

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ZEOLİTLERİN ÖZELLİKLERİNİ
GELİŞTİRMEK İÇİN ENTEGRE BİR YAKLAŞIM

Fatih TURAN

Nisan, 2018
İZMİR

DOĞAL ZEOLİTLERİN ÖZELLİKLERİNİ GELİŞTİRMEK İÇİN ENTEGRE BİR YAKLAŞIM

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Hazırlama Programı

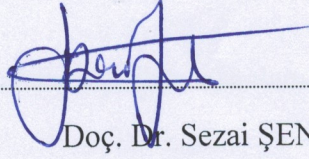
Fatih TURAN

Nisan, 2018

İZMİR

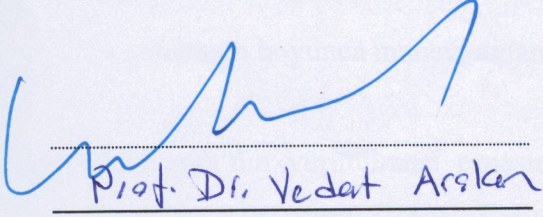
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

FATİH TURAN, tarafından DOÇ. DR. SEZAI ŞEN yönetiminde hazırlanan “DOĞAL ZEOLİTLERİN ÖZELLİKLERİNİ GELİŞTİRMEK İÇİN ENTEGRE BİR YAKLAŞIM” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

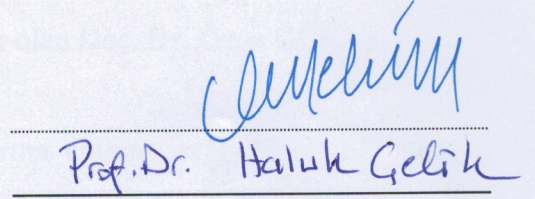


Doç. Dr. Sezai ŞEN

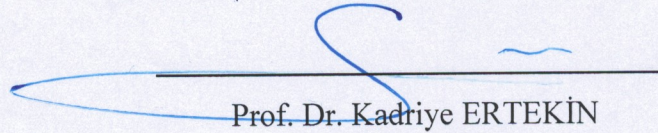
Yönetici



Jüri Üyesi



Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve her konuda benden desteğini esirgemeyen, beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Sezai ŞEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Akademik hayata adım atmamda önemli katkıları olan Prof. Dr. Vedat ARSLAN ve Prof. Dr. Mehmet TANRIVERDİ hocalarıma,

Gerek ders, gerekse tez aşamalarında, bilimsel anlamda destek olan ve motive eden Doç. Dr. Gül AKAR ŞEN'e,

Laboratuvar deneylerinde yardımlarını esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Kimyager Kamil BOSTANCI'ya , Kimya Öğretmeni Ziya ÇOBAN'a ve Laborant Orhan ÇOLAK'a,

Tez çalışmam boyunca manevi anlamda destek olan Doç. Dr. Özge GÖK'e,

Bu çalışma'nın yürütülmesi esnasında araştırma ekibine sağladıkları her türlü imkan ve destekten ötürü; Gördes Zeolit Madencilik San. ve Tic. A.Ş. Genel Müdürü Sayın Çağatay TULUNAY'a, Ar-Ge ve Kalite Müdürü Sayın Ayşegül YÖRÜK YALÇIN'a, Fabrika Müdürü Sayın Saim URÇUN'a ve tüm çalışma arkadaşlarına,

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, daima yanımda olan aileme, özellikle eşim Asuman TURAN'a ve oğlum Furkan TURAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Fatih TURAN

DOĞAL ZEOLİTLERİN ÖZELLİKLERİNİ GELİŞTİRMEK İÇİN ENTEĞRE BİR YAKLAŞIM

ÖZ

Bu araştırma çalışmasında; Gördes Zeolit A.Ş (Manisa) firmasından sağlanmış olan klinoptilolit türü zeolit numunesinin fiziksel, kimyasal, morfolojik karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve katyon değişim kapasitesi saptanmıştır. -3,35+2 mm, -2+1 mm, -1 mm, ve -0,212 mm olmak üzere dört farklı boyuttaki zeolit numuneleri ile yapılan çalışmalar sonucunda, katyon değişim kapasiteleri sırasıyla 51,98; 99,01; 118,36 ve 113,37 cmol/kg olarak bulunmuştur.

Zeolit cevherinin ağır metal adsorpsiyonu özelliklerinin belirlenmesi amacıyla şimdiye kadar tespit edilmiş en yüksek ağır metal içeriğine sahip yüzeysel yağmur sularını temsil edecek şekilde hazırlanmış Zn, Ni, Cr ve Cd ağır metallerini içeren çözeltileri hazırlanarak, bu ağır metallerin zeolit üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Araştırma sonucunda, kullanılan Gördes yöresi doğal zeolitinin, söz konusu ağır metallerin adsorpsiyonunda oldukça başarılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Zeolit cevherleri bir çok farklı alanda kullanılma potansiyeline sahiptir, ancak özellikle hayvan yemi katkı malzemeleri ve biomedikal alanda kullanılmaları durumunda içerdikleri empüriteler problem olabilmektedir.

Bu nedenle, çalışılan cevher örneğinin içerdiği kurşun elementinin uzaklaştırılması amacıyla Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Method) ve Tam Faktöryel Deney Tasarım (Full Factorial Experiment Design) kullanılarak üç değişkenli ve üç kademeli kurşun liçi deney düzeneği tasarlanmıştır. Deneyler sonucunda, kurşun liçi işlemlerinde en etkili parametrelerin sıcaklık ve pH olduğu, katı/sıvı oranının ise çalışılan deney parametreleri aralıklarında kurşun liçi üzerinde etkisinin sınırlı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Zeolit, klinoptilolit, katyon değişim kapasitesi, ağır metal adsorpsiyonu, liç

AN INTEGRATED APPROACH FOR DEVELOPING THE PROPERTIES OF NATURAL ZEOLITES

ABSTRACT

In this research study; physical, chemical and morphological characterization studies of clinoptilolite type zeolite sample obtained from Gördes Zeolit A.Ş (Manisa) were carried out and cation exchange capacity was determined. As a result of studies which were conducted using zeolite samples in four different size fractions (-3,35 + 2 mm, -2 +1 mm, -1 mm, and -0,106 mm), the cation exchange capacities were found as 51,98; 99,01; 118,36 and 113,37 cmol/kg respectively.

In order to determine the heavy metal adsorption properties of zeolite ore, solutions containing heavy metals such as Zn, Ni, Cr and Cd were prepared to simulate the urban stormwater with the highest heavy metal concentrations determined up to now and adsorption of these heavy metals on zeolite has been investigated. It is concluded that Gördes natural zeolite used is very successful in the adsorption of heavy metals in question.

Zeolite ores have potential use in many different areas, but especially when used in animal feed additives and biomedical fields, the impurities in the ores can be a problem. In order to remove the lead element contained in the studied ore sample, three variable and three-level lead leaching test schemes were designed using Response Surface Method and Full Factorial Experimental Design. The tests showed that the most effective parameters for lead leaching are temperature and pH, the solid/liquid ratio has limited effect on lead leaching in the range of the experimental parameters studied.

Keywords: Zeolite, clinoptilolite, cation exchange capacity, heavy metal adsorption, leaching

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x

BÖLÜM BİR - GİRİŞ..... 1

1.1 Zeolit	1
1.2 Zeolitlerin Kimyasal Bileşimi ve Kristal Yapısı	2
1.3 Zeolitlerin Özellikleri ve Önemli Doğal Zeolitler.....	3
1.3.1 Klinoptilolit	6
1.4 Zeolitlerin Potansiyel Kullanım Alanları	8
1.5 Literatür Araştırmaları.....	12
1.5.1 Zeolit Modifikasyonu	12
1.5.2 Zeolit Karakterizasyonu	14
1.5.3 Zeolitlerin Ağır Metal Adsorpsiyonu	17
1.5.4 Zeolit Gazların Arıtımında Kullanımı	23
1.5.5 Zeolitlerin Yağmur Sularının Arıtılmasında Kullanımı	23
1.5.6 Zeolit Liçi	27

BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE YÖNTEM..... 30

2.1 Materyal.....	30
2.1.1 Tane Boyut Dağılımı ve Fiziksel Özellikleri.....	31
2.1.2 Zeolitin Minerolojik ve Morfolojik Özellikleri	32
2.1.3 Zeolitin Kimyasal Özellikleri	34
BÖLÜM ÜÇ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
3.1 Katyon Değişim Kapasitesi	37
3.1.1 Çözünebilen Katyonların Tespiti.....	37
3.1.2 Bağlı Katyonların Tayini	38
3.1.3 Katyon Değişim Kapasitesinin Tayini.....	39
3.2 Zeolitlerin Ağır Metal Adsorpsiyonu	40
3.2.1 Cr adsorpsiyonları ve adsorpsiyon verimleri.....	40
3.2.2 Zn Adsorpsiyonları ve Adsorpsiyon Verimleri	43
3.2.3 Ni Adsorpsiyonları ve Adsorpsiyon Verimleri.....	46
3.2.4 Cd Adsorpsiyonları ve Adsorpsiyon Verimleri	49
3.3 Zeolit Liçi	53
3.3.1 Deney Tasarımı.....	54
3.3.2 Liç Deneyleri için Deney Tasarımı	55
BÖLÜM DÖRT – SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	72
KAYNAKLAR	74

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 (a) TO_4 Tetrahedron; (b) TO_4 tetrahedra paylaşımlı oksijen başuçlu	2
Şekil 1.2 Düz zincirli bir hidrokarbon olan oktan ile düz zincirli olmayan İsooktan ın zeolit kullanılarak birbirinden ayrılması,.....	4
Şekil 2.1 Deneyler Sırasında İzlenen Genel Akım Şeması	30
Şekil 2.2 Zeolit Numunesine ait Tane Boyut Analiz Sonucu	31
Şekil 2.3 Zeolit Numunesine ait XRD Analiz Sonucu.....	33
Şekil 2.4 Zeolitin x1000 SEM Görüntüsü.....	33
Şekil 3.1 Farklı tane sınıflarındaki zeolitin Cr adsorbsiyon grafiği	42
Şekil 3.2 Farklı tane sınıflarındaki zeolitin Cr adsorbsiyon verim grafiği.....	42
Şekil 3.3 Farklı tane sınıflarındaki zeolitin Zn adsorbsiyon grafiği	45
Şekil 3.4 Farklı tane sınıflarındaki zeolitin Zn Adsorbsiyon verim grafiği	45
Şekil 3.5 Farklı tane sınıflarındaki zeolitin Ni adsorbsiyon grafiği	48
Şekil 3.6 Farklı tane sınıflarındaki zeolitin Ni adsorbsiyon verim grafiği.....	48
Şekil 3.7 Farklı tane sınıflarındaki zeolitin Cd adsorbsiyon grafiği	51
Şekil 3.8 Farklı tane sınıflarındaki zeolitin Cd adsorbsiyon verim grafiği	51
Şekil 3.9 Liç Ön Denemeleri.....	56
Şekil 3.10 Öngürülen Değerler ve Deneyde Elde Edilen Veriler Arasındaki İlişki... 61	
Şekil 3.11 Olasılığa Karşı Yöntemin Duyarlılığı.....	62
Şekil 3.12 Derişim-Sıcaklık ve Katı Oranına Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli 63	
Şekil 3.13 Derişim-Sıcaklık ve pH'a Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli.....	64
Şekil 3.14 Derişim-pH ve Katı Oranına Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli.....	65
Şekil 3.15 Öngörülen Değerler ve Deneyle Elde Edilen Veriler	67
Şekil 3.16 Olasılığa Karşı Yöntemin Duyarlılığı.....	68
Şekil 3.17 Çözme Verimi-Sıcaklık ve Katı Oranına Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli	69
Şekil 3.18 Çözme Verimi-Sıcaklık ve pH'a Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli ..	70
Şekil 3.19 Çözme Verimi - Katı Oranı ve pH'a Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli	71

TABLÖLER LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Bazı Zeolit Mineralleri ve Özellikleri.....	5
Tablo 1.2 Zeolit Türlerinin Kimyasal Özellikleri	5
Tablo 2.1 Zeolit Numunesine ait Tane Boyut Dağılımı.....	31
Tablo 2.2 Zeolitın Fiziksel Özellikleri	32
Tablo 2.3 Zeolitın Kimyasal Özellikleri	34
Tablo 3.1 Çözünebilen Katyon Miktarları (Cmol/L)	37
Tablo 3.2 Bağlı Katyonların Miktarı (Cmol/L)	38
Tablo 3.3 Toplam Azot Miktarları (mg/L).....	39
Tablo 3.4 Katyon Değişim Kapasiteleri (cmol/kg)	40
Tablo 3.5 3,35-2 mm tane sınıfı zeolit Cr adsorbsiyon sonuçları	41
Tablo 3.6 2-1 mm tane sınıfı zeolit Cr adsorbsiyon sonuçları	41
Tablo 3.7 -1 mm tane sınıfı zeolit Cr adsorbsiyon sonuçları	41
Tablo 3.8 -0,212 mm tane sınıfı zeolit Cr adsorbsiyon sonuçları	41
Tablo 3.9 3,35-2 mm tane sınıfı zeolit Zn adsorbsiyon sonuçları	43
Tablo 3.10 2-1 mm tane sınıfı zeolit Zn adsorbsiyon sonuçları	44
Tablo 3.11 -1 mm tane sınıfı zeolit Zn adsorbsiyon sonuçları	44
Tablo 3.12 -0,212 mm tane sınıfı zeolit Zn adsorbsiyon sonuçları	44
Tablo 3.13 3,35-2 mm tane sınıfı zeolit Ni adsorbsiyon sonuçları	46
Tablo 3.14 2-1 mm tane sınıfı zeolit Ni adsorbsiyon sonuçları	47
Tablo 3.15 -1 mm tane sınıfı zeolit Ni adsorbsiyon sonuçları	47
Tablo 3.16 -0,212 mm tane sınıfı zeolit Ni adsorbsiyon sonuçları	47
Tablo 3.17 3,35-2 mm tane sınıfı zeolit Cd adsorbsiyon sonuçları.....	49
Tablo 3.18 2-1 mm tane sınıfı zeolit Cd adsorbsiyon sonuçları.....	50
Tablo 3.19 -1 mm tane sınıfı zeolit Cd adsorbsiyon sonuçları.....	50
Tablo 3.20 -0,212 mm tane sınıfı zeolit Cd Adsorbsiyon sonuçları	50
Tablo 3.21 Klinik Uygulamalarda Tavsiye Edilen Zeolitın Kimyasal Özellikleri	54
Tablo 3.22 Zeolit Ağır Metal İçeriği.....	55
Tablo 3.23 Üç Değişkenli ve Üç Kademeli Deney Düzeneyi Tasarımı	57
Tablo 3.24 Deney Şartları ve Pb Analiz Sonuçları	58
Tablo 3.25 Varyans Analiz Sonucu	60

Tablo 3.26 Çözündürme Verimi - Kuadratik Model İçin Varyans Analizi	66
Tablo 3.27 Zeolit Cevheri Besleme Malı, Ürün Standartları ve En İyi Liç Sonucu Elde Edilen Ağır Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması	71

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Zeolit

Zeolitler, içerisinde alkali ve toprak alkali elementler bulunan; kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır (Breck, 1974). F. A. Mumpton zeolitleri “heyecan verici yüzey ve yapısal özelliklere sahip endüstriyel minerallerdir. Endüstri ve tarımda, çevresel ve biyolojik amaçlar doğrultusunda yaygın olarak kullanılır ve bu çoklu kullanımdan dolayı genellikle sihirli kaya olarak adlandırılırlar.” şeklinde tanımlamaktadır. Zeolitler, tektosilikatlar olarak bilinen mineral grubunda yer alırlar ve bu grup yer kabuğunun %75 ini oluşturur (Colella ve Mumpton, 2000).

İlk kez 1756 yılında keşfedilen poroz yapılı bu mineraller 19. Yüzyıldan itibaren bu özellikleri sayesinde adsorbsiyon ve iyon değişim işlemlerinde kullanılmaktadır (Ruren ve diğer., 2007).

Jeolojik çalışmalar ve mineraller üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda 40’tan fazla zeolit türü bulunmuştur. Gün geçtikçe bu doğal türlerin uygulamaları dikkat çekmektedir. Bazı iyi seçilmiş veya modifiye edilmiş doğal zeolitler katalizör veya katalizör desteği olarak kullanılmaktadır (Ruren ve diğer., 2007).

Zeolitler kristal yapılarında herhangi bir değişiklik olmaksızın geri dönüşümlü olarak su kaybedebilir, kazanabilir ve de katyon değiştirebilirler (Mumpton, 1999).

Genel bir bakış açısıyla değerlendirildiğinde;

- Doğal zeolitler suyun kaynama sıcaklığına kadar olan çözelti sıcaklarında, pH 4-9 seviyelerinde kararlıdır ve organik çözücülerle çözünmezler.
- Ciddi bir histeresiz gözlenmeksizin birçok defa dehidrate ve hidrate olabilirler.
- Bazı doğal zeolitler hava, hidrojen ve karbonmonoksit ortamlarında 500°C’ye kadar kararlı kalabilirler.

- Açık havaya yayılan toz dışında çevreye zararları yoktur, aksine zararlı maddelerin çevreden uzaklaştırılmasını sağlarlar.
- Doğal ve sentetik zeolitlerin yüzeyde tutma (adsorbsiyon) ve emilim (absorbsiyon), moleküler elek ve katalitik özelliklere sahiptirler ve tüm bu özelliklerinden dolayı endüstrinin farklı alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

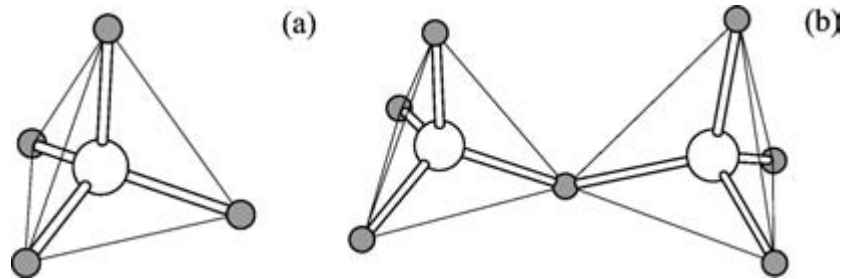
1.2 Zeolitlerin Kimyasal Bileşimi ve Kristal Yapısı

Zeolitler, negatif yüklü alkali poroz alumina-silikat sınıfındadır ve değişebilen katyonlar sebebiyle nötral yüke kavuşurlar (Breck, 1974).

Mikro gözenekli materyallerin en önemli ailesini zeolitler oluşturmaktadır. Geleneksel olarak zeolit terimi kristalin alüminasilikat veya silica polimorf bazlı, muntazam boyutlarda üç boyutlu, tetrahedral bağlantılı SiO_4 ve AlO_4 yapıyı ifade eder. Fakat günümüzde zeolit iskeleti terimi tetrahedral koordine olmuş köşe paylaşım ağı ile ilgilidir (Ruren ve diğer., 2007).

Baerlocher ve diğerleri tarafından 2001 yılında yayımlanan 5. Zeolit iskelet atlasında 133 zeolit yapı tipi bildirilmiş, 2017 yılında bu sayı 225 e ulaşmıştır (Baerlocher, ve McCusker, 2017).

Zeolit TO_4 biçiminde gösterilen köşe paylaşım 3 boyutlu 4 bağlı iskelet yapısıdır. Buradaki T atomu genelde Si, Al ve P atomlarını ifade eder. Bazı durumlarda B, Ga, Be, Ge, vs içerdiği rapor edilmiştir. TO_4 biçimli Tetrahedron kristal zeolit görüntüsü Şekil 1.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 (a) TO_4 Tetrahedron; (b) TO_4 tetrahedra paylaşımlı oksijen başuclu

Bu SiO_4 , AlO_4 veya PO_4 tetrahedralları zeolit iskeletinin temel yapısal birimleridir. Zeolit içerisindeki her T atomu 4 oksijen atomu ile koordine, her bir oksijen atomu ise 2 tane T atomu ile köprü halindedir. Dolayısı ile zeolitlerin yapı tipi (4;2) bağlı şeklinde ifade edilebilir (Colella ve Mumpton, 2000).

Aluminasilikat zeolitlerin empirik formülü $M_{\frac{n}{m}}^{m+} \cdot [\text{Si}_{1-n}\text{Al}_n\text{O}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Buradaki M, metal katyonunu, n ise metalin değerliğini göstermektedir. Katyonlar ve adsorbe olmuş su molekülleri kanallarda veya kafeslerde yer almaktadır. Aluminafosfat moleküler elekler, AlO_4 ve PO_4 tetrahedranın sert alternasyonu ile köşe paylaşımsız bir çerçeveye sahiptir. İçlerinde fazladan metal katyonları değil, sadece adsorbe su molekülleri veya kalıplaşmış molekül kanalları barındırmaktadır (Wilson ve diğer.,1982).

Aluminasilikat yapıdaki zeolitler, Löwenstein kuralına uymakta fakat Al-O-Al yapısına uymazlar (Lowenstein, 1954). Aynı şekilde alüminafosfat esaslı molekül eleklerinde P-O-P, P-O-Si, Al-O-Al, Me-O-Al, ve Me-O-Me (Me=Metal) yapısında olmaları olası görülmemektedir (Flanigen ve diğer., 1988).

