and Vamos, R.J.**, 1995. Hazardous and Industrial Waste Treatment, *Prentice-Hall Inc.*, New Jersey.
- Chelischev, N.F., Martynova, N.S., Fakina, L.K. and Berenshtein, B.G.**, 1974. Ion Exchange Of Heavy Metals On Clinoptilolite, *Dokl. Akad. Nauk. SSR*, **217**, 1140-1141.
- Chen, G., Han, B. and Yan, H.**, 1998. Interaction Of Cationic Surfactants With Iron and Sodium Montmorillonite Suspensions, *Jn. Of Coll. And Interface Sci.*, **201**, 158-163.
- Crozier, R.D.**, 1992. Flotation Theory, Reagents and Ore Testing, Pergamon Press, Oxford.
- Csicsery, S.M.**, 1984. Shape-Selective Catalysis in Zeolites, *Zeolites*, **4**, July, 202-213.
- Çelik, M.S.**, 1982. Precipitation / Redissolution / Reprecipitation Phenomenon In Sulfonate-Inorganics Systems, *Ph.D. Thesis*, Colombia University, USA.
- Çelik, M.S.**, 1997, *Ders Notları* (basılmamış), İTÜ.
- Çetinel, G., Esenli, F. Ve Baş, H.**, 1996. Diğer Endüstri Mineralleri, *DPT Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Cilt 1, 178-199, Ankara.
- Despic, A. and Parkhutik, V.**, 1989. Modern Aspects of Electro-Chemistry, eds: *J.O.M.Bock, R.E.White and B.E.Comway*, Plenum Press, New York.
- Dorfner, K.D.**, 1977. Ion Exchangers: Properties and Applications, Ann. Arbor, Michigan.
- Esenli, F.**, 1992. Gördes Çevresindeki Neojen Serilerin ve Zeolitleşmenin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bil.Ens.,İstanbul.
- Flanigen, M.**, 1991. Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective, in: *Introduction To Zeolite Science and Practies* (eds: H.Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen), pp. 13-35, Elseiver, Amsterdam.

- Fu, P.L.K. and Symons, J.M.,** 1990. Removing Aquatic Organic Substances By Anion Exchange Resins, *Jn.am. Water works Assoc.*, **82**, 10, 70-77.
- Fuerstenau, M.C.,** 1995. Oxide and Silicate Flotation, *in: Flotation Science and Technology*, ed: K.A. Matis, Marcel Dekker Inc., New York.
- Fuerstenau, D.W., Healy, T.W. and Somasundaran, P.,** 1964. The Role Of The Hydrocarbon Chain Of Alkyl Collectors in Flotation, *TRANSACTIONS, AIME*, **229**, 321-325.
- Galli, E.,** 1975. Crystal Structure Refinement of Mazzite, *Rend Soc. Ital. Miner. Petrol.*, **31**, 599-612.
- Gitipour, S., Bowers, M.T. and Bodocsi, A.,** 1997. The Use Of Modified Bentonite For Removal Of Aromatic Organics From Contaminated Soil, *Jn. Of Colloid and Interface Sci.*, **196**, 191-198.
- Goto, Y.,** 1977. Synthesis Of Clinoptilolite, *Am. Min.*, **62**, 330-332.
- Gottardi, G. and Galli, E.,** 1985. Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin.
- Griffiths, J. ,** 1987. Zeolites Cleaning Up, *Industrial minerals*, January, pp.19-33.
- Haggerty, G.M. and Bowman, R.S.,** 1994. Sorption Of Chromate And Other Inorganic Anions By Organo-Zeolite, *Env. Sci. Tech.*, **28**, 452-458.
- Hancher, C.W., Taylor, P.A. and Napier, J.M.** 1979. Operation of A Fluidized Bed Reactor for Denitrification, *in: Biotechnology in Energy Production and Conversion, Biotechnol. Bioeng. Symp.*, No.8, 361-378, John Wiley, New York.
- Hançer, M.,** 1994. Uygun Çözeltilerle Boraksın Flotasyon Kimyasının İncelenmesi, *Y.Lisans Tezi, İTÜ Fen Bil. Ens.*, İstanbul.
- Harland, C.E.,** 1994. Ion Exchange Theory and Practise, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Hawkins, D.B.,** 1967. Zeolite Studies 1. Synthesis Of Some Alkaline Earth Zeolites, *Material Res. Bull.*, **2**, 951-958.
- Hayworth, J.S. and Burris, D.R.,** 1997. Nonionic Surfactant-Enhanced Solubilization And Recovery Of Organic Contaminants From Within Cationic Surfactant-Enhanced Sorbent Zones. 1. Experiments, *Env. Sci. Tech.*, **31**, 1277-1283.
- Hazardous Chemical Desk Reference,** 1991. Ed.: Lewis R.J., Nowstand Reinhold, New York.
- Helferrich, F.,** 1962. Ion Exchange, Mc Graw-Hill, New York.

- Hlavay, J., Vigh, G., Olaszi, V. and Inczedy, J.,** 1983. Ammonia And Iron Removal From Drinking Water With Clinoptilolite Tuff, *Zeloites*, vol.3, july, 188-190.
- Holmes, D.A.,** 1994. Zeolites, in: *Industrial Minerals and Rocks* (4th ed.), ed: Carr, Donald, Littelton, Co, Society for Mining, Metalurgy and Exploration, Inc., p.1129-1158.
- İnel, O.,** 1993. Doğal ve Aktiflenmiş Zeolitte Amonyum İyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu, 6. *Ulusal Kil Semp.*, Anadolu Ü., Eskişehir, s.525-532.
- Jama, M.A. and Yücel, H.,** 1990. Equilibrium Studies Of Sodium-Ammonium, Potassium-Ammonium and Calcium-Ammonium Exchanges On Clinoptilolite Zeolite, *Sep. Sci. and Tech.*, **24**(15), 1393-1416.
- Kallo, D. Papp, J. and Vaylon, J.,** 1982. Adsorption and Catalytic Properties of Sedimentary Clinoptilolite and Mordenite From Tokaj Hills, Hungary, *Zeolites*, **2**, 13-16.
- Katayama, N., Kubo, K. and Hirono, S.,** 1974. Genesis of Uranium Deposites of The Tono Mine, Japan, *Proc. Symp. Formation of Uranium Ore Deposites*, Athene, Greece, May, p. 437-452.
- Kato, M., Satokawa, S. And Itabashi, K.,** 1997. Syntetic Clinoptilolite and Distribution Of Aluminum Atoms In The Framework Of HEU Type zeolites, in: *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis*, **105**, pp.229-235, eds: Hakze chon, Son-Kilhm and Young sun Uh, Elsevier Science, B.V.
- Knowlton, G.D., White T.R., Mckague, H.L.,** 1981. Thermal Study Of Types Of Water Associated With Clinoptilolite, *Clays and Clay Min.*, **29** (5), 403-411.
- Kondo, T. and Wagai, B.,** 1968. Experimental Use Of Clinoptilolite-Tuff As Diatery Supplements For Pigs, Yotonkai, May.
- Koyama, K. and Takeuchi, Y.,** 1977. Clinoptilolite: The Distribution Of Potassium atoms and Its Role In Thermal Stability, *Z. Kristallogr.*, **145**, 216-239.
- Kunin, R.,** 1963. Ion Exchange Resins, Wiley, New York.
- Kunin, R. and Helferrich, F.G.,** 1983. Mass Transfer Kinetics Of Ion Exchange, Jhon Wiley and Sons. Inc., New York.
- Kurama, H.,** 1994. "Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması", *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniv., Fen Bil. Ens., Eskişehir.
- Lahav, O. and Green, M.,** 1998. Ammonium Removal Using Ion Exchange And Biological Regeneration, *Water Res.*, **32**, no. 7, 2019-2028.

- Lee, J.F., Crum, J.R. and Boyd, S.A., 1989.** Enhanced Retention Of Organic Contaminants By Soil Exchanged With Organic Cations, *Env. Sci. Tech.*, **23**, 1365-1372.
- Leja, J., 1982.** Surface Chemistry Of Froth Flotation, Plenum Press, New York.
- Li, Z. and Bowman, R.S., 1997.** Counterion Effects On The Sorption Of Cationic Sufactant and Chromate On Natural Clinoptilolite, *Env. Sci. Tech.*, **31**, 2407-2412.
- Li, Z., Roy, S.J., Zou, Y. and Bowman R.S., 1998.** Long-Term Chemical And Biological Stability Of Surfactant-Modified zeolite, *Env. Sci. Tech.*, **32**, 2628-2632.
- Liberti, L. and Helfferrich, F.G., 1983.** Mass Transfer And kinetics Of Ion Exchange, Martinus Nijhoff Publishers, Netherland.
- Mangelson, K.A. and Lauch, R.P., 1990.** Removing and Disposing of Radium From well Water, *J. Am. Water works assoc.*, **82**, 5, 61-70.
- Margulies, L., rozen, H. and Nir, S., 1988.** The Influence of Surfactants On The Adsorption Of Heavy Metal Ions By Clays , *Water Res.*, **17**, 215-225.
- Matis, K.A., 1995.** Flotation Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York.
- Mason, B. and Sand, L.B., 1960.** Clinoptilolite From Patagonia: The Relationship Between Clinoptilolite and Heulandite, *Am. Min.*, **45**, 341-350.
- Maxwell, I.E. and Stork, W.H.J., 1991.** Hydrocarbon Processing With Zeolites, in: *Introduction To Zeolite Science and Practies* (eds: H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen), pp.571-630, Elseiver, Amsterdam.
- Meier, W.M., 1968.** Zeolite Structures, in Molecular Sieves, *Society Of Chemical Industry*, pp.10-27, London.
- Mercer, B.W., Ames, L.L. Touhill, C.J., Van Slyke, W.K. and Dean, R.B., 1970** Ammonia Removal From Secondary Effluents by Selective Ion-Exchange, *Jn. Water Pollut. Cont. Fed.*, **42**, R95- R107
- Merkle, A.B. and Slaughter M., 1968.** Determination And Refinement Of The Structure Of Heulandite, *Am. Min.*, **53**, 1120-1138.
- Milonjic, S.K., Ceranic, J.S. and Petković, M.DJ., 1989.** A Gas Chromatographic Study Of The Adsorption Of Organics On Thermally Treated Clinoptilolite, *Chromatographia*, **27**, no. 7/8, 306-310.
- Ming, D.W. and Dixon, J.B., 1987.** Quantitative Determination Of Clinoptilolite In Soils By A Cation-Exchange Capacity Method", *Clays and Clay Min.*, **35**, No: 6, 463-468.

- Mortier, W.J. and Pearce, J.R.**, 1981. Thermal Stability Of The Heulandite Type Framework: Crystal structure Of The Calcium/Ammonium Form Dehydrate At 483 K, *Am.Min.*, **66**, 309-314.
- Mumpton, F.A.**, 1978. Natural Zeolites : A New Industrial Mineral Commodity, in: *Natural Zeolites : Occurrence, Properties and Use* (eds:L.B. Sand and F.A. Mumpton), pp.1-27, Pergamon Press,Oxford.
- Mumpton, F.A.**, 1960. Clinoptilolite Redefined, *The Am. Min.*, **45**, March-April, 351-369.
- Narine,D.R. and Guy, D.**, 1981. Interactions Of Some Large Cations With Bentonite in Dilute Solutions, *Clays and Clay Min.*, **29**, no.3, 205-212.
- Neel,D.**, 1992. Quantification of BTX Sorption To Surface-Altered Zeolites, Hydrology Open File Report No:H92-2, New Mexico Institute Of Mining and Technology.
- Nikolova,R. And Ivanov,D.**, 1975. Possible Use Of Natural Clinoptilolite As A Catalyst Carrier, *Khim.Ind. (Sofia)*, **47**, 175-177.
- Noll,K.E., Gounaris,V. and Hou, W-S.**, 1992. Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers Inc., Michihan, USA.
- Norris, J., Giese, R.F. and Costanzo P.M.**, 1992. Hydrophobic Nature Of Organo-Clays As a Lewis Acid/Base Phenomenon, *Clays and Clay Min.*, **40**, no. 3, 327-334.
- Nzengung, V., Nkedi-Kizza, P., Jessup, R.E., and Voudrias, E.A.**, 1997. Organic Cosolvent Effects On Sorption Kinetics Of Hydropobic Organic Chemicals By Organoclays, *Env. Sci. Tech.*, **31**, 1470-1475.
- Olah,J., Papp,J., Mesrazos-Kis, A., Mucsi,G.Y. and Kallo, D.**, 1989. Simultaneous Seperation of Suspended solids, Ammonium and Phosphate Ions From Waste Water by Modified clinoptilolite, in: *Zeolites As Catalysts, Sorbents And detergent Builders*, eds: H.G.Karge, J.Weitkamp, pp.717-719, Elsevier, Amsterdam.
- Partzko,A. and Dekany, I.**, 1993. Ion Exchange and Molecular Adsorption Of A Cationic Surfactant On Clay Minerals, *Colloids and Surface A:Physicochemical and Engineering Aspects*, **71**, 299-307.
- Petrol Ofisi**, 1980., Yakıtlar ve Yağlar, Ankara.
- Pond,W.G. and Yen,J.J.**, 1987. Effect Of Supplemental Carbadox, an Antibiotic Combination, or clinoptilolit On Weirhgt Gain And Organ Weights Of Growing Surine Fed Maize or Rye As The Grain sources, *Nutrition Report International*, **35**, no.4, 801-809.
- Perry's Chemical engineers'handbook**, 1984. Ed.:Don W. Green, (sixth edition) Mc Graw-Hill Book Company, USA.

