

39312

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİGADIÇ KLİNOPTİLOLİT REZERVİNİN NH_4^+ DEĞİŞİMİ VE

CO_2 ADSORPSİYONU YARDIMIYLA KARAKTERİZASYONU

39312

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Ahmet SİRKECİOĞLU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 Ekim 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Aralık 1993

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Ayşe ERDEM-ŞENATALAR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Reşat APAK

Doç.Dr. Hüsnü ATAÖL

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ARALIK 1993

ÖNSÖZ

İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programında doktora tezi olarak hazırlanmış bu çalışmada, Bigadiç bölgesindeki klinoptilolit açısından zengin zeolitik tüflerin amonyum iyon değişimi ve CO₂ adsorpsiyonu özelliklerinden yararlanılarak karakterize edilmesi, rezervin iyon değişimi ve CO₂ adsorpsiyon kapasitelerini artıracak önlemlerin belirlenmesi ve bu kapasiteler ile zeolit içeriği arasındaki ilişkilerin araştırılması yoluyla zeolit içeriğini öngörmekte kullanılabilecek pratik bir performans kriterinin geliştirmesi amaçlanmıştır.

Konunun bir tez olabileceği düşüncesinden başlayarak sonuçlanmasına kadar tüm aşamalarda, her türlü sorunun çözümünde öngörüşleriyle yardımcı olan ve hiçbir zaman desteğini, ilgisini ve zamanını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç.Dr. Ayşe Erdem-Şenatalar'a en içten teşekkürlerimi sunarım

Adresli klinoptilolit örneklerinin sağlanmasındaki yardımlarından dolayı Sayın Yar.Doç.Dr.Fahri Esenli'ye, atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirilen analizlerdeki yardımlarından dolayı da Sayın Kamerhan Kırılı ve Müberra Arslan'a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca, her türlü yardımları için Kimyasal Teknolojiler Anabilimdalı'nın elemanlarına, tez yazımı boyunca büyük hoşgörü gösteren Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilimdalı'ndaki değerli hocalarıma ve özveri gösteren tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	VI
SUMMARY	VII
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. ZEOLİTLER	4
2.1. Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflanması	4
2.1.1. Doğal Zeolitler	12
2.1.2. Sentetik Zeolitler	14
BÖLÜM 3. ZEOLİTLERİN ÖZELLİKLERİ	17
3.1. Zeolitlerin Katalitik Özellikleri ve Katalizör Olarak Kullanımları	17
3.2. Zeolitlerde İyon Değişimi	19
3.2.1. Zeolitlerin Katyon Seçicilikleri	21
3.2.2. Zeolitlerin İyon Değiştirici Olarak Kullanıldıkları Alanlar	22
3.3. Zeolitlerde Adsorpsiyon	23
3.3.1. Adsorpsiyonda Etkiyen Kuvvetler	24
3.3.2. Langmuir ve Dubinin-Astakhov İzoterm Eşitlikleri	27
3.3.3. Zeolitlerin Adsorban Olarak Kullanımları	30
3.4. Zeolitlerin Karakterizasyonu	30
BÖLÜM 4. KLİNOPTİLOLİT	33
4.1. Klinoptilolit Yapısı ve Özellikleri	33
4.2. Klinoptilolit Üzerine Yapılmış Çalışmalar	37
4.3. Türkiye'deki Zeolit Oluşumları ve Bigadiç Bölgesi	39
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
5.1. Çalışmada Kullanılan Örnekler	42
5.2. Örneklerin Tanınmasında Kullanılan Yöntemler	45
5.2.1. XRD Yöntemi	45
5.2.2. IR Yöntemi	45
5.2.3. Örneklerin Kimyasal Analizleri	46
5.2.3.1. Gravimetrik Si Tayini	46
5.2.3.2. Fe ve Al Analizleri	46
5.2.3.3. Kızdırma Kaybı Analizi	46

5.2.3.4. Ca ve Mg Analizleri	47
5.2.3.5. Na ve K Analizleri	47
5.2.3.6. NH_4^+ Analizi	47
5.3. İyon Değişiminde ve CO_2 Adsorpsiyonunda Kullanılan Örneklerin Hazırlanması	48
5.3.1. Su ile Yıkama	48
5.3.2. Asitle Önişlem	48
5.3.3. Bazla Önişlem	49
5.3.4. Katyon Formlarının Hazırlanması	50
5.4. NH_4^+ Değişimi	51
5.5. CO_2 Adsorpsiyonu	54
5.5.1. Adsorpsiyon Düzenegi	54
5.5.2. Örneklerin Aktivasyonu	56
5.5.3. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deneylerinin Yapılışı	57
5.5.4. Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermlerinin Çıkarılması	57
5.5.5. Adsorpsiyon İzotermlerine Model Denklem Uyarlanması	58
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
6.1. Örneklerin Kimyasal Bileşimleri	59
6.1.1. Temsili Örneklerin Kimyasal Bileşimleri	59
6.1.2. Farklı Oranlarda Klinoptilolit İçeren Örneklerin Kimyasal Bileşimleri	66
6.2. XRD Analiz Sonuçları	67
6.3. IR Analiz Sonuçları	73
6.4. Bigadiç Klinoptilolitinin NH_4^+ Değişim Kapasitesi	74
6.4.1. Temsili Kaba Taneli Örneğin NH_4^+ Değişim Kapasitesi	74
6.4.2. Su ile Yıkama ve Ardından Tuz Çözeltileri ile Önişlemlerin Temsili Örneklerin NH_4^+ Değişim Kapasiteleri Üzerindeki Etkileri	79
6.4.3. Asit Çözeltileri İle Önişlemlerin Temsili Örneklerin NH_4^+ Değişim Kapasiteleri Üzerindeki Etkileri	82
6.4.4. Baz Çözeltileri İle Önişlemlerin Örneklerin NH_4^+ İyon Değişim Kapasiteleri Üzerindeki Etkileri	87
6.4.5. Önişlemlerin Farklı Oranlarda Klinoptilolit İçeren Örneklerin İyon Değişim Kapasiteleri Üzerindeki Etkileri	93

6.5. Bigadiç Klinoptilolitinin CO ₂ Adsorpsiyonu	96
6.5.1. Önişlemlerin Temsili Örneklerin CO ₂ Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkileri	97
6.5.1.1. Asit Çözeltileri ile Önişlemlerin CO ₂ Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkileri	97
6.5.1.2. Baz Çözeltileri ile Önişlemlerin CO ₂ Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkileri	101
6.5.1.3. Farklı Katyon Formunun CO ₂ Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkileri	103
6.5.2. Farklı Klinoptilolit İçeriğine Sahip Örneklerin CO ₂ Adsorpsiyonu ve İzotermelere Model Denklem Uyarlanması	114
6.6. NH ₄ ⁺ İyon Değişim ve CO ₂ Adsorpsiyon Kapasiteleri ile Klinoptilolit İçeriği Arasındaki İlişkiler	127
6.6.1. NH ₄ ⁺ İyon Değişim Kapasiteleri ile Klinoptilolit İçeriği Arasındaki İlişkiler	127
6.6.2. CO ₂ Adsorpsiyon Kapasite ve Parametreleri ile Klinoptilolit İçeriği Arasındaki İlişkiler	132
6.6.3. CO ₂ Adsorpsiyon Kapasitesi ve Parametreleri ile NH ₄ ⁺ İyon Değişim Kapasiteleri Arasındaki İlişkiler	137
VARGILAR	141
KAYNAKLAR	147
EKLER	164
ÖZGEÇMİŞ	165

ÖZET

Endüstride kullanımı son 30 yıl içinde hızla yaygınlaşan zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerin sulu aluminosilikat kristalleridir. Düzgün dağılmış, tekdüze gözenekleri, gözeneklerdeki değişebilen katyonları ve yüzlerce metrekairelik iç hacimleriyle zeolitler, iyon değiştirici, adsorban ve katalizör olarak çeşitli kullanım alanları bulmuşlardır. Günümüzde, 40'a yakın doğal, çoğunun doğal analogu bulunmayan 200 civarında da sentetik zeolit varlığı bilinmektedir. Ticari olarak yaygın kullanım alanı bulmuş olanların çoğu sentetik türlerdir. Yeryüzünde ekonomik olarak değerlendirilebilecek potansiyelde birçok zeolit oluşumu bulunmasına karşın, doğal zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin rezervden rezerve, ve hatta aynı rezervde yatay ve dikey kesitlerde farklılık göstermesinden dolayı endüstriyel kullanımları sınırlıdır. Doğal zeolitlerin endüstriyel kullanımları ancak ayrıntılı olarak karakterize edilmeleri ve bir performans testinin geliştirilmesi ile sağlanabilir. Bu çalışmada Bigadiç bölgesinde iki borat katmanı arasında, üstte ince, altta ise kaba taneli tüflerden oluştuğu gözlenen zengin klinoptilolit rezervinin iyon değişimi ve CO₂ adsorpsiyonu ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, kapasiteleri artıracak ön işlemler araştırılmış ve rezervden alınacak herhangi bir örneğin hızla karakterizasyonunda kullanılabilecek bir performans testi geliştirilmiştir. Karakterizasyonda kimyasal analizler, XRD ve IR analizlerinden de yararlanılmıştır. İnce ve kaba taneli tüf içeren bölgelerden alınmış temsili örneklerin iyon değişim kapasitelerini artırmak amacıyla asit, baz ve tuz çözeltileri ile bir dizi önışlem test edilmiş, etkinliği saptananlar, değişen oranlarda klinoptilolit içeren adresli örneklere de uygulanmıştır. CO₂ adsorpsiyonu, asit ve baz ile işlem görmüş ve Na, K, Ca ve H formları hazırlanmış temsili örnekler ile, yalnızca Na ve H formları hazırlanmış farklı oranlarda klinoptilolit içeren örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde elde edilen izotermelere Dubinin-Astakhov (D-A) ve Langmuir izoterm model denklemleri uyarlanmış ve bu denklemlerin karakteristik parametreleri hesaplanmıştır. Daha sonra, farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin iyon değişim ve adsorpsiyon kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdeleri ve kapasitelerin kendi aralarındaki ilişkiler araştırılmıştır. Deneylerde, ince ve kaba temsili örneklerin 353 K'deki iyon değişim kapasitelerinin sırasıyla 1.83 ve 1.71 meq/g olduğu saptanmış, NaCl çözeltisinin tekrarlı ve NaCl+NH₄Cl çözeltilerinin ardışık olarak tekrarlı kullanılması ile bu kapasitelerin, sırasıyla, 2.11 ve 2.26 meq/g değerlerine yükseldiği gözlenmiştir. Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin iyon değişim kapasitelerinin artırılması için uygulanan önışlemlerden ince ve kaba taneli örneklerin farklı şekilde etkilendiği, NaCl çözeltilerinin tekrarlı kullanıldığı yöntemin en etkin yöntem olduğu saptanmıştır. Çalışma boyunca en yüksek kapasite (2.36 meq/g) bu yolla elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, Na+K açısından zengin kaba taneli örneğin, Ca+Mg açısından zengin ince taneli örnekten daha fazla CO₂ adsorpladığı, adsorpsiyon kapasitesinin K>Na>H>Ca katyon sırasıyla azaldığı saptanmıştır. Adsorpsiyon izotermelerini en iyi D-A modelinin açıkladığı gözlenmiştir. Kapasiteler ile klinoptilolit içeriği arasındaki ilişkilerin araştırılmasında, Na formundaki zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkinin en güçlü ilişki olduğu, Na formunda bir örneğin 100 kPa denge basıncındaki adsorpsiyon kapasitesinin saptanmasıyla klinoptilolit içeriğinin de güvenilir olarak öngörülebileceği belirlenmiştir.

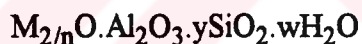
CHARACTERIZATION OF BIGADIC CLINOPTILOLITES BY NH₄⁺-EXCHANGE AND CO₂ ADSORPTION

SUMMARY

Although they were known since 1756, zeolites have been used in large quantities for hydrocarbon conversion, size/shape selective heterogeneous catalysis, gas separation and purification, as well as for ion exchange, only after the first synthetic preparation of these aluminosilicate materials by Barrer and Milton in 1940's.

Most of the applications for zeolites are based on their chemical and physical properties. With their uniformly distributed micropores having uniform pore sizes, zeolites act as molecular sieves allowing certain hydrocarbon molecules to enter the crystals while rejecting others depending on their molecular size. The exchanging cations in the cavities, allow to perform ion exchange reactions, and give the ability to develop acidity that makes zeolites interesting materials for catalytic reactions.

Chemically zeolites are alkali and alkaline earth metal hydroaluminosilicates. They are represented by the following empirical formula;



where y is equal to or greater than two, M is an alkali or alkaline earth cation such as Na, K, Ca, Mg or Ba, n is the cation balance and w is the number of the water molecules contained in the voids of zeolites.

Structurally, zeolites are complex, three dimensional crystalline inorganic polymers that consist of four connected frameworks of AlO₄ and SiO₄ tetrahedra linked to each other by sharing the neighboring oxygen ions. Each tetrahedron, in the framework, having Al atoms at the center instead of Si, bears a net negative charge which is balanced by alkali and alkaline earth metal cations. The framework structure contains channels or interconnected voids that are occupied by the charge balancing cations and water molecules. The cations are mobile and can undergo ion exchange to varying degree in aqueous solutions with counter ions. The water molecules can be removed reversibly by applying heat, leaving a compact crystalline structure permeated by micropores and voids.

Up to date, with the help of x-ray diffraction (XRD) analysis, almost 40 distinct species of natural zeolite occurrences were reported in basaltic and sedimentary rocks. Only nine of the known zeolite occurrences commonly make up the major part of zeolitic rocks. These are analcime, chabazite, erionite, ferrierite, heulandite, laumontite, mordenite, phillipsite and clinoptilolite.

Beside natural zeolites, there are more than 200 synthetic zeolites that are synthesized and structurally identified. Some of them are counterparts to the natural zeolites, whereas others have no natural analog. In the preparation of zeolites, early investigators attempted to simulate the natural processes. The first synthetic zeolites were prepared by Union Carbide scientists based on the use of highly reactive aluminosilicate gels.

As was mentioned before, zeolites have obtained widespread applications in industry, agriculture and environmental protection. Synthetic zeolites of ZSM-5, A, X, Y, L, Omega, Zeolon (Mordenite) and natural minerals such as mordenite, chabazite, erionite, phillipsite and clinoptilolite are the zeolites which are commercially utilized, primarily as adsorbents, catalysts and ion exchangers.

Although several zeolite minerals such as clinoptilolite, mordenite and phillipsite are available in mineable deposits having relatively high purity, extensive application has not yet been achieved.

This problem arises from the fact that zeolite ores contain a variety of minerals such as unreactive volcanic glass, quartz, feldspar, calcite and clay minerals. Moreover, zeolitic rocks vary in mineralogical composition and particle size from deposit to deposit. In addition, the zeolites themselves may vary chemically from deposit to deposit and even in the same deposit. Thus, before a particular use, a zeolite reserve must be thoroughly characterized with respect to its chemical composition, crystal structure, and other physical and chemical properties that will be useful in the proposed applications.

Several techniques can be used for the characterization of the zeolites. These include XRD, IR, adsorption, ion exchange and Si and Al NMR. The estimation of the zeolite content of the rock is generally made by measuring physical properties of the rock that are directly related to the amount of the zeolite present. The best technique proposed for quantifying the zeolite content is XRD, since the intensities of x-ray reflections are directly proportional to the amount of the zeolite contained in a sample.

Some other techniques proposed to estimate the zeolite content of the zeolitic rocks are O₂-CO₂ adsorption and cation exchange. For certain samples these techniques are highly reliable. However, the presence of other adsorbent or ion exchanging minerals in the sample sometimes limits the applicability of these methods.

The measurement of the cation exchange capacity of a sample for a given ion is quite a difficult problem because no standard method has been established yet. Many ion exchange procedures presently employed are strongly affected by the composition of the zeolite itself.

Zeolite bearing mineral assemblages in Neogene basins are widespread in Western Anatolia. The most important occurrence, with a large reserve, estimated to approach 2 billion tons and a high clinoptilolite content, is found in Bigadiç Neogene basin, which extends for 300 square kilometers in the region. The sequence contains

upper borate formation, upper tuffs, lower borate formation, lower tuffs, limestones and basal volcanics from top to bottom.

The upper tuffs which are rich in their zeolite content, form a layer of 250 meters in thickness. These tuffs are rhyolitic in composition and are observed to be mainly in the form of coarse grained glassy ash tuffs at the bottom and fine grained glassy dust tuffs at the upper section. There are also localizations containing finer grains and altered zones of coarser particles in the coarse and fine grained zones, respectively. The zeolites in the tuffs are classified as Ca-rich clinoptilolites, based on their thermal stability and cationic composition. Quartz, sanidine, plagioclase and biotite are the phenocrystals in the tuffs. Authigenic mineral is clinoptilolite associated with clays, silica minerals, feldspars and carbonates. The size of phenocrystals are observed to be larger in the coarse grained zone, which also contains a large amount of coarse pumice fragments, and a higher amount of carbonate minerals. The samples from this zone have higher alkali cation content and thermal stability than those obtained from fine grained zone which are rich in alkaline earth metal cations. Most of the samples from the coarse and fine grained zones of the upper tuffs were observed to have clinoptilolite contents of above 80 %.

The purpose of this study is to characterize the Bigadiç clinoptilolite deposit via the investigation of the variation of ammonium exchange and CO₂ adsorption capacities across the reserve and their dependence on zeolite content in both fine and coarse grained zones.

Since the ion exchange capacities of the natural zeolite samples depend significantly on the way they are pretreated and on the procedures of ion exchange, several procedures and pretreatments with acid (HCl), base (NaOH and KOH) and salt (NaCl) solutions were conducted on the representative samples. Then selected procedures were applied on the samples with varying clinoptilolite contents in order to investigate the effects of pretreatments on the ion exchange capacities and to correlate these capacities with zeolite content.

It is known that the adsorption properties of zeolites can be changed by the modification of pore size via ion exchange. Because of this, near homoionic forms (Na, K, Ca and H) of representative coarse and fine grained samples prepared by the exhaustive ion exchange with the related salt solutions and, acid and base treated samples are used in CO₂ adsorption capacity measurements. To investigate the dependence of adsorption capacities on clinoptilolite content, Na and H forms of the samples with varying clinoptilolite contents are used.

CO₂ adsorption capacities are measured by using a volumetric glass adsorption system designed and constructed specifically for this study. Prior to measuring adsorption capacities, the samples are activated to remove water from intercrystalline voids and channels of the clinoptilolites. All samples are activated by heating at 400 °C and 10⁻⁵ mbar for 6 hours. The sorption isotherms are then measured up to 100 kPa. In order to check the reversibility of the adsorption, desorption measurements are also carried out.

Experimental data are then evaluated by using a BASIC program and isotherms are analyzed in terms of Langmuir and Dubinin-Astakhov isotherm models by using a statistical software package called Microstat. The same software is used to correlate the experimental adsorption capacities and characteristic adsorption model parameters with the clinoptilolite contents of the samples.

Although the zeolitic tuffs are classified as Ca-rich clinoptilolites, the chemical analysis conducted on single crystals show that the coarse grained samples are rich in Na+K, whereas fine grained samples are rich in Ca+Mg. This observation is important because most of the properties of clinoptilolite samples are affected by the cationic composition. For example, fine grained samples have relatively low thermal stability than coarse grained samples.

Chemical analyses of the original and near homoionic forms of the representative samples show that despite the severe experimental conditions it is not possible to achieve complete ion exchange in all cases as it is reported in several studies.

The ammonium ion exchange capacities of the representative samples which are 2.11 and 2.26 meq/g for fine and coarse grained samples respectively, are comparable with those reported in the literature. Ion exchange capacities depend on the way that the samples are treated before and during ion exchange experiments. Capacities obtained from the experiments conducted at high temperatures are quite higher than those obtained with the experiments conducted at room temperature. Acid and base pretreatments prior to the ion exchange have no significant effect on the ion exchange capacities of the samples. Only when NaCl treatment follows acid and base treatments increased ion exchange capacities for some samples can be obtained. Preparation of near homoionic Na forms of the representative samples is observed to be the most effective treatment which increased the capacity by more than 40 %.

Clinoptilolite rich tuffs from two different zones in Bigadiç basin also have differences in their ion exchange behavior and react differently to pretreatments. The capacities obtained at room temperature vary from 0.81 to 1.92 meq/g. It was observed that the ion exchange capacities of fine grained samples in general, are greater than those of coarse grained samples. Prior to the ion exchange with NH_4Cl solutions, preparation of near homoionic Na forms of the samples is seen to increase the ion exchange capacities of eight samples out of fifteen samples by more than 9 %. Two samples have ion exchange capacities higher than 2 meq/g and the highest exchange capacity of 2.36 meq/g observed during the study, was obtained by this procedure. NaCl treatment improves the capacities of most of the samples, but acid treatment followed by a salt treatment is significantly beneficial in increasing the capacities, by 8-30 % for a group of coarse grained samples which are containing acid soluble minerals such as carbonates. If not followed by conversion to Na form after acid treatment, only dilute acid treatment can improve the capacities to an extent, for samples from the same zone. NaOH treatment also increases the ion exchange capacities of the samples but only one of the samples has a capacity significantly greater than those obtained by acid + salt treated samples.

CO₂ adsorption experiments conducted on the fine and coarse grained samples show that the samples from the two zones have significant differences also in their adsorption capacities. The adsorption capacities are a strong function of the cationic composition of the samples. CO₂ adsorption capacity of the representative coarse grained sample is higher than that of the fine grained sample since as a cation probe molecule CO₂ is adsorbed with higher capacity on the Na+K rich coarse grained samples rather than on Ca+Mg rich fine grained sample.

The CO₂ adsorption capacities of the coarse and fine grained samples are found to decrease in the order K>Na>H>Ca. In the case of fine grained samples it was observed that the cationic forms of K, Na and H have capacities higher than the untreated sample.

CO₂ adsorption experiments conducted on acid treated samples show that the adsorption capacity decreases with increasing acid concentration and treatment time depending on the decationization of the samples as a result of H₃O⁺ exchange and dealumination. The base treatment also decreases the CO₂ adsorption capacity but the change in capacity with increasing treatment time follows a different path. It was observed that the CO₂ adsorption capacity shows a maximum with increasing time that was attributed to the dissolution and recrystallization of the clinoptilolite structure in basic medium.

CO₂ adsorption isotherms of the Na and H forms of the samples with varying clinoptilolite contents show that Na forms of the samples, in general, have higher adsorption capacities than the of H forms, with a few exceptions.

Langmuir and Dubinin-Astakhov (D-A) isotherm model analyses of the experimental data show that only D-A adsorption isotherm model can represent the full sorption data satisfactorily, although the saturation capacities calculated from Langmuir adsorption isotherm model are in close agreement with those obtained experimentally at 100 kPa. Characteristic adsorption energies of Na clinoptilolites, calculated from D-A equation, are higher than those of H clinoptilolites. The energies fall into the ranges of 9-15 and 11-17 kJ/mol for H and Na clinoptilolite samples, respectively.

The correlations of ion exchange capacities obtained at room and high temperature ion exchange with clinoptilolite contents of the samples are not very strong. Although the ion exchange capacities obtained at high temperature are higher than those obtained at room temperature, the relationship between capacities and clinoptilolite content is weak and there is a considerable amount of scatter in the data around the linear regression line. The relationship becomes stronger if the exchange is carried out after acid treatment and preparation of near homoionic Na forms of the samples. The scattering around the linear regression lines diminished with increasing correlation coefficients. The relationship between the capacities of near homoionic Na samples and clinoptilolite content was observed to have the highest coefficient of correlation ($r=0.79$).

The dependence of the exchange capacities on clinoptilolite content is stronger when the samples are evaluated separately according to the zones that the samples

originated. The relationships become even more stronger when the samples taken from the altered zones are included in fine and coarse grained sample sets where the correlation coefficients of the relationships for the coarse grained sample sets are higher than those of fine grained sample sets. The relationship between clinoptilolite content and ion exchange capacities obtained after acid treatment indicate that the coarse grained samples benefited more than the fine grained samples from this treatment.

The CO₂ adsorption capacities are highly dependent on the clinoptilolite content. It was observed that the coefficient of correlations are higher in case of CO₂ adsorption than those of ion exchange capacities. As it was mentioned before Na clinoptilolites adsorbed more CO₂ than H clinoptilolites. The relationship between the adsorption capacities and clinoptilolite content is stronger for Na clinoptilolites than that of H clinoptilolites. The relationships become stronger when the samples are grouped according to the zones that they are taken from. It was observed that although the D-A isotherm model could represent the isotherms more accurately, there is no strong linear relationship between the characteristic model parameters and clinoptilolite content.

In this study, relationships between the capacities are also investigated. It was observed that there is a strong relationship between the ion exchange capacities and CO₂ adsorption capacities of Na homoionic samples when all of the samples are taken into consideration. The coefficients of correlations get stronger when the samples are grouped as fine and coarse grained samples and the samples taken from altered zones are included.

As a conclusion, it can be said that, the clinoptilolite content of a sample from the Bigadiç reserve can be predicted by measuring the CO₂ adsorption capacity at 100 kPa with more accuracy than obtaining the NH₄⁺ exchange capacity. This method is much easier and faster than the XRD method.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Doğada bulunan 40 ve sentezlenebilen 200 türüyle zeolitler endüstride yaygın kullanım bulabilmiş ender bir malzeme grubudur. Zeolitler üç boyutlu bir ağ örgüsüne sahip olan gözenekli aluminosilikat mineralleridir. Kristal yapılarının içi değişebilen iyon ve su moleküllerini barındıran kafes ve/veya kanallardan oluşan gözenekler içermektedir.

Bu gözeneklerin geometrisi, boyutu, içerdikleri iyon türleri zeolitlerin yaygın kullanımını sağlayan iyon değişimi, adsorpsiyon ve katalitik özelliklerini doğrudan etkilemekte, başka hiçbir malzemede bulunmayan bir moleküler elek davranışı göstermelerini sağlamaktadır.

Zeolitler, ticari boyutta, kraking katalizörü olarak FCC ünitelerinde, yüksek asit aktivite gösteren şekil seçici katalizörler olarak da, artan bir hızla organik kimyasalların üretiminde ve özellikle de hidrokarbon işlenmesinde kullanılmaktadırlar. N-parafinlerin dallanmış parafinlerden, p-ksilenin izomerlerinden ayrılmasında olduğu gibi moleküler boyutta seçici adsorban olarak gaz karışımlarının ayrılmasında, ya da bazı gazların saflaştırılmasında önemli uygulama alanları bulmuşlardır. İyon değiştirici olarak en önemli ticari kullanım alanları ise deterjanlara su yumuşatıcı katkı maddesi olarak eklenmeleridir.

Yukarıda belirtilen proseslerin hemen hemen tümünde sentetik zeolitler kullanılmaktadır. Filipsit, klinoptilolit ve mordenit gibi kullanılabilir rezerv açısından zengin olan doğal zeolitler ise iyon değiştirici olarak, evsel atıksuların ve nükleer atıksuların arıtılmasında kullanılabilmektedirler.

Doğal zeolitlerin, katalizör ve adsorban olarak pek yaygın kullanılamama nedenlerinin başında özelliklerinin homojen olmaması gelmektedir. Bir rezervden alınan doğal zeolit örnekleri fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından, bir diğer rezervden, hatta aynı rezervin farklı kısımlarından alınmış örneklerle farklılık göstermektedir. Mineral bileşimi, tane büyüklüğü, porozite ve yoğunluk ile örneklerin içerdiği zeolitin yüzdesi ve katyonik bileşimi değişebilmektedir. Dolayısıyla belli bir amaçla kullanılmadan önce bir doğal zeolit rezervinin, kullanım amacına yönelik

olarak, karakterize edilmesi, tanınması gerekmektedir. Ancak rezervin farklı bölgelerinden alınmış örnekler ile ortalama özelliklerin ve sapmaların belirlenmesinden ve adresli örneklerle rezervin karakterize edilmesinden sonra doğal bir oluşum ticari olarak değerlendirilebilir.

Doğal bir oluşumda, diğer minerallerle birlikte bulunan zeolitın yüzdesinin saptanması, doğal zeolitlerin karakterizasyonunda en önemli aşamalardan biridir. X ışını kırınım (XRD) yöntemi bu amaçla kullanılan en yaygın yöntemdir. Ancak bu yöntemle zeolit içeriğinin saptanabilmesi için bölgedeki doğal tüflerden, % 100 klinoptilolitten oluşan saf bir zeolit örneğinin ayrılması ve bu örnek yardımıyla bir kalibrasyon eğrisinin oluşturulması gerekmektedir ki bu da hassas olarak gerçekleştirilmesi zor olan zahmetli bir işlemdir.

Örneklerin zeolit içeriklerinin dolayısıyla da çeşitli uygulamalardaki potansiyel performanslarının belirlenmesi için, bunların ölçütü olarak, geliştirilecek doğrudan iyon değişim ve/veya adsorpsiyon testlerinden yararlanılması çok daha pratik bir alternatif olacaktır.

Türkiye'de, özellikle Batı Anadolu Bölgesi'nde yoğunlaşan zeolitçe zengin birçok Neojen havza bulunmaktadır. Herbiri potansiyel bir kaynak oluşturan bu havzalardan 2 milyar ton görünür rezerviyle Bigadiç Bölgesi en önemlilerindendir. Bu bölgede iki borat katmanı arasında bulunan zeolitçe zengin tüfler, üstte makroskopik olarak hiçbir bileşeni gözlenemeyen ince taneli tüflerden, altta ise , gözle görülebilecek büyüklükte bileşenlere, örneğin pumis parçalarına sahip kaba taneli tüflerden oluşmuştur. Bölgede ayrıca kaba taneli zon içinde ince, ince taneli zon içinde ise kaba taneli bölgelenmelere de rastlanmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda Ca klinoptilolit olarak tanımlanan zeolitik tüflerde zeolitlerin yanısıra kil, silika mineralleri, feldspar ve karbonatlı minerallerin de bulunduğu saptanmıştır. Bölgede bulunan zeolitik tüflerin klinoptilolit içeriğinin geniş bir aralıkta değiştiği (%20-100) gözlenmişse de yöreyi temsil eden adresli örneklerin büyük miktarının klinoptilolit içeriğinin % 80'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. İnce ve kaba taneli bölgelerden alınan örnekler, içerdikleri zeolitın katyonik bileşimi ve diğer bazı özellikleri açısından farklılık göstermektedirler.

Bu çalışmanın amacı, Bigadiç Bölgesi'nde bulunan klinoptilolit oluşumunu NH_4^+ değişimi ve CO_2 adsorpsiyonu özelliklerinden yararlanarak karakterize etmek, bir anlamda rezervin amonyum iyon değişimi ve CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri açısından haritasını çıkarmak, söz konusu kapasiteleri artıracak önlemleri belirlemek

ve bu kapasiteler ile zeolit içeriği arasındaki ilişkileri araştırarak zeolit içeriğini öngörmekte kullanılabilecek pratik bir performans kriteri geliştirmektedir..

Örneklerin tanınmasında kimyasal analizler ile XRD ve IR analizlerinden yararlanılmıştır. İyon değişim kapasitelerini artırmak amacıyla asit, baz ve tuz çözeltileri ile önişlemlerden oluşan bir dizi yöntem ince ve kaba taneli bölgelerden alınmış temsili örnekler üzerinde ayrıntılandırılmıştır. Etkinliği saptanan işlemler daha sonra rezervin çeşitli yerlerinden alınmış zeolit içeriği farklı bir dizi adresli örneğe de uygulanarak kapasitelerin önişlemlerden etkilenmesi araştırılmış, rezerv için ulaşılabilir maksimum değerler belirlenmiştir.

CO₂ adsorpsiyon özelliklerini etkilemesi beklenen homokatyonik formlara dönüştürme çalışmaları ile diğer önişlemler de önce temsili örnekler üzerinde ayrıntılandırılmıştır. Bu amaçla, ince ve kaba taneli örneklerin tuz çözeltileriyle işlem yoluyla Na, K ve Ca formları, NH₄⁺ değişiminin ardından kalsinasyon yoluyla da H formları hazırlanmış, aynı örnekler asit ve baz ile önişlemlerden geçirilmiştir. Bu örneklerle yürütülen CO₂ adsorpsiyon deneyleri ışığında, rezervin çeşitli noktalarından alınmış, zeolit içeriği farklı, adresli örneklerin Na ve H formları hazırlanmış ve CO₂ adsorpsiyon izotermeleri çıkarılmıştır.

Deneylerde elde edilen adsorpsiyon izotermlerine, Dubinin-Astakhov ile Langmuir model denklemleri uygulanmış ve karakteristik model parametreleri hesaplanmıştır.

Daha önceden XRD yöntemi ile zeolit içerikleri saptanmış olan örneklerin çeşitli önişlemlerden sonra elde edilen iyon değişim kapasiteleri ile zeolit içerikleri arasındaki ilişkiler, ve 100 kPa denge basıncındaki deneysel CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri ve model denklemden hesaplanmış karakteristik parametreler ile zeolit içerikleri arasındaki ilişkiler istatistiksel yöntemlerle ayrı ayrı araştırılmıştır. Kapasitelerle zeolit içerikleri arasındaki ilişkilerin yanısıra iyon değiştirme kapasitesi ile adsorpsiyon kapasite ve parametreleri arasındaki ilişkiler de değerlendirilmiştir.

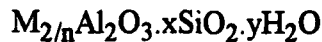
Sonuç olarak zeolit yüzdesini öngörmekte kullanılmaya elverişli iyon değişimi ve adsorpsiyon deneyleri belirlenmiş ve x-ışını yöntemine kıyasla çok daha pratik olan bu yöntemlerin Bigadiç klinoptilolit rezervi için kabul edilebilir bir güvenilirlikle performans ölçütü olarak kullanılabilmesi için gerekli ilişkilerin geliştirilmesi sağlanmıştır.

BÖLÜM 2. ZEOLİTLER

Ekonomik değere sahip metal dışı inorganik malzemeler olan zeolitler kadar yaygın akademik ve endüstriyel ilgi odağı olabilen pek az malzeme grubu bulunmaktadır. Zeolit adına kaynaklarda ilk olarak İsveçli Cronstedt'in makalesinde rastlanmaktadır. Bulduğu mineralin ısıtılması sonucunda kaynamaya benzer bir olayla karşılaşan Cronstedt bu minerali Yunanca'da "kaynama" ve "taş" anlamlarının karşılığı olan "zeo" ve "lithos" kelimelerinden oluşan "zeolit"le adlandırmıştır (Breck,1974). 1920'li yıllara kadar müze raflarında ancak ziyaretçilerin ilgisini çeken zeolitler, bir doğal zeolit türü olan çabazitin adsorban özelliğinin keşfedilmesiyle ve moleküler elek olarak tanımlanmasıyla bilim adamlarının ilgisini çekmeye başlamıştır. Ancak zeolitlere karşı artan ilgi, esas olarak, 1949-1954 yılları arasında Union Carbide şirketinden iki araştırmacının, Milton ve Breck'in, A, X ve Y olarak adlandırdıkları zeolitleri sentezlemeleri ve bu zeolitlerin ayırma işlemlerinde ticari olarak kullanılabilirliklerini ortaya çıkarmalarıyla başlamıştır (Mumpton,1988). Günümüze kadar çoğunun doğal analogu bulunmayan 200 kadar sentetik zeolit hazırlanmıştır. Bilinen doğal zeolit minerallerinin sayısı da 40 civarındadır. Gerek doğal gerekse sentetik zeolitlerin kullanıldıkları çok sayıda ticarileşmiş endüstriyel uygulama bulunmakta ve büyük bir hızla yeni uygulama alanları geliştirilmektedir. Bu ilginin anlamlı bir başka göstergesi, kimyasal abstraktlarda 1967 yılında 400 civarında olan zeolitlerle ilgili yayın sayısının 1988 yılında 2400'ün üzerine çıkmış olmasıdır. 1988 yılı verilerinden dünyada zeolitler ile ilgili olarak araştırma yapan bilim adamı sayısının 15000 civarında olduğu tahmin edilmektedir (Szostak,1989).

2.1. Zeolitlerin Yapısı ve Sınıflanması

Zeolitlere ilginin kaynağında uygulama amacına yönelik olarak değiştirilebilen kristal yapıları yatmaktadır. Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin sulu aluminosilikat kristalleridir. Ampirik olarak aşağıdaki oksit formülüyle temsil edilirler.



Bu formülde M, doğal zeolitlerde K, Na, Ca, Mg ve Ba gibi alkali ve toprak alkali metalleri, sentetik zeolitlerde ise bu iyonların yanısıra iyon değişimi yoluyla yapıya

sokulan yüksek değerlikli geçiş metalleri ve organik katyonları, n de bu katyonların değerliğini temsil etmektedir. Oksit formülde verilen x değeri, komşu dörtyüzlülerde iki Al atomunun aynı oksijeni paylaşamayacağını söyleyen Lowenstein kuralı uyarınca 2'ye eşit veya 2'den büyük olabilmektedir (Pelmenchicov,1992). y ise birim hücrede bulunan su moleküllerinin sayısını belirlemektedir.

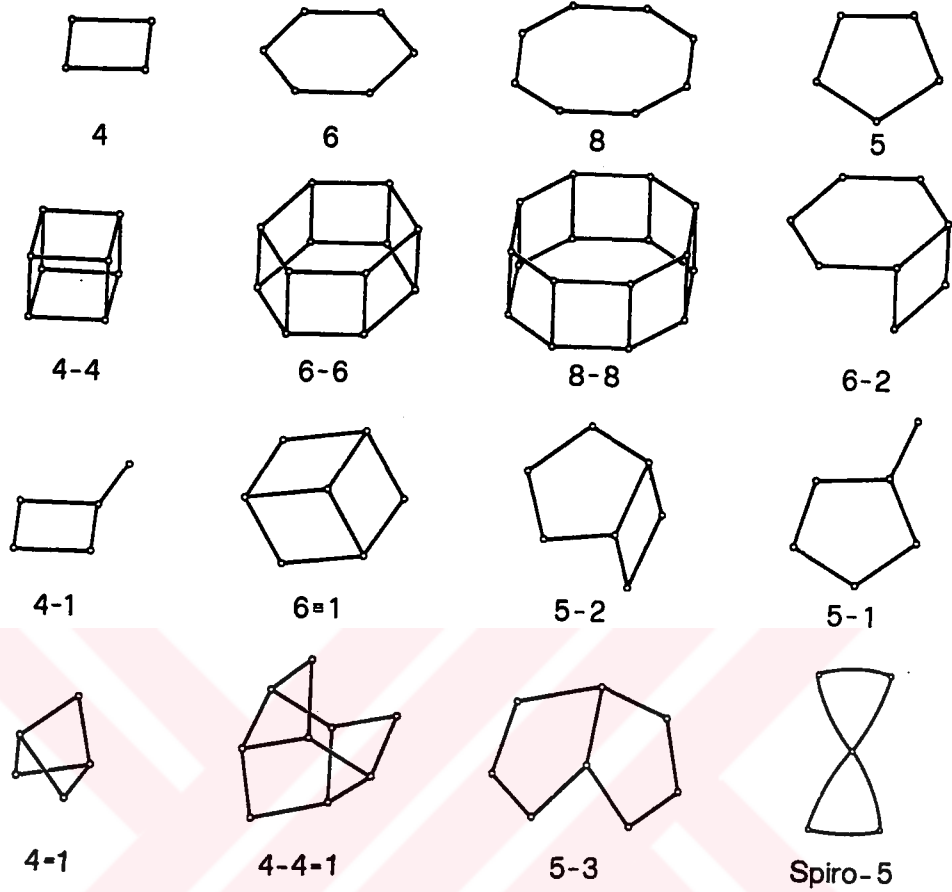
Zeolitler kristalografik olarak, merkezinde Si^{+4} veya Al^{+3} atomu, köşelerinde ise O atomları bulunan dörtyüzlülerin (tetrahedra, T), O atomlarını paylaşarak birleşmesi sonucu oluşan ve içinde kanal ve/veya kafes şeklindeki boşlukları barındıran kristal yapılardır. Zeolitlerin temel yapı birimi olarak kabul edilen T'lerdeki, oksijenle dört bağ yapabilen Si^{+4} iyonunun yerini, üç bağ yapabilen Al^{+3} iyonunun almasıyla kristal yapıda bir (-) yük fazlası oluşmaktadır. Bu (-) yük fazlası, kanal ve/veya kafeslerden oluşan boşluklarda su molekülleri yanında yer alan toprak alkali ve alkali metal katyonları tarafından dengelenmektedir.

Zeolitlerin kristal yapılarının saptanmaya başlamasıyla birlikte zeolitleri sınıflama çabaları da başlamıştır. Önceleri feldspar grubu minerali olarak kabul edilen zeolitler, gelişen analiz yöntemleri yardımıyla ayrı bir grup olarak tanımlanmışlardır.

Zeolit kristallerinin üç boyutlu (3D) ağ örgüsü şeklindeki yapılarının, O köprüleriyle birleşen ve merkezlerinde Si ya da Al atomu bulunan dörtyüzlülerden oluştuğu yukarıda belirtilmişti. Oksijenlerin, herbiri dört bağ yapabilen iki dörtyüzlü merkez (T) atomu tarafından paylaşıldığı ve dörtyüzlülerin uzayda üç boyutlu olarak birleştiği, (4;2)-3D olarak tanımlanan zeolit yapıları, Si ve Al'un beş veya altı oksijenle bağ yaptığı veya herbir oksijen atomunun bir ile üç arasında T tarafından paylaşıldığı diğer aluminosilikatlardan ayrılmaktadır (Smith,1988).

Önceleri zeolitleri sınıflamak için kristal yapı iskeletinde bulunan tekrarlanan geometrik yapı birimlerine bakılmıştır. Birincil yapı birimi olan dörtyüzlülerden oluştuğu düşünülen bu birimlere ikincil yapı birimleri denmektedir. Zeolitlerin yapısında bulunması olası 16 ikincil yapı birimi belirlenmiştir. Bu yapı birimleri Şekil 2-1'de verilmiştir.

Gelişen yapı analiz yöntemleriyle zeolit yapılarının birçoğunun birkaç farklı ikincil yapı biriminden oluştuğu saptanmıştır. Bilinen bazı zeolit yapılarının içerdikleri ikincil yapı birimleri Tablo 2-1'de verilmektedir.



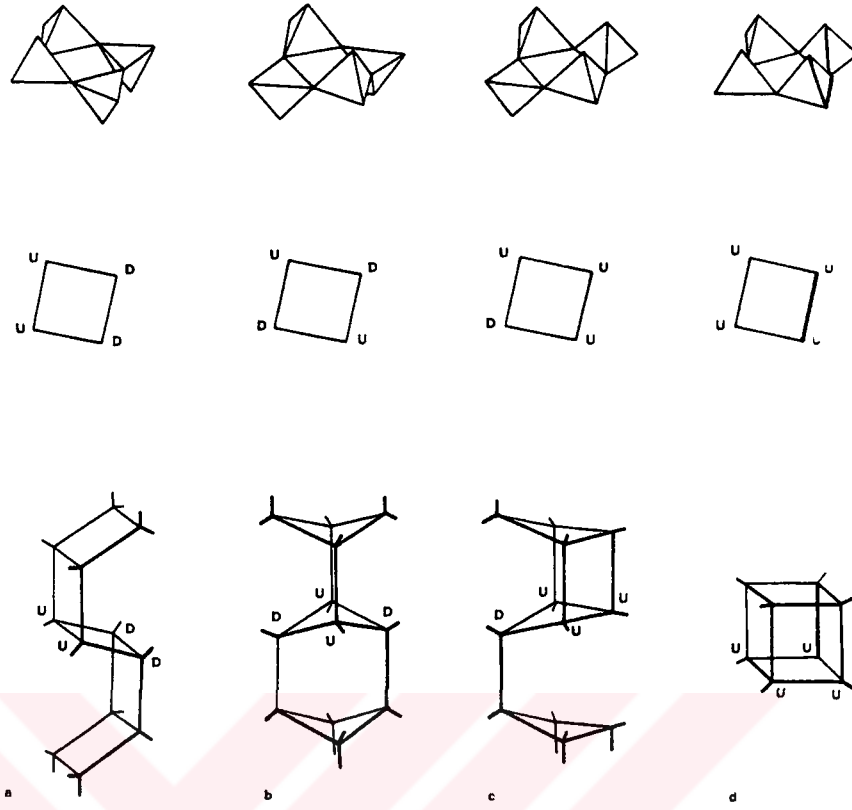
Şekil 2-1. Zeolit Yapılarındaki İkincil Yapı Birimleri (Meier, 1992)

İkincil yapı birimlerinin zeolitlerin topolojisi konusunda anlamlı bilgi vermesine karşın bazı durumlarda bu birimlerin uzayda dizilişi veya birbirine bağlanması da önemli olmaktadır. Örnek olarak 4 T'den oluşmuş yapı birimi uzayda 4 farklı şekilde bulunabilmektedir. 4'lü halkayı oluşturan 4 T'nin tümü yukarı veya aşağıya bakabilir; iki komşu T yukarı bakarken diğer ikisi aşağıya bakabilir; iki karşı T yukarı bakabilir veya üçü yukarı bakarken biri aşağıya bakar. 4 T'den oluşmuş yapının uzaydaki farklı dört şekli Şekil 2-2'de görülmektedir.

İkincil yapı birimleri uzayda farklı zincir yapıları oluşturdıkları gibi farklı kafes yapıları (polihedra) da oluşturmaktadır. Zeolitlerin kristal yapılarında bulunan kafes yapıları Şekil 2-3'te verilmiştir.

Tablo 2-1 Yapısı Tanımlanmış Bazı Zeolitler ve İçerdikleri İkincil Yapı Birimleri
(Szostak, 1989).

Zeolit	İkincil Yapı Birimleri								
	4	6	8	4-4	6-6	8-8	4-1	5-1	4-4=1
Bikitait								x	
Li-A (BW)	x	x	x						
Analım	x	x							
Yugawaralit	x		x						
Epistilbit								x	
ZSM-5								x	
ZSM-11								x	
Ferrierit								x	
Dakiardit								x	
Brewsterit	x								
Lomontit		x							
Mordenit								x	
Sodalit	x	x							
Hölandit									x
Stilbit									x
Natrolit							x		
Thompsonit							x		
Edingtonit							x		
Kankrinit		x							
Zeolit L		x							
Mazzit	x								
Merliyonit	x		x			x			
Filipsit	x		x						
Losod		x							
Eriyonit	x	x							
Paulingit	x								
Offretit		x							
TMA-E (AB)	x	x							
Gismondin	x		x						
Levyne		x							
ZK-5	x	x	x		x				
Çabazit	x	x			x				
Gmelinit	x	x	x		x				
Rho	x	x	x			x			
A	x	x	x	x					
Fojasit	x	x			x				

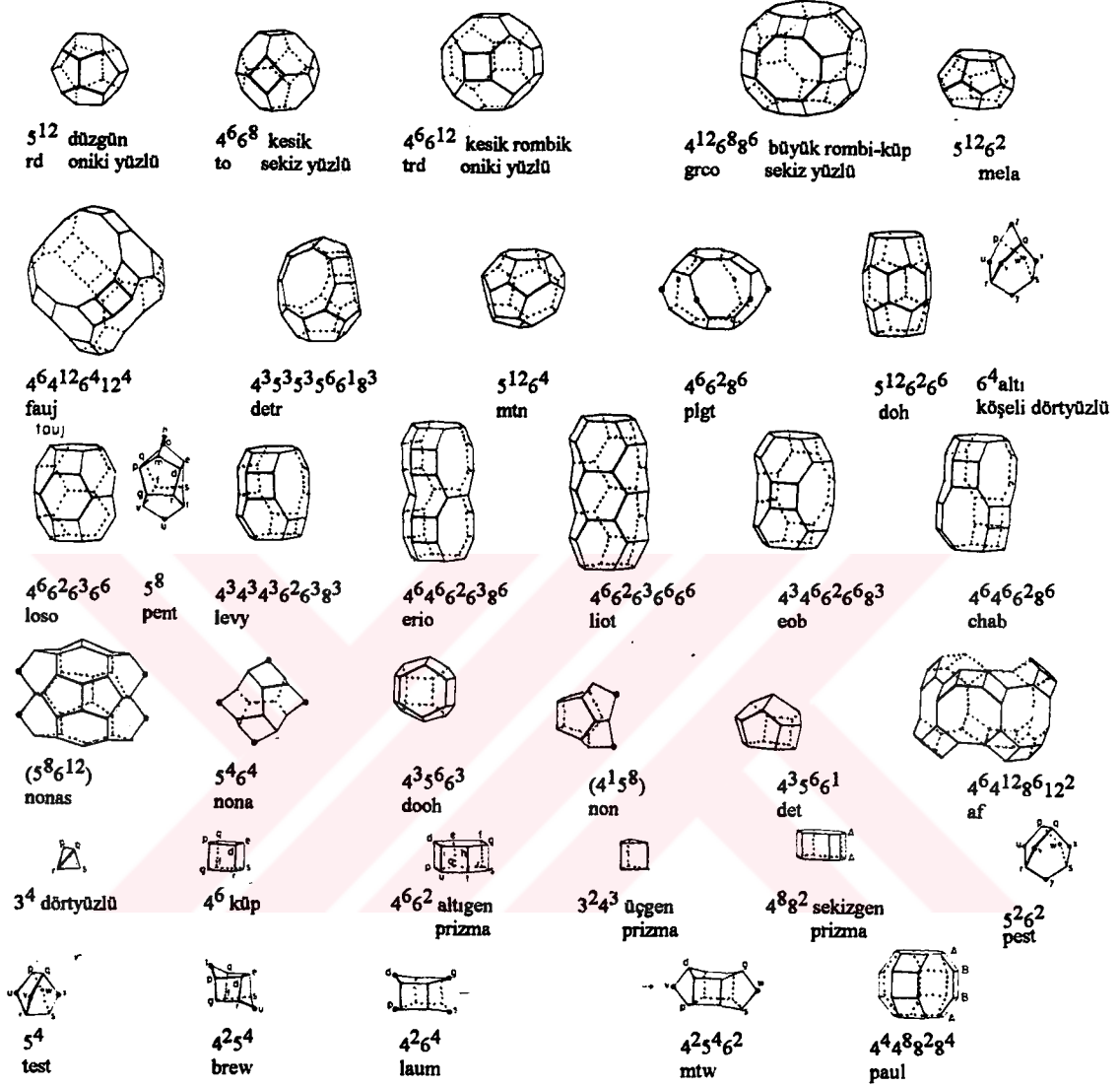


Şekil 2-2. İkincil Yapı Birimi Tek 4'lü Halkanın Uzaydaki Dört Şekli

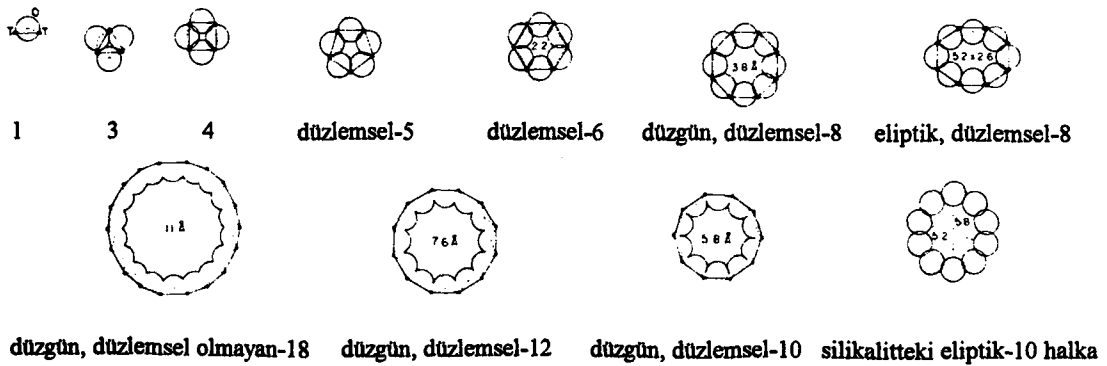
Tablo 2-2'de zeolitlerin yapısal özellikleri verilmiştir. Buradan da izlenebileceği gibi zeolitleri kesin olarak yukarıdaki sınıflara sokmak kolay değildir. Bu nedenle zeolitlerin uygulama amacına göre sınıflanması gündeme gelmiştir.

Moleküler elek özelliklerinin öne çıktığı adsorpsiyon ve katalitik uygulamalarda, zeolitlerin gözenek açıklıkları önem kazanmaktadır. Zeolitlerin gözenek girişleri, gözeneği oluşturan T sayısından etkilenmektedir. Zeolitlerin yapısında bulunan gözenek girişlerindeki T sayısı ve gözenek açıklıkları Şekil 2-4'te verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi 3 T ve 4 T'ye sahip halkalar moleküllerin geçişine izin vermeyecek kadar küçüktür. Teorik olarak düzlemsel 5 T'li halka ~ 1.5 Å gözenek çapına sahip olmasına rağmen zeolit yapılarındakiler molekül geçişine izin vermeyen, düzlemsel olmayan yapıdadır. Düzlemsel olarak 2.2 Å çapında bir açıklığa sahip 6 T'li halka katyonlarla tıkanmış durumdadır. 8 T'li halka düzlemsel iken 3.8 Å çapında olmasına rağmen, zeolit yapılarında düzlemsel değildir ve 2.6×5.2 Å boyutunda elips şeklinde olabilmektedir. Bazı durumlarda katyonlar tarafından tıkanarak molekül geçişine izin vermez. 8 T'li halkada görülen düzlemsel olmamaktan kaynaklanan daralma 10 ve 12 T'li halkalarda da görülmektedir. Düzlemsel olarak 5.8 Å çapında olan 10 T'li halka silikalit yapısında 5.2×5.8 Å boyutuna, epistilbitte ise 3.2×5.3 Å

boyutundaki elipse dönüşmektedir. 12 T'li halka düzlemsel olarak 7.6 Å çapında iken düzlemsel olmadığı durumlarda 6.4 ve 7 Å'a kadar daralabilmektedir.



Şekil 2-3. Zeolit Yapılarında Bulunan Kafesler (Smith,1988)



Şekil 2-4. Gözeneklerin Halka Yapıları ve Açıklıkları

Tablo 2-2. Zeolitlerin Yapısal Özellikleri (Smith, 1988)

IUPAC Kodu ^a	Türü	Yapı ^b Yoğunluğu	Halka Tipi ^c	Polihedra Tipi ^d	Erişim Tipi ^e
(4;2)-3D Ağyapılı Doğal Zeolitler					
AFG	Afganit	15.9	4,6	canc	6-halka
ANA	Analsim	18.6	4,6,8		3D-8,8,8
BIK	Bikitait	20.2	5,6,8		1D-8
BRE	Brewsterit	17.5	4,5,6,8	brew	2D-8,8
-	Buddingtonit	21.6	4,6,8		1D-8
CAN	Kankrinit	16.7	4,6,12	canc	1D-12
CHA	Çabazit	14.6	4,6,8,12	hp,chab	3D-8
DAC	Dakiardit	17.3	4,5,6,8,10	test	2D-8,10
EDI	Edingtonit	16.6	4,8		3D-8,8,8
EPI	Epistilbit	18.0	4,5,6,8,10	test	2D-8,10
ERI	Erionit	15.6	4,6,8,12	hp,canc,erio	3D-8,8,8
FAU	Fojasit	12.7	4,6,12	hp,to,fauj	3D-12,12,12
FER	Ferrierit	17.7	5,6,8,10	test	2D-8,10
GIS	Gismondin	15.4	4,8		3D-8,8,8
GME	Gmelinit	14.6	4,6,8,12	hp,gmel	3D-8,8,12
GOO	Goosekrekit	17.6	4,5,6,8		3D-8,8,8
HEU	Hölandit	17.0	4,5,8,10		2D-8,10
LAU	Lomontit	17.7	4,6,10	laum	1D-10
LEV	Levyne	15.2	4,6,8	hp,levy	2D-8,8
LIO	Liotit	15.7	4,6	canc,liot,loso	6-halka
MAZ	Mazzit	16.1	4,6,8,12	gmel	1D-12
MER	Merlionit	16.0	4,8	op	3D-8,8,8
MOR	Mordenit	17.2	4,5,6,8,12	test	2D-8,12
NAT	Natrolit	17.8	4,8		3D-8,8,8
OFF	Offretit	15.5	4,6,8,12	hp,canc,gmel	3D-8,8,12
PAU	Paulingit	15.5	4,6,8	op,grco,paul,plgt	3D-8,8,8
PHI	Filipsit	15.8	4,8		3D-8,8,8
SOD	Sodalit	17.2	4,6	to	6-halka
STI	Stilbit	16.9	4,5,6,8,10	brew	2D-8,10
THO	Thompsonit	17.7	4,8		3D-8,8,8
YUG	Yugawaralit	18.3	4,5,8	yug	2D-8,8
(4;2)-3D Ağyapılı Sentetik Zeolitler					
ABW	Li-A(BW)	19.0	4,6,8	-	1D-8
EAB	TMA-E(AB)	15.4	4,6,8,12	hp,gmel,eab	2D-8,8
KFI	ZK-5	14.7	4,6,8	hp,grco,paul	3D-8,8,8
LOS	Losod	15.8	4,6	canc,loso	6-Halka
LTA	Linde A	12.9	4,6,8	cu,to,grco	3D-8
LTL	Linde L	16.4	4,6,8,12	hp,canc	3D-8,8,12
LTN	Linde N	15.2	4,6,8	hp,canc,to,grco	6-Halka
MEL	ZSM-11	17.7	4,5,6,7,8,10	test,mel,pent	3D-10,10,10
MFI	ZSM-5	17.9	4,5,6,7,8,10	test,pest,pent	3D-10,10,10
MTN	ZSM-39	18.7	5,6	rd,mtn	6-Halka
MTT	ZSM-23	20.0	5,6,8,10	pest,hest	1D-10
MTW	ZSM-12	19.4	4,5,6,7,8,12	mtw,hest	1D-12
-	Nefelin	18.6	4,6,8	hest	1D-8
RHO	Rho	14.3	4,6,8	op,grco	3D-8,8,8
TON	Teta	19.7	5,6,8,10	pest	1D-10

Tablo 2-2'nin devamı

(4;2)-3D Ağyapılı Sentetik Aluminofosfatlar					
AFI	AlPO ₄ -5	17.5	4,6,12	afi	1D-12
AEL	AlPO ₄ -11	19.1	4,6,10	afi	1D-10
AST	AlPO ₄ -16	16.7	4,6	cu,trd	6-Halka
-	AlPO ₄ -21	18.1	f		
ATF	AlPO ₄ -25	19.7	4,6,8		2D-8,8
ATT	AlPO ₄ -33	16.7	4,6,8		2D-8,8
AFS	AlPO ₄ -46	13.7	4,6,8,12	afo,agfs,af	3D-8,8,12
AFY	AlPO ₄ -50	12.5	4,8,12	cu,af	3D-8,8,12
-	AlPO ₄ -H ₃	17.4	g		
APC	AlPO ₄ -C	8.0	4,6,8		3D-8,8,8
APD	AlPO ₄ -D	19.8	4,6,8		2D-8,8

^a Üç harfli IUPAC kodu Uluslararası Zeolit Birliği Yapı Komisyonu tarafından adlandırılmıştır.

^b Yapı yoğunluğu 1000Å³'deki T sayısı olarak tanımlanmıştır.

^c Kompleks yapıdaki belirgin halkalar verilmiştir.

^d Kodlar Şekil 2-3 'te verilmiştir.

^e 8 ve üstünde T'ye sahip halkalar verilmiştir. 1D, tek boyutlu; 2D, iki boyutlu; 3D, üç boyutlu

^f Sentezlenmiş malzeme AlPO₄ ve AlO₄(OH) içermektedir; kalsinasyonla AlPO₄-25 elde edilir.

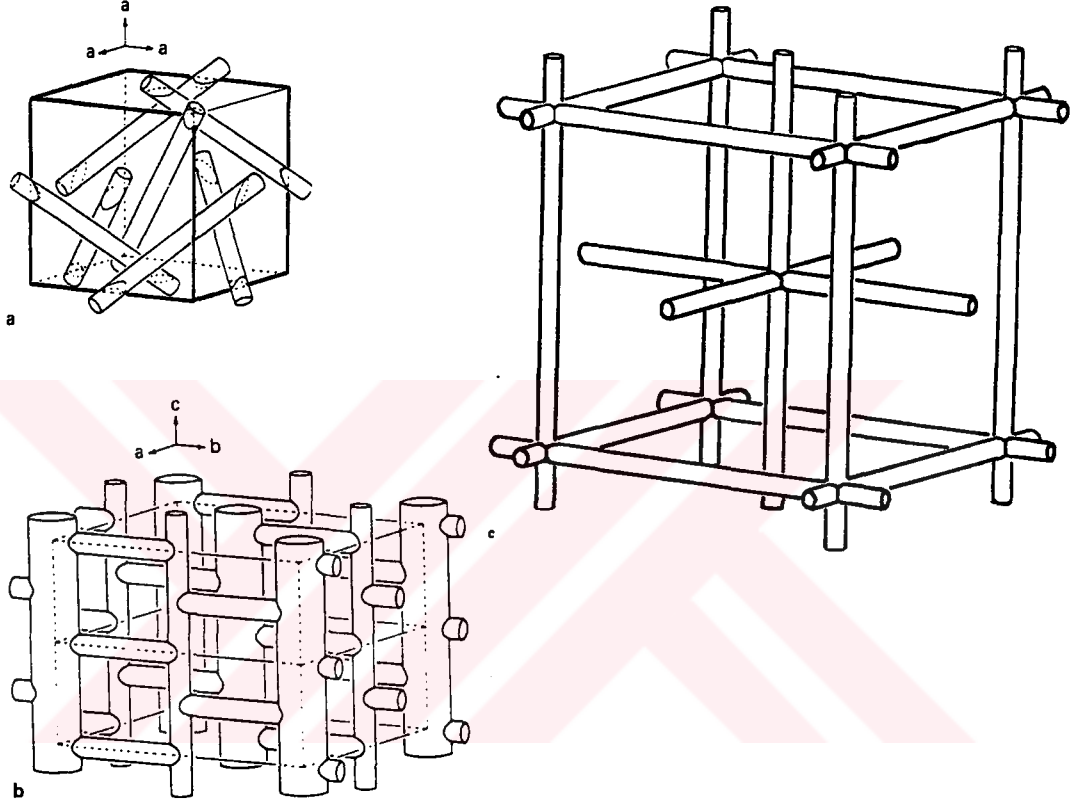
^g Sentezlenmiş malzeme AlPO₄ ve AlO₄(OH) içermektedir; kalsinasyonla AlPO₄-C elde edilir.

Bu bilgilerden de anlaşılabileceği gibi, zeolit yapısında bulunan 3, 4, 5 ve 6 T'li halkalardan oluşan gözenekler moleküllere geçit vermedikleri için, katalitik uygulamalar ve adsorpsiyon işlemleri açısından yalnızca 8, 10 ve 12 T'li halkalardan oluşan gözenekler önemlidir. 8 T'li gözenek girişine sahip zeolitler küçük gözenekli, 10 T'li gözenek girişine sahip zeolitler orta gözenekli ve 12 T'li gözenek girişine sahip zeolitler de büyük gözenekli zeolitler olarak sınıflandırılırlar. Zeolitlerin gözenek girişlerine göre sınıflandırılması Tablo 2-3'te verilmiştir.

Tablo 2-3. Zeolitlerin Gözenek Açıklıklarına Göre Sınıflandırılması

Küçük Gözenekli	Orta Gözenekli	Büyük Gözenekli
A,ZK-5	ZSM-5 (Silikalit)	Fojasit(X ve Y tipi)
Bikitait	ZSM-11	Mordenit
Çabazit	Dakiardit	Kankrinit
TMA-E	Ferrierit	L
Edingtonit	Lomontit	Offretit
Eriyonit	Stilbit	Omega
Gismondin	ZSM-23	ZSM-12
Hölandit	Teta 1 (ZSM-22)	Beta
Levyne	Eu-1 (ZSM-50)	
Merliyonit	ZSM-48 (Eu-2)	
Natrolit		
Filipsit		
Paulingit		
Rho		
Thompsonit		
Yugawaralit		

Kataliz ve adsorpsiyon uygulamalarında zeolitın gözenek girişlerinin şekil ve büyüklüğü yanısıra gözeneklerin birbirine bağlandığı kanal sistemlerinin geometrisi de önemlidir. Zeolitlerin kristal yapılarında bulunan gözenek ve boşluklar birbirine bağlanarak bir, iki veya üç boyutlu kanalları oluştururlar. Bu kanallar Şekil 2-5'te şematik olarak gösterilmiştir. Ayrıca Tablo 2-2'den de çeşitli zeolitlerin sahip oldukları kanal sistemleri izlenebilir.



Şekil 2-5. Zeolit Kristallerinde Karşılaşılan Kanal Sistemleri

2.1.1. Doğal Zeolitler

Zeolitlerin kristal yapılarının aydınlatılmasında çok yararlı rol oynayan x-ışını kırınımı (XRD) yöntemi sayesinde günümüze kadar 40'a yakın doğal zeolit minerali saptanmıştır. Zeolitler değişik türde jeolojik yapılarda ve çeşitli kayalarda oluşurlar. Yapılan ilk çalışmaların bulguları zeolitlerin volkanik kayaların, özellikle de bazaltların boşluklarında oluştuğu yönündeydi (Iijima,1980). 1950'li yıllardan sonra sedimanter (tortul) kayalarda da önemli miktarda zeolit mineralinin bulunduğu saptanmıştır. Hatta zeolitlerin, tortul kayalarda değişen yaş, birikim ve litolojide oluşan en yaygın otijenik silikat minerali olduğu saptanmıştır. Tortul kayalarda bulunan zeolitler Tablo 2-4'te verilmektedir. Bunlardan fojasit, gismondin, gonnardit, skolesit ve thompsonit

kayaçlarda eser miktarda bulunmaktadır (Olson,1982). Yine bu tabloda verilen zeolitlerden yalnızca dokuz tanesi, analsim, çabazit, eriyonit, klinoptilolit, ferrierit, hölandit, lomontit, mordenit ve filipsit, zeolitli kayaçların büyük bölümünü oluşturmaktadır. Bunlardan da yalnızca klinoptilolit ve mordenit ekonomik olarak değerlendirilecek kadar rezerve sahiptir.

Tablo 2-4. Tortul Kayaçlarda Bulunan Zeolit Oluşumları

Doğal Zeolit Türü	Birim Hücre Formülü
Analsim	$\text{Na,Al,Si}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$
�abazit	$(\text{Na}_2,\text{Ca}),\text{Al}_2,\text{Si}_4,\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Klinoptilolit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_3,\text{Al}_6,\text{Si}_{30},\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Epistilbit	$(\text{Na}_2,\text{Ca}),\text{Al}_6,\text{Si}_{18},\text{O}_{48}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Eriyonit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_{4.5},\text{Al}_9,\text{Si}_{27},\text{O}_{72}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Fojasit	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_{1.75},\text{Al}_{3.5},\text{Si}_{8.5},\text{O}_{24}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Ferrierit	$(\text{Na,K})_2,(\text{Ca,Mg})_2,\text{Al}_6,\text{Si}_{30},\text{O}_{72}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Gismondin	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_4,\text{Al}_8,\text{Si}_8,\text{O}_{32}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Gonnardit	$\text{Na}_2,\text{Ca},\text{Al}_4,\text{Si}_6,\text{O}_{20}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Harmatom	$(\text{Na}_2,\text{Ba})_2,\text{Al}_4,\text{Si}_{12},\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Hölandit	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_4,\text{Al}_8,\text{Si}_{28},\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Lomontit	$\text{Ca}_4,\text{Al}_8,\text{Si}_{16},\text{O}_{48}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca}),\text{Al}_2,\text{Si}_{10},\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Natrolit	$\text{Na}_4,\text{Al}_4,\text{Si}_6,\text{O}_{20}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})_2,\text{Al}_4,\text{Si}_{12},\text{O}_{32}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Skolesit	$\text{Ca}_2,\text{Al}_4,\text{Si}_6,\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Stilbit	$(\text{Na}_2,\text{Ca})_4,\text{Al}_8,\text{Si}_{28},\text{O}_{72}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Thompsonit	$\text{NaCa}_2,\text{Al}_5,\text{Si}_5,\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Wairakit	$\text{Ca},\text{Al}_2,\text{Si}_4,\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Yugawaralit	$\text{Ca},\text{Al}_7,\text{Si}_6,\text{O}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tortul birikimlerde oluşan birçok zeolit, tortulun gömülmesi sonucunda aluminosilikat malzemenin gözenek suyu ile reaksiyonu sonucunda oluşur. Zeolitlerin başlangıç malzemesi olarak yüksek reaktiviteye sahip volkanik kökenli ince taneli aluminosilikatlar kabul ediliyorsa da kil mineralleri, feldsparlar, feldspatoidler ve aluminosilika jeller de başlangıç malzemesi olabilmektedir. Tortul kayaçlarda oluşan otijenik zeolitlerin ve beraberindeki silikat minerallerinin oluşumları ve tipleri ana kayanın bileşimine, tane büyüklüğüne, ge irgenliğ  ve yaşına, gözenek suyunun bileşimine, pH'ına, tuzluluğ na, içinde çözünmüş iyonların oranına ve gömülü ana kayanın bulunduğ  derinliğ  bağlıdır.

Çeşitli zeolit oluşumları jeolojik özellikleri baz alınarak, hidrotermal ayrışım oluşumları, gömülü metamorfik oluşumlar, yüzey oluşumları, açık sistem oluşumları, kapalı sistem oluşumları, derin deniz dibi oluşumları olarak sınıflandırılmıştır (Hay,1978).

Hidrotermal ayrışım tipi zeolit oluşumları metalik birikimlerle birlikte bulunurlar. Bu tip zeolitler dikey zonlar halinde bulunurken mineral birlikteliği artan sıcaklıkla değişmektedir. Gömülü metamorfik oluşumlarda da zeolitler dikey zonlar halinde bulunurlar; mineral birlikteliği aşağıya inildikçe klinoptilolit + hölandit, analsim, lomontit + albit ve prehnit + pampallit + albit olarak değişiklik göstermektedir. Bu tip oluşumlardaki dikey mineral birlikteliğindeki farklılık, kimyasal değişkenlerin, derinlikle azalan hidrasyonun ve sıcaklığın etkisiyle açıklanmaktadır. Yüzey oluşumlarında zeolitler pH'nın yüksek olduğu toprak yüzeylerinde oluşmaktadır. Bu tip zeolitlerin başlangıç malzemesi genellikle montmorillonittir. Analsim bu tip oluşumlarda en yaygın bulunan zeolit tipidir (Gottardi,1985).

Zeolit birikimlerinin ekonomik değere sahip rezervlerinin büyük kısmı açık ve kapalı sistem tiplerine dahildir. Açık sistem birikim tiplerinde zeolitler volkanik camın yağmur sularıyla reaksiyona girmesiyle oluşurken, kapalı sistem tipi zeolitler alkali tuzlu göllerde volkanik camın çökme esnasında gözeneklerde hapsolunan su ile reaksiyona girmesiyle kristalize olmaktadır. Açık sistem tipi zeolitler genellikle kaba tuf tabakaları oluştururken dikey olarak otijenik silikat mineral bölgelenmesi göstermektedir. Buna karşın kapalı tip zeolit oluşumları genellikle pH ve tuzluluğun artmasıyla havza kenarından merkeze doğru gelişen yatay bölgelenmeler göstermektedir (Boles,1988).