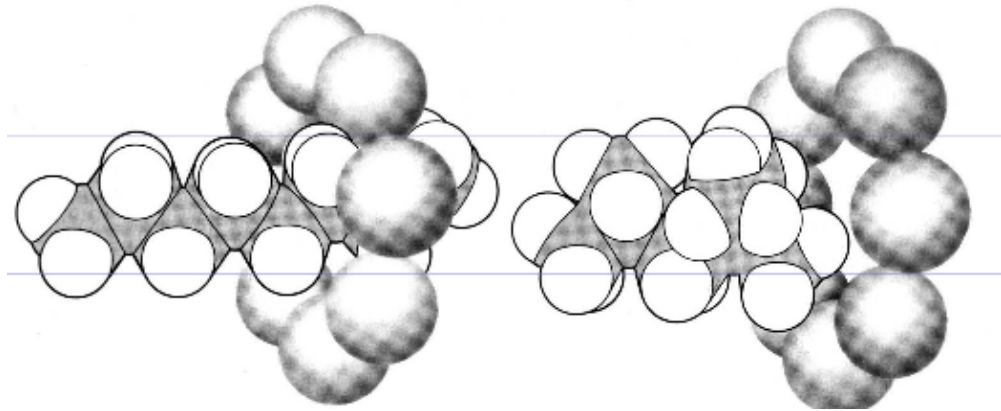
1.3 Zeolitlerin Özellikleri ve Önemli Doğal Zeolitler

Zeolit taneleri, zeolitik kayalar ya da tüflerden basit kırma-eleme yöntemi ile üretilebilir. Böylece sentetik zeolit üretimindeki gibi peletleme işlemine gerek kalmaz. Doğal zeolit madencilik ile çıkartılma maliyeti, en ucuz sentetik zeolit üretim maliyetinin yaklaşık olarak beşte biridir (Kalló, 2001). Ancak, doğal zeolitlerin kullanılabilirliğinin iyileştirilmesi için, söz konusu minerallerin potansiyelini ortaya çıkartacak yeni teknolojiler, zeolitçe zengin minerallerin kimyasal, fiziksel ve mineralojik özelliklerinin derinlemesine araştırılması gerekmektedir.

Zeolitler organik ve inorganik molekülleri adsorblama, yani moleküler filtreleme (süzme) özelliğine sahiptirler. Her bir zeolit, elektriksel alan oluşturan sabit bir kristal yapıya sahiptir. Bu sebeple çeşitli katyonlar, farklı zeolit yapıları ve elektriksel alanları ile farklı tepkimeler verirler (Pansini, 1996). Genellikle killer, kağıt destesine

benzeyen tabakalı yapıdadırlar ve su bu tabakalar arasına absorbe edildiğinde şişerler, su uzaklaştığında ise tabakalar daralır. Fakat zeolitler bal peteğine benzer 3 boyutlu kristalin bir yapıdadır ve birbirine bağlı tünel ve kafes ağlarına sahiptir.

Zeolit molekülleri boyutlarına, şekillerine, kutupsallıklarına ve doygunluk derecelerine göre sınıflandırılır. Zeolit seçiciliğini 3 mekanizma etkiler. Bunlar süzme-eleme, katyon türevlerinin hidratasyonu ve anyonik alan aralığı (McLaren ve Farquhar, 1973). Süzme hareketi, adsorbsiyonu sınırlayan gözenek boyut dağılımına bağlıdır. Bu gözenek çapları, adsorblanacak molekül büyüklüğünü de sınırlar (Dyer, 1988). Söz konusu gözeneklerden sadece uygun boyuttaki moleküller geçebilirler, böylece moleküler elek işlevi yerine getirilmiş olur (Şekil 1.2). Çoğu zeolitte içsel boşluklar toplam kristal hacminin %20-50'sini kaplamaktadır.



Şekil 1.2 Düz zincirli bir hidrokarbon olan oktan ile düz zincirli olmayan İsooktan ın zeolit kullanılarak birbirinden ayrılması, (Geo, 2017).

Hidratasyon etkisi ise hidrate olmaya hazır bulunan zayıf bağlı su moleküllerine dayanır ve zeolitın etkin yarıçapını artırır. Katyonların yüksek hidratasyon enerjisi, su için katyon çekimini de artırır. Örneğin amonyum, diğer iyonlardan (kalsiyum ve magnezyum gibi) daha önce emilir.

Belirli bir katyon için zeolit seçiciliği, zeolitın anyonik alan gücüne veya başka bir açıdan bakıldığında Si/Al oranına bağlıdır. Bu oranın yüksek ve aralık mesafesinin kısa olduğu klinoptilolit gibi zeolitlerde, çift değerlilikli katyonlar 2 farklı anyonik alanı karşılamayı başarabilirler (McLaren ve Farquhar, 1973). Bu durum her bir zeolit

tipinin kendine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerinin olduğunu, hatta aynı zeolit tipinin farklı jeolojik ortamlarda ya da bölgelerde farklılıklar gösterebildiğini ortaya koymaktadır.

Tablo 1.1 Bazı Zeolit Mineralleri ve Özellikleri (Mumpton, 1999)

Doğal Zeolitler	Si/Al	Katyonlar	Kinetik Por Çapı (nm)	Max. Su Kapasitesi (kg/kg)	Toplam por hacmi (%)
Şabazit	1,5-4,0	Na, Ca, K	0,43	0,28	48
Klinoptilolit	4,0-5,2	Na, Ca, K	0,35	0,14	34
Eriyonit	3,0-4,0	Na, Ca, K	0,43	0,20	36
Feriyerit	4,3-6,2	K, Mg, Na	0,39	0,12	24
Mordenit	4,4-5,5	Ca, Na	0,39	0,15	26
Filipsit	1,3-3,4	K, Ca, Na	0,26	0,22	30

Tablo 1.2 Zeolit Türlerinin Kimyasal Özellikleri (Mumpton, 1999)

Zeolit	Formül	Kanal Boyutu (Å)	Termal Kararlılık (Bağıl)	KDK (meq/g)
Analzim	$\text{Na}_{10}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	2,6	Yüksek	4,54
Şabazit	$(\text{Na}_2\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	3,7 x 4,2	Yüksek	3,84
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3,9 x 5,4	Yüksek	2,16
Eritonit	$(\text{NaCa}_{0,5}\text{K})_9(\text{Al}_{10}\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	3,6 x 5,2	Yüksek	3,12
Fajasit	$(\text{Na}_{58})(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 240\text{H}_2\text{O}$	7,4	Yüksek	3,39
Ferriyerit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	4,3 x 5,5	Yüksek	2,33
Höyländit	$(\text{Ca}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4,0 x 5,5	Yüksek	2,91
Lamonit	$(\text{Ca}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	4,6 x 6,3	Düşük	4,25
Mordenit	$(\text{Na}_8)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	2,9 x 5,7	Düşük	2,29
Filipsit	$(\text{NaK})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	4,2 x 4,4	Orta	3,31
Linde A	$(\text{Na}_{12})(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	4,2	Yüksek	5,48
Linde X	$(\text{Na}_{86})(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	7,4	Yüksek	4,73

Bu türlerin içerisinde doğada en yaygın olarak bulunanlar; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, höyländit, lamontit, mordenit ve filipsittir. Farklı zeolit

türlerinin birçoğunun kimyasal bileşimleri birbirlerine benzedi, her zeolit türü kendine has kristal yapısına sahiptir.

Doğal zeolitler, yatak oluşumları ve bulunuşlarına göre altı grupta toplanmaktadır.

- * Kapalı olarak ifade edilen tuzlu göllerde volkanik materyallerin birikmesi sonucu göl suyu reaksiyonuyla oluşan yataklar,

- * Açık olarak tanımlanan tuzlu ve tuzsuz göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar,

- * Deniz ortamında volkanik malzemenin birikmesi ve deniz suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar,

- * Düşük sıcaklık gömülme metamorfizması sonucunda, Al-Si'lu sedimanter veya volkanik malzemelerden oluşan zeolit yataklar,

- * Sıcak kaynak sularının Al-Si'lu malzemeyle reaksiyonu sonucu, bu malzemenin bozulmasıyla oluşan yataklar,

- Çoğu zaman 2. zaman tortullarıyla görülen ve kaynaklarının volkanik olup olmadığının tespit edilemediği, deniz veya göl ortamlarda oluşan zeolit yataklardır (Köktürk, 1995).

1.3.1 Klinoptilolit

Klinoptilolit, doğada en yaygın olarak bulunan, madencilik ile kolaylıkla ulaşılabilen, doğal olarak adsorban özellik gösteren bir doğal zeolit türüdür. Kimyasal formülü $(Na,K,Ca)_4Al_6Si_{30}O_{72}.24H_2O$ şeklindedir (Tsitsishvili ve diğer., 1992).

Zeolitlerin yapısal sınıflamalarından ilki, üç harften oluşan bir kod alan belirli kafesler ile kafes topolojisi temeline dayanır. Örneğin klinoptilolit ve höylandit mineralleri benzerdir ve kafes kodu her iki zeolit için de “HEU” olarak tanımlanmıştır. Höylandit minerali klinoptilolitten daha önce adlandırılmış olduğundan bu adlamada da höylandite öncelik verilmiştir (Şahin, 2014).

Araştırmacıların çoğunun klinoptiloliti höylandit grubu içerisinde sınıflandırmasına rağmen, termal stabilite ve Si/Al oranı gibi farklı özellikleri nedeniyle klinoptilolit bu

gruptan ayrı tutulabilmektedir (Breck, 1974; Mansouri ve diğer., 2013). Bu oranlar, 750-800 °C’de $4 \leq \text{Si/Al} < 5,2$ ve 450-550 °C’de $\text{Si/Al} < 4$ olarak belirtilmektedir (Alietti, 1972; Ackley ve diğer., 2003).

Höylandit grubu mineraller dominant değişken katyonlarına göre; K, Na, Ca ve Sr höylandit yada K, Na, ve Ca klinoptilolit olarak sınıflandırılırlar. Klinoptilolit ve höylandit 3 boyutlu alüminosilikat kristal yapısına sahiptirler ve bu yapı sayesinde su molekülleri ve değişken katyonlar ile dolu mikro gözenek ve kanalları yapılarında barındırırlar. X ışını difraktometresi (XRD) sonuçlarına göre bu iki mineral yine birbirine yakın birim hücre parametreleri göstermektedirler.

Klinoptilolit birim hücre parametleri $a = 17,66 \text{ Å}$, $b = 17,963 \text{ Å}$, $c = 7,400 \text{ Å}$ ve $\beta = 116^\circ 47'$ iken; höylanditin parametreleri $a = 17,718 \text{ Å}$, $b = 17,897 \text{ Å}$, $c = 7,428 \text{ Å}$ and $\beta = 116^\circ 25'$ olarak bilinmektedir (Alberti, 1972; Koyama ve diğer., 1977).

Klinoptilolitin gözenek yapısı heterojen özellik göstermektedir. Bu nedenle 2 tip porozite (gözeneklilik) mevcuttur. Birincil porozite daha çok mikroporozite olarak tanımlanıp 3 boyutlu alüminosilikat kristal yapısında bulunan nanotüplerden oluşmaktadır. Mezoporozite ve makroporozite ise ikincil gözenek yapısını tanımlamaktadır. Mezoporlar zeolit kristallerinin dilimli yapısından, makroporlar ise kayaç oluşumu esnasında zeolit kristalleri ve diğer mineraller arasında kalan boşluklardan dolayı oluşmaktadır. Ham klinoptilolitin porozitesi değerlendirilirken, azot (N) adsorbsiyon metodu sadece mezoporlar için kullanılabilir, mikroporlar için bu yöntem uygun değildir.

Azot adsorbsiyon metodunu mikropor ölçümlerinde kullanmak için numune öncelikle asit ile muamele edilerek mikroporların alüminosilikat yapısı bozulmalıdır. Klinoptilolit porozitesinin büyük bölümünü mikroporlar ile sağladığı için kinetik çapı 3 nm’den küçük moleküllerin emilimi için daha uygundur. Asit liçi ile mikroporların hacmi ve özgül yüzey alanı artırılabilir, bu da adsorbsiyon verimini artırır. Aynı şekilde, klinoptilolitin 400 °C’de ısıtılma işlem görmesi sonucu kanallar içerisindeki su molekülleri uzaklaştırılır ve adsorbsiyon verimi artar (Mansouri ve diğer., 2013).

Uygun fiziksel ve kimyasal modifikasyon metodu belirlenirken, klinoptilolitin karakterizasyonu, porozitesi ve yapısal özelliklerinin tam olarak bilinmesi önemlidir.

1.4 Zeolitlerin Potansiyel Kullanım Alanları

Doğal zeolitler endüstride,

- Kâğıt endüstrisinde dolgu malzemesi olarak,
- Puzolonik çimento yapımında,
- Su arıtma ve atık suların temizlenmesinde,
- Çevre kirliliğinin kontrolünde mineral adsorbant olarak,
- Nükleer tesislerin bazı atık sularının içerisindeki radyoaktif elementlerin tutulmasında,
- Havadan yüksek saflıkta oksijen eldesinde,
- Kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak,
- Doğal gazdan nem uzaklaştırılmasında ve saflaştırılmasında,
- Böbrek hastalarının kanındaki azot bileşiklerinin uzaklaştırılmasında,
- Tarımda toprak özelliklerini iyileştirici ve bazı katyonlarının uzaklaştırılmasında, gübre veriminin artırılmasında, topraksız tarım uygulamalarında,
- Hayvancılıkta yem katkısı ve koku-nem kontrolünde,
- Kedi kumu üretiminde,
- Koku gideriminde,
- Kültür balıkçılığında su kalitesinin artırılmasında,
- Eczacılık gibi bir çok farklı amaç için kullanılabilirler.

Doğal zeolitlerin amonyuma karşı olan yüksek seçicilikleri, onların şebeke, endüstri ya da tarımsal kaynaklardan gelen doğal kaynak sularının ya da atık suların arıtımında kullanımını gündeme getirmiştir. Doğal zeolitler, ağır metal iyonlarının, Cs ve Sr gibi radyoaktif iyonların ortamda alkali katyonların varlığında bile uzaklaştırılmasına olanak sağlamaktadırlar. Kristal yapılarının katyon değişim özelliği göstermesinin yanı sıra kristal yüzeylerinde bulunan boşluk ve kanallar da adsorbsiyon alanları yaratmakta ve zeoliti su arıtımı için büyük öneme sahip hale getirmektedir.

Doğal zeolitlerin bir başka özelliği ise bitki, böcek ve mantar ilaçlarının emilimini sağlamalarıdır. Bu tip zararlı ilaçların akarsu ve yeraltı sularına karışmasını engellerler. Çevre koruma ve sağlığa zarar vermeyen gıda ürünlerinin üretimi ile ilgili beklentiler, doğal tarım ve çiçekçilikte kullanılabilecek doğal malzeme ihtiyacını arttırmıştır. Ekolojik açıdan avantajlı ve ucuz bir malzeme olan doğal zeolitler, yapıları gereği iyon değişimi ve soğurma gibi birçok özelliğe sahip olmaları dolayısıyla tarım, hayvancılık ve çiçekçilik sektörlerinde kullanıma uygundur (Rehakova, ve diğer., 2004).

Bir doğal zeolit türü olan klinoptilolit günümüzde endüstriyel teknoloji (Colella ve Mumpton, 2000; Van Bekkum ve diğer., 2001), tarımsal üretim (Allen ve Ming, 1995; Colella, 2002), ekoloji (Bowman, 2003; Chmielewska, 2003), ilaç üretimi (Colic ve Pavelic, 2000) gibi endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır.

Suların temizlenmesinde kullanılan ve doğal zeolitlerden yararlanan çoğu teknoloji, zeolit benzersiz iyon değişim özelliğine dayanmaktadır. Bu özellik, zeolit değişim alanlarında bulunan katyonlar ile suda çözünmüş halde bulunan katyonların yer değiştirmesi olarak açıklanabilir. Suda insan ve hayvan sağlığını etkileyen en yaygın katyon amonyum (NH_4) olarak bilinmektedir.

Bu katyon, zeolit değişim alanlarında Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ya da H^+ gibi hâlihazırda zeolit boşluklarına yerleşmiş katyonlar ile yer değiştirebilir. Klinoptilolit ve mordenit türü zeolitler, genellikle endüstriyel sularda, düşük derişimlerde bile zehirli olabilecek geçiş metalleri (Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , vb.) için seçicidirler. Aynı zeolitler, radyoaktif atıklarda bulunan Cs^+ ve Sr^{2+} için de yüksek seçicilik gösterirler (Kallo, 2001). Yol suları içerisindeki benzer metallerin uzaklaştırılmasında zeolitler kullanılabilmektedirler. Yapılan çalışmalarda doğal zeolitlerin bu metallerin uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir (bazı metaller için % 89'a kadar).

Şebeke suyunun amonyum derişimi doğal kaynak sularına göre çok daha yüksektir ve organik-inorganik safsızlık oluşumu da fazladır. Ayrıca, askıda kalan (süspanse)

katı parçacıklar da şebeke sularında mevcuttur. Konvansiyonel biyolojik atık suyu arıtımında okside olabilecek safsızlıkların derişimi azalır ve ikincil bir atık ortaya çıkar. Bu durum havalandırma ile düzeltilebilir, azotlayıcı bakteriler sayesinde amonyum nitrata dönüştürölür ve nitrat oksijensiz (anaerobik) ortamda denitrifikasyon ile uzaklaştırılabilir. Tüm bu aşamalar büyük tesis yatırımı, enerji ve zaman gerektirmektedir. Bunun yerine amonyuma karşı seçiliği yüksek olan klinoptilolitçe zengin malzemelerin iyon değişim özelliklerinden yararlanılabilir ve birçok tesiste kullanılmaktadır (Kallo, 2001).

Tüm zeolitler içerisinde klinoptilolit; kurşun, bakır, çinko, kadmiyum ve nikel gibi belirli ağır metallere karşı seçiciliği dolayısıyla en yoğun ilgiyi üzerine çekmektedir (Stylianou, ve diğer., 2007). Ayrıca, amonyum iyonlarının uzaklaştırılmasında iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır (Helfferich, 1995; Inglezakis 2003). Şebeke atık suları genellikle yüksek derişimde fosfor içeren safsızlıklar (5-30 mg P/L, PO₄) barındırırlar ve çözölmeyen çok değerlikli metal fosfat bileşikleri olarak uzaklaştırılrlar. Bu bileşiklerin çözölürlüğü pH, sıcaklık ve iyon derişimlerine bağlıdır ve bunları çöktürmenin en yaygın yolu kireçtaşı (CaCO₃) eklemektir. Bu yöntem basit gözükse de, kireç eklenmesi ile oluşan fosfat türevlerinin Ca₃(PO₄)₂ çözölürlüğü gözardı edilemez ve arıtılmış su içerisinde gözlemlenmektedir. Bu durumda kalsiyum değişimi yapabilecek zeolitler alternatif bir çözümdür. Örneğin Ca-klinoptilolitçe zengin tuf kullanımı ile Japonya'da fosfatların çöktürölmesi, kompleks kalsiyum fosfatın zeolit değişim alanlarına emilimi ile gerçekleştirilmiştir (Kurita Water, 1985).

Yüzme havuzlarında klorla dezenfeksiyon sonrasında oluşan amonyum ve kloraminin uzaklaştırılmasında yine doğal zeolit kullanımı mümkündür. Kültür balıkçılığında ya da canlı balık taşımacılığı esnasında ortama salınan Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının karbonat olarak çökelmesi yine amonyum iyon değişimi ile kontrol altına alınabilir.

Kondüsyonlama ve aktivasyon gibi kimyasal ve fiziksel işlemler zeolitlerin kapasitesine büyük katkı sağlamaktadır (Klieve ve Semmens, 1980). Ön işlem

yöntemleri; karbonat ve kil safsızlıklarını ayrıştırmak için asit ya da mineral asiti ile muamele etme (bu durum gözenekleri kapatıp zeolitın ağırlaşmasına sebep olabilir), sodyum hidroksit ve tuz gibi alkaliler ile muamele etme ve ısıtma işlemi olarak sıralanabilir. Farklı çalışmalar, bu ön işlemlerin zeolitın amonyum değişim kapasitesine hem olumlu hem olumsuz etkileri olduğunu göstermektedir.

Tane boyutu, zeolitın iyon değişim hızını ve kapasitesini, dolayısıyla adsorbsiyon verimliliğini etkiler. Daha da önemli bir faktör de her bir zeolit tanesinin porozite ve geçirgenlik özellikleridir. Amonyum uzaklaştırma işleminde, iri taneler ince tanelere göre daha az etkindir. Bunun nedeni difüzyon için gerekli gözenek yüzey alanının azalmasıdır (Johnson ve Sieburth, 1974; Chiayvareesajja ve Boyd, 1993). İnce tane boyutuna sahip zeolitlar katyon değişimi için daha fazla ve kolay erişim sağlarlar. Örneğin, iri tanelerde $5,37 \text{ mg.g}^{-1}$ uzaklaştırma debisine ulaşılabilirken ince tanelerde bu rakam 8 mg.g^{-1} seviyesindedir. Fakat ince taneler iri tanelere göre iyon değiştirme yatağını çok daha sık tıkamaktadırlar. Bu da yavaş bir filtrasyon hızına sebep olur ve kültür balıkçılığında su arıtımı için kullanımı zorlaştırır (Simmens, 1983).

Çözeltilerin iyonik gücü ve suyun sertliği zeolitların iyon değişim kapasitelerine etki edebilirler. Genel kullanım sonucu oluşam çiftlik atıkları sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum iyonları içerir ve bu iyonlar zeolit ile değişim tepkimelerine girerler (Simmens, 1983). Bu iyonlar değişim alanları için amonyum iyonları ile yarışır ve bu yüzden amonyum iyonları bu alanların sadece bazı bölgelerinde değişim yapabilirler. İyon değiştiren bir minerale gelen suyun akış hızı da bu işlem için kritik öneme sahiptir.

Yüksek akış hızı düşük iyon değişimi kinetiğine yol açar. Bunun nedeni, su ve değişim alanları arasındaki değişken iyonlar yüksek hız ve düşük temas süresi nedeniyle alana yerleşemezler ve reçine yataklarında fiziksel çatlaklar oluşabilir. Düşük akış hızı ise değişim yatağı boyunca suyun yetersiz dağılımına yol açabilir. Bunun nedeni ise suyun en düşük dirençle karşılaştığı yoldan akması yani kanal oluşumudur. Değişim yatağı boyunca en üstten en alta kadar oluşacak kanallaşma iyon değişimi işleminin gerçekleştiği esnada temas edilecek yüzeyi azaltır, kanallar

boyunca hiçbir mineral ile karşılaşamayan su sistemi iyon değişimine maruz kalmadan terkeder (Semmens, 1983).