- Pozas, C., Quintanilla, D.D., Perez-Pariente, J., Malherbe, R.R. and Magi, M., 1989. Hydrothermal Transformation Of Natural Clinoptilolite to Zeolites Y and P₁. Influence Of The Na, K Content, *Zeolites*, **9**, 33-39,
- Quanchang, Z., Mingdi, S., Changlu, D., Huarui, Y., Zhang, Q and Zhigou, Z., 1985. Use Of Clinoptilolite in Paper Industry as Filler Of Paper, in: *Zeolites; Synthesis, Structure, Technology and Application, Studies in Surface Science and Catalysis*, eds: B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik, **24**, pp.531-538, Elsevier Science publishers B.V., Amsterdam.
- Robinson, J.W. (ed.), 1991. Practical Handbook of Spectroscopy, CRC Press, Inc., Florida, USA.
- Reed, B.E., 1994. Use Of Granular Activated Carbon Columns For Lead Removal, *Jn. Of Enviromental Eng.*, **120**, no.2, March/April.
- Sabah, E., 1998. Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolitinin Adsorpsiyon Mekanizmasının Açıklanması, *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniv., Fen Bil. Ens., Eskişehir.
- Sarıkaya, Y., 1993. Fizikokimya, Özkan Matbaacılık San., Ankara.
- Seven, C. and İnel, O., 1997. Bazı Silikat Minerallerinde Organik Katyon Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi, *8.Ulusal Kil Sempozyumu*, DPÜ, Kütahya, 24-27 Eylül.
- Sirkecioğlu, A., 1993. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin (NH₄)⁺ Değişimi ve CO₂ Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bil. Ens., İstanbul.
- Sirkecioğlu, A., Altav, Y. and Erdem-Şenatahar, A., 1995. Adsorption Of H₂S And SO₂ On Bigadiç Clinoptilolite, *Sep. Sci. and Tech.*, **30**(13), 2447-2762.
- Sheppard, R.A., 1974. Zeolites in Sedimentary Deposits of The United States – A Review, Molecular Sieve Zeolites-I, *Am.Chem.Soc.Advances in Chemistry Series*, **101**, 279-310.
- Smith, J.A., Jaffe, P.R. and Chiou, C.T., 1990. Effect Of Ten Quaternary Ammonium Cations On Tetrachloromethane Sorption To Clay From Water, *Env. Sci. Tech.*, **24**, 1167-1172.
- Somasundaran, P. and Fuerstenau, D.W., 1966. Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface, *The Journal of Physical Chemistry*, **70**, Number 1, 90-96.
- Somasundaran, P., Healy, T.W. and Fuerstenau, D.W., 1964. Surfactant Adsorption at the Solid-Liquid Interface-Dependence of Mechanism on Chain Length, *The Journal of Physical Chemistry*, **68**, Number.12, 3562-3566.

- Subramminan,S., Clifford,D. and Vijeswarapu,W.,** 1990. Evaluation Ion Exchange For Removing Radium From Ground Water, *J.Am.Water Works Assoc.*, **82**, 5, 61-70.
- Standal, S.H., Blokhuis,A.M., Haavik, J., Skauge, A. and Barth, T.,** 1999. Partition Coefficients and in Oil/Water Model Systems, *Jn. of Colloid and Interface Sci.*, **212**, 33-41.
- Stojanovic,d.,** 1972. Zeolite-Containing Volcanic Tuffs and Sedimentary Rocks in Serbian, *Proc.Serb.geol.Soc.* pp.9-20.
- Sugiyama,K. and Takeuchi, Y.,** 1986. Distribution of Cations and Water Molecules in The heulandite-Type Framework, in: *New Developments in Zelite Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis*, eds: Y.Murakamai, A.Iijima and J.W.Ward, **28**, pp.1047-1054, Elsevier, Tokyo.
- Sullivan, E.J.,Hunter, D.B. and Bowman,R.S.,** 1997. Topological and Thermal Properties of Surfactant-Modified Clinoptilolite Studied by Tapping-ModeTM Atomic Force Microscopy and High-Resolution Thermogravimetric Analysis, *Clays and Clay Min.*, **45**, 1, 42-53.
- Sullivan, E.J.,Carey,J.W. and Bowman,R.S.,** 1998. Thermodynamics of Cationic Surfactant Sorption Onto Natural Clinoptilolite, *Jn. of Colloid and Interface Sci.*, **206**, 369-380.
- Szynkarczuk,J., Kan,J., Hassan,A.J. and Donini,J.C.,** 1994. Electrochemical Coagulation of Clay Suspensions, *Clays and Clay Min.*, **42**, no.6, 667-673.
- Tamura,K.,** 1974. High Strength Porous Glass, Japan Patent, No. 74098817.
- Tarasevich, Y.I., Polyakov, V.E. and Bodekha, L.I.,** 1987. "The Structure and Location of Aqua-Cations of the Alkali, Alkaline Earth and Transition Metals in the Clinoptilolite Structure" *Russian J.Physical Chemistry*, **61** (1), 74-77.
- Torii,K.,** 1978. Utilization Of Natural Zeolites in Japan, in:*Natural Zeolites (Occurrence, Properties, Use)* eds: L.B.Sand and F.A.Mumpton, pp.441-450., Pergamon Press, New York
- Townsend, R.P.** 1991. Ion Exchange in Zeolites, in: *Introduction to Zeolite Science and Practice*, pp.359-390. Eds: H.Van Bekkum; E.M.Flanigen and J.C.Jansen, Elsevier, Amsterdam.

- Turan, M., Çelik, M.S., Alp, K., Ersoy, B. ve Gülşen, H., 1999.** Anaerobik Akışkan Yataklı Reaktörlerde Granüle Modifiye Klinoptilolit (GMK) Kullanarak Atıksulardan Toksik Organiklerin Uzaklaştırılması, Araştırma projesi, İTÜ İnş. Fak. Çevre Müh. Böl.
- Ülkü, S. 1986.** Natural Zeolites in Energy Storage and Heat Pumps, in: *New Developments in The Heulandite Type Framework, Studies in Surface Science and Catalysis*, **28**, eds: Y. Murakami, A. Lijima and J. W. Ward, Elsevier, pp.1047-1054, Tokyo.
- Ünal, S., Pişkin, S. ve Williams, A., 1994.** Coal Gasification, in: *Coal (Resources, Properties, Utilization, Pollution)*, ed: Orhan Kural, pp.353-378, İTÜ, İstanbul.
- Van Olphen, H., 1977.** An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Wiley, New York.
- Vaughan, D.E.W., 1978.** Properties of Natural Zeolites, in: *Natural Zeolites (Occurrence, Properties, Use)*, eds: L. B. Sand and F. A. Mumpton, pp.353-371, Pergamon Press, New York.
- Virta, R.L., 1998.** Mineral Industry Surveys, U.S. Geological Survey, Annual Review, July.
- Wakamatsu, T. and Fuerstenau, D.W., 1973.** Effect of Alkyl Sulfonates On The Wettability of Alumina, *Trans, AIME*, **254**, 123- .
- Woo, H.C., Lee, K.H. and Lee, J.S., 1996.** Catalytic Skeletal Isomerization Of n-Butenes To iso-Butene Over Natural Clinoptilolite Zeolite, *Applied Cat. A : General*, **134**, 147-158.
- Xu, S. and Boyd, S.A. , 1995.** Cationic Surfactant Sorption To a Vermiculitic Subsoil Via Hydrophobic Bonding, *Env. Sci. Tech.*, **29**, 312-320
- Yamagata , 1966.** Effect Of Zeolite As Soil Conditioners, Internal Report Of Agricultural Improvement Section, Yamagata, Prefectural Government.
- Yoshinaga, E., et al., 1973.** Organophosphate-Containing Agricultural and Horticultural Granule Formation, *U.S. Patent*, no:3.708,573.
- Yörükoğulları, E., Taşal, E. ve Orhun, Ö., 1991.** Hemodiyaliz Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitlerle Rejenerasyonu, *VI. Ulusal Kil Sempozyumu*, Anadolu Üniv., Eskişehir, 16-20 Eylül. .
- Zhu, L., Li, Y. and Zhang, J., 1997.** Sorption Of Organobentonites To Some Organic Pollutants in Water, *Env. Sci. Tech.*, **31**, 1407-1410.

EKLER

Tablo A.1: Klinoptilolit pH profili

Zaman (dak.)	Bazik PH	Asidik pH	Doğal pH
0	11,55	2,9	6,03
2	11,22	5,72	8,98
4	11,10	6,02	9,18
6	11,10	6,22	9,24
8	11,05	6,41	9,26
10	10,85	6,54	9,27
15	10,80	6,82	9,26
30	10,72	7,15	9,30
60	10,61	8,05	9,32
90	10,50	8,17	9,26
120	10,20	8,27	9,20
180	10,08	8,23	9,11
240	10,00	8,25	9,02
300	10,00	8,22	9,00

Tablo A.2: Katı oranına göre klinoptilolit zeta potansiyeli

Katı Oranı (%)	Zeta Potansiyel (milivolt)
0,1	-30,7
0,3	-30,4
0,5	-33,8
0,7	-32,7
1	-33,5
3	-34
5	-30,1
8	-35,2
15	-38
20	-31,8

Tablo A.3: Klinoptilolit sıfır yük noktası tayini

İletkenlik (μ mh/cm)	pH	Zeta Pot. (mV)
$5,58 \times 10^3$	2,00	-18,50
$3,39 \times 10^3$	2,58	-19,40
$2,66 \times 10^3$	3,00	-22,90
$2,27 \times 10^3$	3,80	-26,30
$2,20 \times 10^3$	4,90	-25,00
$2,12 \times 10^3$	5,85	-28,70
9,2	6,80	-27,10
$2,02 \times 10^3$	7,74	-29,50
$2,05 \times 10^3$	8,81	-34,60
59	9,96	-37,90
397	10,96	-40,30
$2,63 \times 10^3$	11,55	-39,20
$3,97 \times 10^3$	12,05	-38,20

Tablo A.4 : Klinoptilolit'in zeta potansiyeli üzerine NaCl'in etkisi

NaCl (mol/lit)	Zeta Pot. (mV)	pH	İletkenlik (μmhos/cm)
0	-30,1	9,20	59,2
10 ⁻⁴	-30,8	8,97	133,6
5x10 ⁻⁴	-30,5	9,00	160,7
10 ⁻³	-29,7	8,90	194,5
5x10 ⁻³	-30,5	8,70	600
10 ⁻²	-28,5	8,13	1,26x10 ³
2x10 ⁻²	-26,2	8,20	3,44x10 ³
3x10 ⁻²	-24,1	8,23	7,9x10 ³

Tablo A.5 : Klinoptilolit'in zeta potansiyeli üzerine NH₄Cl'in etkisi

NH ₄ Cl (mol/lit)	Zeta Pot. (mV)	pH	İletkenlik (μmhos/cm)
0	-30,1	9,20	59,2
10 ⁻⁴	-30,5	9,27	100,3
5x10 ⁻⁴	-33,1	9,20	142
10 ⁻³	-29,7	9,06	192
5x10 ⁻³	-29,5	8,53	700
10 ⁻²	-28,1	8,25	1310
2x10 ⁻²	-24,5	8,1	2840
3x10 ⁻²	-22,2	7,81	4070