En sık rastlanılan tortul kaya birikimlerinden olan derin deniz oluşumlarında zeolitler, sığ sularda düşük sıcaklık, derin sularda ise yüksek sıcaklık etkisiyle oluşmaktadır. Bu tip oluşumlarda zeolitler ortamda bulunan camsı malzemenin deniz suyu ile reaksiyona girmesiyle kristalize olurlar. Mineral birlikteliğinde zeolitlerin yanısıra smektit, sepiolit, kristobalit ve kuvars bulunmaktadır (Iijima,1978).

2.1.2. Sentetik Zeolitler

Doğal zeolitlerden ayrı olarak gruplandırılan, çoğunun doğal analogu bulunmayan, sentetik olarak üretilen yüzlerce zeolit bulunmaktadır. Kısaca sentetik zeolit olarak adlandırılan bu zeolitler araştırmacıların doğada bulunan mineralleri

sentezleme çabaları sonucunda üretilmiştir. İlk sentetik zeolitler 1950'li yıllarda Union Carbide araştırmacıları tarafından geliştirilmiştir.

Zeolit sentezi yeni hazırlanmış yüksek reaktiviteye sahip aluminosilikat jelle gerçekleştirilmektedir. Aluminosilikat jel sodyum aluminat, sodyum silikat ve sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit karışımının sulu çözeltisinden oluşmaktadır. Zeolitler, bu karışımın oda sıcaklığı ile 200°C aralığında, atmosferik veya kendi buhar basıncı altında kristallenmesiyle sentezlenmektedir. Jel yapısı aluminat ve silikat anyonlarının polimerleşmesiyle oluşmaktadır. Sulu polimerin bileşimi ve yapısı polimerleşen maddelerin bileşimi ve yapısıyla kontrol edilmektedir. Silikat çözeltisi başlangıç maddelerinin kimyasal yapılarındaki ve molekül ağırlığındaki farklılıklar ve ortamın alkalitesi, jel yapılarının ve zeolit fazının oluşmasında etkin rol oynamaktadır. Kristalizasyon boyunca, sodyum iyonları, aluminat ve silikat bileşenleri zeolit kristal yapısı düzenine girmektedir. Yaygın olarak kabul gören çözeltiden kristalizasyon teorisine göre, jel, genellikle yüksek pH'taki çözelti fazı ile dengede bulunmakta, çözeltiden nükleasyon ve kristal büyümesi yoluyla tüketilen bileşenler sürekli olarak çözünen jel tarafından yenilenmektedir. Çekirdek kristallerin oluşması ve büyümesi genellikle jel/çözelti arayüzeyinde gerçekleşmektedir.

Zeolit sentezinin gerçekleştirildiği ilk yıllarda, yukarıda anlatılan yöntemle, bir başka deyişle hidrate alkali katyonunun yönlendirici olarak kullanıldığı yöntemle, düşük Si/Al oranına sahip zeolitler sentezlenebilmekteydi. 1960'lı yıllarda kuaterner amonyum tuzlarının kullanılması ile Si/Al oranı 2-5 arasında değişen zeolitler sentezlenebilmiştir. Bu sentezler daha sonra yüksek Si/Al (5-∞) oranına sahip zeolitlerin ve silika moleküler eleklerin sentezlenmesinin yolunu açmıştır. Yüksek silika zeolitlerin ve silika moleküler eleklerin sentezi düşük Si/Al oranlı zeolitlerin sentezine benziyorsa da kuaterner amonyum katyonunun ya da diğer organik yönlendiricilerin sentez çözeltilerine eklenmesi ve kristalizasyon sıcaklığının 125-200°C arasında tutulmasıyla farklılık göstermektedir (Flanigen,1991). Her iki sentez yönteminde de pH 10-14 arasında değişmektedir. Son yıllarda, F⁻ iyonu varlığında, daha düşük pH'larda da zeolit sentezi gerçekleştirilebilmiştir (Guth,1986; Gilson,1992).

Günümüzde, 1970'li yıllarda gelişen sentez yöntemleriyle alumina, fosforik asit, amin veya kuaterner amonyum iyonlarıyla isteğe bağlı olarak silika veya metal tuzları da eklenerek, oluşturulan jelin 100-200°C sıcaklıkta değişen sürelerde ısıtılması ile AlPO₄⁻ (aluminofosfatlar), SAPO (silika alumino fosfatlar), MeAPO (metal aluminofosfatlar, Me = Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ve MeAPSO (metal aluminofosfo silikatlar) moleküler elekleri de üretilebilmektedir. Bu yapılarda dörtyüzlü

merkezlerindeki Si yerine Ge ve Ti, Al yerine de B, Ga, Fe ve Cr gibi elementler sokulabilmektedir (Ozin,1989).



BÖLÜM 3. ZEOLİTLERİN ÖZELLİKLERİ

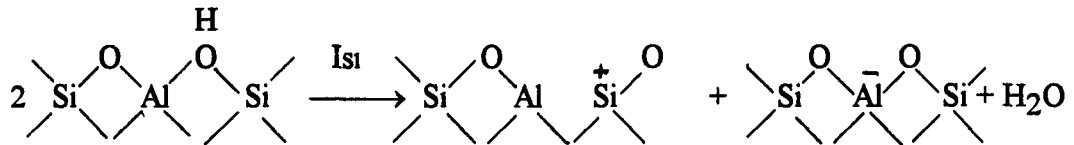
Zeolitler düzgün dağılmış mikrogözenekli yapıları sayesinde molekül büyüklüğüne bağlı olarak bazı hidrokarbonların kristal yapıya girmelerine izin vermeleriyle, iyon değiştirici özellikleri ile ve organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmalarını sağlayan asidik özellikleri ve yüksek ısıl kararlılıkları ile günümüzde en yaygın kullanılan inorganik malzemelerden biridir.

Zeolitlerin özellikleri uygulama alanları ile ilgili olarak aşağıda üç grupta incelenecektir. Bunlardan iyon değişimi ve adsorpsiyon özelliklerine kıyasla, katalitik özelliklerine, bu çalışmanın konusu ile daha az ilgisi olması nedeniyle daha kısa değinilecektir.

3.1. Zeolitlerin Katalitik Özellikleri ve Katalizör Olarak Kullanımları

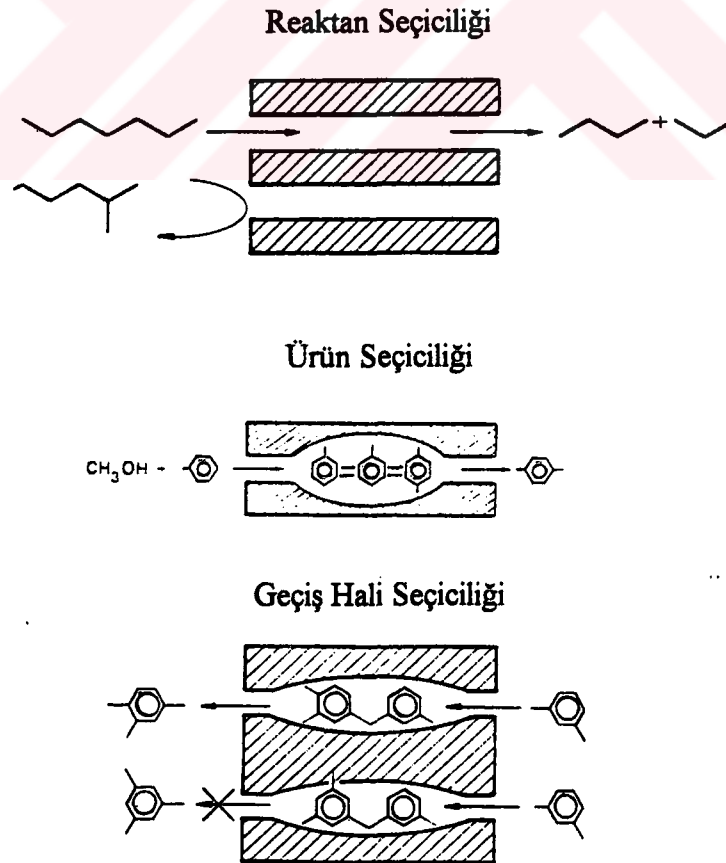
Zeolitlerin en yaygın olarak kullanıldıkları alanlardan biri asit-katalitik uygulamalardır. Asidik özelliklerinin kaynağı ise yapılarında bulunan Brönsted ve Lewis asit merkezleridir.

Zeolitlerin kristal yapılarının kararlılığı için Al atomundan kaynaklanan (-) yükün dengelenmesi gerektiği ve bu görevin ortamda bulunan katyonlar tarafından yüklenildiği bilinmektedir. Kristal yapıda bulunan eksi yük proton tarafından dengeleniyorsa zeolitler Brönsted asidi özelliği kazanmaktadır. Zeolitlerin H-formu iki yolla hazırlanabilmektedir: 1.Seyreltik asit çözeltileri ile işlenmeleri sonucunda katyonların yerini kısmen H⁺ iyonları alabilmektedir. 2.İyon değişimi yoluyla hazırlanan NH₄⁺ formunun daha sonra kalsinasyonu ile da H formları elde edilebilmektedir. H-formunda olan bir zeolit in daha yüksek sıcaklıklarda (T>723 K) ısıl işlemden geçirilmesi ile, aşağıdaki reaksiyona göre yüzeyindeki hidroksil gruplarının (Brönsted-H) dehidroksilasyonu gerçekleştirilebilir. Bu durumda Al atomu trigonal bağlanarak Lewis asidi gibi davranmaktadır (Jacobs;1979).



Zeolitlerde izomorf yer değiştirme ile T yapısındaki Al atomu yerine Ga, Cr, Fe ve B atomları yerleştirilebilmektedir. Zeolitlerin asidik karakterleri bu yolla da değiştirilebilmektedir. Asidik karakter yukarıda atomların verilif sırasına göre azalmaktadır (Maxwell, 1991). Ayrıca, iyon değişimi ile yapıda bulunan alkali veya toprak alkali metal katyonları geçiş elementleri ile değiştirilerek çift fonksiyonlu (metal/asit) katalizörler hazırlanabilir ve katalitik özellikler bu şekilde de modifiye edilebilir. Zeolitlerin asiditeleri çeşitli yollarla artırılarak, amorf silika alumina katalizörlerin asiditesinden 1000 kez daha fazla asidik katalizörler hazırlanabilmektedir.

Zeolitlerin adsorban olarak kullanılmalarını kolaylaştıran mikrogözenekli yapıları katalitik uygulamalarda da rol oynamaktadır. Mikrog zeneğe sahip zeolitler daha fazla reaktan molekülünün gözeneklere dolmasını sağlayarak reaksiyonun yüksek basınç altındaymış gibi yürümesini sağlar. Gözenek açıklıkları ile çeşitli reaksiyonlarda söz konusu olan reaktan, ara ürün ve ürün moleküllerinin boyut ve geometrileri arasındaki ilişkiye bağlı olarak, zeolitler belirli reaksiyonlarda şekil 3-1'de görüldüğü gibi reaktan seçicilik, geçiş hali seçicilik ve ürün seçicilik olarak ortaya çıkabilen çok özel boyut/şekil seçici bir katalitik bir davranış gösterebilmektedir (Weitkamp, 1986).



şekil 3-1. Zeolitlerin Seçicilik  zellikleri

Son zamanlarda geliştirilen yeni sentez ve modifikasyon yöntemleri ile yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler elde edilebilmektedir. Bu yollarla ısı ve hidrotermal kararlılığı artırılan malzemenin, yüksek sıcaklıkta yürütülen katalitik proseslerde kullanılması sağlanabilmektedir.

Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldıkları alanlar Tablo 3-1'de verilmiştir.

Tablo 3-1. Zeolitlerin Katalizör Olarak Kullanıldıkları Alanlar.

<u>Petrol rafinerilerinde</u>	<u>Kaynak</u>
1. Parafin izomerizasyonunda	Rabo,1989;Bolton,1976
2. Gazyağı zenginleştirilmesinde	
a) Şekil seçici krakingde	Maxwell,1991
b) Aromatikleştirme reaksiyonlarında	Huges,1986
3. Katalitik waks gidermede	Bendoraitis,1976
4. Katalitik krakingde	Schwartz,1979
5. Hidrokrakingde	O'Rear,1987
6. Ağır ürünlerin işlenmesinde	Chen,1988
<u>Gaz dönüşüm proseslerinde</u>	
1. Metanolden alken ve aromatiklerin eldesinde	Luk'yanov,1992;Gierlich,1986
2. Metanolün benzine dönüştürülmesinde	Campbell,1988
3. Sentez gazlarının benzine dönüştürülmesinde	Dwyer,1979
4. Hafif alkanların aromatiklere dönüştürülmesinde	Maxwell,1991
5. Alkenlerin oligomerizasyonunda	"

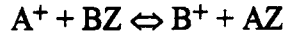
3.2. Zeolitlerde İyon Değişimi

Zeolitlerin katyon değişim özellikleri yaklaşık 120 yıldır bilinen en önemli özelliklerinden biridir. Bilinen çok sayıda iyon değişim uygulamaları bulunmasının yanı sıra, iyon değişimi yoluyla zeolitlerin adsorban ve katalizör olarak kullanıldıkları uygulamalardaki özellikleri ve performansları da etkilenebildiğinden iyon değişimi, zeolit araştırmaları arasındaki önemi ve yerini korumaktadır.

Zeolitlerin kristal yapılarında kanal ve boşluklarda, kristal yapı yükünü dengeleyen eleman olarak bulunan katyonlar tetrahedral yapılara zayıf bağlarla bağlanmışlardır ve sulu çözeltilerde bulunan karşı iyonlarla yer değiştirebilmektedirler. Zeolitler, birim hücredeki Al atomu sayısıyla belirlenen ve 3-4 mek/g değerine çıkabilen yüksek iyon değiştirme kapasiteleri ile diğer inorganik iyon değiştiricilere, örneğin, kapasiteleri en fazla 0.8-1 mek/g (Pinnavaia,1992) olabilen killere tercih edilmektedir .

İyon değişimi, kısaca iyon değiştirici olarak adlandırılan katıdaki iyonların sulu çözeltilerdeki iyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanabilir (Helferich, 1962). Birkaç istisna dışında iyon değişimi çoğunlukla tersinirdir.

Zeolitlerde ikili iyon değişimi aşağıda verilen reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



Bu reaksiyona göre A iyonları bulunan bir çözelti içinde, B iyonlarını taşıyan zeolit, iyon değişimi yoluyla çözeltide bulunan A iyonlarını bünyesindeki B iyonları ile değiştirecektir. Bu işlem çözeltide ve zeolitte A ve B iyonları dengeye ulaşana kadar devam edecektir.

Zeolitlerde iyon değişiminde denge, ayırma faktörü, seçicilik katsayısı ve dağılım katsayısı gibi terimlerle açıklanabilmektedir (Breck, 1974). Seçicilik katsayısı yukarıda verilen iyon değişim reaksiyonu göz önüne alınarak,

$$\alpha_B^A = \frac{A_Z B_S}{A_S B_Z}$$

şeklinde tanımlanabilmektedir. Bu denklemde A_Z ve A_S sırasıyla zeolitte ve çözeltide bulunan değişebilen iyonun eşdeğer fraksiyonlarıdır ve aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanabilmektedir.

$$A_S = \frac{Z_A M_S^A}{Z_A M_S^A + Z_B M_S^B}$$

Bu eşitlikte Z_A ve Z_B değişebilen A ve B iyonlarının değerlilikleri, M_S^A ve M_S^B sırasıyla denge çözeltisindeki A ve B iyonlarının molalitesini ifade etmektedir. Aynı şekilde A_Z için de aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$A_Z = \frac{\text{Zeolitteki A iyonunun eşdeğer sayısı}}{\text{Zeolitteki değişebilen iyonların toplam eşdeğer sayısı}}$$

Zeolitlerin iyon değişiminde önemli rol oynayan iyon seçiciliği çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bunlar zeolitın sahip olduğu gözenek yapısı ve büyüklüğü, kristal yapının yük yoğunluğu, değişime giren iyonun büyüklüğü, iyonik kuvveti ve çözeltinin derişimidir.

3.2.1. Zeolitlerin Katyon Seçicilikleri

Zeolitler, sulu çözelti içinde organik reçinelerde ve killerde olduğu gibi şişen bir yapıya sahip değildirler. Değişmeyen kristal yapıları ve düzgün dağılmış, belli açıklıklardaki gözenekleriyle zeolitler, iyon değişiminde belli büyüklüğe sahip katyonların gözeneklere girmesine izin vermekte (Sherman,1978), böylece seçici davranabilmektedirler. Analsimdeki Na iyonlarının iyonik yarıçapı 1.49Å olan Rb iyonları ile hemen, iyonik yarıçapı 1.65Å olan Cs iyonları ile ise kısmen yer değiştirmesi bu davranışa örnek olarak verilebilir (Breck, 1974).

Gözeneğe giren iyonun hareketi ise zeolitın gözenek sisteminden etkilenmektedir. Tek boyutlu gözenek sistemine sahip zeolitlerde yer değiştiren iyonların kolay hareket edemeyecekleri açıktır. Buna karşın iki ve üç boyutlu gözenek sistemine sahip zeolitlerde, sulu çözeltilerdeki değişebilen iyonlar iyonik konumlara erişirken zeolitın kanallarındaki iyonlar birbirine bağlı kanal sistemi yardımıyla sulu faza daha kolay geçebilmektedirler.

İyon değişiminde, iyonun büyüklüğü yanısıra iyonun şekli de önemli rol oynamaktadır. Değişebilen iyonların organik katyonlar olması durumunda, karbon zincirinde dallanma ve metil gruplarının artması iyon değişimini zorlaştıran etmenler olarak ortaya çıkmaktadır (Barrer,1967).

Zeolitlerin iyon değişiminde rol oynayan bir diğer faktör ise çözeltilerin elektrolit derişimidir. Na klinoptilolitin maksimum iyon değişim kapasitesinin araştırıldığı çalışmalarında Koon ve Kaufman (1975), NH_4^+ değişim kapasitesinin çözeltideki katyonik kuvvet ile değiştiniğini saptamışlardır. Aynı çalışmada zeolitın iyon değişim kapasitesinin yarışan katyon:amonyak oranının artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Değişen iyonların farklı değerliliğe sahip olduğu durumda ise zeolitlerin seçiciliği çözeltinin derişimi azaldıkça yüksek değerlikli iyonlar lehine artmaktadır (Barrer,1974).

Organik reçine ve inorganik aluminosilika jellerden farklı olarak zeolitler, yarışan iyonlar varlığında da seçici davranabilmektedir. Sulu çözeltilerde OH^- iyonları

tarafından kuşatılmış halde bulunan katyonlar farklı kuvvet alanlarına sahiptirler. Daha yüksek güç alanına sahip katyonlar zeolit kristallerindeki lokal elektrostatik alanlarla kaplı dar kanallardan geçerek iyonik konumlara ulaşamazken, zayıf güç alanına sahip katyonlar bu konumlara ulaşabilmekte ve çözeltiden seçici olarak alınabilmektedirler. Çabazitin katyon seçiciliği katyonların aşağıda verildiği sıraya göre değişmektedir.



Bu sıralamadan da anlaşılabileceği gibi çabazit seçiciliğini genellikle büyük iyonik çaplı katyonlardan yana kullanmaktadır. Çabazit ve diğer doğal zeolitlerin aksine sentetik bir zeolit olan A, Ca'a karşı Na'dan daha seçici davranmaktadır (Rees, 1989).

3.2.2. Zeolitlerin İyon Değiştirici Olarak Kullanıldıkları Alanlar

Zeolitler iyon değişim özelliklerinden dolayı endüstride birçok kullanım alanı bulmuşlardır. Bu kullanım alanlarının başında A zeolitinin deterjanlarda fosfatların yerine su yumuşatıcı olarak kullanılması gelmektedir. 60'lı yıllarda fosfatların çevre kirliliğine yol açtığı anlaşılmaya başlandı ve deterjanlarda ekolojiye zarar vermeyen, toksik olmayan ve en önemlisi de ekonomik olarak kullanılabilirliğe sahip malzeme arayışı, üreticilerin bu kriterleri sağlayan zeolit A'ya yönelmelerine yol açmıştır. Bugün birçok ülkede deterjan üretiminde fosfatların yerini zeolit A almıştır. İlk fosfatsız, zeolit A'lı toz deterjan Almanya'da 1983 yılında piyasaya sürülmüştür (Schwuger, 1989).

Zeolitlerin iyon değişim özelliklerinden yararlanılan bir başka alan da nükleer tesislerdeki nükleer atıksulardan yarılanma ömrü uzun olan radyoizotopların uzaklaştırılmasıdır. Bu konudaki çalışmalar Ames'in 1960'lı yıllarda Cs¹³⁷ izotopunun klinoptilolit tarafından atıksulardan yüksek seçicilikle uzaklaştırılabildiğini gözlemesiyle başlamıştır ve bugün bu alanda doğal zeolitler, özellikle klinoptilolit, mordenit ve çabazit yaygın olarak kullanılmaktadır (Mercer, 1978; Ames, 1960). Günümüzde, Kanada, İngiltere, Fransa, Bulgaristan, Macaristan, Meksika, Japonya, Almanya ve BDT'de doğal zeolit kullanılarak nükleer atıksulardan radyoizotopları uzaklaştıran çok sayıda tesis bulunmaktadır (Mumpton, 1981).

Zeolitlerin iyon değiştirici olarak yaygın kullanım bulduğu alanlardan biri de evsel atıksulardan NH₄⁺ iyonunun uzaklaştırılmasıdır. NH₄⁺ iyonunun, çevre kirliliğine yol açması nedeniyle, atıksulardan uzaklaştırılması istenmektedir. NH₄⁺ uzaklaştırma yöntemleri arasında ekonomik bir seçenek olan iyon değişiminde zeolitler, özellikle klinoptilolit, filipsit, Linde F ve Linde W (Sherman, 1980), yüksek NH₄⁺

seçicilikleri, yüksek sıcaklıkta dahi iyon değiştirebilmeleri ve asidik çözeltilerdeki kararlı yapılarıyla diğer iyon değiştiricilerden daha fazla avantaja sahiptirler. Ayrıca bunlardan klinoptilolit ve filipsit doğada bol miktarda bulunan minerallerdir. Zeolitlerin atıksulardan NH_4^+ uzaklaştırılmasında sağladığı avantajlardan biri de atıksu yönetmeliklerinin öngördüğü NH_4^+ deşarj konsantrasyonunu sağlamaları, bir başka deyişle özellikle düşük NH_4^+ konsantrasyonlarındaki seçicilikleri ve arıtma performanslarıdır. Günümüzde ABD, Japonya ve İtalya'da doğal zeolit kullanılarak atıksulardan NH_4^+ uzaklaştıran işletmeler bulunmaktadır (Mumpton,1981; Torii,1978; Mercer,1978). Türkiye'de de atıksulardan amonyum uzaklaştırılması konusunda araştırmalar yapılmıştır (Sirkecioğlu,1993).

3.3. Zeolitlerde Adsorpsiyon

Zeolitlerin kristal yapısında bulunan gözenekler veya birbirine bağlı iki veya üç boyutlu kanallar, sentez veya oluşum esnasında ortamda bulunan su ve katyonlar tarafından doldurulmuştur. Zeolitler ısıtılarak gözeneklerde ve boşluklarda bulunan su yapıdan uzaklaştırılabilir. Katyonlar ise daha kararlı bağ yapabilecekleri konumlara göçerler. Bu olaylar diğer aluminosilikatlarda olduğu gibi kristal yapının bozunmasına yol açmadığından, ortamdan suyun uzaklaşmasıyla geride gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilecek hacimde ve geniş iç yüzey alanına ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip boşluklar ortaya çıkar.

Zeolit kristallerinin gözenek girişleri tekdüze bir yapıda olduğundan, farklı molekül büyüklüğünde gazlardan oluşmuş bir karışımdan küçük moleküller zeolitler tarafından adsorplanırken büyük moleküller zeolit dışında kalır. Zeolitlerin gözenek açıklığını belirleyen Si/Al oranı, katyon bileşimi ve sıcaklık parametreleri değiştirilerek moleküler elek özellikleri de denetlenebilir. Bu özellikleri ile de zeolitler gözenekli yapıya sahip diğer malzemelerden ayrılmaktadır. Zeolitlerin adsorban özelliklerini belirleyen Si/Al oranı ve katyon bileşimi, kristal yapının anyonik niteliğini ve elektrostatik alan oluşumunu da belirlemektedir. Gözeneklerinde etkiyen dağılım kuvvetleri yanısıra elektrostatik karakterli polarizasyon, dipol ve alan kuadrupol etkileşim enerjileri ile zeolitler, polar veya polarize olabilen molekülleri daha kolay adsorplayabilmektedirler.

Kapalı bir sistemde gözenekli katı bir cisim belli basınçtaki gazın etkisine maruz bırakıldığında gaz basıncı düşmeye başlayacak ve bir süre sonra dengeye gelecektir. Bu olayın gelişimi boyunca katı cismin ağırlığında bir miktar artış gözlenecektir.

Böyle bir sistemde katı adsorban ve katı yüzeyinde tutunan gaz adsorbat olarak adlandırılırken bu olaya da adsorpsiyon denmektedir.

Adsorpsiyonun katı yüzeyi ve gaz molekülleri arasındaki etkin fiziksel ve kimyasal kuvvetlerin sonucunda gerçekleştiği bilinmektedir. Gaz molekülleri katı yüzeyinde adsorplanırken, serbestlik derecesi kaybettiklerinden entropileri de azalmaktadır. Katı yüzeyi ve gaz molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi katı yüzeyinin ve adsorbatın adsorpsiyon anındaki fiziksel ve kimyasal yapısıyla sıkı sıkıya ilişkilidir (Gregg, 1989). Bir başka deyişle katı yüzeyinde adsorplanan gazın miktarı, adsorban olarak kullanılan katı ağırlığının (m), ortam sıcaklığının (T) ve basıncın (p) yanısıra, katı ve gaz moleküllerinin yapısının da fonksiyonudur. Bu durumda adsorplanan gazın mol sayısı,

$$n=f(p,T,gaz,katı)$$

olarak tanımlanabilir. Sabit sıcaklıkta belli bir gazın belli bir katı yüzeyinde adsorplanması durumunda adsorplanan gazın mol sayısı sadece basıncın fonksiyonu olacaktır ve yukarıda verilen eşitlik

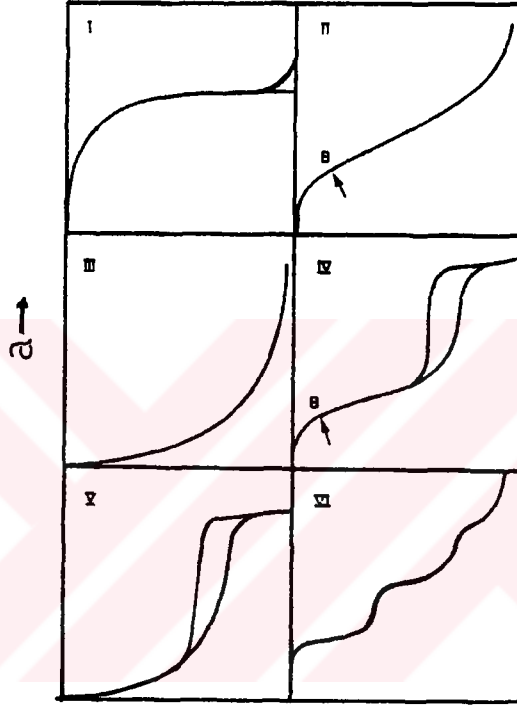
$$n=f(p)_{T,gaz,katı}$$

şekline dönüşecektir. Bu eşitlik adsorpsiyon izotermelerini tanımlamaktadır. Günümüze kadar gerçekleştirilen birçok çalışmada basınca veya bağıl basınca (p/p_0) karşılık adsorplanan gaz miktarları grafiğe geçirildiğinde adsorpsiyon izotermlerinin çeşitli şekiller alabildiği saptanmıştır. Brunauer, Emmett ve Teller bu izotermi beş grupta toplayan ve BET sınıflaması ya da kısaca Brunauer sınıflaması olarak anılan bir sistematik geliştirmişlerdir. BET sınıflamasındaki beş izoterm ile, bunlara ek olarak "adımlı izoterm" olarak da adlandırılan ve pek ender olarak rastlanılan Tip VI izotermi Şekil 3-2'de görülmektedir.

3.3.1. Adsorpsiyonda Etkiyen Kuvvetler

Gazların ve buharların zeolitler üzerinde adsorplanmaları amorf veya diğer katılar üzerindeki adsorpsiyonları kadar karışık değildir. Zeolitler düzgün dağılmış gözenek sistemleri ile adsorpsiyon olaylarını kolay anlaşılır bir hale getirmektedir. Zeolitlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon izotermlerinin genellikle, Brunauer sınıflamasındaki Tip I izotermine uyduğu saptanmıştır.

Daha önceden de bahsedildiği gibi katı yüzeyinde gaz moleküllerinin adsorplanabilmesinde itici güç katıyı oluşturan atomlarla gaz molekülleri arasındaki çekim kuvvetleridir. Adsorpsiyonda zeolitlerle adsorplanmış gaz molekülleri arasında, tümü elektrostatik karakterli etkileşim enerjileri rol oynamaktadır. Bu enerjiler dağılım (Φ_D), kısa erimli itme (Φ_R), polarizasyon (Φ_P), alan-dipol ($\Phi_{F-\mu}$) ve alan gradyenkoadrupol (Φ_{F-Q}) enerjileridir (Breck, 1974).

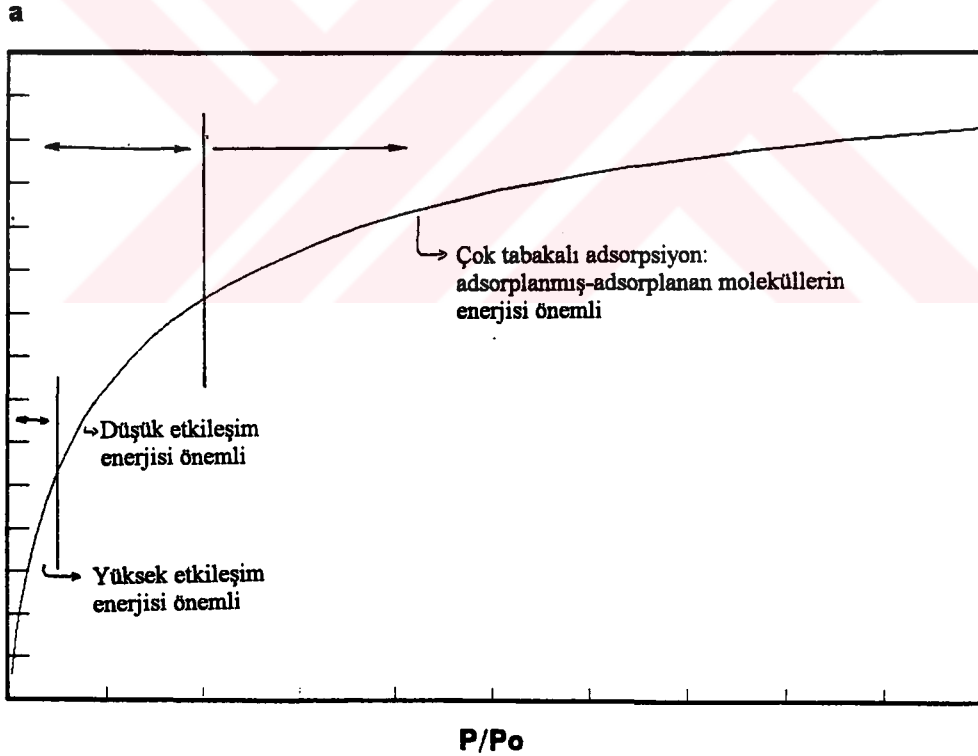


Bağıl Basıç, P/P_0

Şekil 3-2. Brunauer-Emmett-Teller Sınıflamasındaki Beş İzoterm ve Adımlı İzoterm

Dağılım kuvvetleri London tarafından tanımlanmıştır. Bu kuvvetler adsorplanmış moleküllerin en yüksek koordinasyona sahip konumlara yönelmelerini sağlamaktadır. Kısa erimli itme kuvvetleri, adsorplanmış gaz moleküllerinin van der Waals çaplarından daha küçük konumlara adsorplanmasını engelleyen kuvvetlerdir. Polarizasyon ve elektrostatik kuvvetler adsorplanan gazın katyon konumlarına yakın olması ile en yüksek değerine ulaşmaktadır. Bu kuvvetler iyonik çapın artması ile azalmakta, katyon yükünün artması ile artmaktadır. Alan-dipol ve alan gradyenkoadrupol enerjilerinin her ikisi de adsorplanan moleküllerin dipol ve kuadrupol momentleri ile yönelmiş olarak katı yüzeyinde adsorplanmalarını sağlamaktadır (Sefcik, 1977).

Adsorpsiyonda rol oynayan bu enerjilerin katı yüzeylerinde sabit noktalarda olmadığı, katı yüzeyinde gaz moleküllerinin taşınımını güçleştiren bir seri engeller olduğu kabul edilmektedir. Bu enerji engellerinin genliğine göre adsorplanmış moleküller katı yüzeylerinde bir yerde kümelenmiş durumda veya bir merkezden diğerine hareket halinde olabilmektedirler (Lum Wan, 1991). Adsorpsiyon sisteminde vakum altında bulunan katıya gaz beslendiği zaman, katı ile karşılaşan gaz molekülleri öncelikle en yüksek enerjili merkezlere yönelecektir. Bu merkezlerin dolması ile birlikte gaz molekülleri daha düşük enerji yoğunluğuna sahip konumlara yönelecektir. Enerji yoğun merkezler adsorplanan gaz molekülleri ile dolduktan sonra, genellikle $P/P_0=0.2$ civarında, çok tabakalı adsorpsiyon başlamaktadır. Daha yüksek gaz basınçlarında, çok tabakalı adsorpsiyonun başlaması sonucu, gaz molekülleri ile katı yüzeyi arasındaki etkileşimlerin yerini giderek adsorplanmış gaz-adsorplanan gaz (adsorbat-adsorbat) etkileşimleri almaktadır. Böyle bir sistemde elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 3-3'te şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3-3. Tip I İzotermi

Tip I izotermi olarak adlandırılan bu tip izotermiler düşük bağıl basınçlarda hızla artan ve basıncın artmasıyla yatay eksene yaklaşık paralel hale gelen bir başka deyişle, doygunluk basıncına yaklaşıldıkça asimptot eğilimi gösteren eğriler ile tanınmaktadırlar.

3.3.2. Langmuir ve Dubinin-Astakhov İzoterm Eşitlikleri

Tip I izotermlerinin incelenmesi sonucunda, birkaç molekül büyüklüğünde gözenek açıklıklarına sahip (mikrogözenekli) katılarda, adsorpsiyonda etkin rol oynayan kuvvetlerin alan darlığı nedeniyle üstüste çakıştığı düşünülmektedir. Bu çakışma, katı yüzeyi ile gaz molekülleri arasındaki etkileşimi artırmakta ve düşük basınçlarda adsorplanan gaz miktarında bir artışa hatta yine görelî olarak düşük bağıl basınçlarda gözeneklerin dolmasına yol açmaktadır.

Adsorpsiyon sistemlerinin açıklanması için yapılan çalışmalarda Tip I izotermi için başlangıçta Langmuir Modeli kullanılmıştır. Bu modele göre birim zamanda adsorplanan molekül sayısı,

$$n_1 = kP\theta_0$$

eşitliği ile verilebilmektedir. Bu eşitlikte k , bir sabiti, P basıncı ve θ_0 adsorbat ile kaplanmamış yüzey fraksiyonunu belirlemektedir. Birim zamanda desorplanan molekül sayısı için de,

$$n' = n_m \theta_1 v_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

eşitliği yazılabilmektedir. Eşitlikte kullanılan n_m birim alanda tek tabakada adsorplanmış molekül sayısını, θ_1 adsorbat ile kaplanmış yüzey fraksiyonunu, v_1 molekülün yüzeye dik osilasyon frekansını, E_1 ise desorpsiyon enerjisini belirlemektedir. Gaz faz ile adsorplanmış faz arasında dinamik denge bulunduğu varsayımı ile $n_1 = n'$ olacağından,

$$kP\theta_0 = n_m \theta_1 v_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

eşitliği elde edilmektedir. $\theta_0 = 1 - \theta_1$ ve $K = \frac{k}{n_m v_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)}$ kısaltmaları kullanılarak,

$$\theta_1 = \frac{q}{q_0} = \frac{KP}{1 + KP}$$

denklemini elde edilmektedir. Bu eşitlikte q , P basıncında ve q_0 tek tabakada adsorplanmış gazın miktarını belirlemektedir. Düşük basınçlarda q/q_0 KP'ye, çok yüksek basınçlarda ise 1'e eşit olacaktır. Yeniden düzenleyerek, eşitlik

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{Kq_0} + \frac{P}{q_0}$$

olarak yazılabilir. Langmuir modeli türetilirken adsorplanan gazın ideal olduğu, adsorpsiyonun tek tabaka ile sınırlı olduğu, katı yüzeyindeki enerji dağılımının homojen olduğu, adsorplanmış moleküller arasında etkileşimin olmadığı ve moleküllerin belli merkezlerde adsorplanmış olduğu varsayılmıştır.

Dubinin tarafından, daha sonra Tip I izotermelerinde, adsorpsiyon mekanizmasının, düzgün gözeneklerde yüzey örtünmesi olarak değil de gözenek dolması şeklinde geliştiği öne sürülmüştür. Bu görüşe göre, Tip I izotermelerinde artan basınçla plato oluşumu, gözenek duvarlarının tabaka halinde adsorban filmiyle kaplanması ile değil, kapiler yoğunlaşmaya benzer bir gözenek dolması mekanizması ile gerçekleşmektedir (Dubinin, 1960; Dubinin, 1967).

Bu düşünceden yola çıkan Dubinin ve Radushkevich, düşük ve orta basınçlarda, mikrogözenek hacmini hesaplamak için bir eşitlik geliştirmişlerdir (Rozwadowski, 1989; Dubinin, 1980). Gözenekli sistemin toplam hacmi ve P/P_0 bağıl basınçta dolan hacmi sırasıyla W_0 ve W olarak tanımlandığında, gözenek dolma derecesi,

$$\theta = W/W_0$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Gözenek dolma derecesinin Polanyi'nin, adsorban yüzeyinde potansiyel alan bulunduğu varsayımından yola çıkarak türettiği ve sıcaklıktan bağımsız olan (Adamson, 1963), adsorpsiyon potansiyelinin

$$A = R \cdot T \cdot \ln(P/P_0)$$

fonksiyonu olduğu, ve aşağıdaki şekilde tanımlanabileceği öne sürülmüştür.

$$\theta = f(A/\beta)$$

Bu eşitlikte β benzerlik sabiti olarak tanımlanmıştır. Katının gözenek dağılımının Gaussyen olduğu kabul edilerek, gözenek dolma derecesi için, k 'nın diğer bir karakteristik parametre olduğu

$$\theta = \exp[-k(A/\beta)^2]$$

eşitliği geliştirilmiştir. Yukarıda verilen denklemlerin birleştirilmesi ile de,

$$W = W_0 \cdot \exp\{-(k/\beta)^2 \cdot [R \cdot T \cdot \ln(P/P_0)]^2\}$$

eşitliği elde edilmiştir. Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitliği olarak adlandırılan bu eşitlikte adsorplanan miktar W , sıvı hacmi olarak kabul edilmektedir.

Daha sonraları, mikro gözenekli adsorbanlarda en az deneysel veri ile daha geniş sıcaklık ve basınç aralığında geçerli olabilecek genel bir eşitlik arayışında olan Dubinin ve Astakhov tarafından yeni bir eşitlik geliştirilmiştir (Dubinin, 1971). Dubinin-Astakhov (D-A) eşitliği olarak bilinen eşitlik türetilirken, D-R eşitliğinin geliştirilmesinde kullanılan hipotezden yola çıkılmıştır.

Büyük moleküllü gazlarla zeolitler üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde elde edilen izotermelerin

$$\theta = \exp[-(A/E)^2]$$

eşitliğine benzer bir formda fakat 2'den daha büyük dağılım mertebesiyle tanımlanabilecekleri önerilmiştir. Bu şekilde elde edilen eşitliğin,

$$\theta = \exp[-(A/E)^n]$$

ile verilen Weibul dağılım eşitliğine benzediği gözlenmiştir (Dubinin, 1975). Dubinin-Astakhov (D-A) eşitliğinin yaygın olarak kullanıldığı form aşağıda verilmiştir.

$$q = q_0 \exp[-(A/E)^n]$$

Bu eşitlikte n , 1-6 arasında değişen tam sayıları, q_0 adsorplanabilecek maksimum miktarı ve E adsorpsiyon serbest enerjisini belirtmektedir. A Polanyi adsorpsiyon potansiyeli, q ise bu potansiyeli belirleyen bağıl basınçta adsorplanan miktardır.

3.3.3. Zeolitlerin Adsorban Olarak Kullanımları

Yapılarının verdiği avantajlarla zeolitler teknolojiye adsorban olarak iki ayrı tip uygulamada kullanılırlar. Bunlar arıtma ve ayırma işlemleridir. Bu uygulamalar Tablo 3-2'de verilmektedir.

Tablo 3-2. Zeolitlerin Adsorban Olarak Kullanıldıkları Alanlar

<u>Arıtma İşlemleri</u>	<u>Kaynak</u>
1. Kurutma	Anderson, 1977
2. CO ₂ ve CO tutulması	Keller, 1987
3. Kükürtlü bileşiklerin (SO ₂ , H ₂ S) tutulması	Holmes, 1977; Cines, 1976
4. Çevre kirleticilerinin (Hg, NO _x) tutulması	Matthews, 1979; Ambrosini, 1978
<u>Ayırma İşlemleri</u>	
1. N-parafinlerin izo-parafinlerden ayrılması	Johnson, 1989
2. Ksilen izomerlerinin ayrılması	Santacesaria, 1985; Storti, 1985
3. Olefinlerin ayrılması	Rosback, 1977
4. Havadan O ₂ eldesi (O ₂ /N ₂ ayırma)	Galabova, 1980; Armond, 1980
5. Şekerlerin ayrılması	Ho, 1987

3.4. Zeolitlerin Karakterizasyonu

Zeolitlerin karakterizasyonu için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin başında x-ışını kırınımı (XRD) yöntemi gelmektedir. Her kristal malzeme kendine özgü karakteristik bir x-ışını kırınım desenine sahiptir. Zeolitlerin kristal yapıları ve katyon konumları hakkındaki bilgilerin çoğu x-ışını teknikleri yardımıyla geliştirilmiştir. Dolayısıyla da bilinen çoğu zeolitin x-ışını kırınım deseni daha önceden saptanmıştır (Ballmoos, 1990). Herhangi bir zeolit örneğinin x-ışını kırınım desenlerindeki tipik d (kristal tabakaları arasındaki uzaklık) ve I (normalize edilmiş kırınım şiddeti) değerlerinin bilinen desenlerle kıyaslanması yoluyla, zeolitin tipi/yapısı ve kristalinitesi belirlenebilmektedir. Tablo 3.32'te klinoptilolitin XRD desenindeki d ve I değerleri verilmiştir.

Zeolitlerin karakterizasyonunda kullanılan bir diğer yöntem de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon zeolitlerin gözenekliliği ve etkin yüzeylerin doğası konusunda bilgi vermektedir. Farklı büyüklüğe sahip moleküllerin adsorpsiyonu ile gözenek boyutu ile ilgili bilgiler doğrudan elde edilmektedir. Kinetik çapları gözeneklerden daha küçük olan moleküller adsorplanırken daha büyük molekül çapına sahip olanlar adsorplanamayacaktır. Tablo 3-4'te bazı moleküllerin boyutları verilmiştir.

Tablo 3-3. Klinoptilolitin XRD Verileri

Tipik birim hücre içeriği: $\text{Na}_6((\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$					
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
8.920	100	3.964	55	3.119	15
7.920	3	3.897	57	3.070	8
6.780	2	3.740	7	2.974	80
5.610	2	3.550	6	2.793	15
5.150	7	3.480	3	2.728	33
4.650	14	3.324	4	2.419	16
4.350	2	3.168	14		

Tablo 3-4. Bazı Moleküllerin Boyutları

Molekül	Pauling		Lennard-Jones
	uzunluk (pm)	genişlik (pm)	kinetik çap (pm)
He		300	260
H ₂	310	240	289
Ne		320	275
Ar		384	340
O ₂	390	280	346
N ₂	410	300	364
Kr		396	360
Xe		436	396
CO	420	370	260
CO ₂	510	370	289
H ₂ O	390	315	265
NH ₃	410	380	260
SO ₂	528	400	360
CH ₄		420	380
C ₂ H ₄	500	440	390
C ₃ H ₈	650	490	430
n C ₄ H ₁₀		490	430
i C ₄ H ₁₀		560	500
neopentan		700	620
benzen		660	585
sikloheksan		670	600
(C ₂ H ₅) ₃ N			780
(C ₄ H ₉) ₃ N			810
(C ₄ F ₉) ₃ N			1020

Zeolitlerin katalitik uygulamalarında önemli olan asiditeleri de adsorpsiyon ve bunu takip eden desorpsiyon deneyleriyle saptanabilmektedir. Asit formdaki (H-formundaki) zeolitlere NH₃ adsorplatılması ve daha sonra adsorplanan NH₃'ın

sıcaklık kontrollü desorpsiyonunun gravimetrik veya volumetrik yöntemlerle izlenmesi yoluyla asit merkezlerin tipleri ve sayıları belirlenebilmektedir (Hooff, 1991).

Spektroskopik bir yöntem olan infrared (IR) de zeolitlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerdendir. Zeolitler $300-1300\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yapısal titreşim bantlarına sahiptirler. Bu titreşimler yapı hassas ve yapı hassas olmayanlar olarak ikiye ayrılırlar (Flanigen, 1976). Bu titreşim bantları aşağıda verilmiştir.

Yapı hassas olmayan titreşimler

- asimetrik gerilme	950-1250	cm^{-1}
- simetrik gerilme	650-720	cm^{-1}
- T-O bükülmesi	420-500	cm^{-1}

Yapı hassas titreşimler

- asimetrik gerilme	1050-1150	cm^{-1}
- simetrik gerilme	750-820	cm^{-1}
- çift halka titreşimi	500-650	cm^{-1}
- gözenek açıklığı titreşimi	300-420	cm^{-1}

IR yönteminden en çok zeolitlerin asit özelliklerini incelemekte yararlanılmaktadır. IR spektrumunda 3600 cm^{-1} dalga sayısı civarındaki bantlar asidik hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Brönsted asiditesi ile ilgili OH grupları ZSM-5'te 3600 cm^{-1} dalga sayısında, fojasitte 3660 cm^{-1} dalga sayısında bant oluşturmaktadır. OH gruplarının oluşturduğu bantların dalga boyu zeolitlerin gözenek açıklıkları, buna bağlı olarak da birim hücredeki +3 değerli katyonun cinsiyle değişebilmektedir. T'deki Al'un yerini B, Fe veya Ga almasıyla OH titreşim bandı daha büyük dalga boylarına kaymaktadır (Chu, 1985). IR yöntemi, ayrıca, bazı zeolitlerin kristalinite derecesini (Vedrine, 1992), ya da yapısal Al atomu sayısını (Hooff, 1991) belirlemekte de kullanılabilmektedir.

Zeolitlerin karakterizasyonunda XRD, IR ve adsorpsiyon dışında, yapıdaki Si ve Al konumları ile ilgili bilgi veren ^{29}Si ve ^{27}Al NMR (Fyfe, 1991; Suib, 1993), iskelet yapısındaki +3 değerli atomlarla doğrudan ilgili olan iyon değişimi, geleneksel kimyasal analiz yöntemleri, SEM, TEM, AFM ve STM gibi mikroskopik yöntemler, termal analiz ve model reaksiyonlarla katalitik testler gibi çok sayıda başka yöntemler de kullanılmaktadır.

BÖLÜM 4. KLİNOPTİLOLİT

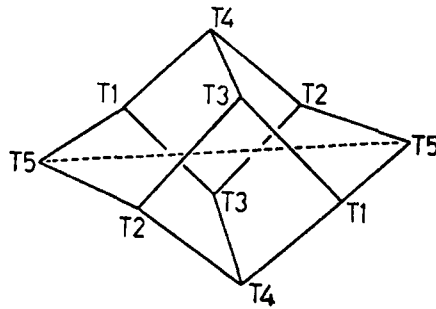
Tortul kayalarda en yaygın bulunan doğal zeolitlerden biri olan klinoptilolit, mineral dünyasına ilk olarak 1890 yılında Pirsson tarafından tanıtılmıştır. 1932'de Pirsson'un verilerinden yararlanan Schaller, yeni optik bulgulardan yola çıkarak tabaka halindeki monoklinik kristal şeklinden dolayı bu minerali ptioliti (= mordenit) çağrıştıran "klinoptilolit" adıyla tanımlamıştır (Mumpton, 1960).

4.1. Klinoptilolitin Yapısı ve Özellikleri

Klinoptilolit hölanditle eş kristal yapıdadır ve birim hücre formülü, genel olarak,



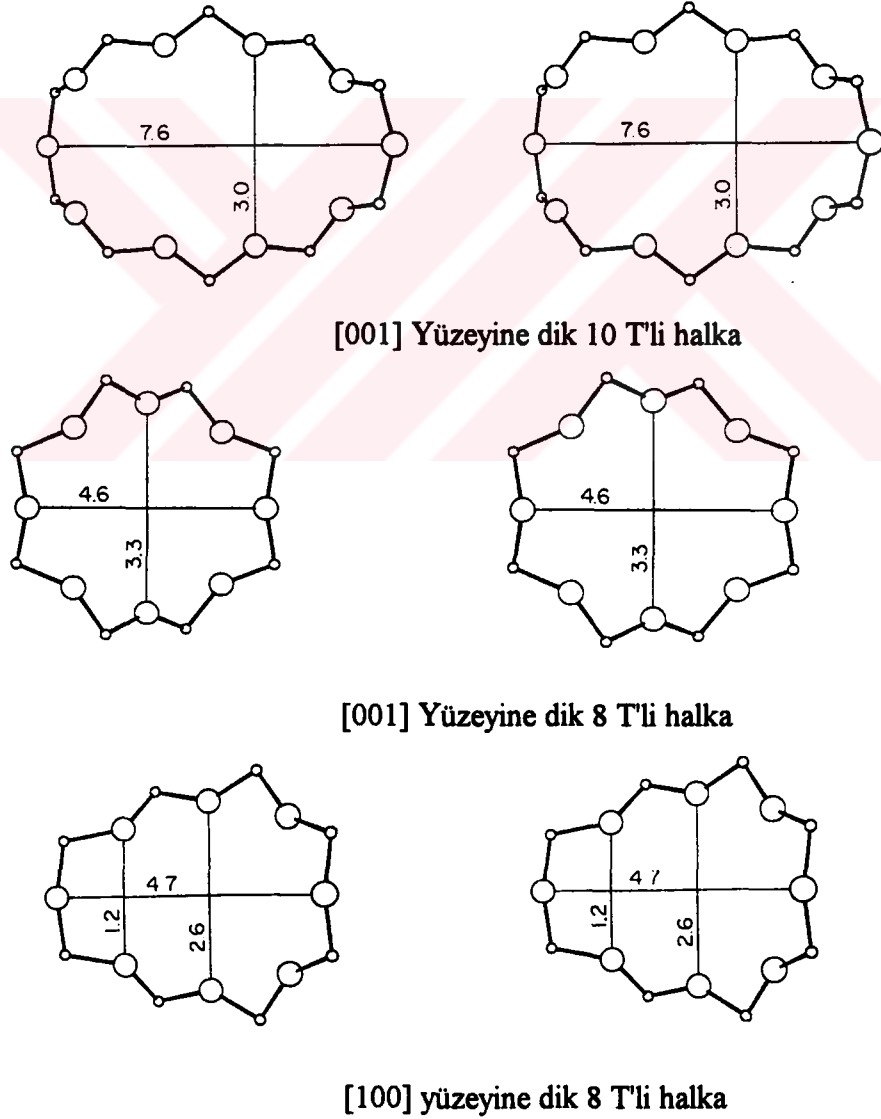
olarak verilmektedir. Hölanditin kristal yapısını oluşturan monoklinik temsili birim hücrenin karakteristik parametreleri $a=1.762$ nm, $b=1.791$ nm, $c=0.739$ nm, $\beta=2.029$ rad.(116.47°) ve hacmi $\sim 2100 \text{ Å}^3$ 'tür (Merkle, 1968). Klinoptilolit ve hölandit Meier tarafından ortaya atılan $4-4=1$ ikincil yapı biriminden oluşmuştur. Şekil 4-1'de gösterildiği gibi iki ikincil yapı birimi birbirine bağlanarak iki dört üyeli ve dört beş üyeli halkaya sahip çok yüzlü yapıyı meydana getirmektedirler.



Şekil 4-1. Klinoptilolit Yapısındaki 4-4=1 Yapı Birimlerinin Bağlanması

Bir tanesi Şekil 3-1'de verilen polihedralar önce T5 ler üzerinden birbirlerine bağlanarak zincir yapıyı oluştururlar. Zincir yapılar birbirleri ile T1, T2 ve T3 atomları üzerinden bağlanarak silika tabakalarını ve T4 atomları üzerinden bağlanarak da iki boyutlu (2D) kanal sistemini çevreleyen üç boyutlu kristal yapıyı meydana getirirler.

Klinoptilolit yapısında polihedraların birleşmesiyle ortaya çıkan gözenekli yapıda iyon ve molekül geçişine izin verebilecek büyüklükte üç farklı kanal sistemi meydana gelir. Bunlar, [001] kristalografik yüzeye dik c eksenı boyunca uzanan birbirine paralel 8 ve 10 T üyeli halkalardan ve [100] yüzeyine dik a eksenı boyunca uzanmış 8 T'li halkadan oluşan kanallardır. Klinoptilolitte eşyapılı hölanditin kristal yapısındaki gözenek girişleri ve boyutları Şekil 4-2'de verilmiştir.

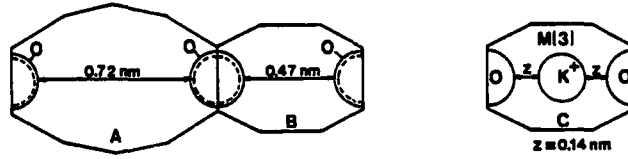


Şekil 4-2. Hölandit Yapısındaki Gözenek Girişleri ve Boyutları (Meier,1992).

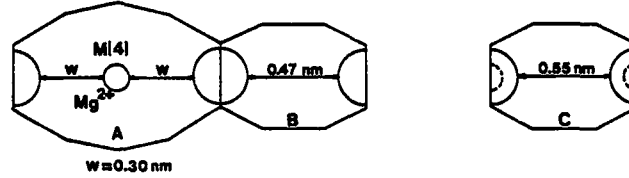
Klinoptilolit yapısında bulunan ve kristalin seçicilik ve adsorban özelliğini belirlemede rol oynayan alkali ve toprak alkali metal katyonlarının herbiri gözeneklerde farklı iyonik konumlarda bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda klinoptilolit yapısında M1, M2, M3 ve M4 olarak adlandırılan farklı katyon konumlarının varlığı saptanmıştır. Klinoptilolit gözeneklerinde bulunan katyonlardan K, 8 T'li halkadan oluşan ve a eksenine paralel olarak uzanan c kanalının ortasında, diğer katyon konumlarından daha yüksek koordinasyona sahip M3 konumunda, 6 T oksijeni ve üç su molekülü ile çevrilmiş durumda bulunmaktadır. Tablo 4-1'den de izlenebileceği gibi K iyonundan daha küçük iyonlar olan Na ve Ca iyonları hemen hemen aynı elektrostatik potansiyele sahip olan A ve B kanallarıyla C kanalının kesişiminde bulunan M1 ve M2 konumlarını işgal etmektedirler. Bu konumlardan M1'de, katyon 2 T oksijeni ve 5 su molekülü ile, M2 konumunda ise 3 T oksijeni ve 5 su molekülü ile çevrilmiş durumdadır. Yapılan araştırmalarda M1 konumunun Na içeriğinin Ca içeriğinden fazla olduğu saptanmıştır. M2 konumu için ise bu durumun tam tersi sözkonusudur. M3 konumunu işgal eden K açısından zengin klinoptilolitlerde, M3 konumuna çok yakın (1.92 Å) olan M1 konumu, Ca ve Na katyonlarınca işgal edilemeyen bir konum olmaktadır (Koyama,1977). A kanalının simetri merkezinde bulunan M4 konumu (Gottardi,1985) ise katyonlar tarafından işgal edilme olasılığı düşük ve Mg iyonu tarafından işgal edilebilen bir konumdur. Mg iyonu bu konumda altı su molekülü ile çevrilmiş durumdadır. Klinoptilolit gözeneklerinde iyon değişimi ile yapıya sokulmuş Cs (Smyth,1990) ve Rb (Sugiyama, 1986) gibi büyük iyonların işgal ettiği saptanmış olan bir de M5 konumu bulunmaktadır. Bu konum da M4 gibi kısmen işgal edilebilen bir konumdur ve bu konumdaki katyon 4 oksijenle çevrelenmiş durumdadır (Ambruster,1991). Klinoptilolit yapısına iyon değişimi yoluyla yerleştirilen NH_4^+ iyonlarının hangi konumları işgal ettiği henüz aydınlatılamamıştır (Mortier,1981). Bu durum NH_4^+ iyonlarının oksijen atomlarıyla hem iyonik hem de hidrojen bağı yapabilme özelliğinden kaynaklanmaktadır (Ceranica,1985). Klinoptilolit gözeneklerindeki bilinen katyon konumları Şekil 4-3'te gösterilmiştir.

Tablo 4-1. Gözeneklerde Bulunması Olası Katyonların Yarıçapları

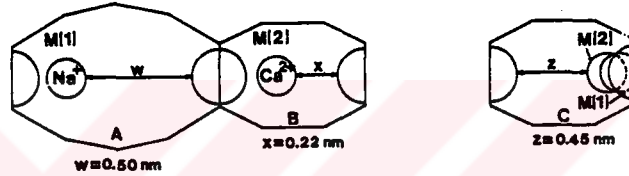
Katyon	Pauling İyonik Yarıçapı, nm
Na^+	0.095
K^+	0.133
NH_4^+	0.148
Mg^{+2}	0.065
Ca^{+2}	0.099



a) M(3) Konumu



b) M(4) Konumu



c) M(1), M(2) konumları



Şekil 4-3. Klinoptilolit Gözeneklerindeki Katyon Konumları

Vakum altında gerçekleştirilen ısıtma işlemi kristal yapıda gözenek ve kanallarda bulunan su moleküllerinin ortamdan uzaklaşmasını sağladığı gibi klinoptilolit gözeneklerinde hidrate halde bulunan katyonların yeni konumlara yönelmelerine de yol açmaktadır. Katyonlar büyüklüklerine göre daha kararlı bağ yapabilecekleri konumlarda yer bulabilmektedir. Böyle bir durumda Na iyonunun 6 T'li gözeneklere, Na iyonundan daha büyük olan Ba iyonunun 8 T'li gözeneklere göç ettikleri saptanmıştır (Tarasevich, 1987).

Klinoptilolit gözenek ve boşluklarında katyonlar yanında su molekülleri de bulunmaktadır. Knowlton ve çalışma arkadaşları klinoptilolit gözeneklerinde bulunan üç tip su molekülü tanımlamıştır. Bunlar dış su, zayıf bağlanmış zeolitik su ve sıkı bağlanmış zeolitik su olarak adlandırılmıştır (Knowlton, 1981). Dış su, toz haldeki örneğin yüzeyinde adsorplanmıştır ve ortamdan ısıtma etki ile 75°C sıcaklıkta ayrılabilir. Diğer su molekülleri tiplerinin ise katyon konumlarının yanı sıra gözeneklerde bulunan belirli su molekülleri konumlarını da işgal edebildikleri belirlenmiştir. Koyama ve Takeuchi (1977) klinoptilolit gözeneklerinde 7 tane farklı

su molekülü konumu saptamışlardır. Bu konumlar W1, W2, W3, W4, W5, W6 ve W7 olarak adlandırılmıştır. Bunlardan su molekülleri tarafından doldurulma olasılığı en yüksek olan W3 ve W4 konumları, C kanalında iki M2 konumu tarafından paylaşılmaktadır. W3 konumu ayrıca M3 konumundaki K atomu ile de bağ yapmaktadır. Bu iki konumda bulunan su molekülleri sıkı bağlanmış zeolitik su molekülleri olarak adlandırılmakta ve yapıyı 271°C sıcaklıkta terk edebilmektedir. Üçüncü tip su molekülleri olan zayıf bağlanmış zeolitik su molekülleri, kristal yapıyı 171°C sıcaklıkta terk eden, su molekülleri tarafından işgal edilme olasılığı daha düşük W1, W2, W5, W6 ve W7 konumlarında bulunmaktadır. Bu konumlardan W5 ve W6, W3 ve W4'ten sonra en yüksek işgal edilme olasılığına sahip konumlardır. Bu durum M1 ve M4 konumlarındaki katyonlarla bağ yapmalarıyla açıklanmaktadır. W2 konumu da iki katyon konumu, M1 ve M3 konumlarının yanında olmasına karşın sadece M1 katyon konumuyla bağ yapabilen W1 konumu gibi işgal edilme olasılığı düşük bir konumdur. W7 su molekülü konumu en düşük işgal edilme olasılığına sahip konumdur ve ancak M4 konumunu işgal eden Mg'un varlığında doldurulabildiği saptanmıştır.

Doğada en yaygın bulunan zeolit minerallerinden biri olan klinoptilolit kapalı, açık ve deniz dibi birikimlerinin en başta gelen bileşenlerinden biridir. Kapalı sistemlerde yüksek tuzluluğa sahip bazik gözenek suları, ortamda bulunan camısı bileşenlerle reaksiyona girerek klinoptiloliti oluştururlar. Bu tip sistemlerde klinoptilolit yanısıra alkali feldsparlar, kil mineralleri, camısı malzeme ve analsim de oluşmaktadır. Açık sistemlerde klinoptilolit , yağmur sularının tabakaları aşarken gözenek sularını tuzlandırması ve bu suların volkanik kökenli camısı malzeme ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Derinliğin artması ile tuzluluk artacağından farklı mineraller de oluşabilmektedir. Bu tip sistemlerin dikey kesitlerinde derinliğin artmasıyla sırasıyla camısı malzeme + montmorillonit, klinoptilolit, analsim ve feldspar oluşumuna rastlanır. Klinoptilolit oluşum sistemlerinin en yaygınlarından biri olan deniz dibi birikimlerde, klinoptilolit, riyolitik volkanik camların yüksek basınç altında dönüşmesi sonucu oluşmaktadır.

4.2. Klinoptilolit Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Ekonomik olarak değerlendirilebilecek potansiyelde yaygın rezervlere sahip ender doğal zeolitlerden biri olan klinoptilolit üzerinde birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmaların birçoğu klinoptilolit in iyon değişim davranışı üzerinde yoğunlaşmıştır.

Doğal zeolitler arasında iyon değişim özellikleri ile en çok ilgi çeken zeolit klinoptilolittir. Bu ilgi klinoptilolitin, radyoaktif atıksulardan Cs^{137} ve evsel atıksulardan da NH_4^+ uzaklaştırılmasında yüksek performans göstermesinden kaynaklanmaktadır. Klinoptilolitin bu özellikleri, Ames'in, bu zeolitin yüksek Cs seçiciliğine sahip olduğunu ortaya çıkardığı (1960) öncü çalışmaları ile belirlenmeye başlamıştır. Ames, klinoptilolitin katyon seçicilik sırasını $Cs > K > Na > Li$, $Ba = Sr > Ca > Mg$ olarak saptamıştır (1961). Daha sonra, klinoptilolitin evsel atıksulardan amonyum iyonlarını uzaklaştırmadaki başarısı gözlenmiştir (Mercer, 1970). Barrer ve ç.a. (1967), çeşitli alkilamonyum katyonları ile gerçekleştirdikleri iyon değişim deneyleriyle Na klinoptilolitin sterik ve iyon eleme özelliklerini ortaya çıkarmışlardır. Chelishchev ve ç.a., endüstriyel atıksulardan Pb, Cu, Cd, Zn ve Co gibi metal katyonların giderilmesinde klinoptilolitin iyon değiştirici olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Vaughan, 1978). Klinoptilolitin radyoaktif, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılabilirliği çok sayıda araştırmanın konusu olmaya devam etmektedir (Jorgensen, 1976; Drago, 1976; Semmens, 1978; Grant, 1987; Ha, 1987; Semmens, 1980; Zamzov, 1990; Bronic, 1991).

Adsorpsiyon özellikleri iyon değiştirici özellikleri kadar ticari önem kazanmamış olan klinoptilolit, gaz akımlarının arıtılmasında, kurutulmasında ve ayrıştırılmasında kullanıma potansiyeline sahiptir (Mumpton, 1978; Flanigen, 1981). Klinoptilolit ve katyonik formlarının, gaz saflaştırılması ve kurutulmasında (CO_2 , H_2S , N_2 ve H_2O uzaklaştırılması), hava ayrıştırılmasında (O_2 ve N_2 üretiminde), baca gazlarının temizlenmesinde (SO_2 uzaklaştırılması), kömürün gazlaştırılmasında (NH_3 uzaklaştırılması) ve benzeri proseslerde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır (Tsitsishvili, 1978; Galabova, 1988; Hayhurst, 1978; Minato, 1978; Axente, 1983; Kallo, 1982; Abrudean, 1985; Yamanaka, 1989; Benashvili, 1988; Chao, 1990, 1991). Çeşitli gaz ve organik buharların bu zeolit üzerindeki adsorpsiyon ve difüzyon özellikleri ile (Ma, 1978; Ackley, 1991a, 1991b; Acley, 1992) klinoptilolitin gaz kromatografik yöntemlerde kullanımına yönelik özellikleri de çeşitli araştırmalara konu olmuştur (Tsitsishvili, 1971, 1977; Andronikashvili, 1978).

Klinoptilolitin en az araştırma konusu olmuş özelliği katalitik özelliğidir. Gerçekleştirilen sayılı çalışmada klinoptilolit, alkil aromatik dönüşümünde ve ksilen izomerizasyonunda katalizör olarak test edilmiş, hatta ksilen izomerizasyonunda sentetik zeolitlerden daha etkin olduğu öne sürülmüştür (Miklosy, 1983; Kallo, 1982, 1988; Tsitsishvili, 1978). Metanolün hidrokarbonlara dönüştürülmesinde de söz konusu zeolitten yararlanılabilir (Nitta, 1988).

Yukarıda belirtilen konular dışında klinoptilolit, hayvan besiciliğinde (Hutceson, 1984; Nesterov, 1984), güneş enerjisinden yararlanmada (Tchernev, 1978; Ülkü, 1986), ve katkı maddesi olarak kağıt ve gübre endüstrilerinde kullanılmaktadır (Torii, 1978).

4.3. Türkiye'deki Zeolit Oluşumları ve Bigadiç Bölgesi

Türkiye volkanizma ve volkanizma türevleri açısından hayli zengin bir bölgedir. Zeolitlerin başlangıç malzemelerinin volkanik camlar olduğu göz önünde tutulursa Türkiye'nin zeolit oluşumları açısından da zengin bir bölge oluşturması beklenir. Gerçekten de yapılan araştırmalar sonucunda Türkiye'nin zeolit oluşumları açısından zengin bir potansiyele sahip olduğu saptanmıştır.

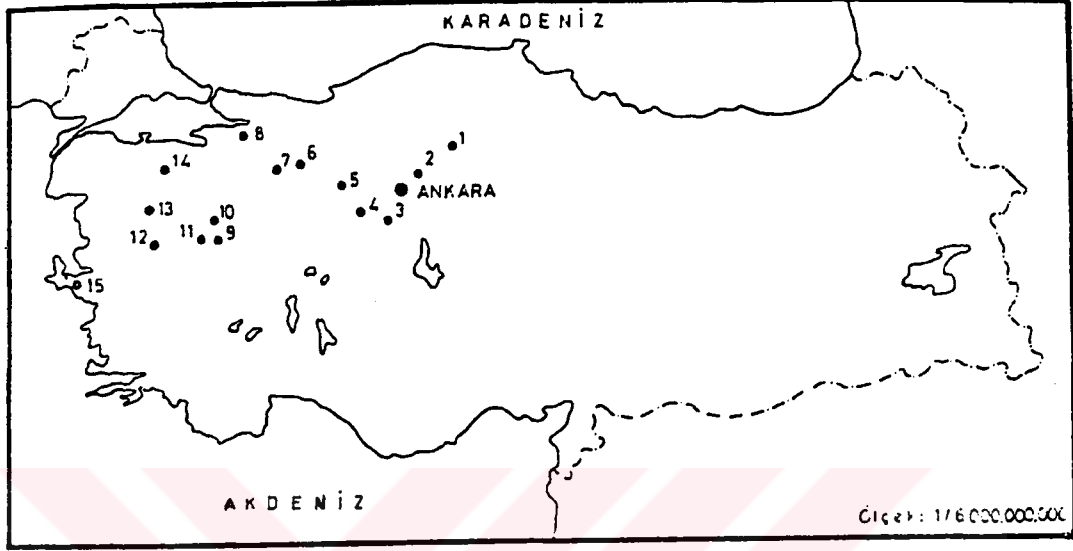
Türkiye'deki zeolit oluşumları ilk olarak Ataman ve çalışma arkadaşları tarafından araştırılmıştır (Ataman, 1977). Gerçekleştirdikleri çalışmalarda Türkiye'nin, özellikle Batı Anadolu Bölgesi'nin zeolit oluşumları bakımından zengin kaynaklara sahip olduğu saptanmıştır. Varlıkları saptanan zeolit oluşumları genellikle klinoptilolit, analsim, mordenit, erionit ve çabazittir. Bunlar arasında en yaygın oluşumlara sırasıyla klinoptilolit ve analsim sahiptir. Ancak, analsim rezervlerinin ekonomik değere sahip olmadığı belirlenmiş, klinoptilolit rezervlerinin ise ekonomik olarak değerlendirilebileceği saptanmıştır. Şekil 4-4'te Türkiye'de bulunan bazı zeolit oluşumları gösterilmiştir.

Batı Anadolu'da ekonomik olarak değerlendirilebilecek zeolitçe zengin yirmiden fazla Neojen bölge bulunmaktadır. Şaphane, Gediz, Emet, Gördes ve Bigadiç havzaları örnek olarak verilebilir. Bunlardan Bigadiç Neojen havzası 2 milyar ton görünür klinoptilolit rezerviyle en zenginlerindendir.