Özellikle klinoptilolit ve mordenit tipi zeolitlerin, atık suların yanı sıra baca gazı emisyonlarında adsorblama özelliği olduğu belirlenmiştir ve bu konudaki çalışmalar devam etmektedir. Üzerinde çalışılması gereken bir diğer konu ise zeolitler ile emilen ağır metal ve diğer safsızlıkların ne yapılacağıdır. Yeni teknolojiler, bu potansiyel değerli atıkların tekrar kullanımına olanak sağlama potansiyeline sahiptir.

1.5 Literatür Araştırmaları

1.5.1 Zeolitin Modifikasyonu

Modifiye edilmiş klinoptilolit türü zeolitin NH_4^+ tutma kapasitesi, Kumar ve Hayashi (Kumar ve Hayashi, 2009) tarafından incelemiş ve araştırmacılar doğal klinoptiloliti kimyasal ve mekanik olarak, işleme tabii tutmuşlardır. Öncelikle zeolit değirmende yaş olarak öğütülmüş ve çeşitli sürelerde sodyum hidroksit muamelesi yapılmıştır. Elde edilen modifiye klinoptilolitlerin spesifik yüzey alanları artırılarak NH_4^+ iyonu ve metal katyonları tutma kapasitelerinin arttığını belirtmişlerdir. Çalışmada NH_4^+ iyonlarının tutulmasında ana mekanizmanın iyon değişimi olduğunu ve Na^+ iyonlarının, NH_4^+ iyonları ile kolay değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Mekanik olarak modifiye edilen klinoptilolitlerde Freundlich modelinin uygun olduğu, kimyasal olarak modifiye edilmiş klinoptilolitlerde ise sorpsiyon izotermilerinin Langmuir modeline uyum sağladığını ifade etmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda NH_4^+ iyonu tutma kapasitesinin doğal zeolitte, 72 saat boyunca NaOH ile muamele edilmiş klinoptilolitte ve yaş öğütme yapılan klinoptilolitte Langmuir modeline göre sırasıyla 0,89, 1,15 ve 1,39 mmol/g olduğunu tespit etmişlerdir. Reaksiyonun hız sabiti $3,6 \times 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{g}(\text{mmol dak.})$, reaksiyonun mertebesinin 2. dereceden olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarında, doğal klinoptilolitin NH_4^+ tutma kapasitelerinin partikül boyutunun azaltılmasıyla arttırılabileceğini ortaya koymuşlardır (Kumar ve Hayashi 2009).

Kędziora ve diğeri., 2014 yılında modifiye edilmiş zeolitlerin çevre mühendisliği alanında kullanımı ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında; modifiye zeolitlerin anyon adsorbsiyonu, azo boyalarının temizlenmesi, BTEX temizlenmesi, sulardan fenollerin uzaklaştırılması, musluk sularından hümik asit uzaklaştırılması konularına değinmişlerdir. Yapılan çalışmaların suların arıtılmasında zeolitlerin üstün potansiyelleri bulunduğunu ve sorbent olarak çok fazla sayıda uygulamasının olduğu, ağır metal, amonyum, fosfat uzaklaştırma işlemlerinin içme suyu ve maden drenaj sularında kullanıldığını, dünya genelinde bu yönüyle zeolite olan ilginin arttığını belirtmişlerdir (Kędziora ve diğeri., 2014).

Popov ve diğeri., 2012 yılında sulu çözeltilerde bulunan ağır metallerin adsorbsiyonlarını artırılabilirliğinin araştırılması için Bulgaristan ve Şili’de bulunan doğal ve modifiye zeolitler üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çalışmalarında doğal zeolitlerin, sulu çözeltilerde bulunan Pb^{+2} , Cd^{+2} , Fe^{+2} , ve Mn^{+2} iyonlarının adsorbsiyon kapasitelerini ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre Bulgar numunelerinin NH_4^+ yönüyle iyon değiştirme kapasitelerinin 107 ile 121 meq/100g arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Ayrıca, doğal klinoptilolitlerin, termo-kimyasal modifikasyonu işlemi sonucunda iyon değişim kapasitelerinin 180 meq/100g seviyesine çıktığını belirtmişlerdir. Şili zeolitlerinin ise çeşitli ön işlemler sonucu aktive edildikten sonra Mn adsorbsiyonunun mekanizmalarını ayrıntılı olarak incelemiş ve Mn adsorbsiyonunun büyük ölçüde arttığını bildirmişlerdir. Maksimum adsorbsiyon kapasitesinin NaCl ile aktivasyonu sonucu 0,77 meq Mn^{+2} /g olduğunu, NaOH aktivasyonu sonucu değerin 0,76 meq Mn^{+2} /g olarak tespit edildiği, Na_2CO_3 ve NH_4Cl aktivasyonlarının ise sırasıyla 0,72 ve 0,67 meq Mn^{+2} /g olduğunu ortaya koymuşlardır. Sonuç olarak, kullanılan Lungmuir izoterm modeliyle maksimum adsorbsiyon kapasitesinin aktivasyon tipine ve adsorpsiyon çalışmalarına bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Popov ve diğeri., 2012).

Djaeni ve diğeri., 2010 yılında doğal zeolitlerin su adsorbanı olarak kullanılması konusunda araştırma yapmışlardır. Zeolitin tohumların kurutulmasında enerji

verimliliği yaratabileceğini ve ürün kalitesini arttırabileceğini iddaa etmişlerdir. Çalışmalarında zeolit ve tohumları karıştırmışlar, sıcak hava vasıtası ile kurutarak akışkan bir ortam hazırlamışlardır. Hava tohumdaki suyu desorbe ederken, zeolit ise havadaki suyu adsorbe etmiştir. Dolayısı ile kurutmanın verimi artmıştır. Çalışmalarında zeoliti 2 şekilde aktive etmişlerdir. Bunlar, 200-400 °C arasında ısıtma ve 0,5-2,0 N NaOH eklemesiyle yapılan aktivasyondur. Yapılan çalışmalar neticesinde zeolitın adsorbsiyon kapasitesi, 1N NaOH eklenmesiyle elde edilen zeolitte 0,170 g (su)/g (kuru) zeolit, 300 °C 3 saat fırında tutulan zeolitte ise 0,140 g (su)/g (kuru) zeolit olarak tespit edilmiştir. Böylelikle zeolitın kurutma uygulamalarında kullanılabilirliği ispatlanmıştır (Djaeni ve diğer., 2010).

1.5.2 Zeolitın Karakterizasyonu

Özkırım ve Yörükoğulları 2005 yılında Manisa – Gördes klinoptilolitlerinin özgül yüzey alanlarının (BET) izoterm karakteristiklerini ortaya koymaya yönelik bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında, zeolitlerin gözenekli yapısından faydalarak çeşitli gazları adsorblayabildiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmaları 3 aşamada yürütmüşlerdir.

Birinci kısımda, zeolit numunelerinin iyon değiştirmiş formlarını hazırlamak için 0,1, 0,5 ve 1 N'lik Na^+ Li^+ K^+ Ca^{2+} ve Mg^{2+} çözeltileri kullanmışlardır. Çözeltilerin herbirine 10 g zeolit ekleyip 98°C'de 2 saat kaynatarak zeolitın farklı iyon değiştirilmiş formlarını hazırlamışlardır. İkinci aşamada bu numunelerin yoğunluklarını yüksek hızlı gaz sorpsiyon analizörü ile tespit etmişlerdir. Son aşamada ise azot gaz adsorpsiyonu sonucu tekli ve çoklu özgül yüzey alanlarını belirlemişler, izoterm eğrileri elde etmişler ve gözenek çaplarını tespit etmişlerdir.

Aktive edilen örneklerin değerlendirilmesi sonucu 0,1 N K^+ içeren çözelti ile elde edilen modifiye zeolitın yoğunluğunun 2,84 g/cm³'e ulaştığı, en az yoğunluk değerinin 2,14 g/cm³ ile Li^+ iyonu içeren çözelti ile aktive edilen zeolitte olduğu belirtilmiştir. Aynı şekilde 0,1 N K^+ iyonu içeren çözelti ile aktive edilen zeolitın özgül yüzey alanına sahip olduğu belirtilmiştir (Özkırım ve Yörükoğulları, 2005).

Ulusoy ve Albayrak 2009 yılında Foça, Bigadiç ve Gördes yöreleri zeolitlerinin mineralojik ve teknolojik özelliklerini incelemişlerdir. Örneklerin mineralojik ve kimyasal analizlerini belirlemiş ve yaptıkları çalışmalar neticesinde örneklerden bir kısmının seramik sanayinde renkli olarak pişen seramiklerde kullanılabileceği, kağıt sanayinde dolgu ve kaplama minerali olarak kullanım için en yüksek beyazlık derecesi gösterdiğini tespit etmişlerdir. Bunun yanında çimento katkı maddesi olarak eğilme dayanımının 0,94-12,85 kgf/cm² ve basınç değerinin ise 2,08-51,20 kgf/cm² aralığında değiştiğini gözlemlemişlerdir. Toprak düzenleyici olarak bazı numunelerin kullanılabilir niteliklere sahip ve porozitelerinin de %40'ın üzerinde olduğu kanısına varmışlardır (Ulusoy ve Albayrak, 2009).

Shadrikov ve Petukhov 2014 yılında yaptıkları çalışmalarında; klinoptilolit türü doğal zeolitlerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve modifikasyonu üzerine araştırma yapmışlardır. Çalışmanın amacı polimerlerin yüzey adsorbsiyonu için adsorbentlerin hazırlanmasına yöneliktir. Bir çözeltiden adsorbentlerin yüzeyi üzerindeki polimerlerin adsorbsiyonunun geniş bir yelpazede olduğunu vurgulamışlardır.

Gözeneklerin çapı ve küçük yüzey alanının adsorbantların en büyük sorunu olduğu çalışmalarında tespit edilmiştir. Doğal sorbentlerin kimyasal ve mineral bileşimine ek olarak, doku ve yapısal özelliklerinin de farklı adsorbsiyon proseslerinde yer alan adsorbentlerin incelenmesini ve geliştirilmesini tavsiye etmişlerdir.

Ayrıca, çalışmalarında klinoptilolit türü doğal zeolit kullanmışlar, bunun fiziksel ve kimyasal karakteristikleri hakkında bilgi vermişlerdir. Yapılan testler sonucunda modifiye zeolitin porozitesinin alterasyonu, spesifik yüzey alanı, por çapı ve hacmi öngörülme çalışılmıştır. Oluşan yapısal değişiklikler gözlenmiş, Nitrik asitin spesifik yüzey alanındaki ve por hacmindeki değişimleri üzerine etkisi incelenmiş ve 3 mol nitrik asitte değerlerin arttığını ortaya koymuşlardır. Sonuç olarak asit muamelesinin daha fazla aktif adsorptif merkezler yarattığını ve adsorpsiyon emilimini arttırdığı belirtmişlerdir. (Shadrikov ve Petukhov, 2014).

Erdoğan ve diğer., 2010 yılında klinoptilolitçe zengin Türkiye doğal zeolitlerinin XRF, TG/DTG, DTA ve DSC cihazlarını ve yöntemlerini kullanılarak araştırılması konusunda çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında Gördes ve Bigadiç yöreleri zeolitlerinin Na^+ K^+ Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları yönüyle değiştirilebilir formlarının, ilgili yöntemlerle yüzey alanlarının belirlenmesine çalışmışlardır.

Araştırmacılar, tüm numuneleri $<63 \mu\text{m}$ altına öğütmüşler ve malzemeleri (5g/ 100 ml) çözülebilir tuzları arındırmak amacı ile saf su içinde 2 saat boyunca 60°C 'de bekletmişlerdir. Ardından zeolit örneklerini 0,2 M 100 ml HCl çözeltisi ile yıkayarak aktive etmişlerdir. Asitle yıkama sonrasında numuneler saf su ile tekrar yıkanmıştır. Aktive edilen klinoptilolit örnekleri Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları içeren 1 M çözelti banyolarında 80°C 'de 4 saat bekletilmişlerdir. Son olarak tekrar saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuşlardır. Kuruyan numuneler, cihaz ölçümleri öncesinde 110°C 'de 16 saat tutulmuş ve desikatörde saklanmıştır.

Numunelerin kimyasal analizlerine bakıldığında Si/Al oranlarının Bigadiç yöresi klinoptilolitinde 5,3 ve Gördes yöresi klinoptilolitinde 5,4 olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında örneklerin N_2 gazı adsorpsiyon izotermlerinin biçimi Gregg ve Sing'e göre tip II'ye karşılık geldiği iddaa edilmiştir. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının klinoptilolit gözenek hacmini ve yüzey alanını etkilediğini ortaya koymuşlardır.

TG-DTG ve DTA'da kullanılan numunelerin ölçümleri $30-1000^\circ\text{C}$ de yapılmıştır. Ölçümlerde, tüm klinoptilolit örnekleri kütle kaybetmiştir ve en fazla kütle kayıpları 30 ile 200°C arasında gerçekleşmiştir. Kütle kayıp oranlarının %10,5'e kadar olduğu belirtilmiştir. Su içeriğinin sırasıyla $\text{K}<\text{Na}<\text{Mg}<\text{Ca}$ iyonu içerenler şeklinde arttığını belirtmişlerdir. Aynı sıralama Gördes zeolitinde geçerlidir. Tüm klinoptilolit örneklerinin DSC aralığı 30 ile 550°C arasında olmuştur (Erdoğan ve diğer., 2010).

1.5.3 Zeolitlerin Ağır Metal Adsorpsiyonu

Motsi ve diğer., 2009 yılında doğal zeolitler ile asit maden drenajından ağır metallerin adsorpsiyonu üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında, klinoptilolit türü zeolit kullanmışlar ve sırasıyla 400, 200, 120 ve 20 ppm'lik Fe^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} ve Zn^{+2} çözeltilerinin adsorpsiyon oranlarını tayin etmişlerdir. pH seviyelerinin etkisini gözlemleyerek, içerdiği iyonların varlığı, zeolit kütlesinin ve doğal zeolit termal modifikasyonunun değiştirilmesi ile optimum şartlarda iyileştirilmeyi incelemişlerdir.

Genel olarak ilk 40 dakikada hızlıca adsorpsiyonun olduğu ve %80 oranında ağır metallerin uzaklaştırıldığını göstermiştir. İlk 40 dakikadan sonra adsorpsiyon oranının düştüğü gözlenmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi hesaplamalarına göre seçicilik sıralaması $\text{Fe}^{+3} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$ şeklinde oluşmuştur.

Araştırmacılar, metal iyonlarının uzaklaştırılmasının yalnızca iyon değişimi ile değil, aynı zamanda çözeltideki metal hidroksit çökmesine bağlı olduğunda vurgulamışlardır. Adsorpsiyon hızının pH değeri ile doğru orantılı olduğunu, bunun nedeninin ise H^{+} iyonunun rekabeti olduğunu, adsorpsiyon hızının ve kapasitesinin, mikrodalga veya fırınlarda ısıtılarak tabi tutularak aktivasyonu yapılan zeolit kütlesine ve ısıtma işlem çeşidine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Araştırmacılar bu öncü çalışmanın, doğal zeolit asit maden drenajı konusunda etkileyici önemde olduğunu ortaya çıkardığı görüşündedirler. Sebep olarak, zeolitten çok daha pahalı olan ve adsorban olarak kullanılan aktif karbon gibi malzemelerin elektro diyaliz gibi işlemlerde zeolit aynı görevi görebileceğini ortaya koymuş olmasını göstermektedirler (Motsi ve diğer., 2009).

Brannvall 2006 yılında toprakta Cu, Pb, Zn immobilizasyonu için doğal zeolit kullanımı üzerine bir çalışma yapmıştır. Çalışmalarını laboratuvar ortamında yapan araştırmacı, materyal olarak Ukrayna Transkarpatya bölgesi zeolitini kullanmıştır.

Kumlu toprağın Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} nitratlarınca kirli olduğunu belirten yazar, ilgili metal derişimlerinin sırasıyla 50, 100, 500 ppm olduğunu belirtmiştir. Laboratuvarda, kumlu toprak numunelerini %5, %10 ve %20 oranında zeolitle karıştıran araştırmacı, numuneleri 1 ay 200 ml saf su içinde bekletmiştir. 1 ay sonra kumlu toprak numunelerinden numunele alarak örneklerdeki Pb, Cu ve Zn derişimlerini ölçmüştür. Çalışma sonunda, immobilize olan iyonların derişimlerinin $Pb^{+2} > Zn^{+2} > Cu^{+2}$ şeklinde olduğunu belirtmiştir. Metal indirgeme verimliliği ve katkı maddesinin maliyetinin hesaplanması sırasında; toprağın metal kirlilik oranı 500 ppm olmuyorsa, zeolit ve kumlu toprak karışım oranının %10 olması gerektiğini, kirlilik oranının 500 ppm üzerinde olması halinde ise zeolit katkı oranının %10'un üzerinde olması gerektiğini belirtmiştir. Ayrıca doğal zeolitin Cu^{+2} iyonunu üzerindeki etkisinin az olduğunu söylemiştir (Brannvall, 2006).

Motsi ve diğer., 2011 yılında yaptıkları kinetik çalışmalar ile doğal zeolitlerin asit maden drenajından ağır metallerin ayrılmasının konusuna değinmişlerdir. Çalışmalarında Fe^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} ve Zn^{+2} katyonlarını incelemişler. Çalışmalarında tane boyutu olarak 180 μm , 1-3 mm ve 5,6-6,7 mm'yi seçmişler ve 190, 390, 645 rpm karıştırma hızında çalışmışlardır.

Alınan sonuçların, hız kontrolü olarak parçacık dağılımı gösteren Nerst Planck'a ait kinetik modeliyle uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, her katyon için difüzyon katsayısını hesaplamışlar ve parçacık içi difüzyonun, hız kontrollü olduğunu tespit etmişlerdir.

Günay ve diğer., 2007 yılında çalışmalarında doğal ve modifiye edilmiş klinoptilolit cinsi zeolitleri kullanarak sulu çözeltilerden kurşunun uzaklaştırılması, adsorbsiyon ve denge kinetiği üzerine araştırmalar yapmışlardır. Araştırmacılar, sulu çözeltilerdeki Pb (II) iyonunun klinoptilolit tarafından adsorbsiyonunu, kontak zamanının etkisi, uygun konsantrasyon değerini ve Pb (II) giderilmesinde kullanılacak klinoptilolit modifikasyonunu incelemişlerdir.

Çalışmadan elde edilen veriler, Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin–Radushkevich ve Redlich–Peterson, Sips, Toth and Khan izoterm modelleri ile analiz edilmiş ve kinetik model olarak birinci derece, ikinci derece ve lineer olmayan regresyon tekniği ile Elovich eşitliğine uyduğunu belirtmişlerdir. İki parametrelili izotermelerden Temkin izoterminin, deneysel verileri en iyi açıkladığını vurgulamışlardır. Üç parametrelili izotermelerin, iki parametrelili izotermelere göre yüksek regresyon katsayısına ($>0,99$), ve düşük relatif hataya sahip olduğunu, buna göre en uygun izotermin Sips izotermi olduğunu ve onu Toth ve Redlich-Peterson'un izlediğini iddaa etmişlerdir. Çalışmalarındaki maksimum deneysel adsorbsiyon kapasitesinin sırasıyla doğal ve modifiye edilmiş zeolitte 80,93 ve 122,40 mg/g olarak bulunduğunu ve başlangıç derişimlerinin 400 mg/L olduğunu belirtmişlerdir.

Araştırmacılar, kinetik parametreleri; hız sabitleri, denge adsorbsiyon kapasiteleri ve ilgili katsayıları, her bir kinetik model için göreceli hatalara ve korelasyon katsayılarına göre değerlendirmişlerdir. Kinetik çalışmaların sonuçları, en uygun kinetik modellerin sırasıyla birinci dereceden, ikinci dereceden ve Elovich denklemlerinden elde edildiğini iddaa etmişlerdir. Termodinamik denge katsayıları kullanılarak Pb(II)–klinoptilolit sisteminin Gibbs serbest enerjisini değerlendirmişlerdir. Eksi değerde çıkan Gibbs serbest enerjisi, klinoptilolite Pb(II) adsorbsiyonunun istemli olduğunu kanıtladığını belirtmişlerdir.

Çalışmaları sonucunda, klinoptilolit, sulu çözeltilerden Pb(II) iyonunun adsorbsiyonunda en efektif adsorbent olduğunu, Pb (II) iyonunun derişiminin arttığında, kurşun adsorbsiyonunun da arttığını, Temkin izoterminin, Pb (II) adsorbsiyonunu en iyi şekilde anlattığını, Pb (II) adsorbsiyonunun iyon değıştirme şeklinde mekanizmasının olduğunu, Dubinin-Radushkevich izoterminin enerjisinin sırasıyla 9,157 ve 9,118 kJ/mol olarak hesaplandığını ve bununda iyon değışim reaksiyonlarıyla oluştuğunu, birinci derece kinetik modelinin, kinetik dataları açıklamadaki en iyi model olduğunu ve Pb (II) iyonunun adsorbsiyonunda klinoptilolit kullanımının, maliyetinin düşük olması sebebi ile alternatif arıtma kaynağı olarak sentetik adsorbentler yerine kullanılabileceğini belirtmişlerdir. (Günay ve diğer., 2007).

Babel ve Kurniawan 2003 yılında kontamine olmuş sulardan düşük maliyetli adsorbanlar ile ağır metallerin giderilmesi konusunda derleme şeklinde bir çalışmaya imza atmışlardır.