Tablo A.6 : Klinoptilolit'in zeta potansiyeli üzerine CaCl₂'ün etkisi

CaCl ₂ (mol/lit)	Zeta Pot. (mV)	pH	İletkenlik (μmhos/cm)
0	-30,1	9,20	59,2
10 ⁻⁴	-30,5	8,90	111,6
5x10 ⁻⁴	-26,1	8,90	194
10 ⁻³	-24,2	8,60	310
5x10 ⁻³	-20,1	8,00	1240
10 ⁻²	-14,7	7,80	2360

Tablo A.7 : Klinoptilolit'in zeta potansiyeli üzerine $MgCl_2$ 'ün etkisi

$MgCl_2$ (mol/l)	Zeta Pot. (mV)	pH	İletkenlik ($\mu mhos/cm$)
0	-30,1	9,20	59,2
10^{-4}	-31,2	9,00	127
5×10^{-4}	-27,6	8,83	210
10^{-3}	-26,1	8,60	296
5×10^{-3}	-22,1	7,98	467
10^{-2}	-18,3	7,90	2270
2×10^{-2}	-16,1	7,95	3520
3×10^{-2}	-13	7,95	6310

Tablo A.8 : Klinoptilolit'in zeta potansiyeli üzerine $Al(NO_3)_3$ 'ün etkisi

$Al(NO_3)_3$ (mol/l)	Zeta Pot. (mV)	pH	İletkenlik ($\mu mhos/cm$)
0	-30,10	9,20	59,2
10^{-4}	-27,20	9,16	86,4
5×10^{-4}	-25,00	9,00	97
2×10^{-3}	-20,00	8,40	144
5×10^{-3}	-14,20	7,10	223
10^{-2}	-11,10	6,30	344
3×10^{-2}	10,90	4,20	1040
5×10^{-2}	20,00	3,95	1630

Tablo A.9: HTAB konsantrasyonuna bağlı olarak klinoptilolit'in zeta potansiyelinin değişimi (C_i : Başlangıç Konsantrasyonu, C_d : Denge konsantrasyonu)

C_i (mol/l)	C_d (mol/l)	Zeta potansiyel (mV)	İletkenlik ($\mu mhos/cm$)	pH
0	0	-33	1,2	9
$1,00E-03$	$1,66E-05$	-32,5	203	8,9
$2,00E-03$	$1,64E-05$	-32,3	328	8,85
$3,00E-03$	$2,10E-05$	-31,8	446	8,4
$4,00E-03$	$2,55E-05$	-30,9	486	8,4
$5,00E-03$	$3,50E-05$	-28,5	510	8,24
$6,00E-03$	$6,10E-05$	8,2	545	8,5
$7,00E-03$	$7,90E-05$	30,1	590	8,43
$8,00E-03$	$1,31E-04$	40	635	8,2
$1,00E-02$	$4,42E-04$	42,3	658	8,2
$2,00E-02$	$1,17E-02$	48,5	900	8,2
$3,00E-02$	$2,12E-02$	48	1120	8,2

Tablo A.10:TTAB konsantrasyonuna bağı olarak klinoptilolitin zeta potansiyelinin değişimi
(C_i:Başlangıç Konsantrasyonu, C_d: Denge konsantrasyonu)

C _i (mol/l)	C _d (mol/l)	Zeta potansiyel (mV)	İletkenlik (μmhos/cm)	pH
0	0	-33	1,2	9
1,00E-03	9,34E-06	-32	232	8,7
2,00E-03	1,10E-05	-30,7	356	8,7
3,00E-03	2,10E-05	-30,2	457	8,5
4,00E-03	6,40E-05	-28,5	602	8,5
5,00E-03	1,10E-04	-7,5	655	8,2
5,50E-03	2,50E-04	17,2	685	8,2
6,00E-03	4,06E-04	37,8	723	8,2
8,00E-03	1,00E-03	38,8	817	8,2
1,00E-02	1,70E-03	37,21	905	8,2
1,50E-02	5,00E-03	38,66	1045	8.2

Tablo A.11:DTAB konsantrasyonuna bağı olarak klinoptilolitin zeta potansiyelinin değişimi
(C_i:Başlangıç Konsantrasyonu, C_d: Denge konsantrasyonu)

C _i (mol/l)	C _d (mol/l)	Zeta potansiyel (mV)	İletkenlik (μmhos/cm)	pH
0	0	-33	1,2	9
1,00E-03	7,20E-06	-32,1	198	8,8
2,00E-03	2,40E-05	-31,8	306	8,65
3,00E-03	1,30E-04	-32,0	411	8,5
4,00E-03	4,40E-04	-23	518	8,4
5,00E-03	7,80E-04	-20,0	530	8,5
8,00E-03	1,25E-03	-10,0	551	8,5
1,00E-02	1,50E-03	-3,45	570	8,5
1,50E-02	2,00E-03	3,45	645	8,5
2,00E-02	7,00E-02	18,90	817	8,5
3,00E-02	1,25E-02	23,79	880	8,5
3,50E-02	2,10E-02	24,1	910	8,5

Tablo A.12: HTAB konsantrasyonuna göre çözeltinin yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri (C_i: Başlangıç Konsantrasyonu, C_d: Denge konsantrasyonu)

C _i (mol/lit)	C _d (mol/lit)	Yüzey Gerilimi (dyn/cm)	İletkenlik (μmhos/cm)	Sıcaklık (°C)
0	0	71,00	1,5	23
1,00E-03	1,66E-05	70,50	208	23
2,00E-03	1,64E-05	70,50	323	23
4,00E-03	2,55E-05	65,00	528	23
6,00E-03	6,10E-05	48,00	650	23
8,00E-03	1,31E-04	46,50	655	24
9,00E-03	2,92E-04	43,00	705	24
1,00E-02	4,42E-04	40,00	735	24
1,50E-02	4,62E-03	35,50	800	24
2,00E-02	1,17E-02	36,00	910	24

Tablo A.13: TTAB konsantrasyonuna göre çözeltinin yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri

C _i (mol/lit)	C _d (mol/lit)	Yüzey Gerilimi (dyn/cm)	İletkenlik (μmhos/cm)	Sıcaklık (°C)
0	0	71,00	1,5	24
2,00E-03	1,10E-05	65,00	356	24
4,00E-03	6,40E-05	62,00	595	24
6,00E-03	4,06E-04	52,00	720	24
8,00E-03	1,00E-03	45,00	805	24
9,00E-03	1,50E-03	42,80	850	24
1,00E-02	1,70E-03	40,20	892	24
1,50E-02	5,00E-03	37,80	1025	24
2,00E-02	9,90E-03	37,80	1150	24

Tablo A.14: DTAB konsantrasyonuna göre çözeltinin yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri

C _i (mol/lit)	C _d (mol/lit)	Yüzey Gerilimi (dyn/cm)	İletkenlik (μmhos/cm)	Sıcaklık (°C)
0	0	71,00	1,5	22
2,00E-03	2,40E-05	71,00	306	22
4,00E-03	4,40E-04	60,20	518	22
6,00E-03	1,42E-03	59,20	545	22
8,00E-03	3,25E-03	55,00	551	22
9,00E-03	3,25E-03	54,00	587	22
1,00E-02	4,95E-03	52,80	645	22
1,50E-02	9,00E-03	46,00	817	22
1,80E-02	1,21E-02	43,20	845	22
2,00E-02	1,25E-02	41,00	880	22
2,50E-02	1,70E-02	39,5	1045	22
3,00E-02	2,10E-02	39,5	1100	22
3,50E-02	2,50E-02	39,2	1190	22

Tablo A.15: HTAB konsantrasyonuna bağı olarak klinoptilolit'in flotasyon verimi

Katı miktarı (gr)	Çözelti hacmi (ml)	Kıvam Süresi (dak.)	HTAB (mol/lit)	Yüzen (gr)	Batan (gr)	Verim (%)	pH
1	125	10	8,00E-05	0,08	0,9	8,16	7,7
1	125	10	1,40E-04	0,09	0,89	9,18	7,7
1	125	10	1,60E-04	0,14	0,85	14,14	7,7
1	125	10	1,80E-04	0,6	0,37	61,85	7,7
1	125	10	1,90E-04	0,67	0,2	69,07	7,7
1	125	10	2,00E-04	0,92	0,08	92	7,6
1	125	10	2,10E-04	0,93	0,05	94,9	7,6

Tablo A.16: TTAB konsantrasyonuna bağı olarak klinoptilolit'in flotasyon verimi

Katı miktarı (gr)	Çözelti hacmi (ml)	Kıvam Süresi (dak.)	TTAB (mol/lit)	Yüzen (gr)	Batan (gr)	Verim (%)	pH
1	125	10	1,00E-04	0,08	0,90	8,16	7,7
1	125	10	1,40E-04	0,09	0,89	9,18	7,7
1	125	10	1,60E-04	0,14	0,85	14,14	7,7
1	125	10	1,80E-04	0,60	0,37	61,85	7,7
1	125	10	1,90E-04	0,67	0,20	69,07	7,7
1	125	10	2,00E-04	0,92	0,08	92,00	7,6
1	125	10	2,10E-04	0,93	0,05	94,90	7,6
1	125	10	2,20E-04	0,95	0,05	95,00	7,6

Tablo A.17: DTAB konsantrasyonuna bağı olarak klinoptilolit'in flotasyon verimi

Katı miktarı (gr)	Çözelti hacmi (ml)	Kıvam Süresi (dak.)	DTAB (mol/lit)	Yüzen (gr)	Batan (gr)	Verim (%)	pH
1	125	10	1,40E-04	0,12	0,83	12,63	7,1
1	125	10	1,80E-04	0,1	0,87	10,30	7,1
1	125	10	2,40E-04	0,27	0,65	29,34	7,1
1	125	10	2,60E-04	0,28	0,70	28,57	7,1
1	125	10	2,80E-04	0,33	0,60	35,48	7,1
1	125	10	2,90E-04	0,35	0,55	38,89	7,1
1	125	10	3,00E-04	0,62	0,28	68,89	7,1
1	125	10	3,20E-04	0,85	0,13	86,73	7,1
1	125	10	3,60E-04	0,95	0,04	95,96	7,1

Tablo A.18: HTAB ile klinoptilolit flotasyonunda pH'nın etkisi

Katı miktarı (gr)	Çözelti hacmi (ml)	Kıvam Süresi (dak.)	HTAB (mol/l)	Yüzen (gr)	Batan (gr)	Verim (%)	İlk pH
1	125	10	2,00E-04	0,74	0,19	79,50	2,5
1	125	10	2,00E-04	0,7	0,30	79,50	3,4
1	125	10	2,00E-04	0,81	0,17	82,60	4,4
1	125	10	2,00E-04	0,74	0,21	77,80	5,8
1	125	10	2,00E-04	0,8	0,17	82,40	9
1	125	10	2,00E-04	0,76	0,19	80,00	10,65
1	125	10	2,00E-04	0,67	0,20	77,00	11,9

Tablo A.19: HTAB, TTAB ve DTAB'ın kalibrasyon eğrileri

YAM (5×10^{-4} M) HTAB (ml)	Titran (10^{-3} M) SDS (ml)	YAM (5×10^{-4} M) TTAB (ml)	Titran (10^{-3} M) SDS (ml)	YAM (5×10^{-4} M) DTAB (ml)	Titran (10^{-3} M) SDS (ml)
0,5	0,27	0,5	0,36	0,5	0,24
1	0,48	1	0,64	1	0,5
2	0,9	2	1,22	2	1,03
3	1,3	3	1,79	3	1,54
4	1,7	4	2,43	4	2,08
5	2,09	5	2,88	5	2,56
6	2,48	6	3,58	6	3,04
7	2,83	7	4,15	7	3,51
9	3,56	8	4,68	8	3,88