Bigadiç bölgesindeki iki borat tabakası arasında bulunan klinoptilolitçe zengin zeolit oluşumları, 300 kilometre karelik bir alana yayılmış durumdadır. Yer yer 250 m kalınlığa ulaşan tabaka, tanecik boyutu farklılaşması göstermektedir. Bu bölgedeki volkanosedimanter tabaka üstte ince taneli camsı toz tuf ve altta kaba taneli camsı kül tüften oluşmuştur. İnce taneli ve kaba taneli tuf tabakalarının kalınlıkları sırasıyla 45-140 ve 110-220 m aralıklarında değişmektedir.

Kaba taneli tüfler , 0.01 mm ile 2 cm aralığında değişen ve tüfün %20-25'ini oluşturan pumis parçaları ve az da olsa fenokristaller içermektedir. Kaba tüflerde

bağlayıcı eleman olarak kül boyutunda volkanik camsı malzeme bulunmaktadır. Kaba taneli tüfler yeşilimsi sarı renklere sahiptir (Bürküt, 1991).



Yöre	Zeolit Oluşum Türü
1. Çankırı-Çorum Havzası	Analsim
2. Kalecik-Hasayaz-Çandır-Şabanözü	Analsim
3. Ankara-Ahiboz	Analsim
4. Polatlı-Mülk-Oğlakçı-Ayaş	Analsim
5. Nallıhan-Çayırhan-Bey pazarı-Mihalıç	Analsim
6. Göynük	Analsim
7. Göl pazarı	Analsim
8. Bahçecik	Analsim
9. Gediz-Emet	Analsim-Klinoptilolit
10. Emet-Yukarıyonca ağaç	Klinoptilolit
11. Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
12. Akhisar-Gördes	Klinoptilolit
13. Balıkesir-Bigadiç	Analsim-Klinoptilolit
14. M.Kemalpaşa-Bükköy-Fındıcak	Klinoptilolit
15. İzmir-Urla	Analsim

Şekil 4-4. Türkiye'deki Bazı Zeolit Oluşumları (Esenli, 1986).

Genelde beyaz renkli marn görünümündeki ince taneli tüfler gözle görünür pumis parçacıklarına sahip değildir. Bu tüflerdeki fenokristallerin boyutu 0.01-0.1 mm arasında değişmektedir. Bigadiç bölgesinde ince taneli zonun içinde yer yer kaba taneli ve iri pumisli klinoptilolit tüflerinin bulunduğu bölgeler de gözlenmiştir.

Bigadiç bölgesindeki klinoptilolitçe zengin tüfler dikey ve yatay zonlarda mineral birlikteliği farklılığı göstermemektedir. Genelde kuartz, K-feldspar, smektit, biotit, kalsit, dolomit fenokristalleri içeren tüflerde bu fenokristaller vitrik camların dönüşümüyle oluşmuş klinoptilolit matrisiyle bağlanmıştır. Bölgede gözlenen en yaygın parajenezler, klinoptilolit + silika mineralleri + kil ve klinoptilolit + silika mineralleri + kil + feldspar parajenezleridir. Kaba ve ince taneli tüfler, seledonit, kum ve kil zenginleşmesi gösteren bölgenin kuzeyi dışında, parajenez bakımından farklılık göstermemektedirler. Tüflerdeki zeolitlerin, camsı malzemenin önce killere, killerin de zeolite dönüşmesiyle oluştuğu saptanmıştır (Sirkecioğlu,1990;Gündoğdu,1989).

Bigadiç bölgesinden elde edilen zeolit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen katyon analizleri sonucunda ince taneli tüflerin Ca açısından, kaba taneli tüflerin ise K açısından zengin olduğu belirlenmiştir. Katyon içeriklerindeki bu farklılık zeolitlerin ısı kararlılığında da kendini göstermektedir. İnce taneli tüfler 550°C'a kadar kristal yapılarını korurken, 700°C sıcaklıkta kristal yapıda bozulmalar saptanmıştır. Buna karşın kaba taneli tüflerin kristal yapılarını 700°C sıcaklıkta dahi korudukları belirlenmiştir (Sirkecioğlu,1990).

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Çalışmada Kullanılan Örnekler

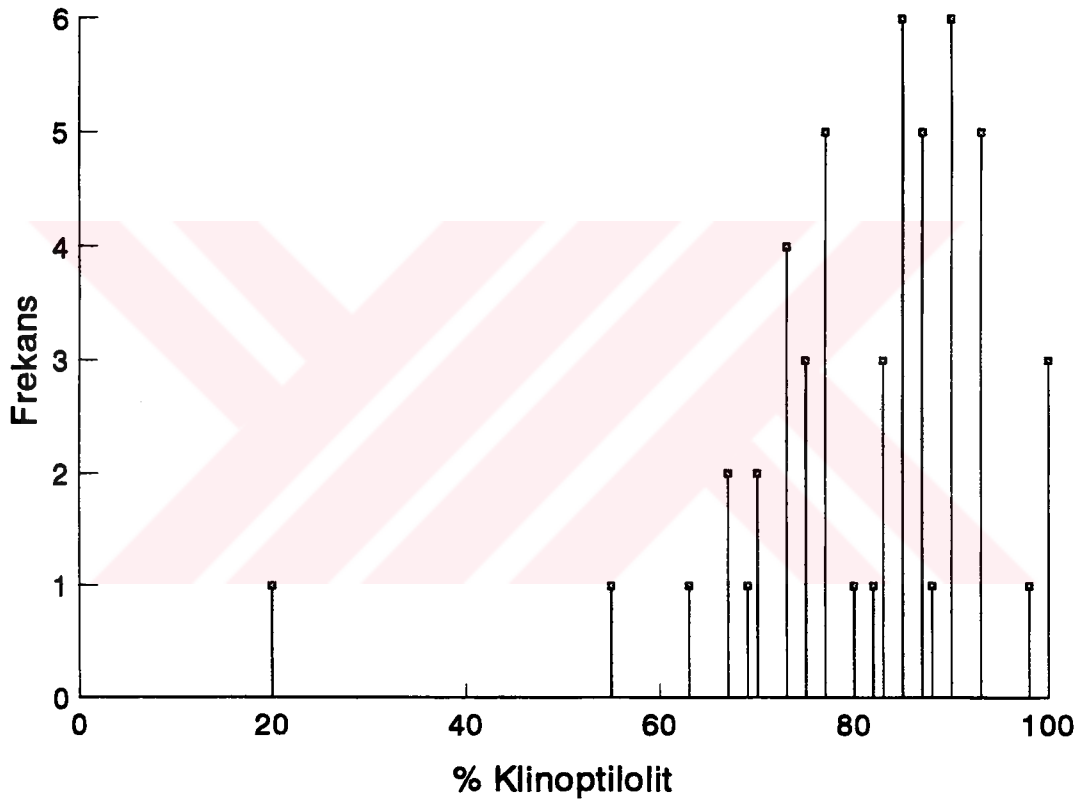
Gerek iyon değişim çalışmalarında gerekse CO₂ adsorpsiyonu uygulamalarında kullanılan örnekler Batı Anadolu'da bulunan Bigadiç Bölgesi'nden alınmıştır.

Batı Anadolu'da çok rastlanılan Neojen havzalardan biri olan Bigadiç havzası klinoptilolit açısından zengin 2 milyar ton görünür rezerve sahip 300 km²'lik bir alana yayılmış bir bölgedir. Buradaki zeolit oluşumu, iki borat katmanı arasında bulunan, yer yer 250 m kalınlığa ulaşan, riyolitik kayalardan oluşmaktadır (Baysal,1986). Borat katmanları arasındaki klinoptilolitçe zengin tüflerin, altta kaba taneli camsı kül tuf, üstte ise ince taneli toz tüften oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca yörenin belli bölgelerinde, ince taneli tüflerin içinde kaba taneli, kaba taneli tüflerin içinde ise ince taneli bölgelenmelerin bulunduğu altere zonlara da rastlanmaktadır (Sirkecioğlu,1990).

Bigadiç bölgesinde bulunan klinoptilolit oluşumlarının, daha önce Bölüm 4.3'te belirtildiği gibi, ısı kararlılık ve katyon bileşimi açısından genelde Ca-klinoptilolit olduğu saptanmıştır (Sirkecioğlu,1990). Kuartz, K-feldspar (sanidin), andesin, biotit, montmorillonit, opal-CT ve kalsit, dolomit gibi karbonatlı mineraller, klinoptilolit yanısıra karşılaşılan minerallerdendir. Örnekler incelendiğinde, alt tabakadan alınmış kaba taneli örneklerde ince örneklerden farklı olarak gözle görülebilecek kadar büyük, pümsi taneciklerinin bulunduğu saptanmıştır. Altere zonların da yüksek oranda pümsi ve boşluklar içerdiği saptanmıştır.

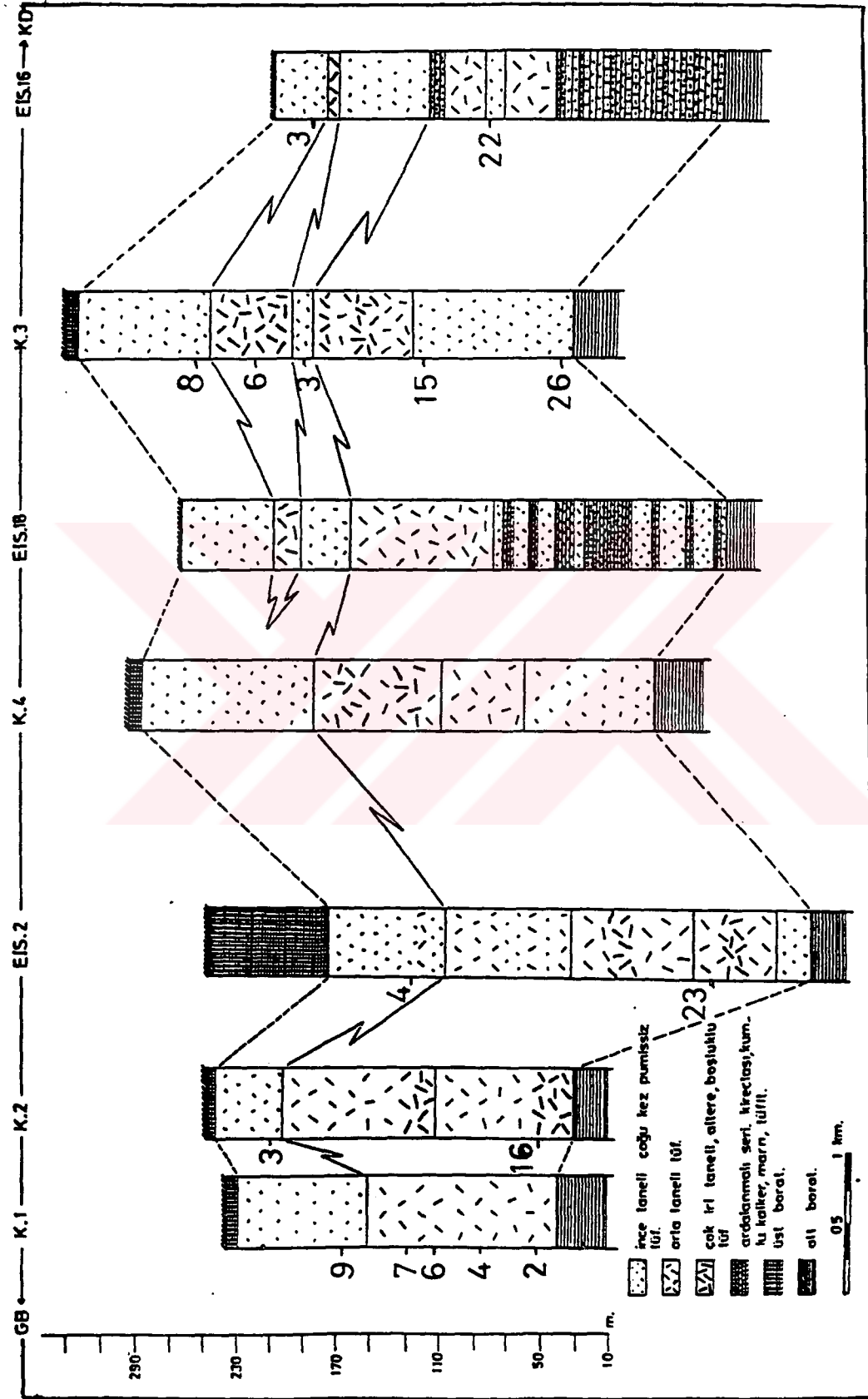
Kullanılan tüm örnekler İTÜ Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü tarafından sağlanmıştır. Deneylerde adı geçen temsili kaba taneli örnek, alt tabakadan farklı derinliklerden alınmış ve bu tabakayı temsil ettiği düşünülen, % 95 oranında klinoptilolit içeren bir örnektir. Temsili ince taneli örnek ise, üst tabakadan alınmış örneklerin harmanlanması yoluyla tarafımızdan hazırlanmıştır. Harmanlamada kullanılan örneklerin, aşağıda açıklanacağı gibi, x-ışını kırınım (XRD) yöntemiyle saptanmış olan klinoptilolit içeriklerinin kullanılması yoluyla hesaplanan klinoptilolit içeriği, ince taneli temsili örnek için % 88'dir.

Farklı klinoptilolit içeriğine sahip örnekler ise rezervin 5 km²'lik bir bölgesinde açılan dört kesit ve üç sondaj kuyusundan alınmış 192 örnek arasından seçilmiştir. Örneklerin 51 tanesinin içerdikleri klinoptilolit oranları bir başka çalışmada (Sirkecioğlu,1990) Jeoloji Mühendisliği Bölümünde XRD yöntemiyle, iç standart olarak susuz CaSO₄, kullanılarak saptanmıştır. Şekil 5-1'de 192 örnek arasından seçilmiş 51 örneğin klinoptilolit içeriklerinin frekans dağılımı görülmektedir. Şekilden de izlenebileceği gibi 51 örnekten 32 tanesinin klinoptilolit içeriğinin % 80'in üzerinde olduğu saptanmıştır.



Şekil 5-1. Bigadiç Bölgesinden Alınmış 51 Örneğin Klinoptilolit İçeriğinin Frekans Dağılımı

Deneylerde kullanılan örneklerin seçilmesinde, kaba ve ince taneli ve altere zonlardan örnek bulunmasına, farklı klinoptilolit içeriklerine sahip olmalarına ve bölgeyi temsil edebilecek yerlerden alınmalarına dikkat edilmiştir. Şekil 5-2'de örneklerin alındığı arazi ve sondaj kesitlerinin korelasyonu verilmektedir. Şekilde, alındıkları derinlikler de gösterilen örneklerin listesi Tablo 5-1'de verilmiştir. Tabloda, her örnek için içerdiği klinoptilolit oranının yanısıra, hangi kesit (K1, K2, K3) ve sondajdan (EIS2, EIS16) alındığını gösteren kodlar da belirtilmiştir.



Şekil 5-2. Arazi ve Sondaj Kesitlerinin Korelasyonu

Tablo 5-1. Farklı Oranlarda Klinoptilolit İçeren Örnekler

Örnek Kodu	Klinoptilolit %'si	Örnek Kodu	Klinoptilolit %'si
EIS16/22	20	K1/7	82
EIS2/23	55	K1/9	87
EIS16/3	67	K1/2	88
K3/15	67	K1/4	90
K3/26	70	K3/3	93
EIS2/4	73	K1/6	93
K2/3	77	K3/3	100
K3/8	80	K2/16	100

Gerek iyon değişimi gerekse CO₂ adsorpsiyonundan önce, örnekler kırılıp elenmiş ve deneylerde kullanılmak üzere 90-150 µm tane aralığındaki fraksiyon ayrılmıştır.

5.2. Örneklerin Tanınmasında Kullanılan Yöntemler

5.2.1. XRD Yöntemi

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin 0.1 M HCl ile işlemiden önce ve sonra X-ışını difraktogramları, Ni filtre kullanılarak Philips marka cihaz yardımıyla, CuK α radyasyonunda elde edilmiştir.

5.2.2. IR Yöntemi

Örneklerin IR spektrumları, KBr ile karıştırılarak hazırlanan peletler kullanılarak kaydedilmiştir. Bunun için 1:300 oranında analitik saflıkta kuru KBr ile karıştırılan örnekler 16 saat boyunca 105°C'ta kurutulmuştur. Nemi giderilen karışım, agat havanda 300 meshin altına inecek şekilde inceltildikten sonra, vakum altında çalışan Shimadzu marka cihazla 10 atm basınç altında, 1 cm çapında pelet haline getirilmiştir. Peletler daha sonra yeniden 16 saat 105°C'da kurutulmuştur. IR spektrumları polistirenle kalibre edilmiş Jasco 5300 model FT-IR cihazı yardımıyla elde edilmiştir.

5.2.3. Örneklerin Kimyasal Analizleri

Deneylerde kullanılan örneklerin kimyasal analizleri standart yaş yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Analizler, örneklerin, doymuş NaCl çözeltisi içeren desikatörlerde, sabit nem ortamında 1 hafta boyunca dengeye getirilmesi sağlandıktan sonra yapılmıştır.

5.2.3.1. Gravimetrik Si Tayini

Yaklaşık 0.2 g örnek, örnek:Na₂CO₃ oranı 1:12 olacak şekilde sodyum karbonat ile karıştırılarak Pt krozeler içinde düşük ısıtma hızları ile önce 700°C'a ardından da 1000°C'a ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Bu işlem sonrasında fırından alınan Pt kroze soğutulurken, metal eriyiği önce sıcak su daha sonra 30 cm³ derişik HCl ile çözeltiye alınmıştır. Elde edilen çözelti su banyosunda kuruluğa kadar ısıtıldıktan sonra yeniden seyreltik HCl çözeltisi ile çözeltiye alınmıştır. Bir süre ısıtılan çözelti mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek, katı ile çözelti birbirinden ayrılmıştır. Süzgeç kağıdı üzerindeki katı kısım sıcak su ile birkaç kez yıkanarak suda çözünebilir tuzların çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Süzme sonunda elde edilen çözeltiler Fe ve Al analizi için alıkonmuştur. Filtre kağıdında kalan katı kısım ise, önce 400°C'da kağıdı yakılarak, 1000°C'da sabit tartıma getirilmiş ve tartımı alınmıştır. Daha sonra ise 10 cm³ HF ve 1-2 damla H₂SO₄ eklenerek, Si , SiF₄ olarak uçurulmuştur. Yeniden 1000°C'de sabit tartıma getirilen Pt krozenin tartımı alınarak iki tartım arasındaki farktan % SiO₂ hesaplanmıştır.

5.2.3.2. Fe ve Al Analizleri

Si analizinden geriye kalan çözelti balonjojelerde 250 cm³'e tamamlanarak, çözeltide atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Fe ve Al analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.3.3. Kızdırma Kaybı Analizi

0.2 g civarında örnek tartılarak, yavaş ısıtma hızlarında 1000°C sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra desikatörde yaklaşık 20 dakika soğumaya bırakılmıştır. Soğutulan örneğin tartımı alınarak bir önceki tartım ile arasındaki farktan örneklerin kızdırma kaybı saptanmıştır.

5.2.3.4. Ca ve Mg Analizleri

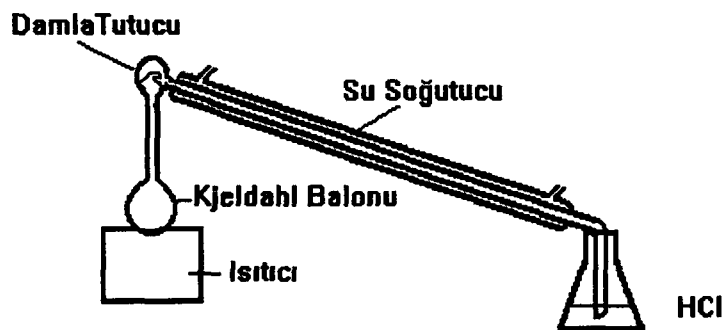
H₂O analizinden geriye kalan ve tartımı bilinen katı, H₂SO₄ + HNO₃ asit karışımı ile su banyosunda ısıtılarak çözeltiye alınmış, daha sonra kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Üzerine derişik HCl eklenerek yeniden çözeltiye alınan kalıntı süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzöntüde EDTA titrimetri yöntemiyle Ca ve Mg analizleri yapılmıştır (Vogel,1961). EDTA ile analizde diğeri metallerin atkisini maskelemek için trietanolamin ve KCN kullanılmıştır.

5.2.3.5. Na ve K Analizleri

Ca ve Mg analizinde kullanılan çözeltinin bir kısmı ile de alev fotometresinde Na ve K analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerden önce standart Na ve K çözeltileri ile farklı konsantrasyon aralıklarında kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Örneklerin Na ve K içeriklerini saptamada bu eğrilerden yararlanılmıştır.

5.2.3.6. NH₄⁺ Analizi

NH₄Cl çözeltileri ile iyon değıştirilen örneklerde NH₄⁺ analizi modifiye Kjeldahl yöntemiyle (Lieu, 1988a) Şekil 5-3'te verilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5-3. Modifiye Kjeldahl Yöntemi Deney Düzeneğı

Kjeldahl yöntemiyle NH₄⁺ analizi için 0.5 g örnek tartılarak Kjeldahl balonuna yerleştirilmiştir. Üzerine 100 cm³ damıtık su ve 50 cm³ %10'luk NaOH çözeltisi eklenerek deney sisteminde 1 saat ısıtılmıştır. Deney boyunca bazik ortamın ve ısının etkisiyle serbest hale geçen NH₃ gazı, su soğutucu ucunun daldırıldığı, faktörü belli 0.1 M HCl içeren çözelti içinde tutulmuştur. Isıtma işleminden sonra asit çözeltisi,

faktörü belli 0.1 M NaOH ile geri titre edilerek aşağıda verilen eşitlikten NH_4^+ değişim kapasitesi hesaplanmıştır.

$$\text{mek NH}_4^+ / \text{g} = \frac{N_A V_A - N_B V_B}{g}$$

Bu eşitlikte V_A : Asit çözeltisi hacmi, ml
 V_B : Titrasyonda harcanan baz miktarı, ml
 N_A : Asitin normalitesi
 N_B : Bazın normalitesi
 g : Analizde kullanılan örnek miktarı, g

5.3. İyon Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonda Kullanılan Örneklerin Hazırlanması

İyon değişimi ve adsorpsiyonda kullanılan örneklerin deneyler için hazırlanmasında kullanılan prosedürler örneklerle göre farklılık göstermektedir. Bigadiç yöresinden alınmış temsili kaba ve ince taneli örnekler ile aynı yöreden alınmış değişen oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin hazırlanmasında farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu farklılık, örnek hazırlama yöntemlerinin ilk olarak temsili kaba örnek üzerinde test edilmiş olmasından kaynaklanmaktadır.

5.3.1. Su ile Yıkama

Bigadiç bölgesinden alınmış örneklerin tümü klinoptilolitın yanısıra diğer mineraller de içerdiğinden, örnekler, suda çözünebilen safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması için damutık su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi Soxhlet cihazında sıcak su ile gerçekleştirilmiştir. İşlem yıkama çözeltisinin iletkenliği sabitleşene dek genellikle 24 saat boyunca sürdürülmüştür.

Bu yolla hazırlanan örnekler temsili kaba ve ince taneli örnekler için sırasıyla Y-K ve Y-İ olarak tanımlanmıştır.

5.3.2. Asitle Ön İşlem

Zeolitler, çeşitli amaçlarla , asit çözeltileri ile ön işleminden geçirilmektedir (Barrer,1971b; McLaren,1973). Zeolit bileşeni yanısıra diğer mineralleri de içeren doğal zeolitli tüflerde asitle ön işlem, asitte çözünebilen minerallerin (karbonat

mineralleri gibi) ortamdan uzaklaştırılması ve kristal yapıdaki gözenekleri tıkayan safsızlıkların giderilmesi için uygulanmaktadır. Bu hedeflerin yanısıra örneklerin katyonsuzlaştırılması (H_3O^+ değişimi ile) ve dealuminasyonu için de asitle önışlemden yararlanılmaktadır.

Bu çalışmada, asitle önışlemin hedefi, zeolitlerde kristalinite kaybına ve dealuminasyona yol açmadan asidik çözeltilerde çözünebilen mineralleri tüflerden uzaklaştırmak, gözenekleri tıkadığı düşünülen safsızlıkları ortamdan almak ve asitle ön işlemin etkilerini zamana ve konsantrasyona karşı incelemektir.

Bu amaca yönelik olarak örnekler 0.01, 0.1, 0.2 ve 0.5 M HCl çözeltileri ile önışlemden geçirilmiştir. Bu konsantrasyonların seçilmesinde, Bigadiç klinoptiloliti üzerinde gerçekleştirilen bir başka çalışma yönlendirici olmuştur (Yücel, 1985). Bu çalışmada 96°C'da, 0.01-0.1 konsantrasyon aralığındaki asit çözeltileri ile 4 saat boyunca gerçekleştirilen asitle ön işlemin, örneklerin Si/Al oranını fazla etkilemediği saptanmıştır.

Asitle önışlem, 1:100 katı sıvı oranına sahip karışımların balonlar içinde mekanik bir çalkalayıcı üzerinde oda sıcaklığında 6 saat süreyle çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Asit işleminden sonra, çözelti süzülerek katı ve sıvı birbirinden ayrılmıştır. Katı kısım, yıkama çözeltilisinde Cl^- iyonu kalmayınca kadar, $AgNO_3$ ile test edilerek, damıtık su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

5.3.3. Bazla Önışlem

Zeolitlerin bazla önışlemi yaygın olarak gerçekleştirilen önışlemlerden değildir. Doğal zeolitlerde ortamda bulunan zeolitik olmayan bazı mineralleri tüften uzaklaştırmak için uygulanmaktadır (Lieu,1988b; Hudec,1988). Sentetik zeolitlerde ise bazla önışlem son zamanlarda uygulanan modifikasyon yöntemlerinden biridir. Bu yöntemin uygulanması ile ortamda bulunan yapısal olmayan Al atomlarının yapıya yerleştirildiği öne sürülmektedir (Hamdan,1989).

Bu çalışmada, yukarıda verilen nedenlerden dolayı klinoptilolit örnekleri bazla önışlemden geçirilmiş, değişen konsantrasyonlarda (0.1 ve 0.5 M) farklı bazik çözeltilerin (NaOH ve KOH çözeltileri) örnekler üzerindeki etkileri zamana karşı incelenmiştir.

Bu amaçla katı:sıvı oranı 1:100 olacak şekilde balonlara yerleştirilen örnekler, sıcaklık ayarlı, manyetik karıştırıcı bir su banyosunda 80°C sıcaklıkta 5 saat süreyle karıştırılarak bazla önışlemden geçirilmiştir. İşlem süresi sonunda katı ve sıvı süzülerek birbirinden ayrılmıştır. Daha sonra yıkama çözeltisinin pH'ı pH metre ile kontrol edilerek süzüntü nötr olana kadar, katı damıtık su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnekler 50°C'daki etüvde 16 saat kurutulmuştur.

5.3.4. Katyon Formlarının Hazırlanması

Zeolitlerin özelliklerini değiştirmek için uygulanan modifikasyon yöntemlerinden biri de iyon değişimidir. İyon değişimi yoluyla zeolit gözeneklerinde bulunan katyonların cinsleri, sayı ve konumları değiştirilebilir. Bu şekilde zeolitlerin etkin gözenek hacminin artırılması sağlanabilmektedir (Breck, 1974). Etkin katyon boyutu ve gözenek hacminin değiştirilmesi ile de zeolitlerin kapasite ve seçiciliği etkilenebilmektedir. Bir başka deyişle, zeolitlerin moleküler elek özellikleri iyon değişimi ile denetlenebilmektedir. Adsorpsiyon uygulamalarında, zeolitlerin katyon formları, ayrıca, polar veya kuadрупolar özellik gösteren adsorbatlar için de önem kazanmaktadır. Kuadрупolar özellik taşıyan CO₂'in katyon seçici bir gaz olduğu gerçekleştirilen deneylerle saptanmıştır. Aynı seçicilik polar bir molekül olan NH₃ için de geçerlidir (Rees, 1992).

Bigadiç klinoptilolit örnekleri üzerindeki CO₂ adsorpsiyonunun katyon formlarından nasıl etkilendiğini saptamak amacıyla, ince ve kaba taneli bölgelerden alınmış temsili örneklerin Na, K, Ca ve H formları hazırlanmıştır. H formunu hazırlamak için NH₄⁺ iyon değişimi ve ardından kalsinasyon gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin ise yalnızca Na ve H formları hazırlanmıştır. Kaynaklarda, klinoptilolit yüzdesini saptamada, adsorbat-adsorban enerji etkileşimleri nedeniyle en uygun katyon formunun H formu olarak belirtilmesi (Kallo;1982), H formunun seçilmesinde rol oynamıştır. Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin Na formlarının hazırlanmasında ise, gerek ince gerekse kaba taneli temsili örneklerin Na formlarının yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduklarının ön denemelerde saptanması etkili olmuştur. K formları da yüksek adsorpsiyon kapasiteleri vermelerine karşın, K ile iyon değişiminin, ileride değinilecek olan sınırlamalarından dolayı, Na formları üzerinde çalışılması tercih edilmiştir.

Örneklerin K ve Ca formlarının hazırlanmasında 1M KCl ve HCl çözeltisinde CaCO₃ çözülerek hazırlanmış 1 M CaCl₂ çözeltileri kullanılmıştır. Katı:sıvı oranı 1:100 olacak şekilde balonlara yerleştirilen örnekler, sıcaklık ayarlı, manyetik

karıştırılmalı bir su banyosunda 80°C sıcaklıkta karıştırılarak tuz çözeltileri ile işlem den geçirilmiştir. İşlem süresi sonunda katı ve sıvı süzülerek birbirinden ayrılmıştır. Daha sonra Soxhlet cihazında 1 gün yıkanan örnekler, etüvde 50°C'da kurutulmuştur. Bu işlem sırası herbir katyon formundaki örnekler için üçer kez tekrarlanmıştır.

Örneklerin Na formuna getirilmesi ve NH_4^+ değişimi yoluyla H formlarının hazırlanması birlikte yürütülmüştür. Bu katyon formlarının hazırlanması da diğer katyon formlarının hazırlanmasında olduğu gibi sıcakta iyon değişimi prensibine dayanmaktadır. Na formunun hazırlanmasında örnekler Ca ve K formlarının hazırlanmasında belirtilen şekilde işlem den geçirilmiştir. Bu formun hazırlanmasında tek farklılık, her işlem tekrarından önce örneklerin NH_4^+ kapasitelerinin belirlenmesidir. Yukarıda belirtilmiş olan işlemler, NH_4^+ değişim kapasitesi sabitleşene kadar tekrarlanmıştır. Örneklerin Na ve NH_4^+ formlarını hazırlamada ikinci bir yöntem daha kullanılmıştır. Ayrıntıları Bölüm 6.4.2'de açıklanan bu yöntem, yalnızca örneklerin iyon değişim kapasitelerini artırmaya yönelik olarak uygulanmıştır.

H formunun hazırlanmasında Na formu hazırlanan örnekler kullanılmıştır. NaCl çözeltileri ile Na formuna dönüştürülen örneklerin maksimum NH_4^+ değişim kapasitesini veren işlem sayısı saptanarak NH_4^+ formları hazırlanmış ve Bölüm 5.5.2'de daha ayrıntılı açıklanan aktivasyon yöntemiyle aynı örneklerin H formları elde edilmiştir.

Yukarıda anlatılan yöntemlerle hazırlanan temsili kaba ve ince taneli örnekler K-K, K-İ, Na-K, Na-İ, Ca-K, Ca-İ, H-K ve H-İ olarak tanımlanmıştır.

5.4. NH_4^+ Değişimi

Zeolitlerin iyon değişim kapasitelerinin, iyon değişiminde kullanılan yöntemlerden etkilendiği daha önceden belirtilmişti. Kaynaklarda iyon değişim kapasitesinin oda sıcaklığında (~293 K) ya da yüksek sıcaklıkta (~353 K) gerçekleştirilen deneylerle saptandığı görülmektedir (Dyer,1981; Suzuki,1984; Fletcher,1982). Bigadiç klinoptilolitlerinden temsili kaba taneli örneklerin iyon değişim kapasitelerinin saptanmasında her iki yöntem de kullanılmıştır.

Test edilen yöntemlerden ilkinde, temsili kaba taneli örnekler, katı:sıvı oranı 1:100 olacak şekilde balonlara yerleştirilerek, oda sıcaklığında, çalkalayıcı üzerinde, 1 hafta, 1 M NH_4Cl çözeltisi içinde çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda örnekler

süzülerek çözeltiden ayrılmış ve damıtık su ile, yıkama çözeltisinde AgNO_3 ile test edilen Cl^- iyonu kalmayınca kadar yıkanmıştır.

İkinci yöntemde ise örnekler, katı:sıvı oranı 1:100 olacak şekilde balonlara yerleştirilmiş ve, sıcaklık ayarlı, manyetik karıştırıcı bir su banyosunda 80°C sıcaklıkta 5 saat boyunca karıştırılarak NH_4Cl çözeltileri ile işlemden geçirilmiştir. İşlem süresi sonunda katı ve sıvı süzülerek birbirinden ayrılmıştır. Daha sonra Soxhlet cihazında 1 gün yıkanan örnekler, etüvde 50°C 'da kurutulmuştur.

Her iki yöntemden sonra da iyon değişim kapasiteleri modifiye edilmiş Kjeldahl yöntemiyle saptanmıştır.

Klinoptilolit örneklerinin NH_4^+ değişim kapasiteleri üzerinde önışlemlerin etkisini saptamak için daha önceden belirtilen önışlemlerden geçirilmiş örneklerle oda sıcaklığında (293 K) ve yüksek (353 K) sıcaklıkta NH_4Cl çözeltileri ile iyon değişimi gerçekleştirilmiştir.

Baz ve asit çözeltileri ile önışlemlerin yanısıra, örneklerin, Na formuna dönüştürülmesi de bir önışlem olarak kabul edilmiştir. Bölüm 5.3.4'te anlatılan Na formuna dönüştürmede kullanılan tek adımlı ve tekrarlı yöntemlerin yanısıra, yine aynı bölümde değinilen bir başka yöntem daha uygulanmıştır.

Bu ikinci yöntemde, örnekler bir kez 1 M NaCl ile sıcakta işlem görüp kurutulduktan sonra, bir kez de 1 M NH_4Cl çözeltisi ile işlemden geçirilmiştir. Bu yolla NH_4^+ formu hazırlanan örneklerin Kjeldahl yöntemiyle iyon değişim kapasiteleri saptanmıştır. Kapasiteleri saptanan örnekler yeniden ardışık olarak NaCl ve NH_4Cl çözeltileri ile işlemden geçirilmiştir. Bu işlemler örneklerin NH_4^+ değişim kapasiteleri sabitleşene kadar tekrarlanmıştır.

Doğrudan ya da çeşitli önışlemlerden sonra oda sıcaklığında ve 353 K'de gerçekleştirilen iyon değişim çalışmaları ile saptanan iyon değişim kapasiteleri, ilerideki bölümlerde Tablo 5-2'de verildiği şekilde tanımlanmıştır.

Tablo 5-2. Temsili ve Farklı Oranlarda Klinoptilolit İçeren Örneklerin Oda Sıcaklığında ve Yüksek Sıcaklıkta ve Önişlemlerden Sonra Saptanan NH_4^+ Değişim Kapasitelerinin Tanımlanması

Yöntem	Temsili Örnekler	Farklı Oranlarda Klinoptilolit İçeren Örnekler
Oda sıcaklığında (293 K) NH_4^+ değişimi	Y1	C1
Sıcakta (353 K) NH_4^+ değişimi	Y2	C2
353 K'de 5 saat NaCl + sıcakta (353 K) NH_4^+ değişimi	Y3	C3
NaCl ile tekrarlı işlem + sıcakta (353 K) NH_4^+ değişimi	Y4	C4
NaCl + NH_4Cl çözeltileri ile ardışık olarak tekrarlı işlem + sıcakta (353 K) NH_4^+ değişimi	Y5	-
0.01 M HCl ile 3 saat işlem + oda sıcaklığında (293 K) NH_4^+ değişimi	.*	C5
0.1 M HCl ile 3 saat işlem + oda sıcaklığında (293 K) NH_4^+ değişimi	.*	C6
0.1 M HCl + NaCl + sıcakta (353 K) NH_4^+ değişimi	.*	C7
0.5 M NaOH + NaCl + sıcakta (353 K) NH_4^+ değişimi	.*	C8

*:Süre deneyleri yapıldığından ayrıca adlandırılmamıştır.

5.5. CO₂ Adsorpsiyonu

5.5.1. Adsorpsiyon Düzeneği

Bigadiç doğal klinoptilolit örnekleri üzerinde adsorpsiyon/desorpsiyon ve aktivasyon deneyleri Şekil 5-4'te verilen sabit hacimli cam adsorpsiyon düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada tasarlanmış ve tarafımızdan kurulmuş olan adsorpsiyon düzeneği 0.6 cm iç çapa sahip Pyrex cam borular ve vakum vanalarıyla birleştirilmiş gaz depolama, aktivasyon ve adsorpsiyon kısımlarından oluşmaktadır. Sistemin vakumunu bir mekanik pompa ile bir difüzyon pompasından oluşan Leybold marka vakum pompa seti sağlamaktadır. Ortam basıncını, yalnızca mekanik pompanın kullanılması ile 10⁻² mbar basınca, difüzyon pompasının devreye alınmasıyla da 10⁻⁶ mbar basınca indirmek mümkündür.

Adsorpsiyonda kullanılan gaz, moleküler elek 5A üzerinden geçirilerek, neminden ve bir oranda safsızlıklardan arındırıldıktan sonra, gaz depolama balonuna doldurulmuştur. Şekilde gösterilen cıvalı bir emniyet sistemi yardımıyla, sisteme alınan gazın basıncını aşmaması sağlanmıştır.

Adsorpsiyon düzeneğinde, daha sonra anlatılacak olan adsorpsiyon izotermelerinin hesaplanmasında kullanılan V8, PT2, V9, V10 ve B1 arasındaki hacimlerin bilinmesi gerekmektedir. Bu hacimleri saptamak için, V5, V4, V7, V8, V9 ve V10 vanaları açılarak sistem vakum altına alınmıştır. Daha sonra vanalar sırayla kapatılmıştır. Gaz depolama balonundan V2, V3 ve V7 vanaları açılarak V1, GB, V4, V8 ve B arasındaki hacime bir miktar gaz alınmış, V2, V3 ve V7 vanaları kapatılmıştır. B, V8 ve V7 hacmindeki gaz, V10 kapalı tutularak V10, B2 ve V8 hacmine genişletilmiştir. Bir süre dengeye gelmesi beklendikten sonra, PI2' göstergesinin gösterdiği basınç kaydedilmiş ve hacmi önceden cıva doldurularak saptanmış olan B2 balonu girişindeki V9 kapatılmıştır. Bu yolla bilinen bir hacimde (B2) basıncı bilinen bir miktar gaz hapsedilmiştir. Bu işlemlerden sonra B2 dışında, sistem yeniden vakum altına alınmış ve vanalar teker teker kapatılmıştır. V9 açılarak, boşaltılmış olan V10, V9, PT2 ve V8 arasındaki V hacmine, B2 balonundaki gazın genişmesi sağlanmış ve yeniden basınç okunmuştur. Daha sonra V10 açılarak B2 ve V hacmindeki gaz B1 balonuna genişletilmiş ve basınç okunmuştur.

Okunan basınç değerleri ve B2 hacmi kullanılarak, Boyle Kanunu uyarınca, V10, V9, PT2 ve V8 arasında kalan V hacmi ile V8, PT2, V9 ve B1 arasında kalan V' hacmi hesaplanmıştır. Bu işlemler dörder kez tekrarlanmış, ve ortalama değerler hesaplamalarda kalibrasyon değeri olarak kullanılmıştır.

5.5.2. Örneklerin Aktivasyonu

Adsorpsiyon işlemi öncesinde zeolitlerin gözeneklerinde bulunan zeolitik su moleküllerinin kristal yapıdan uzaklaştırılması ve böylece gözeneklerin adsorbat moleküllerinin erişebileceği duruma getirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon/desorpsiyon deneylerinde kullanılan örnekler, kristal yapısının bozunmadığı bir sıcaklıkta vakum altında belli bir süre aktive edilmiştir.

Zeolitik suyun uzaklaştırılması için genellikle zeolitlerin aktivasyonu, 350-400°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. Bigadiç klinoptilolit örneklerinin 550°C sıcaklıkta dahi kristal yapılarını korudukları saptandığından (Sirkecioğlu, 1990), deneylerde kullanılan örneklerin aktivasyon işlemleri bu aralığın üst sınırında, 400°C sıcaklıkta yapılmıştır. Hızlı ısıtmanın termal şokla kristalleri parçalayabileceği ve hidrotermal dealuminasyona neden olabileceği düşünüldüğünden, örneklerin 400°C sıcaklığa ısıtılması ~2°C/dak'lık düşük bir ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Gazların veya organik buharların zeolitler tarafından adsorpsiyonundan önce gözenekleri boşaltma işlemi olan aktivasyonun tamamlanabilmesi için aktivasyon süresi de çok önemlidir. Zeolitler gibi mikrogözeneklere sahip katı adsorbanların gözeneklerinin tamamen boşaltılmasını sağlamak açısından aktivasyon sürelerinin uzun tutulması istenir (Barrer,1971). Buna karşın aktivasyon süresinin uzun tutulmasının belli durumlarda zeolitlerin adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya da yol açabildiği bilinmektedir. Isırkyan ve Dubinin (1988) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Ca açısından zengin Ermeni klinoptilolitinin 300 ve 500°C sıcaklıkta 3 saat aktivasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla % 7 ve % 25 azaldığı saptanmıştır. Aynı klinoptilolit Na-formunun 500°C'da 3 saat aktivasyondan sonra adsorpsiyon kapasitesinde %11 azalma saptanmıştır.

Bu nedenlerle, bu çalışmada Ca açısından zengin olan Bigadiç klinoptilolit örneklerinin aktivasyonu, örneklerin 400°C sıcaklığa 2°C/ dak hızla ısıtılması için geçen süre dahil olmak üzere, toplam 6 saat içinde gerçekleştirilmiştir. gerek ısıtma gerekse 400°C'da aktivasyon boyunca örnekler, $\sim 8 \cdot 10^{-5}$ mbar vakum altında tutulmuştur.

5.5.3. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Adsorpsiyon işleminden önce aktive edilen zeolit örnekleri aktive edildikleri balonla birlikte düzeneğin adsorpsiyon bölümüne yerleştirilmiştir. Şekil 5-4'te gösterilen vakum pompası yardımıyla adsorpsiyon bölümü, PI1 ve PI2 basınç göstergeleri, sırasıyla, 10^{-6} ve 0 mbar değerlerini gösterinceye kadar boşaltılmış ve tüm vanalar kapatılmıştır. Adsorpsiyon sistemi tümüyle vakum altına alındıktan sonra V2, V3, V4 ve V7 vanaları açılarak, daha önceden gaz depolama balonuna doldurulmuş gaz, V5 ve V8 vanaları arasındaki hacime genleştirilmiş ve V7 vanası kapatılmıştır. Daha sonra V8 vanası yavaşça açılarak, gaz bu kez de V hacmine genleştirilmiştir. V hacmindeki gaz basıncı PI2 basınç göstergesinden okunarak P1 basıncı olarak kaydedilmiş, istenen basınç sağlandığında V8 vanası kapatılmıştır. V10 vanası açılarak, gazın örneğin bulunduğu balona genleşmesi sağlanmış ve adsorpsiyon başlatılmıştır. Bu arada PI2 basınç göstergesindeki basınç değişimleri kaydedilerek, son 10 dakika içinde değişmeyen değer denge basıncı, PD, olarak kaydedilmiştir. İzoterm üzerindeki her deneysel nokta için V hacmine bir miktar gaz alınmış ve denge basıncı 100 kPa değerine erişinceye kadar işlemler tekrarlanmıştır.

Adsorpsiyon işleminden hemen sonra desorpsiyon işlemi de aynı düzenekte gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için önce V8 ve V7 vanaları arasındaki hacimde bulunan gazın basıncı V7 vanası açılarak B'deki cıva yardımıyla V3 ve V4 arasındaki hacime sıkıştırılmış ve V7 vanası kapatılmıştır. Daha sonra V8 vanası açılarak V hacmindeki gazın daha düşük gaz basıncına sahip V8, V7 ve B arasındaki hacme genleşmesi sağlanmıştır. V8 kapatılarak V hacmindeki basınç, P1, okunmuştur. Bu işlemlerden hemen sonra V10 vanası açılarak B1 balonundaki gazın V hacmine desorpsiyonu sağlanmış ve denge basıncı, PD, kaydedilmiştir. Bu işlemlere zeolit örneklerinden gaz desorplanmayana kadar devam edilmiştir.

5.5.4. Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermlerinin Çıkarılması

Adsorpsiyon deneyi boyunca kaydedilen P1 ve PD basınçları önceden hazırlanmış BASIC programına (bkz. Ek A) veri olarak girilerek adsorpsiyon izotermlerinin değerleri bilgisayar yardımıyla hesaplanmıştır.

Hazırlanmış olan BASIC programında adsorpsiyon izoterm değerleri, gazın P1 basıncındaki mol sayısı ile PD basıncındaki mol sayısı arasındaki farktan hesaplanmıştır. Desorpsiyon da aynı program yardımıyla değerlendirilmiştir. Programın oluşturulmasında temel alınan düşünce aşağıda anlatılmıştır.

V8, V9, PI2 ve V10 arasındaki, bilinen V hacminde, P1 basıncında bulunan gazın mol sayısı, gaz ideal kabul edilerek, ideal gaz kanunu yardımıyla hesaplanabilmektedir. Aynı şekilde PD basıncında bulunan gazın mol sayısı da hesaplanabilmektedir. Dolayısıyla adsorplanan gazın P1 basıncındaki mol sayısı ile PD basıncındaki mol sayısı arasındaki fark, adsorpsiyon balonunda bulunan m miktarındaki zeolit örneği tarafından adsorplanan mol sayısını verecektir.

5.5.5. CO₂ Adsorpsiyon İzotermlerine Model Denklemlerin Uyarlanması

İzotermelere uygulanan adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden biri olan iki parametrelili, lineer Langmuir izoterm eşitliğinden farklı olarak Dubinin-Astakhov (D-A) eşitliği, üç bilinmeyenli (n, E, q₀) lineer olmayan bir eşitliktir. Üç parametrelili, non-linear D-A eşitliği, linearize edilerek iki parametrelili lineer forma indirgenmiş ve üçüncü parametrenin farklı değerlerinde optimizasyon yöntemiyle çözülmüştür. Hesaplamalarda Microstat paket programından yararlanılmıştır.

D-A izoterm modeli daha önceden de belirtildiği gibi,

$$q = q_0 \text{EXP}[-(A/E)^n]$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. Yukarıda verilen eşitlik, her iki tarafın da doğal logaritması alınarak,

$$\ln q = \ln q_0 - (A/E)^n$$

şekline dönüştürülmüştür. Kaynaklarda n sayısının 1-6 arasında değiştiği öne sürüldüğünden n sayısı sabit bir değer olarak kabul edilmiştir. Bu varsayımla D-A eşitliği ,

$$\ln q = \ln q_0 - A^n \cdot 1/E^n$$

şeklinde iki bilinmeyenli lineer forma dönüşmektedir. $y = ax + b$ formundaki ilişkide $a = \frac{1}{E^n}$ ve $b = \ln q_0$ alınarak ve bilgisayar programında n sayısına, 1 ile 6 arasında, 0.05 artımlarla değerler verilerek en yüksek korelasyon katsayısını veren regresyonlardan E ve q₀ sabitleri hesaplanmıştır. n sayısının çeşitli değerlerinin denendiği regresyon analizlerinde, aynı regresyon katsayısı ile karşılaşıldığı zaman en yüksek korelasyon katsayısını veren ilişkiler, korelasyon katsayısının da iki n değeri için aynı olduğu ender durumlarda ise tahminin standart hatasının en küçük olduğu regresyonlar seçilmiştir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bigadiç Bölgesi'nde bulunan klinoptilolit açısından zengin zeolitik tüflerden alınmış temsili kaba ve ince taneli örneklerin ve yine aynı yöreden, farklı kesit ve sondajlardan alınmış, yöreyi temsil ettiğine inanılan değişen oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin amonyum iyon değişimi ve CO₂ adsorpsiyonu ile karakterizasyonu çalışmalarının sonuçlarının tartışılmasından önce, örnekleri tanımda yardımcı olan bir dizi analizin sonuçları verilecektir.

6.1 Örneklerin Kimyasal Bileşimleri

6.1.1. Temsili Örneklerin Kimyasal Bileşimleri

Bigadiç yöresinde, iki borat katmanı arasında yer alan klinoptilolitçe zengin zeolitik tüflerin üst bölgesinden alınmış temsili ince taneli toz tuf ve kaba taneli kül tuf örneklerin işlem görmemiş, su ile yıkanmış ve katyon formlarının kimyasal analizleri Tablo 6-1'de verilmektedir. Tablo 6-2'de ise aynı örneklerin 72 oksijen bazında hesaplanmış birim hücre bileşimleri görülmektedir.

Tablo 6-1. Temsili Örneklerin Kimyasal Analizleri

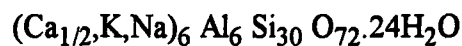
Örnek	% Oksit								Toplam
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	K.K	
Or-K	59.97	12.69	1.27	0.32	2.41	2.87	1.99	16.68	98.20
Y-K	61.30	12.23	1.00	0.24	2.22	2.89	1.44	17.89	99.21
Na-K	62.11	12.50	0.59	6.01	0.26	0.66	0.31	16.87	99.31
K-K	63.30	11.93	0.56	0.26	7.18	0.38	0.18	16.90	99.78
Ca-K	62.68	12.62	0.77	1.15	0.37	4.78	1.25	16.46	100.08
Or-I	62.17	12.37	0.82	0.11	1.03	3.52	1.61	18.25	99.88
Y-I	62.50	11.89	0.84	0.09	1.01	3.37	1.14	18.43	99.27
Na-I	62.86	12.13	0.51	6.57	0.28	0.41	0.53	16.85	100.14
K-I	62.68	12.15	0.52	0.07	7.41	0.85	0.64	15.48	99.80
Ca-I	62.48	12.85	1.02	0.02	0.10	4.17	1.37	17.71	99.70

Klinoptilolit, bir diğ er doğ al zeolit olan hö landitle eş yapılı bir mineraldir. Bu iki zeolit mineralini birbirinden ayırmak için çeş itli kriterler kullanılmaktadır. Klinoptilolit katyon içeriğ i bakımından alkali (Na ve K), hö landit ise toprak alkali (Ca ve Mg) katyonlar aç ısından zengindir (Boles, 1972). Ancak katyon içeriğ i, klinoptilolit ile hö landiti birbirinden ayırmak için tek baş ına yeterli bir kriter değ ildir. Bu durumda genellikle minerallerin Si/Al oranına bakılmaktadır. Mumpton (1960), hö landit için $Si/Al < 4$ ve klinoptilolit için ise $Si/Al > 4$ olduğunu ö ne sürmüştür. Biga-diç'ten alınmış temsili ince ve kaba taneli tü f ö rnekleri, katyon bileş imleri- ö rnekler genelde Ca+Mg aç ısından zengin olsa da- ve Si/Al oranları aç ısından klinoptilolit olarak tanımlanmış lardır (Sirkecioglu,1990). Aynı ç alış mada tek kristal üzerinde gerç ekleştirilen mikroprob analizlerinden, ince taneli ö rneğ in iç erdiğ i zeolit toprak alkali, kaba taneli ö rneğ in iç erdiğ inin ise alkali katyonlar aç ısından daha zengin oldukları belirlenmiştir. Bu farklılık ö rneklerin Tablo 6-1'de verilen tü f analizlerine de kısmen yansımaktadır. Her iki bölgeden alınmış temsili ö rneklerin de Ca aç ısından zengin oldukları görö lmektedir. İ nce taneli ö rnekte bu zenginleş me daha belirgindir. Kaba taneli ö rneğ in ise, ince taneli ö rneğ e kıyasla, Na ve K aç ısından daha zengin olduğ u görö lmektedir. Genel olarak, ince taneli ö rneğ in toprak alkali, kaba taneli ö rneğ in ise alkali katyonlar aç ısından daha zengin oldukları sö ylenebilir.

Tablo 6-2.Temsili Ö rneklerin 72 Oksijen Bazında Hesaplanmış Birim Hücre Bileş imleri

Ö rnek	Atom / Birim Hücre							
	Si	Al	Fe	Na	K	Ca	Mg	Si/Al
Or-K	28.48	7.10	0.45	0.29	1.46	1.46	1.41	4.01
Y-K	28.98	6.82	0.36	0.22	1.34	1.46	1.02	4.25
Na-K	29.01	6.89	0.21	5.45	0.15	0.33	0.22	4.21
K-K	29.45	6.67	0.20	0.24	4.34	0.19	0.13	4.43
Ca-K	28.76	6.83	0.27	1.02	0.22	2.35	0.86	4.21
Or-I	29.05	6.82	0.29	0.10	0.61	1.76	1.12	4.26
Y-I	29.41	6.60	0.30	0.08	0.60	1.70	0.89	4.46
Na-I	29.10	6.62	0.18	5.90	0.17	0.21	0.37	4.40
K-I	29.29	6.70	0.18	0.60	4.42	0.43	0.45	4.37
Ca-I	28.95	7.02	0.35	0.01	0.06	2.07	0.94	4.19

Klinoptilolitin 72 oksijen bazında hesaplanmış birim hücre bileşiminin



olduğu bilinmektedir. Tablo 6-2'de verilen birim hücre bileşimleri, örneklerin, %100 klinoptilolit içermeseler de, klinoptilolit teorik birim hücre bileşimine yakın katyon içeriğine sahip olduklarını göstermektedir.

Temsili ince ve kaba taneli örneklerin damıtık su ile yıkanmasından sonra ağırlıklarının % 3 gibi bir kısmı suda çözünmektedir. Çözünen bu kısmın Al açısından zengin olduğu su ile yıkandıktan sonra artan Si/Al oranından anlaşılmaktadır. Su ile yıkama sonucunda her iki tür örneğin de Si içeriği artarken, Al içeriğinde kaba taneli ve ince taneli örneklerde sırasıyla % 3.94 ve 3.23 oranında azalma görülmüştür. Yapıda tetrahedral iskelet konumlarında olup olmadığı kullanılan örnekler için saptanamayan Fe atomu içeriğinin su ile yıkama sonucunda kaba taneli örneklerde % 20 oranında azaldığı, ince taneli örneklerde ise % 3.33 oranında arttığı görülmüştür. Bu da, ince taneli örneklerde Fe'in daha büyük bir oranının iskelet yapısında olduğunun, kaba taneli örneklerde ise bir miktar suda çözünebilir Fe tuzları bulunduğunun göstergesidir. Tablo 6-3'te mek/g cinsinden örneklerin Si dışındaki katyon içerikleri verilmektedir. Tabloya bakıldığı zaman klinoptilolit gözeneklerinde değişebilir konumda olan Na, K, Ca ve Mg katyonlarının bir kısmının da su ile yıkama sonucunda yıkama çözeltisine geçtiği görülmektedir. Yıkama sonucunda en büyük azalma (>%20) Na ve Mg atomlarında görülmektedir. Bu durumda örneklerde, suda çözünebilir Mg ve Na tuzlarının varlığından söz etmek olasıdır.

Tablo 6-3. Temsili Örneklerin ve Homokatyonik Formlarının Katyon İçerikleri

Örnek	mek/g						
	Al	Fe	Na	K	Ca	Mg	ΣM
Or-K	2.489	0.159	0.103	0.512	1.024	0.987	2.626
Y-K	2.399	0.125	0.077	0.471	1.031	0.714	2.293
Na-K	2.452	0.074	1.939	0.055	0.235	0.154	2.383
K-K	2.340	0.070	0.084	1.524	0.136	0.089	1.833
Ca-K	2.475	0.096	0.371	0.079	1.705	0.620	2.775
Or-I	2.426	0.103	0.035	0.219	1.255	0.799	2.308
Y-I	2.332	0.105	0.029	0.214	1.202	0.565	2.010
Na-I	2.379	0.064	2.120	0.059	0.146	0.263	2.588
K-I	2.383	0.065	0.022	1.573	0.303	0.317	2.215
Ca-I	2.521	0.128	0.006	0.021	1.487	0.680	2.194

ΣM: Na+K+Ca+Mg (mek/g)

Su ile yıkama sonunda tüflerin katyon içeriklerinde görülen azalmanın, her biri birer katyon kaynağı olan suda çözünebilen safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılmasından kaynaklanabileceği gibi, kısmen zeolitin gözeneklerinde bulunan değişebilen katyonların hidronyum (H_3O^+) iyonlarıyla yer değiştirmesinden de kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. Zeolit X ve Y'de Ca^{+2} - Na^+ iyon değişim dengesini araştırdıkları çalışmada, Harjula ve ç.a.(1992), çok seyreltik çözeltilerde (0.001 ek.dm^{-3}) sudan gelen iyonların da iyon değişiminde rol oynadığını saptamışlardır .

Katyon formundaki örneklerin kimyasal analizleri, deneylerin yüksek sıcaklıkta (353 K) ve derişik çözeltilerle (1 M) üçer kez tekrarlanarak gerçekleştirilmesine rağmen örneklerin tam olarak homoiyonik forma dönüştürülemediğini göstermektedir. Deney şartlarının zorlanmasıyla dahi örnekleri tamamen homoiyonik forma dönüştürmenin mümkün olmadığı, farklı rezervlerden alınmış klinoptilolit örnekleri ile gerçekleştirilen başka çalışmalarda da gözlenmiştir (Jama,1989; Townsend,1984; Loizidou, 1982, 1987).

Örneklerin Na ve K formlarına dönüştürülmesi sırasında, ortamda bulunan Mg ve Ca katyonları yüksek oranlarda adı geçen katyonlarla yer değiştirmektedir. İyon değişiminin hızı ve ulaşılabilen değişim yüzdeleri orijinal örneklerin katyonik bileşimleri ve değişebilen katyonların klinoptilolitin gözeneklerindeki konumları ile ilgilidir. Tablo 6-3'ten NaCl ile işlem sonunda, her iki örnek için de değişebilen katyonlarının eşdeğer miktarlarının % 81'den fazlasının Na'dan oluştuğu görülebilmektedir. KCl ile işlem sonucunda, kaba taneli örneğin değişebilen katyonlarının % 83'ünün, ince taneli örneğin ise % 71'inin K'dan oluştuğu anlaşılmaktadır. Ca formuna dönüştürme çalışmalarında ulaşılan oranlar daha düşüktür. Kaba ve ince taneli örneklerin değişebilen katyonlarının, sırasıyla, % 61 ve 68'i yerine Ca yerleştirilebilmiştir.

Gerek su ile yıkama gerekse homokatyonik formların hazırlanmasında örneklerin Si/Al oranlarının değiştiği saptanmıştır. Örneklerin Tablo 6-2'de verilen Si/Al oranlarına bakıldığı zaman, su ile yıkama sonucunda artan Si/Al oranlarından işlem görmemiş kaba ve ince taneli örnekler için hesaplanan 4.01 ve 4.26 değerlerinin gerçek tetrahedral Si/Al oranlarını yansıtmadığı görülmektedir. Su ile yıkama sonucunda örneklerin Si/Al oranları, kaba ve ince taneli örnekler için, sırasıyla 4.25 ve 4.46 değerlerinin üzerine çıkmıştır. Dolayısıyla da, örneklerin tetrahedral Si/Al oranlarının bu değerlerin üzerinde olduğu tahmin edilmektedir.

Asit çözeltileri ile işlem görmüş örneklerin kimyasal analizleri Tablo 6-4'te verilmektedir. Tablo 6-5 ise aynı örneklerin 72 oksijen bazında hesaplanmış birim hücre bileşimlerini göstermektedir. Asitle işlemden beklenildiği gibi asit konsantrasyonunun ve işlem süresinin artmasıyla katyon sayılarında azalmalar görülmektedir. İşlem sonrasında Al sayısında görülen azalmanın, Tablo 6-2'de verilen su ile yıkamadan sonra görülen azalmadan daha fazla olması, asitle işlemin örneklerde dealuminasyona yol açtığını göstermektedir. Örneklerin Si içeriği asit konsantrasyonu ve işlem süresi ile artmaktadır. Fe içerikleri ise, su ile yıkanmadan sonra saptanan Fe içeriği ile yaklaşık olarak aynı seviyededir, ve asit işlemin şiddetinin artmasıyla belirgin bir değişiklik göstermemektedir.

Asitle işlem doğal zeolitlerin katyon içeriklerini iki yolla etkilemektedir. Bunlardan biri, zeolit içeren tüflerde zeolit mineralleri ile birlikte bulunan diğer bazı minerallerin asitte çözünbilmesidir. Kalsit ve dolomit, asitte çözünabilen bazı minerallerdendir. Tüflerde bulunan killer ise asitle işlemten daha farklı etkilenmektedir. Asitle işlem sonucunda işlemin şiddetine bağlı olarak, önce kil katmanları arasında bulunan K^+ , Na^+ , Ca^{+2} gibi değişebilen katyonlar, daha sonra ağ örgüsünde yer alan Fe^{+3} , Al^{+3} ve Mg^{+2} gibi katyonlar ortamdan uzaklaşmaktadır (Ulusoy,1985). İşlemin sürmesiyle kristal yapı tamamen yıkılmaktadır. Çeşitli oranlarda zeolit dışı mineraller içeren kaba taneli örneğin asitle işlem sonrasında katyon sayısında görülen azalma safsızlıkların ortamdan uzaklaşması veya yapının katyonsuzlaşmasından kaynaklanabilir.

Tablo 6-4. Asitle Önışlem Görmüş Kaba Temsili Örneklerin Kimyasal Analizleri

	% Oksit								
Örnek*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	K.K* *	Toplam
0.01/3h	63.91	12.11	0.86	0.04	2.44	1.83	1.03	18.64	100.86
0.01/8h	63.99	11.87	1.11	0.02	1.97	1.99	0.87	17.43	99.25
0.1/2h	67.42	9.67	1.17	0.03	1.71	1.25	0.92	16.97	99.14
0.1/3h	68.03	9.39	1.09	0.03	1.52	1.39	0.92	17.10	99.47
0.1/8h	67.99	9.38	1.22	0.02	1.18	1.99	0.95	17.01	99.74
0.2/6h	68.33	8.78	1.07	0.02	0.94	1.19	0.82	18.45	99.58

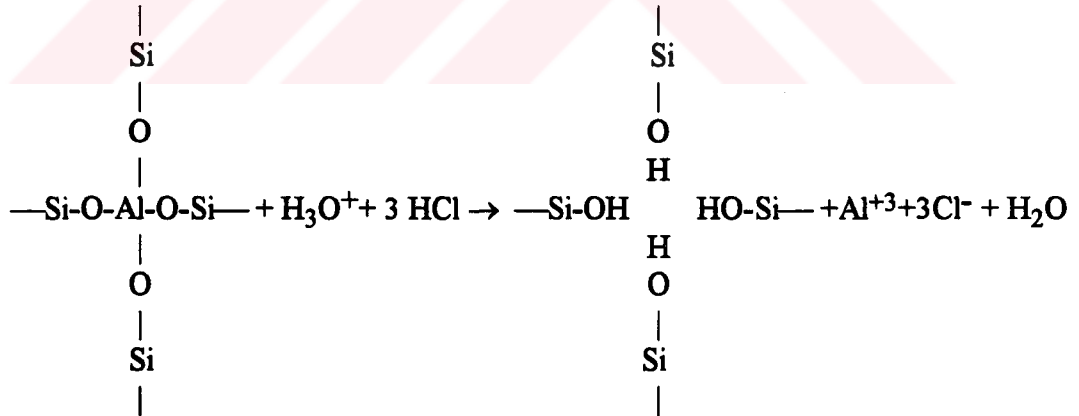
* Asit konsantrasyonu, M/işlem süresi, K.K**,Kızdırma kaybı

Tablo 6-5. Asitle Önışlem Görmüş Kaba Temsili Örneklerin 72 Oksijen Bazında Hesaplanmış Birim Hücre Bileşimleri

Örnek*	Atom / Birim Hücre							
	Si	Al	Fe	Na	K	Ca	Mg	Si/Al
0.01/3h	29.63	6.62	0.30	0.04	1.44	0.91	0.71	4.48
0.01/8h	29.74	6.50	0.39	0.02	1.17	0.99	0.60	4.57
0.1/2h	30.90	5.22	0.40	0.02	1.00	0.61	0.63	5.92
0.1/3h	31.05	5.05	0.37	0.02	0.89	0.68	0.63	6.15
0.1/8h	30.93	5.03	0.42	0.02	0.68	0.97	0.65	6.15
0.2/6h	31.44	4.76	0.37	0.02	0.55	0.59	0.56	6.60

* Asit konsantrasyonu, M/işlem süresi

Asitle önışlemin tüflerin katyon içerikleri üzerindeki ikinci etkisi doğrudan zeolit bileşenini etkileyen katyonsuzlaşmadır. Zeolitlerde katyonsuzlaşma iki yolla gerçekleşmektedir. Bunlardan biri, asitle işlem sonucunda gözeneklerde bulunan değişebilen katyonların H_3O^+ ile değişmesidir. İkinci yol ise zeolitlerin dealuminasyonudur. Zeolitlerin dealuminasyonu aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir (McDaniel, 1976)



Bilindiği gibi katyonların zeolitlerin gözeneklerinde bulunma nedeni yapının tetrahedral bağlanmış Al atomundan kaynaklanan yük fazlalığını dengelemektir. Al atomlarının Al-O bağlarının asidik ortamda hidrolizi sonucu dealuminasyon yoluyla ortamdan uzaklaşması yük fazlalığını azaltacak, dolayısıyla bu yükü dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir. Asitle işlemin etkisi Tablo 6-6'dan görülebilmektedir. Tabloda asitle işlem görmüş örneklerin yanısıra, kıyaslama

Tablo 6-6. Asitle Önişlemden Geçirilmiş Örneklerin Katyon İçerikleri

Örnek	mek/g							$\frac{(Al_0 - Al_i) * 100}{Al_0}$	$\frac{(\Sigma M_0 - \Sigma M_i) * 100}{\Sigma M_0}$	$\frac{(Al - \Sigma M) * 100}{Al}$
	Al	Fe	Na	K	Ca	Mg	ΣM			
Or-K	2.489	0.159	0.103	0.512	1.024	0.987	2.626	-	-	-
Y-K	2.399	0.125	0.077	0.471	1.031	0.714	2.293	3.62	12.68	4.42
0.01/3h	2.375	0.108	0.013	0.518	0.653	0.511	1.695	4.58	35.45	28.63
0.01/8h	2.328	0.139	0.001	0.418	0.709	0.432	1.560	6.46	40.59	32.99
0.1/2h	1.897	0.147	0.001	0.363	0.446	0.456	1.266	23.79	51.79	33.26
0.1/3h	1.842	0.137	0.001	0.323	0.496	0.456	1.276	25.99	51.41	30.72
0.1/8h	1.840	0.153	0.001	0.251	0.708	0.047	1.007	26.08	61.65	45.27
0.2/6h	1.722	0.134	0.001	0.200	0.421	0.407	1.029	30.82	60.81	40.24

* o ve i indisleri, sırasıyla, orijinal örneği ve asitle işlem görmüş örnekleri tanımlamaktadır

amacıyla orijinal ve su ile yıkanmış örneğin Si dışındaki katyonlarının eşdeğer miktarları da tekrar verilmiştir. Tablonun son üç sütunu, sırasıyla Al ve değişebilen toplam katyon içeriğindeki yüzde azalma ile, yapıda kalan alüminyumun hidrojen iyonları tarafından dengelenen yüzdesini vermektedir. Hidrojen iyonu (H_3O^+) miktarları, belirtilen Al'un tümünün tetrahedral konumlarda bulunduğu varsayımıyla, Al ile toplam katyon miktarları (mek) arasındaki farktan hesaplanmıştır.

Su ile yıkanmış ve seyreltik asitle işlem görmüş örneklerin Al içeriğinde orijinal örneğin Al içeriğine kıyasla sırasıyla, % 3.62 ve % 4.58 oranlarında azalma gözlenmiştir. 0.01 M HCl ile önişlemin, Al içeriğinde şiddetli bir değişikliğe yol açmadan, esas olarak H_3O^+ değişimi yoluyla katyonsuzlaşmaya neden olduğu anlaşılmaktadır.

0.1 ve 0.2 M HCl çözeltileri ile gerçekleştirilen önişlemlerde ise gerek Al gerekse değişebilen toplam katyon miktarında yüksek oranlarda azalma gözlenmiştir. Al ve toplam katyon miktarlarındaki azalmanın sırasıyla %23 ve %51'in üzerinde olduğu Tablo 6-6'dan görülmektedir. Al ve toplam değişebilen katyon sayısı azalırken Al'un H_3O^+ tarafından dengelenen kesrinin artması, derişik asit çözeltileri ile önişleimde katyonsuzlaşmanın hem iyon değişimi yoluyla yapıya H_3O^+ girmesi hem de dealuminasyondan kaynaklandığı ve bu olayların işlem şiddetine paralel olarak arttığını göstermektedir.

6.1.2. Farklı Oranlarda Klinoptilolit İçeren Örneklerin Kimyasal Bileşimleri

Bigadiç yöresinde farklı yer ve derinliklerden alınmış, farklı oranlarda klinoptilolit içeren zeolitik tüflerin kimyasal analizleri Tablo 6-7'de verilmektedir. Tabloda örneklerin alındıkları zonlar, örnek türü başlığı altında belirtilmiştir. Kaba taneli örneklerin bulunduğu alt zondan alınmış örnekler C, ince taneli üst zondan alınmış örnekler F, ince taneli örnek bölgelenmesi görülen kaba taneli altere zondan alınmış örnekler C(F) ve kaba taneli örnek bölgelenmesi görülen ince taneli altere zondan alınmış örnekler ise F(C) olarak tanımlanmıştır.

Tabloda verilmekte olan kimyasal analizler doğrudan zeolitin katyonik bileşimini yansıtmamaktadır. Farklı kesit ve sondajlardan alınmış örnekler klinoptilolitin yanısıra değişen oranlarda kil, feldspar, karbonatlı mineraller ve camsı malzeme de içermektedir. Ancak yine de, analiz sonuçlarına genel olarak bakıldığı zaman rezervin alt bölgesindeki kaba taneli zondan alınmış örneklerin, (C), Na+K açısından, ince taneli örneklerin ise, (F), Ca+Mg açısından zengin oldukları dikkati

çekmektedir. Bu gözlem, saf zeolit kristalleri üzerinde daha önceden yapılmış olan çalışmaların bulgularını desteklemektedir (Sirkecioğlu,1990; Erdem-Şenatalar,1992). Örnekler, genel olarak zeolitçe zengin olduğundan, zonların zeolitik katyon bileşimi açısından farklılığı, tuf analizlerine de yansımaktadır.