Çalışmalarında, ticari aktif karbon yerine, çitosan, zeolit ve diğer pahalı olmayan yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ve piyasada bulunabilen adsorbanların özelliklerini incelemiştir. Adsorbanların temizleme performanslarını, aktif karbonun temizleme performansı ile karşılaştırmışlardır. Yazarlar, derleme biçiminde olan çalışmalarını yazarlarken, yaklaşık 100 adet makaleden literatür taramışlar ve düşük maliyetli adsorbanların belirli metal iyonlarına kıyasla olağanüstü adsorblama kapasitesi olduğunu belirten yayınlarla karşılaşmışlardır. Adsorbentlerin yüksek iyon kapasitelerini, çitosan için sırasıyla, 815 Hg^{+2} mg/g, 273 Cr^{+6} mg/g, 250 Cd^{+2} mg/g, zeolit için 137-175 mg/g Pb^{+2} ve lignin için 1865 mg/g Pb^{+2} olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu adsorbanların, bahsedilen metalleri içeren inorganik atık suların arıtılması için uygun olduğunu belirtmişlerdir (Babel ve Kurniawan, 2003).

Wang ve Peng (2010) doğal zeolitlerin, su ve atıksuların iyileştirilmesinde efektif adsorbent olarak kullanılabileceği üzerine derleme bir makaleye imza atmışlardır.

Çalışmalarında, doğal zeolitlerin bol bulunan ve ucuz bir kaynak olduğu, kristal yapıda hidratize alüminyum silikat türünde poroz yapıda olduğu ve yapısında su, alkali ve alkali toprak elementleri barındıran bir malzeme olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek katyon değişim kapasiteleri ve moleküler elek görevi görmeleri nedeniyle, geçen on yıl boyunca ayırmalarda adsorbent ve proseslerde saflaştırma işlemleri için kullanıldığını belirtmişlerdir.

Derleme çalışmalarındaki zeolitin adsorbent olarak su ve atıksuların iyileştirilmesinde kullanılmasının, zamana göre gelişimi verilmiş, zeolitin özellikleri ve modifikasyonunu tartışmışlardır. Zeolitlerin amonyum ve ağır metaller için çeşitli iyon değişim kapasitesine sahip olduğunu, bazı zeolit türlerinin ise anyonlar ve organik yapılar açısından da yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Zeolitlerin modifikasyonunun asit ile iyon değiştirerek, ve sörfektant ilavesiyle yapılabileceği, böylelikle organik yapıların ve anyonlarında diğer katyonlar gibi arıtmalarda temizlenebileceğini ortaya koymuşlardır (Wang ve Peng 2010).

Rios, ve diğer., 2008 yılında asit maden drenajından ağır metallerin kömür uçucu külü, doğal klinker ve sentetik zeolit ile temizlenmesi konusunda bir araştırma yapmışlardır. Çalışmalarında, asit maden drenajının hem faal hemde terk edilmiş madencilik faaliyetleriyle ilişkili yaygın bir çevre sorunu olduğu, pirit mineralinin su ve hava ile birlikte mikrobiyal oksidasyonu sonucu zehirli metal iyonları içeren asidik solüsyon verdiğini belirtmişlerdir. Bu malzemelerin kullanımı ile AMD içerisindeki ağır metallerin ve amonyum seviyelerinin düşürülebildiğini söylemişlerdir (Rios, ve diğer., 2008).

Wingenfelder ve diğer. 2005 yılında doğal zeolitleri kullanarak maden sularından ağır metallerin arıtımı üzerine çalışmışlardır. Çalışmalarında Fe, Pb, Cd ve Zn içeren sentetik olarak hazırlanmış olan maden sularından doğal zeolit kullanarak ağır metallerin uzaklaştırılması üzerinde durmuşlardır.

Zeolitin, birbirleriyle rekabet halinde olan birkaç katyona karşı davranışlarına vurgu yapmışlardır. Pb'nin, asidik çözeltelerde olduğu kadar, nötr çözeltilerden de verimli bir şekilde alındığını, Zn ve Cd alımlarının ise düşük pH ve yüksek Fe konsantrasyonlarında azaldığını belirtmişlerdir.

Çözeltideki Ca iyonunun konsantrasyonunun artması ile birlikte Pb uzaklaştırılması mümkün olmazken, Zn ve Cd temizlenmesinin de zayıfladığını belirtmişlerdir. Parçalanmanın sadece pH 2'nin altında gözlendiği, sentetik olarak hazırlanmış asidik maden sularının, nötralize edici ajanların eklenmesiyle pH artışının etkilerini taklit etmek için zeolit varlığında ve yokluğunda ileri ve geri titrasyonlar yapmışlar, daha sonra asit ekleyerek pH'ı düşürmüşlerdir.

Asidik durumdan nötral duruma geçiş sebebi ile oluşan pH artışı, sulu ferrik oksitlerin çökmesine ve çözünmüş metal konsantrasyonlarının azalmasına sebep

olmuştur. Zeolit ilavesi, Pb konsantrasyonunun daha da azalmasını sağlamış fakat Zn ve Cd konsantrasyonları üzerinde bir etki yaratmamıştır. Fe, Cd, Zn immobilizasyonunda önemli fark da gözlenmemiştir. pH artışı ve sonrasında yeniden mobilizasyon sırasında metallerin hareketsizleştirilmesi asidifikasyona sebep olmuş bunun da jeokimyasal denge türleme modeli ile iyi tanımlanabileceğini düşünmüşlerdir (Wingenfelder ve diğer., 2005).

Gaikwad ve diğer., 2011 yılında Batı Hindistan'ın Nizarneshwar Tepeleri doğal zeolitlerini kullanarak asit maden drenajından metallerin temizlenmesi üzerine bir çalışmaya imza atmışlardır. Yazarlar; maden endüstrisinin katı atık ve su deşarj düzenlemelerini yapmaları için yenilikçi teknolojilere bakmasının zorunlu olduğunu çünkü bu atıkların zararlı etkilerinin yanında estetik olarak ta hoşnutsuzluk yarattığının altını çizmişlerdir.

Çalışmalarında Cu^{+2} elementinin temizlenmesinin stilbit türü doğal zeolit ile mümkün olup olmadığını araştırmışlardır. Araştırmacılar, sentetik reçinelerden CSA-9 ve CSA609D 'yi zeolitle karıştırmışlardır. Cu^{+2} giderimi için etkili iyon değişim reçinelerinin seçilmesi için bitmiş reçinelerin rejenerasyonu için etkil rejeneratörlerin saptanması için seri test yapmışlardır. Üç adet kuvvetli asit katyon değiştiricisini, metal değişim kapasitelerini karşılaştırmak için değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak üç tip doğal zeolitin de yüksek oranda verimle bakırın temizlenmesinde rol oynadığını belirtmişlerdir (Gaikwad ve diğer., 2011).

Peric ve diğer., 2004 yılında doğal zeolit kullanarak çinko, bakır ve kurşunun uzaklaştırılması işleminin adsorpsiyon izotermelerini karşılaştırmışlardır. Hırvatistanın Donje Jesenje bölgesine ait klinoptilolit türü zeolit doğal iyon değiştirici olarak kullanmışlardır.

Çalışmaları sonucunda Pb ve Cu yönüyle verimin, Zn'den daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Sıvı fazda ölçülen Si konsantrasyonunun H^+ ve OH^- iyonlarının varlığında iyon değişiminde alüminasilikat yapının ayrılmasını tanımladığını vurgulamışlardır.

Adsorpsiyon izotermelerini, basit empirik eşitlikler ile Langmuir–Freundlich, Redlich–Petersen, Toth, Dubinin–Radushkevich, modifiye edilmiş Dubinin–Raduschkevich ve Lineweaver-Burk ile hesaplamışlar ve iyon değişim kapasitlerini tespit etmişlerdir. Sonuçta, belirttikleri izoterm modellerinde deneysel sonuçlarının modele uygun hale getirilmesiyle, iyonik türlerin enerjik olarak en uygun yerlerde önce bağlandığı ve çok katmanlı adsorpsiyonun daha sonra gerçekleştiği tezini ortaya atmışlardır (Peric ve diğer., 2004).

1.5.4 Zeolit Gazların Arıtımında Kullanımı

Ackley ve diğer., 2003 yılında doğal zeolitlerin gazların arıtılması ve saflaştırılmasında kullanımını inceleyen derleme bir çalışmaya imza atmışlardır. Klinoptilolit, şabazit, mordenit, eriyonit, ferriyerit ve filipsit gibi zeolitlerin gaz arıtımında yüksek performans gösterdiklerini, patentlerin ve diğer literatürün saflaştırma proseslerinde ve kütle ayırımında bu yüksek performansa işaret ettiğini belirtmişlerdir. Bunun yanında zeolit rezervlerinin fazla oluşu ve hammadde fiyatlarının düşük olması zeolit kullanımını avantajlı kılmaktadır. İnceledikleri çalışmaların sonuçlarının, eser gazların arıtılmasında önemli derecede uygun olduğunu belirtmişlerdir. Buna karşın yığın ayırımında rekabetçi performans sunma ihtimallerinin daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Klinoptilolit ve şabazitin çok yönlü olarak değerlendirildikleri ve yüksek adsorpsiyon özellikleri sunduğunu belirtmişlerdir. Etketif ve verimli metodların, adsorbentlerin tüm tipleri için kullanılabilir olduğunun altını çizmişlerdir. Sonuç olarak klinoptilolit ve şabazitin havadaki N₂O’ın temizlenmesinde kullanılabilir olduğunu belirtmişlerdir (Ackley ve diğer., 2003).

1.5.5 Zeolitlerin Yağmur Sularının Arıtılmasında Kullanımı

Krishna ve diğer., 2014 yılında kentsel yağmur sularından farklı filtre malzemeleri kullanarak metallerin uzaklaştırılması konusunda çalışmalar yapmışlardır.

Araştırmacılar, araç lastiklerinden, araçların eksozlarından, asfaltlardan ve tozlardan kaynaklanan ağır metallerin çevreye zarar verdiğini ve toplum sağlığını tehdit ettiğini belirtmişlerdir. Zemine döşenen geçirgen ve reaktif filtre sistemlerinin, kontamine olmuş kentsel yağmur sularının iyileştirmesine yardımcı olabileceğini düşünmüşler ve bunu bazı deneysel işlemlerle kanıtlamaya çalışmışlardır. Öncelikle kalsit, zeolit, kum ve demir filings gibi filtre malzemelerini seçmişler ve içinde farklı konsantrasyonda Cd, Cu, Pb, Ni, Cr ve Zn içeren 6 farklı ağır metal çözeltilerini hazırlamışlardır.

Adsorblanan metallerin, pH, yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri, elektrik iletkenliklerini tespit etmişlerdir. Her kontamine olmuş filtre materyali için isotherm modelini, mekanizması ve adsorbsyon miktarlarını belirlemeye çalışmışlardır. Çalışmaları sonucunda adsorbsiyonun ve metallerin uzaklaştırılma miktarının, metalin türüne ve konsantrasyonuna ve ayrıca filtre malzemesine bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Langmuir veya Freundlich izotermelerinin, metal adsorpsiyon davranışını en iyi şekilde açıkladığını, hazırlanan çözeltilerden metallerin ayrılması oranlarının ise kalsit, zeolit ve demir dolgu Cd, Cu, Pb ve Zn için % 95-100 aralığında Ni oranının zeolit ile %90 oranında, Cr oranının ise demir filings ile % 100 oranında olduğunu belirtmişlerdir.

Çalışmalarında filtre malzemesi olarak kullanılan kumun %8 ile %58 oranında bir performans gösterdiğini ifade etmişlerdir. Sonuçta, tek başına hiçbir filtre malzemesinin tüm ağır metallerin gideriminde başarılı olmadığı, bu gibi arıtım işlemlerinde, söz konusu filtre malzemelerinin karışımının kullanılması gerektiğine işaret etmişlerdir (Krishna ve diğer., 2014).

Katarzyna ve diğer., 2014 yılında yol kenarı akışlarından geçirgen reaktif bariyer olarak zeolit kullanımıyla çözünmüş metallerin temizlenmesi konusunda bir çalışmaya imza atmışlardır. Araştırmacılar, yol ağları ve petrol istasyonu, yol drenaj sistemleri gibi yol altyapılarının çevre kirliliğinin anahtar kaynakları olduğunu ifade etmişlerdir. Bu yüzden, yeraltı sularının kabul edilebilir kalitesini sağlamak için, uygun bir koruma sistemi gerektiğini belirtmişlerdir.

Çalışmalarında PRB (Permeable reactive barrier) kullanmışlar ve yol akışlarının sulu çözeltilerinde zeolit kullanarak (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd) gibi ağır metallerin uzaklaştırılması üzerinde durmuşlardır. İncelemeler, yapay çözümlerle kinetik ve denge testlerinden oluşmuştur. Test edilen katyonlar için sorpsiyon kinetik sabitlerini tahmin etmek için birinci ve ikinci dereceden kinetik denklemleri kullanmışlardır. Metal konsantrasyonlarının kimyasal eşitliklerini 24 saat sonunda oluşturmuşlardır. Test sonuçlarına göre, çözeltide rekabetçi katyonların oluşmasının kurşun ve bakır konsantrasyonlarını azalttığını belirtmişlerdir. Çalışma sonuçlarına göre, sulu çözeltilerden ağır metal temizleme yüzdeleri Cd için % 54, Cu için % 31, Ni için % 48, Zn için % 92 ve Pb için %70 olarak tespit etmişlerdir.

Sonuç olarak elde ettikleri test sonuçlarına göre, zeolitın metal katyonlarının yol akışlarından uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini ifade etmişlerdir (Katarzyna ve diğer., 2014).

Fuhrman ve diğer., 2007 yılında, yağmur suyundan As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn'nun aynı anda temizlenmesi ve 11 farklı sorbentin karşılaştırılması konusunda deneysel bir çalışmaya imza atmışlardır.

Yağmur sularından ağır metallerin temizlenmesi amacı ile alümina, aktive edilmiş boksol kaplanmış kum (ABCS), ağaç kabuğu, boksol kaplanmış kum (BCS), uçucu kül (FA), granül aktif karbon (GAC), granül ferrik hidroksit (GFH), demir oksit ile kaplanmış kum (IOCS), doğal zeolit (NZ), kum ve spinel ($MgAl_2O_4$) 'in potansiyelini araştırmışlardır. Başlangıç olarak pH 6,5'de başlayan testlerde, As, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn içeren sentetik yağmur suyu hazırlanmış ve etkileri gözlemlenmiştir.

Metal çeşitliliği ve doygunluğu verileri PHREEQ-C jeokimyasal modele uygulanmış ve böylece BCS, FA ve spinelin ağırlıklı olarak katyonik ve yüklü olmayan iyonların (Cd, Cu, Ni ve Zn) anyonik türlere kıyasla belirgin olarak daha yüksek afinitesi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, IOCS, NZ ve kumun As ve Cr'a karşı yüksek afiniteye sahipken, alüminanın ise test edilen tüm ağır metallere eşit derecede yüksek afinite gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Çalışmalarının, Freundlich izoterm modelinin birçok durumda verilere uyduğu, fakat muhtemelen FA, BCS ve GAC için (özellikle FA) bazı metallerin süzülmesine ve aşırı doymuş koşullara bağlı olarak yüksek konsantrasyon ve pH'dan kaynaklı kötü uyumsuz sonuçlar gözlemlenmiştir. Azalan sırayla bulunan ağır metal temizleme verimlerini karşılaştırmak için (BCS, GFA, FA, GAC, spinel, ABCS, IOCS, NZ, ağaç kabuğu ve kum) sorpsiyon sabitleri (K_d) kullanılmıştır.

Sonuç olarak elde ettikleri bulguların, pH, rekabetçi güç ve ağır metal konsantrasyonları açısından sekonder filtrelerin geliştirilmesi için önemli olduğuna işaret etmişlerdir (Fuhrman ve diğer., 2007).

Göbel ve diğer., 2007 yılında kentsel alanlar için fırtına sonucu oluşan suyun akış konsantrasyonu matrisi üzerine derleme bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacılar, arazi geliştirmek ve kentleşme süreci sırasında eklenen altyapıların (yollar, kaldırımlar, ticari ve konut yapıları) ve havazalardan yağış toplamak, özellikle akarsular ve nehirler gibi mevcut yüzey suyu kanallarına iletmek üzere tasarlandıklarını ifade etmişlerdir.

Yüzey sularının, sızıntı suyu ve yeraltı sularının kalitesinin, geçirimsiz yüzeylerde toplanan ve kent fırtınası su akışı ile taşınan kirleticilerden etkilendiğini belirtmişlerdir. Kasırga sularında yer alan ağır metallerin, (özellikle Pb, Zn, Cu, Cd gibi) poliaromatik hidrokarbonların, mineral yağlı hidrokarbonların, çözünmüş tuzların, suların kalitesinin bozulmasına katkıda bulunduklarının altını çizmişlerdir. (Göbel ve diğer., 2007).

Erdem ve diğer., 2004 yılında ağır metal katyonlarının doğal zeolitler tarafından uzaklaştırılması konulu çalışmalarında klinoptilolit türü zeolitlerin Co^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Mn^{+2} ye karşı adsorbsiyon davranışlarını incelemişler ve saf metal arıtmayla atıksulara uygulanmasını değerlendirmişlerdir. Çözeltideki metal konsantrasyonlarının 100-400 mg/L arasında değiştiğini ve batch metod ile çalıştıklarını belirtmişlerdir.

Adsorbsiyon sistemi için, adsorbsiyon ve dağılım katsayılarının yüzdesi (K_d), sorbat konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tespit etmişlerdir. Çalışmanın iyon

değişim değerlendirilmesi bölümünde, her konsantrasyon aralığında, klinoptilolit metal katyonlarının adsorpsiyon oranlarının Langmuir, Freundlich ve Dubinin-kaganer-Radushkevich adsorpsiyon izoterm verileriyle eşleştiği ve her bir katyon değişimine eklendiğini saptamışlardır.

Adsorpsiyonun, yük yoğunluğuna ve hidratlaşmış iyon çapına bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. İlgili eşitliklere göre seçicilik sırası $\text{Co}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Mn}^{+2}$ olarak oluştuğu ve bu sonuçların endüstriyel atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde zeolitin yüksek potansiyel gösterdiğini belirtmişlerdir (Erdem ve diğer., 2004).

1.5.6 Zeolit Liçi

Zeolit liçi, bu güne kadar sınırlı sayıda araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Değişik sıcaklık ve asit parametreleri incelenmiş ve raporlandırılmıştır.

Özkan ve Ülkü 2005 yılında klinoptilolitçe zengin tüfün HCl asitle modifikasyonuna yönelik çalışmışlardır. 0,032 M, 0,16 M, 0,32 M, 1,6 M, ve 5 M asit derişimi ve 25, 40, 75, 100 °C sıcaklıklarda 3 saat liç işlemi gerçekleştirmiş ve başlangıç materyaline göre malzemenin kimyasını, porozitesini, ve yüzey alanındaki değişimleri incelemişlerdir.

Yılğın ve Akkoca 2008 yılında Bigadiç yöresi klinoptilolitik tüf üzerine araştırma yapmışlar ve çalışmada 100 °C sıcaklık, 24 saat 0,5 M konsantrasyonda HCl, 65 °C sıcaklık, 10 dakika, 2 M H_3PO_4 , 5 saat, 2 M H_3BO_3 ile liçi sonucu major oksit, yüzey alanı ve porozite değişimlerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda elde ettikleri ürünlerin XRD analizlerini yapmış ve malzemenin yapısal olarak değiştiğini tespit etmişlerdir. Opal-CT benzeri amorf materyalin olması, klinoptilolit kristal yapısında genleşme ve modifikasyonların meydana geldiğini göstermiştir. Bununla birlikte H_3BO_3 liçinin Ca ve Na elementleri gideriminde etkili olduğu fakat HCl liçinin ise tüm elementlerin gideriminde etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır. Al giderimi ve Si/Al oranının artışı ile ilgili sıralamanın $\text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{BO}_3$ şeklinde olduğunu belirtmişlerdir (Yılğın ve Akkoca, 2008).

Nurliati ve diğer., 2015 yılında zeolitin modifikasyonu üzerine çalışmışlar ve sıralı asit-baz iyileştirmeleri yaparak toryumun absorpsiyon performansını incelemişlerdir.

Doğal zeolitten yaptıkları malzemeyi adsorben olarak kullanmışlar ve toryumu uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Çalışmada, mikro gözeneklerin boyutunu, eş zamanlı olarak alüminyum ve silisyum uzaklaştırma yöntemleri ile değiştirerek modifiye etme yönüne gitmişlerdir. Ayrıca modifiye ettikleri malzemelerin karakterizasyonunu da XRD, BET, SEM-EDS ve AAS kullanarak yapmışlardır.

İyileştirme ve sıralı asit-baz modifikasyonu sonuçları, malzemenin kristal özelliklerinde herhangi bir değişikliğin meydana gelmediğini ortaya koymuştur. Fakat, Na- zeolit ve doğal zeolitte Si/Al oranının 6,688 den 11.40' e yükseldiği, yüzey alanının ise 125,4 m²/g mertebesinden 216,8 m²/g mertebesine çıktığını göstermiştir. Çalışmalarında 50 ppm Th (IV) kullanmışlar ve ölçümlerini UV-Visible Spektrofotometre ile gerçekleştirmişlerdir. UV-Visible sonuçlarına göre modifiye zeolitlerin yüksek adsorpsiyon kapasitesi olduğu görülmüş ve adsorpsiyon kapasitesinin 909 mg/g dan 2000 mg/g'a çıktığını belirtmişlerdir (Nurliati ve diğer., 2015).

Petrakakis, ve diğer., 2007 yılında klinoptilolitte yer alan Pb⁺² iyonunun standart yöntemlerle liç edilebilirliğini araştırmışlardır. En etkin faktörün pH olduğunu belirmişler ve pH 3'te metal içeriğinin %1 den daha azının liç edildiğini, pH 1,5-2 aralığında ise Pb⁺²'nin tekrar absorbe olduğunu, yüzdesel olarak 24 saat sonunda liç oranlarının %44 'e ulaştığını belirtmişlerdir.

Karıştırma hızının ve tane boyutunun liç işlemine etkisinin olmadığını iddaa etmişlerdir. Kısıtlı sayıdaki veriye karşın, kinetik olarak liç mertebesinin 3. Derece olduğunu ve kurşunun tanelere eşit olarak yüklendiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak asit muamelesinin, klinoptilolit tanelerinin belirgin şekilde spesifik yüzey alanını artırdığını ve ortalama gözenek çapını düşürdüğünü belirtmişlerdir (Petrakakis, ve diğer., 2007).