Tablo A.20: Katı oranının HTAB adsorpsiyon miktarına etkisi

PH: 7.5-9 (doğal pH), T: 25 °C

katı oranı (%)	katı mikt. (gr)	YAM (HTAB) mikt. (ml)	alikit mikt. (ml)	titran (SDS) tüketimi (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kons. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
1	0,3	30	1*	7,1	1,00E-02	7,39E-03	2,60E-03	2,60E-04
3	0,9	30	1*	3,45	1,00E-02	3,59E-03	6,41E-03	2,13E-04
5	1,5	30	10	2,5	1,00E-02	2,60E-04	9,74E-03	1,94E-04
7	2,1	30	20	1,65	1,00E-02	8,59E-05	9,91E-03	1,42E-04
10	3	30	20	0,65	1,00E-02	3,34E-05	9,96E-03	9,96E-05
12	3,6	30	20	0,38	1,00E-02	1,98E-05	9,98E-03	8,31E-05
15	4,5	30	20	0,3	1,00E-02	1,56E-05	9,98E-03	6,65E-05
20	6	30	20	1,48	1,00E-02	7,71E-05	9,92E-03	4,96E-05

*: 10 kez seyreltildi. (Not: 1ml HTAB (5×10^{-4} M) = 0,48 ml SDS(10^{-3} M))

Tablo A.21: Kıvam süresinin HTAB adsorpsiyon miktarına etkisi

PH: 7.5-9 (doğal pH), T: 25 °C

kıvam süresi (%)	kati mikt. (gr)	YAM (HTAB) mikt. (ml)	alikit mikt. (ml)	titrant (SDS) miktarı (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kons. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
15	1	20	5	7,05	1,00E-02	1,47E-03	8,53E-03	1,71E-04
30	1	20	10	6,04	1,00E-02	6,29E-04	9,37E-03	1,87E-04
60	1	20	10	3,23	1,00E-02	3,36E-04	9,66E-03	1,93E-04
90	1	20	10	3,84	1,00E-02	4,00E-04	9,60E-03	1,92E-04
120	1	20	10	2,78	1,00E-02	2,90E-04	9,71E-03	1,94E-04
180	1	20	5	2,8	1,00E-02	5,83E-04	9,42E-03	1,88E-04
240	1	20	5	1,65	1,00E-02	3,44E-04	9,66E-03	1,93E-04
400	1	20	1	0,3	1,00E-02	2,14E-04	9,78E-03	1,95E-04

Tablo A.22: 25 °C'de klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu

PH: 7.5-9 (doğal pH)

kati oranı (%)	kati miktarı (gr)	YAM (HTAB) miktarı (ml)	alikit miktarı (ml)	titrant (SDS) miktarı (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kons. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	1,50	30	20	0,32	1,00E-03	1,66E-05	9,83E-04	1,97E-05
5	1,50	30	7	0,11	2,00E-03	1,64E-05	1,98E-03	3,96E-05
5	1,50	30	20	0,49	4,00E-03	2,55E-05	3,97E-03	7,94E-05
5	1,50	30	10	0,68	5,50E-03	7,08E-05	5,43E-03	1,08E-04
5	1,50	30	10	1	7,00E-03	1,04E-04	6,90E-03	1,38E-04
5	1,50	30	20	2,52	8,00E-03	1,31E-04	7,87E-03	1,57E-04
5	1,50	30	3	0,84	9,00E-03	2,92E-04	8,71E-03	1,74E-04
5	1	20	10	4,25	1,00E-02	4,42E-04	1,05E-02	1,91E-04
5	1	20	1	1,05	1,16E-02	1,10E-03	1,06E-02	2,10E-04
5	1	20	0,8	3,55	1,50E-02	4,62E-03	1,04E-02	2,08E-04
5	1	20	1*	1,87	3,00E-02	1,95E-02	1,05E-02	2,05E-04
5	1	20	1*	2,88	4,00E-02	3,00E-02	1,00E-02	2,00E-04

*: 10 kez seyreltildi. (Not: 1ml HTAB ($5 \times 10^{-4} M$) = 0,48 ml SDS ($10^{-3} M$))

Tablo A.23: 25 °C'de klinoptilolit üzerine TTAB adsorpsiyonu

PH: 7.5-9 (doğal pH)

kati oranı (%)	kati miktarı (gr)	YAM (TTAB) miktarı (ml)	alikit miktarı (ml)	titrant (SDS) miktarı (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kons. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	2,25	45	10	0,12	1,00E-03	9,34E-06	9,90E-04	1,98E-05
5	1,75	35	20	0,28	2,00E-03	1,10E-05	1,99E-03	3,98E-05
5	1,75	35	20	0,36	2,50E-03	1,40E-05	2,48E-03	4,97E-05
5	1,75	35	15	0,42	3,00E-03	1,10E-05	2,99E-03	5,98E-05
5	1,50	30	15	1,2	3,40E-03	6,25E-05	3,34E-03	6,67E-05
5	1,50	30	10	1,04	3,80E-03	8,12E-05	3,72E-03	7,44E-05
5	1,50	30	10	0,82	4,00E-03	6,40E-05	3,93E-03	7,87E-05
5	1,50	30	5	0,91	4,50E-03	1,42E-04	4,36E-03	8,71E-05
5	1,50	30	3	1,1	5,30E-03	2,86E-04	5,01E-03	1,00E-04
5	1,50	30	1	0,54	5,60E-03	4,22E-04	5,17E-03	1,04E-04
5	1,50	30	1	0,75	5,80E-03	5,86E-04	5,21E-03	1,04E-04
5	1,50	30	1	0,88	7,00E-03	6,87E-04	6,31E-03	1,26E-04
5	1,50	30	0,5	0,65	8,00E-03	1,00E-03	7,00E-03	1,40E-04
5	1	20	0,4	0,87	1,00E-02	1,70E-03	8,30E-03	1,66E-04
5	1	20	0,3	1,06	1,20E-02	2,76E-03	9,24E-03	1,85E-04
5	1	20	0,15	1,28	1,60E-02	6,66E-03	9,40E-03	1,88E-04
5	1	20	0,15	1,72	1,80E-02	8,95E-03	9,05E-03	1,81E-04

Not: 1ml TTAB (5×10^{-4} M) = 0,64 ml SDS (10^{-3} M)

Tablo A.24: 25 °C'de klinoptilolit üzerine DTAB adsorpsiyonu

kati oranı (%)	kati mikt. (gr)	YAM (DTAB) miktarı (ml)	alikit miktarı (ml)	titrant (SDS) miktarı (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kons. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	1,75	35	25	0,25	1,00E-03	1,00E-05	9,90E-04	1,98E-05
5	1,75	35	20	0,3	1,30E-03	1,50E-05	1,29E-03	2,58E-05
5	1,75	35	20	0,48	2,00E-03	2,40E-05	1,29E-03	4,63E-05
5	1,75	35	20	1	2,20E-03	5,00E-05	2,15E-03	4,30E-05
5	1,50	30	10	1,03	2,80E-03	1,03E-04	2,70E-03	5,39E-05
5	1,50	30	8	1,3	3,20E-03	1,63E-04	3,04E-03	6,01E-05
5	1,50	30	5	1,2	3,60E-03	2,40E-04	3,36E-03	6,72E-05
5	1,50	30	4	1,26	3,80E-03	3,15E-04	3,48E-03	6,97E-05
5	1,50	30	2	1,3	4,40E-03	6,50E-04	3,75E-03	7,50E-05
5	1,50	30	1	0,93	4,80E-03	9,30E-04	3,87E-03	7,12E-05
5	1,50	30	1	0,78	5,00E-03	7,80E-04	4,22E-03	7,74E-05
5	1,50	30	1	1,42	6,00E-03	1,42E-03	4,58E-03	8,44E-05
5	1,50	30	0,8	2,6	8,00E-03	3,25E-03	4,75E-03	7,80E-05
5	1,50	30	0,8	2,82	9,00E-03	3,52E-03	5,48E-03	9,50E-05
5	1,50	30	0,8	3,96	1,00E-02	4,95E-03	5,05E-03	1,10E-04
5	1,50	30	1*	0,8	1,30E-02	8,00E-03	5,00E-03	1,01E-04

*: 10 kez seyreltilti. (Not: 1ml DTAB (5×10^{-4} M) = 0,50 ml SDS (10^{-3} M))

Tablo A.25: Klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonuna farklı değerlerdeki tuzların etkisi (25 °C'de)

tuz tipi	pH	tuz kons. mol/l	kati mik. gr	yam mik. ml	alikit ml	SDS (ml) tüketimi	ilk kons. C _i (mol/l)	denge kon. C _d (mol/l)	ads. mik. Γ (mol/gr)
Al(NO ₃) ₃	7,5	1,00E-04	1	20	1*	0,63	1,50E-02	6,56E-03	1,68E-04
	7,18	5,00E-04	1	20	1*	0,56	1,50E-02	5,83E-03	1,83E-04
	6,34	1,00E-03	1	20	1*	0,63	1,50E-02	1,66E-03	1,68E-04
	4,12	5,00E-03	1	20	1*	0,81	1,50E-02	8,44E-03	3,10E+01
	3,9	1,00E-02	1	20	1*	0,75	1,50E-02	7,81E-03	1,43E-04
CaCl ₂	7,61	1,00E-04	1	20	1*	0,47	1,50E-02	4,89E-03	2,02E-04
	8,1	5,00E-04	1	20	1*	0,50	1,50E-02	5,20E-03	1,96E-04
	7,94	1,00E-03	1	20	1*	0,55	1,50E-02	5,73E-03	1,85E-04
	7,55	5,00E-03	1	20	1*	0,58	1,50E-02	6,04E-03	1,79E-04
	7,2	1,00E-02	1	20	1*	0,68	1,50E-02	7,08E-03	1,58E-04
NaCl	8,2	1,00E-04	1	20	1*	0,54	1,50E-02	5,62E-03	1,87E-04
	8,08	5,00E-04	1	20	1*	0,59	1,50E-02	6,14E-03	1,77E-04
	8,2	1,00E-03	1	20	1*	0,55	1,50E-02	5,73E-03	1,85E-04
	8,1	5,00E-03	1	20	1*	0,59	1,50E-02	6,14E-03	1,77E-04
	8,1	1,00E-02	1	20	1*	0,65	1,50E-02	6,77E-03	1,64E-04

*: 10 kez seyreltildi. (Not: 1ml HTAB (5x10⁻⁴ M) = 0,48 ml SDS(10⁻³ M))

Tablo A.26: Klinoptilolit pH'ya göre HTAB adsorpsiyonu (25 °C'de)

ilk pH	kati oranı %	kati mik. gr	yam mik. ml	alikit ml	SDS (ml) tüketimi	ilk kons. C _i (mol/l)	denge kon. C _d (mol/l)	ads. mik. Γ (mol/gr)	son pH
2,8	5	0,5	10	0,1	0,52	1,50E-02	5,20E-03	1,96E-04	6,0
3,8	5	0,5	10	0,1	0,39	1,50E-02	3,95E-03	2,20E-04	7,70
8,5	5	0,5	10	0,8	3,55	1,50E-02	4,62E-03	2,08E-04	8,50
9,9	5	0,5	10	0,1	0,4	1,50E-02	4,16E-03	2,00E-04	9,00
10,8	5	0,5	10	0,1	0,35	1,50E-02	3,64E-03	2,08E-04	9,80

(. Not: 1ml HTAB (5x10⁻⁴ M) = 0,48 ml SDS(10⁻³ M))

Tablo A.27: Na-Klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu.