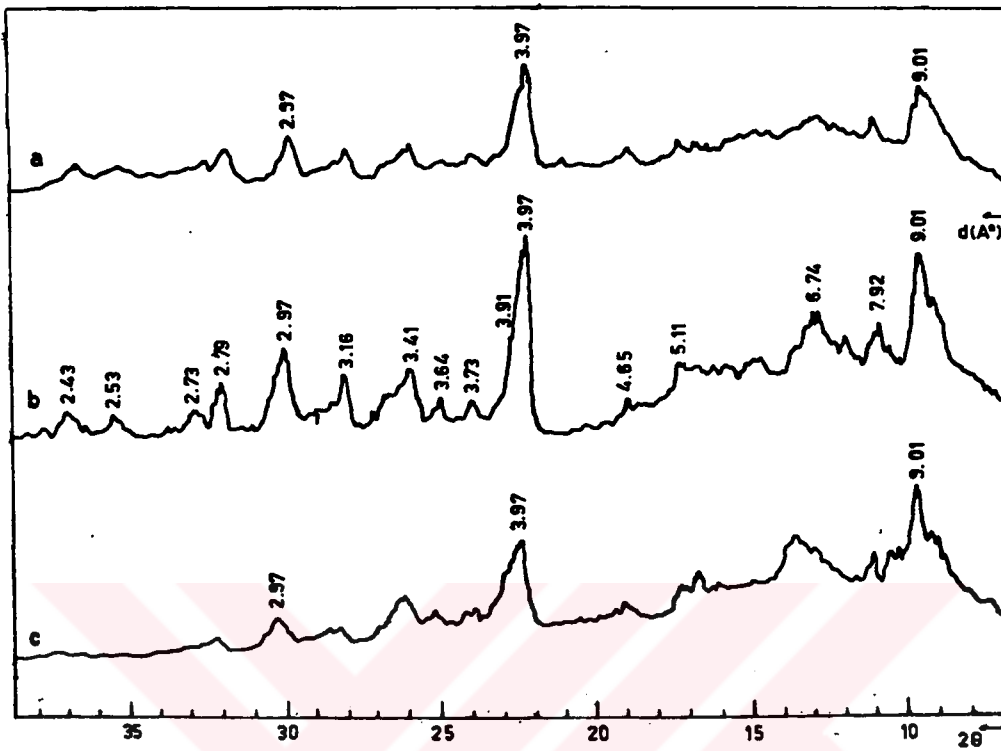
Tablo 6-7. Farklı Oranlarda Klinoptilolit İçeren Örneklerin Kimyasal Analizleri

Örnek Kodu	% Klin	Türü	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	K.K	Toplam
EIS16/22	20	C(F)	51.58	14.79	1.74	0.29	0.68	8.43	4.53	17.22	99.26
EIS2/23	55	C	63.29	15.07	0.60	2.00	1.13	3.01	1.65	13.50	100.25
EIS16/3	67	F	69.98	12.57	0.16	0.36	1.75	2.06	1.59	11.53	100.00
K3/15	67	C(F)	62.84	10.31	0.68	0.10	2.37	6.36	1.98	13.20	97.79
K3/26	70	C(F)	61.74	12.29	0.59	0.11	2.23	3.11	2.03	14.90	97.00
EIS2/4	73	F	64.08	14.62	0.74	1.16	2.49	2.19	1.47	12.60	99.80
K2/3	77	F	62.64	9.95	0.83	0.35	1.94	4.10	1.83	16.30	97.94
K3/8	80	F	62.96	13.83	0.64	0.12	2.35	5.05	0.51	15.00	100.46
K1/7	82	C	62.39	14.23	0.65	1.16	2.67	3.87	2.05	13.50	100.52
K1/9	87	F	64.57	12.50	0.78	0.21	1.49	3.25	2.36	15.90	101.06
K1/2	88	C	64.57	13.08	0.97	0.21	3.47	3.21	1.24	10.40	97.95
K1/4	90	C	66.39	13.60	0.79	0.15	2.66	4.70	0.84	11.70	100.83
K3/3	93	F	64.82	14.57	0.59	0.24	2.66	3.88	1.81	12.40	100.97
K1/6	93	C	63.76	12.37	0.55	0.10	2.46	3.74	1.83	13.30	98.11
K3/6	100	F(C)	66.30	11.12	0.77	0.08	2.11	4.12	1.85	14.30	100.65
K2/16	100	C	64.48	13.26	0.63	0.21	2.95	3.63	1.77	12.90	99.82

6.2. XRD Analiz Sonuçları

Bigadiç bölgesinde klinoptilolit açısından zengin zeolit oluşumunun ince ve kaba taneli bölgelerinden alınmış temsili örnekler ile bu bölgelerin yanısıra altere bölgelerden de alınmış, farklı oranlarda klinoptilolit içeren adresli örneklerin XRD desenleri, örneklerin tümünün, daha önce Tablo 3-3'te klinoptilolit için verilmiş olan karakteristik piklere sahip olduğunu göstermektedir.

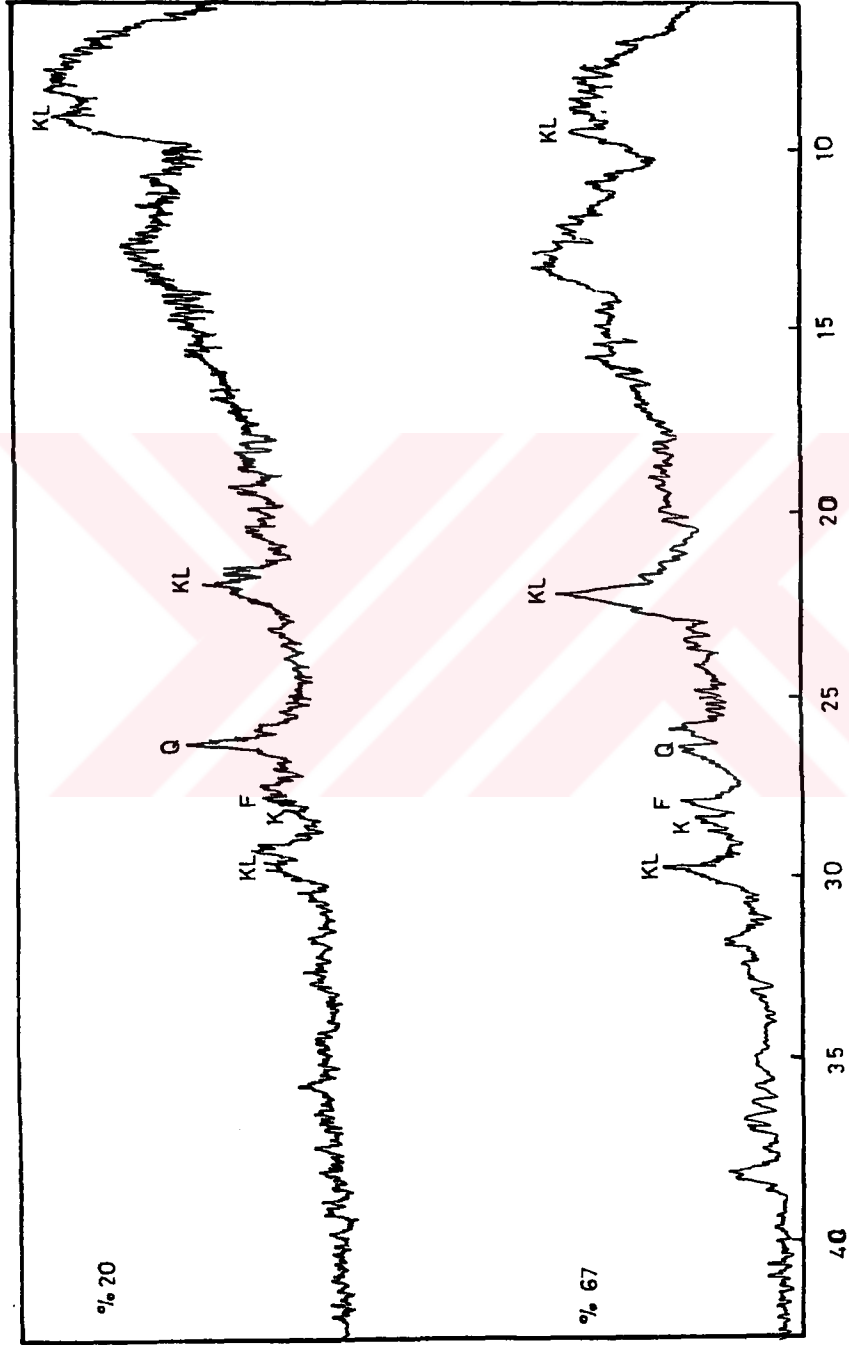
Örneklerin içerdiği klinoptilolitin, kristalinitesini, asit işlemleri boyunca koruduğu, Şekil 6-1'de verilen, kaba taneli tüflerden hazırlanmış temsili örneğin 0.01 ve 0.1 M asitle önışlemden önce ve sonra elde edilmiş XRD desenlerinden görülebilmektedir.



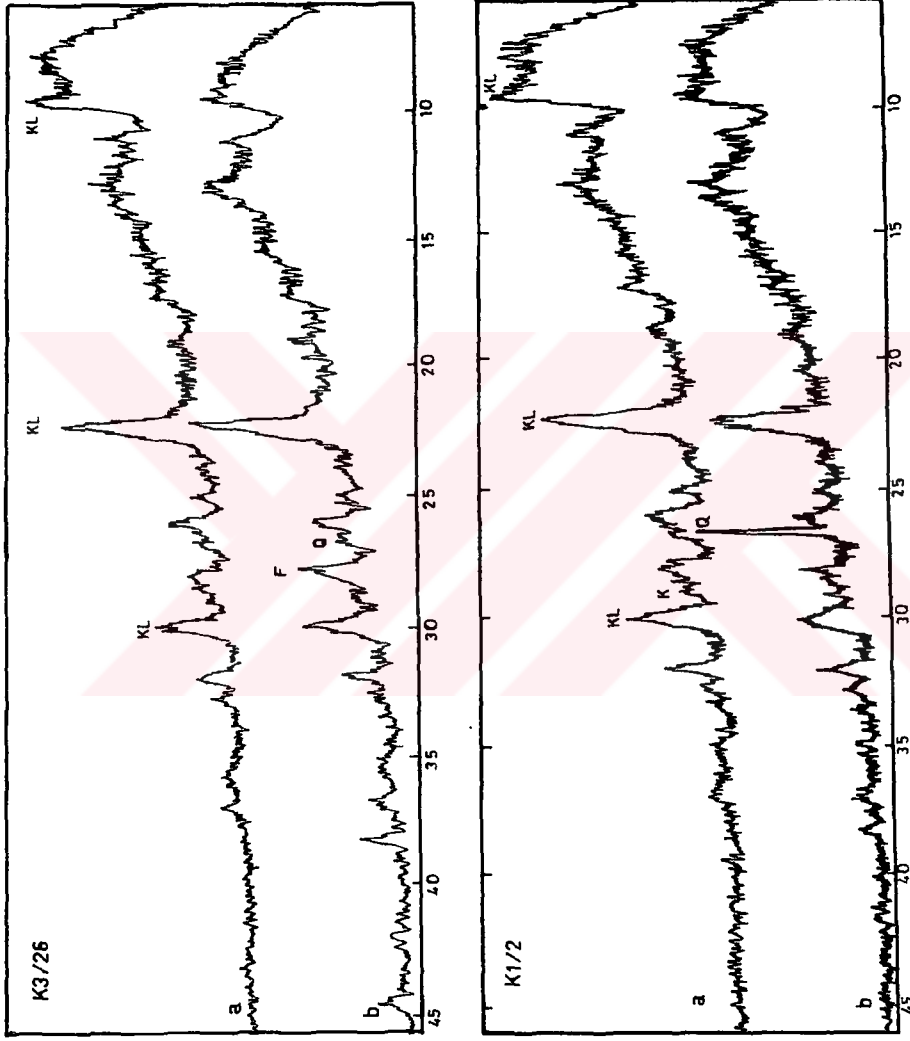
Şekil 6-1. Kaba Taneli Temsili Örneğin Asitle Önişlemden Önce ve Sonra Elde Edilmiş XRD Desenleri: a)Orijinal, b) 0.01 ve 0.1 M HCL ile İşlem Görmüş

Şekil 6-1'de verilen XRD desenlerinden, asitle önişlem sonucunda temsili kaba taneli örneğin mineral bileşiminde değişimler meydana geldiği anlaşılmaktadır. Seyreltik asitle önişlemden geçmiş örneğin, orijinal örneğe göre, tüm karakteristik piklerinin şiddeti artıp daha belirgin hale gelirken, derişik asitle işlem görmüş örneğin piklerinin şiddetinde ise azalma görülmüştür.

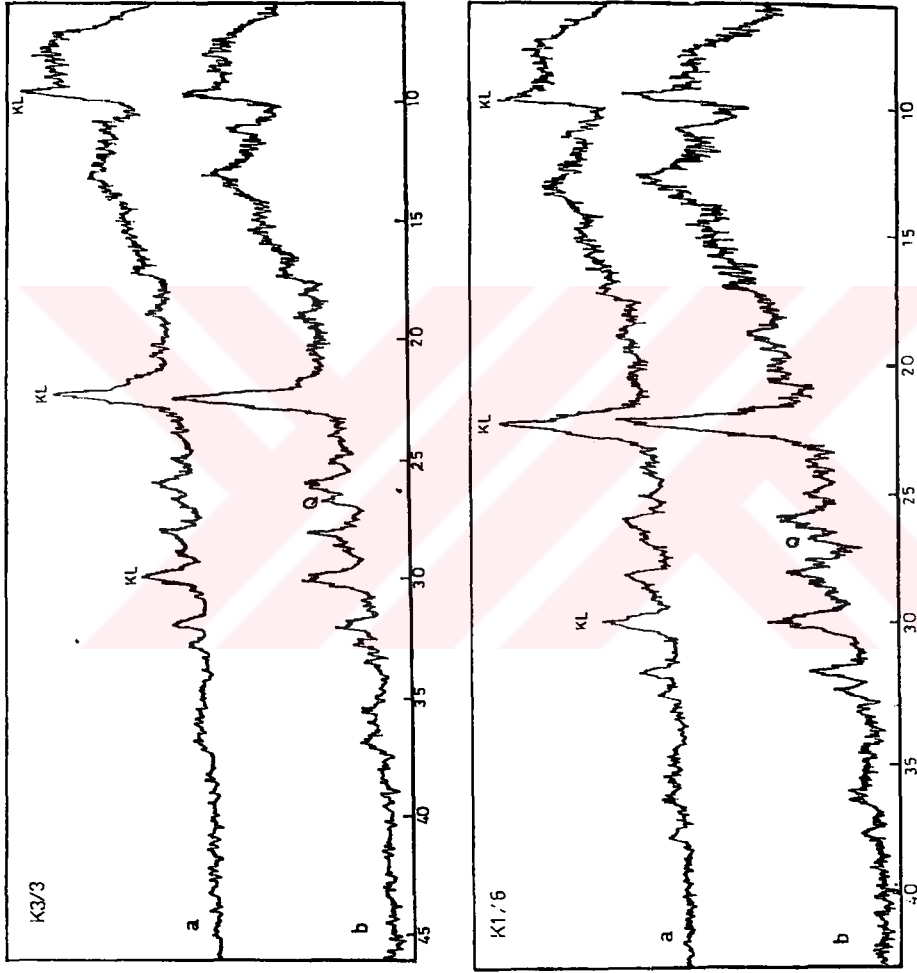
Şekil 6-2, 6-3, 6-4 ve 6-5'te farklı oranlarda klinoptilolit içeren adresli örneklerden birkaçının XRD desenleri verilmektedir. Tüm örnekler, karakteristik klinoptilolit piklerine sahiptirler. Zeolit içerikleri en düşük olan, % 20, 55 ve 67 oranlarında klinoptilolit içeren işlem görmemiş örneklerin XRD desenlerinde klinoptilolit piklerinin yanısıra kuartz ve kalsit pikleri diğer örneklere kıyasla daha belirgin halde görülmektedir. XRD desenlerinde feldspar ve killer gibi tüflerde bulunan diğer minerallerin pikleri de görüldüğü halde şiddetleri anlamlı bir sonuca varabilecek yeterlilikte değildir.



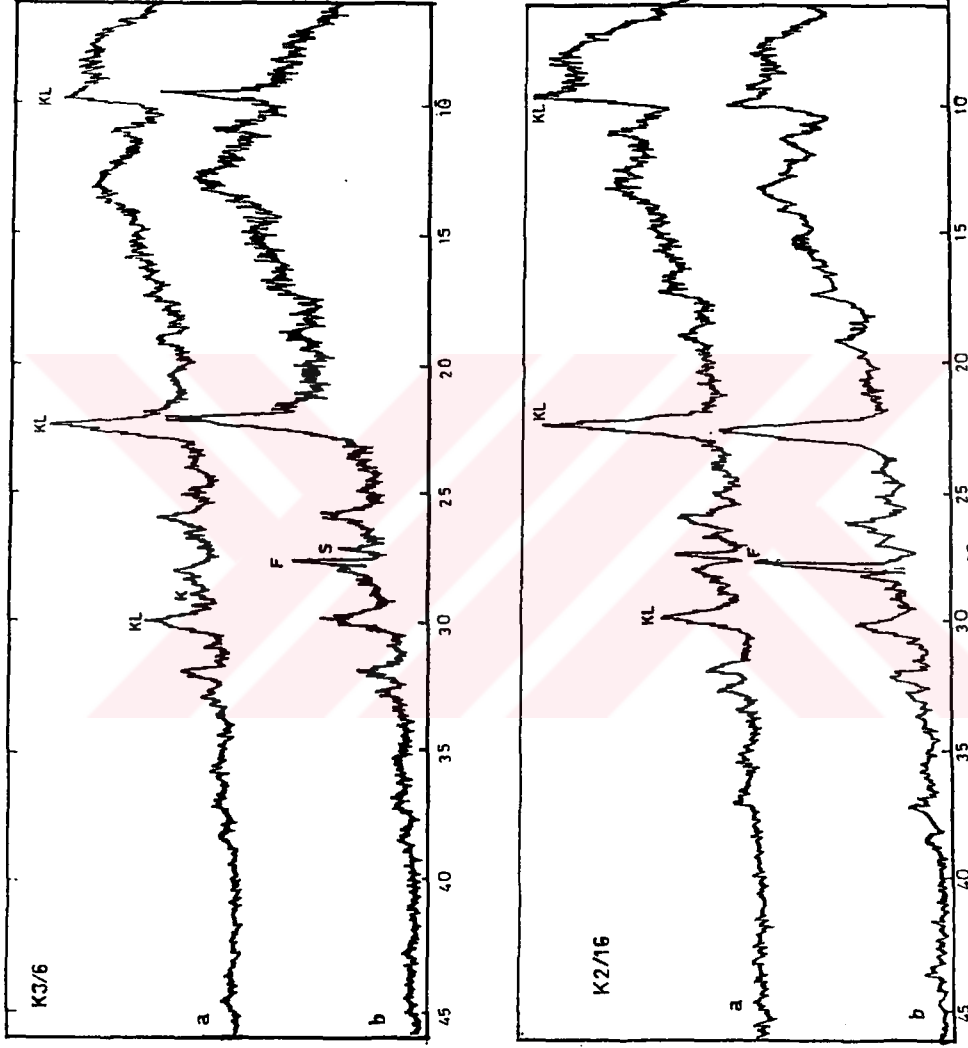
Şekil 6-2. % 20 ve % 67 Oranlarında Klinoptilolit İçeren Örneklerin Edilmiş XRD Desenleri
KL;Klinoptilolit, K;Kalsit, F;Feldspar, Q;Kuartz



Şekil 6-3. % 70 ve % 88 Oranlarında Klinoptilolit İçeren, K3/26 ve K1/2 Kodlu Örneklerin 1 M HCl ile İşlemden a) Önce ve b) Sonra Elde Edilmiş XRD Desenleri: KL;Klinoptilolit, K;Kalsit, F;Feldspar, Q;Kuartz



Şekil 6-4. % 93 Oranında Klinoptilolit İçeren, K3/3 ve K1/6 Kodlu Örneklerin 1 M HCl ile İşlemden a) Önce ve b) Sonra Elde Edilmiş XRD Desenleri: KL;Klinoptilolit, K;Kalsit, F;Feldspar, Q;Kuartz



Şekil 6-5. % 100 Oranında Klinoptilolit İçeren, K3/6 ve K2/16 Kodlu Örneklerin 1 M HCl ile İşlemden a) Önce ve b) Sonra Elde Edilmiş XRD Desenleri: KL;Klinoptilolit, K;Kalsit, F;Feldspar, Q;Kuartz

Asitle işlemden sonra asitte çözünebilen kalsit pikleri kaybolmuş ya da azalmış, asitte çözünmeyen safsızlıkların pikleri ise belirginleşmiştir. % 80, 88 ve 93 oranında klinoptilolit içeren örneklerin $2\theta = 26.6^\circ$ 'da, % 100 oranında klinoptilolit içeren iki örnek ile % 70 oranında klinoptilolit içeren örneğin ise $2\theta = 27.6^\circ$ 'da görülen piklerinde şiddetlenme gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla kuartz ve feldsparlara aittir.

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerden ince taneli örneklerin asitle işlem sonrasında elde edilen XRD desenlerinden, bu örneklerin asitle işlemden kaba taneli örneklerle göre daha olumsuz etkilendikleri anlaşılmıştır. Asitle işlem sonucunda kaba taneli örneklerin karakteristik zeolit piklerinin şiddetinde artış, ince taneli örneklerin piklerinin şiddetinde ise azalma saptanmıştır.

Örneklerin XRD yardımıyla tanınmasında kullanılan yöntem, örneklerin zeolit dışı mineral içeriğini kantitatif olarak saptamaya yeterli olmadığından, XRD analizi fazla ayrıntılandırılmamıştır. Ayrıca, önceki çalışmalarda Bölüm 5.1'de açıklanan yarı kantitatif yöntemle % 100 zeolit içerdiği tahmin edilen 2 örneğin (K3/6 ve K2/16) XRD desenlerinden, gerçekten % 100 zeolit içermedikleri anlaşılmıştır. Zeolit içeriklerinin belirlenmesinde kullanılan yarı kantitatif yöntemin, özellikle saflaştırma prosedüründen kaynaklanan bir miktar hata içerdiği açık ise de, bu hata payının % 5'i geçmeyeceği hesaplanmıştır.

6.3. IR Analiz Sonuçları

Her malzemenin yapısına bağlı olarak özgün bir kızılötesi (infrared, IR) spektrumu bulunmaktadır. $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kızılötesi ışınların malzeme tarafından absorplanması IR spektroskopisinin esasını oluşturmaktadır. Absorplanan ışınlar moleküllerde titreşime neden olmaktadır. Bu titreşimler, moleküllerin atomik bağlarının tiplerine göre farklılık göstermektedir. Herbiri farklı dalga boylarında belirgin hale gelen titreşimlerden organik ve inorganik malzemelerin tanımlanması olasıdır (Gündüz, 1990).

Zeolitlerin, tüm silika minerallerinde (Milkey, 1960) olduğu gibi, yapıları ile ilgili titreşimler orta-IR (mid-infrared) aralığı olarak tanımlanan $400-1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülmektedir (Flanigen, 1971). Herbir zeolit özgün yapısal titreşimlere sahip olduğundan (Flanigen, 1976; Pechar, 1983a, 1983b), bu dalga sayısı aralığında görülen TO_4 ($\text{T}=\text{Al}, \text{Si}$) titreşimleri, zeolit tipi ve yapısı konusunda aydınlatıcı olmaktadır (Roessner, 1989).

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerden bazılarının, 0.1 M HCl ile önişlemden geçirilmesinden önce ve sonra elde edilen IR spektrumları örnek olarak Şekil 6-6, 6-7, 6-8 ve 6-9'da verilmektedir.

Şekillerden, 420 cm^{-1} dalga sayısında pek belirgin olmayan O-Si(Al)-O bağlarının eğilme titreşimleri izlenebilmektedir. Zeolitlerin gözenek girişlerinde bulunan oksijen atomlarının titreşimi 520 cm^{-1} dalga sayısında, 5'li halkadaki T-O'nun gerilme titreşimleri 1220 cm^{-1} dalga sayısında, simetrik ve asimetrik Si(Al)-O titreşimleri ise sırasıyla 740 cm^{-1} dalga sayısında az belirgin, $990\text{--}1070\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında belirgin bir şekilde görülmektedir. Yapısal titreşimlerin yanısıra zeolit gözeneklerinde bulunan su moleküllerinin titreşimleri, 620 cm^{-1} civarında serbestleşen H_2O , 1640 cm^{-1} 'de H-O-H eğilme ve $3450\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları aralığında simetrik ve asimetrik O-H gerilme titreşimleri olarak görülmektedir.

IR spektrumlarında, zeolitlerin ve su moleküllerinin titreşimleri yanısıra, tüflerde bulunan diğer minerallere özgü titreşimler de gözlenmektedir. Buna örnek olarak kuartz ve kristobalitin yapısına özgü 800 cm^{-1} dalga sayısında beliren titreşimleri verilebilir.

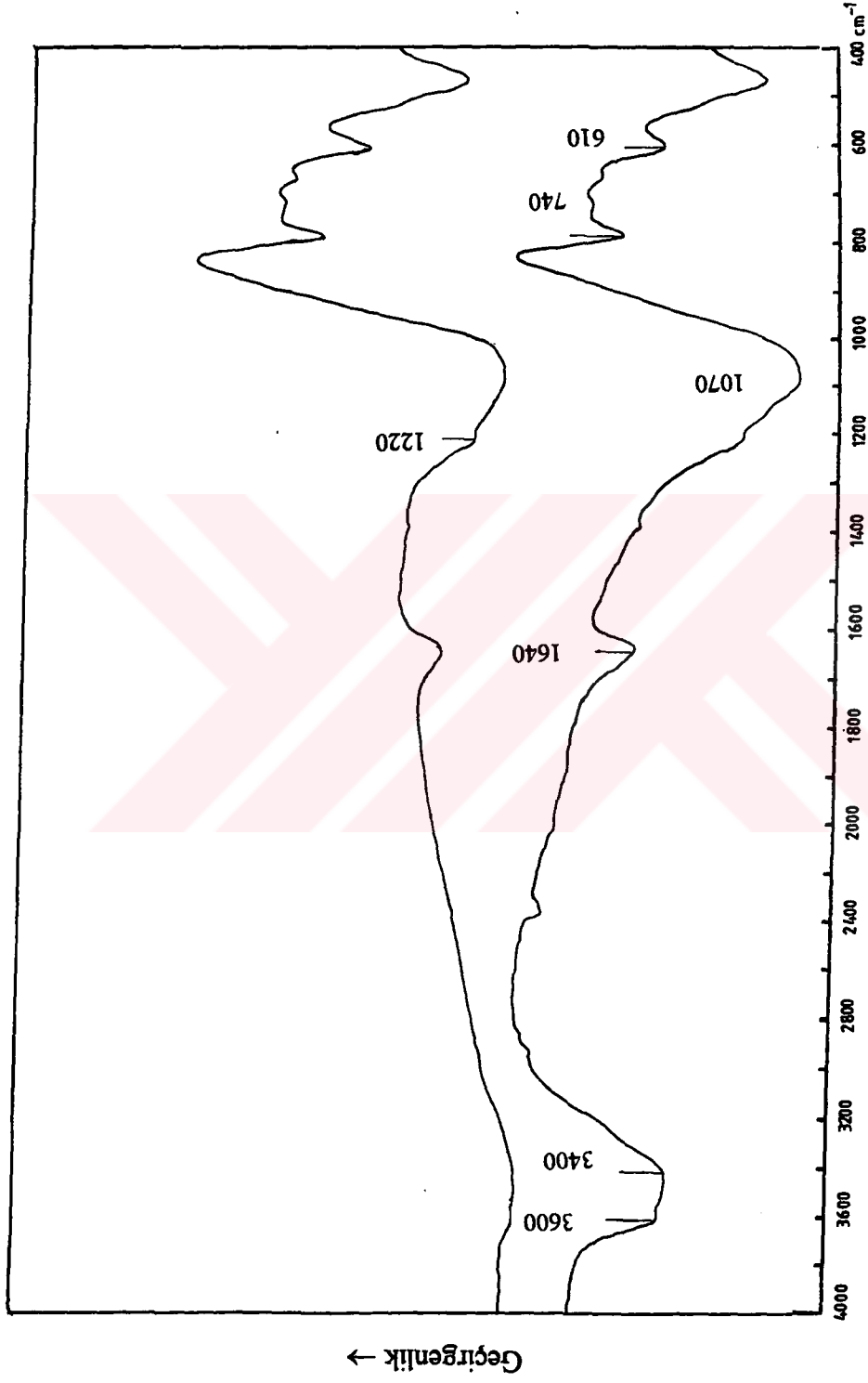
Şekil 6-6, 6-7, 6-8 ve 6-9'da verilen IR spektrumlarından, örneklerin asitle işlem sonrasında 1640 cm^{-1} 'de H-O-H ve $3490\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayılarında beliren su ve yüzey hidrosilleri ile ilgili titreşimlerin genliklerinin arttığı görülmektedir. Bu durum da asitle işlemin örneklerde H_3O^+ değişimine yol açtığını göstermektedir.

6.4. Bigadiç Klinoptilolitinin NH_4^+ Değişim Kapasitesi

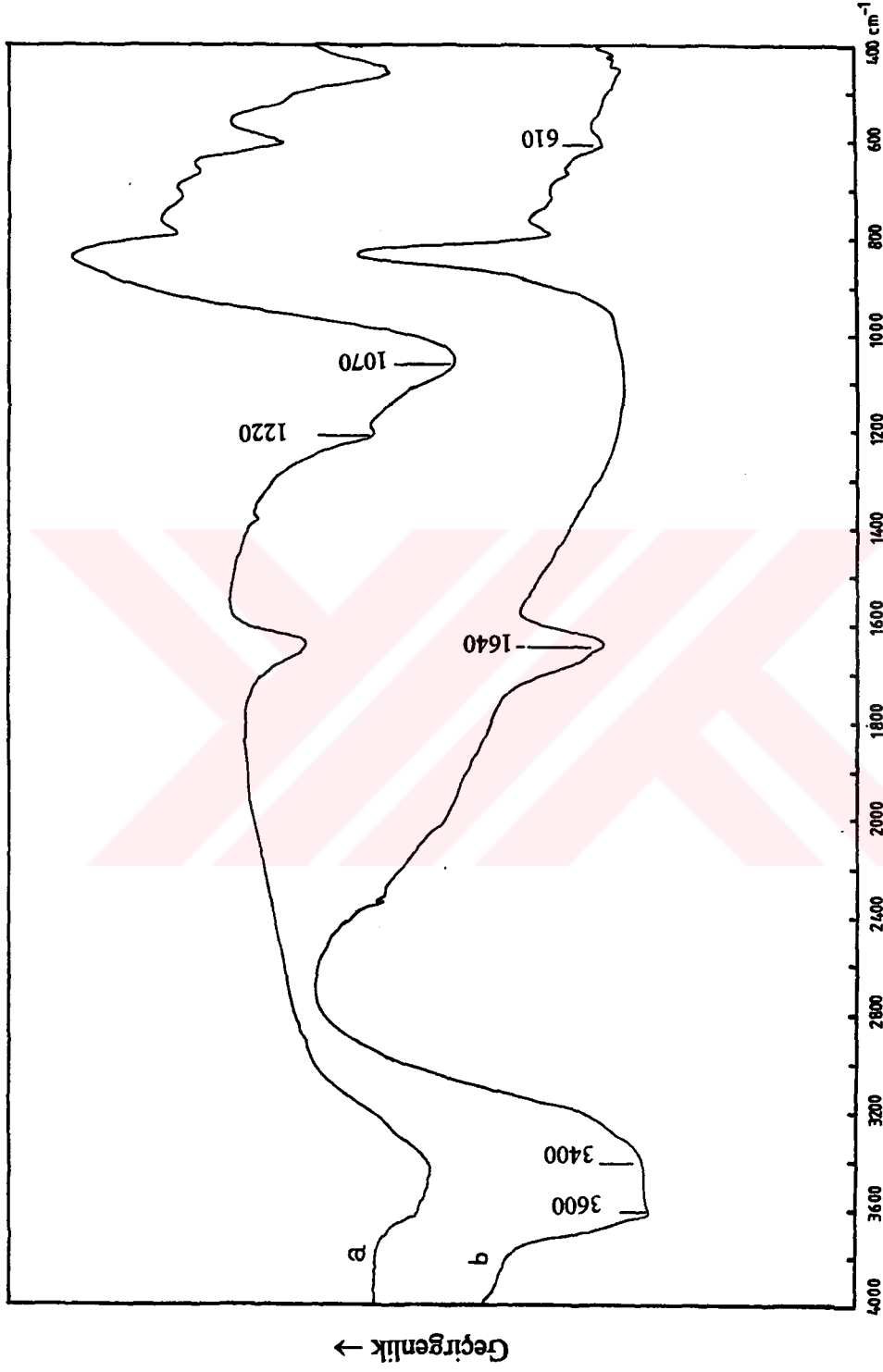
Önceden de belirtildiği gibi, zeolitlerin özellikle de doğal zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri, bu özelliğin saptanmasında kullanılan deneysel yöntem ve önişlemlerden etkilenmektedir. Bu bölümde, önce temsili örneklerin NH_4^+ değiştirme kapasiteleri üzerinde çeşitli önişlemlerin etkileri tartışılacak, daha sonra farklı oranlarda klinoptilolit içeren adresli örnekler üzerinde gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları verilecektir.

6.4.1. Temsili Kaba Taneli Örneğin NH_4^+ Değişim Kapasitesi

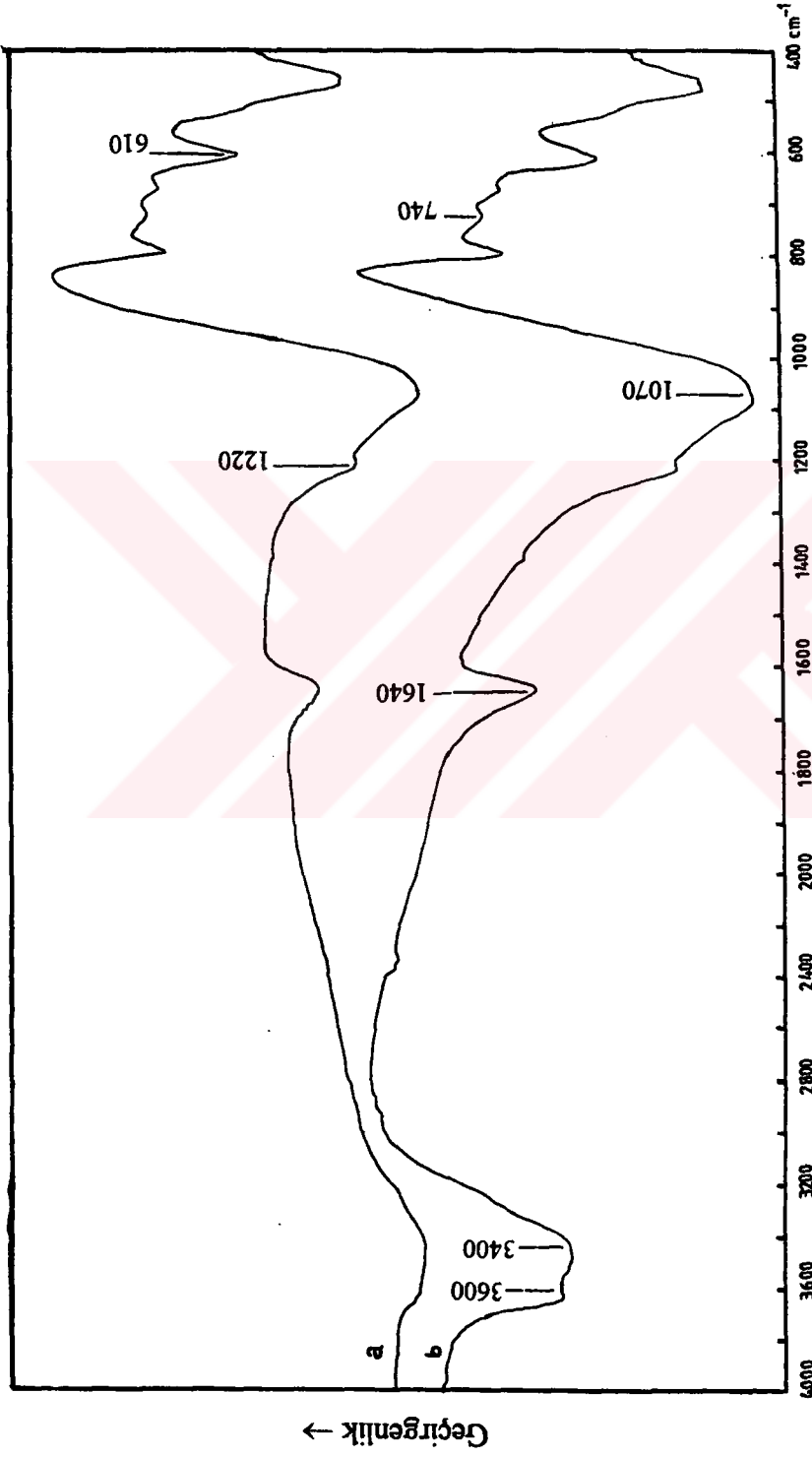
Bigadiç yöresinden alınmış temsili kaba taneli örneğin bir hafta oda sıcaklığında (293 K) 1 M NH_4Cl çözeltisi ile çalkalanmasından sonra, amonyum iyon değiştirme kapasitesinin 1.52 mek/g olduğu saptanmıştır. Örneğin, 353 K 'de, 5 saat, manyetik karıştırılmalı bir ortamda NH_4Cl ile işlem görmesinden sonra saptanan iyon değişim kapasitesinin ise 1.71 mek/g olduğu görülmüştür.



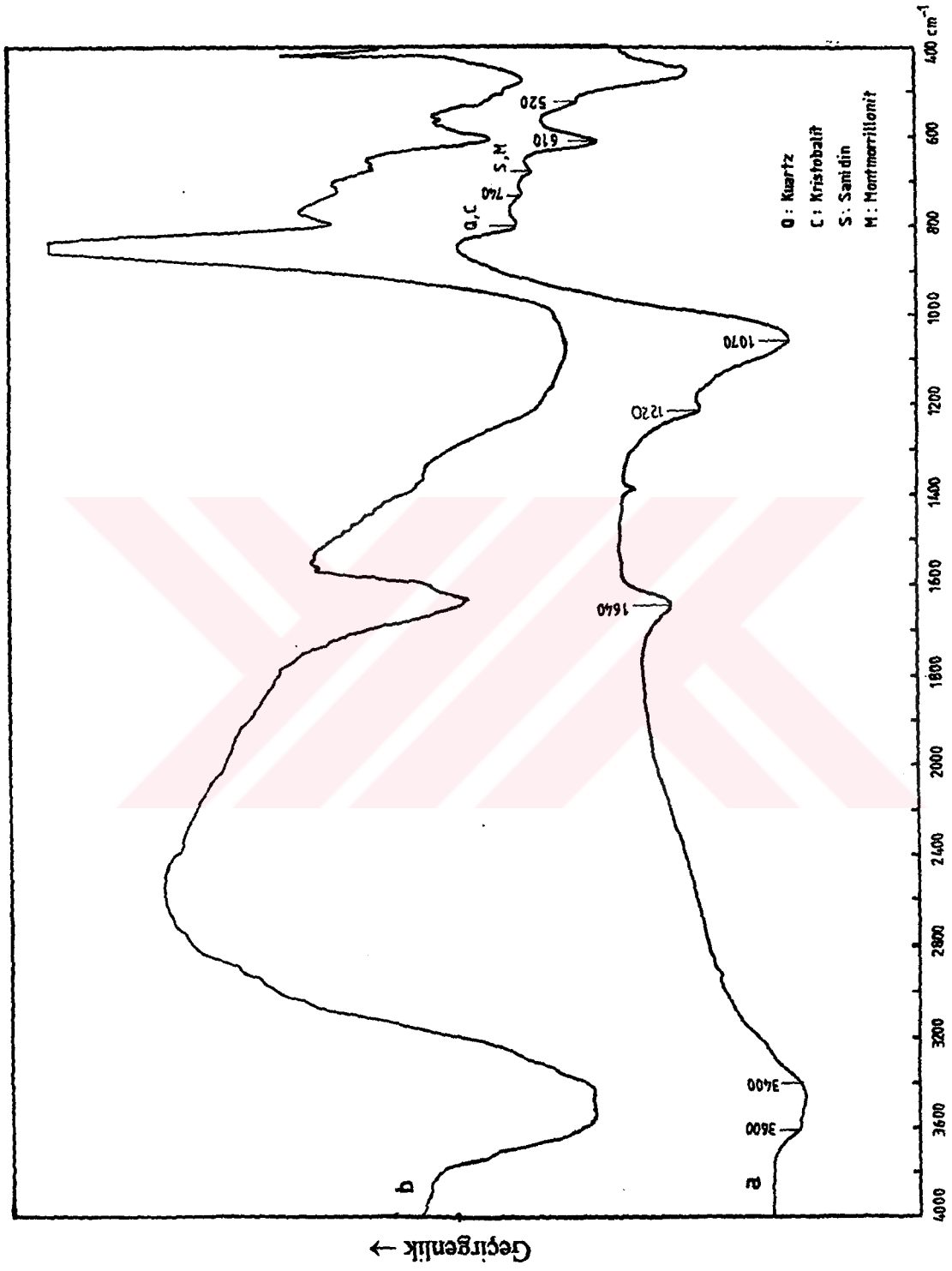
Şekil 6-6. % 67 Oranında Klinoptilolit İçeren, K3/15 Kodlu Örneğin 0.1 M HCl ile Önışlemnden a)Önce ve b) Sonra Elde Edilmiş IR Spektrumları



Şekil 6-7. % 80 Oranında Klinoptilolit İçeren, K3/8 Kodlu Örneğin 0.1 M HCl ile Önışlemeden a)Önce ve b) Sonra Elde Edilmiş IR Spektrumları



Şekil 6-8. % 93 Oranında Klinoptilolit İçeren, K1/6 Kodlu Örneğin 0.1 M HCl ile Önışlemeden a)Önce ve b) Sonra Elde Edilmiş IR Spektrumları



Şekil 6-9. %100 Oranında Klinoptilolit İçeren, K2/16 Kodlu Örneğin 0.1 M HCl ile Önışlemeden a)Önce ve b) Sonra Elde Edilmiş IR Spektrumları

Oda sıcaklığında 1 hafta boyunca NH_4Cl ile çalkalanan klinoptilolit örneğinin kapasitesi (1.52 mek/g), iyon değişiminin 353 K'de gerçekleştirilmesi ile %12.5 oranında artırılabilmiştir. Sulu ortamda su molekülleri ile çevrili olan iyonlar, iyonik çaplarından daha büyük çaplara sahiptirler. Na ve Ca iyonlarının iyonik yarıçapları sırasıyla 0.095 ve 0.099 nm iken, hidrate yarıçapları 1.58 ve 1.92 nm'ye ulaşmaktadır (CRC Handbook; Hlavay, 1988). İyon değişiminin yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi ile, değişen iyonla çözücü dipolü arasında etkin olan iyon-dipol etkileşimi zayıflatılmaktadır. Böylece değişen iyonun kinetik çapı daralarak gözeneklere kolayca girmesi sağlanmaktadır (Hocavar, 1980; Hulbert, 1987). İyon değişiminde sıcaklığın artması ile Gibbs serbest enerjisi de artmaktadır (Ahmad, 1988). Yüksek sıcaklıkta iyon değişimi sonucunda kapasitede görülen artışın da bu etkiden kaynaklandığı anlaşılmaktadır (Guangsheng, 1988). Bu sonuçlardan iyon değişim kapasitesini artırmada, sıcakta iyon değişiminin oda sıcaklığında gerçekleştirilen iyon değişiminden daha başarılı olduğu görülmektedir.

Sıcakta işlem süresinin iyon değişim kapasitesi üzerindeki etkisini saptamak için damıtık su ile yıkanmış kaba temsili örnek, değişen sürelerde iyon değişimine tabi tutulmuştur. Bu deneyler sonucunda elde edilen değerler Tablo 6-8'de verilmektedir. Buradan da görülebileceği gibi işlem süresi ile kapasite de artmaktadır. Aynı süre ve sıcaklıkta işlem görmüş örneğin iyon değişim kapasitesi, su ile yıkama sonucunda 1.71 mek/g değerinden, suda çözünebilir safsızlıkların ortamdan uzaklaşmasından kaynaklanan görece bir artışla, 1.79 mek/g değerine yükselmektedir. Tablodan da izlenebileceği gibi kapasitede görülen artış 24 saatten sonra yavaşlamakta ve 93 saat sonunda kapasite 1.95 mek/g değerine ulaşmaktadır.

Tablo 6-8. Yıkanmış Temsili Kaba Örneğin 353 K'deki NH_4^+ Değişim Kapasitesinin Süre ile Değişimi

	İşlem Süresi, saat							
	5	9	16	24	30	48	72	93
Kapasite, mek/g	1.79	1.82	1.86	1.89	1.91	1.91	1.94	1.95
Artış Oranı, %	4.70	6.40	8.80	10.5	11.7	11.7	13.5	14.0

6.4.2. Su ile Yıkama ve Ardından Tuz Çözeltileri ile Önışlemlerin Temsili Örneklerin NH_4^+ Değişim Kapasiteleri Üzerindeki Etkileri

Sıcakta 5 saat süreyle gerçekleştirilen amonyum iyon değişimi sonucu temsili kaba taneli örneğin iyon değişim kapasitesinin 1.71 mek/g olarak saptandığı daha önceden belirtilmişti. Aynı yöntemle iyon değişim kapasitesi temsili ince taneli örnek

için 1.83 mek/g olarak saptanmıştır. Temsili kaba ve ince taneli örneklerin sıcak su ile yıkanması ile iyon değişim kapasitelerinin sırasıyla 1.79 ve 1.86 mek/g değerlerine yükseldiği gözlenmiştir. Her iki örneğin, Tablo 5-1'de verilen yöntemlerle, 1 M NaCl çözeltisi ile tekrarlı ve NaCl+NH₄Cl çözeltileri ile ardışık olarak tekrarlanan bir şekilde işlemden geçirilmesi sonucunda elde edilen iyon değişim kapasiteleri Tablo 6-9'de verilmektedir.

Tablo 6-9. Tekrarlı Olarak NaCl ve Ardışık Olarak Tekrarlı NaCl+NH₄Cl ile İşlem Görmüş Örneklerin İyon Değişim Kapasiteleri, mek/g

Örnek	Kapasite	İşlem Tekrarı				
		1	2	3	4	5
Kaba Taneli	Y4	1.87	1.93	2.26	2.02	-
	Y5	1.87	2.23	1.99	2.00	-
İnce Taneli	Y4	1.97	1.97	2.02	2.09	2.10
	Y5	1.97	2.06	2.09	2.10	2.11

Temsili kaba taneli örneğin iyon değişim kapasitesi işlem tekrarıyla 2.2 mek/g'ın üzerine çıkmakta, daha sonra düşüş göstermektedir. Kaba taneli örnek için kapasitede sonradan gözlenen bu azalma NH₄⁺ formunu hazırlama yönteminin uygulanışından kaynaklanmaktadır. İyon değişimi boyunca çözelti içinde manyetik olarak devamlı karıştırılan örnekler ufalanmaktadır. Tüflerde, klinoptilolit kristal boyutunun 5-20 µm aralığında değiştiği saptanmıştır. İşlem sırasında ufalanan tüflerdeki zeolitin süzme ortamında tamamen tutulamadığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, klinoptilolit oranı azalan katının daha sonra saptanan NH₄⁺ iyon değişim kapasitesinde de azalma görülmektedir. İnce taneli örnekte ufalanma ve dolayısıyla da klinoptilolitin serbestleşmesi problemi gözlenmemiştir.

İki farklı yöntemle tuz çözeltileri ile örneklerin işleminden geçirilmesiyle aynı kapasitelere ulaşıyorsa da, gerek kaba gerekse ince taneli örneklerde Y5 kapasiteleri, Y4 kapasitelerine kıyasla daha kısa sürede artış göstermektedir.

Yukarıda verilen değerlerden de görülebileceği gibi örneklerin iyon değişim kapasiteleri sözkonusu önışlemlerden fazlasıyla etkilenmektedir. Bigadiç bölgesinde alt zondan alınmış temsili kaba ve üst zondan alınmış ince taneli örneklerin, önışlemlerden sonra amonyum iyon değişim kapasitelerinin 1.71-2.26 mek/g aralığında değiştiği saptanmıştır. Kaynaklarda da klinoptilolit içeriğince zengin tüflerin iyon

değişim kapasitelerinin 1.6-2.2 mek/g aralığında değiştiği belirtilmektedir (Gaspard, 1983).

Önişlemlerden geçen temsili kaba ve ince örneklerin NH_4^+ değişim kapasitelerinde, işlem görmemiş örneklerin 1.71 ve 1.83 mek/g değerlerindeki kapasitelerine göre meydana gelen artış oranları Tablo 6-10'da verilmektedir. Tabloda görülmekte olan Y4 ve Y5 kapasitelerinin tanımları Tablo 5-1'de verilmiştir. S kapasitesi su ile yıkanmış örneklerin kapasitelerini tanımlamaktadır.

Tablo 6-10. Farklı Hazırlama Yöntemlerinin İyon Değişim Kapasitesini Artırma Oranları

Kapasite*	Artış Oranı, %	
	İnce Taneli	Kaba Taneli
S	1.64	4.09
Y4	14.75	32.16
Y5	15.30	30.41

Tekrarlı NaCl ve ardışık olarak tekrarlı NaCl+ NH_4Cl çözeltileriyle gerçekleştirilen yöntemlerle, özellikle kaba taneli örnek için, kapasitede yüksek artışların elde edildiği görülmektedir. Bu iki yöntemde de, daha önceden belirtildiği gibi, NH_4^+ formuna dönüştürme, NaCl çözeltilerinin tekrarlı ve ardışık olarak tekrarlı kullanılmalarına dayanmaktadır. Klinoptilolit örneklerinin iyon değişim kapasitelerinde tekrarlı ve ardışık olarak tekrarlı yöntemlerle elde edilen artışlar, sürekli bir sistemde klinoptilolit yatağını önce Na ve Ca içeren çözeltilerle yükleyen, daha sonra 1 N NaCl çözeltisi ile tekrarlı olarak rejenere eden Semmens ve ç.a'nın (1988) elde ettiği artış oranından (% 90) daha azdır. Buna karşın Na-klinoptiloliti, ardışık olarak NH_4Cl ve NaCl çözeltileri ile işleminden geçiren Semmens ve Seyfarth'ın (1978) elde ettiği %32 artış değeri ile uyum içindedir. Klinoptilolit örneklerinin iyon değişim kapasitelerinde tuzla önişlemden sonra bildirilen farklılıklar iyon değişiminden sonra kullanılan yöntemlerden kaynaklanmaktadır. Semmens ve ç.a. iyon değişiminden sonra örnekleri 105°C 'da kurutarak desikatörde soğutmuşlar ve kuru zeolit bazında iyon değişim kapasitesini saptamışlardır. Kullanılan bu yöntemle tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememektedir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için, iyon değişim kapasitelerinin, zeolit örneklerinin su buharı ile doyurulmuş bir ortamda soğutulmasından sonra saptanması gerekmektedir. Bu durumda, su molekülleri ile doyan klinoptilolit örneklerinin iyon değişim kapasitelerinin bağlı olarak azalacağı açıktır (Klieve, 1980).

Klinoptilolit örneklerinin, NaCl çözeltisi ile tekrarlı ve NaCl+NH₄Cl çözeltileri ile ardışık olarak tekrarlı önişlemden geçirilmesinden sonra iyon değişim kapasitelerinde kısa zamanda görülen yüksek artışın iki nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenlerden biri, iyon değişiminde büyük rol oynayan itici güç konsantrasyon farkıdır. Sürekli yenilenmeyen bir çözelti içinde gerçekleştirilen iyon değişiminde, çözeltideki, zeolitten gelen, karşı iyon konsantrasyonu artacak dolayısıyla itici güç azalacaktır. İyon değişim çözeltisinin belli periodlar içinde yenilenmesi ile ise örnekler, itici gücü sabit çözeltilerle işlemden geçirilmektedir. Bu işlemler de maksimum kapasiteye kısa zamanda ulaşılmasına yardımcı olmaktadır. İkinci ve daha önemli olduğu düşünülen bir neden ise zeolitte bulunan katyonların, sıcaklık etkisiyle dehidrate olduklarında konum değiştirmeleri, normal sıcaklıkta ulaşamadıkları yeni katyon konumlarına göç etmeleridir. 100°C'da Na iyonlarının 6 üyeli halkalara göç ettikleri belirlenmiştir (Tarasevich,1987). Bu çalışmada, tuz çözeltileri ile gerçekleştirilen her işlemin ardından, örnekler yıkanmış ve 50°C'da kurutulmuşlardır. Kurutma sıcaklığının düşük tutulmasına karşın, katyon göçünün kısmen de olsa, söz konusu olmuş olabileceği düşünülmektedir.

6.4.3. Asit Çözeltileri ile Önişlemlerin Temsili Örneklerin NH₄⁺ Değişim Kapasiteleri Üzerindeki Etkileri

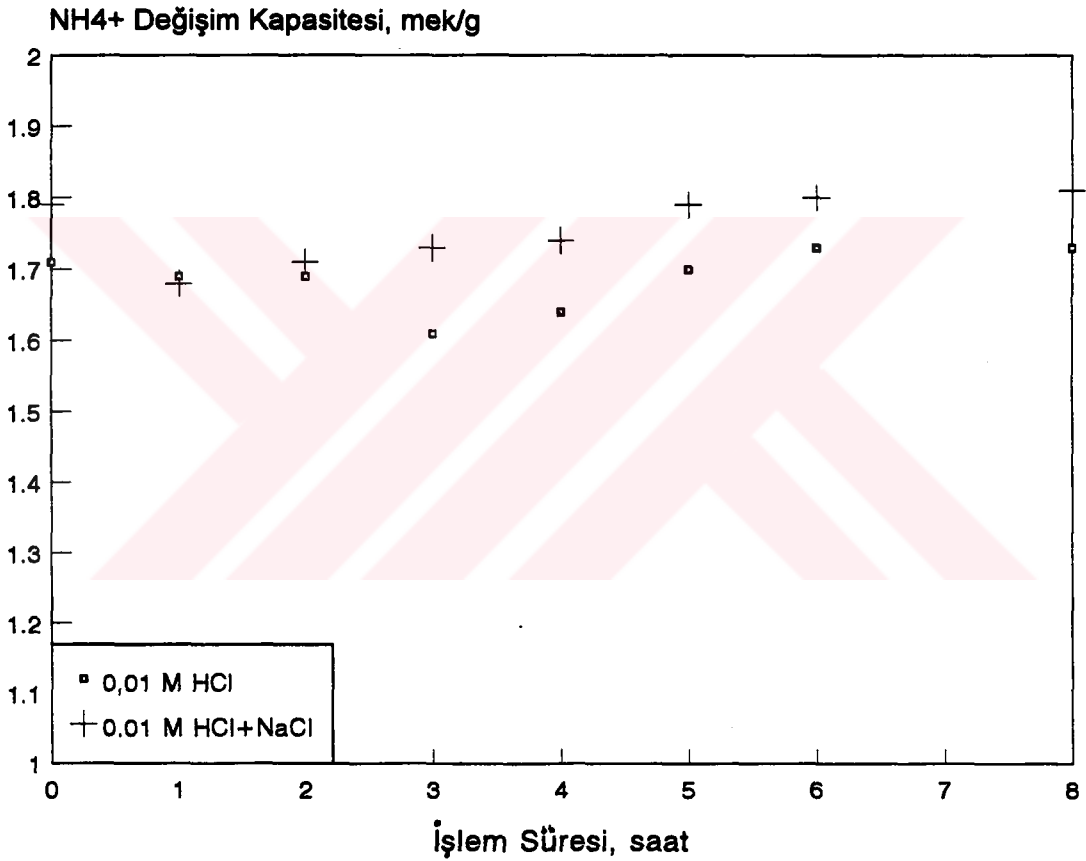
0.01, 0.1 ve 0.5 M HCl çözeltileri ile önişlem ve ardından NaCl ile işlemin NH₄⁺ iyon değişim kapasitesi üzerindeki etkisinin zamanla değişimini saptamak üzere gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar Tablo 6-11'de verilmektedir. Tabloda Yöntem başlığı altında A ile, yalnızca asitle işlem görmüş örnekler, B ile ise asit işleminin ardından NaCl ile de işlem görmüş örnekler tanımlanmaktadır.

Tablo 6-11. Asitle İşlem Görmüş Örneklerin NH₄⁺ İyon Değişim Kapasiteleri, mek/g

Asit Kons. M	Yöntem	İşlem Süresi, h						
		1	2	3	4	5	6	8
0.01	A*	1.69	1.69	1.61	1.64	1.70	1.73	1.73
	B**	1.68	1.71	1.73	1.74	1.79	1.80	1.81
0.10	A	1.68	1.55	1.69	1.50	1.47	1.45	1.44
	B	1.69	1.58	1.70	1.62	1.53	1.50	1.45
0.50	A	1.53	1.52	1.53	1.53	1.49	1.34	1.29
	B	1.67	1.59	1.55	1.54	1.51	1.38	1.35

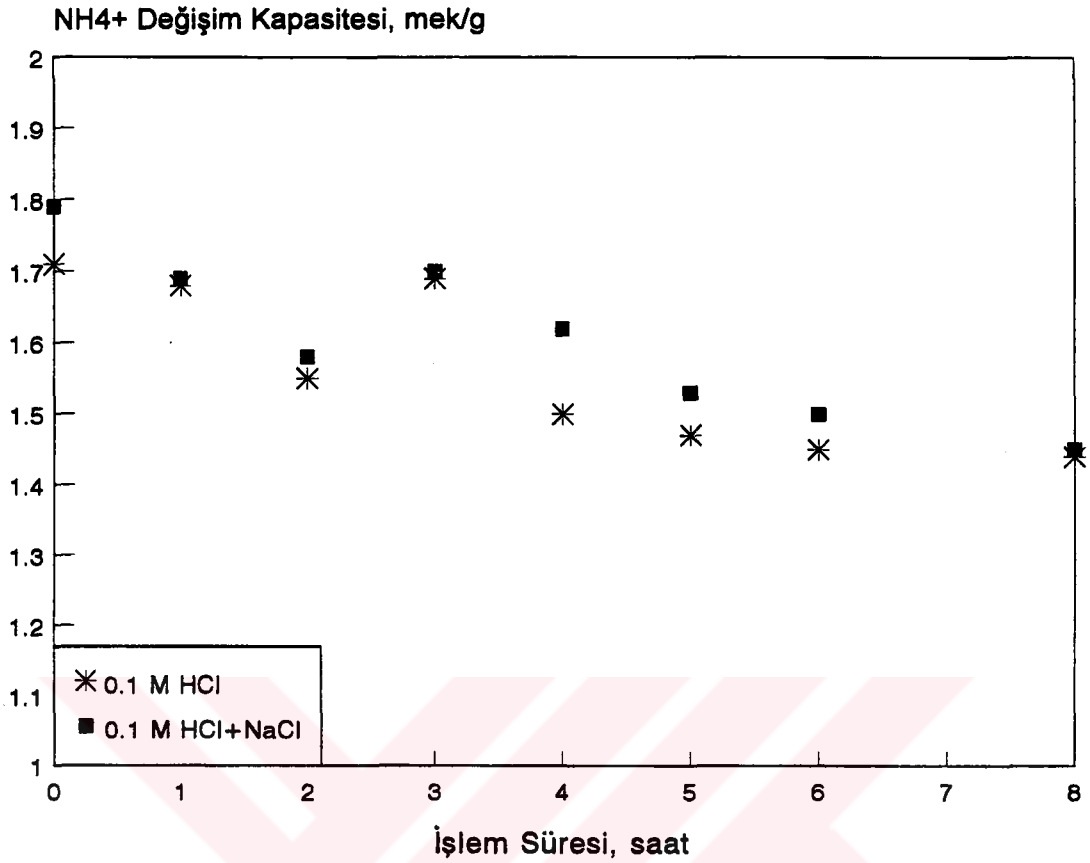
* A: Asitle işlem , **B:Asitle işlem ve ardından tuz çözeltisi ile işlem

0.01 M HCl ile önişlemin kaba taneli örneklerin amonyum iyon değişim kapasitelerinde yol açtığı değişim Şekil 6-10'da verilmiştir. Asitle işlemin iyon değişim kapasitesinde sürenin artmasıyla, önceleri az miktarda azalmaya, daha sonra ise artışa yol açtığı görülmektedir. Aynı davranış, asitle önişlemi takip eden tuzla işlemden sonra elde edilen amonyum iyon değişim kapasitelerinde de görülmektedir. Asitle işlemin ardından tuzla işlemin uygulanması, asit ile işlemin belli bir süresinden sonra kapasiteyi bir miktar artırmaktadır.



Şekil 6-10. 0.01 M HCl ve Ardından NaCl ile İşlem Görmüş Örneklerin İyon Değişim Kapasitelerinin Zamanla Değişimi

0.1 M HCl ile işlem görmüş örnekte, işlem süresinin artması ile birlikte amonyum iyon değişim kapasitesinin önce azaldığı, daha sonra, 3. saatte bir maksimum verip yeniden azalmaya devam ettiği Şekil 6-11'den izlenebilmektedir. 0.01 M asitle işlem görmüş örnekte olduğu gibi, bu örnekte de, asitle işlemi takip eden NaCl ile işlemin, asit ile işlemin belirli bir süresinden sonra, kapasitede bir miktar artış sağladığı, ancak artan süreyle kapasitenin yalnızca asitle işlem görmüş örneğin davranışına yaklaştığı saptanmıştır.



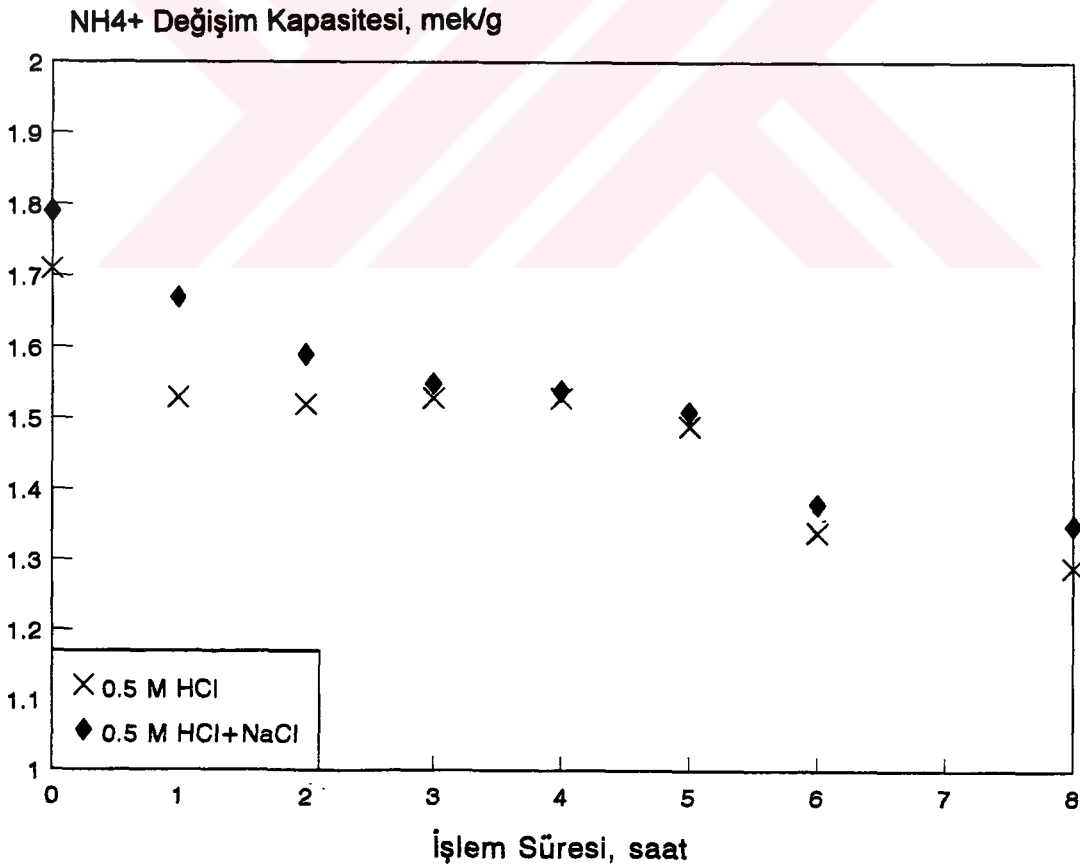
Şekil 6-11. 0.1 M HCl ve Ardından NaCl ile İşlem Görmüş Örneklerin İyon Değişim Kapasitelerinin Zamanla Değişimi

0.5 M HCl ve ardından NaCl ile işlem görmüş örneklerin iyon değişim kapasitelerinin zamanla değişimi Şekil 6-2'de verilmiştir. Gerek yalnızca 0.5 M asit ile işlem görmüş gerekse asit ile işlemden sonra tuz çözeltisi ile işlemden geçirilmiş örneklerin iyon değişim kapasiteleri işlem süresinin artmasıyla azalmaktadır. Asit ile işlemin ardından tuz ile işlemin yapılması, burada da belirli bir zaman aralığında kapasiteyi olumlu etkilemektedir.

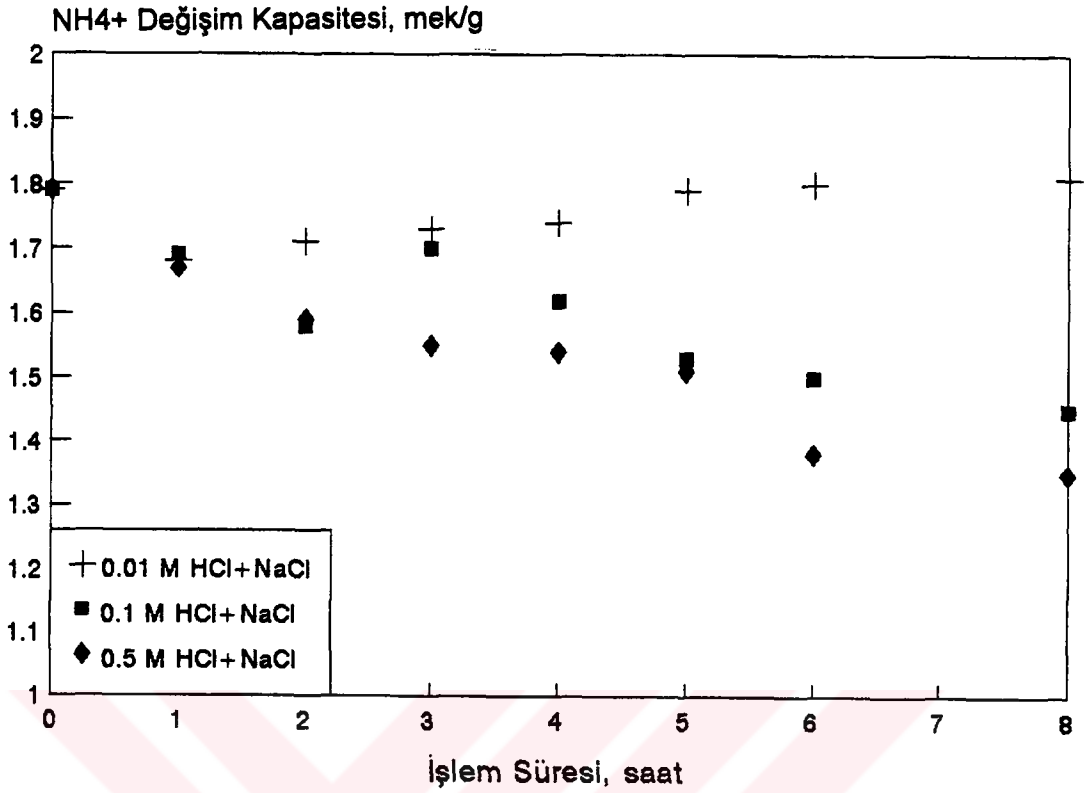
Asitle önışlemin zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri üzerindeki etkisi tam olarak aydınlatılamamış bir konudur (Townsend,1986). Kimi araştırmacılar asit ile önışlemin zeolit örneklerinin iyon değişim kapasitesinde artmaya yol açtığını öne sürerken (Murphy,1978), kimileri de bunun aksini savunmaktadır (Klieve,1980).

Asitle önışlemin asit konsantrasyonu ve işlemin süresine bağlı olan olası etkilerine daha önce Bölüm 6.3.1'de değinilmişti. Bunlardan ilki doğal zeolit içeren örneklerde zeolitın yanısıra bulunabilecek bazı bazik safsızlıkların, örneğin karbonatlı minerallerin, ortamdan uzaklaştırılıp gözeneklerin iyonların erişebileceği duruma getirilmesidir. Şekil 6-13'te kıyaslama amacıyla farklı konsantrasyonlardaki asit ile

işlemin ardından tuz ile işlem görmüş örneklerin farklı asit ile işlem sürelerinden sonraki iyon değişim kapasiteleri aynı grafik üzerinde birlikte tekrar verilmektedir. Gerek seyreltik, gerekse derişik asit çözeltileri ile önişlemden sonra başlangıçta, iyon değişim kapasitelerinde azalma görülmektedir. Tüflerde, zeolitin yanısıra, iyon değiştirebilen kil mineralleri de bulunmaktadır. Yaklaşık olarak 1 mek/g iyon değiştirme kapasitesine sahip bu bileşenlerin asitte çözünerek ortamdan uzaklaşması, asitle işlemin başlarında iyon değişim kapasitesinde görülen azalmanın nedeni olabilir. Seyreltik asitle (0.01 M) işlem görmüş örneklerin iyon değişim kapasiteleri daha sonra işlem süresine paralel olarak artma eğilimi göstermektedir. İyon değişim kapasitesinin zamanla artması, tüflerde bulunun ve iyon değişimini engelleyen veya yavaşlatan safsızlıkların bir miktarının ortamdan uzaklaştırıldığını göstermektedir. 0.01 M HCl ile işlem görmüş örneklerin kimyasal analizinde Si dışında tüm katyonlarda azalma görülmüştür. Asitle işlem sonunda katyon sayısı azalırken amonyum iyon değiştirme kapasitesinin artıyor olması gözeneklerde bulunan safsızlıkların asitle ortamdan uzaklaştırıldığının göstergesidir.



Şekil 6-12. 0.5 M HCl ve Ardından NaCl ile İşlem Görmüş Örneklerin İyon Değişim Kapasitelerinin Zamanla Değişimi



Şekil 6-13. Kaba Taneli Örneklerin NH_4^+ İyon Değişim Kapasitesinin Artan Asit Konsantrasyonu ve İşlem Süresiyle Değişimi

Asitle önışlemin şartlarının şiddetlenmesi sonucunda, asit konsantrasyonunun ve işlem süresinin artması ile örneklerin iyon değişim kapasitelerinde azalma görülmektedir. NH_4^+ iyon değişim kapasitelerinin işlem süresiyle azalması artan asit konsantrasyonu ile orantılı olarak önem kazanmaktadır. Şekil 6-13 asitle önışleminde artan asit konsantrasyonunun kapasite üzerindeki etkisini göstermektedir.