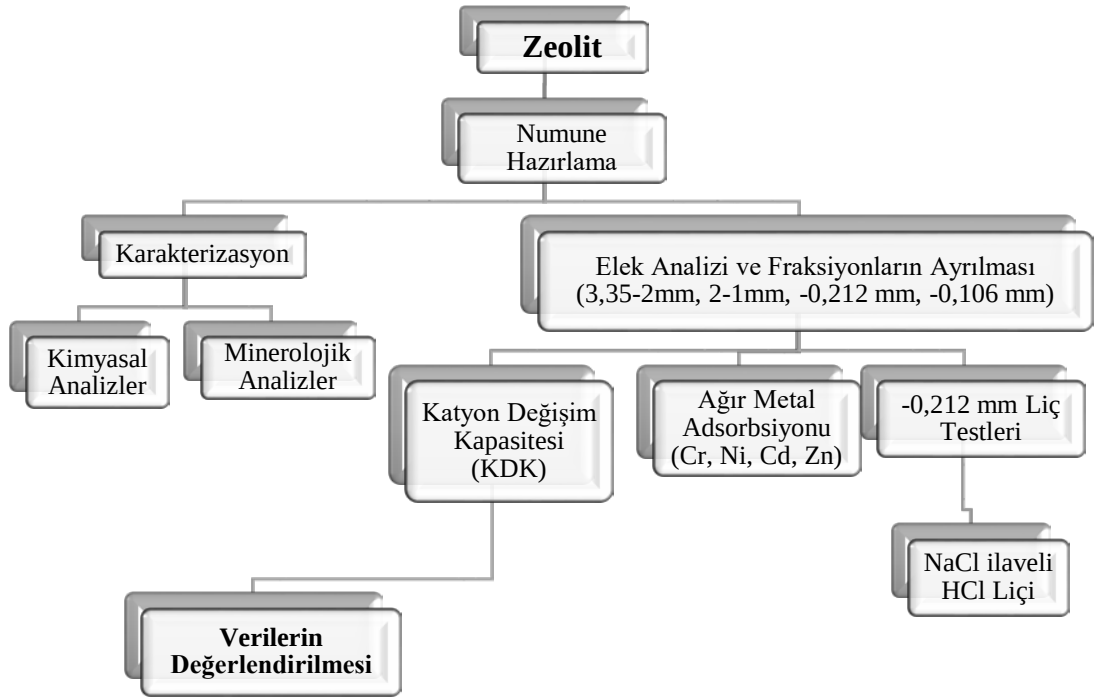
Canovic 2005 yılında, medikal uygulamalarda kullanılacak olan doğal zeolitlerin yapısındaki kurşunun uzaklaştırılması ile çalışma yapmıştır. Çalışmada Sırbistan – Karadağ bölgesine ait 1 adet, Bala Mare bölgesine ait 1 adet ve Brus bölgesi 1 adet olmak üzere 3 adet material kullanılmıştır. Liç işlemleri EDTA kullanılarak yapılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde ekstraksiyon verimi numuneler arasında farklı olmuştur. EDTA'nın fazla miktarda kullanılması, sadece 1. numunedeki kurşunun ve demirin fazlaca ekstrakte edilmesini sağlamıştır.

Araştırmacı, oluşan bu farkın, zeolite yapısında bulunan kurşunun özellik farkından kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Çalışma, EDTA'nın değişik katı sıvı oranlarında hazırlanması ile kurşun, demir ve alüminyumun ekstraksiyon davranışlarının incelenmesi ile tamamlanmıştır. Sonuç olarak, EDTA'nın pH 4'teki ekstraksiyon verimleri $Fe^{+3} > Cu^{+2} > Pb^{+2} > Zn^{+2} > Al^{+3} > Mn^{+2}$ sıralaması ile olduğunu belirtmiştir (Canevic, 2005).

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde numuneye ait fiziksel, kimyasal karakterizasyonları ve uygulanan test yöntemleri verilmiştir. Çalışmalarda izlenen akım şeması Şekil 2.1’de verilmiş ayrıntılar ise ilgili bölümlerde anlatılmıştır.



Şekil 2.1 Deneyler Sırasında İzlenen Genel Akım Şeması

2.1 Materyal

Çalışmada Gördes yöresi klinoptilolit türü doğal zeolit kullanılmıştır. Numuneler, numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmadan, Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiştir. Daha sonra numunelerinin tümü önce laboratuvar tipi çeneli kırıcı ile kapalı devre olarak (-3,35 mm) boyutuna indirilmiş olup içinden yaklaşık olarak 30 kg numune alınmıştır. Daha sonra malzeme deneylerde kullanılmak üzere; 3,35-2 mm, 2-1 mm, -1 mm ve -0,212 mm tane boyutunda olmak üzere 4 farklı aralıkta numune sınıflandırılmıştır. Bu

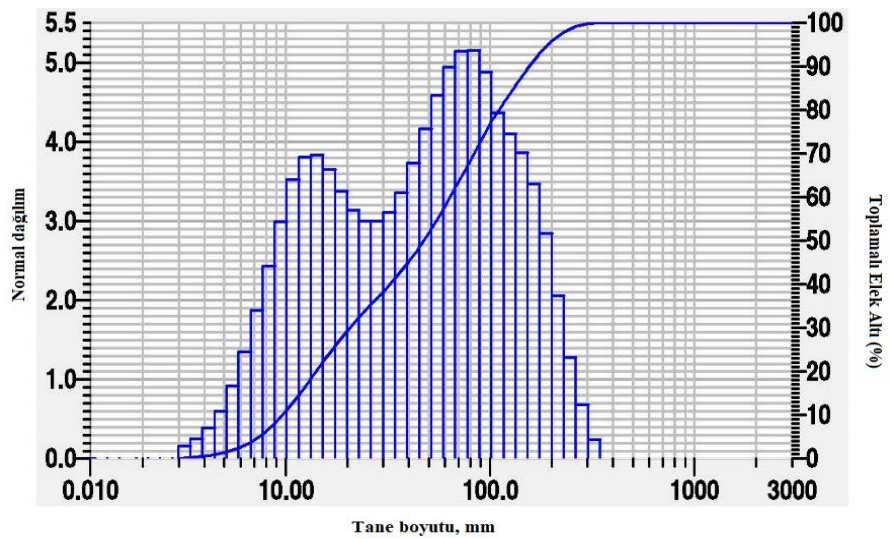
numunelerden, deneylerde kullanılmak üzere numune alma yöntemine uygun olarak numuneler hazırlanmış torbalanarak etiketlenip stoklanmıştır. Ayrıca fiziksel, kimyasal analizlerde kullanılmak üzere -100 mikron boyutunda besleme malı malzemesi hazırlanmıştır. Deneyde kullanılan zeolitin kimyasal ve fiziksel kompozisyonu Tablo 2.1 ve Tablo 2.2 de sunulmuştur.

2.1.1 Tane Boyut Dağılımı ve Fiziksel Özellikleri

Deneylerde kullanılacak malzemenin tane boyut dağılımı Horiba marka LA 950 V2 model tane boyut analiz cihazında lazer difraksiyon yöntemiyle belirlenmiştir. Tane boyut analiz sonuçları Şekil 2.2’de gösterilmiş olup deneylerde kullanılan numunenin %80’inin 100 mikron altında olduğu görülmektedir. Numune bi-model dağılım göstermektedir. Bu dağılım XRD analiz sonucunda bulunan mineral içeriğinden kaynaklanmaktadır. Numunenin d_{90} , d_{50} ve d_{10} değerleri de Tablo 2.1’de özetlenmiştir.

Tablo 2.1 Zeolit Numunesine ait Tane Boyut Dağılımı

Gördes Zeolit	d_{90}	d_{50}	d_{10}
(Mikron)	155,59	47,43	9,69



Şekil 2.2 Zeolit Numunesine ait Tane Boyut Analiz Sonucu

Zeolit numunesinin yoğunluk değeri numunelerin Micromeritics AccuPyc II 1340 marka helyum gaz piknometresi kullanılarak yoğunluk analizleri yapılmıştır. Cihaz toz numune (-106 mikron) tane boyutundaki malzeme ile çalışmaktadır. Cevher sertliği Mohs sertlik skalası kullanılarak tespit edilmiştir. Farklı sertlikte standart uçlar kullanılarak yapılan test ile cevher numunesinin yüzeyini çizen ucun sertlik değeri referans alınarak sonuca ulaşılabilmektedir. Hakiki yoğunluk değeri helyum piknometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Yığın yoğunluğu, -3,35 mm malzeme yığın halinde iken ölçülen hacmi ve ağırlığı kullanılarak bulunmuştur. Doğal birim hacim ağırlık değeri ve şişme deneyi ASTM D4546 (TS 1900-2) standartlarına göre yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 2.2’de sunulmuştur.

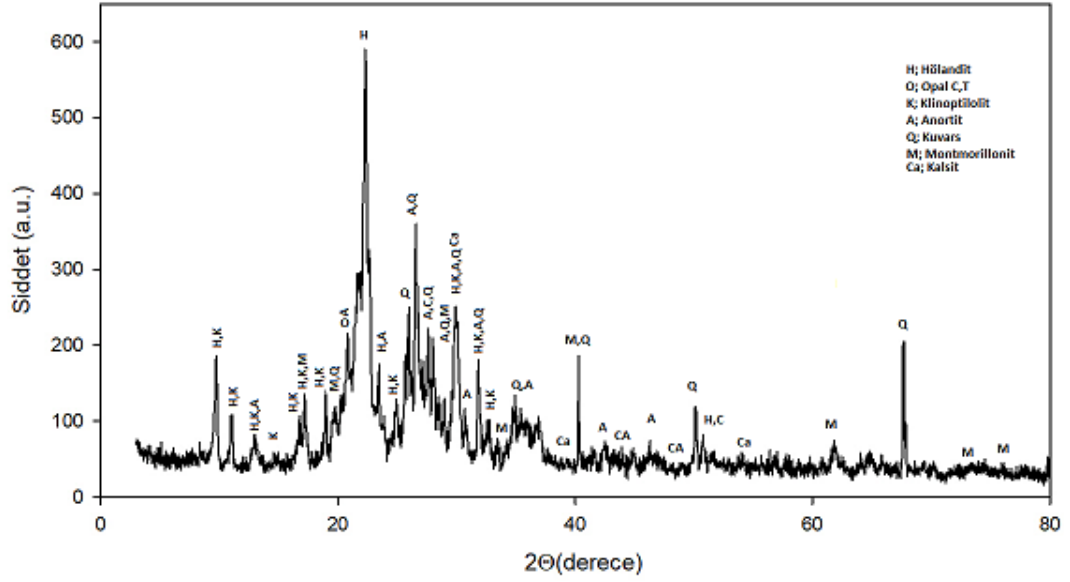
Tablo 2.2 Zeolitın Fiziksel Özellikleri

Fiziksel Özellikler	Tane Sınıfı (mm)	Test Sonucu
Yoğunluk (g/cm³)	-0,106	2,40
Sertlik (Mohs)	-	3-3,5
Yığın Yoğunluğu (g/cm³)	-3,35(d ₈₀ : 2 mm)	1,08
	3,35-2,0	0,93
	2,0-1,0	0,95
	-1,0	1,08
	-0,212	0,91
Doğal birim hacim ağırlığı (g/cm³)	Parça Cevher	1,68
Şişme indeksi (%)	-2	0,00

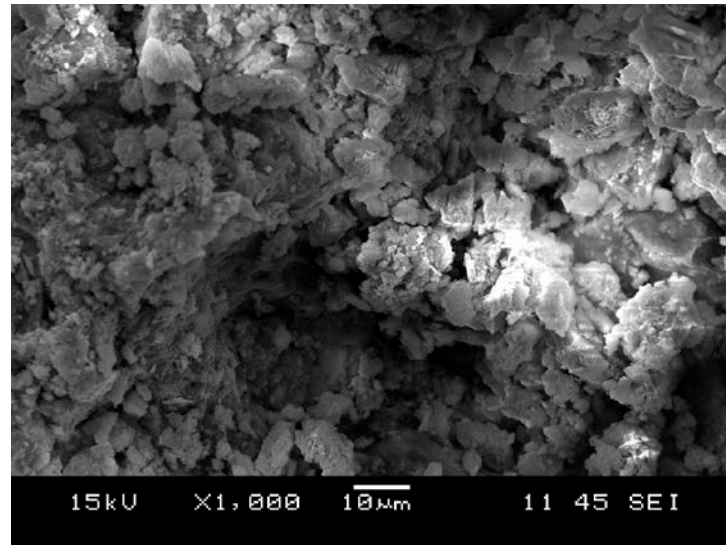
2.1.2 Zeolitın Minerolojik ve Morfolojik Özellikleri

Gördes zeolit örneği X-Ray difraksiyon analizleri Rigaku Miniflex 2 marka X-Ray Difraksiyon Spektrometresinde yapılmıştır. Bunun için malzeme analiz boyutu olan 100 µm tane boyutuna öğütülmüş ve XRD analizi 30 kV, 15 mA’de Nikel filtre kullanılarak yapılmıştır. Numunelere morfolojik yapılarının tesbiti amacıyla SEM görüntüleri ise Jeol JXA-733 Superprobe kullanılarak elde edilmiştir. XRD ve SEM analiz sonuçları Şekil 2.3 ve Şekil 2.4’de sunulmuştur. XRD analiz sonucuna göre

numunede majör mineral olarak klinoptilolit tesbit edilmiş. Minor mineral olarak hölandit, opal C-T, anortit, kuvars, montmorillonit ve kalsite rastlanmıştır.



Şekil 2.3 Zeolit Numunesine ait XRD Analiz Sonucu



Şekil 2.4 Zeolitın x1000 SEM Görüntüsü

Manisa Gördes yöresinden elde edilen zeolit numunesinin SEM görüntülerine bakıldığında yüzeyde kristal yapılardan çok, safsızlıkların bulunduğu görülmektedir. 1000 kez büyütülerek çekilen SEM fotoğrafından görülen tabakalı (levha) yapıdaki kristaller klinoptilolit mineralini göstermektedir. Şekil 2,4'ten de görüldüğü üzere

numuneye ait tane boyutları çok değişkenlik göstermekle birlikte çoğunluğu 10-100 mikron arasında değişmektedir.

2.1.3 Zeolitin Kimyasal Özellikleri

Testlerde kullanılacak numunenin bileşimindeki element miktarlarının belirlenmesi için numune kimyasal analiz boyutu olan 100 µm altına öğütülmüştür. Ardından, platin kroze içerisine 0,25 g örnek alınarak üzerine 3 g kadar lityum tetraborat ilave edilmiş ve 1000°C’de, 2 saat fırında erimeye bırakılmıştır. Fırından alınan platin krozeler desikatörde soğutulduktan sonra üzerine %10’luk 100 ml HCl eklenerek manyetik karıştırıcı vasıtası ile cam beher içerisinde çözülmüştür. Çözelti balon jöjeye alınarak 250 ml’ye tamamlanmış ve Perkin Elmer marka PinAAcle 500 model (AAS) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi cihazı ile element derişimleri belirlenmiştir. Tablo 2.3’te numunun kimyasal analiz sonuçları sunulmaktadır.

Tablo 2.3 Zeolitin Kimyasal Özellikleri

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO	BaO	KK
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
69,30	11,40	1,15	1,95	0,84	0,38	3,80	<0,01	0,07	0,01	0,02	0,04	0,03	10,10

Bu aşamadan sonra yapılacak testlerde;

- Ağır metallerin tayini için Perkin Elmer marka PinAAcle 500 model (AAS) Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi cihazı ve VARIAN Marka 700 model ICP-OES cihazı kullanılmıştır.
- Azot oranlarının belirlenmesinde Gerhard Marka Vaportest model Toplam Azot Tayin Cihazı ile çalışılmıştır.
- Standart çözeltilerin hazırlanmasında Brand marka ayarlanabilir hacimli mikropipet (0,5-5 mL, 100-1000 µL ve 10-100 µL) kullanılmıştır.
- Deneylerde ihtiyaç duyulan saf su için, Mili-Q (Milipore) marka ultra saf su cihazından faydalanılmıştır.

Kasyon değişim kapasitesi testlerinde vakum filtrasyon düzeneği ile çalışılmıştır. Ayrıca kullanılan reaktiflerin markaları aşağıda liste halinde sunulmuştur.

- Ağır metal adsorbsiyon testleri için Merck Marka 1000 ppm’lik analitik saflıkta stok çözeltiler kullanılmıştır. Bunlar;

<u>Krom (Cr) için</u>	Merck Milipore – 1000 mg/L Cu Centipur – 119779
<u>Kadmiyum (Cd) için</u>	Merck Milipore – 1000 mg/L Cd Centipur – 119777
<u>Nikel (Ni) için</u>	Merck Milipore – 1000 mg/L Ni Centipur – 119792
<u>Çinko (Zn) için</u>	Merck Milipore – 1000 mg/L Zn Centipur – 170369

Ağır metal adsorpsiyonu testlerinde çalışılan Cd, Cr, Ni ve Zn için 1000 mg/L ana stok çözeltilerinden As için 183,3 mg/L, Cd için 11,2 mg/L, Cr için 211 mg/L, Ni için 155,6 mg/L, Zn için 573,3 mg /L derişimlerinde çözeltiler yöntemlerine ve literatüre uygun halde hazırlanmıştır (Fuhrman ve diğer., 2007).

Kasyon Değişim Kapasitesi testleri için ASTM D7503-10 standartından yararlanılmış ve aşağıda ayrıntısı verilen reaktifler kullanılmıştır.

<u>Amonyum Asetat</u>	(NH ₄ OAc) Merck Milipore – 101116
<u>Isopropanol</u>	Merck Milipore CAS No. 67-63-0
<u>Potasyum Klorür</u>	Merck Milipore CAS No. 7447-40-7
<u>Amonyum Sülfat</u>	Merck Milipore CAS No. 7783-20-2
<u>Kalsiyum için</u>	Merck Milipore – 1000 mg/L Ca Centipur – 170373
<u>Magnezyum için</u>	Merck Milipore - 1000 mg/L Mg Centipur – 119788
<u>Sodyum için</u>	Merck Milipore – 1000 mg/L Na Centipur – 170238
<u>Potasyum için</u>	Merck Milipore – 1000 mg/L Centipur – 170230

Kasyon değişim kapasitesi testlerinde kullanılan %99,9 saflığındaki NH₄OAc’tan 1 M hazırlamak için 77,08 g alınarak 1000 mL lik balon jojeye saf su ile tamamlanmıştır. %99,9 saflığındaki KCl’den 1 M hazırlamak için 74,6 g alınarak 1000 mL lik balon jojeye saf su ile tamamlanmıştır. Aynı şekilde %99,9 saflığındaki (NH₄)₂SO₄ katısı vezin kabında 40 °C’de 4 saat kurutulduktan sonra 200 mg/L derişimde olacak şekilde 0,238 g alınıp 250 mL lik balon jodede saf su ile

seyreltilmiştir. Ardından, hazırlanan stok çözeltiden 10, 20, 40, 50, ve 80 mg/L olacak şekilde seyreltmeyle kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Katyon Değişim Kapasitesi

Katyon Değişim Kapasitesi testleri için ASTM D7503-10 standardı baz alınmış ve testler literatüre de uygun olarak yapılmıştır. Çalışmalarda, -3,35+2 mm, -2+1 mm, -1 mm, ve -0,212 mm olmak üzere 4 farklı boyutta zeolit kullanılmış ve elde edilen fraksiyonlara ait katyon değişim kapasiteleri incelenmiştir.

Standart gereği öncelikle zeolit örnekleri havada kuru özellikte olacak şekilde kurutulmuştur. Bunun için her bir tane boyutundan 30g örnek alınmıştır. Alınan 30 g örneğin 2g'ı su içeriğinin tespitinde, 2g'ı çözünebilen katyonların tespitinde, 10g'ı bağlı katyon miktarının tespitinde kullanılmıştır.

3.1.1 Çözünebilen Katyonların Tespiti

-3,35+2 mm, -2+1 mm, -1 mm, ve -0,212 mm boyutlarındaki zeolit örneklerinden 2'şer g örnek, virgülden sonra 4 haneli Sartorius marka hassas terazide tartılmış ve 125 mL'lik kapaklı polipropilen şişelere alınmıştır. Üzerine 100 mL ultra saf su ilave edilmiş ve karıştırıcı üzerinde 1 saat 30 rpm'de karıştırılmıştır. 1 saat sonunda 2,5 µm göz açıklığındaki külsüz süzgeç kağıdı vasıtası ile süzme işlemi yapılmış ve 1 mL derişik HNO₃ ilave edilmiştir. Çözeltilerde Ca, Mg, K, ve Na tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1 Çözünebilen Katyon Miktarları (Cmol/L)

Çözünebilen Katyon (Cmol/L)				
Boyut (mm)	K	Na	Ca	Mg
-3,35+2	2,52	0,91	0,6	0,1
-2+1	2,61	1,12	0,6	0,1
-1	2,82	1,15	0,7	0,1
-0,212	3,03	1,26	0,7	0,1

Çözünebilen katyonların miktarlarının hesaplanmasında Eşitlik 3.1 den yararlanılmıştır.

$$S = Cx \frac{0,100L}{M(g)} \times 1000 \frac{g}{kg} \quad (3.1)$$

Formülde;

S = Zeolitteki çözünebilen katyonların (cmol⁺ /kg) cinsinden derişimi

C = Çözeltideki çözünebilen katyonların (cmol⁺ /L) cinsinden derişimi

M = Numune miktarı

olarak alınmıştır.