PH: 8 – 9.5 (doğal pH)									
kati oranı %	kati mik. gr	yam mik. ml	alikit ml	SDS (ml) tüketimi	ilk kons. C _i (mol/l)	denge kon. C _d (mol/l)	C _i - C _d	ads. mik. Γ (mol/gr)	
5	1,5	30	20	0,35	1,00E-03	1,25E-05	9,88E-04	1,98E-05	
5	1,5	30	20	0,36	2,00E-03	1,30E-05	1,99E-03	3,97E-05	
5	1,5	30	10	0,2	4,00E-03	1,42E-05	3,99E-03	7,97E-05	
5	1,5	30	10	0,39	5,00E-03	2,78E-05	4,97E-03	9,94E-05	
5	1,5	30	10	0,64	6,00E-03	4,57E-05	5,95E-03	1,19E-04	
5	1,5	30	5	0,49	7,00E-03	7,12E-05	6,93E-03	1,38E-04	
5	1,5	30	3	0,42	8,00E-03	1,00E-04	7,90E-03	1,58E-04	
5	1	20	1	0,35	1,10E-02	2,50E-04	1,08E-02	2,15E-04	
5	1	20	1	0,77	1,20E-02	5,50E-04	1,15E-02	2,29E-04	
5	1	20	1*	0,55	1,50E-02	3,92E-04	1,46E-02	2,21E-04	
5	1	20	1*	1,25	2,00E-02	8,92E-03	1,11E-02	2,21E-04	

*: 10 kez seyreltildi. (1 ml HTAB (5x10⁻⁴ M) = 0,7 ml SDS(10⁻³ M))

Tablo A.28: Ca-Klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu

PH : 8 – 9 (doğal pH)

kati oranı %	kati mik. gr	yam mik. ml	alikit ml	SDS (ml) tüketimi	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kon. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	1,5	30	20	0,27	1,00E-03	9,64E-06	9,90E-04	1,98E-05
5	1,5	30	20	0,3	2,00E-03	1,07E-05	1,99E-03	3,97E-05
5	1,5	30	10	0,3	4,00E-03	2,14E-05	3,98E-03	7,95E-05
5	1,5	30	10	0,61	6,00E-03	4,35E-05	5,96E-03	1,19E-04
5	1,5	30	5	0,44	7,00E-03	6,28E-05	6,94E-03	1,38E-04
5	1,5	20	0,7	0,2	1,00E-02	2,04E-04	9,80E-03	1,95E-04
5	1,5	20	1	0,7	1,10E-02	5,00E-04	1,05E-02	2,10E-04
5	1	20	0,5	0,7	1,20E-02	1,00E-03	1,10E-02	2,20E-04
5	1	20	0,5	2,1	1,40E-02	3,00E-03	1,10E-02	2,20E-04

Not: (1 ml HTAB (5×10^{-4} M) = 0.7 ml SDS(10^{-3} M)

Tablo A.29: K-Klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu

PH : 8 – 9 (doğal pH)

kati oranı %	kati mik. gr	yam mik. ml	alikit ml	SDS (ml) tüketimi	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kon. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	1,5	30	20	0,5	1,00E-03	1,78E-05	9,82E-04	1,96E-05
5	1,5	30	20	0,53	2,00E-03	1,89E-05	1,98E-03	3,96E-05
5	1,5	30	10	0,35	4,00E-03	2,50E-05	3,98E-03	7,95E-05
5	1,5	30	5	0,45	5,50E-03	6,42E-05	5,44E-03	1,08E-04
5	1,5	30	3	0,32	7,00E-03	7,61E-05	6,92E-03	1,38E-04
5	1	20	2	0,37	8,00E-03	1,32E-05	7,99E-03	1,57E-04
5	1	20	1	0,32	9,00E-03	2,28E-04	8,77E-03	1,75E-04
5	1	20	0,7	0,38	1,00E-02	3,87E-04	9,61E-03	1,92E-04
5	1	20	0,1	0,8	1,50E-02	5,71E-03	9,29E-03	1,85E-04
5	1	20	0,1	1,48	2,00E-02	1,05E-02	9,50E-03	1,88E-04

Not: 1 ml HTAB (5×10^{-4} M) = 0.7 ml SDS(10^{-3} M)

Tablo A.30: Farklı sıcaklıklarda ısıtılmış klinoptilolit ile HTAB adsorpsiyonu

PH : 8 – 9 (doğal pH)

Isıl işlem sıcaklığı (°C)	kati oranı %	kati mik. (gr)	yam mik. (ml)	alikit (ml)	SDS tüketimi (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kon. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
doğal	5	1	20	0.8	3.55	1.50E-02	4.62E-03	1.04E-02	2.04E-04

Tablo A.31: 350 °C'de ısıt aktivasyon işlemi uygulanmış klinoptilolit ile 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu
PH:8-9 (doğal pH), T:25 °C

kati oranı %	kati mik. gr	yam mik. ml	alikit ml	SDS (ml) tüketimi	ilk kons. C _i (mol/l)	denge kon. C _d (mol/l)	C _i - C _d	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	1,75	35	10	0,18	1,20E-03	1,87E-05	1,18E-03	2,36E-05
5	1,75	35	5	0,13	3,00E-03	2,71E-05	2,97E-03	5,94E-05
5	1,75	35	5	0,34	4,00E-03	7,01E-05	3,93E-03	7,86E-05
5	1,75	35	5	0,43	5,00E-03	8,96E-05	4,91E-03	9,82E-05
5	1,75	35	5	0,59	6,00E-03	1,23E-04	5,88E-03	1,17E-04
5	1,75	35	5	0,9	7,00E-03	1,87E-04	6,81E-03	1,36E-04
5	1	20	2	0,56	8,00E-03	2,91E-04	7,71E-03	1,54E-04
5	1	20	2	0,75	9,00E-03	3,91E-04	8,61E-03	1,72E-04
5	1	20	1	0,42	9,50E-02	4,37E-04	9,46E-02	1,81E-04
5	1	20	1	0,67	1,00E-02	6,98E-04	9,30E-03	1,86E-04
5	1	20	0,1	0,936	1,15E-02	1,73E-03	9,77E-03	1,95E-04
5	1	20	0,4	1,94	1,50E-02	5,05E-04	1,45E-02	1,99E-04

.(Not: 1ml HTAB (5x10⁻⁴ M) = 0,48 ml SDS(10⁻³ M))

Tablo A.32: 0,2 M HCl ile asit aktivasyon işlemi uygulanmış klinoptilolit üzerine 25 °C'de HTAB adsorpsiyonu

PH: 4-6 (kendi tabii pH'sı), T: 25 °C

kati oranı %	kati mik. gr	yam mik. ml	alikit ml	SDS (ml) tüketimi	ilk kons. C _i (mol/l)	denge kon. C _d (mol/l)	C _i - C _d	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	1,75	35	5	0,14	1,00E-03	2,91E-05	9,71E-04	1,94E-05
5	1,75	35	5	0,18	2,00E-03	3,75E-05	1,96E-03	3,92E-05
5	1,75	35	5	0,52	3,00E-03	1,08E-04	2,89E-03	5,78E-05
5	1,75	35	5	0,96	4,00E-03	2,00E-04	3,80E-03	7,60E-05
5	1,75	35	5	1,30	5,00E-03	2,71E-04	4,73E-03	9,46E-05
5	1,75	35	5	1,60	6,00E-03	3,33E-04	5,67E-03	1,13E-04
5	1	20	3	1,20	7,00E-03	4,16E-04	6,58E-03	1,31E-04
5	1	20	1	0,82	8,00E-03	8,54E-04	7,15E-03	1,42E-04
5	1	20	1	1,00	9,00E-03	1,04E-03	7,96E-03	1,59E-04
5	1	20	0,3	0,90	1,00E-02	3,12E-03	6,88E-03	1,37E-04
5	1	20	0,3	2,20	1,50E-02	7,64E-03	7,36E-03	1,47E-04

.(Not: 1ml HTAB (5x10⁻⁴ M) = 0,48 ml SDS(10⁻³ M))

Tablo A.33: HTAB desorpsiyon eğrisi verileri

PH:8-9 (doğal pH), T:25 °C

adım sayısı	adsorpsiyon (Γ) mol/gr	adsorpsiyon %
1	2,18E-04	100,00
2	2,18E-04	100,00
3	2,16E-04	98,99
4	2,02E-04	92,57
5	2,02E-04	92,57
6	1,99E-04	91,15
7	1,96E-04	89,95
8	1,96E-04	89,95
9	1,94E-04	88,99
10	1,94E-04	88,99

Tablo A.34: 40 °C'de klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu

PH:8-9 (doğal pH)

kati oranı (%)	kati miktarı (gr)	yam (HTAB) mik. (ml)	alikit miktarı (ml)	titrant (SDS) miktarı (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kons. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	2,25	45	30	0,2	1,50E-03	6,94E-06	1,49E-03	2,98E-05
5	2,25	45	30	0,52	2,00E-03	1,81E-05	1,98E-03	3,96E-05
5	2,25	45	20	0,24	2,30E-03	1,25E-05	2,29E-03	4,57E-05
5	1,75	35	20	0,5	2,50E-03	2,60E-05	2,47E-03	4,95E-05
5	1,75	35	15	0,71	2,80E-03	4,93E-04	2,31E-03	5,50E-05
5	1,75	35	13	0,46	3,00E-03	3,68E-04	2,63E-03	5,92E-05
5	1,75	35	10	1,14	3,40E-03	1,18E-04	3,28E-03	6,56E-05
5	1,75	35	5	1,54	3,80E-03	3,21E-04	3,48E-03	6,96E-05
5	1,75	35	2	0,6	4,00E-03	3,18E-04	3,68E-03	7,36E-05
5	1,5	30	0,7	0,65	5,00E-03	9,67E-04	4,03E-03	8,07E-05
5	1,5	30	0,7	1,55	6,00E-03	2,31E-03	3,69E-03	7,38E-05
5	1,5	30	1*	0,83	8,00E-03	4,30E-03	3,70E-03	7,40E-05
5	1	30	1**	0,76	1,00E-02	6,33E-03	3,67E-03	7,34E-05

*: 5 kez seyreltildi, **: 8 kez seyreltildi.

(Not: 1ml HTAB (5×10^{-4} M) = 0,48 ml SDS(10^{-3} M))

Tablo A.35: 60 °C'de klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu

PH:8-9 (doğal pH)

kati oranı (%)	kati miktarı (gr)	yam (HTAB) miktarı (ml)	alikit (ml)	titrant (SDS) miktarı (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kons. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	2,25	45	30	1,43	1,00E-03	4,96E-05	9,50E-04	1,90E-05
5	2,25	45	10	0,51	1,50E-03	5,31E-05	1,45E-03	2,90E-05
5	1,50	30	10	0,57	2,00E-03	5,93E-05	1,94E-03	2,80E-05
5	1,50	30	5	0,87	2,40E-03	1,81E-04	2,22E-03	4,43E-05
5	1,50	30	5	0,8	2,50E-03	1,66E-04	2,33E-03	4,66E-05
5	1,50	30	5	1,23	3,40E-03	2,56E-04	3,14E-03	6,28E-05
5	1,50	30	3	1,3	3,80E-03	4,51E-04	3,35E-03	6,69E-05
5	1,50	30	2	1,56	4,00E-03	8,12E-04	3,19E-03	6,37E-05
5	1,50	30	1	1,48	5,00E-03	1,54E-03	3,46E-03	6,92E-05
5	1,50	30	0,5	1,63	7,00E-03	3,40E-03	3,60E-03	7,20E-05
5	1,50	30	1*	0,77	1,00E-02	6,40E-03	3,60E-03	7,21E-05
5	1	20	0,15	1,21	1,20E-02	8,40E-03	3,60E-03	7,20E-05

*: 8 kez seyreltildi

(Not: 1ml HTAB (5×10^{-4} M) = 0,48 ml SDS(10^{-3} M))

Tablo A.36: 25 40 ve 60 °C'deki HTAB adsorpsiyon izotermelerinin langmuir doğruları için gerekli veriler

sıcaklık (°C)	denge kons. C _d (mol/l)	adsorpsiyon Γ (mol/gr)	Γ _{max} (mol/gr)	θ = Γ/ Γ _{max}	ln [θ/(1-θ)]	ln C
25 °C	1,66E-05	1,97E-05	2,00E-04	0,10	-2,21	-11,01
	1,64E-05	3,96E-05	2,00E-04	0,20	-1,4	-11,02
	2,55E-05	7,94E-05	2,00E-04	0,40	-0,4	-10,58
	7,08E-05	1,08E-04	2,00E-04	0,54	0,16	-9,55
	1,04E-04	1,38E-04	2,00E-04	0,69	0,8	-9,17
	1,31E-04	1,57E-04	2,00E-04	0,79	1,29	-8,94
	2,92E-04	1,74E-04	2,00E-04	0,87	1,9	-8,14
	1,10E-03	1,91E-04	2,00E-04	0,96	3,05	-7,72
	1,95E-02	2,05E-04	2,00E-04	1,00	-	-
40 °C	6,94E-06	2,98E-05	7,38E-05	0,4	-0,40	-11,87
	1,81E-05	3,96E-05	7,38E-05	0,54	0,16	-10,91
	1,25E-05	4,57E-05	7,38E-05	0,62	0,49	-11,28
	2,60E-05	4,95E-05	7,38E-05	0,67	0,71	-10,55
	4,93E-04	5,50E-05	7,38E-05	0,75	1,1	-9,91
	3,68E-04	5,92E-05	7,38E-05	0,8	1,39	-10,2
	1,18E-04	6,56E-05	7,38E-05	0,88	1,99	-9,04
	3,21E-04	6,96E-05	7,38E-05	0,94	2,75	-8,04
	2,31E-03	7,38E-05	7,38E-05	1	-	-
60 °C	4,96E-05	1,90E-05	7,20E-05	0,27	-0,99	-9,91
	5,31E-05	2,90E-05	7,20E-05	0,4	-0,41	-9,84
	5,93E-05	2,80E-05	7,20E-05	0,39	-0,45	-9,73
	1,81E-04	4,43E-05	7,20E-05	0,62	0,49	-8,62
	1,66E-04	4,66E-05	7,20E-05	0,65	0,62	-8,7
	2,56E-04	6,28E-05	7,20E-05	0,87	1,9	-8,27
	4,51E-04	6,69E-05	7,20E-05	0,93	2,59	-7,7
	8,12E-04	6,37E-05	7,20E-05	0,88	1,99	-7,12
	1,54E-03	6,92E-05	7,20E-05	0,96	3,17	-6,47
	3,40E-03	7,20E-05	7,20E-05	1	-	-