Daha önceden de bahsedildiği gibi asitle önışlem zeolitlerde katyonsuzlaşmaya yol açmaktadır. Zeolitlerin katyonsuzlaşması iki yolla gerçekleşebilmektedir. Bunların ilki H_3O^+ iyonlarının zeolitlerde bulunan değişebilen katyonlarla iyon değişimine girmesi, diğeri ise, yapısal Al atomlarının dealuminasyonla ortamdan uzaklaştırılması ile birlikte katyonların da azalmasıdır (Dyer, 1989). Asit konsantrasyonu ve işlem süresinin artması, zeolitin kristal yapısının çökmesine de yol açabilmektedir. Kullanılan deney şartlarında yapı kırılması ve kristalinite kaybı beklenmemektedir. 369 K sıcaklıkta, dört saat süreyle gerçekleştirilen 0.1-0.5 M HCl ile önışlem sonunda Bigadiç klinoptilolitlerinde kristalinite kaybı olmadığı saptanmıştır (Yücel, 1985). Dolayısıyla, bu çalışmada 0.1 ve 0.5 M asitle önışlem sonrasında amonyum iyon

değişim kapasitesinde görülen azalmanın H_3O^+ iyon değişimi ve dealüminasyon sonucu katyonsuzlaşmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. İşlemde kullanılan asit konsantrasyonu arttıkça örneklerin kimyasal analizlerinden, katyon sayısında ve alüminyum içeriğindeki azalmanın da hızla arttığı görülmektedir. Çözünebilen safsızlıkların ortamdaki uzaklaşmasının da katyon içeriğini değiştirmesi beklenir ancak asit derişimi ve sürenin artmasıyla birlikte iyon değişim kapasitelerinin, işlem görmemiş örneğin iyon değişim kapasitesinin altına düşmesi ve aynı zamanda Al içeriğinin de azalması klinoptilolit örneklerinde dealüminasyondan kaynaklanan katyonsuzlaşmanın da gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, söz konusu aralıkta, asit işlemi takip eden NaCl ile işlem sonrasında kapasitede görülen artışın düşük seviyede (~%3) olmasından da anlaşılmaktadır.

NaCl ile işlem, asitle işlem sonunda kaybedilen değişebilen katyonların bir kısmının geri kazanılmasını, dolayısıyla kapasitenin bir miktar artmasını sağlamaktadır. Seyreltik asitle işlem görmüş örneklerin kapasitelerinde tuzla işlem sonrası görülen artış 3 saatten sonra %3.9-6.9 arasında değişmektedir. Asitle işlem şiddetinin artmasıyla kapasitede görülen artma, 0.1 ve 0.5 M HCl ile işlem görmüş örneklerde sırasıyla % 0.5-4.9 ve % 0.6-4.4 aralıklarında değişmektedir. Asit işlemin şiddetinin artmasıyla kapasite artış oranlarının azalması, dealüminasyondan kaynaklanan katyonsuzlaşmanın etkisinin NaCl ile işlem sonrası giderilemediğini göstermektedir.

6.4.4. Baz Çözeltileri İle Önışlemin Örneklerin NH_4^+ Değişim Kapasiteleri Üzerindeki Etkisi

Farklı konsantrasyonlarda, değişen sürelerde NaOH ve KOH çözeltileri ile ve bazla işlemin ardından tuz (NaCl) çözeltileri ile işlem görmüş örneklerin NH_4^+ değişim kapasiteleri Tablo 6-12'de verilmektedir. Bu tabloda da yalnızca baz ile önışlem Yöntem A, baz ve ardından tuz ile önışlem ise Yöntem B olarak adlandırılmıştır.

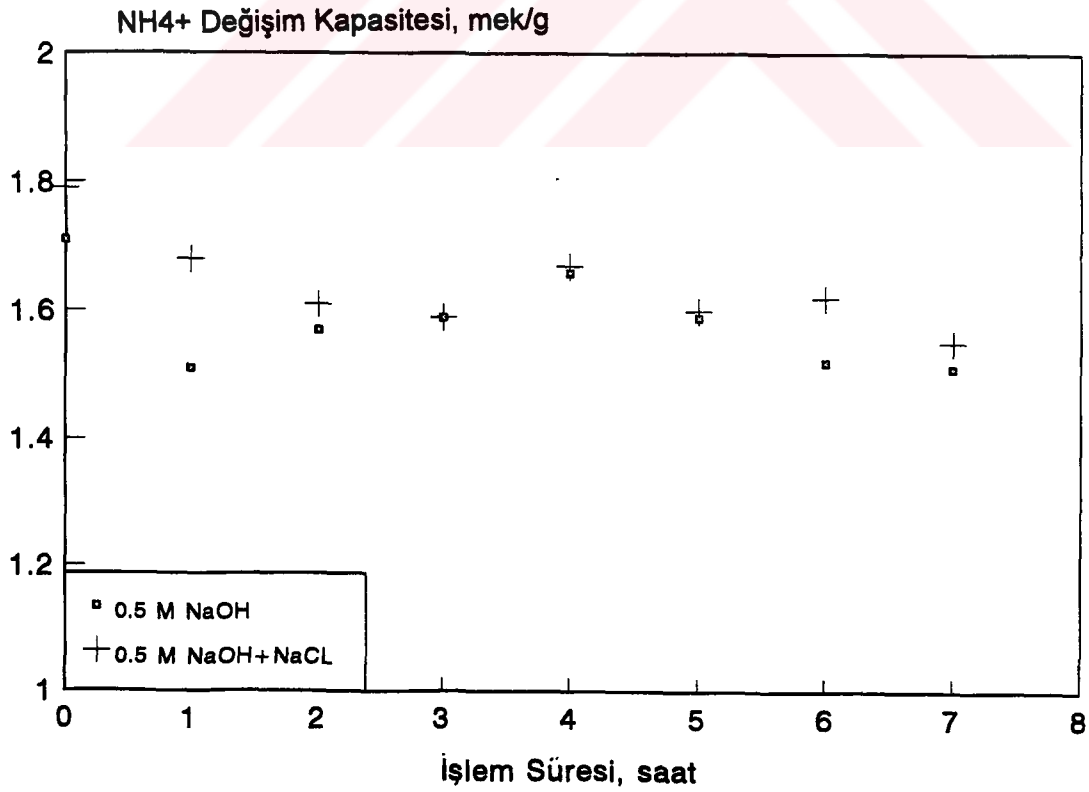
Kapasitelerin zamanla değişimleri, Şekil 6-14, 6-15, 6-16 ve 6-17'den de görülebilmektedir. Gerek NaOH gerekse KOH ile işlem görmüş örneklerin NH_4^+ değişim kapasiteleri, zamanla önce bir azalma, ardından bir maksimuma ulaşma ve yeniden azalma eğilimi göstermektedir.

Şekil 6-14 ve 6-15'te, sırasıyla, 0.5 ve 1.0 M NaOH ile önışlemden geçirilmiş ve ardından NaCl ile işlem görmüş örneklerin, işlem süresinin artmasıyla, NH_4^+ iyon değişim kapasitelerinde meydana gelen değişimler izlenebilmektedir. İşlem süresinin

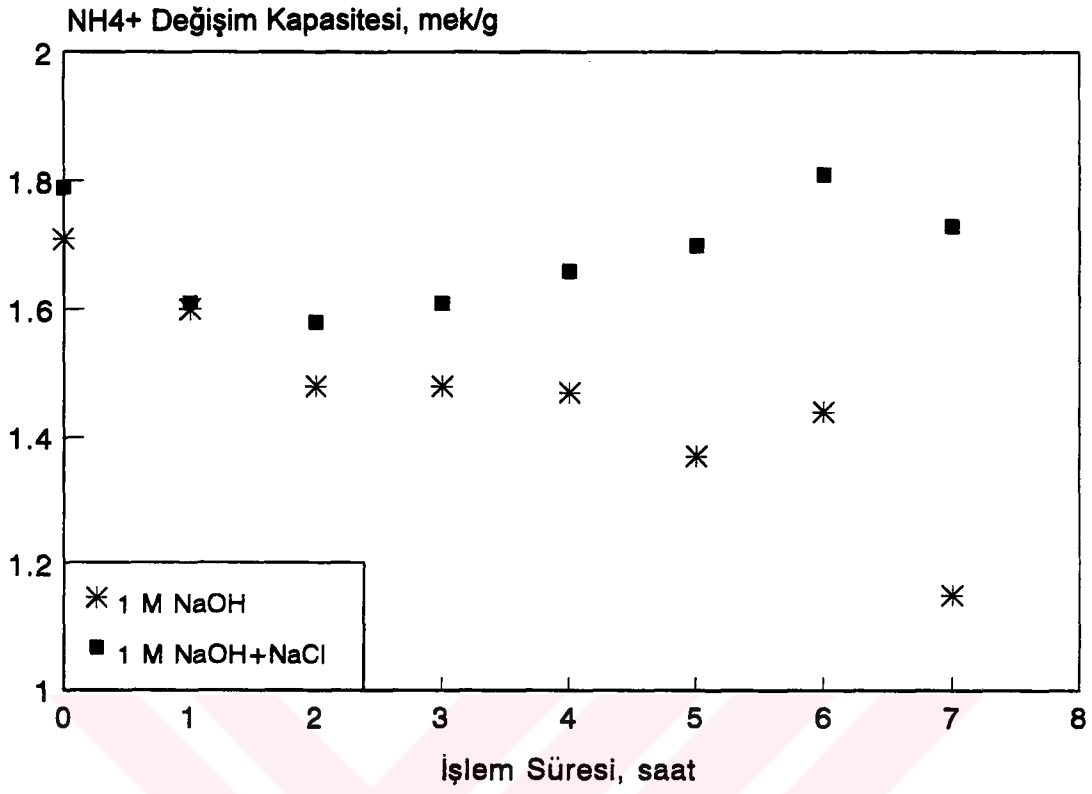
artmasıyla kapasitede, belirginliği baz konsantrasyonuna bağlı olarak bir maksimum gözlenmekte ve kapasite yeniden azalma eğilimine girmektedir. Bazla ve ardından NaCl ile işlem görmüş örneklerin iyon değişim kapasitelerinin yalnızca bazla işlem görmüş olan örneklerin kapasitelerinden her zaman yüksek olduğu saptanmıştır.

Tablo 6-12. Bazla İşlem Görmüş Örneklerin NH_4^+ İyon Değişim Kapasiteleri, mek/g.

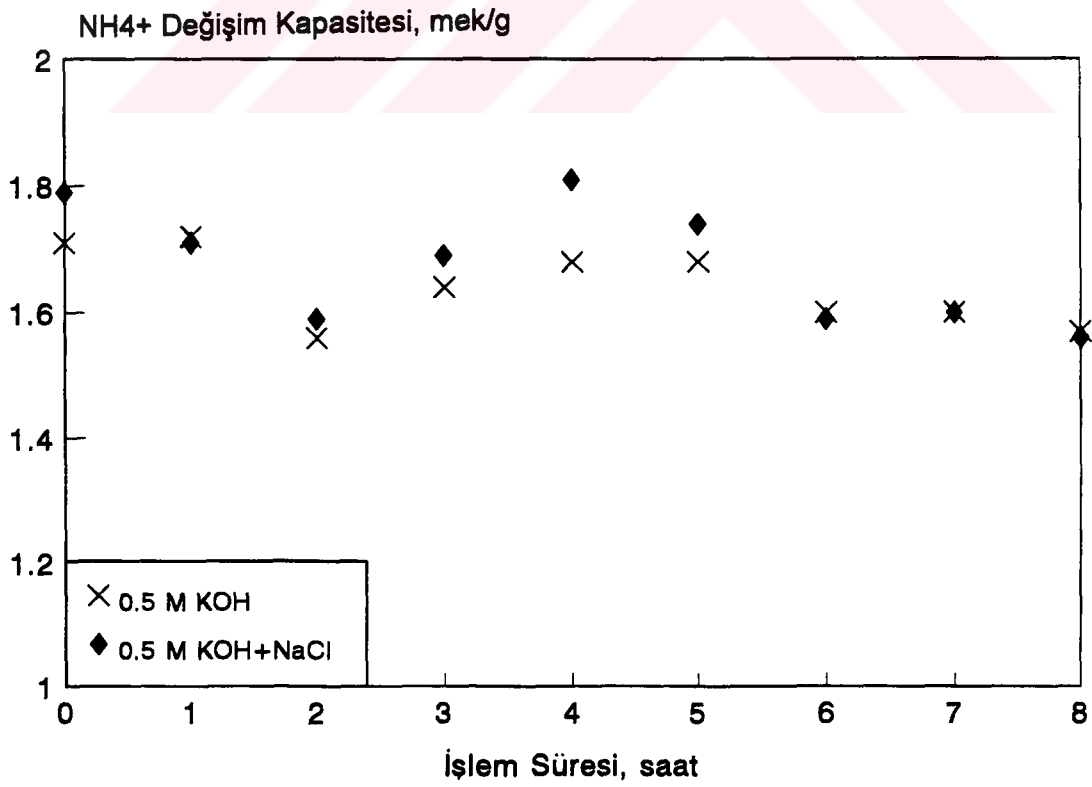
Baz	Kons.	Yöntem	İşlem Süresi, h							
			1	2	3	4	5	6	7	8
NaOH	0.5 M	A	1.51	1.57	1.59	1.66	1.59	1.52	1.51	-
		B	1.68	1.61	1.59	1.67	1.60	1.62	1.55	-
	1.0 M	A	1.60	1.48	1.48	1.47	1.37	1.44	1.15	-
		B	1.61	1.58	1.61	1.66	1.70	1.81	1.73	-
KOH	0.5 M	A	1.72	1.56	1.64	1.68	1.68	1.60	1.60	1.57
		B	1.71	1.59	1.69	1.81	1.74	1.59	1.60	1.56
	1.0 M	A	1.60	1.57	1.59	1.69	1.59	1.49	1.52	1.49
		B	1.67	1.63	1.64	1.84	1.71	1.61	1.54	1.50



Şekil 6-14. 0.5 M NaOH ve Ardından NaCl ile İşlem Görmüş Örneklerin NH_4^+ Değişim Kapasiteleri

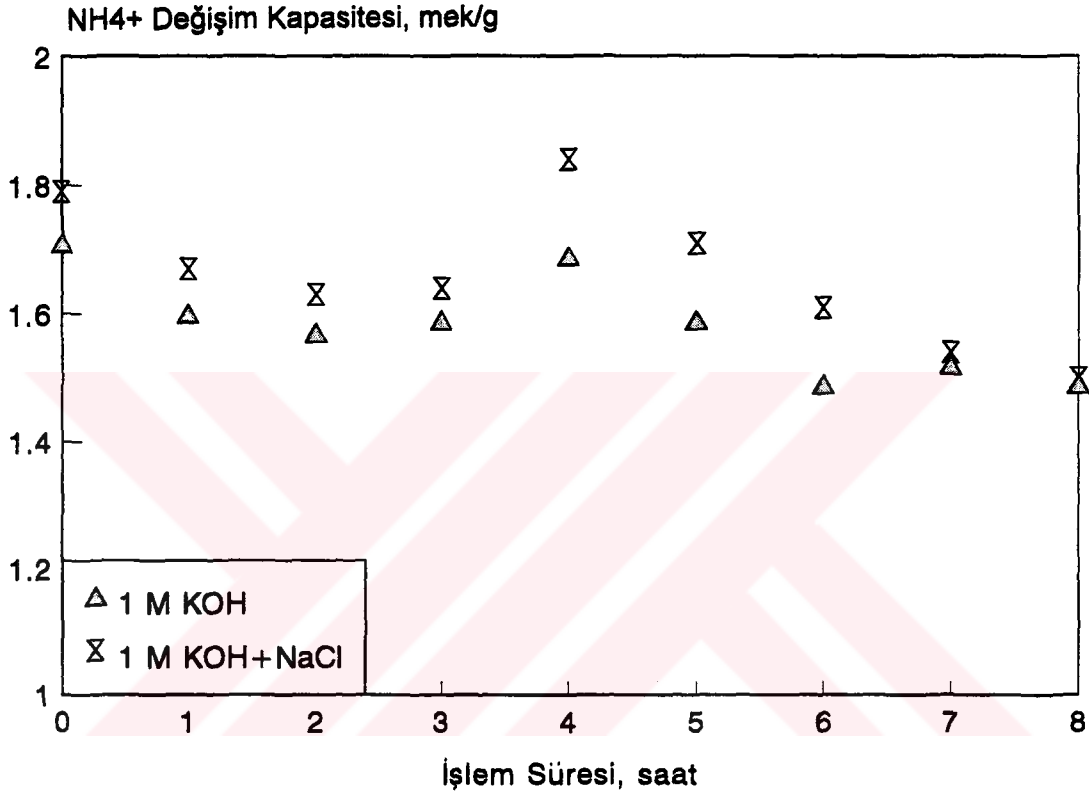


Şekil 6-15. 1 M NaOH ve Ardından NaCl ile İşlem Görmüş Örneklerin NH₄⁺ Değişim Kapasiteleri



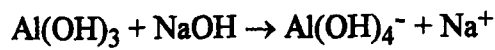
Şekil 6-16. 0.5 M KOH ve Ardından NaCl ile İşlem Görmüş Örneklerin NH₄⁺ Değişim Kapasiteleri

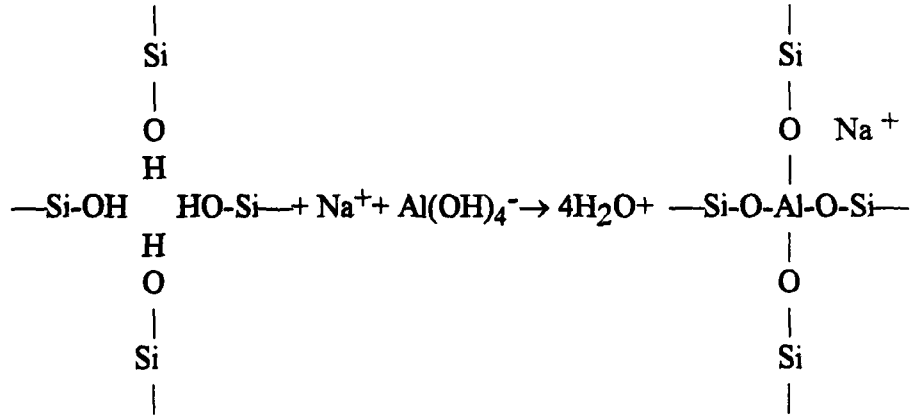
Değişen konsantrasyonlarda KOH çözeltileri ile işlem görmüş örneklerin amonyum iyon değişim kapasitesinin artan işlem süresi karşısındaki davranışı da NaOH ile işlem görmüş örneklerinkine benzemektedir. Bu örneklerin iyon değişim kapasitelerinin daha belirgin minimum ve maksimum değerler gösteren bir davranışa sahip oldukları Şekil 6-16 ve 6-17'den izlenebilmektedir.



Şekil 6-17. 1 M KOH ve Ardından NaCl ile İşlem Görmüş Örneklerin NH₄⁺ Değişim Kapasiteleri

Baz çözeltileri ile önileme, doğal zeolitlerde yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. Bu yöntem, genellikle sentetik zeolit yapılarına tetrahedral alüminyum atomları yerleştirmede kullanılmaktadır (Crocker,1993). Breck ve Skeels gerçekleştirdikleri çalışmada, NaCl çözeltisi ortamında bulunan hidroksialüminyum katyonlarının NaOH ile Al(OH)₃'e nötrale edilerek, yeniden eklenen NaOH yardımıyla, defekt merkezlere aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca Al yerleştirildiğini öne sürmüşlerdir (Breck,1980).





Yukarıdaki reaksiyona göre gelişen bazla işlem yöntemiyle yapıya Al yerleştirilmesinde iki olayın gerçekleştiği saptanmıştır. Bu olaylar, kristal yapının baz çözeltisinde çözünmesi ve Al atomlarının kristal yapıya tetrahedral bağlanmış olarak yerleşmesidir. Bu iki olay birbiriyle yarışır bir şekilde gelişmektedir. Bazla işlem görmüş örneklerin iyon değişim kapasitesinin zamanla değişiminde bu iki olay yardımıyla açıklanacak olursa, işlemin başlarında kristal yapı bazik ortamda ($\text{pH} > 10$) çözünmeye başlamakta, Si atomları iskeleti terketmekte, zeolitik olmayan Al Al(OH)_3 'e dönüşmektedir. Kristalinite kaybı ve gözeneklerde Al(OH)_3 'lerin oluşması ile birlikte iyon değişim kapasitesinde de azalma görülmektedir. Sürenin artmasıyla kristalizasyonun önem kazandığı ve yapıya tetrahedral Al atomlarının girdiği düşünülmektedir. Bu olay ise kapasitenin artmasını sağlamaktadır. Uzun işlem sürelerinde ortamın pH'ının da etkisiyle kristalinite kaybı tekrar öne çıkmaktadır. Bu durum iyon değişim kapasitesinin azalmasıyla da kendini göstermektedir.

Gerek NaOH, gerekse KOH ile önışlemden geçirilmiş örneklerin iyon değişim kapasitelerinin maksimuma ulaştığı sürelerde derişik baz çözeltilerinin seyreltik çözeltilerden kapasiteyi artırmada daha başarılı olduğu görülmektedir. Önışlemden kullanılan baz konsantrasyonunun artması pH'ın da artmasını sağlamaktadır. Defekt merkezlere Al yerleştirilmesinde konsantrasyonun, dolayısıyla da pH'ın etkili olduğu gerçekleştirilen çalışmalarla saptanmıştır. Bu çalışmalarda yapıya Al yerleştirilebilmesi için optimum pH aralığının 10-14 olduğu belirlenmiştir (Zhang, 1991). Konsantrasyonun daha fazla artması işlem süresinin artmasıyla birlikte kristalinitenin azalmasına yol açmaktadır. NaOH ile işlem görmüş klinoptilolit örneklerinin $\text{pH} > 1.5$ üzerinde kristalinitesini kaybettiği ve klinoptilolitten farklı bir zeolit, sodalitin, oluştuğu saptanmıştır (Hlozek, 1992). Derişik NaOH ile hidrotermal işlem görmüş klinoptilolit örneklerinin faz değiştirdiği İlin tarafından da gözlenmiştir (İlin, 1988).

Baz çözeltileri ile önişlemin, sentetik zeolitlerde yapıya tetrahedral bağlanmış Al yerleştirerek iyon değişim kapasitesinde artışa yol açtığı biliniyorsa da, doğal zeolitlerde başka yollardan da iyon değişim kapasitelerinde artışa neden oldukları ileri sürülmektedir.

Doğal zeolit içeren tüflerde zeolitler, kil, kalsit, kristobalit, feldspar gibi diğer minerallerle birlikte bulunmaktadır. Baz çözeltileri ile önişlemin, bu minerallerden bir kısmını ortamdan uzaklaştırdığı öne sürülmüştür. Hudec (1988) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, bazla işleminden sonra, kristobalit içeren doğal mordenit örneklerinin XRD desenlerinde, kristobalitin karakteristik piklerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu yolla gözeneklerde bulunan ve değiştirilen iyonların gözeneklere difüzyonunu engelleyen /yavaşlatan bazı asidik safsızlıklar, ortamdan uzaklaştırılarak kapasite artırılabilir.

NaOH ile önişlemin iyon değişim kapasitesinde artışa yol açmasının bir diğer nedeni, işlem sonunda yapıya Na yerleştirilebilmesidir. Klinoptilolit örneklerinin 2 M NaOH ve 0.0125 M NaOH-30 g/l NaCl ile işleminden geçirilmesi ile iyon değişim kapasitesinde % 5 artış olduğu saptanmıştır (Murphy,1978). Klieve ve Semmens de NaCl+NaOH+NaCl sırasıyla işleminden geçirdikleri örneklerde yalnızca NaCl ile işlem görmüş örneğin kapasitesine göre % 8.6 artış sağlamışlardır (Klieve, 1980).

Bu çalışmada önişlemden geçirilmemiş örneğin iyon değişim kapasitesine (1.71 meq/g) göre, 1 M NaOH ve KOH ile işlem görmüş örneklerin NaCl ile işleminden sonra, kapasitelerinde sırasıyla % 5.85 ve 7.60 artış olduğu saptanmıştır. Aynı yöreden alınmış 0.5 M NaOH ile işlem görmüş farklı bir örneğin kapasitesinde ise % 20'nin üzerinde kapasite artışı saptanmıştır (Sirkecioğlu,1992). İyon değişim kapasitesinde görülen farklı oranlardaki artış, örneklerin değişen oranlarda klinoptilolit ve farklı mineraller içermesinden kaynaklanmaktadır. Ancak bazla önişlemden sonra NaCl ile işlem yapılmadığı durumlarda, örneklerin iyon değişim kapasiteleri işlem görmemiş temsili örneğin iyon değişim kapasitesinin üzerine çıkmamıştır.

Bazla işlem sırasında, yukarıda sözü edilen mekanizmaların tümü belli oranlarda etkili olmuş olabilir. Bölüm 6.4.5'te farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerle yapılan çalışmalarda da, örneklerin bu işleminden farklı şekillerde etkilendikleri görülmüş olması, bu düşüncüyü desteklemektedir. Dolayısıyla da, her ne kadar, iyon değişim kapasitesi-zaman grafiğinin şekli, tetrahedral yapıya Al sokulmasıyla kısmen açıklanabiliyorsa da, ancak ^{29}Si ve ^{27}Al NMR verileriyle desteklendiği takdirde, kesin bir yargıya varılabilmesi mümkün olabilir.

6.4.5. Önişlemlerin Farklı Oranlarda Klinoptilolit İçeren Örneklerin İyon Değişim Kapasiteleri Üzerindeki Etkileri

Bigadiç yöresinden dört kesit ve üç sondaj kuyusundan alınmış farklı oranlarda klinoptilolit içeren örnekler, kaba ve ince temsili örneklerle uygulanmış olan önişlemlerden geçirilmiş ve bu işlemler sonunda NH_4Cl çözeltileri ile iyon değişimine tabi tutulmuşlardır. Örneklerin iyon değişim kapasiteleri Tablo 6-13'de verilmektedir.

Tablo 6-13.Farklı Oranlarda Klinoptilolit İçeren Örneklerin İyon Değişim Kapasiteleri, mek/g

Örnek Kodu	Klin. %	Türü	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
EIS16/22	20	C(F)	0.81	1.30	1.11	0.81	1.02	0.86	0.89	-
EIS2/23	55	C	1.26	1.31	1.77	-	1.28	1.41	1.57	-
EIS16/3	67	F	1.37	1.21	1.21	1.53	1.03	0.97	1.06	1.41
K3/15	67	C(F)	1.39	1.46	1.43	1.68	1.46	1.33	1.62	1.60
K3/26	70	C(F)	1.75	1.71	1.91	1.82	1.44	1.47	1.95	1.73
EIS2/4	73	F	1.92	2.00	2.06	2.19	1.68	1.60	1.93	-
K2/3	77	F	1.90	2.04	1.88	1.90	1.80	1.53	1.79	1.88
K3/8	80	F	1.79	1.82	1.83	1.84	1.57	1.47	1.58	1.77
K1/7	82	C	1.60	1.76	1.89	2.36	1.70	1.50	2.06	1.86
K1/9	87	F	1.91	1.88	2.02	1.99	1.74	1.48	2.07	1.93
K1/2	88	C	1.91	2.03	1.97	1.92	1.72	1.55	1.73	1.82
K1/4	90	C	1.56	1.68	1.77	1.96	1.65	1.53	1.93	1.82
K3/3	93	F	1.77	1.91	2.21	1.84	1.46	1.52	1.80	1.82
K1/6	93	C	1.69	1.71	1.76	1.84	1.66	1.55	1.43	1.85
K3/6	100	F(C)	1.59	1.68	1.78	1.96	1.68	1.50	1.73	1.76
K2/16 1	100	C	1.58	1.63	1.67	1.98	1.57	1.53	1.86	1.82

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren tuf örneklerinin kaba ve ince temsili örneklerde olduğu gibi önişlemlerden farklı şekillerde etkilendikleri görülmektedir. Soğukta gerçekleştirilen iyon değişimi sonucunda elde edilen kapasitelere (C1) bakıldığında zaman % 73 oranında klinoptilolit içeren örneğin en yüksek kapasiteye (1.92 mek/g) sahip olduğu görülmektedir. Bu örneğin yanısıra, % 77, 87 ve 88 oranında klinoptilolit içeren örneklerin kapasiteleri 1.90 mek/g değerine eşit veya bu değerden yüksektir. İyon değişiminin sıcakta (353 K) gerçekleştirilmesi ile elde edilen kapasitelerin (C2) oda sıcaklığındaki kapasitelere (C1) kıyasla genellikle daha yüksek olduğu görülmektedir. C1 kapasiteleri de yüksek olan % 73, 77 ve 88 oranında

klinoptilolit içeren örneklerin kapasiteleri artıp, 2 mek/g'ın üzerinde değerlere ulaşmıştır. C2 kapasitelerinin C1 kapasitelerine kıyasla artmasının nedeni, sıcakta NH_4Cl ile işlemin, suda ve tuz çözeltisinde çözünebilen safsızlıkları ortamdaki uzaklaştırması olabileceği gibi, daha önceden belirtilen şekilde, artan sıcaklığın iyonların solvasyon enerjilerini zayıflatması ve böylece gözeneklere girişi kolaylaştırması da olabilir.

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin, bir kez, beş saat boyunca 1 M NaCl çözeltisi ile işlem görmesinden sonra ölçülen NH_4^+ değişim kapasiteleri (C3), NH_4Cl ile iyon değişiminin oda sıcaklığında gerçekleştirilmesine karşın C2 kapasitelerinden genellikle daha yüksektir. Bu yolla örneklerin çoğunun iyon değişim kapasitelerinin C1 ve C2 kapasitelerine göre artırıldığı verilerden anlaşılmaktadır. K3/3 kodlu % 93 ve EIS/23 kodlu % 55 oranında klinoptilolit içeren örnekler en yüksek kapasite artışı gösteren örneklerdir. % 55 oranında klinoptilolit içeren örneğin kapasitesi, C1 ve C2 kapasitelerine kıyasla, sırasıyla, % 40 ve % 35 artış göstererek 1.77 mek/g değerine ulaşmıştır. Tüm örnekler arasında en yüksek C3 kapasite değeri olan 2.21 mek/g iyon değişim kapasitesine sahip % 93 klinoptilolit içeren örnekte, C1 ve C2 kapasitelerine kıyasla, sırasıyla, % 25 ve % 16 oranında artış olduğu saptanmıştır. % 73 ve % 87 oranında klinoptilolit içeren örnekler de 2 mek/g değerine eşit veya bu değer üzerinde iyon değişim kapasitesine sahip örnekler olarak dikkat çekmektedirler.

İyon değişim kapasitelerindeki artış oranları hesaplandığında C2 kapasitelerinin C1'e göre, %20 klinoptilolit içeren örnek dışında, % 1.2-10 arasında arttığı görülmektedir. İnce ve kaba temsili örneklerin ağırlıklarının % 3-4 kadarının suda çözünebilen safsızlıklardan oluştuğu ve bunların sıcak su ile yıkama sonucunda giderilebildiği önceden saptanmıştı. Bu örneklerin havza genelini temsil ettiği düşünülürse, değişen oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin de bu oranlarda suda çözünebilen safsızlıklara sahip oldukları kabul edilebilir. Bu durumda C1'e kıyasla C2 kapasitesinde görülen artışların esas olarak safsızlıkların uzaklaşması sonucu gerçekleşen ağırlık kaybından kaynaklanan göreceli bir artış olduğu anlaşılmaktadır. Gerçekte, örneklerin iyon değişim kapasitelerinde yöntem farklılığından kaynaklanan ciddi bir artış olmamaktadır. Oysa, C1'e göre C3 kapasitesinde görülen artışın % 3-25 arasında değişmesinden, safsızlıkların ortamdaki uzaklaştırılmasının yanı sıra, temsili örnekler üzerinde yapılan ön çalışmalardan beklendiği gibi, örneklerin kısmen Na formuna dönüştürülmesinin de kapasite üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır. NaCl ile işlemin örneklerin kısmen Na formuna dönüşmesini sağladığı, ve bu şekilde

gözeneklerde bulunan Ca ve Mg atomlarının çoğunun, K atomlarının ise bir kısmının değiştirilebildiği daha önce belirtilmişti.

Örneklerin amonyum iyon değişim kapasiteleri sabitleşene bir başka deyişle, daha fazla artış göstermeyene kadar NaCl çözeltileri ile işleminden geçirilmelerinden sonra elde edilen kapasiteler (C4) yukarıda varılan sonucu kuvvetlendirmektedir. Bu kapasitelerin genelini de C1 kapasitesine göre % 3-47.5 oranında arttığı saptanmıştır. Artış oranı geniş bir aralıkta değişiyor görünüyorsa da, kapasitesi saptanan onbeş örnekten sekizinin kapasitesinde görülen artışın % 9'un üzerinde olduğu ve dokuz örnek için en yüksek kapasitelerin bu yöntem ile elde edildiği belirtilmelidir. C4 kapasiteleri genelde C3 kapasitelerinden yüksek olmasına karşın, % 20, 70, 87 ve K3/3 kodlu % 93 oranlarında klinoptilolit içeren örneklerin kapasiteleri C3 kapasitelerinden daha düşüktür. Kapasitelerde görülen bu azalmanın daha önceden Bölüm 6.4.2'de belirtilen süzme işlemlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İki örnek için elde edilen kapasite değerleri 2 mek/g'ın üzerine çıkmış, bunlardan biri 2.36 mek/g değerine ulaşmıştır.

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren tüflerin farklı konsantrasyonlardaki (0.01 ve 0.1M) HCl çözeltileri ile ve 0.1 M HCl ile işlemin ardından NaCl ile önışlemden geçirilmesi sonucunda elde edilen iyon değişim kapasiteleri (C5, C6 ve C7), örneklerin asitle işleminden diğer işlemlere göre daha farklı etkilendiğini göstermektedir.

Seyreltik asit ile önışlem (C5), tümü kaba taneli ya da altere zonlardan alınmış altı tane örneğin iyon değişim kapasitesitelerini (C1) artırırken, diğerlerinin kapasitelerini düşürmüştür. Kaba taneli bölgeden alınmış örneklerin asitle çözünebilen karbonatlar açısından daha zengin olduğu bilinmektedir. Seyreltik asit, örneklerden bu mineralleri uzaklaştırmaktadır. Diğer örneklerin iyon değişim kapasitelerinin bu işlem sonucunda azalmış olması ise, aynı işlemin kısmen de olsa H_3O^+ değişimi yoluyla katyonsuzlaşmaya da yol açtığını göstermektedir. Genelde C6 kapasitelerinin de C1 kapasitelerinin altında, hatta çoğu örnek için C5 değerlerinin de altında olması aynı gözlemi doğrulamaktadır. Katyonsuzlaştırmanın 0.1 M asitle işlem görmüş örneklerde daha şiddetli olduğu, C5 ve C6 ile C1 kapasiteleri arasındaki farklardan görülebilmektedir. Örneklerin katyonsuzlaşmadan kaynaklanan kapasite kaybı, 0.1 M HCl ile işlemin ardından Na formuna dönüştürülmeleri ile geri kazanılabilmektedir (C7). C6'ya göre C7 kapasitelerinde görülen artış oranları genelde % 10-40 arasında değişmektedir. % 82 ve % 87 oranında klinoptilolit içeren örneklerin 1.50 ve 1.48 mek/g olan C6 kapasiteleri yüksek artış göstererek, sırasıyla 2.06 ve 2.07 mek/g değerlerine yükselmiştir. % 70 oranında klinoptilolit içeren örneğin C6 kapasitesi de

yüksek bir artışla, 1.47 mek/g değerinden 1.95 mek/g değerine yükselmiştir. Ayrıca dokuz örneğin C7 kapasitesinde, C1 kapasitesine göre % 8.5'in üzerinde artış sağlanmıştır. Gerek 0.01 gerekse 0.1 M asitle önişlemin ince taneli örnekleri, kaba taneli ve altere zonlardan alınmış örneklerle kıyasla daha olumsuz etkilediği dikkati çekmektedir. Bu örneklerin iyon değişim kapasitelerinde görülen azalma % 8-24 arasında değişirken, diğer örneklerin kapasitelerinde görülen azalma % 2-10 arasında değişmektedir. Asit ile işlemin kaba taneli örneklerin NH_4^+ değişim kapasitesi üzerindeki olumlu etkisi ancak örnekler daha sonra Na formuna dönüştürüldüğünde görülebilmektedir.

0.5 M NaOH ile önişlem de dokuz örneğin iyon değişim kapasitelerini (C8), C1 ve C2 kapasitelerine kıyasla kayda değer oranlarda artırmıştır. Bu yolla işlem gören 13 örneğin kapasitelerinin C5 ve C6 kapasitelerinden daha yüksek olması, baz çözeltisi ile önişlemin örneklerin iyon değişim kapasitesini artırmada, asit çözeltileri ile önişlemlerden daha etkili olduğunu da göstermektedir. C8 kapasiteleri, asit işleminden sonra Na formuna dönüştürülen örneklerin kapasiteleri (C7) ile karşılaştırıldığı zaman yedi örneğin bazla işleminden daha çok yararlandıkları anlaşılmaktadır. K1/6 kodlu, % 93 oranında klinoptilolit içeren örneğin en yüksek kapasitesi bazla önişlemle elde edilebilmiştir. Bu yöntemle ulaşılabilen en yüksek iyon değişim kapasitesi, 1.93 mek/g değeri ile % 87 oranında klinoptilolit içeren örneğe aittir. Genel olarak, her iki bölgeden alınan tüm örnekler göz önüne alındığında, en yüksek kapasiteler C4 ile elde edilmiştir.

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örnekler arasında % 73, 82 ve 87 oranlarında klinoptilolit içeren örnekler, en yüksek kapasitelere sahip olmalarıyla dikkati çekmektedirler. İyon değişim kapasitelerinin, % 100 zeolit içerdiği tahmin edilen örneklerin kapasitelerinden de yüksek olması, örneklerin zeolit içeriklerini öngörmekte kullanılmış olan yarı kantitatif yöntemin sınırlamaları bulunabileceğini bir kez daha akla getirmektedir.

6.5. Bigadiç Klinoptilolitinin CO_2 Adsorpsiyonu

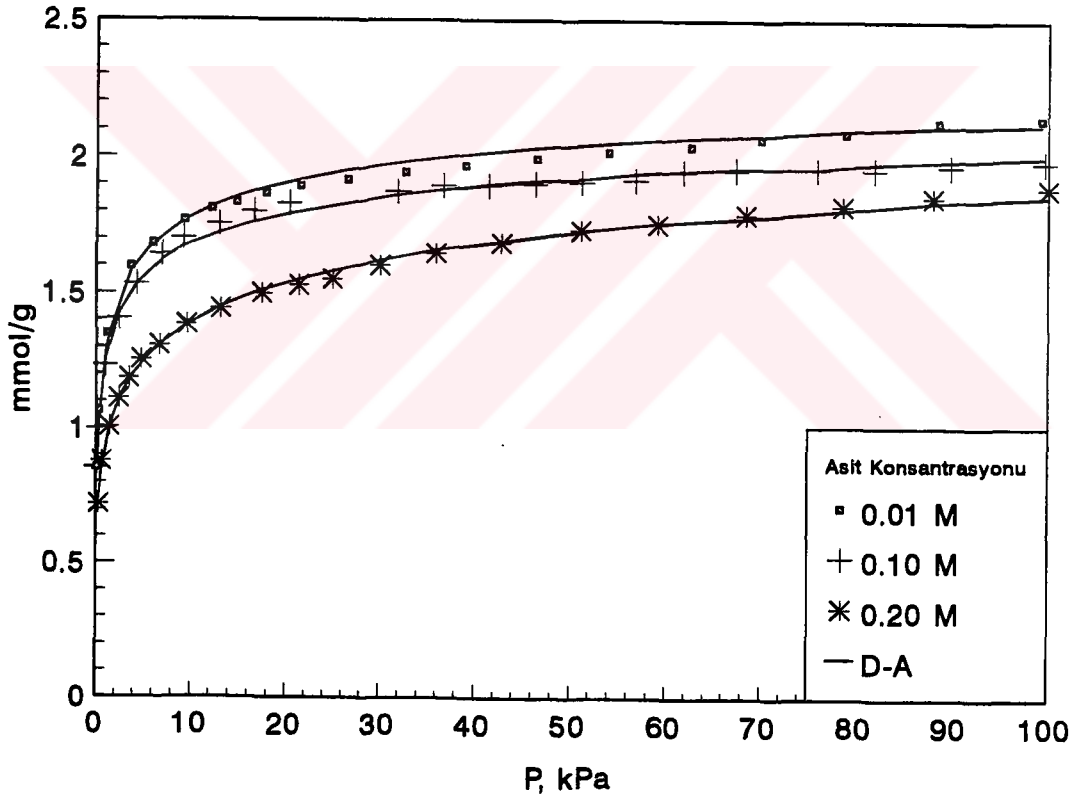
Çalışmanın bu bölümünde, Bigadiç bölgesindeki klinoptilolitçe zengin olduğu saptanan zeolit rezervini karakterize etmek için kullanılan yöntemlerden biri olan CO_2 adsorpsiyonunun sonuçları verilmektedir. CO_2 adsorpsiyonu farklı oranlarda klinoptilolit içeren adresli örnekler üzerinde uygulanmadan önce, çeşitli önişlemlerden geçirilmiş temsili örnekler üzerinde incelenmiştir.

6.5.1. Önişlemlerin Temsili Örneklerin CO₂ Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkileri

Asit ve baz çözeltileri ile önişlemden geçmiş temsili örnekler ile temsili örneklerin iyon değişimi yoluyla hazırlanan homokatyonik formları kullanılarak gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyon deneylerinde elde edilen deney sonuçlarının irdelenmesine asitle önişlemin etkisinin tartışılması ile başlanacaktır.

6.5.1.1. Asit Çözeltileri ile Önişlemlerin CO₂ Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkileri

Bigadiç yöresinden alınmış alttaki kaba taneli tüfleri temsil eden örneğin farklı konsantrasyonlarda HCl çözeltileri ile önişlemden geçirilmesinden sonra 298 K'de gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyon deneylerinde elde edilen izotermier Şekil 6-18'de verilmektedir.

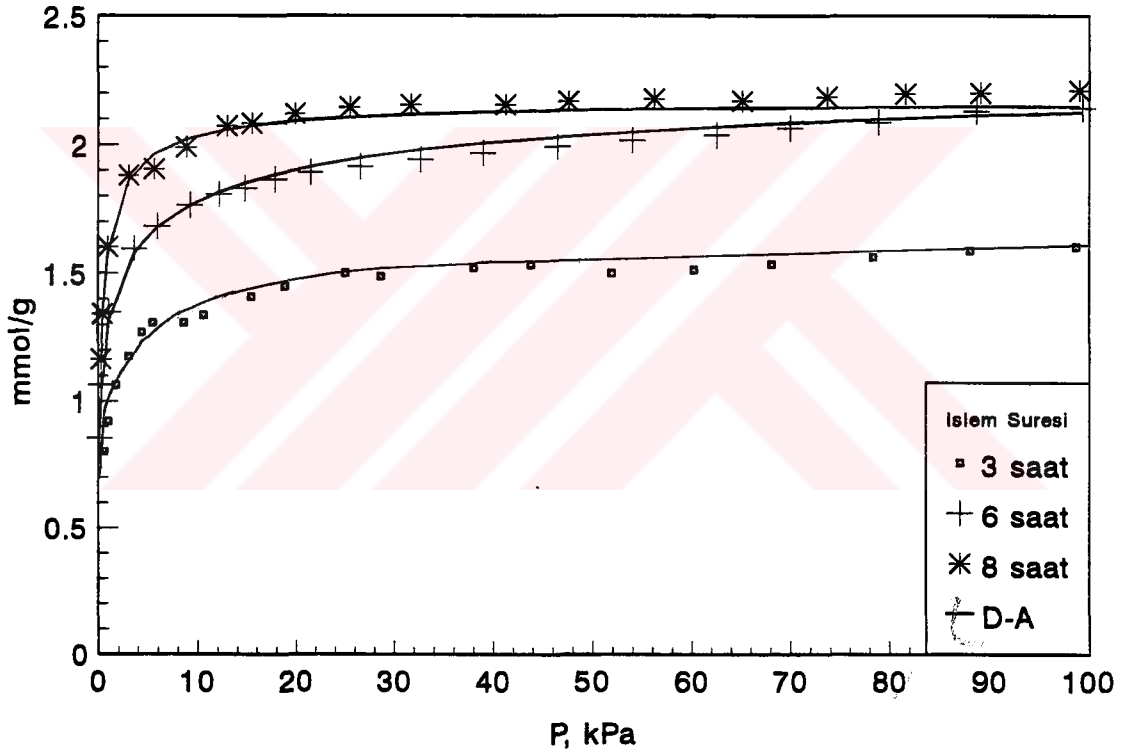


Şekil 6-18 Farklı Konsantrasyonlardaki Asit Çözeltileri ile 6 Saat Süreyle İşlem Görmüş Temsili Kaba Taneli Örneklerin CO₂ Adsorpsiyon İzotermier

Şekilden izlenebileceği gibi örneklerin 100 kPa denge basıncında adsorpladıkları CO₂ miktarı asit konsantrasyonunun azalmasıyla artmaktadır. Kaba temsili örneklerin 0.01, 0.1 ve 0.2 M HCl ile 6 saat süren işlemden sonra adsorpladıkları CO₂ miktarları sırasıyla 2.19, 1.99 ve 1.89 mmol/g olarak saptanmıştır. Örneklerin adsorpladıkları CO₂ miktarları, izotermier daha sonra Şekil 6-23'te verilen orijinal ve

su ile yıkanmış örneklerin adsorpladıkları 2.30 ve 2.24 mmol/g değerlerinden daha düşüktür. Asitle işlem görmüş örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinin orijinal ve su ile yıkanmış örneklerin kapasitelerinden düşük olması, iyon değiştirebildiği gibi adsorban özelliği gösteren killerin ortamdan uzaklaştırılmasından kaynaklanabilmektedir.

0.01 ve 0.1 M HCl çözeltileri ile farklı sürelerde işlem görmüş örneklerin adsorpsiyon izotermi ise Şekil 6-13 ve 6-14'te verilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalarda 0.01 M HCl ile işlem görmüş örneklerin 100 kPa denge basıncında adsorpladıkları CO₂ miktarının asitle işlem süresiyle arttığı saptanmıştır. Buna karşın 0.1 M HCl ile işlem görmüş örneklerin CO₂ adsorplama kapasiteleri işlem süresiyle ters orantılı olarak değişmekte, süre arttıkça azalmaktadır.

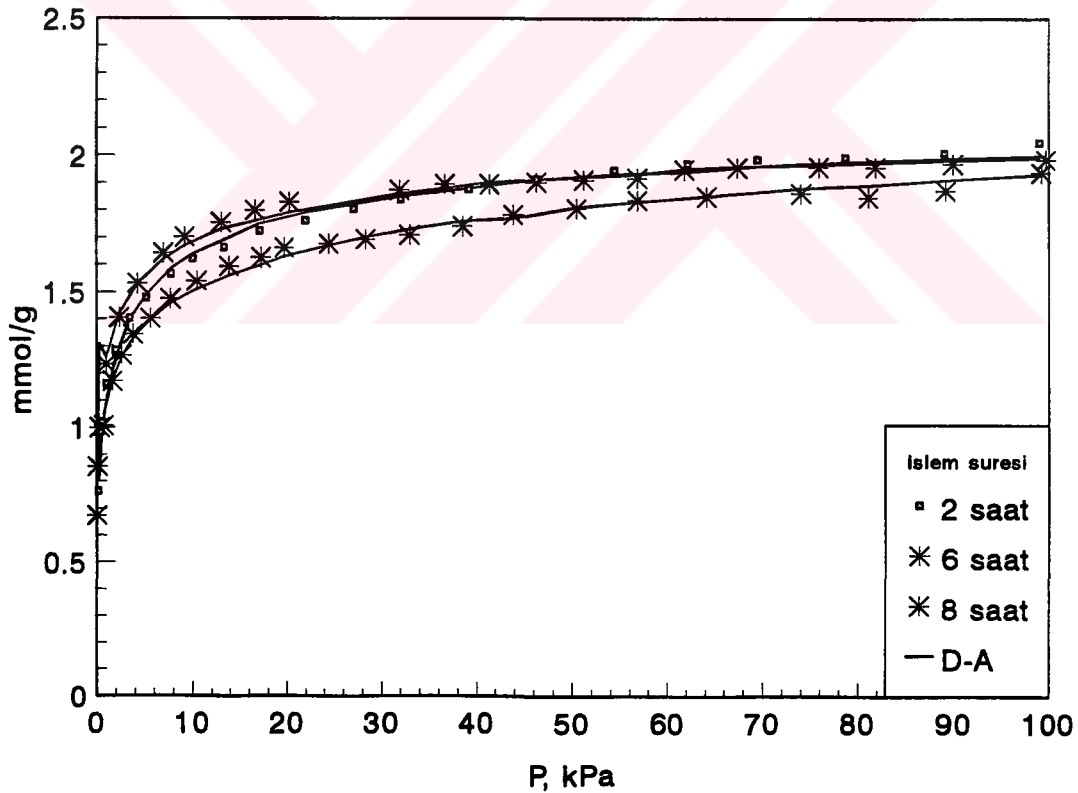


Şekil 6-19. 0.01 M HCl ile Farklı Sürelerde İşlem Görmüş Temsili Kaba Taneli Örneklerin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi

Asitle önişlemlerin zeolitlerde katyonsuzlaşmaya yol açtığı (Dyer,1989) ve zeolitlerin H-formlarının hazırlama yöntemlerinden biri olduğu (Miklosy,1983) bilinmektedir. Önişlemlerin iyon değişim kapasitesi üzerindeki etkilerinin incelendiği Bölüm 6.4.3'de, seyreltik asitle önişlemin, zeolit dışındaki bazı bileşenleri çözdüğü, asit derişiminin artmasıyla ise önce yapıdaki katyonların H₃O⁺ ile değiştirildiği ve giderek

de dealuminasyonun ağır bastığı öne sürülmüştü. Yukarıdaki şekillerde verilen adsorpsiyon izotermi bu sonuçları doğrular niteliktedir.

Zeolitlerin gözeneklerinde, dağılım kuvvetlerinin yanısıra katyonlardan kaynaklanan elektrostatik karakterli enerji alanı içinde, polar olmayan CO₂ moleküllerinin yüksek alan-gradyen kuadrupol momente sahip olduğu bilinmektedir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısına eşit olan isosterik ısı, q_{iso} , 0 K'de adsorpsiyonda etkiyen kuvvetlerin toplamıdır. Barrer ve ç.a.(1970), isosterik ısının (q_{iso}) kuadrupol teriminin Na formundaki 0.54 kkal/mol değerinin asit ile işlem sonucunda düştüğünü ve H formunda 0.41 kkal/mol değerine ulaştığını saptamışlardır. Asit konsantrasyonunun, dolayısıyla da dealuminasyon nedeniyle katyonsuzlaştırmanın artmasıyla kuadrupol terimindeki düşüşün sürdüğü gözlenmiştir. Katı ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim enerjisinin azalması ile de, katı tarafından, daha az CO₂ adsorplandığı bilinmektedir.



Şekil 6-20. 0.10 M HCl ile Farklı Sürelerde İşlem Görmüş Temsili Kaba Taneli Örneklerin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi

Bu bilgiler ışığında, asit konsantrasyonu ve işlem süresine bağlı olarak, adsorplanan CO₂ miktarında gözlenen değişimler oldukça aydınlatıcıdır. 0.01 M HCl ile işlem görmüş örneklerde denenen işlem süreleri içinde dealuminasyondan

kaynaklanan katyonsuzlaşmanın gerçekleşmediği, artan işlem süresiyle adsorplanan CO₂ miktarının artmasından anlaşılmaktadır. 0.01 M HCl ile önışlemden geçmiş örneklerin, orijinal ve su ile yıkanmış örneklerden biraz daha az CO₂ adsorplaması ise, bu işlemin, tüflerde bulunan safsızlıkları ortamdaki uzaklaştırmasından başka, örneklerin kısmen H formlarına dönmelerine yol açtığını göstermektedir.

0.1 M HCl ile değişen sürelerde işlemde geçirilmiş örneklerin CO₂ izotermeleri incelendiği zaman, 0.01 M HCl ile işlem görmüş örneklerin tersine, bu örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinin işlem süresiyle azaldığı görülmektedir. CO₂ adsorpsiyon kapasitesindeki bu azalma, işlem süresinin artmasıyla, kısa sürelerde H formuna dönüşme ve daha uzun sürelerde ise dealuminasyonun yol açtığı katyonsuzlaşmadan kaynaklanmaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi katyonsuzlaşma, adsorpsiyonu katyon sayısı ile artan CO₂'in adsorpsiyonunu ters yönde etkilemektedir.

İzotermelerin şekillerinden, adsorban adsorbat etkileşiminin yüksek olduğu, düşük basınçlarda yüksek kapasitelere ulaşıldığı ve artan basınçla adsorplanan gaz miktarının fazla değişmediği gözlenmektedir.

Asitle işlem görmüş örneklerin deneysel CO₂ izotermlerine Dubinin-Astakhov (D-A) izoterm modeli uygulanmış ve Bölüm 5.5.5'te belirtildiği şekilde karakteristik model parametrelerinin en uygun değerleri saptanmıştır. D-A eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan, en yüksek korelasyon katsayısını veren izoterm parametreleri asit konsantrasyonu ve işlem süresine bağlı olarak, 100 kPa'da ölçülen deneysel kapasitelerle birlikte Tablo 6-14'te verilmiştir.

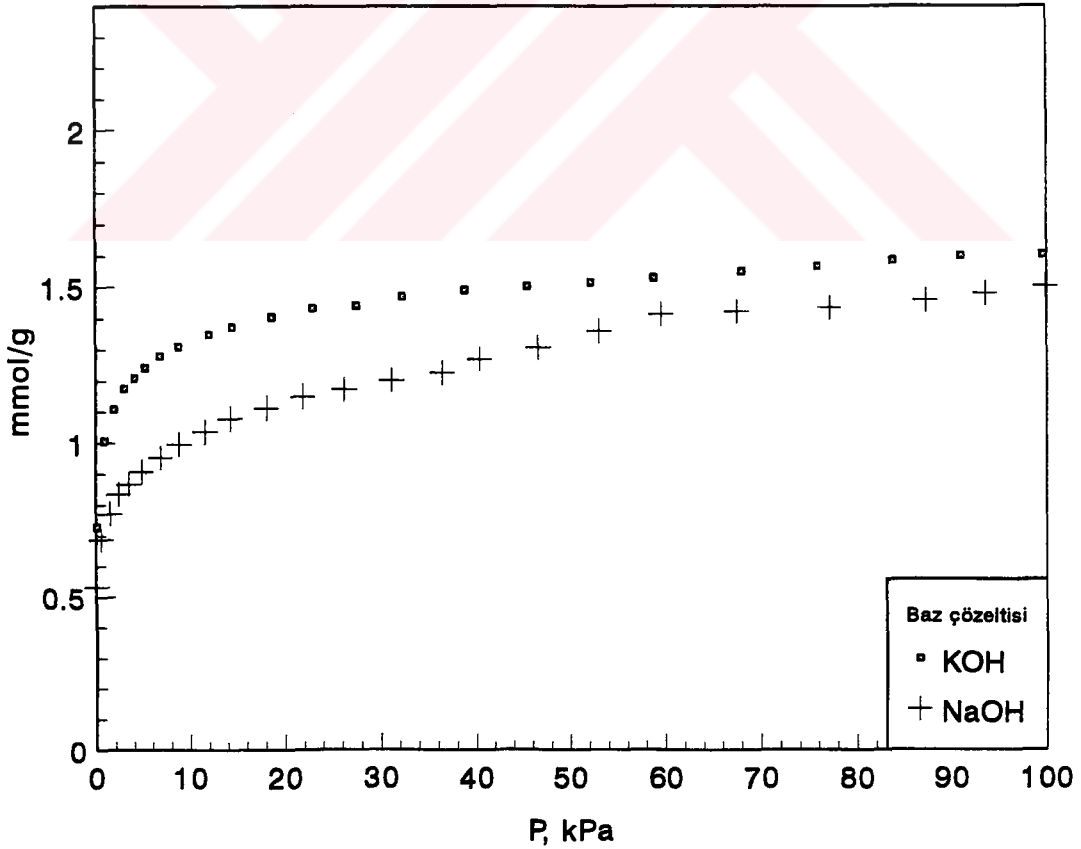
Tablo 6-14 . Farklı Konsantrasyonlardaki Asit Çözeltileri ile İşlem Görmüş Örneklerin Karakteristik D-A Model Parametreleri

Asit Kons, M	İşlem Süresi, h	Q(den), mmol/g	Q(D-A), mmol/g	E, kJ/mol	n
0.01	3	1.47	1.45	23.24	4.7
	6	2.19	2.28	25.10	2.4
	8	2.21	2.16	24.78	4.9
0.10	2	2.04	2.11	21.90	2.9
	6	1.99	2.14	26.11	2.3
	8	1.94	2.31	23.14	1.6
0.20	8	1.89	2.27	20.98	1.7

Tablo 6-14'ten izlenebileceği ve daha önce de belirtildiği gibi 100 kPa denge basıncında adsorplanan CO₂ miktarı asit konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. Bu azalma, bağıl gözenek büyüklüğü ile adsorbat moleküllerinin etkin çapları arasındaki ilişkiyi verdiği öne sürülen (Kotoh, 1992) n sayısında da -bir istisna dışında- görülmektedir. D-A eşitliğinden hesaplanan karakteristik enerji, E, örneklerin adsorplayacağı veya adsorpladığı miktarla doğrudan ilişkili olmayıp esas olarak adsorpsiyon izoterminin izlediği yolu belirlemektedir. 0.1 M asit ile işlemin süresi, yukarıdaki tartışmalarla uyumlu olarak 100 kPa denge basıncında adsorplanan CO₂ miktarının ve n sayısının azalmasına yol açmaktadır

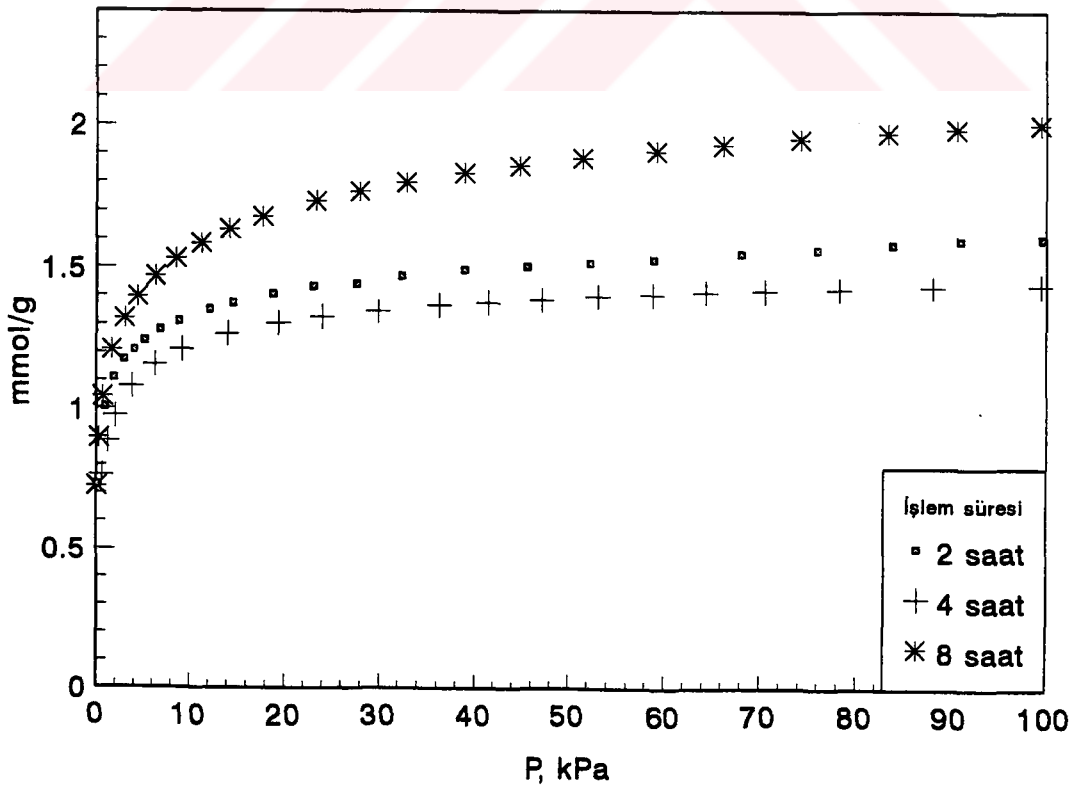
6.5.1.2. Baz Çözeltileri ile Önişlemlerin CO₂ Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkileri

Değişen sürelerde 1 M KOH ve NaOH ile işlem görmüş örneklerin CO₂ adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon üzerinde önişlemde kullanılan bazın etkisini göstermek üzere Şekil 6-21'de, bazla işlem süresinin etkisini göstermek üzere ise Şekil 6-22'de verilmektedir.



Şekil 6-21. İki Saat Süreyle Bazla Önişlem Görmüş Temsili Kaba Taneli Örneklerin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 6-21'den de izlenebildiği gibi 2 saat süreyle KOH ile işlem görmüş örnek NaOH ile işlem görmüş örnekten 100 kPa denge basıncında daha fazla CO_2 adsorplamıştır. Zeolit kristallerinin yanısıra ortamda bulunan yapı dışı (extra-lattice) Al atomlarının çeşitli yöntemlerle T atomu olarak yapıya yerleştirilebildiğine ve bu yöntemlerden birinin de zeolitlerin bazla işleminden geçirilmesi olduğuna daha önceden değinilmişti. Bazla önışlemden geçirilen zeolitlerin kristal yapısı bir yandan ortam pH'ına bağlı olarak çözünürken öte yandan yapı dışı Al bu ortamda tetrahedral bağlanarak yeniden oluşan zeolit kristal yapısında yerini almaktadır (Ilin,1988). Bu iki olay, zeolit yüksek pH ortamında çözünmesi ve yeniden kristallenmesi, birbiriyle yarışır bir şekilde gerçekleşmektedir (Klinowski,1989). Böyle bir işlemle tetrahedral iskelet yapısına Al yerleştirilmesinde KOH'in, NaOH'e göre, daha etkin olduğu saptanmıştır (Hamdan, 1989). Bu durumda KOH ile işlem görmüş örneğin NaOH ile işlem görmüş örnekten daha fazla CO_2 adsorplaması, Al'un yerleştirilmesiyle, yapıda oluşan net eksi yükü dengeleyen katyon sayısının artmasına bağlanabilir. Bu olgunun ikinci bir nedeni daha olabilir. Bazla işlem sonrasında kristal yapıdaki katyonların bazın ilgili katyonu ile değişebilmektedir. Bir başka deyişle KOH ile işlem sonucunda örnekler K formuna, NaOH ile işlemde ise Na formuna dönüşebilmektedir. CO_2 adsorpsiyonunda katyon formunun daha ayrıntılı incelendiği ilerideki bölümlerde de belirtildiği gibi, örneklerin K formu, Na formuna kıyasla daha fazla CO_2 adsorplayabilmektedir.



Şekil 6-22. 1 M KOH ile Farklı Sürelerde İşlem Görmüş Temsili Kaba Örneklerin CO_2 Adsorpsiyon İzotermi

Bazla önişlemede artan sürenin etkisi, farklı sürelerde KOH ile işlem görmüş klinoptilolit örneklerinin CO₂ adsorpsiyon izotermelerinden de görülebilmektedir. Şekil 6-22'de CO₂ adsorpsiyon izotermeleri verilen, 2, 4 ve 8 saat boyunca 1 M KOH ile işlem görmüş örnekler, 100 kPa denge basıncında sırasıyla 1.608, 1.419 ve 2.106 mmol/g CO₂ adsorplamıştır. Bazla işlem boyunca kristal yapı çözünmekte, ortamda bulunan Al atomları Al(OH)₃'e dönüşmektedir. Ortamda, gözenekleri tıkayacak konumlarda çökelmiş Al(OH)₃, CO₂ moleküllerinin var olan adsorpsiyon merkezlerine erişmesini engelleyecektir. Bazla işlemin başlarında CO₂ adsorpsiyon kapasitesi bu nedenle bir minimum veriyor olabilir. İşlem süresinin artmasıyla Al, ortamda bulunan Na ile sodyum aluminat oluşturabilmektedir. Suda çözünebilen bir bileşik olan sodyum aluminat ise su ile ortamdan uzaklaşmaktadır. Böylece gözenekleri tıkayan yapılar sulu çözeltiye geçmekte, gözenekler serbestleşmektedir. Minimum gösterdikten sonra CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin artması bu olaydan kaynaklanabilir.

Bazla önişlemin, zeolitler üzerindeki etkisini ayrıntılı olarak saptamakta, iyon değişimi gibi CO₂ adsorpsiyonu da yeterli olmamaktadır. Daha önceden de belirtildiği gibi Si ve Al NMR teknikleri kullanılmadan kesin bir sonuca varmak olası değildir.

6.5.1.3. Tuz Çözeltileri ile Önişlemlerin CO₂ Adsorpsiyonu Üzerindeki Etkileri: Katyon Formlarının CO₂ Adsorpsiyonları

Na, K ve Ca formları ile NH₄⁺ değişimi yoluyla H formu hazırlanmış temsili kaba ve ince taneli örneklerin CO₂ adsorpsiyon izotermeleri, sırasıyla, Şekil 6-23 ve 6-24'te verilmektedir. Şekillerde kıyaslama amacıyla orijinal ve su ile yıkanmış örneklerin izotermeleri de gösterilmiştir.

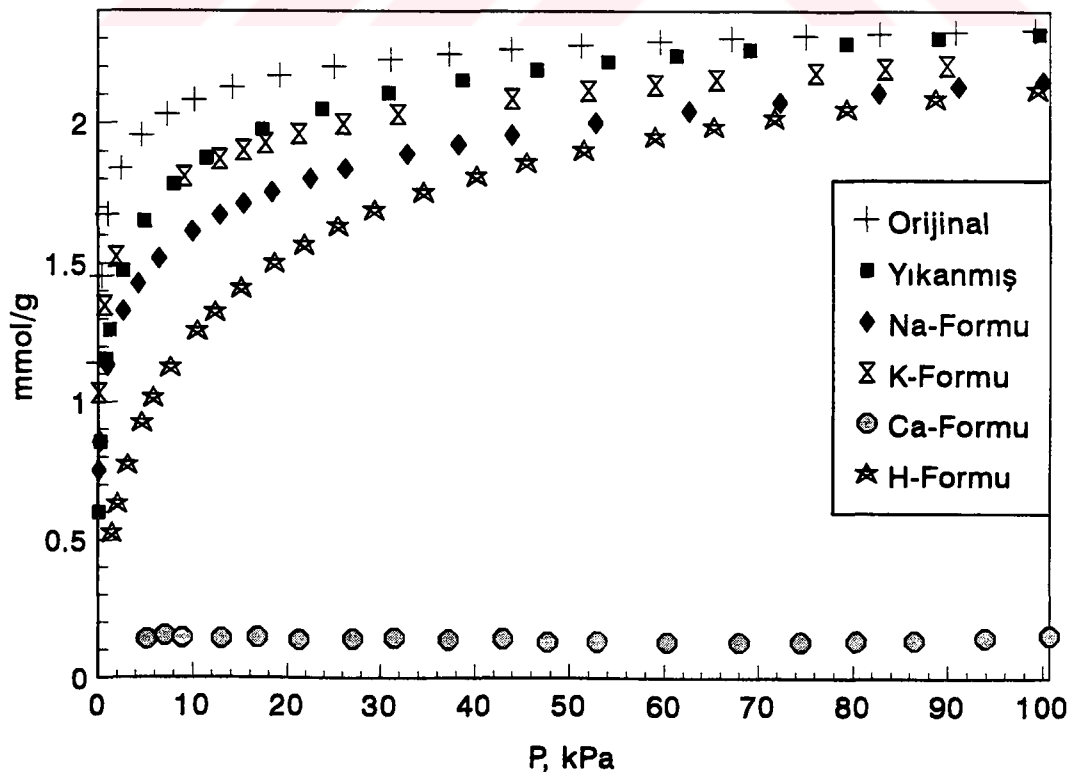
İzotermelerin izlediği yollar ve 100 kPa denge basıncında adsorplanan CO₂ miktarları katyon formuyla değişmektedir. Verilen basınçta orijinal ve su ile yıkanmış temsili kaba taneli örneğin ve, K, Na, H ve Ca formlarının 300 K sıcaklıkta adsorpladıkları CO₂ miktarları sırasıyla 2.30, 2.24, 2.22, 2.15, 2.11 ve 0.16 mmol/g olarak saptanmıştır. Aynı basınçta orijinal ve su ile yıkanmış ince taneli örnek ile bu örneğin K, Na, H ve Ca formları, sırasıyla, 0.92, 1.05, 2.38, 2.44, 2.34 ve 0.83 mmol/g CO₂ adsorplamıştır.