3.1.2 Bağlı Katyonların Tayini

Bağlı katyonların tayinlerinin gerçekleştirilmesinde -3,35+2 mm, -2+1 mm, -1 mm, ve -0,212 mm boyutlarındaki 10'ar g malzeme kullanılmıştır. 40 mL 1M NH₄OAc, malzemenin üzerine ilave edilmiş ve 100 mL'lik polipropilen şişeye alınmıştır. Kapağı kapatılarak karıştırıcı üzerinde 30 rpm'de 5 dakika karıştırılmıştır. Numuneler 24 saat dinlendirilmiş, 24 saat sonra 15 dakika daha karıştırma işlemi uygulanmıştır. Katı ve sıvıyı ayırmak için vakum seti kullanılmış ve işlem esnasında 10 Kpa'dan küçük basınç ayarlanmıştır. Çökelek, 30 mL 1M NH₄OAc ile 4 defa yıkanmış, çözelti 250 mL lik balon jojeye 1M NH₄OAc ile tamamlanmıştır. Çözeltinin pH değeri 2 olacak şekilde HNO₃ ilavesi yapılmıştır. Çözeltide; Na, K, Ca ve Mg tayinleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3.2 Bağlı Katyonların Miktarı (Cmol/L)

Bağlı Katyon (Cmol/L)				
Boyut (mm)	K	Na	Ca	Mg
-1	1440,78	44,74	65,65	17,04
-0,212	1907,90	54,07	71,11	15,50
-2+1	1145,15	76,07	59,11	15,65
-3,35+2	1509,08	56,88	64,49	12,93

Bağı katyonların miktarlarının hesaplanmasında Eşitlik 3.2 den yararlanılmıştır.

$$M^+ = Cx \frac{0,25L}{M(g)} x 1000 \frac{g}{kg} \quad (3.2)$$

Formülde;

M^+ = Zeolitteki adsorblanan katyonların ($cmol^+ /kg$) cinsinden derişimi

C = NH_4OAc ekstraksiyonu yoluyla oluşan katyon derişimi

M = Numune miktarı, g

olarak alınmıştır.

3.1.3 Katyon Değişim Kapasitesinin Tayini

Bağı katyonların tayininde kullanılan katı, 40 mL isopropanol yardımıyla yıkanmıştır. Ardından katı örnek 50 mL1M KCl ile 4 defa yıkanmış, süzöntü 250 mL' lik balon jojeye alınmıştır. Hazırlanan çözeltide azot (N) miktarı tayini yapılmış ve sonuçlar Tablo 3.3 de verilmiştir.

Tablo 3.3 Toplam Azot Miktarları (mg/L)

Boyut (mm)	Toplam N (mg/L)
-3,35+2	185,93
-2+1	140,87
-1	287
-0,212	1690,5

Katyon değişim kapasitesinin hesaplanmasında eşitlik 3.3'den yararlanılmıştır.

$$KDK = Nx \frac{1cmol}{140 mg} x \frac{0,25L}{M(g)} x 1000 \frac{g}{kg} \quad (3.3)$$

Formülde;

KDK = Katyon değişim kapasitesinin ($cmol^+ /kg$) cinsinden derişimi

N = Azot derişim (mg/L)

olarak alınmıştır.

Yapılan deneyler neticesinde tane sınıfına göre Gördes yöresi zeolitin katyon değişim kapasitesi Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4 Katyon Değişim Kapasiteleri (cmol/kg)

Boyut	KDK (cmol/kg)
-3,35+2 mm	51,98
-2+1	99,01
-1 mm	118,36
-0,212 mm	113,37

3.2 Zeolitlerin Ağır Metal Adsorpsiyonu

Çalışmanın bu bölümünde, Gördes yöresi 3,35-2 mm, 2-1 mm, -1mm ve -0,212 mm boyutlarında olmak üzere 4 farklı boyutta zeolit kullanılmıştır. Zeolitin filtre malzemesi olarak kullanılacağı düşüncesi ile statik testler çalışılmıştır. Zeolit numunelerinden 5'er g alınıp 100 mL hazırlanan stok çözeltileri 100 mL hacimli polipropilen kapaklı numune şişelere aktarılmıştır. Hazırlanan örnekler, 30 saniye boyunca elle çalkalanıp dinlendirilmiştir. 4 saat, 48 saat ve 120 saat olmak üzere üç farklı sürede numune alınmıştır. Her numune alma sırasında 5 mL hacimde otomatik pipet kullanılmıştır. ve örneklerle ait Cr, Zn, Ni ve Cd değerleri ICP-OES cihazında belirlendikten sonra zeolit üzerine ağır metal adsorpsiyonları ve adsorpsiyon verimleri tespit edilmiştir.

3.2.1 Cr adsorpsiyonları ve adsorpsiyon verimleri

Yapılan çalışmalarda farklı tane sınıflarında zeolit kullanılarak Cr adsorpsiyon miktarları Tablo 3.5, Tablo 3.6, Tablo 3.7, Tablo 3.8’de ; adsorpsiyon verimleri ise Şekil 3.1’ ve Şekil 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.5 3,35-2 mm tane sınıfı zeolit Cr adsorbsiyon sonuçları

	Cr Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Cr Adsorbsiyonları (mg/g)	Cr Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	211,0	0	0
4 Saat	210,1	0,018	0,43
48 Saat	195,2	0,316	7,49
120 Saat	129,6	1,628	38,58

Tablo 3.6 2-1 mm tane sınıfı zeolit Cr adsorbsiyon sonuçları

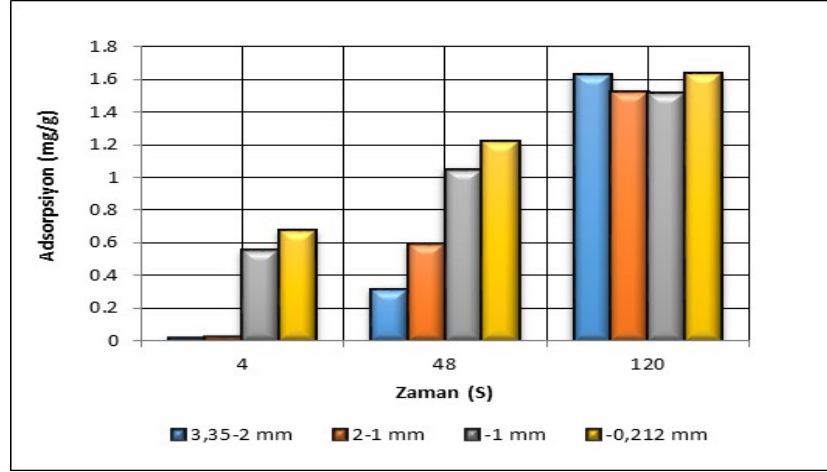
	Cr Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Cr Adsorbsiyonları (mg/g)	Cr Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	211	0	0
4 Saat	209,9	0,022	0,52
48 Saat	181,4	0,592	14,03
120 Saat	134,6	1,528	36,21

Tablo 3.7 -1 mm tane sınıfı zeolit Cr adsorbsiyon sonuçları

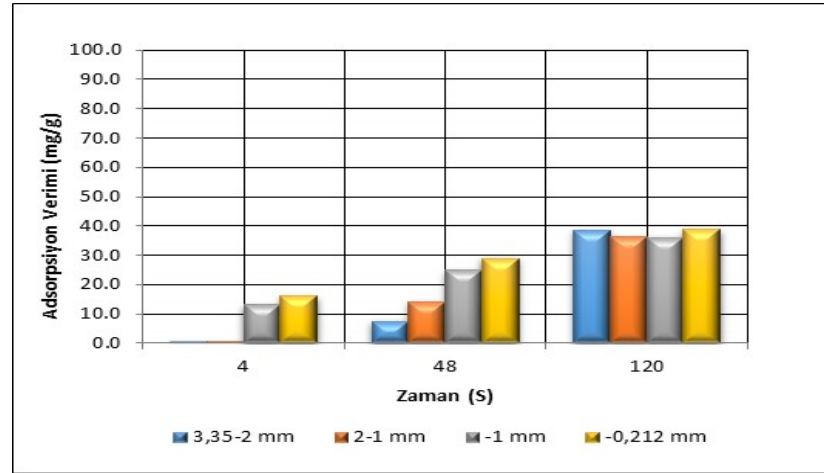
	Cr Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Cr Adsorbsiyonları (mg/g)	Cr Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	211	0	0
4 Saat	183,2	0,556	13,18
48 Saat	158,5	1,05	24,88
120 Saat	135,1	1,518	35,97

Tablo 3.8 -0,212 mm tane sınıfı zeolit Cr adsorbsiyon sonuçları

	Cr Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Cr Adsorbsiyonları (mg/g)	Cr Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	211	0	0
4 Saat	177,2	0,676	16,02
48 Saat	149,9	1,222	28,96
120 Saat	129,2	1,636	38,77



Şekil 3.1 Farklı tane sınıflarındaki zeolit Cr adsorbsiyon grafiği

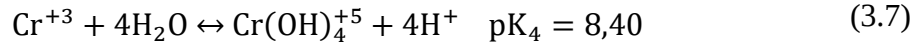
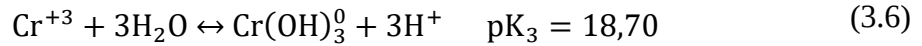
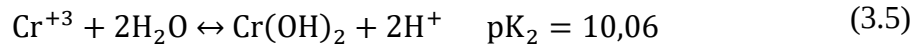
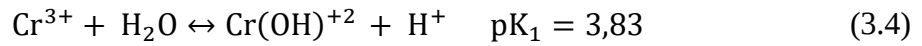


Şekil 3.2 Farklı tane sınıflarındaki zeolit Cr adsorbsiyon verim grafiği

Yukarıda verilen tablolar ve Şekil 3.1 , Şekil 3.2’den de görüldüğü üzere, sentetik olarak hazırlanan yağmur suyunda başlangıçta 211 ppm Cr başlangıç konsantrasyonuna sahip çözelti ile yapılan çalışmalar sonucunda, en iri iki tane sınıfındaki zeolit örnekleri kullanıldığında zeolit üzerine Cr adsorpsiyonunun sınırlı olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. İlerleyen saatlerde bu tane sınıflarına Cr adsorpsiyonu artış göstermekteyse de, ilk 48 saat içerisinde -1 mm ve -0,212 mm tane sınıflarındaki zeolit örneklerinin adsorpsiyon verimleri diğer tane sınıflarına göre daha yüksek değerlerdedir. 120 saatlik adsorpsiyon süresi sonucunda tüm tane sınıflarında adsorpsiyon verimlerinin birbirine oldukça yaklaştığı, tüm tane sınıflarında zeolit üzerine Cr adsorpsiyonunun 1,5-1,6 mg/g civarında gerçekleştiği tespit edilmiştir. 3,35-2 mm, 2-1 mm, -1 mm ve -0,212 mm tane sınıflarına göre adsorpsiyon verimleri

sırasıyla, % 38,6, % 36,2, % 36,0 ve % 38,8 olarak hesaplanmıştır. Benzer bulgular, Katarzyna ve arkadaşlarının 2014'te yaptığı çalışmalar ile örtüşmektedir (Katarzyna ve diğer.,2014).

Çözeltide Cr, Cr⁺³ kasyonu olarak bulunmaktadır ve hidroliz reaksiyonları 3.4-3.7 eşitliklerinde verilmektedir.



Cr⁺³ kationunun zeolit tarafından adsorblanması 4 kademede gerçekleşmekte olup, ortam pH' ının etkisinin, adsorblanma süresiyle direkt ilgili olduğu belirlenmiştir. Ortamdaki yük dengesinin, diğer türler bakımından farklı olan trivalent Cr⁺³ kationunun adsorblanma süresinin uzattığı düşünülmüştür (Ahmad M. ve diğer., 2014).

3.2.2 Zn Adsorbsiyonları ve Adsorbsiyon Verimleri

Yapılan çalışmalarda farklı tane sınıflarında zeolit kullanılarak Zn adsorbsiyon miktarları tespit edilmiş elde edilen sonuçlar Tablo 3.9, Tablo 3.10, Tablo 3.11, adsorbsiyon verimleri Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.9 3,35-2 mm tane sınıfı zeolit Zn adsorbsiyon sonuçları

	Zn Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Zn Adsorbsiyonları (mg/g)	Zn Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	573,3	0	0
4 Saat	438,9	2,688	23,44
48 Saat	332,3	4,82	42,04
120 Saat	320	5,066	44,18

Tablo 3.10 2-1 mm tane sınıfı zeolit Zn adsorbsiyon sonuçları

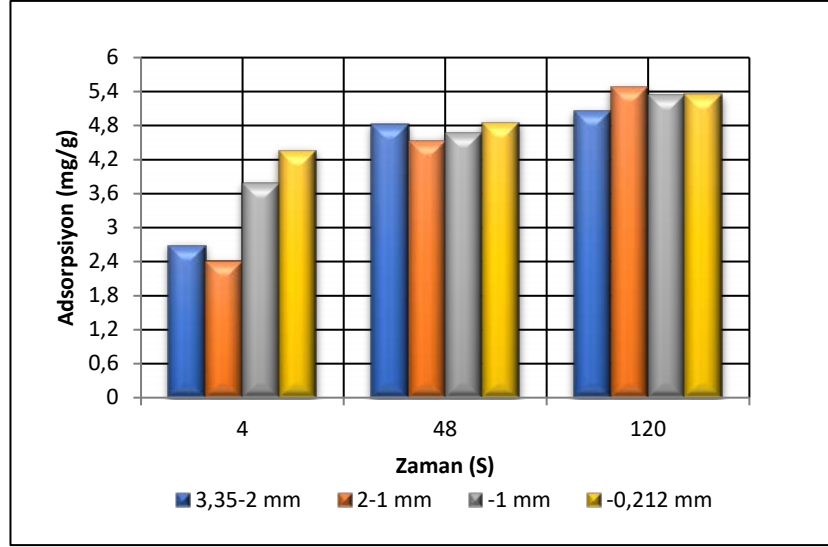
	Zn Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Zn Adsorbsiyonları (mg/g)	Zn Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	573,3	0	0
4 Saat	452,8	2,41	21,02
48 Saat	346,2	4,54	39,61
120 Saat	299,0	5,49	47,85

Tablo 3.11 -1 mm tane sınıfı zeolit Zn adsorbsiyon sonuçları

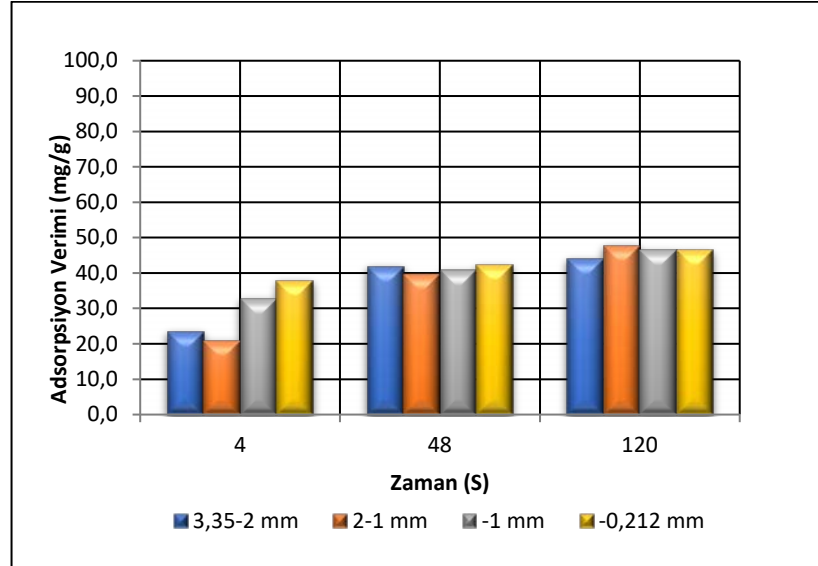
	Zn Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Zn Adsorbsiyonları (mg/g)	Zn Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	573,3	0	0
4 Saat	384,2	3,78	32,98
48 Saat	339,5	4,68	40,78
120 Saat	305,8	5,35	46,66

Tablo 3.12 -0,212 mm tane sınıfı zeolit Zn adsorbsiyon sonuçları

	Zn Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Zn Adsorbsiyonları (mg/g)	Zn Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	573,3	0	0
4 Saat	355,2	4,36	38,04
48 Saat	330,2	4,86	42,40
120 Saat	306	5,35	46,62



Şekil 3.3 Farklı tane sınıflarındaki zeolit Zn adsorbsiyon grafiği

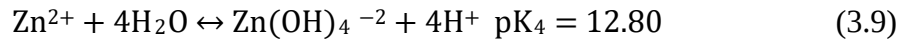
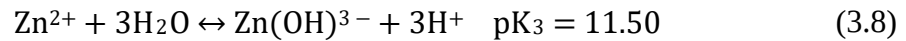
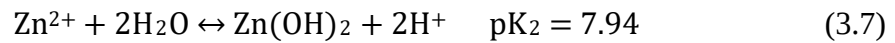
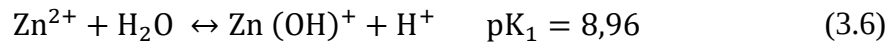
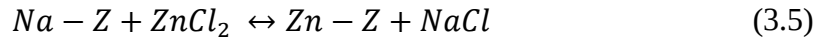


Şekil 3.4 Farklı tane sınıflarındaki zeolit Zn adsorbsiyon verim grafiği

Adsorpsiyon testleri, 573,3 ppm Zn^{2+} içeren çözelti ile yapılmış ve testlerinin sonunda 1g zeolit adsorbe ettiği Zn miktarı olarak değerlendirilmiştir. 3,35-2 mm ve 2-1 mm tane sınıfındaki zeolit örneklerinde adsorpsiyon miktarı 4 saat sonunda sırasıyla 2,67 ve 2,41 mg/g olduğu, buna karşılık olarak adsorpsiyon verimlerinin % 23,44 ve 21,02 olarak gerçekleştiği saptanmıştır. Öte yandan, -1 ve -0,212 tane sınıflarındaki zeolit örnekleri kullanıldığında aynı zaman dilimi sonucunda zeolit Zn adsorpsiyon miktarlarının sırasıyla 3,78 ve 4,36 mg/g değerlerinde olduğu, adsorpsiyon verimlerinin ise % 32,98 ve % 38,04 olarak gerçekleştiği gözlenmiştir.

120 saat sonunda ise 3,35-2, 2-1, -1, ve -0,212 mm tane sınıflarındaki Zn adsorpsiyon miktarlarının sırasıyla 5,07, 5,49, 5,35 ve 5,35 mg/g olduğu , adsorpsiyon verimlerinin ise sırasıyla % 44,2, % 47,8, % 46,7 ve % 46,6 olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Tane sınıfı arasındaki bu fark, yüzey alanının genişlemesi ile birlikte Zn katyonunun zeolite kimyasal olarak adsorbe olduğunu düşündürmüştür. Literatür ile uyumlu olan bu sonucun reaksiyon mekanizması 3.5 nolu eşitlikte verilmiştir (Demircioğlu S. ve ark (2014). Hidroliz reaksiyonları ise 3.6-3.9 eşitliklerinde verilmiştir. (Visa M. ve diğer., 2015).



3.2.3 Ni Adsorbsiyonları ve Adsorbsiyon Verimleri

Yapılan çalışmalarda farklı tane sınıflarında zeolit kullanılarak Ni adsorbsiyon miktarları tespit edilmiş elde edilen sonuçlar Tablo 3.13, Tablo 3.14, Tablo 3.15 ve Tablo 3.16 'da , adsorbsiyon verimleri Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'de verilmiştir.