Tablo A.37: 25 40 ve 60 °C'deki HTAB adsorpsiyon izotermlerinin modifiye frumkin doğruları için gerekli veriler					
sıcaklık (°C)	denge kons. C _d (mol/lt)	adsorpsiyon Γ (mol/gr)	Γ _{max} (mol/gr)	θ = Γ/Γ _{max}	ln [θ/C(1-θ) ³]
25 °C	1,66E-05	1,97E-05	2,00E-04	0,10	11,65
	1,64E-05	3,96E-05	2,00E-04	0,20	11,5
	2,55E-05	7,94E-05	2,00E-04	0,40	11,19
	7,08E-05	1,08E-04	2,00E-04	0,54	11,26
	1,04E-04	1,38E-04	2,00E-04	0,69	12,31
	1,31E-04	1,57E-04	2,00E-04	0,79	13,38
	2,92E-04	1,74E-04	2,00E-04	0,87	14,12
	1,95E-02	2,05E-04	2,00E-04	1,00	-
40 °C	6,94E-06	2,98E-05	7,38E-05	0,4	12,18
	1,81E-05	3,96E-05	7,38E-05	0,54	12,63
	1,25E-05	4,57E-05	7,38E-05	0,62	13,71
	2,60E-05	4,95E-05	7,38E-05	0,67	13,48
	4,93E-04	5,50E-05	7,38E-05	0,75	13,79
	3,68E-04	5,92E-05	7,38E-05	0,8	14,81
	1,18E-04	6,56E-05	7,38E-05	0,88	15,28
	3,21E-04	6,96E-05	7,38E-05	0,94	16,45
	2,31E-03	7,38E-05	7,38E-05	1	-
60 °C	4,96E-05	1,90E-05	7,20E-05	0,27	9,54
	5,31E-05	2,90E-05	7,20E-05	0,4	10,45
	5,93E-05	2,80E-05	7,20E-05	0,39	10,72
	1,81E-04	4,43E-05	7,20E-05	0,62	11,04
	1,66E-04	4,66E-05	7,20E-05	0,65	11,42
	2,56E-04	6,28E-05	7,20E-05	0,87	14,12
	4,51E-04	6,69E-05	7,20E-05	0,93	15,6
	8,12E-04	6,37E-05	7,20E-05	0,88	13,35
	1,54E-03	6,92E-05	7,20E-05	0,96	16,09
	3,40E-03	7,20E-05	7,20E-05	1	-

Tablo A.38: 40 °C'de klinoptilolit üzerine TTAB adsorpsiyonu PH:8-9 (doğal pH),								
kati oranı (%)	kati miktarı (gr)	yam (TTAB) miktarı (ml)	alikit miktarı (ml)	titrant (SDS) miktarı (ml)	ilk kons. C _i (mol/lt)	denge kons. C _d (mol/lt)	C _i - C _d	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	2,25	45	20	0,4	1,00E-03	1,56E-05	9,84E-04	1,97E-05
5	2,25	45	15	0,78	1,50E-03	4,06E-05	1,46E-03	2,92E-05
5	1,75	35	8	0,96	2,00E-03	9,37E-05	1,91E-03	3,81E-05
5	1,75	35	3	1,58	2,50E-03	4,11E-04	2,09E-03	4,18E-05
5	1,75	35	1	0,85	3,00E-03	6,64E-04	2,34E-03	4,67E-05
5	1,75	35	0,7	0,96	4,00E-03	1,07E-03	2,93E-03	5,86E-05
5	1,75	35	0,5	1,15	5,00E-03	1,80E-03	3,20E-03	6,40E-05
5	1,75	35	0,2	0,6	6,00E-03	2,34E-03	3,66E-03	7,32E-05
5	1,75	35	0,15	0,57	7,00E-03	2,96E-03	4,04E-03	8,08E-05
5	1,75	35	0,1	0,48	8,00E-03	3,75E-03	4,25E-03	8,50E-05
5	1,50	30	1*	0,52	1,00E-02	4,06E-03	5,94E-03	1,19E-04
5	1,50	30	1*	1,07	1,50E-02	8,35E-03	6,65E-03	1,33E-04
5	1,50	30	0,1	1,75	2,00E-02	1,36E-02	6,40E-03	1,28E-04
5	1	20	0,1	2,05	2,20E-02	1,60E-02	6,00E-03	1,20E-04

1*: 10 kez seyreltildi (Not: 1ml TTAB (5x10⁻⁴M) = 0,64 ml SDS(10⁻³M))

Tablo A.39: 60 °C'de klinoptilolit üzerine TTAB adsorpsiyonu
PH:8-9 (doğal pH)

kati oranı (%)	kati miktarı (gr)	yam (TTAB) miktarı (ml)	alikit (ml)	titrant (SDS) mik. (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kons. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	1,75	35	5	0,27	1,00E-03	4,21E-05	9,58E-04	1,92E-05
5	1,75	35	5	0,26	1,30E-03	4,06E-05	1,26E-03	2,52E-05
5	1,75	35	5	0,85	1,50E-03	1,32E-04	1,37E-03	2,74E-05
5	1,75	35	5	1	1,80E-03	1,56E-04	1,64E-03	3,29E-05
5	1,75	35	2	1,28	2,50E-03	5,00E-04	2,00E-03	4,00E-05
5	1,00	20	2	1,63	3,00E-03	6,36E-04	2,36E-03	4,73E-05
5	1,00	20	1	1,25	4,00E-03	9,76E-04	3,02E-03	6,05E-05
5	1,00	20	0,8	1,45	6,00E-03	1,41E-03	4,59E-03	9,18E-05
5	1,00	20	0,6	2,8	8,00E-03	3,64E-03	4,36E-03	8,72E-05
5	1,00	20	0,2	1,45	1,00E-02	5,66E-03	4,34E-03	8,68E-05
5	1,00	20	0,1	1,3	1,50E-02	1,01E-02	4,90E-03	9,80E-05
5	1,00	20	0,1	1,88	2,00E-02	1,46E-02	5,40E-03	1,08E-04
5	1,00	20	0,1	2,56	2,50E-02	2,00E-02	5,00E-03	1,00E-04

Not: 1ml TTAB ($5 \times 10^{-4} M$) = 0,64 ml SDS ($10^{-3} M$)

Tablo A.40: 25 40 ve 60 °C'deki TTAB adsorpsiyon izotermlerinin langmuir doğruları için gerekli veriler

sıcaklık (°C)	denge kons. C _d (mol/l)	adsorpsiyon Γ (mol/gr)	Γ _{max} (mol/gr)	θ = Γ/Γ _{max}	ln [θ/(1-θ)]	ln C
25 °C	9,34E-06	1,98E-05	1,85E-04	0,11	-2,09	-11,58
	1,10E-05	3,98E-05	1,85E-04	0,22	-1,27	-11,42
	6,25E-05	6,67E-05	1,85E-04	0,36	-0,58	-9,68
	8,12E-05	7,44E-05	1,85E-04	0,40	-0,41	-9,42
	1,42E-04	8,71E-05	1,85E-04	0,47	-0,12	-8,86
	4,22E-04	1,04E-04	1,85E-04	0,56	0,24	-7,77
	6,87E-04	1,26E-04	1,85E-04	0,68	0,75	-7,28
	1,00E-03	1,40E-04	1,85E-04	0,76	1,15	-6,91
	1,70E-03	1,66E-04	1,85E-04	0,90	2,2	-6,38
	2,76E-03	1,85E-04	1,85E-04	1	-	-
40 °C	1,56E-05	1,97E-05	1,30E-04	0,15	-1,73	-11,07
	4,06E-05	2,92E-05	1,30E-04	0,22	-1,26	-10,11
	4,11E-04	4,17E-05	1,30E-04	0,32	0,75	-7,8
	6,64E-04	4,67E-05	1,30E-04	0,35	-0,62	-7,32
	1,07E-03	5,86E-05	1,30E-04	0,45	-0,2	-6,84
	2,34E-03	7,32E-05	1,30E-04	0,56	0,24	-6,06
	2,96E-03	8,08E-05	1,30E-04	0,62	0,49	-5,82
	3,75E-03	8,50E-05	1,30E-04	0,65	0,62	-5,59
	4,06E-03	1,18E-04	1,30E-04	0,9	2,2	-5,51
	8,35E-03	1,30E-04	1,30E-04	1	-	-
60 °C	4,21E-05	1,91E-05	1,00E-04	0,19	-1,45	-10,08
	4,06E-05	2,52E-05	1,00E-04	0,25	-1,1	-10,11
	1,32E-04	2,73E-05	1,00E-04	0,27	-0,99	-8,93
	1,56E-04	3,28E-05	1,00E-04	0,33	-0,71	-8,76
	5,00E-04	4,00E-05	1,00E-04	0,4	-0,41	-7,6
	6,36E-04	4,73E-05	1,00E-04	0,47	-0,12	-7,36
	9,76E-04	6,04E-05	1,00E-04	0,6	0,41	-6,93
	1,41E-03	9,16E-05	1,00E-04	0,92	2,44	-6,56
	3,64E-03	8,70E-05	1,00E-04	0,87	1,9	-5,61
	5,66E-03	8,67E-05	1,00E-04	0,87	1,9	-5,17
	1,01E-02	9,68E-05	1,00E-04	0,97	3,48	-4,6
	1,46E-02	1,00E-04	1,00E-04	1	-	-

Tablo A.41: 25 40 ve 60 °C'deki TTAB adsorpsiyon izotermlerinin modifiye frumkin doğruları için gerekli veriler

sıcaklık (°C)	denge kons. C_d (mol/lit)	Adsorpsiyon Γ (mol/gr)	$\Gamma_{\max}$ (mol/gr)	$\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$	$\ln [\theta/C(1-\theta)^3]$
25 °C	9,34E-06	1,98E-05	1,85E-04	0,11	9,72
	6,25E-05	6,67E-05	1,85E-04	0,22	10,64
	8,12E-05	7,44E-05	1,85E-04	0,36	10
	1,42E-04	8,71E-05	1,85E-04	0,4	10,03
	4,22E-04	1,04E-04	1,85E-04	0,47	10
	6,87E-04	1,26E-04	1,85E-04	0,56	9,65
	1,70E-03	1,66E-04	1,85E-04	0,68	10,32
	2,76E-03	1,85E-04	1,85E-04	0,76	10,91
40 °C	1,56E-05	1,97E-05	1,30E-04	0,15	11,39
	4,06E-05	2,92E-05	1,30E-04	0,22	9,34
	4,11E-04	4,17E-05	1,30E-04	0,32	7,81
	6,64E-04	4,67E-05	1,30E-04	0,35	7,56
	1,07E-03	5,86E-05	1,30E-04	0,45	7,84
	2,34E-03	7,32E-05	1,30E-04	0,56	7,94
	2,96E-03	8,08E-05	1,30E-04	0,62	8,25
	3,75E-03	8,50E-05	1,30E-04	0,65	8,3
	4,06E-03	1,18E-04	1,30E-04	0,9	12,31
	8,35E-03	1,30E-04	1,30E-04	1	-
60 °C	4,21E-05	1,91E-05	1,00E-04	0,19	8,84
	4,06E-05	2,52E-05	1,00E-04	0,25	9,3
	1,32E-04	2,73E-05	1,00E-04	0,27	8,25
	1,56E-04	3,28E-05	1,00E-04	0,33	8,46
	5,00E-04	4,00E-05	1,00E-04	0,4	7,71
	6,36E-04	4,73E-05	1,00E-04	0,47	7,88
	9,76E-04	6,04E-05	1,00E-04	0,6	8,25
	3,64E-03	8,70E-05	1,00E-04	0,87	9,56
	1,01E-02	9,68E-05	1,00E-04	0,97	11,58
	1,46E-02	1,00E-04	1,00E-04	1	-