Şekil 6-23 ve 6-24'ten ,temsili kaba taneli örneğin, orijinal ve su ile yıkanmış olanlarının homokatyonik formlarından daha fazla, orijinal ve su ile yıkanmış temsili ince taneli örneklerin ise homokatyonik formlarından daha az CO₂ adsorpladıkları

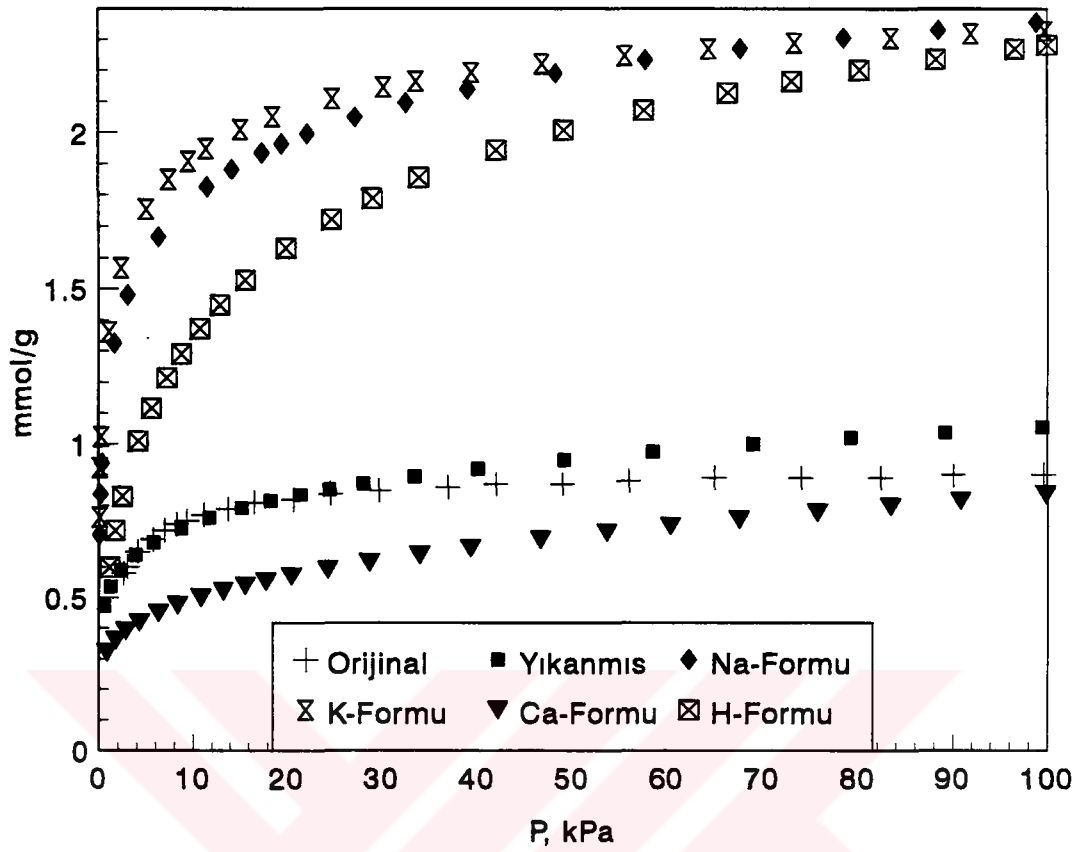
görülmektedir. Yine aynı şekillerden, kaba ve ince taneli örneğin her ikisinin de K formunda en yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları izlenebilmektedir.

Klinoptilolit mineralinin birim hücresinde kristalografik bilgilere göre altı Al^{+3} atomu bulunmaktadır (Ackley,1991b). Bir başka deyişle, kristal yapının birim hücresinde Al atomundan kaynaklanan (-) yük fazlasını dengelemek için altı tane tek değerli veya üç tane iki değerli katyon bulunması gerekmektedir. Bu durumda Ca klinoptilolit birim hücresinde Na ve K-klinoptilolite göre daha az sayıda katyon bulunmaktadır. Az sayıdaki katyonun klinoptilolit etkin gözenek hacmini büyütmesi ve bunun sonucu olarak da daha fazla adsorbat molekülünün gözeneklere dolmasına yol açması beklenir. Hem sayıca daha fazla olan hem de Ca atomundan (1.98 Å) daha büyük iyonik çapa sahip olan K (2.66 Å) atomunun ise gözenekleri tıkaması beklenir. CO_2 adsorpsiyonu bu beklentilerin tersine bir davranış göstermektedir.

CO_2 gibi, katyon ortamında alan-gradyen kuadrupol momentini artıran moleküllerin adsorpsiyonu birim hücrede yer alan katyon sayısı ile değişmektedir (Michelena, 1977; Shiralkar,1985). Dolayısıyla da gözenek hacminin büyümesine yol açan Ca katyonu birim hücrede katyon sayısının azalmasına da yol açarak katı-adsorbat etkileşimini azaltmakta ve CO_2 adsorpsiyonunda daha düşük kapasitelere yol açmaktadır. Ca formundaki klinoptilolit örneklerinin tüm denge basınçlarında diğer katyon formlarından çok daha az CO_2 adsorplaması bu şekilde kısmen açıklanabilmektedir.



Şekil 6-23. Farklı Katyon Formlarındaki Temsili Kaba Taneli Örneklerin CO_2 Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 6-24. Farklı Katyon Formlarındaki Temsili İnce Taneli Örneklerin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi

Ca klinoptilolitlerin diğer katyon formlarından çok daha az CO₂ adsorplama nedenlerinden bir diğeri de klinoptilolitinin gözenek yapısı ve gözeneklerdeki katyon konumlarıdır. Gözeneklerde A ve B kanallarının C kanalıyla kesiştiği noktalarda yer alan M1 ve özellikle de M2 katyon konumlarında bulunan Ca katyonu, kanallar içindeki moleküler trafiği tıkayarak 3.3 Å etkin çapa sahip CO₂ moleküllerinin bu noktalardan geçişini yavaşlatmakta, belki de moleküler elek özelliği göstererek CO₂ geçişini tümüyle engellemektedir. Özellikle M2 konumu Ca tarafından işgal edildiğinde 8 T'li halkaya sahip gözenegin (4.7*4.1 Å) tamamen tıkanacağı açıktır.

K ve Na formundaki örneklerde teorik olarak klinoptilolitinin birim hücresinde altı tane tek değerli katyon bulunması gerekmektedir. Klinoptilolitinin birim hücresinde katyon sayısının artmasıyla, dağılım kuvvetleri yanısıra zeolitlerin adsorpsiyon uygulamalarında etkin olan elektrostatik karakterli katyon-adsorbat etkileşim enerjileri de artacağından K ve Na klinoptilolitler, Ca ve H klinoptilolitlerden daha fazla CO₂ adsorplamaktadır. Bu iki örneğin diğer katyon formlarından daha fazla CO₂ adsorplama nedenlerinden biri de Ca formunda olduğu gibi klinoptilolitinin gözenek yapısı ve katyon konumları ile açıklanabilmektedir.

K, klinoptilolit C kanalında, 8 T'li halkaya sahip gözenğin merkezinde bulunan M3 katyon konumunu, Na ise Ca gibi farklı yoğunlukta A kanalındaki M1 ve B kanalındaki M2 konumunu işgal etmektedirler. Na'un A kanalındaki M1, Ca'un ise B kanalındaki M2 konumunu işgal etme olasılıkları daha yüksektir (Koyama,1977). Örneklerin tamamen K formuna dönüştürülmesi ile K en yüksek koordinasyonla bağlanabildiği M3 konumunu işgal edecektir. M3 konumunun işgal edilmesiyle ise bu konuma yakın olan M1 konumu, iki katyon konumu aynı anda işgal edilemeyeceğinden, boş kalmaktadır. M1 konumunun A ve C kanallarının kesişim noktasında bulunduğu düşünülürse, bu konumun boşalması, klinoptilolit kanal yapısında bulunan en büyük kanal olan 10 T'li halkanın serbestleşmesini ve adsorbat moleküllerinin bu kanalda ve bu kanala bağlı diğer kanallardaki boşluklara erişmesini kolaylaştırmaktadır. Klopp ve ç.a. (1980) gerçekleştirdikleri çalışmada K iyonu değiştirilmiş klinoptilolit gözenek hacminin arttığını gözlemlemişlerdir. Bu durum, K formundaki temsili kaba ve ince taneli örneklerin diğer katyon formlarına göre daha fazla miktarda CO₂ adsorplamalarını açıklamaktadır.

Klinoptilolit gözeneklerinde bulunan katyonların elektrik yüklerinin artmasıyla CO₂ adsorpsiyonunun da arttığını ileri sürdükleri çalışmada Minato ve ç.a. (1970), adsorpsiyon kapasitesindeki artışın Li > Na > K katyon sırasıyla değiştiğini saptamışlardır. Buna karşın K formundaki klinoptilolit, diğer katyon formlarından daha fazla CO₂ adsorpladığını saptayan çalışmalar da bulunmaktadır (Galabova;1978) Bu çalışmada da Na formundaki temsili kaba klinoptilolit örneklerinin K formundaki örneklerden daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. İnce taneli örneklerde de yaklaşık 75 kPa'a kadar K formu daha yüksek kapasiteler vermiştir. Na'un M1 konumunda bulunma olasılığı, M2 konumunda bulunma olasılığından daha yüksektir. 7.2 * 4.4 Å boyutuna sahip 10 T'li gözenek merkezinde bulunan M1 konumunun Na tarafından işgal edilmesi, CO₂ moleküllerinin bu gözenekten (A) geçişini yavaşlatacağından, Na formundaki örneklerin, bu çalışmada olduğu gibi K formuna kıyasla daha düşük kapasiteler vermeleri beklenir.

Örneklerin tamamen Na formuna dönüştürülememesi durumunda, klinoptilolit örneklerinde bulunan değiştirilmemiş K M3 konumunda bulunacaktır. İyon değişimi sonucunda yapıya giren Na, yüksek koordinasyonla bağlanmış olan K atomunu bulunduğu konumdan tamamen uzaklaştıramamaktadır. K iyonunun Na iyonu ile kısmen değişmesi ve M1-M3 katyon konumlarının yasak katyon konumu çiftlerinden olması nedeniyle, Na iyonu M1 konumunu değil M2 konumunu işgal edecektir. Bu durumda da yalnızca klinoptilolit kanal sistemindeki 10 T'li A kanalı adsorbat moleküllerinin geçişine açık olacaktır.

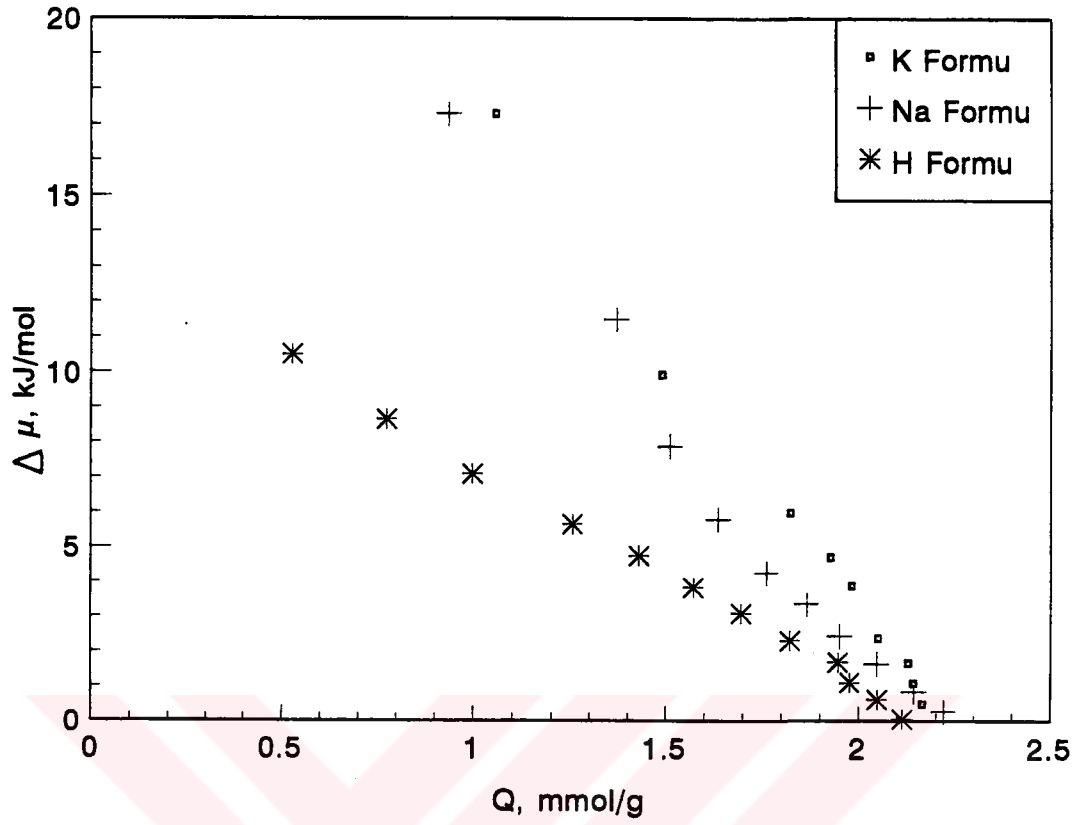
H formundaki temsili kaba taneli örnek orijinal, su ile yıkanmış, Na ve K formundan az, Ca formundan fazla miktarda CO₂ adsorplamıştır. H formu, iyon değişimiyle NH₄⁺ yerleştirilmesi ve örneklerin vakum altında, 673 K sıcaklıkta kalsine edilmesiyle hazırlanmıştır. NH₄⁺ ve dolayısıyla da aynı konumlarda kalması muhtemel H⁺ katyonlarının hangi katyon konumlarını işgal ettiği bilinmemektedir (Mortier, 1981). Ancak H⁺ formundaki klinoptilolitin gözenek hacminin diğer katyon formlarına göre daha büyük olduğu belirlenmiştir (Barrer, 1964). H⁺ katyonu diğer katyonlardan daha küçük olduğundan ve yapıdaki oksijen atomlarıyla sıkı sıkıya bağlandığından, H⁺ formunda adsorpsiyona elverişli hacimler oluşmaktadır (Shiralkar, 1984). Büyük etkin gözenek hacmine sahip olmasına rağmen H formu ile, Na ve K klinoptilolitten daha az CO₂ adsorplanması, polar karakter taşımayan H atomuyla kaplı yüzey ile kuadrupol karakter taşıyan CO₂ moleküllerinin arasındaki etkileşim zayıflığından (Barrer, 1978) kaynaklanmaktadır.

CO₂ moleküllerinin hangi katyon formundaki zeolitte daha fazla adsorplandığı kimyasal ilginin farklılaşmasından da nicel olarak görülebilmektedir. Bir gaz tersinir ve izotermal olarak standart P₀ basıncındaki (760 Torr) gaz fazdan, P denge basıncındaki adsorbat-adsorban karışımına geçerken potansiyel kaybetmektedir. Adsorbatın ideal olmadığı gözardı edilerek kimyasal ilgi,

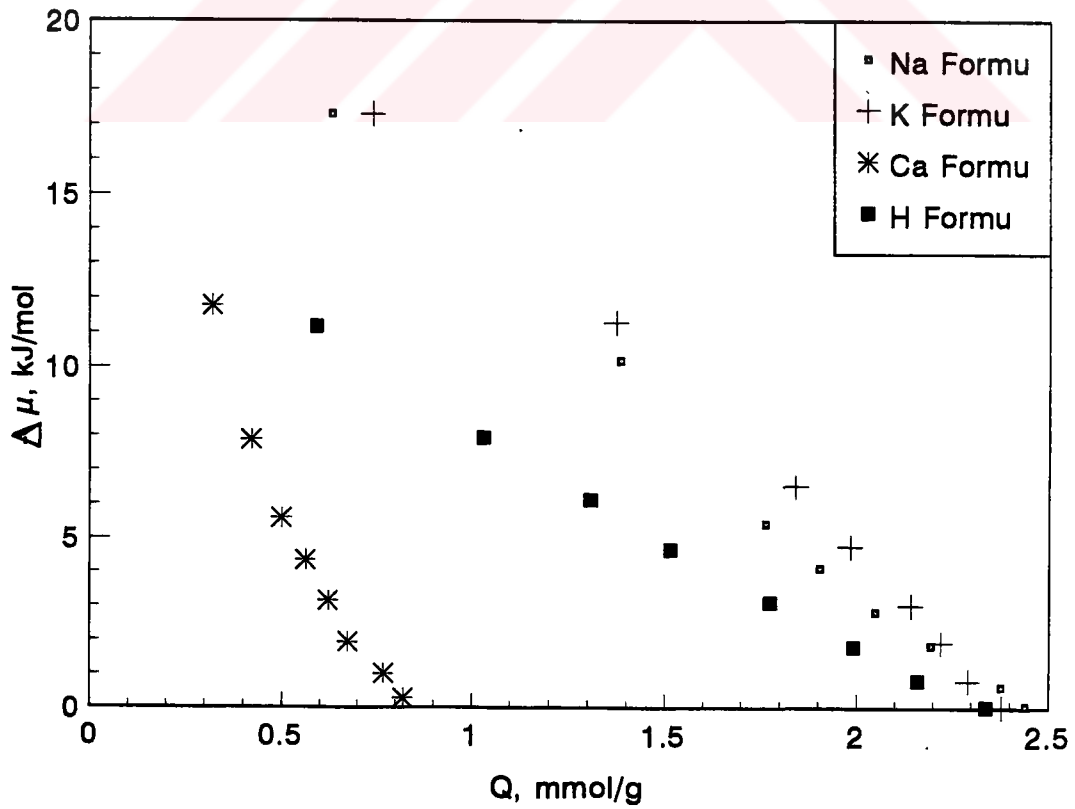
$$\Delta\mu = RT \ln(P/P_0)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır. $\Delta\mu$ 'nın değeri adsorbatın adsorbana karşı gösterdiği kimyasal ilginin nicel göstergesidir. $\Delta\mu$ değerlerinin adsorplanan gaz moleküllerinin miktarına karşı grafiğe geçirilmesi, adsorplanan moleküllerin zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlara karşı ilgisinin değişimini vermektedir (Joshi, 1993).

Farklı katyon formundaki temsili kaba taneli örnekler üzerinde CO₂ adsorpsiyonu için hesaplanan $\Delta\mu$ değerlerinin adsorplanan miktarla değişimi kaba taneli örnekler için Şekil 6-25'te, ince taneli örnekler için ise Şekil 6-26'da verilmektedir. Düşük denge basınçlarında, çok az CO₂ adsorplayarak doygunluğa ulaştığından Ca formundaki örnek için $\Delta\mu$ değerleri hesaplanamamış, bu nedenle Şekil 6-25'te verilmemiştir. Temsili örneklerde kimyasal ilginin K>Na>H>Ca sırasıyla değiştiği görülmektedir. İnce taneli örneklerde Na ve K'un sıralanmadaki yerlerinin yaklaşık 75 kPa'dan sonra değiştiği Şekil 6-24'ten görülebilmektedir. Kimyasal ilgi, K ve Na formundaki örneklerde, adsorplanan miktarın artmasıyla, H formundaki örneğe kıyasla daha hızlı azalmaktadır.



Şekil 6-25. Kaba Temsili Örneğin CO_2 Adsorpsiyonunda Kimyasal İlginin ($\Delta\mu$) Katyon Formu ile Değişimi

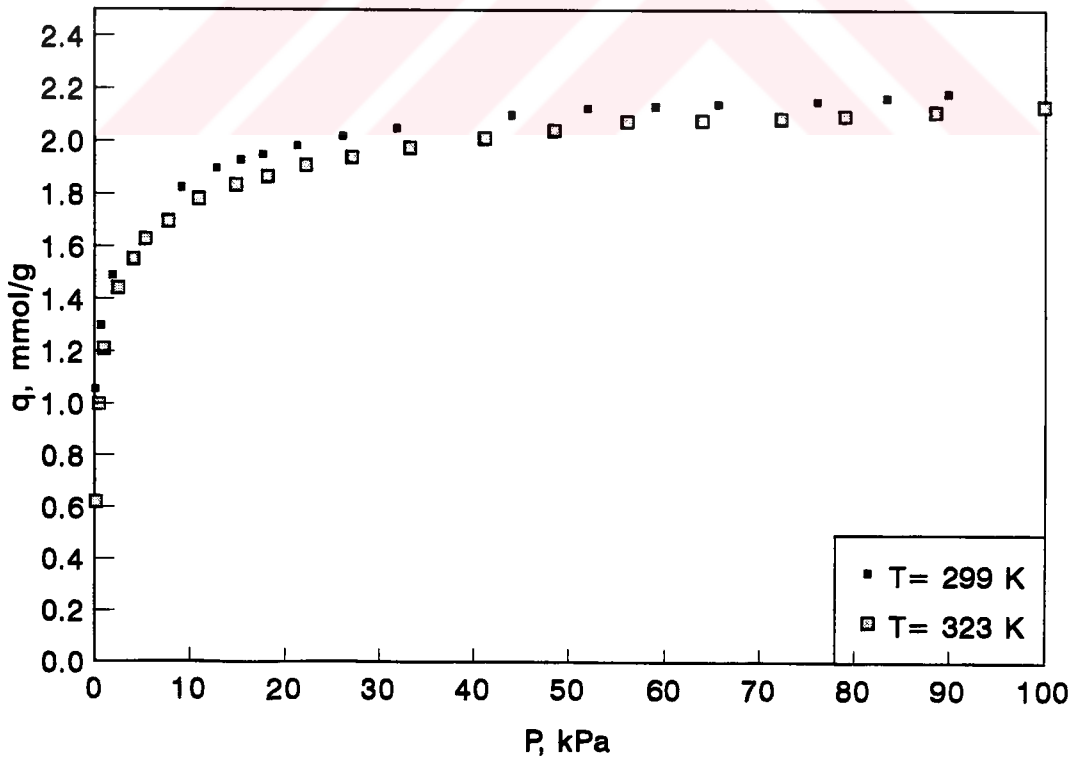


Şekil 6-26. İnce Temsili Örneğin CO_2 Adsorpsiyonunda Kimyasal İlginin ($\Delta\mu$) Katyon Formu ile Değişimi

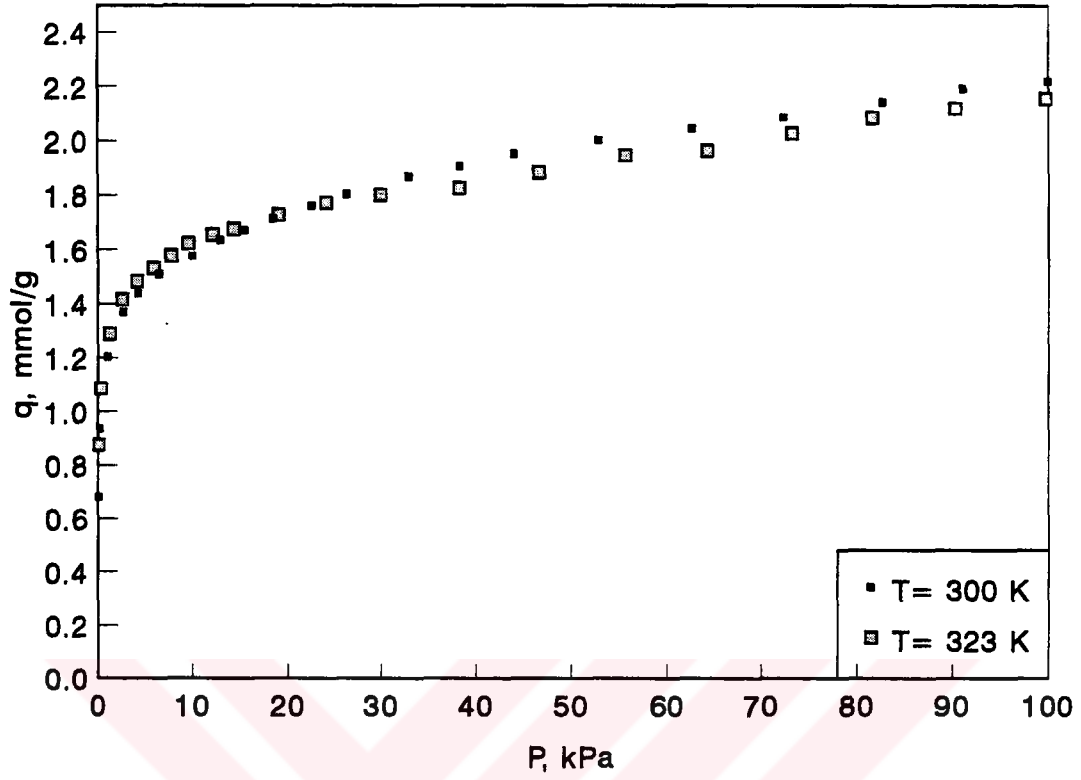
Adsorplanan CO₂ moleküllerinin K formundaki temsili kaba klinoptilolit örneğini tercih ettiği farklı sıcaklıklarda elde edilen izotermlerden hesaplanan izosterik ısı değerindeki değişimlerden de anlaşılmaktadır. Örneklerin izosterik ısıları Clausius-Clapeyron eşitliği olarak bilinen ve aşağıda verilmiş olan eşitlik yardımıyla adsorplanmış CO₂'in sabit değerlerinde hesaplanmıştır.

$$Q_{iso} = R \cdot T^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q$$

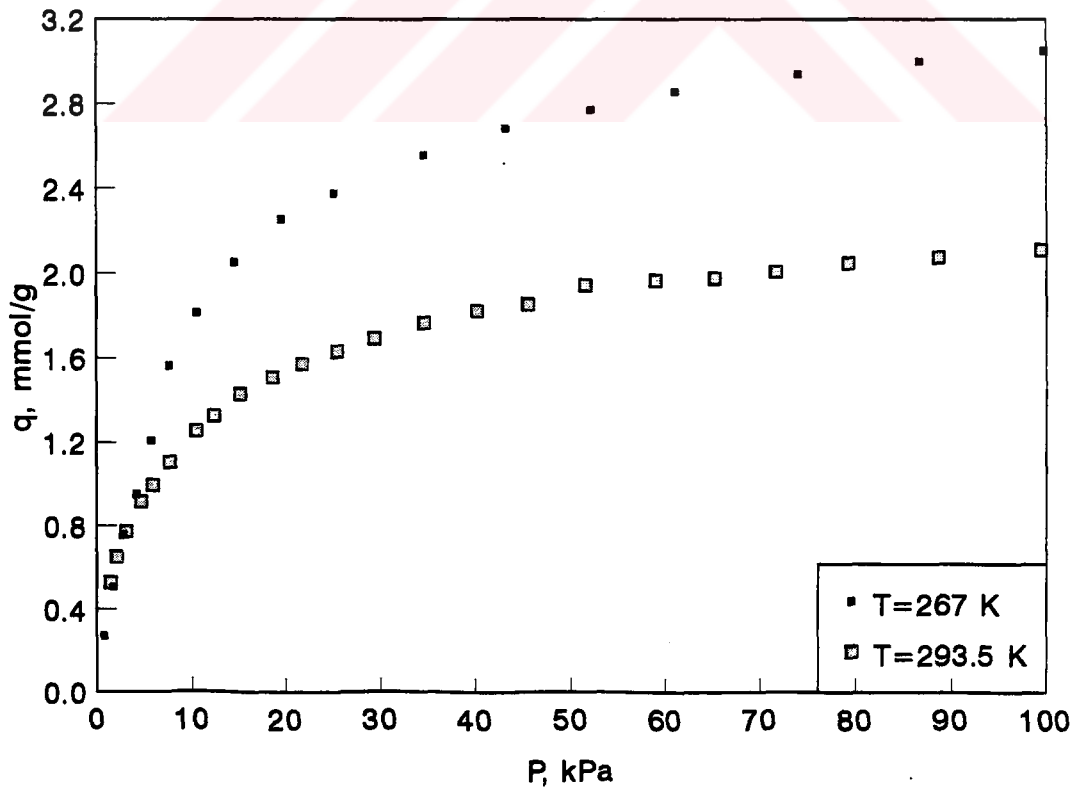
Temsili kaba taneli örneklerin farklı katyon formları ile iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen izotermeler Şekil 6-27, 6-28 ve 6-29'da, bu izotermelerden hesaplanan izosterik ısı değerlerinin yüzey kaplanması ile değişimleri ise Şekil 6-30'da verilmektedir. Kaba taneli örneğin Ca formu için izosterik ısı değişimi hesaplanamadığından şekilde bu katyon formuna yer verilmemiştir. İnce taneli örneklerin homokatyonik formları üzerinde iki ayrı sıcaklıkta elde edilen izotermeler ile izosterik ısı değişimleri ise Şekil 6-31, 6-32, 6-33 ve 6-34'te verilmektedir.



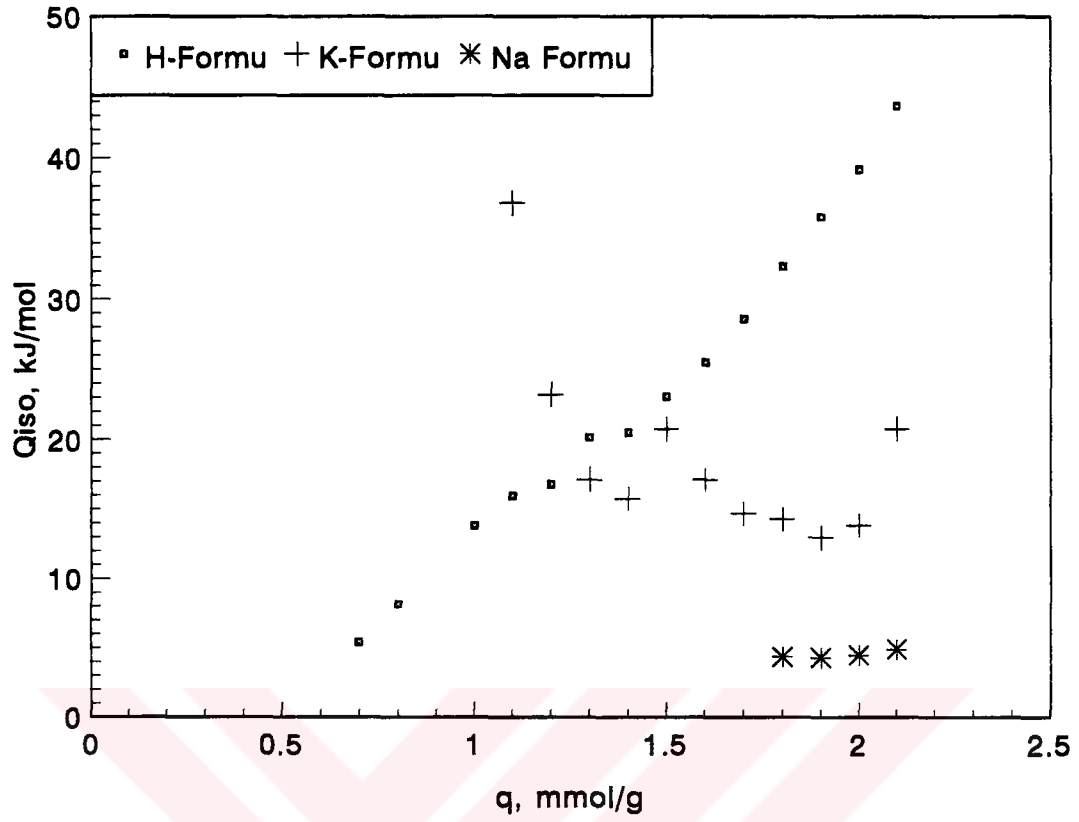
Şekil 6-27. Kaba taneli Örneğin K Formu ile İki Ayrı Sıcaklıkta Elde Edilen CO₂ Adsorpsiyon İzotermeler.



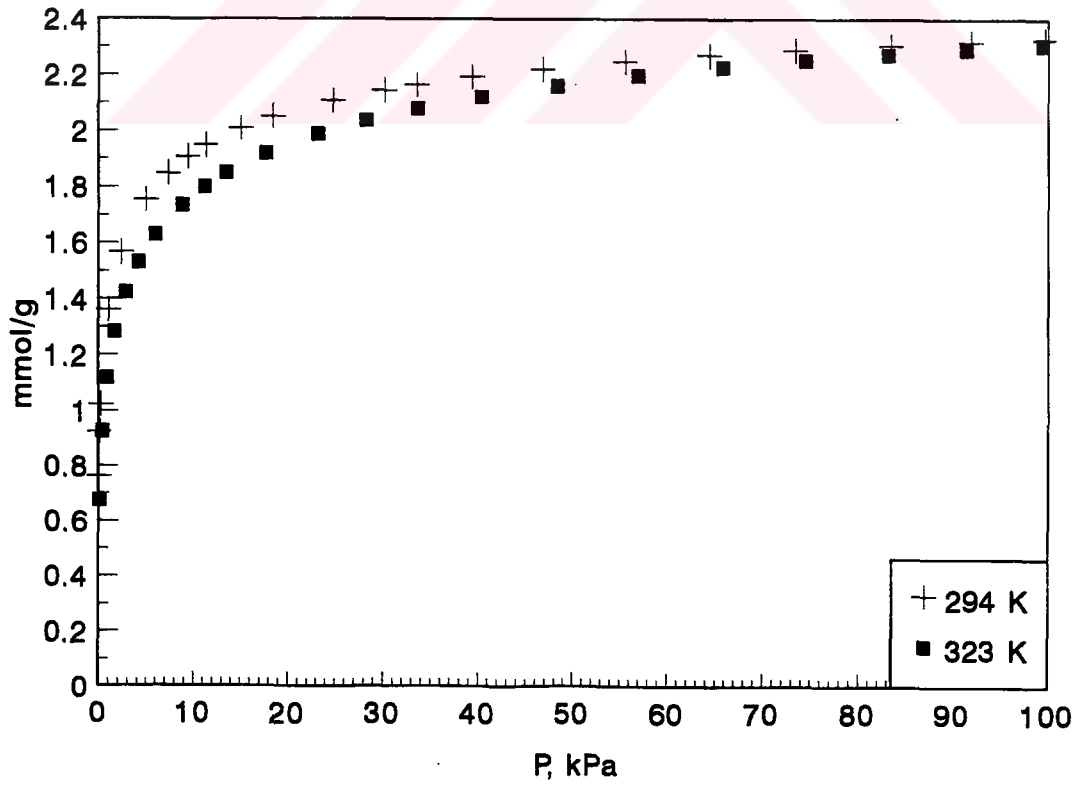
Şekil 6-28. Kaba taneli Örneğin Na Formu ile İki Ayrı Sıcaklıkta Elde Edilen CO_2 Adsorpsiyon İzotermi.



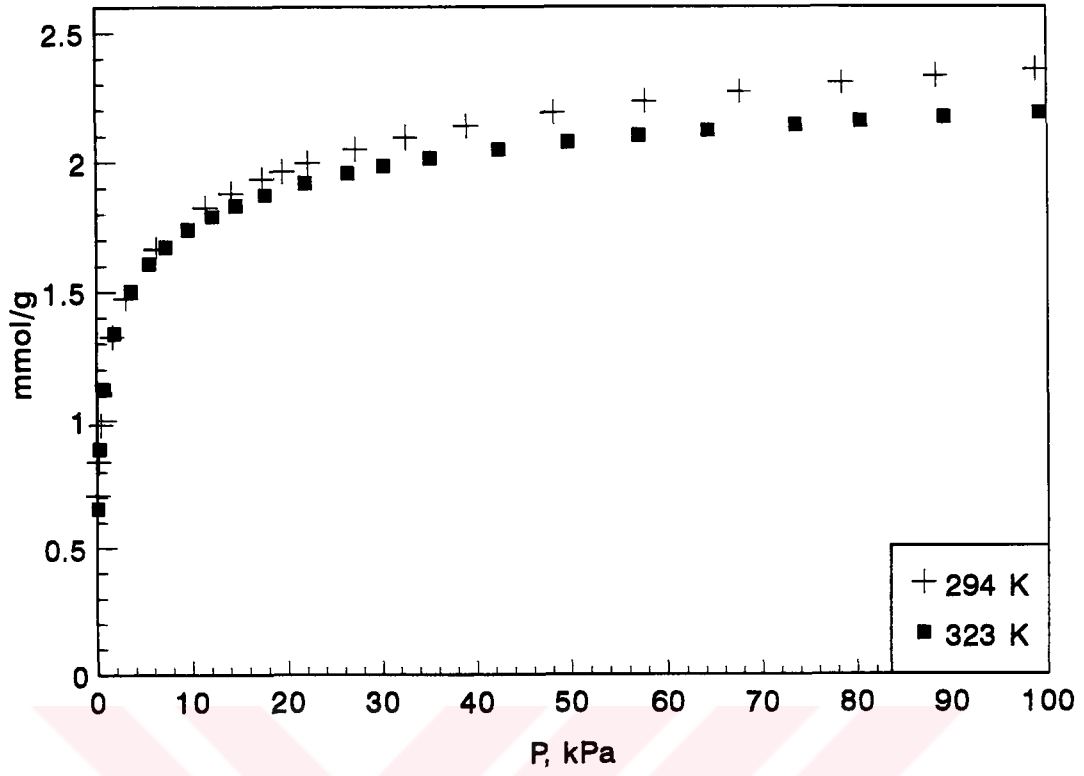
Şekil 6-29. Kaba taneli Örneğin H Formu ile İki Ayrı Sıcaklıkta Elde Edilen CO_2 Adsorpsiyon İzotermi.



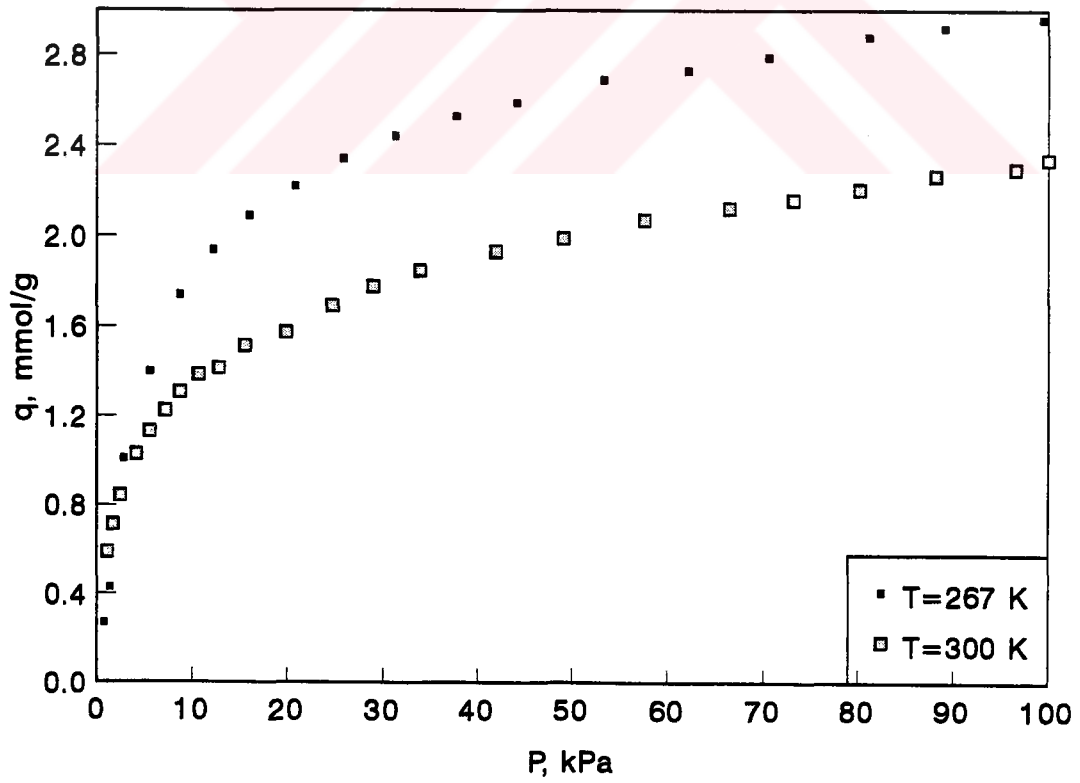
Şekil 6-30. Kaba Taneli Örnekler Üzerindeki CO_2 Adsorpsiyonunda İzosterik Isıların Değişimi



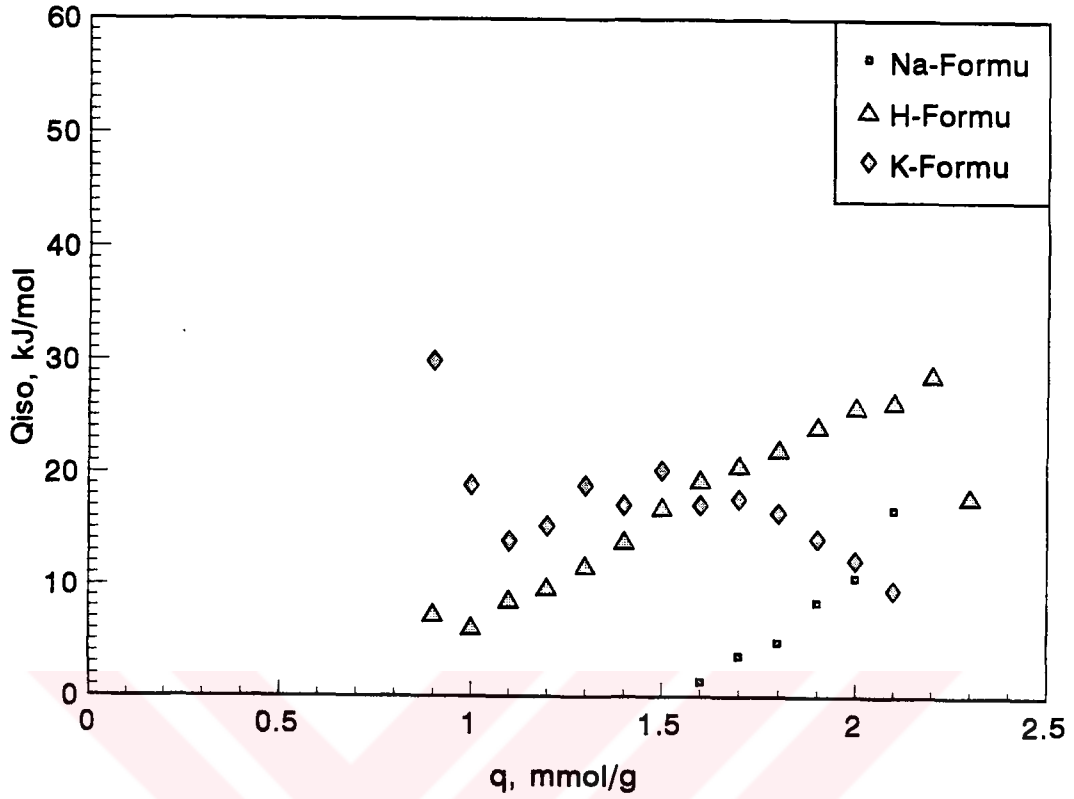
Şekil 6-31. İnce Taneli Örneğin K Formu İle İki Ayrı Sıcaklıkta Elde Edilen CO_2 Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 6-32. İnce Taneli Örneğin Na Formu İle İki Ayrı Sıcaklıkta Elde Edilen CO₂ Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 6-33. İnce Taneli Örneğin H Formu İle İki Ayrı Sıcaklıkta Elde Edilen CO₂ Adsorpsiyon İzotermi



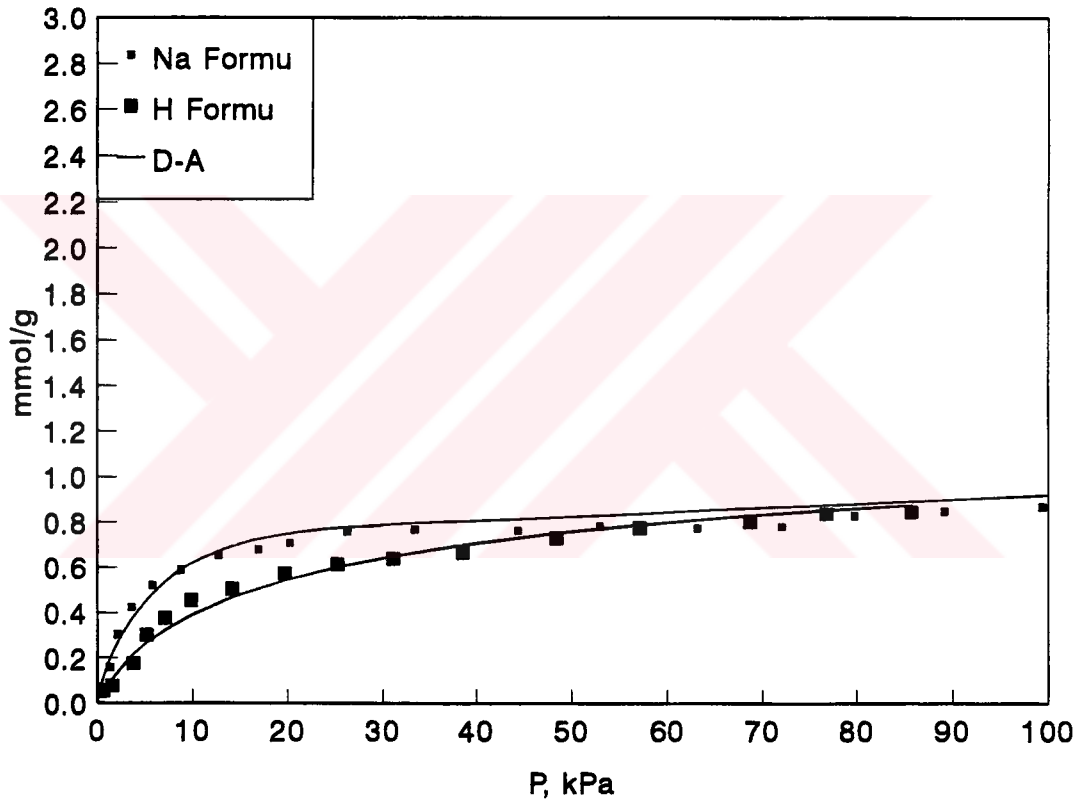
Şekil 6-34. İnce Taneli Örnekler Üzerindeki CO₂ Adsorpsiyonunda İzosterik Isıların Değişimi

K formundaki temsili kaba taneli klinoptilolit ile adsorbat molekülleri arasında başlangıçtaki yüksek etkileşim sonucu, fazla miktarda ısı açığa çıkarılarak CO₂ adsorplanmakta, dolayısıyla da yüksek izosterik ısı değerleri elde edilmektedir. Adsorplanan CO₂ miktarı arttıkça izosterik ısıda azalma görülmektedir. Şekil 6-30'da verilen eğrinin şekli K klinoptilolit adsorpsiyon yüzeylerindeki enerji dağılımının heterojen olduğunu (Golden, 1991) göstermektedir. K klinoptilolitteki yüzeyin enerji açısından heterojenliğine karşılık Na ve H klinoptilolit yüzeylerindeki enerji dağılımları için aynı yargıya varmak olası değildir. H klinoptilolit izosterik ısı adsorplanan CO₂ miktarıyla artmaktadır ki bu da CO₂'in H klinoptilolit üzerindeki adsorpsiyonunda adsorbat-katı etkileşiminden çok adsorbat-adsorbat etkileşiminin rol oynadığını (Dzhigit, 1984) göstermektedir.

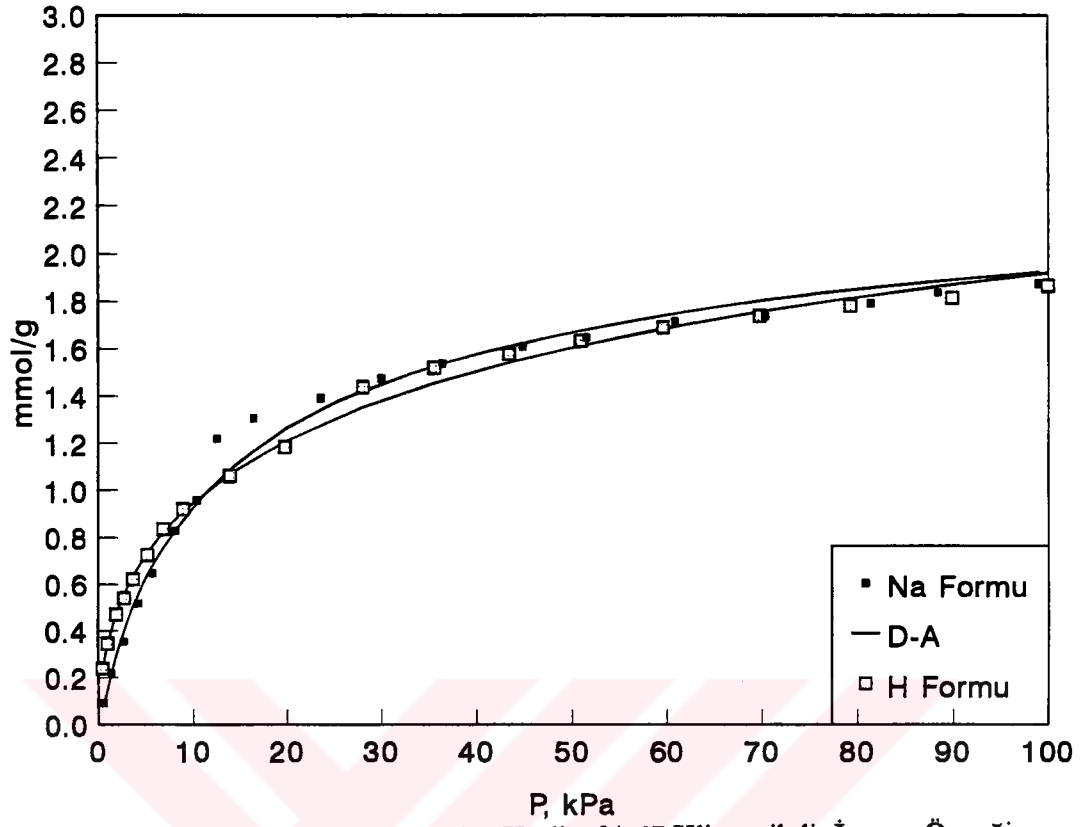
İnce taneli örneklerde de K klinoptilolit yüzeyindeki enerji dağılımının heterojen olduğu görülmektedir. Adsorplanan gaz miktarının artmasıyla izosterik ısıda görülen azalma bu vargının göstergesidir. Na ve H formundaki ince taneli örnekler için ise adsorplanan gaz miktarı ile artma eğilimi gösteren izosterik ısı, adsorpsiyonda adsorbat-adsorbat etkileşiminin rol oynadığının göstergesidir. Ca formunda da aynı etki adsorplanan CO₂'in daha düşük değerlerinde etkili olmaktadır.

6.5.2. Farklı Klinoptilolit İÇeriğine Sahip Örneklerin CO₂ Adsorpsiyonu ve İzotermere Model Denklem Uyarlanması

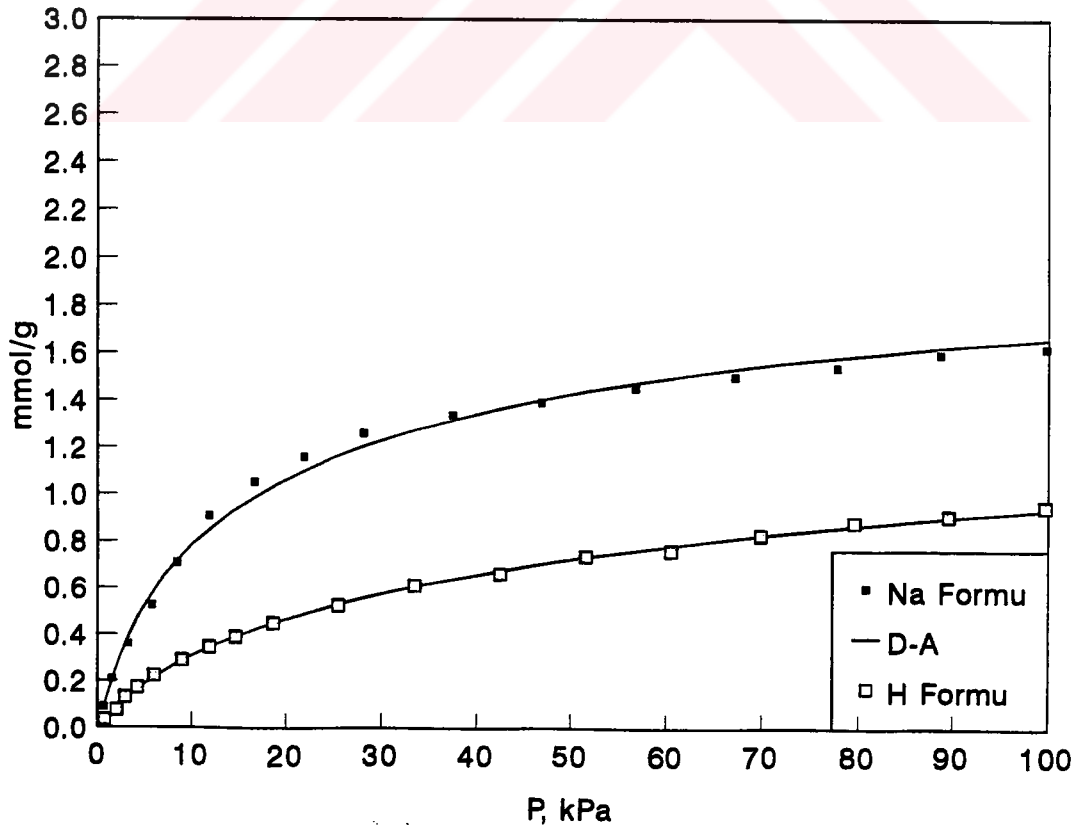
Bigadiç yöresinde 5 km²'lik bir alandan, 4 kesit ve üç sondaj kuyusundan alınmış, farklı oranlarda klinoptilolit içeren tüf örneklerinin Na ve H formları üzerinde gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyon deneylerinde elde edilen izotermier 6-35 ile 6-49 numaraları arasındaki şekillerde verilmektedir.



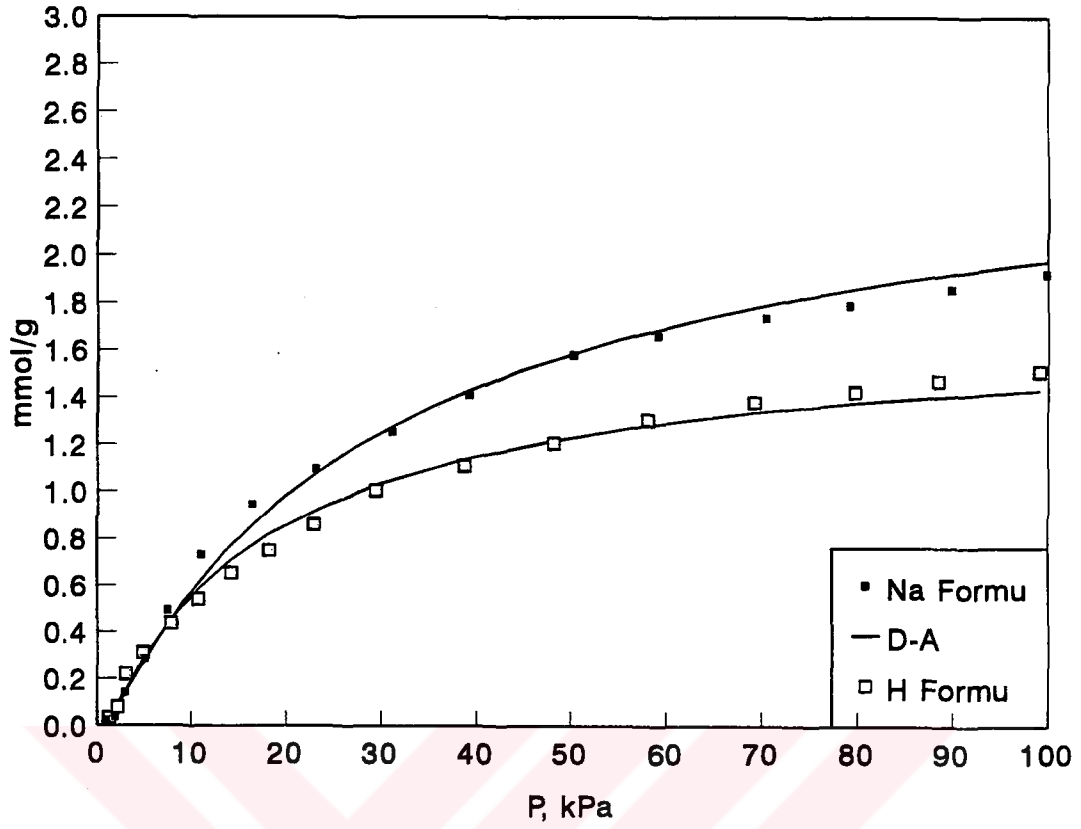
Şekil 6-35. Na ve H Formunda, EIS16/22 Kodlu, % 20 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermier



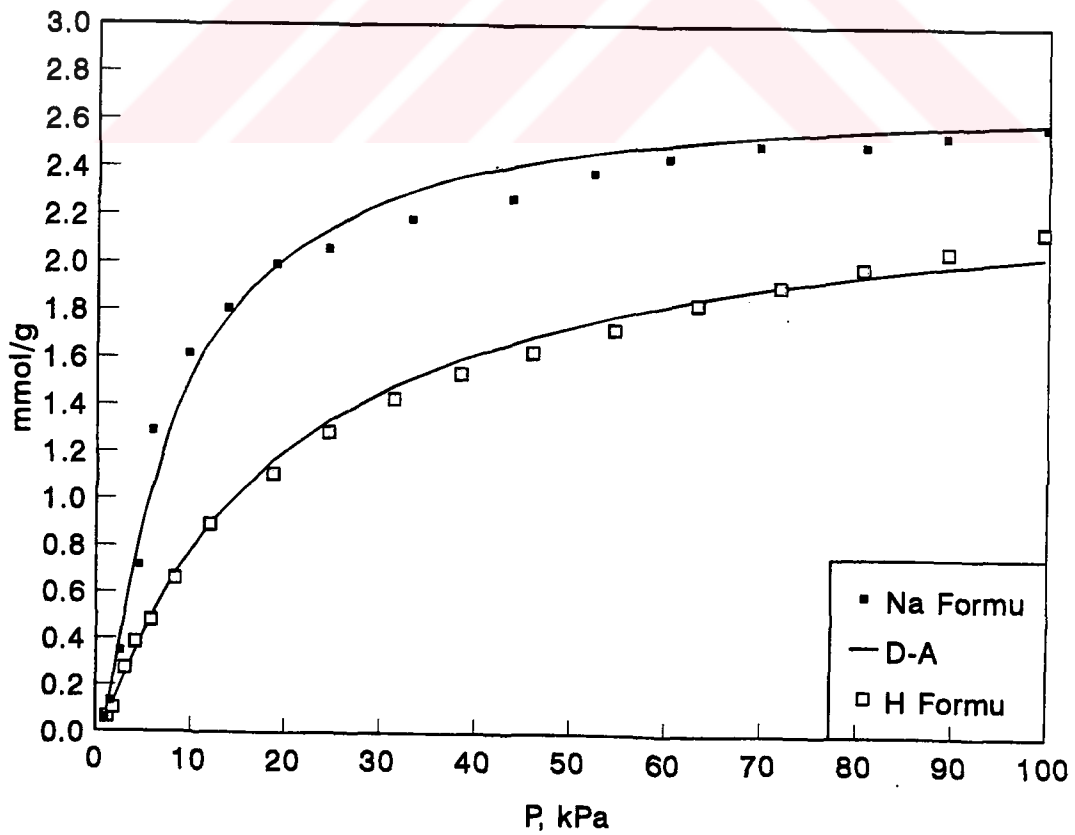
Şekil 6-36. Na ve H Formunda, K3/15 Kodlu, % 67 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermeleri



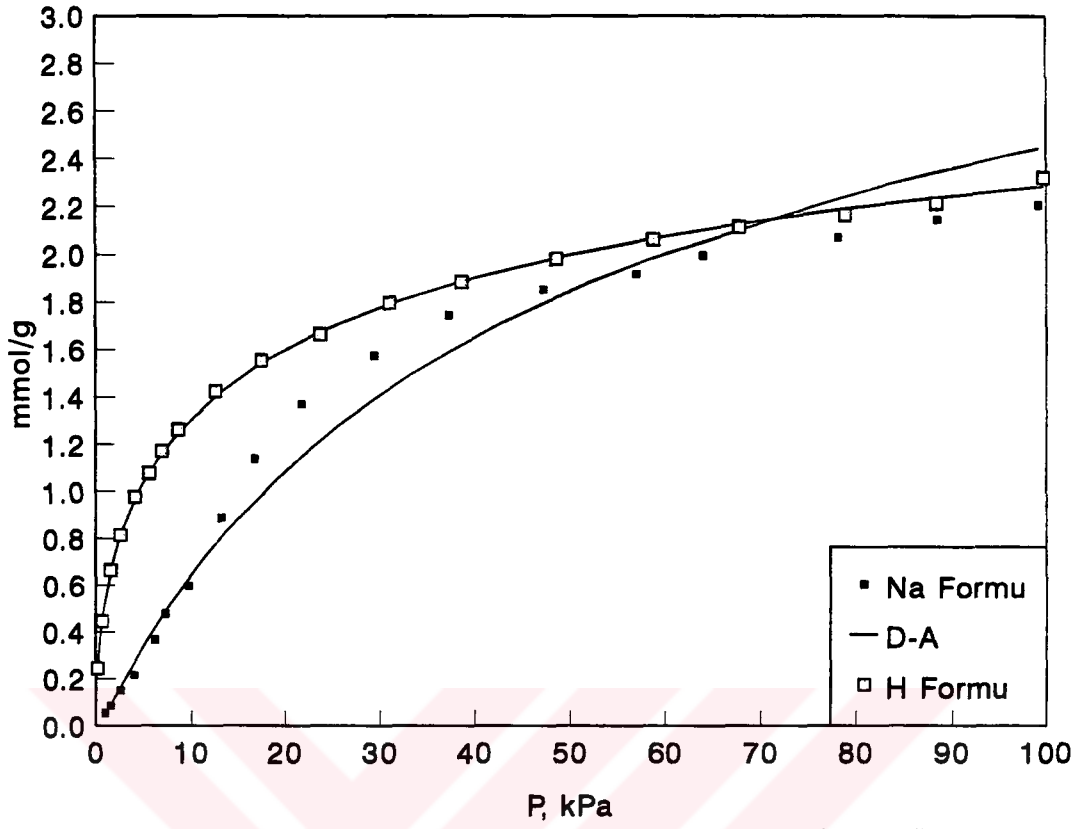
Şekil 6-37. Na ve H Formunda, EIS16/3 Kodlu, % 67 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermeleri



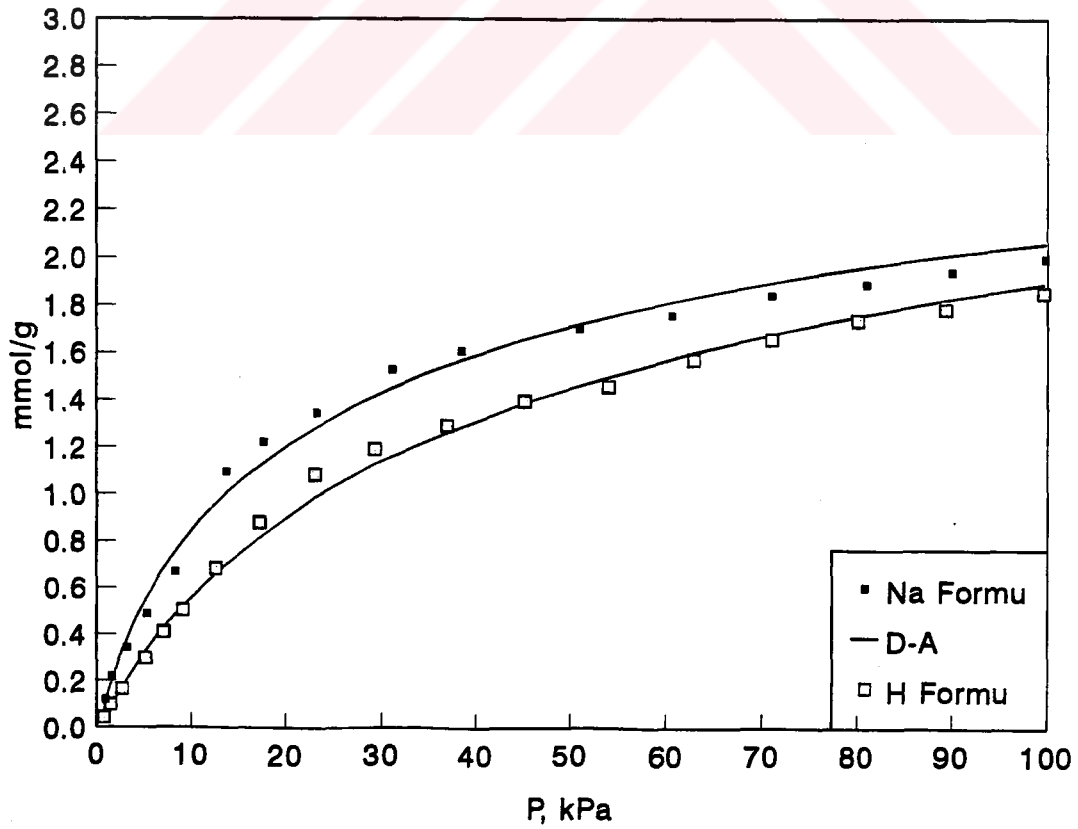
Şekil 6-38. Na ve H Formunda, K3/26 Kodlu, % 70 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO_2 Adsorpsiyon İzotermi



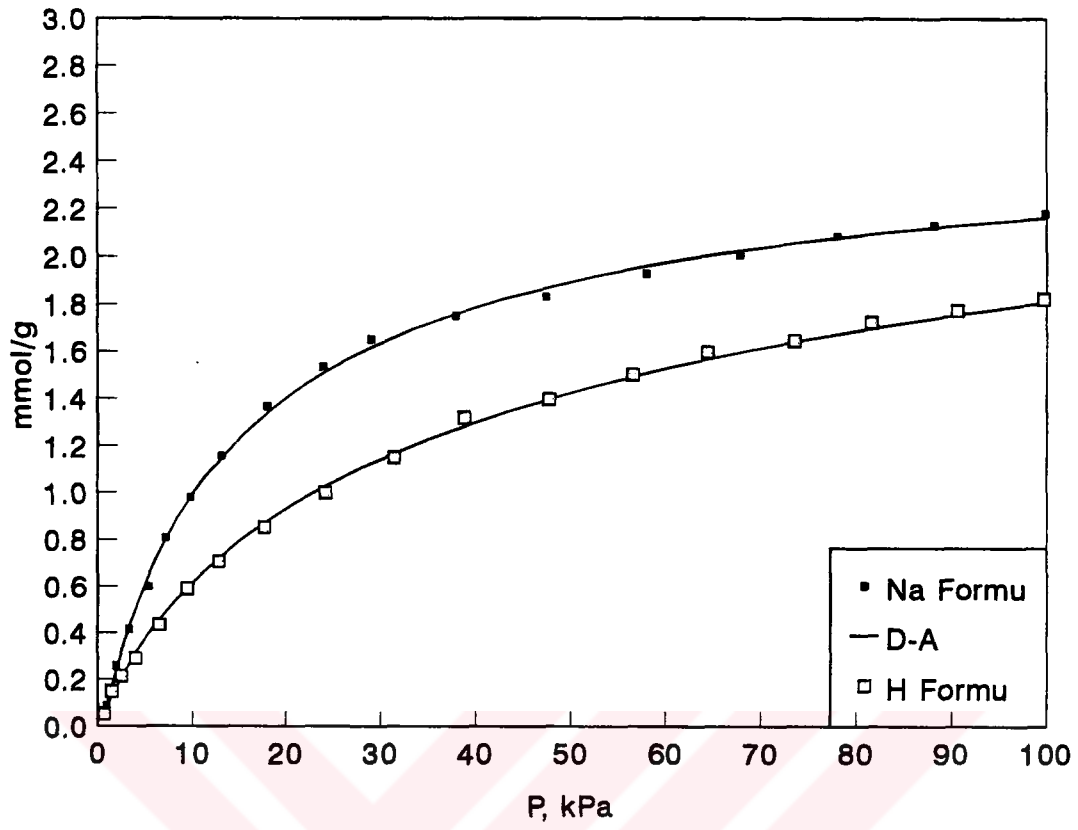
Şekil 6-39. Na ve H Formunda, EIS2/4 Kodlu, % 73 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO_2 Adsorpsiyon İzotermi



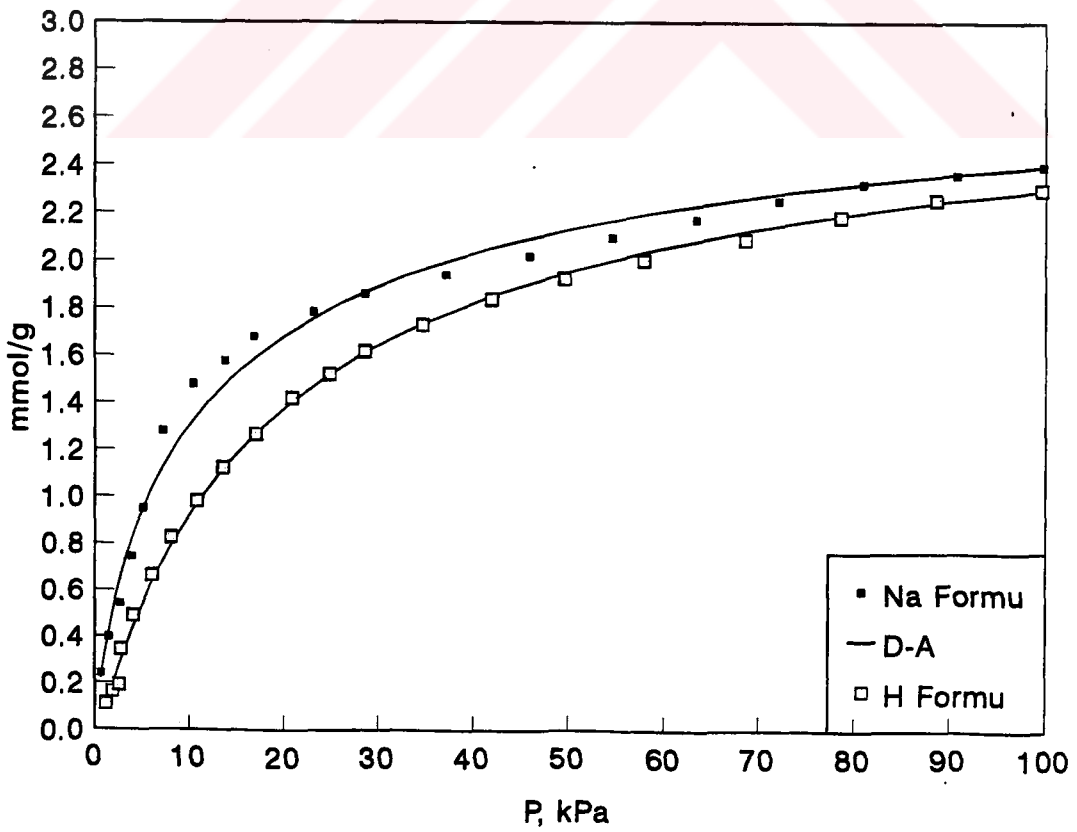
Şekil 6-40. Na ve H Formunda, K_{2/3} Kodlu, % 77 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi



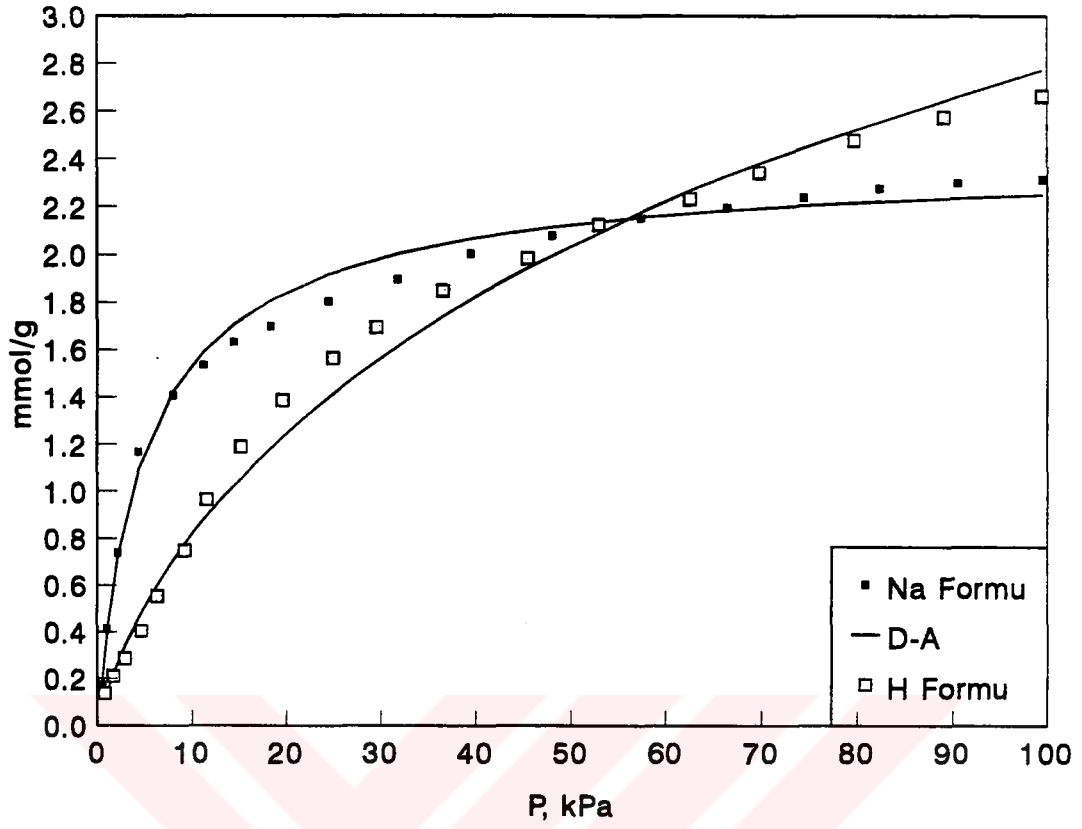
Şekil 6-41. Na ve H Formunda, K_{3/8} Kodlu, % 80 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi



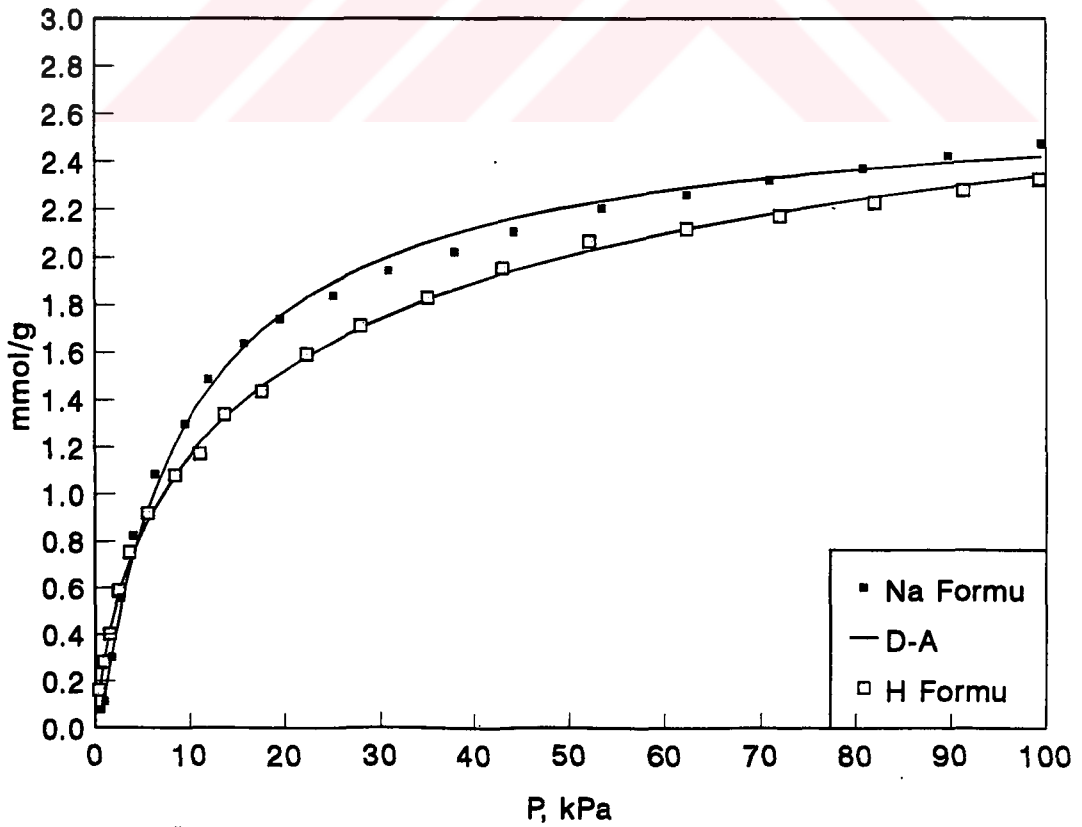
Şekil 6-42. Na ve H Formunda, K1/7 Kodlu, % 82 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi



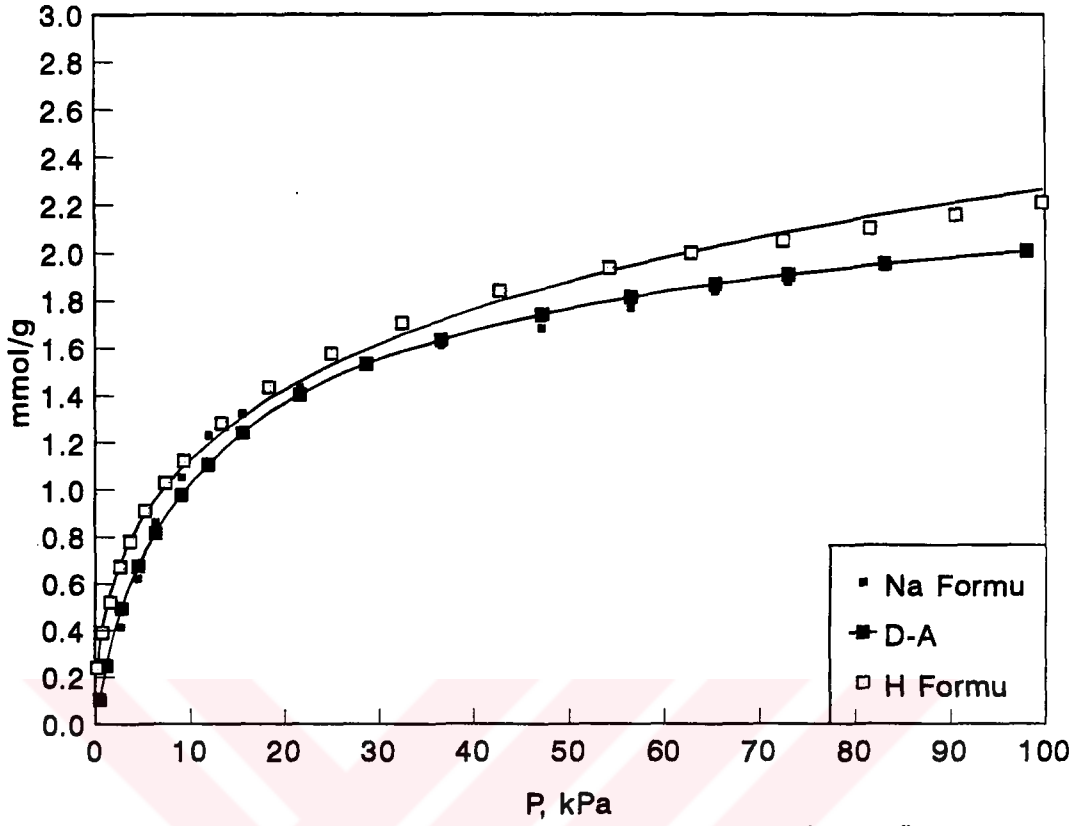
Şekil 6-43. Na ve H Formunda, K1/9 Kodlu, % 87 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi



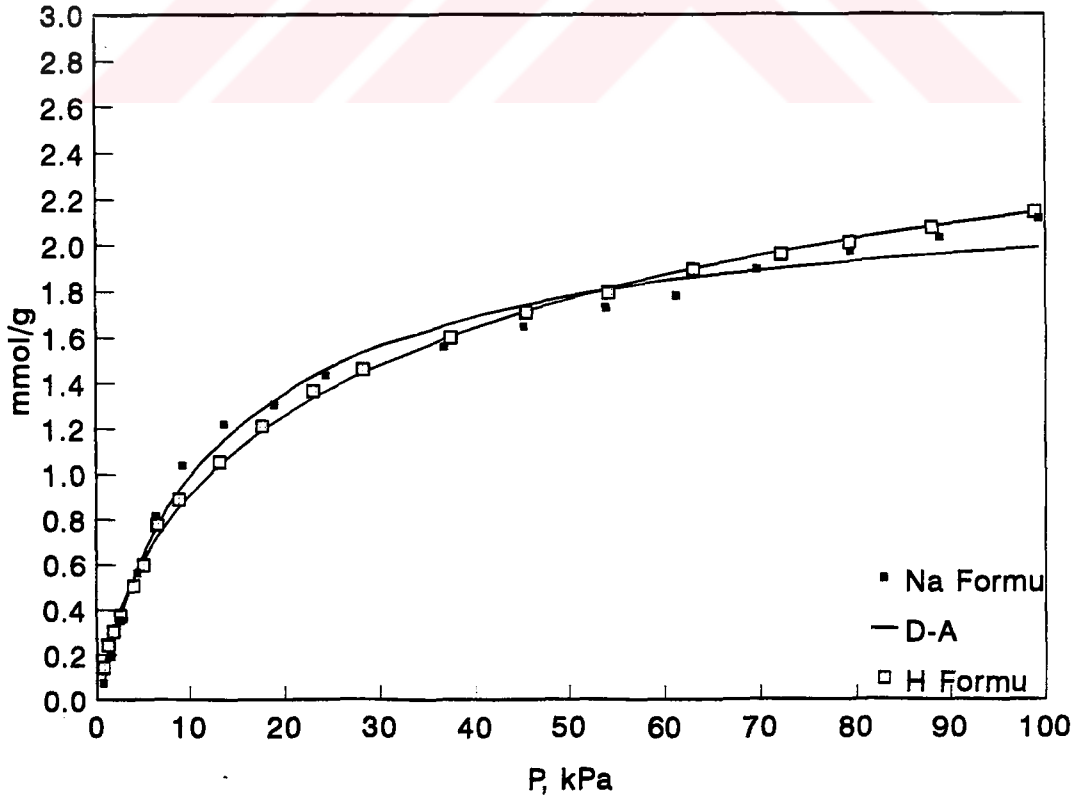
Şekil 6-44. Na ve H Formunda, K1/2 Kodlu, % 88 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi



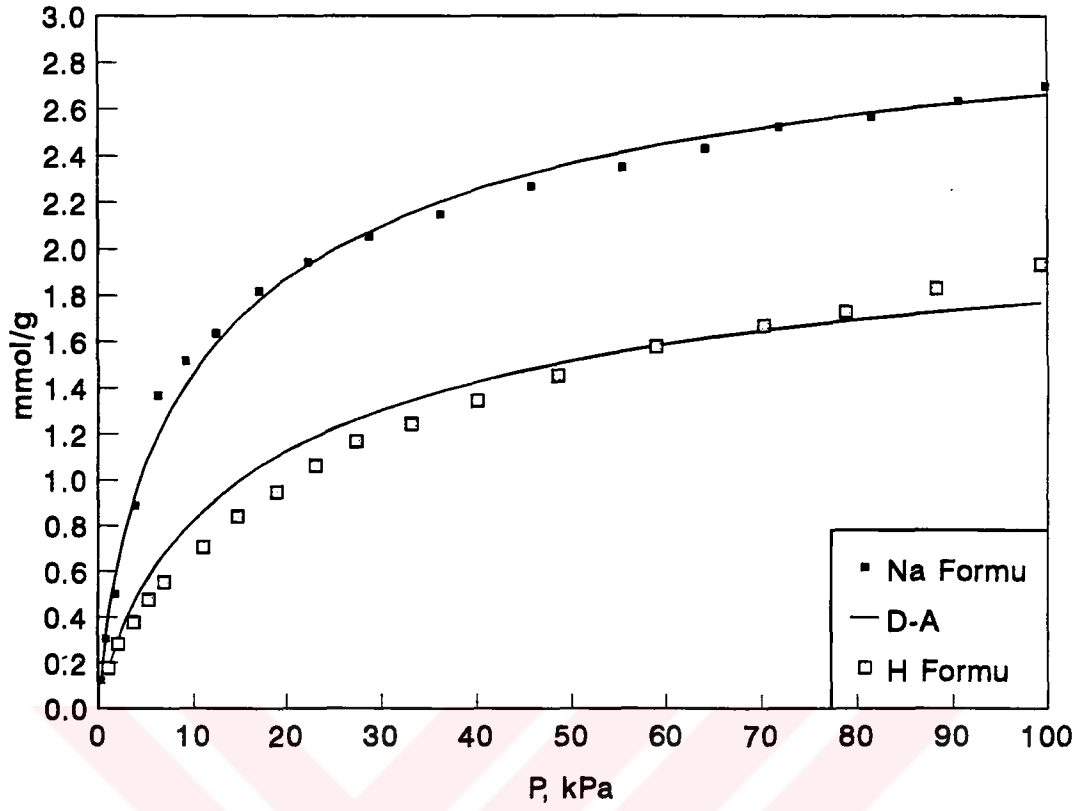
Şekil 6-45. Na ve H Formunda, K1/4 Kodlu, % 90 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi



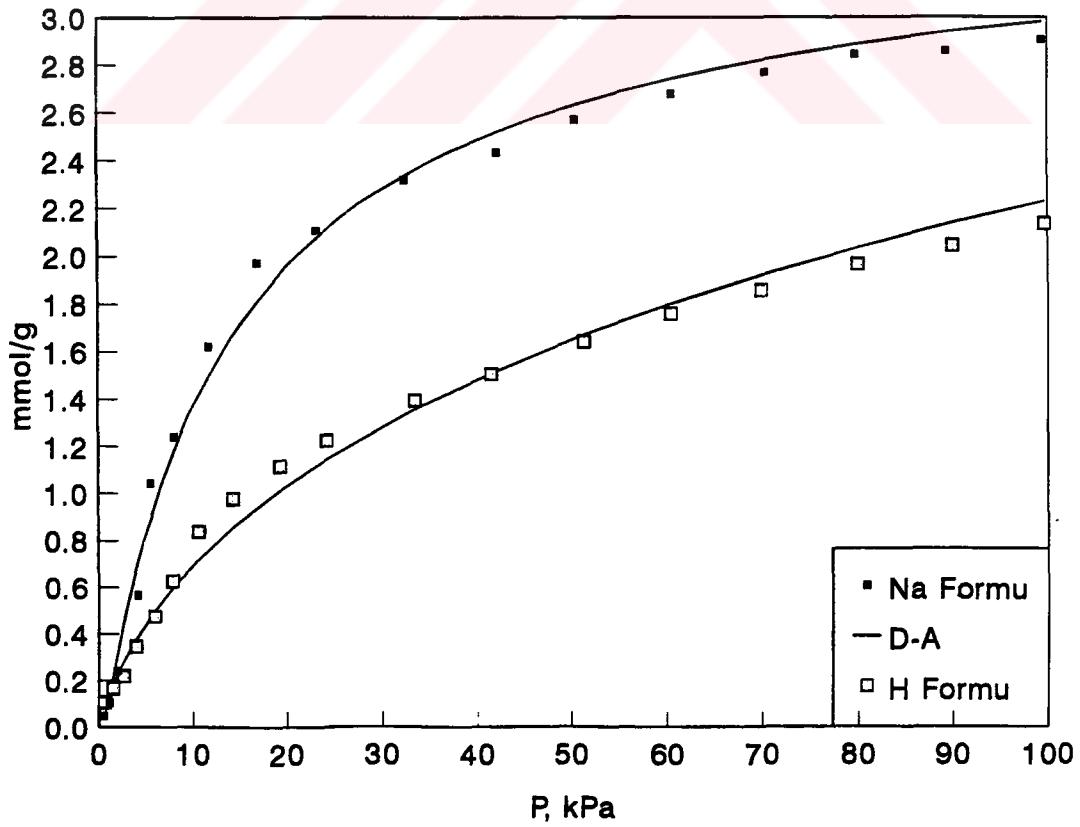
Şekil 6-46. Na ve H Formunda, K1/6 Kodlu, % 93 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO_2 Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 6-47. Na ve H Formunda, K3/3 Kodlu, % 93 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO_2 Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 6-48. Na ve H Formunda, K₂/16 Kodlu, % 100 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 6-49. Na ve H Formunda, K₃/6 Kodlu, % 100 Klinoptilolit İçeren Örneğin CO₂ Adsorpsiyon İzotermi

Şekillerden de izlenebileceği gibi Na formunda olan örnekler H formundaki örneklerden genel olarak tüm denge basınçlarında, daha fazla CO₂ adsorplarken, bundan farklı davranan örnekler de vardır. Bunlar, ince taneli bölgeden alınmış, klinoptilolit yüzdesi 77 olan örnek ile kaba taneli bölgeden alınmış % 88 ve 93 oranında klinoptilolit içeren örneklerdir. İnce taneli zondan alınmış % 93 ve altere zondan (C(F)) alınmış % 67 oranında klinoptilolit içeren örneklerin katyon formları ise birbirine yakın miktarlarda CO₂ adsorplamıştır.

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin NH₄⁺ değişimi çalışmalarında yüksek iyon değişim kapasiteleri ile dikkati çeken % 73, % 82 ve % 87 oranında klinoptilolit içerdiği öngörülen örnekler, CO₂ adsorpsiyonunda da yüksek kapasiteleri ile dikkati çekmektedirler. İyon değişiminde olduğu gibi en yüksek kapasitelere sahip olmasalar da, bu örneklerin CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri, Na formları için, daha yüksek oranda klinoptilolit içerdiği bildirilen birçok örnekten daha yüksektir. Gerek iyon değişim, gerekse CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri açısından bu örneklerin, daha yüksek oranda klinoptilolit içeren örneklerden daha iyi performans sergilemeleri, klinoptilolit içeriklerinin belirtilen oranlardan daha yüksek olabileceğini göstermektedir.

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren tüfler üzerinde gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyonundan elde edilen izotermeleri değerlendirmek ve örneklerin klinoptilolit içeriği ile adsorpsiyon özellikleri arasındaki ilişkileri araştırmak amacıyla, gözenek dolması ve yüzey kaplanması mekanizmalarına göre geliştirilmiş olan Dubinin-Astakhov ve Langmuir izoterm modellerinden yararlanılmıştır. Her iki model için de hatayı minimize eden, bir başka deyişle en yüksek korelasyon katsayısını veren eşitliklerin karakteristik parametreleri H ve Na formundaki örnekler için sırasıyla Tablo 6-15 ve 6-16'da verilmektedir. D-A modelinin üç parametresinin belirlenmesinde, Bölüm 5.5.3'te açıklanmış olan linearizasyon/optimizasyon yöntemi kullanılmıştır.

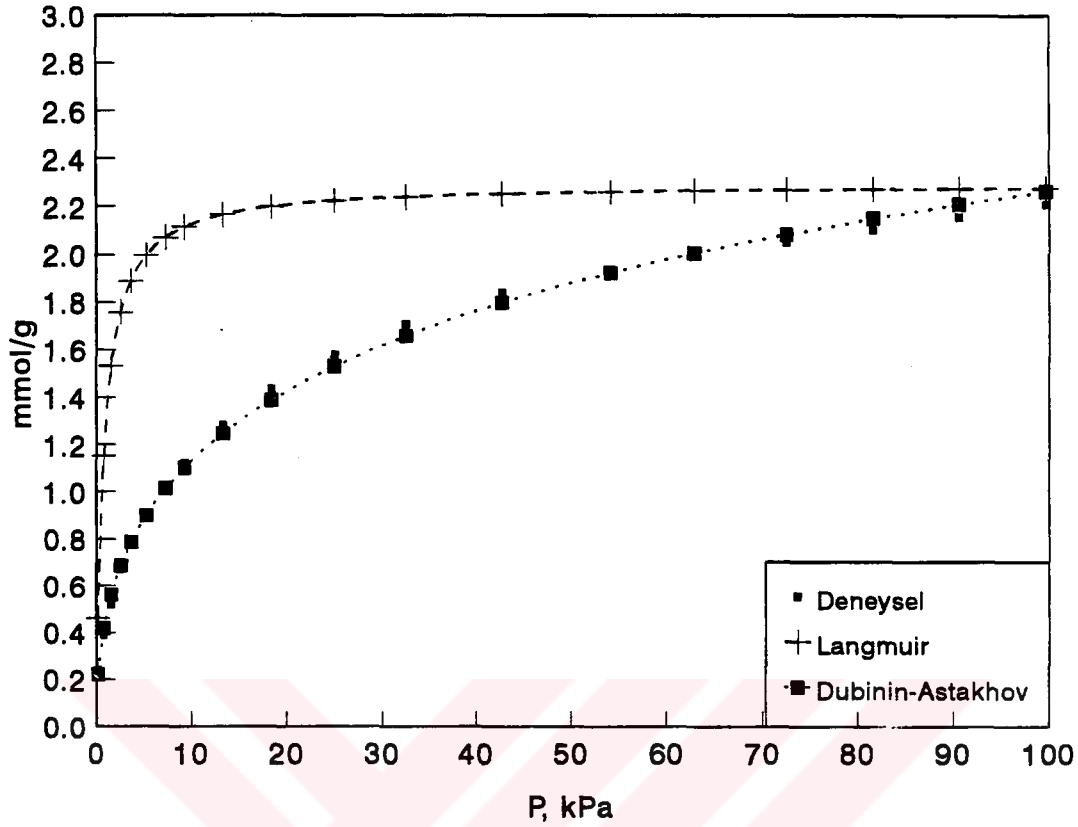
Tablolarda verilen korelasyon katsayılarından, iki model denklemin de çoğu örnek için CO₂ adsorpsiyon izotermelerini % 99'un üzerinde bir güvenilirlikle açıklamakta oldukları görülmektedir. Ancak Langmuir modeli ile yüksek korelasyon katsayılarına karşın deneysel noktalardan sapan teorik izotermeler elde edilmektedir. Şekil 6-50'de bir örnek için (K1/6 kodlu %93 oranında klinoptilolit içeren) Langmuir ve D-A izoterm eşitlikleri için hesaplanan karakteristik parametrelerle çizilen model denklem eğrileri deneysel izoterm ile birlikte verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi Langmuir modeli özellikle düşük basınç bölgelerinde deneysel noktalardan önemli sapmalar göstermekte, ancak yüksek basınçlarda deneysel değerleri yakalayabilmektedir.

Tablo 6-15. H Formundaki Örneklerin Model Denklemler Parametreleri

Klinop. Kodu	Klinop. %	Örnek Türü	Q(den.) mmol/g	Q(D-A) mmol/g	E kJ/mol	n	-r	K	Q(L) mmol/g	r
EIS16/22	20	C(F)	0.847	1.179	13.023	2.70	0.987	0.072	0.969	0.997
EIS16/3	67	F	0.949	1.487	11.164	2.30	0.999	0.036	1.169	0.996
K3/15	67	C(F)	1.865	2.920	12.888	1.85	0.999	0.118	1.959	0.997
K3/26	70	C(F)	1.511	1.635	13.307	4.00	0.995	0.024	2.214	0.923
EIS2/4	73	F	2.142	2.357	13.208	3.70	0.998	0.030	2.840	0.978
K2/3	77	F	2.319	2.895	14.938	2.10	1.000	0.153	2.347	0.997
K3/8	80	F	1.852	2.846	11.301	2.60	0.999	0.026	2.568	0.993
K1/7	82	C	1.821	2.662	11.712	2.50	1.000	0.036	2.288	0.997
K1/9	87	F	2.297	2.723	13.371	3.50	0.995	0.042	2.862	0.991
K1/2	88	C	2.563	5.818	9.402	1.85	0.994	0.037	3.210	0.996
K1/4	90	C	2.323	3.004	13.898	2.50	1.000	0.099	2.487	0.998
K3/3	93	F	2.141	2.988	12.620	2.40	0.999	0.068	2.368	0.997
K1/6	93	C	2.209	3.804	12.122	1.60	0.998	0.126	2.294	0.997
K3/6	100	F(C)	2.133	4.623	9.473	1.80	0.994	0.042	2.531	0.994
K2/16	100	C	1.933	2.181	13.869	2.90	0.991	0.070	2.000	0.996

Tablo 6-16. Na Formundaki Örneklerin Model Denklem Parametreleri

Klinop. Kodu	Klinop. %	Örnek Türü	Q(den) mmol/g	Q(D-A) mmol/g	E kJ/mol	n	-r	K	Q(L) mmol/g	r
EIS16/22	20	C(F)	0.869	1.157	17.042	4.60	0.996	0.199	0.879	0.998
EIS16/3	67	F	1.621	2.010	13.632	3.00	0.998	0.078	1.808	1.000
K3/15	67	C(F)	1.873	2.272	14.131	3.20	0.997	0.084	2.070	0.999
K3/26	70	C(F)	1.923	2.490	11.992	3.45	0.993	0.010	4.177	0.608
EIS2/4	73	F	2.581	2.674	15.178	5.45	0.993	0.055	3.149	0.960
K2/3	77	F	2.206	3.715	11.088	2.70	0.995	0.021	3.491	0.954
K3/8	80	F	1.995	2.647	12.746	2.85	0.996	0.058	2.308	0.998
K1/7	82	C	2.178	2.456	13.829	3.70	0.984	0.056	2.563	0.992
K1/9	87	F	2.395	2.769	14.850	3.10	0.994	0.110	2.549	0.999
K1/2	88	C	2.413	2.357	16.644	4.15	0.998	0.135	2.506	0.998
K1/4	90	C	2.473	2.599	14.910	4.20	0.996	0.073	2.795	0.994
K3/3	93	F	2.113	2.234	14.460	3.70	0.999	0.063	2.353	0.996
K1/6	93	C	2.006	2.367	14.510	3.10	0.997	0.094	2.162	0.999
K3/6	100	F(C)	2.855	3.360	14.082	3.80	0.987	0.049	3.506	0.972
K2/16	100	C	2.698	3.085	14.961	3.05	0.998	0.113	2.838	0.998



Şekil 6-50. % 93 Klinoptilolit İçeren K1/6 Kodlu Örnek için Dubinin-Astakhov ve Langmuir İzotermlerinin Deneyisel İzoterm ile Kıyaslanması

Langmuir modeli geliştirilirken bağlı kalınan tek tabaka adsorpsiyon homojen enerji dağılımı ve adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığı varsayımları, adsorpsiyon izotermine gösterilen şekli almasını sağlamaktadır.

Langmuir izotermine aksine Dubinin-Astakhov eşitliğinden elde edilen izotermine tüm basınç aralığında deneysel noktalarla uyum içinde olduğu saptanmıştır. Geliştirilirken geniş basınç aralıklarında geçerli olması amaçlanan D-A eşitliğinin dayandığı gözenek doluluk teorisinin, klinoptilolit-CO₂ çifti için, Langmuir modelinin kabullerine kıyasla daha geçerli olduğu açıktır.

Langmuir izoterminden hesaplanan adsorplanabilecek maksimum gaz miktarının tablolarda verilen değerlerinin, (Q(L)), çoğu örnek için, 100 kPa denge basıncında adsorplanan CO₂ miktarlarına (Q(den)) yakın olduğu görülmektedir. H formundaki örneklerin 12'sinde, Na formundaki örneklerin ise 8 tanesinde yukarıda bahsedilen değerlerin birbirine yakın olduğu saptanmıştır. Geriye kalan örneklerin 100 kPa denge basıncında adsorpladıkları CO₂ miktarları D-A eşitliğinden hesaplanan Q(D-A) değerlerine daha yakındır. Q(den) değerlerinin D-A eşitliğinden hesaplanan Q(D-A) değerlerinden sapması, deneysel izoterm noktalarının basıncın artmasıyla

plato oluşturmıyıp artmaya devam etmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum, basıncın artmasıyla adsorpsiyonda adsorbat-adsorbat etkileşiminin önemli rol oynadığını göstermektedir. CO₂ gibi kuadrupolar moleküllerden oluşmuş sıvı fazda, moleküller arasındaki hidrojen bağları nedeniyle birleşme (assosiasyon) önemli rol oynamaktadır. Adsorpsiyonda moleküllerin birleşme dereceleri, adsorban içindeki kuvvet alanları tarafından belirlenen konsantrasyondan etkilenmektedir. Bir başka deyişle adsorpsiyonda adsorbat-adsorbat etkileşimi çok belirleyicidir. Bu nedenle, Dubinin-Astakhov model denklemi ile hesaplanan $Q(D-A)$ değerleri ile $Q(den)$ arasındaki sapmalar, adsorplanan moleküllerin sıvı fazı ile adsorplanmış fazı arasındaki birleşme derecesi farklılaşmasından kaynaklanmaktadır (Wojasz,1985).

Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin CO₂ adsorpsiyon izotermlerine uyarlanan D-A eşitliğinden hesaplanmış karakteristik enerji (E) değerleri, H formundaki örnekler için 9-15 kJ/mol aralığında, Na formundaki örnekler için ise 11-17 kJ/mol aralığında değişmektedir. Beklendiği gibi, her iki tip örnek (ince ve kaba) için, Na formunda elde edilen etkileşim enerjileri, H formundakilere kıyasla daha yüksektir. Bir başka çalışmada H formuna dönüştürülmüş farklı oranda klinoptilolit içeren üç örnek üzerinde gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyonunda D-A eşitliğinden saptanan karakteristik enerjinin 18.4-19.3 kJ/mol aralığında değiştiği saptanmıştır (Valyon,1980). Söz konusu çalışmada n=3 değerinde sabit tutulmuş, deneysel verilere 2 parametrelili bir eğri uydurulmuştur.

Bu çalışmada ise, H formundaki tüm örnekler için D-A eşitliğinden saptanan n sayıları 1.6-4.0 aralığında değişmektedir. Na formundaki örneklerin n sayıları, H formundaki örneklerin n sayılarından daha yüksektir ve 2.7-5.45 aralığında değişmektedir. Tüm örneklerin gözönüne alınması durumunda geniş bir aralıkta değiştiği görülen n değerleri, örneklerin türlerine göre gruplanması durumunda daha dar aralıklarda toplanabilmektedir. İnce ve kaba taneli zonlardan alınmış örneklerin H formları için n değerlerinin, sırasıyla 2.1-3.7 ve 1.6-2.9 aralıklarında, Na formları için ise sırasıyla 2.7-5.45 ve 3.1-4.15 aralıklarında değiştiği görülmektedir. n değerinin her ne kadar adsorbat ve adsorban özelliklerine bağlı olarak yüzeyin veya adsorban gözeneklerinin yapısal özellikleri (Ackley,1991a) ile ilgili geometrik bir sabit olduğu ileri sürülmüşse de, fiziksel anlamı çok açık değildir.

6.6. NH_4^+ Değişim ve CO_2 Adsorpsiyon Kapasiteleri ile Klinoptilolit İçeriği Arasındaki İlişkiler

Bigadiç bölgesinde bulunan zeolitik tüfleri NH_4^+ değişimi ve CO_2 adsorpsiyon özellikleri yardımıyla karakterize etmek ve zeolit içeriğini saptamada kullanılan diğer yöntemlerden daha pratik bir yöntem geliştirmek için gerçekleştirilen deneylerde elde edilen iyon değişim ve adsorpsiyon kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ve her iki kapasitenin kendi aralarındaki ilişkilerin araştırıldığı bu bölümde, öncelikli olarak farklı önışlemlerden geçmiş örneklerin iyon değişim kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkiler incelenmiştir.

6.6.1. NH_4^+ Değişim Kapasiteleri ile Klinoptilolit İçeriği Arasındaki İlişkiler

İyon değişim kapasitelerinin saptanması, doğal zeolit içeren tüflerin karakterizasyonunda en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Kaynaklarda iyon değişimi ile klinoptilolit oranı arasındaki ilişkiler konusunda çeşitli iddialarla karşılaşılmalıdır (Sersale,1985). İyon değişimi ile zeolit içeriği arasında yüksek bir ilişkinin olmadığı (Lieu,1988) ve diğer metodların aksine iyon değişim kapasitesinden klinoptilolit oranını saptama yönteminin pek sağlıklı bir yöntem olmadığını belirten çalışmalar (Valyon, 1980) olduğu gibi, bunun aksine iyon değişim kapasitesi ile klinoptilolit içeriği arasında bir ilişkinin olduğunu öne sürenler de bulunmaktadır (Sheppard,1982; Czarán,1989).

Bigadiç yöresinden alınmış değişen oranlarda (%20-100) klinoptilolit içeren örneklerin çeşitli önışlemlerden geçirilmesinden sonra saptanan amonyum iyon değişim kapasiteleri ile tüflerin içerdikleri klinoptilolit oranları arasında doğrusal bir ilişkinin olup olmadığı araştırılmıştır. İncelenen doğrusal ilişkilerin korelasyon katsayıları (r) Tablo 6-17'de verilmektedir. Tabloda tüm örnekler birlikte değerlendirildiğinde elde edilen ilişkilerin korelasyon katsayılarının yanı sıra ince ve kaba taneli zonlardan alınmış örnekler kendi içlerinde değerlendirildiğinde elde edilen ilişkiler de verilmiştir. Bu durumlarda serbestlik derecesi azalmaktadır. Bu azalmayı kısmen de olsa dengelemek amacıyla altare zonlardan alınmış örneklerin ayrı ayrı ya da birlikte ince ve kaba taneli örneklerle gruplandırılması da ayrıca denenmiştir.

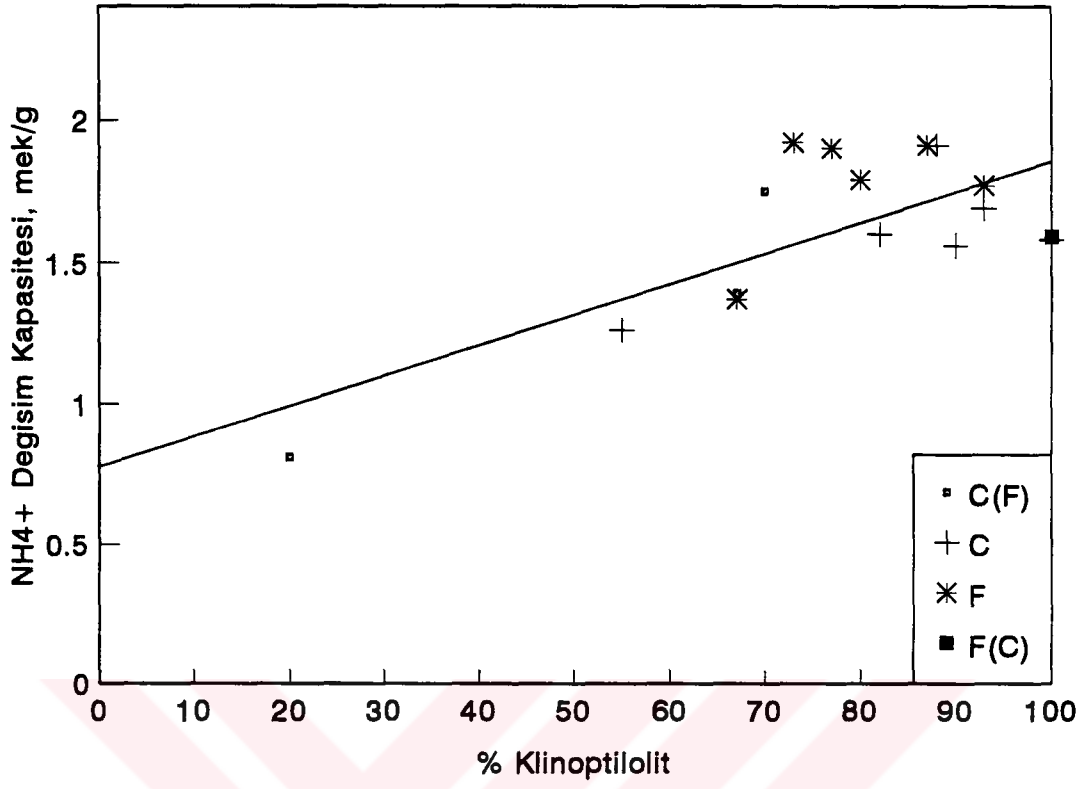
Tablo 6-17'den izlenebileceği gibi çeşitli önışlemlerden geçirilmiş tüm örneklerin iyon değişim kapasiteleri ile klinoptilolit oranları arasındaki doğrusal ilişkilerin korelasyon katsayıları 0.57-0.79 arasında değişmektedir. Korelasyon katsayılarının yönteme göre değişmesi, iyon değişimi ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki

ilişkilerin araştırıldığı çalışmalarda varılan çelişkili sonuçları da kısmen açıklayabilmektedir.

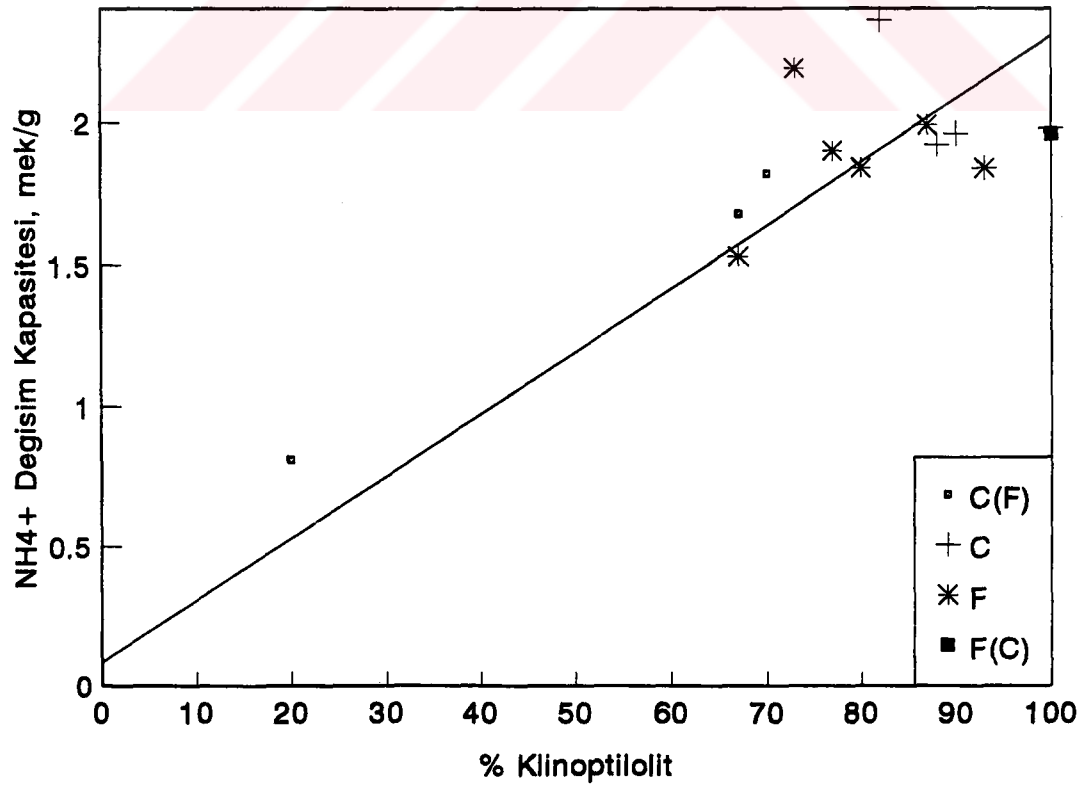
Tablo 6-17. NH_4^+ Değişim Kapasiteleri ile Klinoptilolit Oranları Arasındaki Doğrusal İlişkilerin Regresyon Katsayıları

Örnek Türü	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Tümü	0.73	0.57	0.62	0.79	0.74	0.77	0.64	0.65
F+C(F)+F(C)	0.79	0.60	0.74	0.86	0.71	0.78	0.72	0.60
F+C(F)	0.89	0.67	0.80	0.88	0.70	0.80	0.76	0.56
F+F(C)	0.10	0.27	0.50	0.29	0.42	0.50	0.62	0.74
F	0.48	0.53	0.77	0.25	0.40	0.56	0.62	0.75
C+C(F)+F(C)	0.84	0.71	0.70	0.86	0.94	0.91	0.71	0.56
C+C(F)	0.86	0.73	0.71	0.87	0.93	0.93	0.73	0.61
C+F(C)	0.63	0.58	-0.18	-0.60	0.78	0.82	0.21	-0.73
C	0.69	0.62	-0.15	-0.64	0.77	0.93	0.25	-0.60

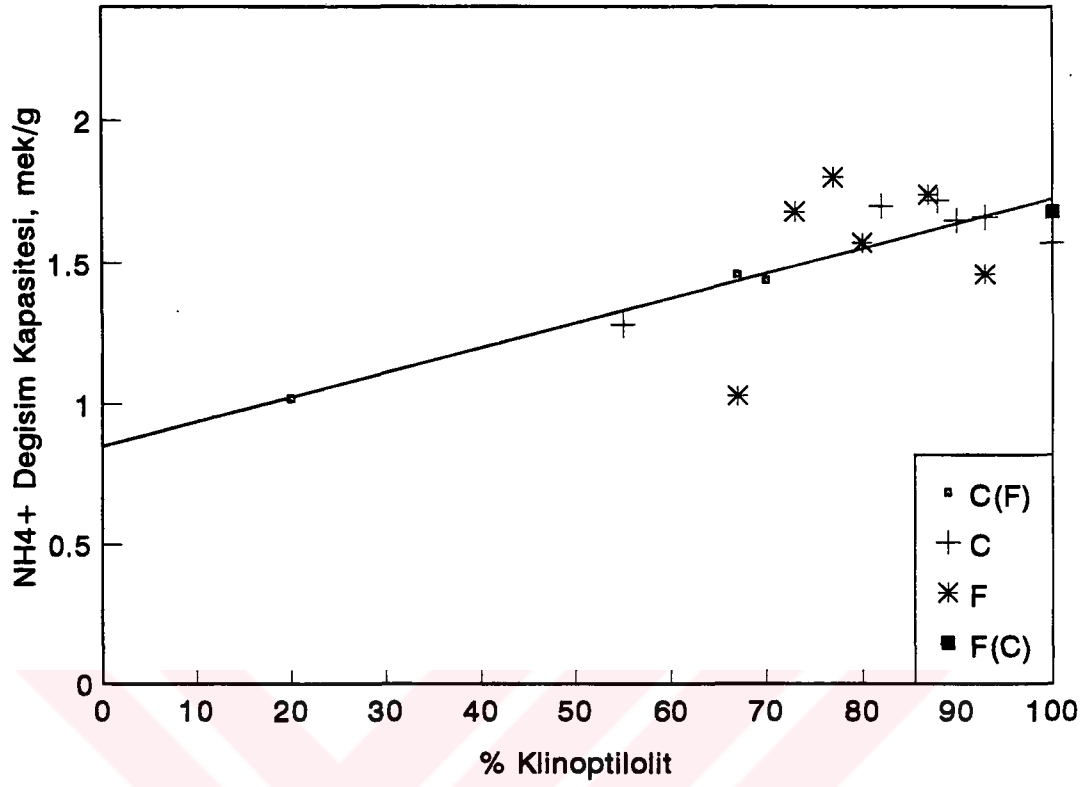
Genelde, klinoptilolit örneklerinin iyon değişim kapasiteleri zeolit içeriği ile artıyorsa da, Şekil 6-51'den oda sıcaklığında bir hafta NH_4Cl ile işlem görmüş örneklerin kapasitelerinin (C1) regresyon doğrusu ($r=0.73$) etrafında dağılmış oldukları görülmektedir. Örneklerin Na formuna getirilmesi (C4) ve 0.01 ve 0.1 M HCl çözeltileri ile önışlemlerden geçirilmesi (C5 ve C6) sonucunda klinoptilolit yüzdesi ile iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişki kuvvetlenmektedir. C1 kapasitelerinde görülen regresyon çizgisi etrafındaki saçılmanın, tuz ve asit çözeltileri ile işlemten sonra elde edilen kapasiteler ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkilerin korelasyon katsayılarının yükselmesi ile giderildiği, deneysel noktaların regresyon çizgilerine daha da yaklaştıkları Şekil 6-52, 6-53 ve 6-54'te verilen grafiklerden izlenebilmektedir.



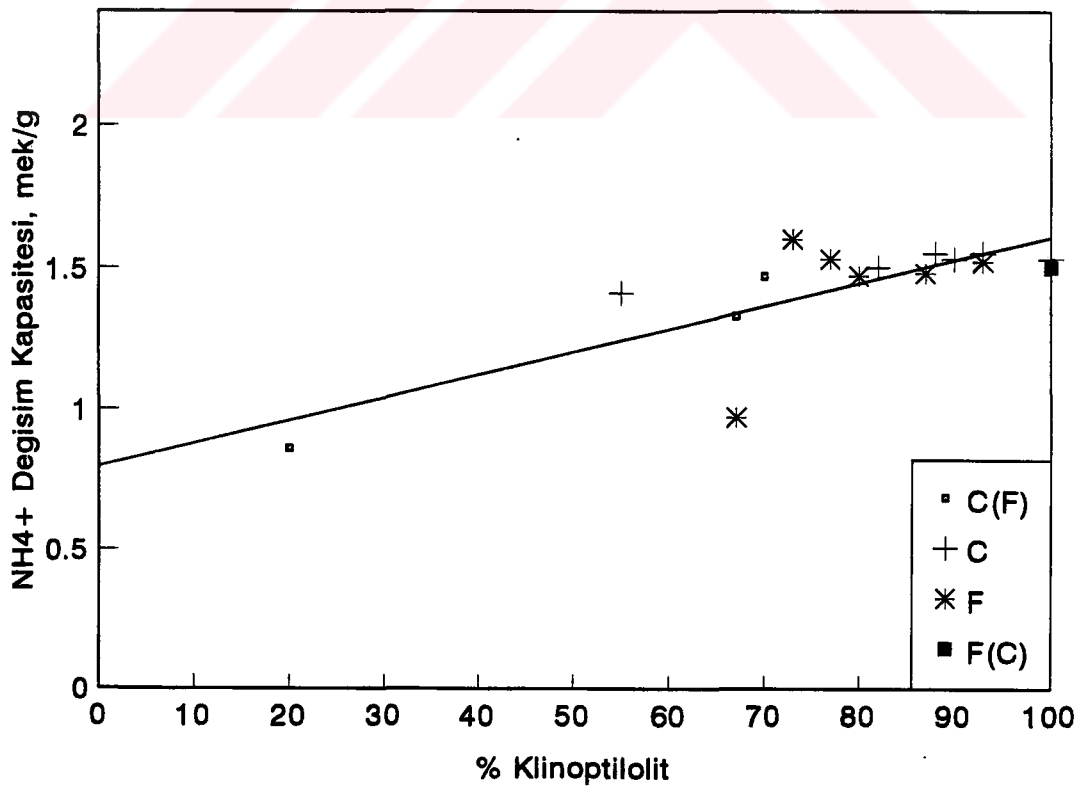
Şekil 6-51. C1 Kapasitesinin Klinoptilolit Oranı İle Değişimi ($r=0.73$)



Şekil 6-52. C4 Kapasitesinin Klinoptilolit Oranı ile Değişimi ($r=0.79$)



Şekil 6-53. C5 Kapasitesinin Klinoptilolit Oranı ile Değişimi ($r=0.74$)



Şekil 6-54. C6 Kapasitelerinin Klinoptilolit Oranı İle Değişimleri ($r=0.77$)

Katyonsuzlaşmaya yol açarak, örneklerin iyon değiştirme kapasitelerinde azalmaya neden olduğu bilinen, asitle, özellikle de 0.1 M asit ile önişlemin, Tablo 6-17'den, iyon değişim kapasitesi ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkileri kuvvetlendirdiği görülmektedir. İyon değişim kapasitelerini yükselttiği bilinen, örnekleri Na formuna dönüştürme işlemi de ilişkinin sıklık derecesini artırmaktadır. En kuvvetli ilişki bu önişlem sonucunda, bir başka deyişle C4 kapasitesi ile klinoptilolit yüzdesi arasında ($r=0.79$) elde edilmiştir. Bu durumda Bigadiç bölgesinden alınmış, içerdiği klinoptilolit miktarı bilinmeyen bir örneğin, tekrarlı tuz işlemleriyle Na formuna dönüştürülmesinden sonra NH_4^+ değişim kapasitesinin saptanmasıyla, aşağıda verilen eşitlikten klinoptilolit oranının belli bir yaklaşıklıkla tahmin edilmesi mümkündür.

$$\% \text{ Klinoptilolit} = 45.0438 \times C4 - 3.8073$$

Bigadiç bölgesinden alınmış örneklerin iyon değişim kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişki, ince ve kaba taneli örneklerin kendi aralarında gruplandırılmaları sonucunda kuvvetlenmektedir. Tablodan da izlenebileceği gibi C(F) ve F(C) altere zonlardan alınmış örneklerin ince taneli örneklerle birlikte değerlendirilmesi durumunda hemen hemen tüm ilişkiler kuvvetlenmiş, C1, C4, C5 ve C6 ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkilerin korelasyon katsayıları sırasıyla 0.79, 0.86, 0.71 ve 0.78 değerlerine yükselmiştir. Bu durumda da en kuvvetli ilişki Na formu için saptanan C4 ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkidir ($r=0.86$). Altere zonlardan alınmış örneklerin kaba taneli örneklerle birlikte değerlendirilmesi durumunda ise yukarıda verilen korelasyon katsayıları sırasıyla 0.84, 0.86, 0.94 ve 0.91 değerlerine yükselmiştir. Bu durumda altere zonlardan alınan örneklerin, iyon değişiminde kaba taneli örneklere benzer bir davranış gösterdiği anlaşılmaktadır. Regresyon katsayılarından, ayrıca, ilişkilerin kuvveti açısından, asitle önişlemlerden kaba taneli örneklerin, baz ile işleminden ise ince taneli örneklerin daha olumlu etkilendikleri de görülmektedir.

C1 kapasitelerine göre, C5 ve C6 kapasitelerinden daha belirgin artış gösteren C2, C3, C7 ve C8 kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkilerin göreceli olarak daha zayıf olduğu gözlenmektedir. Örneklerin ince ve kaba olarak gruplandırılmalarında yalnızca ince taneli örneklerin (F), C3 ve C8 kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkiler kuvvetlenmektedir. Ancak bu ilişkilerin serbestlik dereceleri ve dolayısıyla da güvenilirlikleri oldukça düşüktür. Serbestlik derecelerini artırmak amacıyla altere zonlardan alınmış örneklerin ince ve kaba örneklerle birlikte değerlendirildiği durumlarda ise, kaba taneli örnek grubu için C2,

C3 ve C7 kapasiteleri, ince taneli örnek grubu için ise C3 ve C7 kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkilerin korelasyon katsayıları ancak 0.70 değerinin üzerine çıkabilmektedir.

Serbestlik derecesi ve dolayısıyla güvenilirliği kabul edilebilir olan ilişkiler arasında, bir başka deyişle altere zonlardan alınan örnekler ince ve kaba taneli örneklerle birlikte değerlendirildiğinde, her iki bölge için de yüksek korelasyon katsayısı ($r=0.86$) veren C4 ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişki elde edilen en anlamlı ilişkidir. İyon değişim kapasitelerinin, çoğu örnek için en yüksek değerleri olan C4 değerlerinin belirlenmesiyle, Bigadiç bölgesinden alınan örneklerin zeolit içerikleri yukarıda da bahsedildiği gibi, kabul edilebilir bir yaklaşıklıkla tahmin edilebilmektedir.

6.6.2. CO₂ Adsorpsiyon Kapasite ve Parametreleri ile Klinoptilolit İçeriği Arasındaki İlişkiler

Zeolitleri karakterize etmekte kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon yönteminin de zeolitik kayalardaki zeolit içeriğini saptamak için kullanılabileceği ileri sürülmüştür (Torii,1980; Valyon,1980). Bu çalışmada da Bigadiç'ten alınmış farklı oranlarda klinoptilolit içerdikleri bilinen örneklerin 100 kPa'daki deneysel CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon izotermlerine uyarlanan model denklem parametreleri ile klinoptilolit yüzdesi arasında doğrusal ilişkiler araştırılmıştır. Gerçekleştirilen regresyon analizleri sonucunda elde edilen ilişkilerin korelasyon katsayıları, H ve Na formundaki örnekler için sırasıyla Tablo 6-18 ve 6-19'da verilmektedir. Tablolarda tüm örnekler birlikte değerlendirildiğinde elde edilen ilişkilerin korelasyon katsayılarının yanısıra ince ve kaba taneli zonlardan alınmış örnekler kendi içlerinde değerlendirildiğinde elde edilen ilişkiler de verilmiştir. Bu durumlarda serbestlik derecesi azalmaktadır. Bu azalmayı kısmen de olsa dengelemek amacıyla altere zonlardan alınmış örneklerin ayrı ayrı ya da birlikte ince ve kaba taneli örneklerle gruplandırılması da ayrıca denenmiştir.

Tablo 6-18'de verilen korelasyon katsayılarından, H formları için tüm örnekler gözönüne alındığında, 100 kPa denge basıncında adsorplanan deneysel CO₂ miktarları, Q(den), ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkinin ($r=0.75$) Q(D-A) ve Q(L) ile yüzde arasındaki ilişkilerden daha kuvvetli olduğu görülmektedir. Klinoptilolit içeriği bilinmeyen herhangi bir örneğin H formunun 100 kPa'da adsorplayacağı CO₂ miktarının belirlenmesiyle, içerdği klinoptilolit miktarı,

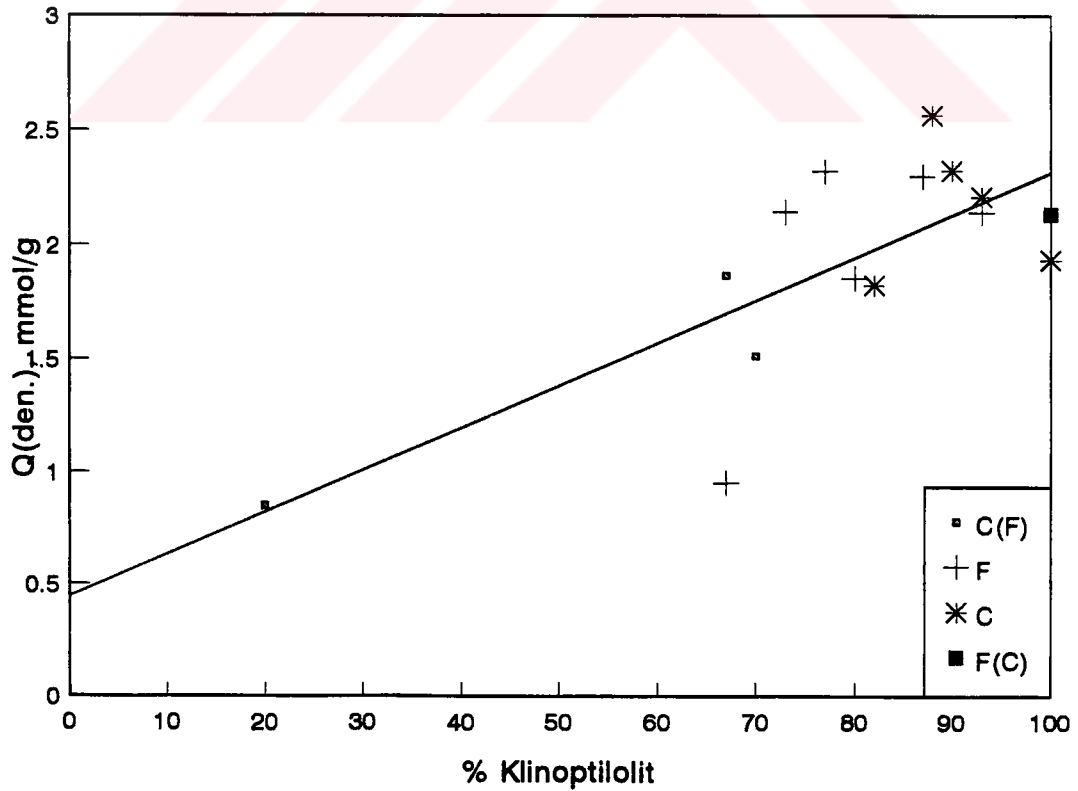
$$\% \text{ Klinoptilolit} = 30.1292 \times Q(\text{den}) + 21.0745$$

eşitliği yardımıyla, belli bir yaklaşıklıkla tahmin edilebilir. Şekil 6-55'te tüm örneklerin $Q(\text{den})$ değerlerinin klinoptilolit yüzdesi ile değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi $Q(\text{den})$ değerleri regresyon doğrusu etrafında dağılmış durumda bulunmaktadır.

Tablo 6-18 H Formundaki Örneklerin Model Denklem Parametreleri ve 100 kPa'daki Deneysel Adsorpsiyon Kapasiteleri ile Klinoptilolit Yüzdeleri Arasındaki İlişkilerin Korelasyon Katsayıları

Örnek Türü	S.D*	$Q(\text{den})$	$Q(D-A)$	E	n	$Q(L)$
Tümü	13	0.7513	0.5881	-0.1914	-0.2002	0.6649
F+C(F)+F(C)	8	0.7732	0.7746	-0.3038	-0.1213	0.7681
F+F(C)	5	0.5632	0.8723	-0.3558	-0.3055	0.4725
F+C(F)	7	0.7719	0.7462	-	-	-
F	4	0.6344	0.7631	0.2034	0.0604	0.5373
C+C(F)+F(C)	7	0.8564	0.5927	-0.2859	0.2871	0.7724
C+F(C)	4	-0.0566	-0.0281	0.0651	-0.0217	-0.3202
C+C(F)	6	0.8596	0.5369	-0.1282	-0.2049	0.7634
C	3	-0.0311	-0.2696	0.5290	0.2340	-0.4315

*S.D=Serbestlik Derecesi



Şekil 6-55. H Formundaki Örneklerin 100 kPa'daki Deneysel Adsorpsiyon Kapasitelerinin Klinoptilolit Yüzdesiyle Değişimi

Karakteristik adsorpsiyon enerjisi, E, ve n sayısı ile klinoptilolit yüzdesi arasında doğrusal ilişkilerin bulunmadığı açıktır. Valyon ve ç.a.(1980) da H formundaki klinoptilolit örnekleri üzerinde gerçekleştirdikleri CO₂ adsorpsiyonunda elde ettikleri karakteristik enerjilerin zeolit içeriğinden bağımsız olduğunu gözlemişlerdir. Yapısal parametre (Ackley,1991a) olarak tanımlanan n sayısı ile ilgili olarak kaynaklarda herhangi bir tartışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada elde edilen korelasyon katsayılarından n sayısının da klinoptilolit yüzdesi ile ilişkili olmadığı görülmektedir.

Altere zonlardan alınmış örnekler ince taneli örnekler ile birlikte değerlendirildiğinde, H formundaki örneklerin klinoptilolit yüzdesi ile Q(den), Q(D-A) ve Q(L) arasındaki ilişkilerin güçlendiği görülmektedir. Bu ilişkilerin korelasyon katsayılarının 0.77 civarında olduğu saptanmıştır. Altere örnekler kaba taneli örnekler ile birlikte değerlendirilmeye alındığında ise, klinoptilolit yüzdesi ile Q(den) arasında elde edilen ilişkinin, gerek tüm örnekler, gerekse ince taneli örnekler için elde edilenlerden daha kuvvetli olduğu görülmektedir. Bu ilişkinin korelasyon katsayısı 0.8564 olarak saptanmıştır.

Diğer örnek gruplamalarında serbestlik dereceleri örnek sayısına bağlı olarak azalmakta, 7'nin altına düşebilmektedir. Dolayısıyla korelasyon katsayıları yüksek olsa da, bu ilişkilerin istatistiksel olarak anlamlı olduklarına güvenilmemektedir.

Örnekleri gruplandırmak, E ve n parametreleri ile klinoptilolit yüzdesi arasında anlamlı doğrusal ilişkilerin kurulmasını sağlamamaktadır.

Tablo 6-19'da verilen, Na formundaki örnekler için benzer şekilde hesaplanmış korelasyon katsayılarının, genel olarak H formundakiler için bulunanlardan daha kuvvetli olduğu görülmektedir.

Tablodan izlenebileceği gibi, tüm örnekler için 100 kPa denge basıncında adsorplanan CO₂ miktarı, Q(den), ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkinin korelasyon katsayısı 0.87 olarak saptanmıştır. Şekil 6-56'da deneysel adsorpsiyon kapasitesi, Q(den) ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki bu ilişki görülmektedir. Klinoptilolit içeriği bilinmeyen bir örneğin 100 kPa'da adsorplayacağı CO₂ miktarının belirlenmesiyle, aşağıda verilen eşitlikten, klinoptilolit yüzdesi tahmin edilebilir..

$$\% \text{ Klinoptilolit} = 35.0442 \times Q(\text{den}) + 3.9073$$

Tablo 6-19. Na Formundaki Örneklerin Model Denklem Parametreleri ve 100 kPa'daki Deneysel Adsorpsiyon Kapasiteleri ile Klinoptilolit Yüzdeleri Arasındaki İlişkilerin Korelasyon Katsayıları

Örnek Türü	S.D*	Q(den)	Q(D-A)	E	n	Q(L)
Tümü	13	0.8674	0.7881	-0.2008	-0.2940	0.5119
F+C(F)+F(C)	8	0.8801	0.8374	-0.4536	-0.3261	0.6042
F+C(F)	5	0.8517	0.6872	-0.5183	-0.4042	0.5460
F+F(C)	7	0.6166	0.3020	0.2408	0.0122	0.3526
F	4	0.3146	0.0165	0.2236	-0.1041	0.0084
C+C(F)+F(C)	7	0.9472	0.9406	-0.3315	-0.5082	0.6100
C+F(C)	4	0.6844	0.8125	-0.0754	-0.4424	0.5616
C+C(F)	6	0.9507	0.9383	-0.3034	-0.5615	0.5601
C	3	0.5190	0.7336	0.1566	-0.6177	0.2277

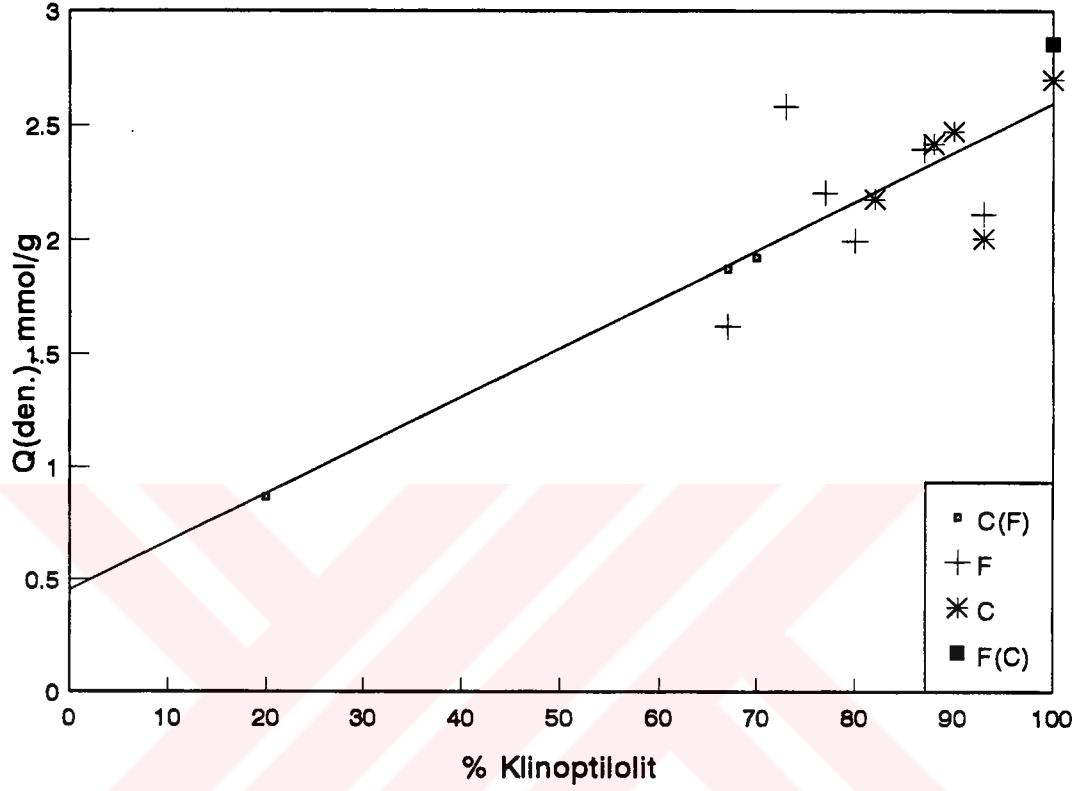
*S.D=Serbestlik Derecesi

Na formundaki örneklerin Q(D-A) değerleri ile klinoptilolit yüzdeleri arasındaki doğrusal ilişki ($r = 0.79$), H formu için saptanandan ($r = 0.58$) daha güçlü, Q(L) değerleri ile klinoptilolit yüzdeleri arasındaki ilişki ($r = 0.51$) ise H formu için saptanandan ($r = 0.66$) daha zayıftır.

Örneklerin çeşitli şekilde gruplandırılması sonucunda, Na formundaki örneklerin Q(den), Q(D-A) ve Q(L) değerleri ile klinoptilolit yüzdeleri arasındaki ilişkilerinin kuvvetlendiği belirlenmiştir. Tüm örneklerin değerlendirmeye alındığı durumda, Q(den), Q(D-A) ve Q(L) için sırasıyla 0.87, 0.79 ve 0.51 olarak hesaplanan korelasyon katsayıları altere zonlardan alınmış örneklerin ince taneli örnekler olarak değerlendirilmesi durumunda 0.88, 0.83 ve 0.60 değerlerine, kaba taneli örnekler ile birlikte değerlendirilmesi durumunda ise 0.95, 0.94 ve 0.61 değerlerine yükselmiştir. Korelasyon katsayılarındaki artışın altere zonlardan alınmış örneklerin kaba taneli örnek olarak değerlendirilmesi durumunda çok daha yüksek olduğu görülmektedir. İyon değişim kapasitesi ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkiler araştırılırken de benzer bir gözlem yapılmıştı. Diğer gruplandırmaların bazılarında da yüksek korelasyon katsayıları elde edilmesine rağmen, daha önceden de belirtildiği gibi serbestlik derecelerindeki azalmadan dolayı bu ilişkilerin güvenilirliği daha düşüktür.

Na formundaki örnekler için Q(D-A) değerleri ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkinin korelasyon katsayılarında dikkati çeken bir başka durum da, kaba taneli örneklerin esas alındığı gruplandırmalarda, iki parametre arasındaki ilişkinin H

formundaki ilişkilerden daha güçlü olmasıdır. Tüm kaba taneli gruplandırmalarda korelasyon katsayıları için hesaplanan değerler 0.73'ün üzerine çıkmıştır.



Şekil 6-56. Na Formundaki Örneklerin 100 kPa'daki DeneySEL Adsorpsiyon Kapasitelerinin Klinoptilolit Yüzdesiyle Değişimi

NH_4^+ iyon değişimi yoluyla hazırlanmış H ve Na, K ve Ca klinoptilolit üzerinde CO_2 adsorpsiyonu gerçekleştiren Kallo ve ç.a. (1982) H formundaki örneklerde adsorpsiyon karakteristik enerjisi, E'nin, zeolit içeriğinden bağımsız olduğunu, yalnızca zeolit türüne bağlı olarak değiştiğini gözlemişler ve bundan yola çıkarak CO_2 'in yalnızca zeolit mikrogözeneklerinde adsorplandığı sonucuna varmışlardır. Bu nedenle de söz konusu araştırmacılar, zeolit içeriğini saptamak amacıyla, doğal zeolitlerin H formlarının kullanılmasının uygun olacağını öne sürmüşlerdir. Bu çalışmada ise istatistik analizler sonucunda elde edilen korelasyon katsayıları, zeolit içeriğini saptamada Na formunun H formuna kıyasla daha iyi sonuç verdiğini göstermektedir.

6.6.3. CO₂ Adsorpsiyon Kapasitesi ve Parametreleri ile NH₄⁺ Değişim Kapasitesi Arasındaki İlişkiler

Bigadiç yöresinden alınmış farklı klinoptilolit içeriğine sahip zeolitik tüfler üzerinde gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyonundan elde edilen parametrelerle, örneklerin NH₄⁺ iyon değişim kapasiteleri (C4) arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Bu ilişkilerin korelasyon katsayıları H formundaki örnekler için Tablo 6-20'de, Na formundaki örnekler için ise Tablo 6-21'de verilmektedir.

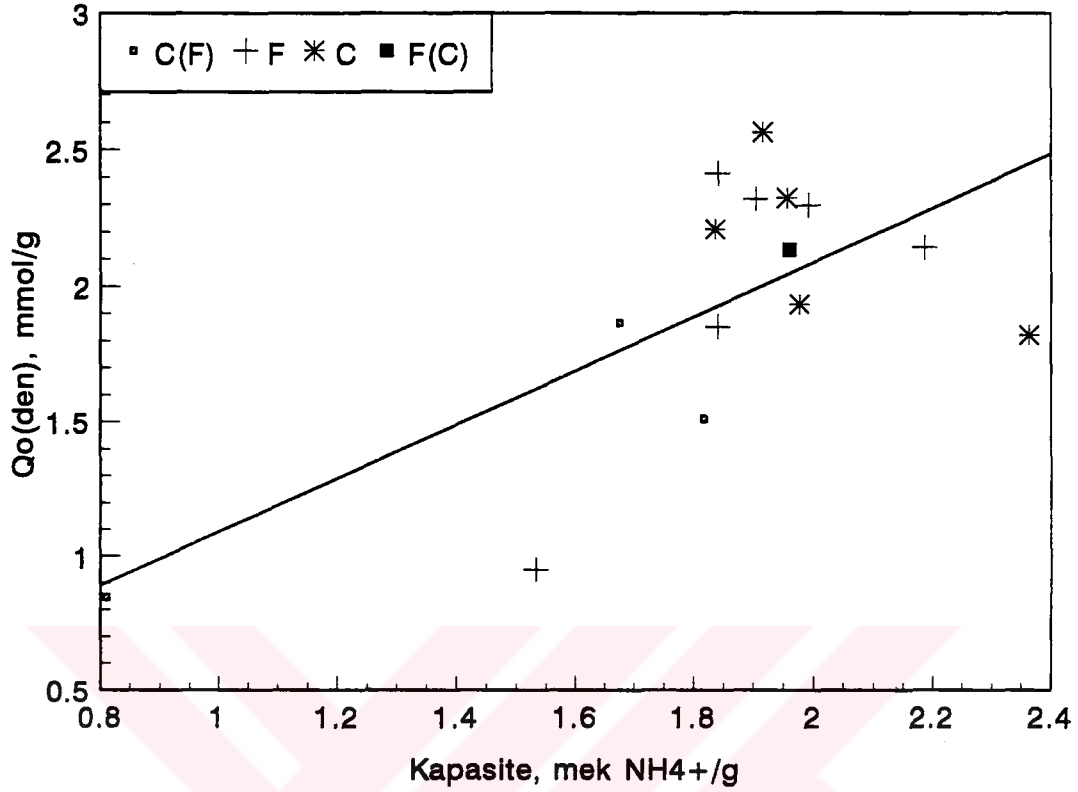
Tablo 6-20. H Formundaki Örnekleri için CO₂ Adsorpsiyonu Parametreleri İle NH₄⁺ İyon Değişim Kapasitesi Arasındaki İlişkilerin Korelasyon Katsayıları

Örnek Türü	S.D*	Q(den)	Q(D-A)	E	n	Q(L)
Tümü	13	0.6975	0.3908	-0.0447	0.1141	0.7484
F+C(F)+F(C)	8	0.8330	0.5842	-0.0035	0.2080	0.9032
F+F(C)	5	0.8132	0.4004	0.3067	0.5561	0.9081
F+C(F)	7	0.8261	0.6603	0.1907	-	-
F	4	0.8091	0.4993	0.5758	0.7456	0.9071
C+C(F)+F(C)	7	0.7035	0.4197	-0.2364	-0.0915	0.7398
C+F(C)	4	-0.6723	-0.4331	0.0367	0.4723	-0.2430
C+C(F)	6	0.6973	0.4033	-0.1977	-0.0542	0.7344
C	3	-0.6835	-0.4239	-0.0286	0.4684	-0.2369

*S.D=Serbestlik Derecesi

H formundaki örneklerin tümü ele alındığında, adsorpsiyon parametreleri ile iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişkilerin, Q(L) ile iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişki dışında, pek yüksek olmadığı görülmektedir. Deneysel adsorpsiyon kapasitesi (Q(den)) ile iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişkinin korelasyon katsayısı yaklaşık olarak 0.70'dir. Şekil 6-57'de örneklerin H formları için bu ilişki görülmektedir.