Tablo 3.13 3,35-2 mm tane sınıfı zeolit Ni adsorbsiyon sonuçları

	Ni Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Ni Adsorbsiyonları (mg/g)	Ni Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	155,6	0	0
4 Saat	90,1	1,31	42,10
48 Saat	55,5	2,002	64,33
120 Saat	49,4	2,124	68,25

Tablo 3.14 2-1 mm tane sınıfı zeolit Ni adsorbsiyon sonuçları

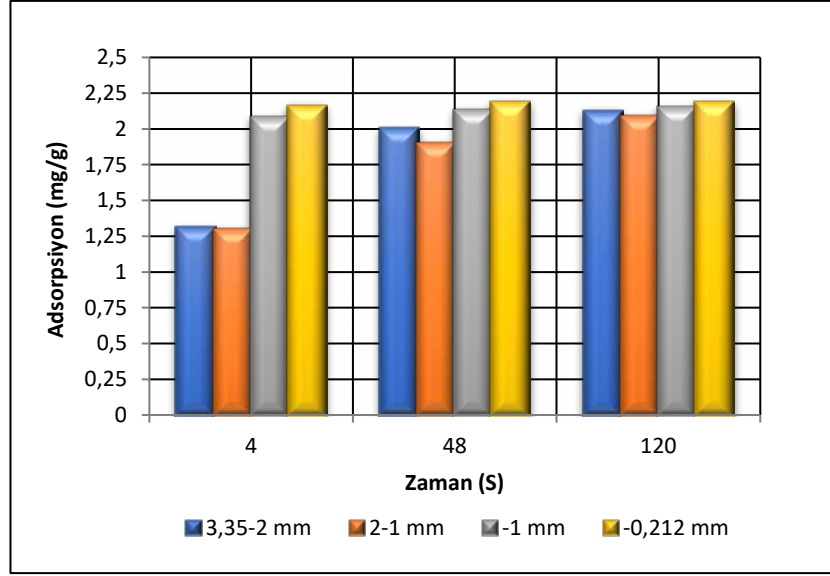
	Ni Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Ni Adsorbsiyonları (mg/g)	Ni Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	155,6	0	0
4 Saat	90,9	1,29	41,58
48 Saat	60,8	1,90	60,93
120 Saat	51,4	2,08	66,97

Tablo 3.15 -1 mm tane sınıfı zeolit Ni adsorbsiyon sonuçları

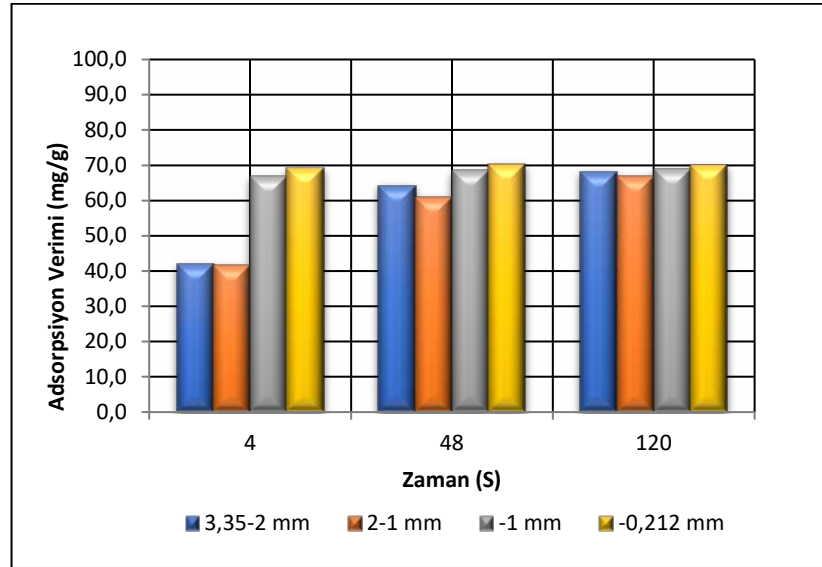
	Ni Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Ni Adsorbsiyonları (mg/g)	Ni Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	155,6	0	0
4 Saat	51,8	2,08	66,71
48 Saat	49,1	2,13	68,44
120 Saat	48,2	2,15	69,02

Tablo 3.16 -0,212 mm tane sınıfı zeolit Ni adsorbsiyon sonuçları

	Ni Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Ni Adsorbsiyonları (mg/g)	Ni Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	155,6	0	0
4 Saat	47,60	2,16	69,41
48 Saat	46,30	2,19	70,24
120 Saat	46,40	2,18	70,18



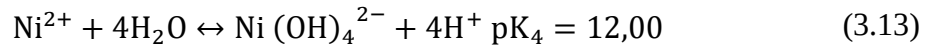
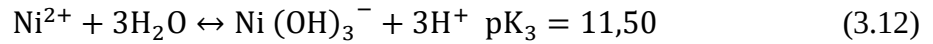
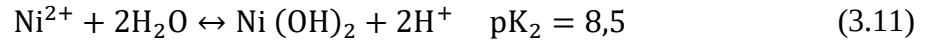
Şekil 3.5 Farklı tane sınıflarındaki zeolit Ni adsorbsiyon grafiği



Şekil 3.6 Farklı tane sınıflarındaki zeolit Ni adsorbsiyon verim grafiği

Cr ve Zn’de olduğu gibi tane boyutunun etkisi Ni için de geçerlidir. Ni iyonu adsorpsiyon testleri, başlangıç derişimi 155,6 ppm Ni^{2+} olan çözelti ile yapılmıştır. Testlerin sonunda, 1g zeolit adsorbe ettiği Ni^{2+} miktarı, 3,35-2 mm ve 2-1 mm tane boyutlarında 4 saat sonunda sırasıyla 1,31 ve 1,29 mg/g olduğu, adsorpsiyon verimlerinin ise % 42,10 ve 41,58 olarak gerçekleştiği görülmüştür. -1 mm ve -0,212 mm tane sınıfında ise 4 saat sonundaki adsorpsiyon miktarları 2,08 ve 2,16 mg/g olduğu, adsorpsiyon verimlerinin ise % 66,71 ve % 69,41 olarak gerçekleştiği tespit

edilmiştir. 120 saat sonunda ise adsorpsiyon miktarlarının tüm tane sınıflarında sırasıyla 2,12, 2,08, 2,15 ve 2,18 mg/g olduğu, adsorpsiyon verimlerinin ise sırasıyla % 68,3, % 67,0, % 69,0 ve % 70,2 olarak gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu tepkimeye ait hidroliz reaksiyonları 3.10-3.13 eşitliklerinde verilmiştir. (Chen, Y ve diğer., 2015)



3.2.4 Cd Adsorbsiyonları ve Adsorbsiyon Verimleri

Yapılan çalışmalarda farklı tane sınıflarında zeolit kullanılarak Cd adsorbsiyon miktarları tespit edilmiş elde edilen sonuçlar Tablo 3.17, Tablo 3.18, Tablo 3.19 ve Tablo 3.20’de, adsorbsiyon verimleri Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de verilmiştir.

Tablo 3.17 3,35-2 mm tane sınıfı zeolit Cd adsorbsiyon sonuçları

	Cd Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Cd Adsorbsiyonları (mg/g)	Cd Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	11,22	0	0
4 Saat	7,23	0,08	35,56
48 Saat	4,54	0,13	59,54
120 Saat	3,12	0,16	72,19

Tablo 3.18 2-1 mm tane sınıfı zeolit Cd adsorbsiyon sonuçları

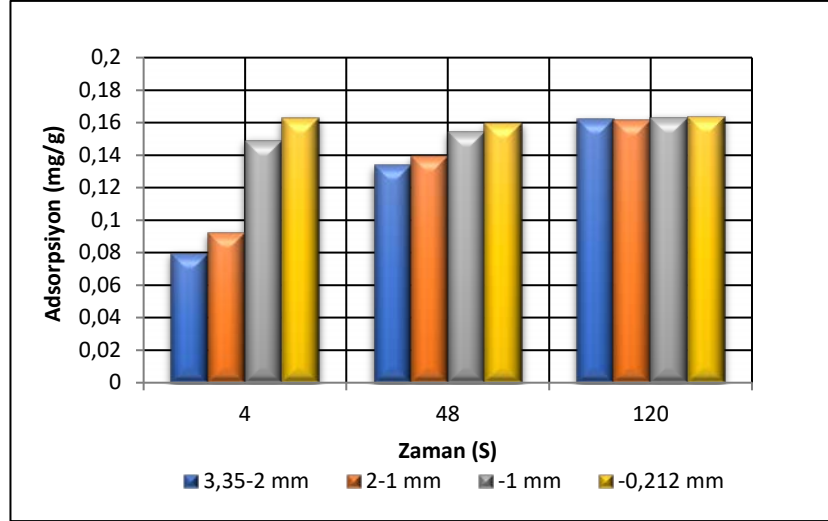
	Cd Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Cd Adsorbsiyonları (mg/g)	Cd Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	11,22	0	0
4 Saat	6,61	0,09	41,13
48 Saat	4,27	0,14	61,94
120 Saat	3,16	0,16	71,88

Tablo 3.19 -1 mm tane sınıfı zeolit Cd adsorbsiyon sonuçları

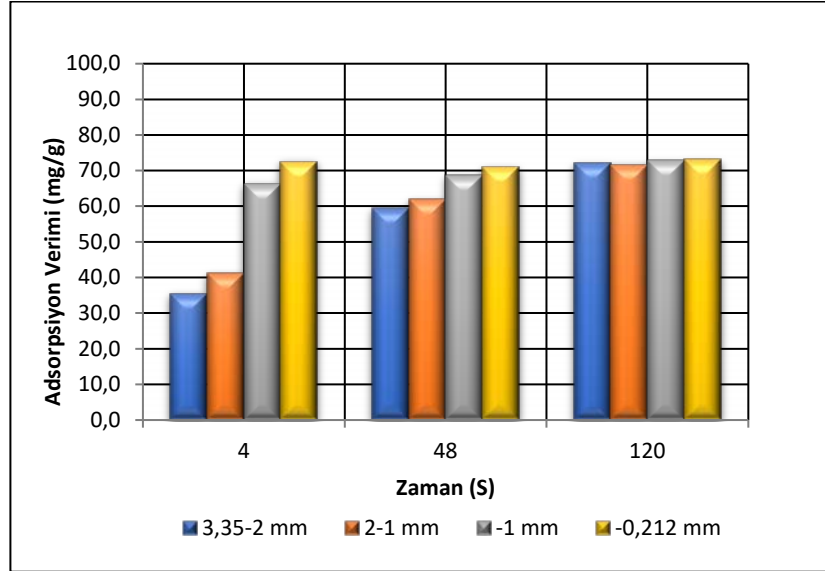
	Cd Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Cd Adsorbsiyonları (mg/g)	Cd Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	11,22	0	0
4 Saat	3,77	0,15	66,44
48 Saat	3,50	0,15	68,81
120 Saat	3,06	0,16	72,73

Tablo 3.20 -0,212 tane sınıfı zeolit Cd Adsorbsiyon sonuçları

	Cd Çözelti Konsantrasyonu (ppm)	Cd Adsorbsiyonları (mg/g)	Cd Adsorbsiyon Verimi (%)
Başlangıç	11,22	0	0
4 Saat	3,08	0,16	72,59
48 Saat	3,24	0,16	71,17
120 Saat	3,02	0,16	73,08



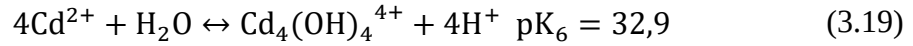
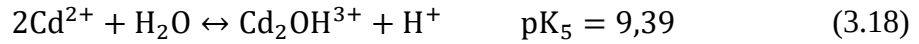
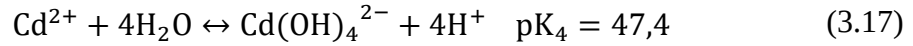
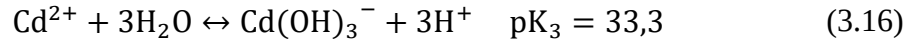
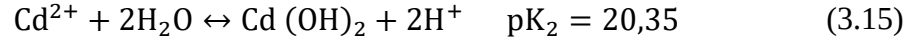
Şekil 3.7 Farklı tane sınıflarındaki zeolit in Cd adsorbsiyon grafiği



Şekil 3.8 Farklı tane sınıflarındaki zeolit in Cd adsorbsiyon verim grafiği

Çalışılan diğer elementlerde tespit edildiği gibi Cd için de benzer durum gözlenmektedir. Cd iyonunun zeolit üzerine adsorpsiyonunda 11,22 ppm Cd^{2+} katyonu içeren çözelti kullanılmıştır. 3,35-2 mm ve 2-1 mm tane boyutlarında 4 saat sonunda adsorpsiyon miktarları sırasıyla 0,08 ve 0,09 mg/g olmuş ve buna bağlı olarak adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 35,5 ve % 41,1 olarak gerçekleşmiştir. Daha ince tane sınıflarında (-1 mm ve -0,212 mm) adsorpsiyon miktarları 4 saat sonunda 0,15 ve 0,16 mg/g olduğu ve adsorpsiyon verimlerinin ise % 66,44 ve 72,59 olduğu gözlenmiştir. 120 saat sonunda ise tüm tane sınıflarında adsorpsiyon miktarları 0,16, 0,16, 0,16, 0,16 mg/g olduğu, adsorpsiyon verimlerinin sırasıyla %72,2, %71,9, %

72,7 ve % 73,1 olduğu tespit edilmiştir. Hidroliz reaksiyonları 3.14-3.17 eşitliklerinde verilmiştir. (Baes, C. ve Mesmer R.E 1976).



Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} katyonlarının zeolit yüzeyine adsorpsiyonlarında iyonik yarıçap, atom ağırlığı ve elektonegatiflik özellikleri ön plana çıkmaktadır. Söz konusu katyonların çözeltilerden uzaklaştırılması işleminin başarısı Kd değerleri ile beraber bu özelliklerde dikkate alınarak yorumlanmalıdır. Literatürde verilen Kd, iyonik yarıçap, atom ağırlığı ve elektronegatiflik değerleri aşağıda sunulmuştur (Shaheen ve ark 2012).

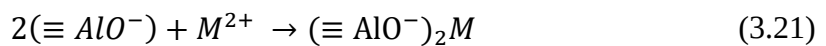
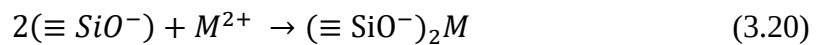
*İyonik yarıçap Cr (1,85 Å) > Cd (0,97 Å) > Zn (0,74 Å) > Ni (0,69 Å)

*Atomik kütle Cd (112,41) > Zn (65,38) Ni (58,71) Cr (51,99)

*Elektronegatiflik Ni (1,9) > Cd (1,7) > Cr (1,66) > Zn (1,6)

*Hidroliz sabitleri Cr (3,8) > Ni (4,1) > Zn (9,0) > Cd (10,1).

Genel olarak bakıldığında, trivalent yüklü iyonların, adsorbsiyon verimlerinin 4 saat sonunda düşük fakat bivalent yüklü iyonların adsorbsiyon verimlerinin 4 saatte yüksek olduğu görülmektedir. Bivalent katyonların zeolite adsorbsiyonu genellikle aktif uçları üzerinden olmaktadır. Bu aktif uçlar Si-O üzerinde veya Al-O üzerinde olabilir. İlgili mekanizmalar 20 ve 21 nolu eşitlikte verilmiştir. (Visa, M. ve ark 2015)



Deneyisel çalışmalardan elde edilen veriler incelendiğinde adsorpsiyon verimi sıralamasının $Cd > Ni > Zn$ şeklinde olduğu görülmektedir. Ancak çözeltideki katyon derişimleri göz önüne alındığında genel adsorpsiyon başarısının Ni açısından oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmaktadır. Buradan hareketle elektronegatiflik, düşük pK değeri ve hidrate olmuş haldeki iyonik çap değerinin söz konusu iyonların zeolit yüzeyine adsorpsiyonunda etkin özellikler içerisinde yer aldığı sonucuna varılmaktadır.

Yapılan testler sonucunda söz konusu iyonların adsorpsiyon verimlerinin göreceli kısa zaman dilimleri içerisinde daha ince taneli zeolit örnekleri için daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak, 120. saat sonunda tüm tane iriliklerinde oldukça yakın adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. Kullanılan zeolit numuneleri yüzeysel yağmur sularından ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkin bir rol oynadığı gözlenmiştir.

3.3 Zeolit Liçi

Doğal zeolitlerin, yüksek katyon değişim kapasitesine sahip olması ve ağır metallerin endüstriyel atıklardan kaynaklı kirlenmiş alanları temizlemesi konusundaki başarısı; araştırmacıları, zeolitın medikal alanlarda kullanılmasını incelemeye yöneltmiştir.

Doğal zeolitler, suların arıtılması, toprak kalitesinin iyileştirilmesi, hayvan yemi üretimi ve katkı malzemeleri gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Son yıllarda, kısıtlı bilgiye rağmen zeolitın biomedikal alanda kullanımı ciddi oranda artmıştır. Biomedikal prosesler, iyon değişimi, adsorbsiyon ve kataliz ile ilişkili olduğundan, yakın bir gelecekte doğal zeolitlerin ilaç ve tıp alanında kullanımının artacağı tartışılmaz bir gerçektir (Canovic M.T., 2005). Bilindiği üzere doğal zeolitler yapılarında birçok ağır metal bulundurlar. İlgili alanlarda kullanılmadan önce, zeolitlerin ağır metallerden arındırılması ve kullanıma uygun hale getirilmesi zorunluluğu ön plana çıkmaktadır.

Küba ilaç kalite kontrol ajansının klinik uygulamalarda önerdiği zeolit özellikleri Tablo 3.21 de verilmiştir (Rodriguez F. G., 1997).

Tablo 3.21 Klinik Uygulamalarda Tavsiye Edilen Zeolit Kimyasal Özellikleri

Parametre	(%)
SiO ₂	64,00-66,00
Al ₂ O ₃	10,00-12,00
Fe ₂ O ₃	1,50-2,20
FeO	0,20-0,50
CaO	2,50-6,00
MgO	0,30-0,90
Na ₂ O	1,00-2,00
K ₂ O	1,00-2,00
P ₂ O ₅	0,05-0,07
H ₂ O	4,00-7,00
Toksik Elementler	(ppm)
F	<10
Pb	<10
As	<3
Cd	<2
Hg	<5

3.3.1 Deney Tasarımı

Araştırma süreçlerinde gerekli olan veriler, belirli bir konuyla ilgili deney sonuçları ve gözlemlerin toplanması ve yorumlanmasıyla elde edilir. Deneyler ise anlamlı veriler elde edebilmek için oluşturulan süreçlerdir. Deney tasarımı buradan hareketle, istenilen olguların oluşmasında görev alan etkilerin (faktör) tahminine ve yapılan tahminlerin güvenilirliğini ölçmeye imkan verecek şekilde bir düzenleme çalışmasıdır (Şentürk, S., 2010).

Deney tasarımı aşamalarında farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlar, Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Method) ve Tam Faktöryel Deney Tasarım (Full Factorial Experiment Design) yöntemidir.

Yanıt Yüzey Yöntemi genel olarak, araştırmadaki değişkenlerin deneysel stratejilerini, yöntemin yanıtını ve üzerine etkili bağımsız değişkenler arasındaki bağlantıyı ortaya çıkarmak için kullanılan empirik modelleme tekniklerini ve çalışmada yer alan değişkenlerin, yöntemin yanıtında beklenen etkiyi gösterdiği seviyeyi tespit etmeye yarayan optimizasyon tekniklerini içerir (Eren, İ., 2004).

Tam Faktöryel Deney Tasarımı, iki ve daha fazla deney parametresi ve bu parametrelere bağlı iki ve daha fazla deney seviyelerinin çarpımı ile oluşan kombinasyondur. Bu tasarımlarda, deneyde etkin olan tüm parametrelerin ve seviyelerin denemeleri ve belirli sayıda tekrarları yapılmaktadır. Bu sayede olası kombinasyonların tümü ile deneyler gerçekleştirilmiş olur (Gökçe ve diğer., 2009).

3.3.2 Liç Deneyleri için Deney Tasarımı

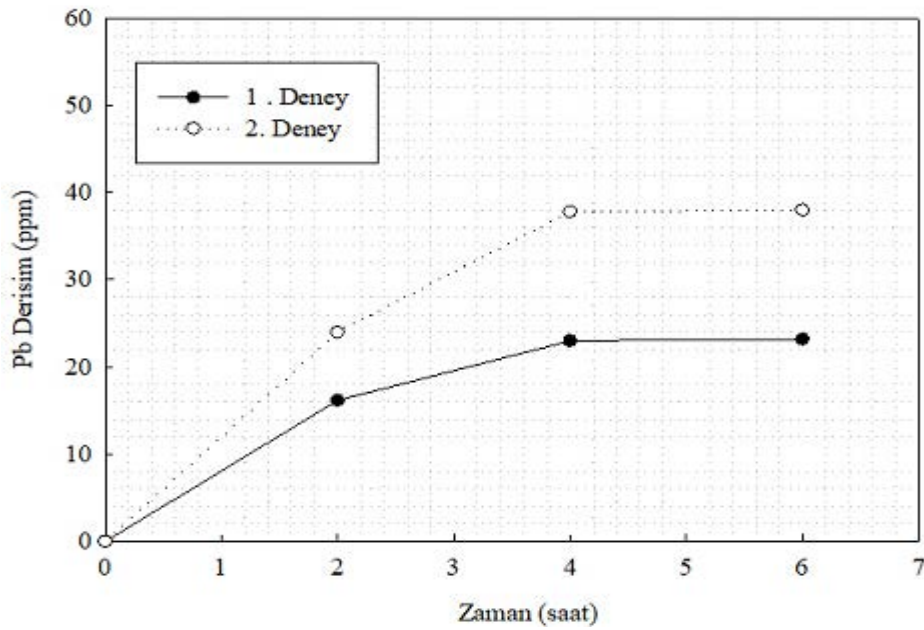
Yapılan çalışmada, Gördes yöresi klinoptilolit türü doğal zeoliti, -0,212 mm tane boyutuna öğütülerek kullanılmıştır. Kullanılan zeolitin ağır metal içerikleri Tablo 3.22'de sunulmuştur.

Tablo 3.22 Zeolit Ağır Metal İçeriği

Mn (ppm)	Mo (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	P (ppm)	Pb (ppm)	As (ppm)	Cd (ppm)
85	<1	38	9	80	56	12,8	<0,5
Sc (ppm)	Sr (ppm)	Th (ppm)	Ti (ppm)	Tl (ppm)	U (ppm)	V (ppm)	W (ppm)
3	294	30	0,05	<10	10	4	<10

Klinoptilolit türü doğal zeolitin, ağır metal çözünürlüklerinin belirlenmesi amacıyla yapılacak olan liç testlerinin süresini belirlemek amacı ile 2 adet ön deneme yapılmıştır.

Ön deneme şartlarında katı oranı %5 olarak sabit tutulmuş ilk testte pH 0,5 ve sıcaklık 20 °C alınmış ikinci testte ise pH 2 ve sıcaklık 80 °C olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Ön testlerde; 2 saat, 4 saat ve 6 saat olacak şekilde çözeltiden 3 adet numune alınmış ve ICP-OES cihazında çözeltiye geçen Pb derişimi ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.9’ da sunulmuştur.



Şekil 3.9 Liç Ön Denemeleri

Şekil 3.9’ten de görüldüğü gibi yapılan ön denemelerin sonuçları incelendiğinde Pb derişimi ilk dört saatte yükselmiş daha sonra belli bir seviyede kalmış, ciddi bir artış göstermemiştir. Sonuç olarak, 4 saatlik liç süresinin yeterli olacağı düşünülmüş ve yapılacak olan deney tasarımı liç süresi 4 saat olarak sabit tutulmuştur.

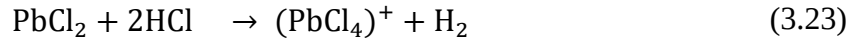
Aşağıda 22 nolu eşitlikte Pb iyonunun HCl ile reaksiyonu verilmiştir. Reaksiyon sonunda oluşan ürün olan $PbCl_2$ ’nin sıcaklığa bağlı olarak çökmesini engellemek amacı ile ortamdaki Cl^- iyonu derişiminin çok fazla olması gerektiği düşünülmüş ve

tüm liç çözeltileri 150 mg/L NaCl içerecek şekilde NaCl ilave edilmiştir. İlgili reaksiyon 23 nolu eşitlikte verilmiştir.

Deney kinetiğinin Pb yönüyle değerlendirilmesinde, oluşabilecek reaksiyon 22 nolu eşitlikte verilmiştir.



NaCl ilavesi ile oluşan PbCl_2 çökeleğinin tekrar çökmesi engellenmiş ve $(\text{PbCl}_4)^+$ yapıda çözeltide kalması hedeflenmiştir. İlgili reaksiyon 23 nolu eşitlikte verilmiştir.