Tablo A.42: 40 °C'de klinoptilolit üzerine DTAB adsorpsiyonu

PH:8-9 (doğal pH)

kati oranı (%)	kati miktarı (gr)	yam (DTAB) miktarı (ml)	alikit miktarı (ml)	titrant (SDS) mik. (ml)	ilk kons., C_i (mol/l)	denge kons., C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	1,75	35	20	0,22	1,00E-03	1,10E-05	9,89E-04	1,98E-05
5	1,75	35	20	0,29	1,30E-03	1,45E-05	1,29E-03	2,57E-05
5	1,75	35	20	0,37	1,60E-03	1,85E-05	1,58E-03	3,16E-05
5	1,50	30	8,5	0,20	2,50E-03	2,40E-05	2,48E-03	4,95E-05
5	1,50	30	8	0,31	3,20E-03	3,87E-05	3,16E-03	6,32E-05
5	1,50	30	6	0,27	3,80E-03	4,50E-05	3,76E-03	7,51E-05
5	1,50	30	2	0,12	4,60E-03	6,00E-05	4,54E-03	9,08E-05
5	1,00	20	3	0,24	5,50E-03	8,00E-05	5,42E-03	1,08E-04
5	1,00	20	3	0,46	6,00E-03	1,53E-04	5,85E-03	1,17E-04
5	1,00	20	3	0,68	6,50E-03	2,26E-04	6,27E-03	1,25E-04
	1,00	20	3	0,54	7,00E-03	1,80E-04	6,82E-03	1,36E-04
5	1,00	20	3	0,86	7,50E-03	2,86E-04	7,21E-03	1,44E-04
5	1,00	20	1	0,90	7,90E-03	9,00E-04	7,00E-03	1,40E-04
5	1,00	20	1	2,00	8,70E-03	2,00E-03	6,70E-03	1,34E-04
5	1,00	20	1*	0,27	9,50E-03	2,70E-03	6,80E-03	1,36E-04
5	1,00	20	1*	0,30	1,00E-02	3,00E-03	7,00E-03	1,40E-04
5	1,00	20	1	5,02	1,40E-02	5,00E-03	9,00E-03	1,80E-04
5	1,00	20	1	8,04	1,70E-02	8,00E-03	9,00E-03	1,80E-04

*: 10 kez seyreltildi. (Not: 1ml DTAB (5×10^{-4} M) = 0,50 ml SDS(10^{-3} M))

Tablo A.43: 50 °C'de klinoptilolit üzerine DTAB adsorpsiyonu

PH:8-9 (doğal pH)

kati oranı (%)	kati miktarı (gr)	yam (DTAB) mik. (ml)	alikit miktarı (ml)	titrant (SDS) mik. (ml)	ilk kons. C_i (mol/l)	denge kons. C_d (mol/l)	$C_i - C_d$	ads. mik. Γ (mol/gr)
5	1,50	30	20	0,15	2,00E-03	7,50E-06	1,99E-03	3,99E-05
5	1,50	30	20	0,20	2,50E-03	1,00E-05	2,49E-03	4,98E-05
5	1,50	30	20	0,24	3,00E-03	1,20E-05	2,99E-03	5,98E-05
5	1,50	30	20	0,44	4,00E-03	2,20E-05	3,98E-03	7,96E-05
5	1,50	30	20	1,00	5,00E-03	5,00E-05	4,95E-03	9,90E-05
5	1,50	30	2	0,28	8,00E-03	1,40E-04	7,86E-03	1,57E-04
5	1,00	20	2	0,40	8,50E-03	2,00E-04	8,30E-03	1,66E-04
5	1,00	20	1	0,40	8,90E-03	4,00E-04	8,50E-03	1,70E-04
5	1,00	20	1	0,97	1,00E-02	9,70E-04	9,03E-03	1,81E-04
5	1,00	20	1*	0,20	1,40E-02	2,00E-03	1,20E-02	2,40E-04
5	1,00	20	1	3,19	1,50E-02	3,19E-03	1,18E-02	2,36E-04
5	1,00	20	1*	0,60	1,80E-02	6,00E-03	1,20E-02	2,40E-04

*: 10 kez seyreltildi. (Not: 1ml DTAB (5×10^{-4} M) = 0,50 ml SDS(10^{-3} M))

Tablo A.44: 25 40 ve 50°C'deki DTAB adsorpsiyon izotermilerinin langmuir doğruları için gerekli veriler

sıcaklık (°C)	denge kons. C_d (mol/lit)	adsorpsiyon Γ (mol/gr)	Γ_{max} (mol/gr)	$\theta = \Gamma / \Gamma_{max}$	$\ln [\theta/(1-\theta)]$	$\ln C$
25 °C	1,00E-05	1,98E-05	1,10E-04	0,18	-1,52	-11,52
	5,00E-05	4,30E-05	1,10E-04	0,39	-0,45	-9,90
	1,03E-04	5,39E-05	1,10E-04	0,49	-0,04	-9,18
	2,40E-04	6,72E-05	1,10E-04	0,61	0,45	-8,33
	4,40E-04	7,12E-05	1,10E-04	0,65	0,62	-7,73
	6,50E-04	7,50E-05	1,10E-04	0,68	0,75	-7,34
	9,30E-04	7,74E-05	1,10E-04	0,70	0,85	-6,98
	7,80E-04	8,44E-05	1,10E-04	0,77	1,21	-7,16
	1,42E-03	7,80E-05	1,10E-04	0,71	0,90	-6,56
	3,25E-03	9,50E-05	1,10E-04	0,86	1,82	-5,73
	3,52E-03	1,10E-04	1,10E-04	1,00	-	-
40 °C	1,10E-05	1,98E-05	1,80E-04	0,11	-2,09	-11,42
	1,85E-05	3,69E-05	1,80E-04	0,21	-1,32	-10,90
	3,87E-05	6,32E-05	1,80E-04	0,35	-0,62	-10,16
	6,00E-05	9,08E-05	1,80E-04	0,50	0,00	-9,72
	8,00E-05	1,08E-04	1,80E-04	0,60	0,41	-9,43
	1,53E-04	1,16E-04	1,80E-04	0,64	0,58	-8,78
	1,80E-04	1,36E-04	1,80E-04	0,76	1,15	-8,62
	9,00E-04	1,40E-04	1,80E-04	0,78	1,27	-7,01
	2,70E-03	1,36E-04	1,80E-04	0,76	1,15	-5,91
	3,00E-03	1,40E-04	1,80E-04	0,78	1,27	-5,81
	3,50E-03	1,70E-04	1,80E-04	0,94	2,60	-5,65
	5,00E-03	1,80E-04	1,80E-04	1,00	-	-
50 °C	7,50E-06	3,98E-05	2,38E-04	0,17	-1,59	-11,80
	1,00E-05	4,98E-05	2,38E-04	0,21	-1,32	-11,51
	1,20E-05	5,97E-05	2,38E-04	0,25	-1,10	-11,33
	2,20E-05	7,95E-05	2,38E-04	0,33	-0,71	-10,72
	5,00E-05	9,90E-05	2,38E-04	0,42	-0,32	-9,90
	1,40E-04	1,54E-04	2,38E-04	0,66	0,66	-8,87
	2,00E-04	1,66E-04	2,38E-04	0,70	0,84	-8,52
	4,00E-04	1,70E-04	2,38E-04	0,71	0,90	-7,82
	9,70E-04	1,81E-04	2,38E-04	0,76	1,15	-6,94
	2,00E-03	2,38E-04	2,38E-04	1,00	-	-

Tablo A.45: 25 40 ve 50°C'deki DTAB adsorpsiyon izotermelerinin modifiye frumkin doğruları için gerekli veriler

sıcaklık (°C)	denge kons. C_d (mol/l)	adsorpsiyon Γ (mol/gr)	$\Gamma_{\max}$ (mol/gr)	$\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}$	$\ln [\theta/C(1-\theta)^3]$
25 °C					
	2,40E-05	3,96E-05	1,10E-04	0,36	9,1
	5,00E-05	4,30E-05	1,10E-04	0,39	10,44
	1,03E-04	5,39E-05	1,10E-04	0,49	10,48
	2,40E-04	6,72E-05	1,10E-04	0,61	10,66
	4,40E-04	7,12E-05	1,10E-04	0,65	10,45
	6,50E-04	7,50E-05	1,10E-04	0,68	10,37
	9,30E-04	7,74E-05	1,10E-04	0,7	10,23
	7,80E-04	8,44E-05	1,10E-04	0,77	11,3
	1,42E-03	7,80E-05	1,10E-04	0,71	9,93
	3,25E-03	9,50E-05	1,10E-04	0,86	11,48
	3,52E-03	1,10E-04	1,10E-04	1,00	-
40 °C	1,10E-05	1,98E-05	1,80E-04	0,11	9,56
	1,85E-05	3,69E-05	1,80E-04	0,21	10,04
	3,87E-05	6,32E-05	1,80E-04	0,35	10,4
	6,00E-05	9,08E-05	1,80E-04	0,5	11,11
	8,00E-05	1,08E-04	1,80E-04	0,6	11,67
	1,53E-04	1,16E-04	1,80E-04	0,64	11,4
	1,80E-04	1,36E-04	1,80E-04	0,76	12,63
	9,00E-04	1,40E-04	1,80E-04	0,78	11,31
	2,70E-03	1,36E-04	1,80E-04	0,76	9,92
	3,00E-03	1,40E-04	1,80E-04	0,78	10,1
	3,50E-03	1,70E-04	1,80E-04	0,94	14,03
	5,00E-03	1,80E-04	1,80E-04	1,00	-
50 °C	7,50E-06	3,98E-05	2,38E-04	0,17	10,58
	1,00E-05	4,98E-05	2,38E-04	0,21	10,66
	1,20E-05	5,97E-05	2,38E-04	0,25	10,81
	2,20E-05	7,95E-05	2,38E-04	0,33	10,82
	5,00E-05	9,90E-05	2,38E-04	0,42	10,67
	1,40E-04	1,54E-04	2,38E-04	0,66	11,69
	2,00E-04	1,66E-04	2,38E-04	0,7	11,77
	4,00E-04	1,70E-04	2,38E-04	0,71	11,2
	9,70E-04	1,81E-04	2,38E-04	0,76	10,95
	2,00E-03	2,38E-04	2,38E-04	1,00	-

Tablo A.46: Anilin ve nitrobenzenin kalibrasyon eğrileri için elde edilen veriler

Anilin			Nitrobenzen		
kons. (C), mg/lt	dalga boyu (λ), nm	uv absorbens değeri	kons. (C), mg/lt	dalga boyu (λ), nm	uv absorbens değeri
10	280	0,191	10	259	0,536
20	280	0,317	20	259	1,092
30	280	0,444	30	259	1,585
40	280	0,631	40	259	2,36
50	280	0,737	50	259	2,88
60	280	0,889	60	259	3,17
70	280	1,018	70	259	3,85
100	280	1,447	150	259	5,43

Tablo A.47: Non-iyonik organik kirleticilerin organo-klinoptilolit (OK) üzerine adsorpsiyonunda optimum katı oranının tesbiti. PH: 8-9 (doğal pH), T:25 °C, Santrifüj süresi: 2 saat (5500 d/d'da)

katı oranı %	çöz. hacmi (a) ml	anilin (C _i) mg/lt	kıvam süresi saat	uv absorbans değeri	anilin (C _d) mg/lt	adsorpsiyon (Γ), mg/gr	dalga boyu (λ), nm
3	10	100	2	0,115*	45	1,83	280
5	10	100	2	0,106*	35	1,3	280
10	10	100	2	0,082*	20	0,8	280
15	10	100	2	0,128*	30	0,46	280
20	10	100	2	0,071*	10	0,45	280

*: 10 kez seyreltildi, C_i:giriş kons., C_d:denge kons.