Tüm örneklerin değerlendirilmeye alındığı durumda, adsorpsiyon parametreleriyle iyon değişim kapasitesi arasında güçlü bir ilişki bulunmamasına rağmen, altere zonlardan alınmış örneklerin ince taneli örneklerle birlikte ayrı ayrı değerlendirilmesi durumlarında, korelasyon katsayıları, göreceli olarak büyük bir artış göstermektedir. Kaba taneli gruplandırmalar için gözlenen artış ise daha düşük seviyelerde olmuştur. İnce taneli örnekler grubu için Q(den) ile iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişkinin korelasyon katsayısı 0.83, Q(L) ile kapasite arasındaki ilişkinin korelasyon katsayısı ise 0.90 seviyelerine yükselmiştir.



Şekil 6-57 H formundaki Örnekler İçin Deneysel CO_2 Adsorpsiyon Kapasiteleri ile NH_4^+ Değişim Kapasiteleri Arasındaki İlişki ($r=0.70$)

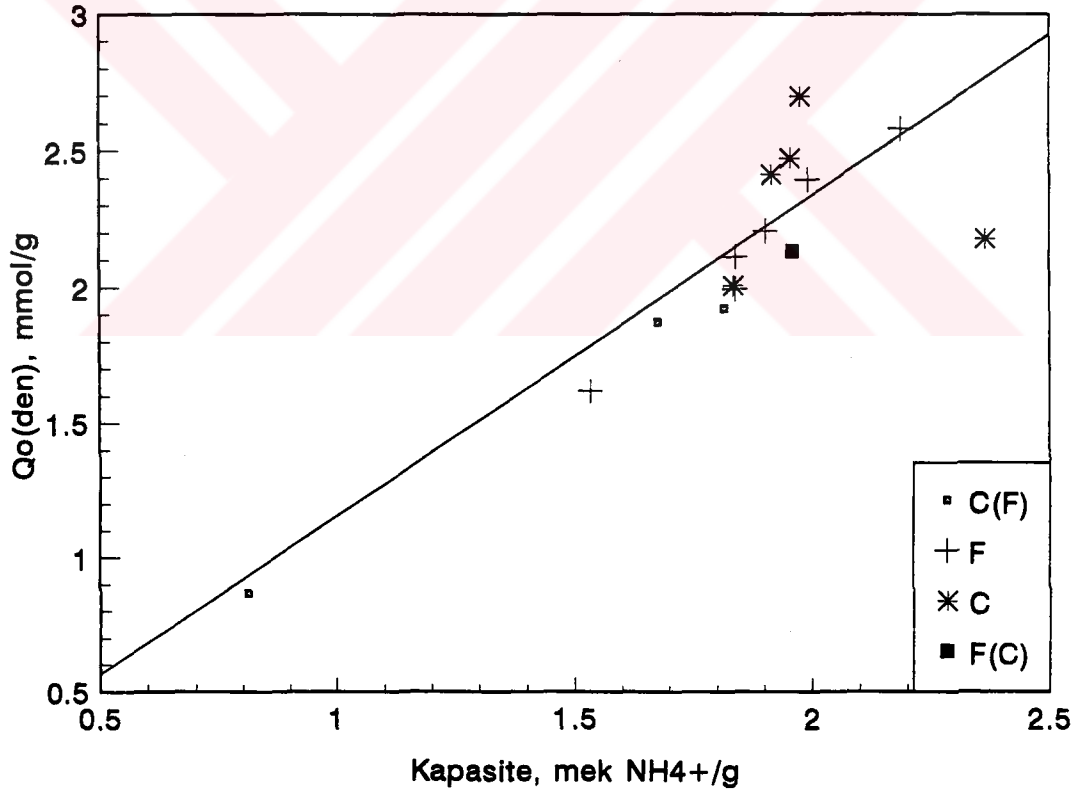
H formundaki örneklerin izotermlerine uyarlanan Dubinin-Astakhov model denkleminde türetilen karakteristik parametreler, E ve n, ile örneklerin iyon değişim kapasiteleri arasında anlamlı doğrusal ilişkiler bulunamamıştır.

H formundaki örneklerden farklı olarak, Na formundaki örnekler için belirlenen adsorpsiyon parametreleriyle iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişkilerin daha güçlü olduğu Tablo 6-21'den izlenebilmektedir. Na formundaki örneklerde $Q(\text{den})$ ve $Q(\text{D-A})$ ile iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişkiler güçlenirken, $Q(\text{L})$ ile iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişkilerin H formundaki ilişkilerden daha zayıf olduğu gözlenmiştir. Na formundaki örneklerin deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ile iyon değişim kapasiteleri arasındaki, korelasyon katsayısı 0.83 olan ilişki Şekil 6-58'de verilmiştir.

Tablo 6-21. Na Formundaki Örnekler için Model Denklem Parametreleri İle NH_4^+ İyon Değişim Kapasitesi Arasındaki İlişkilerin Korelasyon Katsayıları

Örnek Türü	S.D*	Q(den)	Q(D-A)	E	n	Q(L)
Tümü	13	0.8343	0.7802	-0.3061	-0.0423	0.6434
F+C(F)+F(C)	8	0.9253	0.8775	-0.4714	-0.0883	0.7451
F+F(C)	5	0.9852	0.8805	-0.4871	-0.1075	0.7354
F+C(F)	7	0.8312	0.4656	0.3457	0.6634	0.6950
F	4	0.9849	0.4501	0.3347	0.6567	0.7307
C+C(F)+F(C)	7	0.8118	0.8531	-0.5103	-0.4502	0.6329
C+F(C)	4	-0.1568	-0.0928	-0.4791	0.1095	0.0370
C+C(F)	6	0.8511	0.8869	-0.5005	-0.4652	0.6332
C	3	-0.1147	-0.0160	-0.5597	0.1255	0.2402

*SD=Serbestlik Derecesi



Şekil 6-58. Na Formundaki Örnekler İçin Deneysel CO_2 adsorpsiyon Kapasiteleri ile NH_4^+ Değişim Kapasiteleri Arasındaki İlişki ($r=0.83$)

Aşağıda verilmiş olan söz konusu ilişki yardımıyla, Bigadiç rezervinden alınmış herhangi bir örneğin iyon değişim kapasitesini saptayarak 100 kPa'da adsorplayabileceği CO_2 miktarını kabul edilebilir bir yaklaşıklıkla aşağıdaki eşitliklerden hesaplamak olasıdır.

$$Q(\text{den}) = 1.1799 \times C_4 - 0.0239$$

Na formundaki klinoptilolit örneklerinin kendi aralarında gruplandırılmaları durumunda ince taneli örnek gruplarında ($F+C(F)+F(C)$), $Q(\text{den})$ verileriyle amonyum iyon değişim kapasitesi arasındaki ilişkinin korelasyon katsayılarının 0.92'nin üzerine çıktığı saptanmıştır. Kaba taneli gruplandırmalarda ise korelasyon katsayılarının, tüm örneklerin değerlendirildiği durumda hesaplanan korelasyon katsayılarından çok az farklılık gösterdiği belirlenmiştir.

Şekil 6-58'de, altere zonlardan alınmış örnekler katılmadan, yalnızca ince taneli altı örnek için görülen, korelasyon katsayısı 0.98 olan ilişki, dikkati çekmektedir. Her ne kadar serbestlik derecesi düşük ise de şekilde gösterilen veriler, ince taneli örneklerin Na formundaki iyon değişim kapasiteleri ile CO_2 adsorpsiyon kapasiteleri arasında anlamlı bir ilişki olabileceğini düşündürmektedir.

Çalışmada gerçekleştirilen tüm istatistiksel değerlendirmeler sonucunda, Bigadiç rezervinden alınmış örneklerin Na formunda, 100 kPa denge basıncında adsorpladıkları CO_2 miktarları ile klinoptilolit yüzdeleri arasındaki ilişkinin en güçlü ilişki olduğu saptanmış ve Bigadiç klinoptilolitleri için en güvenilir performans testinin 100 kPa denge basıncında gerçekleştirilen CO_2 adsorpsiyonu olduğu yargısına varılmıştır.

VARGILAR

Bigadiç havzasında, iki borat katmanı arasında yer alan "üst tuf" bölgesi, genelde Ca klinoptilolit olarak tanımlanabilecek olan doğal zeolit içeriği açısından zengin olan ve ekonomik potansiyel taşıyan bir rezerv oluşturmaktadır.

Zeolitik tuf katmanını oluşturan üstteki ince taneli toz tüfler Ca+Mg, alttaki kaba taneli kül tüfler ise Na+K açısından daha zengindirler. Bu iki bölgeden alınan örneklerin, içerdikleri zeolit katyonik bileşimi açısından gösterdikleri farklılık, ısı kararlılık, iyon değişimi ve adsorpsiyon özelliklerine de yansımaktadır.

İnce ve kaba taneli temsili örnekler ile her iki bölgeden ve altere zonlardan alınmış adresi belli, farklı zeolit içeriğine sahip örnekler üzerinde gerçekleştirilen bu çalışmada, aşağıda kısaca verilen genel sonuçlar elde edilmiştir.

1. Her iki katmandan alınmış temsili tuf örneklerin ağırlıklarının ~ % 3-4'ünün suda çözünebilir safsızlıklardan oluştuğu saptanmıştır.
2. Bigadiç bölgesindeki zeolit oluşumunun ince ve kaba taneli bölgelerinden alınmış temsili örneklerin kimyasal analizleri, diğer katyonlara kıyasla, tüflerin Ca açısından zengin olduğunu göstermiştir. İnce taneli tüfler Ca, kaba taneli tüfler ise Na+K açısından daha zengindirler. Her iki bölgeden alınmış örneklerin ilgili tuz çözeltileri ile homokatyonik formlarının hazırlanmasında, diğer katyonları değiştirme oranının en yüksek Na formunda elde edildiği saptanmıştır. NaCl ile işlem sonunda örneklerin değişebilir katyonlarının eşdeğer miktarının % 80'den fazlasının Na'dan oluştuğu saptanmıştır. KCl ve CaCl₂ çözeltileri ile işlem sonunda ulaşılan oranlar daha düşüktür. İlgili tuz çözeltileri ile işlemlerden sonra, ince ve kaba taneli örneklerde ulaşılan oranlar, K için sırasıyla, % 71 ve % 83, Ca için ise % 61 ve % 68 olarak hesaplanmıştır.
3. Bölgeden alınmış örneklerin iyon değişim kapasitelerinin saptanmasında en etkin iyon değiştirme yönteminin sıcakta (353 K) gerçekleştirilen iyon değişimi olduğu saptanmıştır. Bu yolla gerçekleştirilen iyon değişimi sonucunda ince ve kaba taneli örneklerin iyon değişim kapasiteleri sırasıyla, 1.83 ve 1.71 mek/g olarak saptanmıştır.

İyon değişimi öncesinde örneklerin su ile yıkanması ile kapasitelerin görece bir artışla, yukarıda verilen örnekler için, sırasıyla, 1.89 ve 1.79 mek/g değerlerine ulaştığı belirlenmiştir.

4. Bigadiç bölgesinde zeolitik katmanın alt tabakasını oluşturan kaba taneli tüflerin iyon değişim kapasitelerinin, değişen konsantrasyonlarda asit çözeltileri ile farklı sürelerde önişlemlerden farklı şekilde etkilenmeleri saptanmıştır. Seyreltik asitle işlem görmüş örneklerde işlem süresinin başlarında iyon değiştirebilen killerin ortamdaki uzaklaşmasıyla iyon değişim kapasitesinin azaldığı, sürenin artmasıyla iyon değişim kapasitesinin arttığı, buna karşın daha derişik asit çözeltileri ile işlem görmüş örneklerin kapasitesinin artan süre ve konsantrasyonla azaldığı görülmüştür. Artan süre, seyreltik asitle işlem görmüş örneklerde safsızlıkları ortamdaki uzaklaştırarak kapasitenin artmasına yol açmaktadır. Buna karşın derişik asitle işlem görmüş örneklerde önce H_3O^+ değişimi ile daha sonra ise dealuminasyonla katyonsuzlaşmaya yol açarak kapasiteyi azaltmaktadır.

5. Değişen konsantrasyonlarda, farklı baz çözeltileri ile değişen sürelerde gerçekleştirilen önişlemlerin, zeolitler üzerinde esas olarak çözme ve yeniden kristallendirme mekanizmasıyla etkili olduğu düşünülmektedir. Bu mekanizmanın artan baz konsantrasyonu ve kullanılan baz türüne bağlı olarak daha belirgin bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Temsili kaba örneğin bazla işleminde, 1 M KOH çözeltisi ile 4 saat sonunda en etkili önişlemin elde edildiği görülmüştür. Bu işleminden geçen örneğin NH_4^+ değişim kapasitesi 1.84 mek/g olarak saptanmıştır.

6. NaCl ile işlem, asitle işlemden sonra uygulandığında, örneklerin H_3O^+ değişimi yoluyla katyonsuzlaşması sonucu yapıya giren H^+ iyonlarının ye e kısmen Na yerleştirerek iyon değişim kapasitesinde az da olsa bir artış sağlamaktadır. Dealuminasyondan kaynaklanan katyonsuzlaşmada ise etkisinin olmadığı saptanmıştır.

7. Örneklerin iyon değiştirme kapasitesini artırmada (> % 40) en etkili yöntemlerin, NH_4^+ formlarının hazırlanması çalışmalarında test edilen NaCl çözeltisinin tekrarlı ve NaCl+ NH_4Cl tuz çözeltilerinin ardışık olarak tekrarlı kullanıldığı yöntemler oldukları saptanmıştır. Bu yöntemlerle hazırlanmış temsili kaba ve ince taneli örneklerin iyon değişim kapasiteleri sırasıyla, 2.26 mek/g ve 2.11 mek/g değerindedir. Na formunda klinoptilolitin birim hücre bileşiminin



olarak verilebileceği bilinmektedir. Birim hücrede verilen x değeri örneğe göre değişen su molekülü sayısını belirlemektedir. Yukarıdaki formülle belirtilen klinoptilolit örneklerinin maksimum iyon değiştirme kapasiteleri, 18 ve 24 arasında değişen su molekülü sayısına bağlı olarak 2.2 ile 2.29 mek/g arasında değişmektedir. Temsili örneklerin iyon değişim kapasiteleri, klinoptilolit birim hücresinden hesaplanan bu teorik maksimum kapasite aralığı ile karşılaştırıldığı zaman, Bigadiç bölgesindeki zeolit rezervinin zengin bir rezerv olduğu belirgin olarak görülmektedir.

8. Temsili örneklerle yapılan önışlem çalışmaları ışığında, Bigadiç bölgesinin farklı kesimlerinden ve derinliklerinden alınmış, farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin oda sıcaklığında elde edilen iyon değişim kapasiteleri çeşitli yöntemlerle artırılabilmiştir. İyon değişim kapasitelerini artırmada en etkili yöntemlerin NH_4Cl çözeltisi ile iyon değişiminin, sıcakta (353 K) gerçekleştirilmesi, bir kez tuz çözeltisi (NaCl) ile önışlemin ardından gerçekleştirilmesi, tekrarlı olarak tuz çözeltileri (NaCl) ile işlem sonucu Na formunun hazırlanmasından sonra gerçekleştirilmesi ile asit (0.1 M HCl) ve bunu takiben tuz çözeltisi (NaCl) ile işlemin ardından gerçekleştirilmesi olduğu belirlenmiştir. Asit + tuz çözeltileri ile önışlem, rezervin kaba taneli alt bölgesinden alınmış, asitte çözünen karbonatlarca zengin bir grup örneğin kapasitesini artırmada daha etkindir. Gerek ince, gerekse kaba taneli örnekler için genel olarak en yüksek kapasiteler temsili örnekler üzerinde yapılan çalışmaların sonuçlarında da beklendiği gibi NaCl ile tekrarlı işlemler sonucunda elde edilmiştir. Bu yöntemle işlem görmüş örneklerden birinin kapasitesi 2.36 mek/g değerine ulaşmıştır. Bu değer tüm çalışma boyunca elde edilen maksimum iyon değişim kapasitesidir.

9. İyon değişim kapasitelerinin yalnızca tüfteki zeolitten kaynaklandığı varsayımından yola çıkarak, NaCl ile tekrarlı işlemler sonucu artıranmış olan kapasiteler (C4) yardımıyla hesaplanan teorik klinoptilolit içerikleri % 35 ile %100 aralığında değişmektedir. Buna göre, örneklerin % 69'unun zeolit içeriği % 80'in üzerindedir.

10. İki ayrı katmandan alınmış örnekler üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, katyon seçici bir molekül olan CO_2 'in, Na+K açısından zengin olan, kaba taneli örneklerde, Ca+Mg açısından zengin olan ince taneli örneklere göre daha fazla adsorplandığını göstermiştir.

11. CO_2 adsorpsiyon deneylerinden elde edilen izotermlden, farklı katyon formundaki örneklerin CO_2 adsorpsiyon kapasitelerinin $\text{K} > \text{Na} > \text{H} > \text{Ca}$ sırasıyla azaldığı saptanmıştır.

12. Yukarıda verilen sıralama, örneklerin, izosterik ısılarının ve kimyasal ilgilerinin artan yüzey kaplanmasıyla değişimi hesaplamalarıyla da doğrulanmıştır.

13. Asitle işlem görmüş örnekler üzerinde gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyon deneylerinde elde edilen izotermelerden, CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin de, örneklerin iyon değişim kapasitelerinde görüldüğü gibi, artan asit konsantrasyonu ile azaldığı saptanmıştır. İşlemin süresinin artması, CO₂ adsorpsiyon kapasitesini, seyreltik asitle önışlemlerde artırmakta, derişik asitle önışlemlerde ise azaltmaktadır.

14. Seyreltik asitle işlem görmüş örneklerin , işlem süresinin başlarında, CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin azalması, zeolitik olmayan fakat adsorban özelliğı gösteren killerin ortamdaki uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Daha sonra kapasitenin işlem süresine paralel olarak artması, işlem sonunda örneklerde bulunan safsızlıkların ortamdaki uzaklaşmasının göstergesidir. Seyreltik asitle işlem görmüş örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinin, iyon değişimi yoluyla hazırlanmış H formundaki örneğın kapasitesi seviyesinde olmaları ise, bu yolla örneklerin katyonsuzlaşp, H formuna olduklarının göstergesidir.

15. Bazla işlem görmüş temsili kaba taneli örnekler üzerinde gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyon deneylerinde elde edilen izotermelerden, iyon değişiminde olduğu gibi, KOH ile işlem görmüş örneğın CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin NaOH ile işlem görmüş örneğın kapasitesinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bazla işlemin süresinin artmasıyla CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı daha sonra arttığı görülmüştür.

16. Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin Na ve NH₄⁺ iyon değişimi yoluyla hazırlanmış H formları üzerinde gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyon deneylerinde elde edilen izotermelerden, temsili örnekler ile yapılan çalışmaların sonuçlarından da beklendiğı gibi, genelde Na formundaki örneklerin H formundaki örneklerden daha yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları görülmüştür. Na formundaki örneklerin adsorpladıkları CO₂ miktarları 0.869 mmol/g ile 2.855 mmol/g aralığında değişirken, en yüksek kapasiteye K3/6 kodlu % 100 oranında klinoptilolit içeren örneğın sahip olduğu saptanmıştır.

17. Farklı zeolit içeriğine sahip örneklerin CO₂ adsorpsiyon izotermelerine uyarlanan model denklemlerden, izotermeleri 100 kPa denge basıncına kadar tüm denge basınçlarında en iyi açıklayan modelin Dubinin-Astakhov olduğu saptanmıştır. Langmuir modelinden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri düşük basınçlarda deneysel noktalardan önemli sapmalar göstermektedir.

18. Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin Na ve H formları üzerinde gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyon deneylerinde elde edilen izotermelere uyarlanan D-A model denkleminde hesaplanan karakteristik adsorpsiyon etkileşim enerjilerinin H formundaki örnekler için Na formundaki örneklerle kıyasla daha düşük olduğu saptanmıştır.

19. Farklı oranlarda zeolit içeren örneklerin oda sıcaklığında elde edilen iyon değişim kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdeleri arasındaki doğrusal ilişkinin korelasyon katsayısı 0.73'tür. Genel olarak zeolit içeriği arttıkça iyon değişim kapasitesi de artıyorsa da, deneysel verilerin regresyon doğrusunun etrafında önemli ölçüde saçılma gösterdikleri gözlenmiştir.

20. İyon değişim kapasitesi ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişki, asitle önişlemlerden sonra kuvvetlenmektedir. Korelasyon katsayılarındaki artış, örneklerin ince ve kaba taneli olarak gruplandırılmaları durumunda, özellikle, bazik safsızlıklar içerdikleri için asitle önişlemlerden olumlu etkilenen kaba taneli bölge örnekleri için daha da belirgin olmaktadır.

21. İyon değişim kapasiteleri ile zeolit yüzdesi arasındaki en kuvvetli doğrusal ilişkinin, örneklerin tekrarlı önişlemlerle Na formuna dönüştürülmesinden sonra elde edilen kapasitelerle (C4) içerdikleri klinoptilolit yüzdeleri arasındaki ilişki olduğu saptanmıştır. Bu ilişkinin korelasyon katsayısı $r=0.79$ 'dur. Örneklerin NaCl ile tekrarlı önişlemler sonucunda Na formlarına dönüştürülmesinin, gerek kaba gerekse ince taneli bölgelerden alınmış örneklerin iyon değişim kapasitelerini artırmada en etkin yöntem olduğu da gözlemlendiğinden, Bigadiç'ten alınmış zeolitli tuf örneklerinin iyon değişimi deneyleriyle klinoptilolit içeriklerini öngörmekte aşağıda verilen bu ilişkinin kullanılması uygun bulunmuştur.

$$\% \text{ klinoptilolit} = 45.0438 \times C4 - 3.8073$$

22. Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örnekler üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde saptanan 100 kPa denge basıncındaki deneysel CO₂ adsorpsiyon kapasitesi (Q(den)) ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki doğrusal ilişkinin Na formundaki örnekler için H formundaki örneklerle kıyasla, daha kuvvetli olduğu saptanmıştır. Na formundaki örnekler için elde edilen aşağıdaki ilişkinin korelasyon katsayısı $r=0.87$ 'dir.

$$\% \text{ zeolit} = 35.0442 \times Q(\text{den}) + 3.9073$$

23. İzotermilere uyarlanmış olan Langmuir izoterm model denkleminde hesaplanmış doygunluk adsorpsiyon kapasitelerinin 100 kPa'da elde edilen deneysel verilerle uyumlu olmalarına karşın, klinoptilolit yüzdesi ile kuvvetli bir doğrusal ilişki vermedikleri gözlenmiştir.

24. Dubinin-Astakhov adsorpsiyon modelinden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ile klinoptilolit yüzdeleri arasında korelasyon katsayısı Na formundaki örnekler için $r=0.79$ olan kuvvetli bir doğrusal ilişki bulunmaktadır. Buna karşın aynı izoterm denkleminde hesaplanan diğer parametreler olan karakteristik adsorpsiyon enerjisi ve n sayısı ile klinoptilolit yüzdesi arasında anlamlı doğrusal ilişkiler saptanamamıştır.

25. Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin tekrarlı işlemlerle Na formuna dönüştürülmelerinden sonra elde edilen NH_4^+ iyon değişim kapasiteleri (C4) ile H ve Na formundaki örneklerin 100 kPa denge basıncında adsorpladıkları deneysel CO_2 miktarları arasındaki ilişkinin Na için daha kuvvetli olduğu saptanmıştır. İlişkilerin korelasyon katsayıları, H formu için 0.70, Na formu için 0.83 olarak hesaplanmıştır. Örneklerin kendi aralarında ince ve kaba taneli olarak gruplandırılmaları durumunda, ince taneli örnek gruplandırmasındaki ilişkilerin, özellikle de Na formundaki örnekler için dikkati çekecek kadar kuvvetli oldukları gözlenmiştir.

26. Farklı oranlarda klinoptilolit içeren örneklerin, Na formundaki iyon değişim kapasiteleri ve 100 kPa denge basıncında adsorpladıkları deneysel CO_2 miktarları ile klinoptilolit yüzdeleri arasındaki ilişkiler karşılaştırıldığı zaman, adsorpsiyon kapasitesi ile klinoptilolit yüzdesi arasındaki ilişkinin daha kuvvetli olduğu görülmüştür. Dolayısıyla da Bigadiç'ten alınmış tüf örneklerinin klinoptilolit içeriklerinin öngörülmesi için CO_2 deneyleri daha elverişlidir. Bu amaçla zeolit içereceği belirlenecek olan örneğin NaCl ile tekrarlı işlemler yardımıyla Na formuna dönüştürülmesinden sonra 100 kPa denge basıncındaki CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin tayin edilmesi yeterli olacaktır.

KAYNAKLAR

- ABRUDEAN, M., BALDEA, A., AXENTE, D.,(1985), Hydrogen Recovery from Hydrogen-Nitrogen Mixture by Selective Adsorption on Natural Clinoptilolite, Zeolites, 5, pp 211-212.
- ACKLEY, M.W., YANG, R.T.,(1991a),Adsorption Characteristics of High-Exchange Clinoptilolites, Ind.Eng.Chem.Res., 30, pp 2523-2530.
- ACKLEY, M.W., YANG, R.T.,(1991b),Diffusion in Ion Exchanged Clinoptilolites, AIChEJ , 37(11), pp 1645-1656.
- ACKLEY, M.W., GIESE, R.F.,YANG, R.T.,(1992), Clinoptilolite: Untapped Potential for Kinetic Gas Separations, Zeolites, 12, pp 780-788.
- ADAMSON, A.W., (1960) Physical Chemistry of Surfaces, Interscience Publishers, New York
- AHMAD, Z.B., DYER, A., (1988), Ion Exchange in Near-Homoionic Ferrierite, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S. Sherry (eds.),Akademiai Kiado, Budapest, pp 431-448.
- AMBROSINI, R.F., ANDERSON, R.A., FORNOFF, L.L., MANCHANDA, K.D., (1978) U.S. Patent 4.101.631
- AMBRUSTER, T., GUNTER, M.F., (1991), Stepwise Dehydration of Heulandite-Clinoptilolite From Succor Creek, Oregon, USA: A Single-Crystal X-Ray Study at 100 K, American Mineralogist, 76, pp 1872-1883
- AMES, L.L.,(1960),Cation Sieve Properties of Clinoptilolite, American Mineralogist, 45, pp 689-700,
- AMES,L.L.,(1961),Cation Sieve Properties of the Open Zeolites Chabazite, Mordenite, Erionite and Clinoptilolite, American Mineralogist, 46, pp 1120-1131.
- ANDERSON,R.A., (1977), Molecular Sieve Adsorbent Applications State of the Art, Molecular Sieves-II, J.R.Katzer (ed.), ACS Symp.Ser.40, Am.Chem.Soc. Washington D.C., pp 637-649.

- ANDRONIKASHVILI, T.G., TSITSISHVILI, G.V., SABELASHVILI, S.D., CHUMBURIDZE, T.A., EPRIKASHVILI, L.G., (1978), Chromatographic Properties of Tuffs Containing Some Zeolites, *J.Chromatography*, 148, pp 61-68.
- ARMOND, J.W., (1980), The Practical Application of Pressure Swing Adsorption to Air and Gas Separation, The Properties and Applications of Zeolites, R.P.Townsend (ed.), The Chemical Society, London, pp 92-102.
- ATAMAN, G.(1977), Batı Anadolu Zeolit Yatakları ve Bunların Oluşumlarının Saptanması, TBTA-TBAG. 197, Ankara.
- AXENTE, D., ABRUDEAN, M., BALDEA, A., (1983), Adsorption on Romanian Natural Clinoptilolite, *Zeolites*, 3, pp 259-260.
- BALLMOOS, R., HIGGINS, J.B., (1990), Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, *Zeolites*, 10(5).
- BARRER, R.M., MAKKI, M.B., (1964), Molecular Sieve Sorbents from Clinoptilolite *Can.J.Chem.*, 42, 1481-1487, .
- BARRER, R.M., PAPADOPOULOS, R., REES, L.V.C., (1967), Exchange of Sodium in Clinoptilolite by Organic Cations, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 29, pp 2047-2063.
- BARRER, R.M., MURPHY, E.V.T., (1970), Influence of Decationation and Dealumination on Sorption by Mordenite and Clinoptilolite, *J.Chem.Soc. (A)*, pp 2506-2514,
- BARRER, R.M., (1971a), Intracrystalline Diffusion, Molecular Sieve Zeolites-II, E.M.Flanigen, L.B.Sand (eds.), *Advances in Chemistry Series 102*, American Chemical Society, Washington D.C., pp 1-36.
- BARRER, R.M., CRAM, J., (1971b), Heats of Immersion of Outgassed Non-Exchanged Zeolites, Molecular Sieve Zeolites-II, E.M.Flanigen, L.B.Sand (eds.), *Advances in Chemistry Series 102*, American Chemical Society, Washington D.C., pp 105-131.
- BARRER, R.M., KLINOWSKI, J., (1974), Ion Exchange Selectivity and Electrolyte Concentration, *J Chem.Soc. Faraday Trans. I.*, 70, pp 2080-2091
- BARRER, R.M., (1978a), Cation Exchange Equilibria in Zeolites and Feldspathoids, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, L.B.Sand, F.A.Mumpton (eds.), Pergamon Press, Oxford, pp 385-396.
- BARRER, R.M., (1978b), Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London

- BAYSAL, O., GÜNDOĞDU, N., TEMEL, A., ÖNER, F., (1986), Project Report on the Geological Investigation of the Zeolite Formations in Bigadiç, Hacettepe University, YUVAM, 85-2, Ankara.
- BENASHVILI, E.M., UCHANEISHVILI, T.G., CHARKVIANI, T.N., (1988), Adsorptive Removal of Sulphur Organic Compounds of Oil by Natural and Acid Modified Clinoptilolites, Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallo, H.S. Sherry (eds.), Akademiai Kiado, Budapest, pp 589-597.
- BENDORAITIS, J.G., CHESTER, A.W., DWYER, F.A., GARWOOD, W.E., (1986), Pore Size and Shape Effects in Zeolite Catalysis, New Developments in Zeolite Science and Tecnology, Y.Murakami, A.Iijima, J.W.Ward (eds.), Kodansha-Elsevier, Tokyo, pp 669-676.
- BISH, D.L., (1984), Effects of Exchangeable Cation Compositon on the Thermal Expansion Contraction of Clinoptilolite, *Clays and Clay Minerals*, 32 (6), pp 444-452.
- BOLES, J.R., (1972), Composition Optical Properties, Cell Dimensions and Thermal Stability of Some Heulandite Group Zeolites, *American Mineralogist*, 57, pp 1463-1493,
- BOLES, J.R., (1988), Occurrence of Natural Zeolites-Present Status and Future Research, Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallo, H.S. Sherry (eds.), Akademiai Kiado, Budapest, pp 3-18.
- BOLTON, A.P., (1976), Hydrocracking, Izomerization and Other Industrial Processes, Zeolite Chemistry and Catalysis, J.A.Rabo (ed.), ACS Monograph 171, American Chemical Society, Washington D.C., pp 714-779.
- BRECK, D.W., (1974), Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York.
- BRECK, D.W., SKEELS, G.W., (1977), Zeolite Chemistry. II. The Role of Aluminum in Hydrothermal Treatment of Ammonium Exchanged Zeolite Y Stabilization, Molecular Sieves-II, J.R.Katzer (ed.), ACS Symp.Ser.40, Am.Chem.Soc.Washington D.C., pp 271-280.
- BRONIC, J., SUBOTIC, B., (1991), Removal of Cesium Radioisotopes from Solutions Using Granulated Zeolites, *J.Radioanal.Nucl.Chem.Articles*, 152(2), pp359-371
- BÜRKÜT, Y., KIRIKOĞLU, M.S., SUNER, M.F., (1991), Zeolites in Bigadiç Borate Deposits Balıkesir-Turkey, Proc.7th. Euroclay Conf.Dresden'91, M.Störr, K.-H.Henning, p.Adolphi, European Clay Groups Association, Dresden, pp 173-176.
- CAMPBELL, I.M., (1988), Catalysis at Surfaces, Chapman & Hall, New York.

- CERANIC, T., VUCINIC, D., DRZAJ, B., HOCEVAR, S.,(1985), Structural and Thermal Properties of Exchanged Forms of Clinoptilolite from Zlatokop (Vranje), Yugoslavia, Zeolites, B.Drzaj, S.Hocevar, S. Pejovnik (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp .
- CHAO, C.C., MILWOOD, N.Y.,(1990), US Patent 4.964.889.
- CHAO, C.C., MILWOOD, N.Y., RASTELLI, H.,(1991), US Patent 5.019.667.
- CHU, C.T.W., CHANG, C.D.,(1985), Isomorphous Substitution in Zeolite Framework: 1. Acidity of Surface Hydroxyls in [B]-, [Fe]-, [Ga]-, and [Al]-ZSM-5, J.Phys.Chem., 89, pp 1569-1571.
- CINES, M.R., HASKELL, D.M., HOUSER, C.G.,(1976), Molecular Sieves For Removing H₂S From Natural Gas, CEP , pp 89-93.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, (1989), 70th. ed. R.C.Weast, D.R.Lide (eds.), CRC Press Inc. Boca Raton, Florida.
- CZARAN, E., PAPP, J., MESZARES-KIS, A., DOMOKAS, E.,(1989), Ag-Ion Exchange by Natural Mordenite and Clinoptilolite, Acta Chimica Hungarica, 126 (5), pp 673-683.
- DRAGO, J.A., BUCHOLZ, J.R.,(1976), Removal of Radioactive Contaminants From Aqueous Laboratory Wastes by Chemical Regeneration, Proc. Ind.Waste Conf., 31, pp 636-648.
- DUBININ, M.M.,(1960), The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces,Chem.Rev., 60, pp 235-241
- DUBININ, M.M.,(1967), Adsorption in Micropores, J. Colloid and Interface Science, 23, pp 487-499.
- DUBININ, M.M., ASTAKHOV, V.A.,(1971), Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites Over Wide Ranges of Temperature and Pressure, Molecular Sieve Zeolites-II, E.M.Flanigen, L.B.Sand (eds.), Advances in Chemistry Series 102, American Chemical Society, Washington D.C., pp 69-85
- DUBININ, M.M.,(1975), Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, Progress in surface and Membrane Science, D.A.Cadenhead (ed.), Academic Press, New York, pp 1-70
- DUBININ, M.M., STOECKLI, H.F.,(1980), Homogeneous and Heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents, J. Colloid and Interface Science, 75(1), pp 34-42.

- DYER, A., ENAMY, H.,(1981), The Plotting and Interpretation of Ion Exchange Isotherms in Zeolite Systems, *Separation Science and Technology*, 16(2), pp 173-183.
- DYER, A., KEIR, D.,(1989), Ion Exchange and pH Tolerance in Molecular Sieve Zeolites, *J.Radioanal.Nucl.Chem. Articles*, 132(2), pp 423-441.
- DWYER, F.A. GARWOOD, (1979), W.E., US Patent 4.172.843.
- DZHIGIT, O.M., KISELEV, A.V., RACHMANOVA, T.A., (1984), Henry's Constants, Isotherms and Heats of Adsorption of some Hydrocarbons in Zeolites of Faujasite Type with Different Content of Sodium Cations, *Zeolites*, 4 (10), pp 389-397
- ERDEM-ŞENATALAR, A., SİRKECİOĞLU, A., GÜRAY, İ., ESENLİ, F., KUMBASAR, I.,(1993), Characterization of the Clinoptilolite-Rich Tuffs of Bigadiç: Variation of the Ion-Exchange Capacity with Pretreatments and Zeolite Content, *Proceedings from Ninth. International Zeolite Conference*, R.von Ballmoos, J.B.Higgins, M.M.J.Treacy (eds.), Butterworth-Heinemann, Boston, Vol II, pp 223-230
- ESENLİ, F.,(1986), Devecikonağı (Bursa) Çevresindeki Zeolit Oluşumu, Y.Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- FLANIGEN, E.M., KHATAMI, H., SZYMANSKI, H.A.,(1971), Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks, Molecular Sieve Zeolites-II, E.M.Flanigen, L.B.Sand (eds.), *Advances in Chemistry Series 101*, American Chemical Society, Washington D.C., pp 201-229.
- FLANIGEN, E.M.,(1976), Analysis by Infrared Spectroscopy, Zeolite Chemistry and Catalysis, J.A.Rabo (ed.), ACS Monograph 171, American Chemical Society, Washington D.C., pp 80-117.
- FLANIGEN, E.M., MUMPTON, F.A.,(1981), Commercial Properties of Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, F.A. Mumpton (ed.), *Reviews in Mineralogy 4*, 2nd ed., Mineralogical Society of America, Washington D.C., pp 165-175.
- FLANIGEN, E.M.,(1991), Zeolites and Molecular Sieves. An Historical Perspective, Introduction to Zeolite Science and Practice, H. van Bekkum, E.M.Flanigen, J.C.Jansen (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp 13-35
- FLETCHER, P., TOWNSEND, R.P.,(1982), Transition Metal Ion Exchange in Mixed Ammonium-Sodium X and Y Zeolites, *J.Chromatography*, 238, pp 59-68,

- FRANKLIN, K.R., TOWNSEND, R.P., WHELAN, S.J., ADAMS, C.J., (1986), Ternary Exchange Equilibria Involving H_3O^+ , NH_4^+ and Na^+ Ions in Synthetic Zeolites of the Faujasite Structure, New Developments in Zeolite Science and Technology, Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward (eds.), Kodansha-Elsevier, Tokyo, pp 289-296.
- FYFE, C.A., FENG, Y., GRONDEY, H., KOKOTAILO, G.T., GIES, H., (1991), One- and Two-Dimensional High-Resolution Solid-State NMR Studies of Zeolite Lattice Structures, *Chem. Rev.*, 91, pp 1521-1543.
- GALABOVA, I.M., HARALAMPIEV, G.A., ALEXIEV, B., (1978), Oxygen Enrichment of Air Using Bulgarian Clinoptilolite, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, L.B. Sand, F.A. Mumpton (eds.), Pergamon Press, Oxford, pp 431-437.
- GALABOVA, I.M., HARALAMPIEV, G.A., (1980), Oxygen Enrichment of Air on Alkaline Forms of Clinoptilolite, The Properties and Applications of Zeolites, R.P. Townsend (ed.), The Chemical Society, London, pp 121-129.
- GALABOVA, I.M., HARALAMPIEV, G.A., (1988), Polymneral Rocks as Sorbents for Oxygen Enrichment of Air, Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallo, H.S. Sherry (eds.), Akademiai Kiado, Budapest, pp 577-587.
- GASPARD, M., NEVEU, A., MARTIN, G., (1983), Clinoptilolite in Drinking Water Treatments For NH_4^+ Removal, *Water Res.* 17(3), pp 279-288.
- GIERLICH, H.H., WILFRIED, D., AMOS, A., NATARAJAN, T., (1986), Conversion of Methanol to Gasoline by a Fluidized Bed Process, *Chem. Ing. Tech.*, 58(3), pp 238-239.
- GILSON, J.P., (1992), Organic and Inorganic Agents in the Synthesis of Molecular Sieves, Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, Ribeiro F.R. (eds.) NATO ASI, Kluwer Academic Publishers, pp 19-48.
- GOTTARDI, G., GALLI, E., (1985), Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin.
- GOLDEN, T.C., SIRCAR, S., (1991), Synthetic Heterogeneity in X for Gas Adsorption, *J. Colloid. Interface Sci.*, 147 (1), pp 274-280.
- GRANT, D.C., SKRIBA, M.C., SAHA, A.K., (1987), Removal of Radioactive Contaminants from West Valley Waste Streams Using Natural Zeolites, *Environ. Prog.*, 6(2), pp 104-109.
- GREGG, S.J., SING, K.S.W., (1982), Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, London.

- GUANGSHENG, Z., XINGZHENG, LI, GUANGJE, LI, (1988), Removal of Copper From Electroplating Effluents (Patch Water) Using Clinoptilolite, Occurrence Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallo, H.S. Sherry (eds.), Akademiai Kiado, Budapest, pp 529-539.
- GUTH, J.L., KESSLER, H., WEY, R., (1986), New Route to Pentasil Type Zeolites Using a Non Alkaline Medium in the Presence of Fluoride Ions, New Developments in Zeolite Science and Tecnology, Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward (eds), Kodansha-Elsevier, Tokyo, pp 121-128.
- GÜNDOĞDU, M.N., COURTOIS, C.B., CLAUER, N., (1989), Isotopic and Chemical Signatures of Sedimentary Smectite and Diagenetic Clinoptilolite of a Lacustrine Neogene Basin Near Bigadiç, Western Turkey, Appl. Geochemistry, 4, pp 635-644.
- GÜNDÜZ, T., (1990), Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- HA, K.S., (1987), Removal and Recovery of Ammonium Ion from Wastewater by Adsorption on Natural Zeolite, Korean J. Chem. Eng., 4(2), pp 149-153.
- HAMDAN, H., SULIKOWSKI, B., KLINOWSKI, J., (1989), Hydrothermal Isomorphous Substitution of Aluminum in Faujasitic Frameworks: Second Generation Zeolite Catalysts, J. Phys. Chem., 93, pp 350-356.
- HARJULA, R., DYER, A., PEARSON, S.D., TOWNSEND, R.P., (1992), Ion Exchange in Zeolites, Part 1-Prediction of Ca^{+2} - Na^{+} Equilibria in Zeolites X and Y, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (11), pp 1591-1597.
- HAY, R.L., (1978), Geological Occurrence of Zeolites, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Uses, L.B. Sand, F.A. Mumpton (eds.), Pergamon Press, Oxford, pp 135-144.
- HAYHURST, D.T., (1978), The Potential Use of Zeolites for Ammonia Removal During Coal Gasification, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, L.B. Sand, F.A. Mumpton (eds.), Pergamon Press, Oxford, pp 503-508.
- HELFERICH, F., (1962), Ion Exchange, Mc Graw Hill, New York.
- HLAVAY, J., INCZEDY, J., FÖLDI-POLYAAK, K., ZIMANYI, M., (1988), Pilot Plant Study for Removal of Ammonia From Drinking Water with Natural Zeolite, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D. Kallo, H.S. Sherry (eds.), Akademiai Kiado, Budapest, pp 483-490.
- HLOZEK, P., FÖLDESÓVA, M., LUKAC, P., (1992), Study of NaOH-Treated Clinoptilolites and Their Physical and Ion-Exchange Characteristics with Regard to Cs^{+} and Co^{+2} , J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 165 (3), pp 175-183,

- HO, C., CHING, C.B., RUTHVEN, D.M., (1987), A Comparative Study of Zeolite and Resin Adsorbents for Separation of Fructose-Glucose Mixtures, *Ind.Eng. Chem.Res.*, 26, pp 1407-1412.
- HOCEVAR, S., DRZAJ, B.,(1980), Ion Exchange in Zeolites at High Temperatures, *Proc.Fifth International Conference on Zeolites*, L.V.C. Rees (eds.), Heyden, London, pp 301-310.
- HOLMES, E.S.,(1977), Systems Approach to Molecular Sieve Applications in Natural Gas Processing/Liquid Hydrocarbons Recovery, Molecular Sieves-II, J.R.Katzer (ed.), ACS Symp.Ser.40, Am.Chem.Soc.Washington D.C., pp 669-680.
- HOOFF, J.H.C., ROELOFSEN, J.W.,(1991), Techniques of Zeolite Characterization, Introduction to Zeolite Science and Practice, H. van Bekkum, E.M.Flanigen, J.C.Jansen (eds.) , Elsevier, Amsterdam, pp 241-283.
- HUDEC, P., NOVANSKY, J., SAMAJOVA, E., MADAR, J., (1988), A Method for the Modification of Slovak Natural Mordenite for Catalytic Purposes, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo and H.S. Sherry (eds.), Akademiai Kiado, Budapest, pp 633-642.
- HUGES, T.R., BUSS, W.C., TAMM, P.W., JACOBSON, R.L.,(1986), Aromatization of Hydrocarbons over Platinum Alkaline Earth Zeolites, New Developments in Zeolite Science and Technology, Y.Murakami, A.Iijima, J.W.Ward (eds), Kodansha-Elsevier, Tokyo, pp 725-732.
- HULBERT, M.H., (1987), Sodium, Calcium and Ammonium Exchange on Clinoptilolite From the Fort Laclede Deposit, Sweetwater County, Wyoming, *Clays and Clay Minerals*, 35 (6), pp 458-462.
- HUTCESON, D.V.,(1984), Addition of Clinoptilolite Ores to the Diets of Feeder Cattle, Zeo-Agriculture. Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, W.G.Pond, F.A.Mumpton (eds.), Westview Press/Boulder, Colorado, pp 189-193.
- IJIMA, A.,(1978), Geological Occurrence of Zeolites, in Marine Environments, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, L.B.Sand, F.A.Mumpton (eds.), Pergamon Press, Oxford, pp 175-198.
- IJIMA, A.,(1980), Geology Natural Zeolites and Zeolitic Rocks, *Proc. 5th. Int. Conference on Zeolites*, L.V.C.Rees (ed), Heyden, London, pp 103-118.
- ILIN, V.G., VOLASHINTES, V.G.,(1988), Hydrothermal Treatment of Clinoptilolite and Mordenite, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry, Akademiai Kiado, Budapest, pp 193-203.

- ISIRIKYAN, A.A., DUBININ, M.M.,(1988), Adsorption-Energetical and Thermoanalytical Studies of Clinoptilolites in H, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba-Cation Exchanged Forms, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry, Akademiai Kiado, Budapest, pp 553-564.
- JACOPS, P.A., BEYER, H.K.,(1979), Evidence for the Nature of True Lewis Sites in Faujasite-Type Zeolites, *J.Phys.Chem.*, 83(9), pp 1174-1177.
- JAMA, M.A., YÜCEL, H.,(1989), Equilibrium Studies of Sodium-Ammonium, Potassium-Ammonium and Calcium-Ammonium Exchanges on Clinoptilolite Zeolite, *Sep.Science and Technology*, 24 (5), pp 1393-1416, .
- JOHNSON, J.D., OROSKAR, A.R.,(1989), Sorbex Technology for Industrial Scale Separation, Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders, H.G.Karge, J.Weitkamp (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp 121-128.
- JORGENSEN, S.E., GRABER, K.L., LIBOR, O., BARKACS, K.,(1976), Ammonia Removal by Use of Clinoptilolite, *Water Res.*, 10, pp 213-224.
- JOSHI, P.N., SHIRALKAR, V.P.,(1993), CO₂ Sorption Isotherms in LTL Zeolites, *J.Phys.Chem.*, 97, pp 619-624,
- KALLO, D., PAPP, J., VALYON, J.,(1982), Adsorption and Catalytic Properties of Sedimentary Clinoptilolite and Mordenite from Tokaj Hills, Hungary, *Zeolites*, 2, pp 13-16.
- KALLO, D.,(1988), Catalysts from Hungarian Natural Clinoptilolite and Mordenite, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (eds.),Akademiai Kiado, Budapest, pp 601-623.
- KELLER, G.E., ANDERSON, R.A., YON, C.M.(1987), Adsorption, Handbook of Separation Process Technology, R.W.Rousseau (ed) John Wiley, New York, pp 644-696.
- KLIEVE, J.R., SEMMENS, H.J.,(1980), An Evaluation of Pretreated Natural Zeolites for Ammonium Removal, *Water Research*, 14, pp 161-168.
- KLINOWSKI, J.,(1989), Hydrothermal Alumination of Zeolites, Recent Advances in Zeolite Science, J.Klinowski, P.J. Barrie(eds.), Elsevier, Amsterdam, pp 39-71.
- KLOPP, G., SUTO, J., SZEBENJI, I., (1980), Molecular Sieve Sorbents from Hungarian Clinoptilolite, *Proc. 5th. Int. Conference on Zeolites*, L.V.C.Rees (ed), Heyden, London, pp 841-849.
- KNOWLTON, G.D., WHITE, T.R., MCKAGUE, H.L, (1981) Thermal Study of Types of Water Associated with Clinoptilolite, *Clays and Clay Minerals*, 29 (5), pp 403-411,

- KOON, J.H., KAUFMAN, W.J.,(1975), Ammonia Removal from Municipal Wastewaters by Ion-Exchange, JWPCF, 47(3), pp 448-465.
- KOTOH, K., IRUBE, M., MUTA, M., NISHIKAWA, M.,(1992) Dependence of Characteristic Factor for Dubinin-Astakhov Expression on Permittivity in Relation with Temperature in Polar Adsorption System, J.Chem.Eng.Jap., 25 (3), pp 315-320.
- KOYAMA, K., TAKEUCHI, Y., (1977) Clinoptilolite: The Distribution of Potassium Atoms Its in Thermal Stability, Zeitschrift für Kristallographie, Bd.145, pp 216-239.
- LIEU, K., WILLIFORD, C.W., REYNOLDS, W.R.,(1988a), Comparision of Wet Chemistry CEC Determinations, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (eds.), Akademiai Kiado, Budapest, pp 541-550.
- LIEU, K., WILLIFORD, C.W., REYNOLDS, W.R.,(1988b), Cation Exchange Characteristics of Gulf Coast Clinoptilolite, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (eds.), Akademiai Kiado, Budapest, pp 449-461.
- LOIZIDOU, M.,(1982), Ion Exchange of Lead and Cadmium with the Sodium and Ammonium Forms of Some Natural Zeolites, PhD Thesis, The City University, London.
- LOIZIDOU, M., TOWNSEND, R.P., (1987), Ion Exchange Properties of Natural Clinoptilolite, Ferrierite and Mordenite: 2. Lead-Sodium and Lead Ammonium Equilibria, Zeolites, 7, pp153-159.
- LUK'YANOV, D.B.,(1992), Effects of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratio on the Activity of HZSM-5 Zeolites in the Different Steps of Methanol Conversion to Hydrocarbons, Zeolites, 12, p 287.
- LUM WAN, J.A., WHITE, L.R.,(1991), A Novel Technique for the Calculation of Site Energy Densities from Gas Adsorption Isotherm Data, J.Chem.Soc Faraday Trans., 87(18), pp 3051-3062.
- MA, Y.H., LEE, T.Y., (1978), Sorption and Diffusion Properties of Natural Zeolites, Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Uses, L.B.Sand, F.A. Mumpton, Pergamon Press, Oxford, pp 373-384.
- MATTHEWS, W.G., SHAW, H.G.,(1979), US Patent 4.153.429.
- MAXWELL, I.E., STORK, W.H.J.,(1991), Hdrocarbon Processing with Zeolites, Introduction to Zeolite Science and Practice, H. van Bekkum, E.M.Flanigen, J.C.Jansen (eds.) , Elsevier, Amsterdam, pp 571-630.

- McDANIEL, C.V., MAHER, P.K., (1976), Zeolite Stability and Ultrastable Zeolites, Zeolite Chemistry and Catalysis, J.A.Rabo (ed.), ACS Monograph 171, American Chemical Society, Washington D.C., pp 285-331.
- McLAREN, J.R., FARQUHAR, G.J., (1973), Factors Affecting Ammonia Removal By Clinoptilolite, J. Environ. Eng. Div., August, pp 429-446.
- MEIER, W.M., OLSON, D.H., (1992), Atlas of Zeolite Structure Types, 3rd. ed. Butterworth-Heinemann, London.
- MERCER, B.W., AMES, L.L., TOUHILL, C.J., VAN SLYKE, W.J., DEAU, R.B., (1970), Ammonia Removal from Secondary Effluents by Selective Ion Exchange, J. Wat. Pollut. Control Fed., 42 (2), R95-R107,
- MERCER, B.W., AMES, L.L., (1978), Zeolite Ion Exchange in Radioactive and Municipal Wastewater Treatment, Natural Zeolites Occurrence, Properties, Use, L.B.Sand and F.A.Mumpton (eds.), Peramon Press, pp 451-462.
- MERKLE, A.B., SLAUGHTER, M., (1968), Determination and Refinement of the Structure of Heulandite, American Mineralogist, 53, pp 1120-1138;
- MICHELENA, J.A., PEETERS, G., VANSAUT, E.F., DE BIEVRE, P., (1977), CO and CO₂ as Sensitive Probe Molecules for Investigating Migration Effects of Cations in Zeolites, Molecular Sieves-II, J.R.Katzer (ed.), ACS Symp. Ser.40, Am.Chem.Soc. Washington D.C., pp 393-400.
- MIKLOSZY, E., PAPP, J., KALLO, D., (1983), Xylene Isomerization on H-Mordenites and H-Clinoptilolites, Zeolites, 3, pp 139-148.
- MILKEY, R.G., (1960), Infrared Spectra of Some Tectosilicates, American Mineralogist, 45, pp 990-1007.
- MINATO, H., TAMURA, T., (1978), Production of Oxygen and Nitrogen with Natural Zeolites, Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Uses, L.B.Sand, F.A. Mumpton, Pergamon Press, Oxford, pp 509-516.
- MINATO, H., MASAHISA, W., (1979) Adsorption of Carbon Dioxide and Nitrogen Gases, Some Natural Zeolites and their Ion-Exchanged Forms, C.A. No:90180u, 90.
- MORTIER, W.F., PEARCE, J.R., (1981), Thermal Stability of Heulandite-Type Framework: Crystal Structure of the Calcium/Ammonium Form Dehydrated at 483 K, American Mineralogist, 66, pp 309-314.
- MUMPTON, F.A., (1960), Clinoptilolite Redefined, American Mineralogist, 45, pp 351-369.

- MUMPTON, F.A., (1978), Natural Zeolites: a New Industrial Mineral Commodity, Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Uses, L.B.Sand, F.A. Mumpton, Pergamon Press, Oxford, pp 3-27.
- MUMPTON, F.A., (1981), Utilization of Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, F.A. Mumpton, Reviews in Mineralogy 4, 2nd ed. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- MUMPTON, F.A., (1988), Development of Uses for Natural Zeolites: A Critical Commentary, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (eds), Akademiai Kiado, Budapest, pp 333-366.
- MURPHY, C.B., HRYCYK, O., GLEASON, W.T., (1978), Natural Zeolites: Novel Uses and Regeneration in Wastewater Treatment, Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Uses, L.B.Sand, F.A. Mumpton, Pergamon Press, Oxford, pp 471-486.
- NESTOROV, N.,(1984), Possible Applications of Natural Zeolites in Animal Husbandry, Zeo-Agriculture, Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, W.G.Pond, F.A.Mumpton (eds.), Westview Press/Boulder, Colorado, pp 163-169.
- NITTA,M., SAKOH, H., AOMURA, K.,(1988), The Conversion of Methanol into Hydrocarbons Over Modified Clinoptilolites, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (eds), Akademiai Kiado, Budapest, pp 663-672.
- OLSON, D.H.,(1983), Zeolites, Industrial Minerals and Rocks, S.J.Lefond (ed.), Soc.Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Inc. 5th ed., Vol 2, New York, pp 1391-1392.
- O'REAR,D.J.,(1987), Ind.Eng.Chem.Res., 26, pp 2337-2344.
- OZIN,G.A., KUPERMAN,A., STEIN,A.,(1989), Advanced Zeolite Materials Science, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 28(3), pp 356-376.
- PECHAR, F., RYKL, D.,(1983a), Study of the Complex Vibrational Spectra of Natural Zeolite Mordenite, Zeolites, 3, pp 329-332.
- PECHAR, F., RYKL, D.,(1983b), Study of the Complex Vibrational Spectra of Natural Zeolite Chabazite, Zeolites, 3, pp 333-336.
- PELMENSCHIKOV, A.G., PAUKSHTIS, E.A., EDISHERASHVILI, M.O., ZHIDOMIROW, G.M.,(1992), On the Lowenstein Rule and Mechanism of Zeolite Dealumination, J.Phys.Chem., 96, pp 7051-7055.

- PINNAVAIA, T.J., KIM, H.,(1992), Molecular Engineering of Lamellar Solids. I. Principles Derived From the Pillaring of Smectite Clays, Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, E.G.Derouane, F.Lemos, C.Naccache, Ribeiro F.R.(eds.) NATO ASI, Kluwer Academic Publishers, pp 79-90.
- RABO, J.A., PELLET, R.J., COUGHLIN, P.K., SHAMSON, E.S.,(1989), Skeletal Rearrangement Reactions of Olefins, Paraffins and Aromatics Over Aluminophosphate Based Molecular Sieve Catalyst, Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders, H.G.Karge, J.Weitkamp (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp 1-17.
- REES, L.V.C., (1989), Calcium and Magnesium in Na-A, Na-X and Their Precursor Gels, Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders, H.G.Karge, J.Weitkamp (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp 661-672.
- REES, L.V.C., HAMPSON, J., BRUCHNER, P.,(1992), Sorption of Single Gases and Their Binary Mixtures in Zeolites, Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, E.G.Derouane, F.Lemos, C.Naccache, F.R.Ribeiro (eds.) NATO ASI, Kluwer Academic Publishers, pp 133-149.
- ROESSNER, F., STEINBERG, K.H., RUDOLF, A., STAUDLE, B.,(1989), Infrared Spectroscopic Study on the Cation Distribution in Ca-Exchanged Erionite, Zeolites, 9, pp 371-376.
- ROSBACK, D.H., NEUZIL, R.W.,(1977), US Patent 4.048.111
- ROZWADOWSKI, M., WOJSZ, R., WISNIEVSKI, K.E., KORNATOWSKI, J., (1989), Description of Adsorption Equilibrium on Type A Zeolites with Use of the Polanyi-Dubinin Potential Theory, Zeolites, 9, pp 503-508.
- SANTACESARIA, E., GELOSA, D., DENISE, P., CARRA, S.,(1985), Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase, 1. Determination of the Adsorption Equilibrium Parameters and of the Kinetic Regime, Ind.Eng. Chem. Process Des.Dev., 24, pp 78-83.
- SCHWARTZ, A.B., (1979), US Patent 4.174.272
- SCHWUGER, M.J., LIPHARD, M.,(1989), Fundamentals of Phosphate Substitution in Detergents by Zeolites, Zeolite as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders, H.G.Karge, J. Weitkamp (eds.), Elsevier, Amsterdam pp 673-690.
- SEFCIK, M.D., SCHAEFER, J., STEJKAL, E.O., (1977), Characterization of the Mordenite Sorption Site by Carbon-13 NMR, Molecular Sieves-II, J.R.Katzer (ed.), ACS Symp.Ser.40, Am.Chem.Soc. Washington D.C., pp 344-354.
- SEMMENS, M.J., BOOTH, A.C., TAUXE, G.W.,(1978), Clinoptilolite Column Ammonia Removal Model, J.Environ.Eng.Div., 104(EE-2), pp 231-244.

- SEMMENS, M.J., MARTIN, W.P., (1980), Studies on Heavy Metal Removal from Saline Waters by Clinoptilolite, AICHE Symp.Ser, No 197, 67, pp 367-376.
- SEMMENS, M.J., MARTIN, W.P., (1988), The Influence of Pretreatment on the Capacity and Selectivity of Clinoptilolite for Metal Ions, Water Res. 22(5), pp 537-542.
- SERSALE, R., (1985), Natural Zeolites: Processing, Present and Possible Applications, *Zeolites*, B.Drzaj, S.Hocevar, S. Pejovnik (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp 503-512.
- SHEPPARD, R.A., GUDE, A.J., (1982), Mineralogy, Chemistry, Gas Adsorption and NH_4^+ Exchange Capacity for Selected Zeolitic Tuffs from the Western United States, US Department of the Interior Geological Survey, Open-File Report, 82-969, p.16
- SHERMAN, J.D., (1978), Ion Exchange Separation with Molecular Sieve Zeolites, AICHE Symp.Ser., No 179, 74, pp 98-116.
- SHERMAN, J.D., ROSS, R.J., (1980), Selective Ammonium Ion Exchange With Linde F and Zeolite Molecular Sieves, Proc.Fifth International Conference on Zeolites, L.V.C. Rees (eds.), Heyden, London, pp 823-831.
- SHIRALKAR, V.P., KULKARNI, S.B., (1984), Sorption of Carbon Dioxide in Cation Exchanged Y-Type Zeolites: Sorption Isotherms and State of Sorbed Molecule, *Zeolites*, 4 (10), pp 329-336.
- SHIRALKAR, V.P., KULKARNI, S.B., (1985), Sorption of Carbon Dioxide in Cation Exchanged Y-Type Zeolites: Chemical Affinities, Isosteric Heats and Entropies, *Zeolites*, 5 (1), pp 37-41.
- SİRKECİOĞLU, A., GÜRAY, İ., ERDEM-ŞENATALAR, A., (1992), Ön İşlemlerin Bigadiç Clinoptilolitinin NH_4^+ Değiştirme Kapasitesi Üzerindeki Etkileri, VIII Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu Kitabı, Vol.IV, pp 97-100,
- SİRKECİOĞLU, A., ESENLİ, F., KUMBASARI, İ., EREN, R.H., ERDEM-ŞENATALAR, A. (1990), Mineralogical and Chemical Properties of Bigadiç Clinoptilolite, Proc. International Earth Science Congress on Aegean Regions, M.Y.Savaşçın, A.H.Eronat (eds.), Vol I, pp 291-301.
- SMITH, J.V., (1988), Topochemistry of Zeolites and Related Materials, 1. Topology and Geometry, *Chem.Rev.*, 88, pp 149-182.
- SMYTH, J.R., SPAID, A.T., (1990), Crystal Structures of a Natural and a Cs Exchanged Clinoptilolite, *American Mineralogist*, 75, pp 522-528.
- STORTI, G., SANTACESARIA, E., MOBIDELLI, M., CARRA, S., (1985), Separation of Xylenes on Y Zeolites in the Vapor Phase, 3. Choice of the Suitable Desorbents, *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, 24, pp 89-92.

- SUGIYAMA, K., TAKEUCHI, Y.,(1986), Distribution of Cations and Water Molecules in the Heulandite Type Framework, New Developments in Zeolite Science and Technology, Y.Murakami, A.Iijima, J.W.Ward (eds), Kodansha-Elsevier, Tokyo, pp 449-456.
- SUIB, S.L.,(1993), Zeolitic and Layered Materials, *Chem.Rev.*, 93, pp 803-826.
- SUZUKI, M., HA, K.-S.,(1984), Equilibrium and Rates of Ammonium Ion Exchange by Clinoptilolites, *J.Chem.Eng.Japan*, 17(2), pp 139-145.
- SZOSTAK,R.,(1989), Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Identification, Van Nostrand Reinhold, New York.
- TARASEVICH, YU.I., POLYAKOV, V.E., BODEKHA, L.I.,(1987), The Structure and Location of Aqua-cations of the Alkali, Alkaline Earth and Transition Metals in the Klinoptilolite Structure, *Russian J. Physical Chemistry*, 61 (1), pp 74-77.
- TCHERNEV, D.I.,(1978), Solar Energy Application of Natural Zeolites, Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use, L.B.Sand, F.A.Mumpton (eds.), Pergamon Press. Oxford, pp 479-486.
- TORII, K., (1978), Utilization of Natural Zeolites in Japan, in Japan,Natural Zeolites. Occurrence, Properties, Use, L.B.Sand, F.A.Mumpton (eds.), Pergamon Press. Oxford, pp 441-450.
- TORII, K., MASAMI, H., MAKOTO, A., (1980), Utilization of Zeolite Tuffs., XI Quantitative Estimation of Mordenite and Clinoptilolite in Sedimentary Rocks.II, CA.No:132177x, 92.
- TOWNSEND, R.P.,(1986), Ion Exchange in Zeolites: Some Recent Developments in Theory and Practice, New Developments in Zeolite Science and Technology, Y.Murakami, A.Iijima, J.W.Ward (eds), Kodansha-Elsevier, Tokyo, pp 273-282.
- TOWNSEND, R.P., LOIZIDOU, M., (1984), Ion Exchange Properties of Natural Clinoptilolite, Ferrierite and Mordenite: 1.Sodium-Ammonium Equilibria, *Zeolites*, 4, pp 191-195.
- TSITSISHVILI, G.V., ANDRONIKASHVILI, T.G.,(1971), Intermolecular Interactions in Gas Chromatographic Separations on Zeolites, *J.Chromatography*, 58, pp 39-45.
- TSITSISHVILI, G.V., ANDRONIKASHVILI, T.G., SABELASHVILI, S.D., OSIPOVA, N.A.,(1977), Chromatographic Properties of Some Silica-Rich Zeolites, *J.Chromatography*, 130, pp 13-22.

- TSITSISHVILI, G.V.,(1978), Adsorption and Catalytic Properties of Some Soviet Natural Zeolites, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, L.B.Sand, F.A.Mumpton (eds.),Pergamon Press, Oxford, pp 397-402.
- ULUSOY, H.,(1987), Bentonitik Bir Kilin Adsorplama Özelliklerinin Isıl Aktivasyon ile Değişimi, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- ÜLKÜ, S.,(1986), Natural Zeolites in Energy Storage and Heat Pumps, New Developments in Zeolite Science and Tecnology, Y.Murakami, A.Iijima, J.W.Ward (eds.), Kodansha-Elsevier, Tokyo, pp 1047-1054.
- VALYON, J., PAPP, J., KALLO, D., (1981), Estimation of Mordenite and Clinoptilolite Content in Hungarian Rhyolitic Tuffs, Recent Progress Reports and Discussion of the 5 th International Conference on Zeolites, R.Sersale, C.Collella and R.Aiello (eds.), Naples, pp199-202.
- VAUGHAN, D.E.W,(1978), Properties of Natural Zeolites, Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use, L.B.Sand, F.A.Mumpton (eds.),Pergamon Press, Oxford, pp 353-372.
- VEDRINE, J.C.,(1992), General Overview of the Characterization of Zeolites, Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity, E.G. Derouane, F.Lemos, C.Naccache, RibeiroF.R.(eds.) NATO ASI, Kluwer Academic Publishers, pp 107-131.
- VOGEL, A.I.,(1960), Quantitative Inorganic Analysis, 3rd ed. Longmans, London.
- WEITKAMP, J., ERNST, S., DAUNS, H., GALLEI, E.,(1986), Formselektive Katalyse in Zeolithen, Chem.Ing. Tech., 58(8), pp 623-632.
- WOJSZ, R., ROZWADOWSKI, M., (1985), Thermodynamical Analysis of Adsorption Isotherms Measured for Microporous Adsorbents, Chem.Eng. Science, 40 (1), pp 105-109.
- YAMANAKA, S., MALLA, P.B., KOMARNENI, S.,(1989), Water Sorption and Desorption Isotherms of Some Naturally Occurring Zeolites, Zeolites, 9, pp 18-22.
- YÜCEL, H., ÇULFAZ, A., (1985), Yerel ve Doğal Klinoptilolit Zeolitinin Fiziksel Kimyasal Özellikleri, Doğa Dergisi, B9(3), pp 288-296.
- YÜCEL, H., ÇULFAZ, A., (1988), Characterization of Clinoptilolites of Western Anatolia, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S. Sherry (eds.),Akademiai Kiado, Budapest, pp 99-108.
- ZAMZOV, M.J., EICHBAUM, B.R., SANDGREN, K.R., SHANKS, D.E.,(1990), Removal of Heavy Metals and Other Cations From Wastewater Using Zeolites, Separation Science and Technology, 25(13-15), pp 1555-1569.

ZHANG, Z., LIU, X., XU, Y., XU, R.,(1991), Realumination of Dealuminated Zeolites Y, *Zeolites*, 11, pp 232-238.



EKLER

Ek A.

```
10  SCREEN 1
20  KEY OFF
30  INPUT"ORNEK";OS
40  INPUT"ZEOLİT MİKTARI";ZEOLİT
50  INPUT"NOKTA SAYISI";M
60  INPUT"ORTAM SICAKLIĞI",T:CLS
70  PRINT OS:PRINT
80  PRINT"ZEOLİT MİKTARI=";ZEOLİT;" g";TAB(30)"ORTAM SICAKLIĞI"; T;
    "°C":PRINT
90  PRINT:PRINT TAB(2)"P1";TAB(10)"PD";TAB(17)"mg CO2/g"; TAB(25)
    "mmol/g";TAB(35)"P kPa"
100 PRINT"-----"
110 DIM P1(50),PD(50),DELP(50),Y(50),G(50),GGZ(50)
120 FOR I=1 TO M
130 READ P1(I),PD(I)
140 DATA .....:NEXT I
150 A=79.96205/(82.06*(273.16+T));B=89.6345/(82.06*(273.16+T))
160 FOR I=1 TO M
170 DELP(I)=(P1(I)-PD(I))*0.7500616/760
180 DELPD(I)=(PD(I)-PD(I-1))*0.7500616/760
190 N(I)=N(I-1)+A*DELP(I)-B*DELPD(I):G(I)=N(I)*1000/ZEOLİT
200 GGZ(I)=44.009*G(I)
210 PRINT P1(I);TAB(9)PD(I);:PRINT TAB(16) USING"###.###";GGZ(I);:
    PRINT TAB(23) USING"###.###";G(I);:PRINT TAB(33) USING"###.###";
    PD(I)/10
220 Z$=O$+".DAT" : OPEN Z$ FOR OUTPUT AS #1: PRINT #1, Z$
230 FOR I=1 TO M: PRINT #1, STR$(PD(I)/10+" "+STR$(GGZ(I)): NEXT
240 CLOSE
```

ÖZGEÇMİŞ

1962 yılında Kıbrıs'ta doğdu. 1980 yılında Lefkoşa Türk Maarif Koleji'nde orta eğitimini tamamlayıp aynı yıl İTÜ Kimya Fakültesi'nde lisans öğrenimine başladı. 1984 yılında İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi'nden Kimya Mühendisi, 1987 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Kimya Mühendisliği Programı'ndan ise Yüksek Kimya Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. Halen İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilimdalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