Tablo A.48: Non-iyonik organik kirleticilerin organo-klinoptilolit (OK) üzerine adsorpsiyonunda kıvam süresinin tesbiti. PH: 8-9 (doğal pH), T:25 °C, Santrifüj süresi: 2 saat (5500 d/d'da)

katı oranı %	çöz. hacmi (a) ml	anilin (C _i) mg/lt	kıvam süresi saat	uv absorbans değeri	anilin (C _d) mg/lt	adsorpsiyon (Γ), mg/gr	dalga boyu (λ), nm
5	10	100	0,25	0,125*	50	1,66	280
5	10	100	0,5	0,12*	46	1,8	280
5	10	100	1	0,115*	43	1,9	280
5	10	100	2	0,115*	43	1,9	280
5	10	100	4	0,115*	43	1,9	280
5	10	100	7	0,114*	43	1,9	280
5	10	100	8	0,112*	43	1,9	280
5	10	100	24	0,114*	43	1,9	280

*: 10 kez seyreltildi, C_i:giriş kons., C_d:denge kons.

Tablo A.49: Doğal klinoptilolit (DK) ile anilin adsorpsiyonu
pH: 8 - 9 (doğal pH), Santrifüj süresi : 2 saat (5500 d/d'da), T: 25 °C

kati oranı %	kati mik. gr	kıvam süresi saat	dalga boyu (λ), nm	çöz. hacmi (a) ml	anilin (C _i) mg/lt	anilin (C _d) mg/lt	UV absorbands değeri	adsorpsiyon (Γ), mg/gr
5	0,5	2	280	10	100	70	0,146*	0,6
5	0,5	2	280	10	200	190	0,31*	0,4
5	0,5	2	280	10	400	390	0,579*	0,2
5	0,5	2	280	10	600	590	0,85*	0,2
5	0,5	2	280	10	800	790	1,12*	0,2
5	0,5	2	280	10	1000	990	1,4*	0,2
5	0,5	2	280	10	1200	1185	1,193**	0,3
5	0,5	2	280	10	1500	1485	1,424**	0,3

*: 10 kez seyreltili, **: 15 kez seyreltili, C_i:giriş kons., C_d:denge kons.

Tablo A.50: Doğal klinoptilolit (DK) ile nitrobenzen adsorpsiyonu
pH:8 - 9 (doğal pH), santrifüj süresi : 2 saat (5500 d/d'da), T: 25 °C

kati oranı %	kati mik. gr	kıvam süresi saat	dalga boyu (λ), nm	çöz. hacmi (a) ml	nitrobenzen (C _i) mg/lt	nitrobenzen (C _d) mg/lt	UV absorbands değeri	adsorpsiyon (Γ), mg/gr
5	0,5	2	259	10	100	75	0,409*	0,5
5	0,5	2	259	10	200	165	0,854*	0,7
5	0,5	2	259	10	300	232,5	0,816**	1,35
5	0,5	2	259	10	400	285	1,038**	2,3
5	0,5	2	259	10	1000	837	1,608***	3,26
5	0,5	2	259	10	1200	1053	2,114***	2,94
5	0,5	2	259	10	1400	1215	2,415***	3,7
5	0,5	2	259	10	1500	1323	2,611***	3,54

*: 10 kez seyreltili, **: 15 kez seyreltili, ***:27 kez seyreltili

Tablo A.51: Organo klinoptilolit (OK) ile nitrobenzen adsorpsiyonu
pH:8 - 9 (doğal pH), santrifüj süresi : 2 saat (5500 d/d'da), T: 25 °C

kati oranı %	kati mik. gr	kıvam süresi saat	dalga boyu (λ), nm	çöz. hacmi (a) ml	nitrobenzen (C _i) mg/lt	nitrobenzen (C _d) mg/lt	UV absorbands değeri	adsorpsiyon (Γ), mg/gr
5	0,5	2	259	10	50	20	0,167*	0,6
5	0,5	2	259	10	140	10	0,142*	2,6
5	0,5	2	259	10	180	8	0,427	3,44
5	0,5	2	259	10	250	10	0,037*	4,8
5	0,5	2	259	10	300	85	0,445*	4,3
5	0,5	2	259	10	500	145	0,755*	7,1
5	0,5	2	259	10	700	190	0,973*	10,2
5	0,5	2	259	10	1000	250	1,287*	15
5	0,5	2	259	10	1200	390	1,348**	16,2
5	0,5	2	259	10	1300	375	1,294**	18,5
5	0,5	2	259	10	1400	465	1,608**	18,7
5	0,5	2	259	10	1500	495	1,673**	20,1

*: 10 kez seyreltili, **: 15 kez seyreltili, C_i:giriş kons., C_d:denge kons.

Tablo A.52: Organo klinoptilolit (OK) ile anilin adsorpsiyonu
pH:8 - 9 (doğal pH), santrifüj süresi : 2 saat (5500 d/d'da), T: 25 °C

kati oranı %	kati mik. gr	kıvam süresi saat	dalga boyu (λ), nm	çöz. hacmi (a) ml	anilin (C _i) mg/lt	anilin (C _d) mg/lt	UV absorbands değeri	adsorpsiyon (Γ), mg/gr
5	0,5	2	280	10	100	35	0,104*	1,5
5	0,5	2	280	10	140	72	0,162*	1,36
5	0,5	2	280	10	180	100	0,189*	1,6
5	0,5	2	280	10	200	110	0,210*	1,8
5	0,5	2	280	10	500	375	0,562*	4,5
5	0,5	2	280	10	1000	700	1,045*	6
5	0,5	2	280	10	1100	765	0,752**	6,7
5	0,5	2	280	10	1300	930	0,894**	7,4
5	0,5	2	280	10	1400	1005	0,962**	7,9
5	0,5	2	280	10	1500	1080	1,032**	8,4

*: 10 kez seyreltildi, **: 15 kez seyreltildi, C_i: giriş kons., C_d: denge kons.

Tablo A.53: Organo-klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun freundlich doğruları

Anilin		Nitrobenzen	
ln C _d	ln τ	ln C _d	ln τ
3,55	0,41	2,3	0,96
4,28	0,31	2,08	1,24
4,61	0,47	2,3	1,57
4,7	0,59	4,44	1,46
5,93	1,5	4,98	1,96
6,55	1,79	5,25	2,32
6,64	1,9	5,52	2,71
6,83	2	5,97	2,78
6,91	2,07	5,93	2,92
6,98	2,13	6,14	2,93

Tablo A.54: Doğal klinoptilolit üzerine anilin ve nitrobenzen adsorpsiyonunun freundlich doğruları

Anilin		Nitrobenzen	
ln C _d	Γ	ln C _d	Γ
5,25	-0,92	4,32	-0,69
5,97	-1,61	5,11	-0,36
6,38	-1,61	5,45	0,3
6,67	-1,61	5,65	0,83
6,9	-1,61	6,73	1,18
7,08	-1,2	6,96	1,08
7,3	-1,2	7,1	1,31
		7,19	1,26

Tablo A.55 : Kolonda, klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyonu

1 ml HTAB (5×10^{-4}) = 0,7 ml SDS (10^{-3})

Süre saat	alikit ml	SDS ml	HTAB giriş kons. C_0	HTAB çıkış kons. C	BV	C/ C_0
0	1	0,26	70	-	-	-
0,5	20	0,05	70	0,65	5,22	0,009
1	20	0,05	70	0,65	10,44	0,009
1,5	20	0,05	70	0,65	15,67	0,009
2	20	0,05	70	0,65	20,89	0,009
3	20	0,05	70	0,65	31,34	0,009
4	20	0,05	70	0,65	41,78	0,009
5	20	0,08	70	1,04	52,23	0,014
6	20	0,08	70	1,04	62,68	0,014
7	20	0,31	70	4,03	73,13	0,057
8	15	0,45	70	7,81	85,57	0,111
9	10	0,49	70	12,75	94,02	0,182
10	5	0,33	70	17,18	104,47	0,245
11	3	0,29	70	25,16	114,92	0,359
12	2	0,20	70	26,03	125,36	0,372
13	2	0,22	70	28,63	135,81	0,409
14	2	0,28	70	36,44	146,26	0,52
15	2	0,28	70	36,44	156,71	0,52
17	2	0,29	70	37,74	177,6	0,52
18	2	0,28	70	36,44	188,05	0,576
19	2	0,31	70	40,35	198,49	0,576
20	2	0,31	70	40,35	208,94	0,576
21	2	0,31	70	40,35	219,39	0,632
22	2	0,34	70	44,25	229,84	0,632
23	2	0,34	70	44,25	240,28	0,669
24	2	0,36	70	46,86	250,73	0,743
26	1	0,20	70	52,06	271,63	0,743
27	1	0,20	70	52,06	282,07	0,743

Tablo A.56 : Kolonda, organo klinoptilolit üzerine anilin adsorpsiyonu

Süre saat	anilin giriş kons. C ₀ (mg/l)	UV absorbans değeri	anilin çıkış kons. C (mg/l)	BV	C/C ₀
0,5	30	0,103	7,65	5,22	0,25
1	30	0,103	7,65	10,44	0,25
1,5	30	0,108	8,02	15,67	0,27
2	30	0,105	7,8	20,89	0,26
3	30	0,12	8,91	31,34	0,3
4	30	0,127	9,43	41,78	0,31
5	30	0,135	10,02	52,23	0,33
6	30	0,17	12,62	62,68	0,42
7	30	0,192	14,25	73,13	0,47
8	30	0,21	15,59	85,57	0,52
9	30	0,21	15,59	94,02	0,52
10	30	0,23	17,07	104,47	0,57
11	30	0,262	19,46	114,92	0,65
12	30	0,27	20,04	125,36	0,67
13	30	0,29	21,53	135,81	0,72
14	30	0,302	22,42	146,26	0,75
15	30	0,305	22,43	156,71	0,75

Tablo A.57 : Kolonda, organo klinoptilolit üzerine nitrobenzen adsorpsiyonu

Süre (Saat)	nitrobenzen giriş kons., C ₀ (mg/l)	UV absorbans değeri	nitrobenzen çıkış kons., C ₀ (mg/l)	BV	C/C ₀
0,5	30	0,14	2,83	5,22	0,09
1	30	0,14	2,83	10,44	0,09
1,5	30	0,142	2,87	15,67	0,1
2	30	0,14	2,83	20,89	0,09
3	30	0,212	4,29	31,34	0,14
4	30	0,275	5,57	41,78	0,19
5	30	0,311	6,3	52,23	0,21
6	30	0,332	6,72	62,68	0,22
7	30	0,445	9,01	73,13	0,3
8	30	0,557	11,54	85,57	0,38
9	30	0,615	12,45	94,02	0,42
10	30	0,678	13,72	104,47	0,46
11	30	0,742	15,02	114,92	0,5
12	30	0,866	17,53	125,36	0,58
13	30	0,992	20,08	135,81	0,67
14	30	1,125	22,77	146,26	0,76
15	30	1,13	22,87	156,71	0,76

ÖZGEÇMİŞ

Bahri ERSOY 1970 yılında Darende (Malatya)'de doğdu. Orta ve lise öğrenimini Elbistan (K.Maraş) ve Gaziantep'de tamamladı. 1991 yılında Dokuz Eylül Üniv. Maden Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 1993 yılına kadar özel şirkete ait açık ocak kömür işletmesi ve dekapaj işletmesinde çalıştı. 1993-94 yıllarında askerlik hizmetini tamamladı. 1994 yılında Dumlupınar Üniv. Müh. Fak. Maden Müh. Böl. Cevher Hazırlama Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Y.lisans tez çalışması sırasında bir yıl süreyle TÜBİTAK-MAM Malzeme Araştırma Bölümünde gerçekleştirilen "Alümina Seramik Membranlar" projesinde çalıştı ve "Sol-Jel Yöntemi İle Kil Esaslı Altlık Üzerine $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Solüsyon Kaplama ve Seramik Membran Üretimi" adlı yüksek lisans tezini hazırlayarak 1996 yılında Maden Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniv. Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim dalında doktora başladı. Ersoy halen Afyon Kocatepe Üniv. Müh. Fak. Seramik Mühendisliği Bölümünde görev yapmakta olup evli ve bir çocuk babasıdır.