Liç deneyleri için üç değişkenli ve üç kademeli deney düzeneyi tasarlanmış ve 5 tekrar eklenmiştir. Ortaya çıkan tabloda 32 adet deney yapılmış ve bunların 5 tanesi ise tekrar deney olarak kabul edilmiştir. Çalışma Dizayn Expert 11.0.3.0 (Stat-EASE INC., Minneapolis, MN, USA) adlı bilgisayar programı kullanılarak planlanmıştır. Deney şartları Tablo 3.23’de verilmiştir. Kodlanmış faktörler açısından denklem, her bir faktörün verilen seviyeleri için cevabı hakkında tahminler yapmak için kullanılabilir. Varsayılan olarak, faktörlerin yüksek seviyeleri +1 olarak kodlanır ve düşük seviyeler -1 olarak kodlanır. Kodlanmış denklem, faktör katsayılarını karşılaştırarak faktörlerin göreceli etkisini belirlemek için faydalıdır.

Tablo 3.23 Üç Değişkenli ve Üç Kademeli Deney Düzeneyi Tasarımı

Değişkenler	Sembol	Kademeler		
		-1	0	+1
Sıcaklık (C°)	A	20	50	80
Katı oranı (%)	B	5	10	15
pH	C	0,5	1,25	2

Deney sonuçlarının ifade edilebilmesi için, 2. Dereceden bir polinom seçilmiştir. Bu model, süreç değişkenlerinin (A,B,C) etkilerini ve bunların yanıt değişkenleri üzerindeki etkileşimlerini göstermektedir. Seçilen modelin genel şekli Eşitlik 3.24’de verilmiştir.

$$Y = (Pb \text{ Derişim}) \quad b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_{12}AB + b_{13}AC + b_{23}BC + b_{11}A^2 + b_{22}B^2 + b_{33}C^2 \quad (3.24)$$

Denklemden Y ile ifade edilen, öngörülen yanıttır. b_0 ise model sabitidir. b_1 , b_2 ve b_3 doğrusal katsayılar; b_{12} , b_{13} ve b_{23} çarpraz ürün katsayılarıdır. b_{11} , b_{22} ve b_{33} kuadratik katsayılarıdır. Testlerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.24’te sunulmuştur.

Tablo 3.24 Deney Şartları ve Pb Analiz Sonuçları

Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Sonuç 1	Sonuç 2
A:Sıcaklık	B:Katı Oranı	C:pH	Pb Derişimi (Deney verisi)	Pb Çözültme Verimi (Deney verisi)
20	10	0,5	26,00	46,42
20	15	0,5	21,59	38,55
20	5	0,5	21,98	39,25
50	15	0,5	34,65	61,87
50	5	0,5	32,00	57,14
50	10	0,5	37,87	67,63
80	10	0,5	43,15	76,79
80	15	0,5	47,88	85,50
80	5	0,5	37,80	67,50
20	15	1,25	17,36	31,00
20	5	1,25	22,90	40,90
20	10	1,25	20,08	35,86
50	15	1,25	28,13	50,23
50	10	1,25	28,96	51,71

Tablo 3.24 devamı

50	10	1,25	27,90	49,82
50	5	1,25	27,00	48,21
50	10	1,25	30,59	54,63
50	10	1,25	29,01	51,8
50	10	1,25	31,00	55,36
50	10	1,25	29,45	52,59
50	10	1,25	28,97	51,73
80	10	1,25	34,49	61,59
80	5	1,25	30,52	54,50
80	15	1,25	35,00	62,5
20	10	2	20,66	36,89
20	5	2	23,00	41,04
20	15	2	15,00	26,78
50	15	2	25,92	46,29
50	10	2	24,45	43,66
50	5	2	26,91	48,05
80	5	2	22,71	40,55
80	10	2	27,60	49,28
80	15	2	27,46	49,03

3³ faktöryel ve 5 tekrar olarak planlanan deneysel çalışmalar neticesinde çözelti derişimi açısından kodlanmış faktörlere göre nihai denklem eşitlik 3.25'te verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 Y = (\text{Pb Derişim}) &= 29,52 + 6,56A + 0,4539B - 4,96C + 2,77AB \\
 &- 3,35AC - 1,38BC - 2,01A^2 \\
 &- 1,57B^2 + 1,57C^2
 \end{aligned} \quad (3.25)$$

Araştırma sonuçları ve deney bulgularına ait quadratik model için varyans analizi Tablo 3.25' te verilmiştir.

Tablo 3.25 Varyans Analiz Sonucu

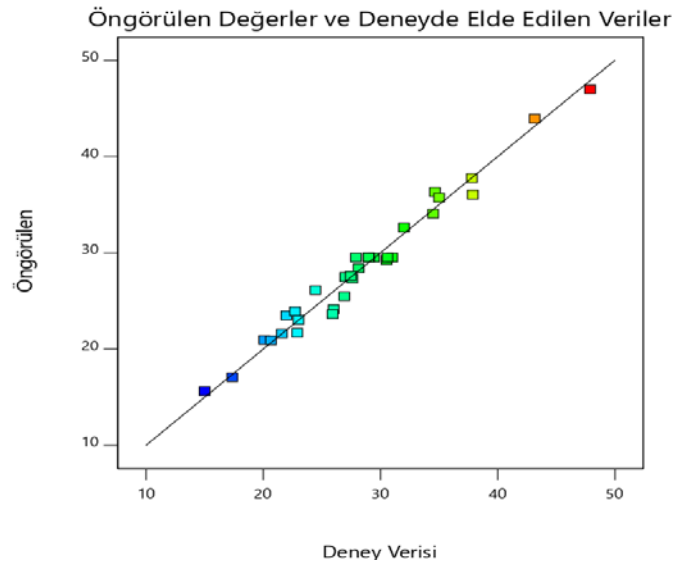
Parametre	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F-Değeri	P-Değeri	
Model	1531,83	9	170,2	104,27	< 0,0001	Geçerli
A-Sıcaklık	774,08	1	774,08	474,21	< 0,0001	
B-Katı Oranı	3,71	1	3,71	2,27	0,1454	
C-pH	442,13	1	442,13	270,86	< 0,0001	
AB	92,07	1	92,07	56,41	< 0,0001	
AC	134,34	1	134,34	82,3	< 0,0001	
BC	22,91	1	22,91	14,03	0,0011	
A ²	29,32	1	29,32	17,96	0,0003	
B ²	17,92	1	17,92	10,98	0,003	
C ²	17,81	1	17,81	10,91	0,0031	
Kalıntı	37,54	23	1,63			
Düzeltilme Eksikliği	30,79	17	1,81	1,61	0,2896	Geçerli Olmayan
Saf Hata	6,76	6	1,13			
Ana Toplam	1569,38	32				

Elde edilen verilerden F değerinin 104,27 olarak bulunmuştur. Bu modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Varyans analiz sonucunda P değerinin 0,050'den küçük olması istenir, bu sayede model terimlerinin anlamlı olduğu anlaşılır. Bu durumda; A, C, AB, AC, BC, A², B², C² anlamlı model terimleridir. 0,1000'den büyük değerler, model terimlerinin önemli olmadığını gösterir.

Çok anlamlı olmayan çok sayıda model terimi varsa (hierarchyi desteklemek için gerekli olanlar dikkate alınmazsa), model azaltma ile model iyileştirilebilir. 0,2896 olarak bulunan uyum eksikliğinin bir ölçümü (lack of fit) değeri yapılan model için uygun çıkmıştır. Bu değer ne kadar küçükse model veriye o kadar iyi uyum sağlamıştır, ya da bu değer ne kadar büyükse model veriye o kadar az uyum sağlamıştır şeklinde değerlendirilmektedir.

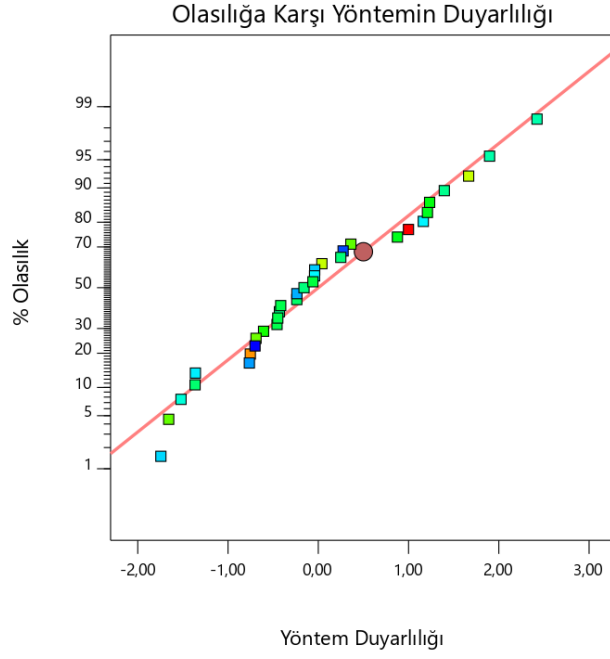
Buradan hareketle şekilde verilen model için P değeri ile F değeri arasındaki fark 0,05'den büyük olduğu için A, B, AB, A^2 , B^2 ve C^2 değerleri anlamlı model olarak kabul edilir.

Elde edilen verilere göre öngörülen ve deney verileri arasındaki ilişki Şekil 3.10'da, normal olasılığa karşı, yöntemin duyarlılığı ise Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.10 Öngörülen Değerler ve Deneyde Elde Edilen Veriler Arasındaki İlişki

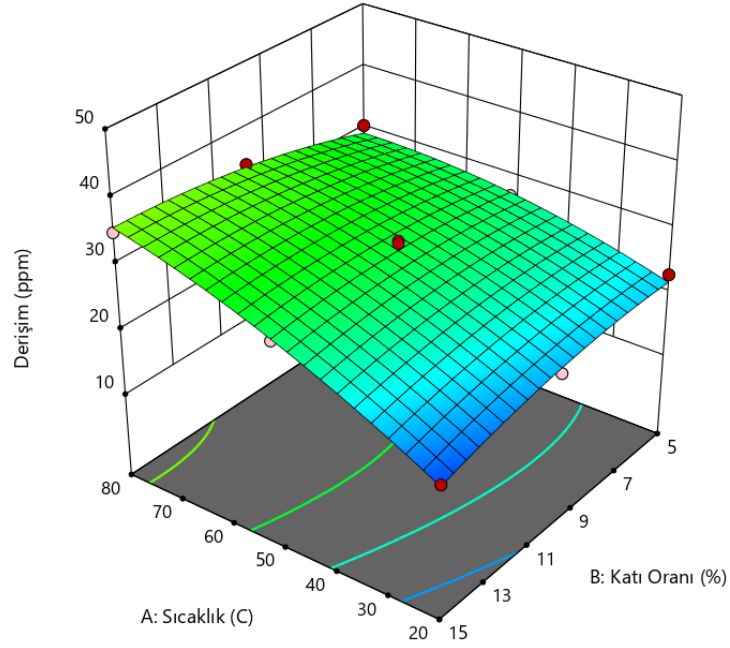
Şekil 3.10'dan da görüldüğü gibi, öngörülen değerler ile deneyde elde edilen gerçek değerleri göstermektedir. Pb derişiminin ifade edildiği grafiğin R^2 değeri 0,9761 olarak bulunmuştur. Grafiğin R^2 değerinin yüksek olması, yapılan deneylerin tutarlılığını göstermektedir.



Şekil 3.11 Olasılığa Karşı Yöntemin Duyarlılığı

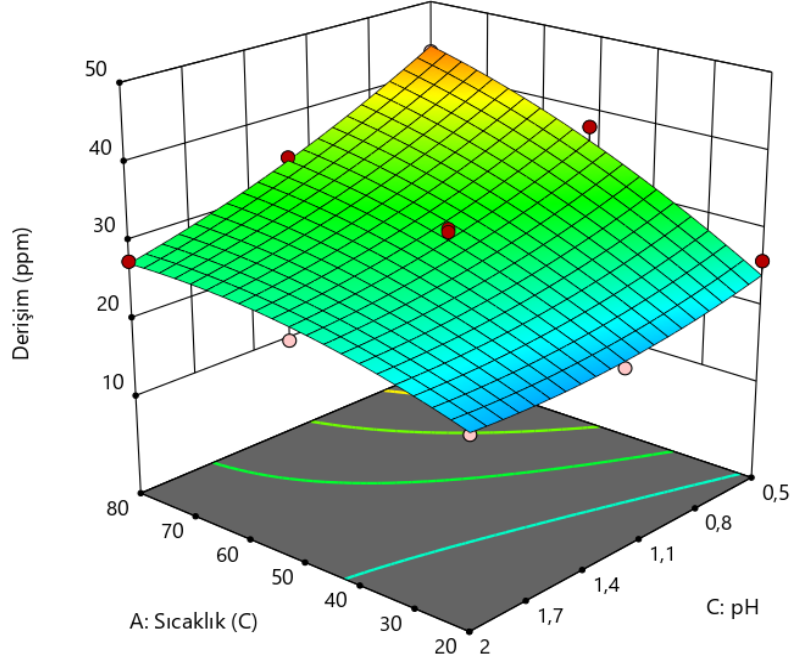
Şekil 3.11 de verilen grafik, olasılığa karşı yöntemin duyarlılığını göstermektedir. Grafikten görüldüğü gibi, elde edilen veriler normal dağılım göstermektedir.

Deney tasarımındaki faktörler ve kademeler gözönüne alınarak yapılan model sonrasında elde edilen verilere göre çizilen 3 boyutlu grafikler Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14’de verilmiştir. Bu grafiklerde; sıcaklık, katı oranı ve pH’ın etkileri ve birbirleri ile olan ilişkileri açıkça görülmektedir.



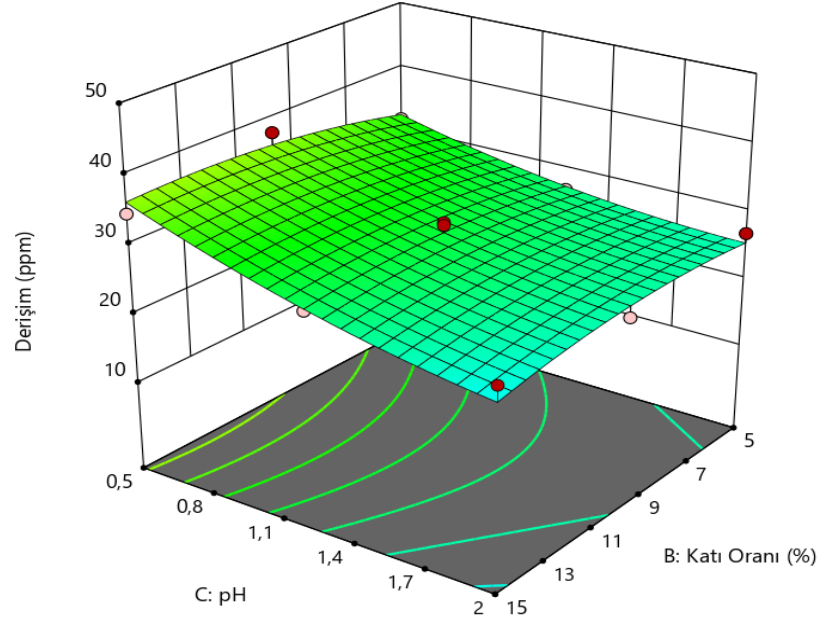
Şekil 3.12 Derişim-Sıcaklık ve Katı Oranına Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli

Şekil 3.12’de verilmiş olan Sıcaklık-KatıOranı-Derişim grafiği incelendiğinde; genel olarak katı oranı artışı ile liç çözeltisinin Pb derişiminin sıcaklığa bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda ise katı oranının artışı ile Pb konsanrasyonundaki değişimin çok fazla olmadığı, oluşan az miktardaki farkın ise kinetik hızın düşmesi ve ortamdaki iyon yarışının Pb aleyhine olmasından kaynaklandığı düşünölmüştür.



Şekil 3.13 Derişim-Sıcaklık ve pH'a Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli

Şekil 3.13’de verilmiş olan Sıcaklık-pH- Pb Derişim grafiği incelendiğinde; sıcaklığın artması ile pH’ın düşük olduğu noktalarda Pb derişiminin yüksek olduğu, pH değerinin yükselmesi ile Pb derişimin düştüğü görülmektedir.



Şekil 3.14 Derişim-pH ve Katı Oranına Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli

Şekil 3.14’de verilmiş olan pH-Katı Oranı- Pb Derişim grafiği incelendiğinde; düşük pH’da Pb derişiminin en yüksek seviyede olduğu, katı oranının ise bu derişim değerlerinde fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Oluşturulmuş olan model, çözeltme verimi açısından incelendiğinde kodlanmış faktörlere göre nihai denklem Eşitlik 3.26’da verilmiştir.

$$Y = (\text{Çözme Verimi}) = 52,72 + 11,70A + 0,8115B - 8,84C + 4,94AB - 5,95AC - 2,46BC - 3,61A^2 - 2,78B^2 + 2,78C^2 \quad (3.26)$$

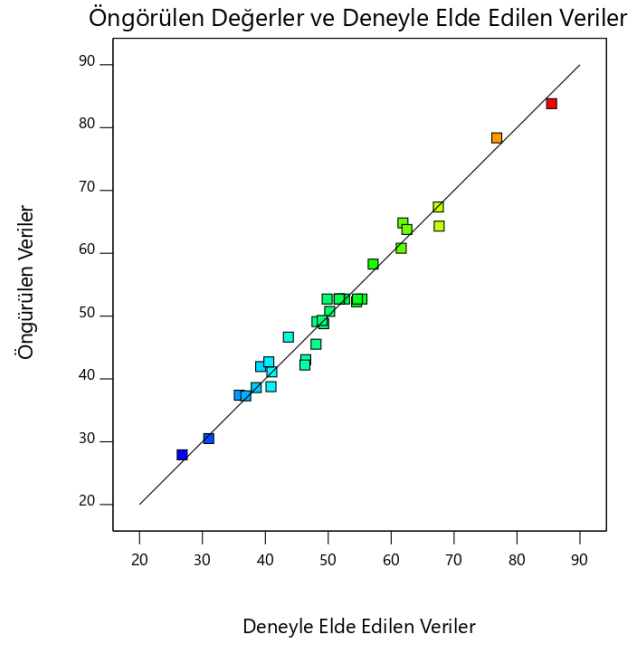
Araştırma sonuçları ve deney bulgularına ait quadratik model için varyans analizi Tablo 3.25’ de verilmiştir.

Tablo 3.26 Çözündürme Verimi - Kuadratik Model İçin Varyans Analizi

Parametre	Kareler Toplamı	df	Ortalama Kare	F-Değeri	p-Değeri	
Model	4870,47	9	541,16	103,23	< 0,0001	Önemli
A-Sıcaklık	2462,98	1	2462,98	469,84	< 0,0001	
B-Katı Oranı	11,85	1	11,85	2,26	0,1462	
C-pH	1405,48	1	1405,48	268,11	< 0,0001	
AB	293,42	1	293,42	55,97	< 0,0001	
AC	424,82	1	424,82	81,04	< 0,0001	
BC	72,91	1	72,91	13,91	0,0011	
A ²	94,42	1	94,42	18,01	0,0003	
B ²	56,09	1	56,09	10,7	0,0034	
C ²	55,96	1	55,96	10,68	0,0034	
Kalıntı	120,57	23	5,24			
Düzeltilme Eksikliği	99,01	17	5,82	1,62	0,2858	Önemli Olmayan
Saf Hata	21,56	6	3,59			
Ana Toplam	4991,04	32				

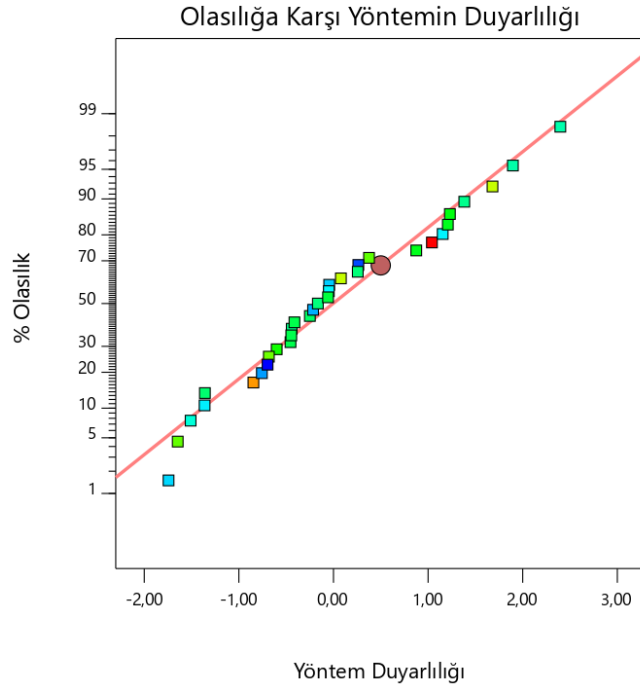
Elde edilen verilerden F değerinin 103,28 olması, modelin anlamlı olduğunu göstermiştir. P değeri 0,050'den küçük olması, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. Bu durumda A, C, AB, AC, BC, A², B², C² anlamlı model terimleridir. 0,1000'den büyük değerler, model terimlerinin önemli olmadığını gösterir. 0,2858 olarak bulunan uyum eksikliğinin bir ölçümü (lack of fit) değeri yapılan model için uygun çıkmıştır. Bu değer ne kadar küçükse model veriye o kadar iyi uyum sağlamıştır, ya da bu değer ne kadar büyükse model veriye o kadar az uyum sağlamıştır şeklinde değerlendirilmektedir. Aynı şekilde verilen model için P değeri ile F değeri arasındaki fark 0,05'den büyük olduğu için A, B, AB, A², B² ve C² değerleri anlamlı model olarak kabul edilir.

Elde edilen verilere göre öngörülen ve deney verileri arasındaki ilişki Şekil 3.15'de, Normal Olasılığa karşı, yöntemin duyarlılığı ise Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.15 Öngörülen Değerler ve Deneyle Elde Edilen Veriler

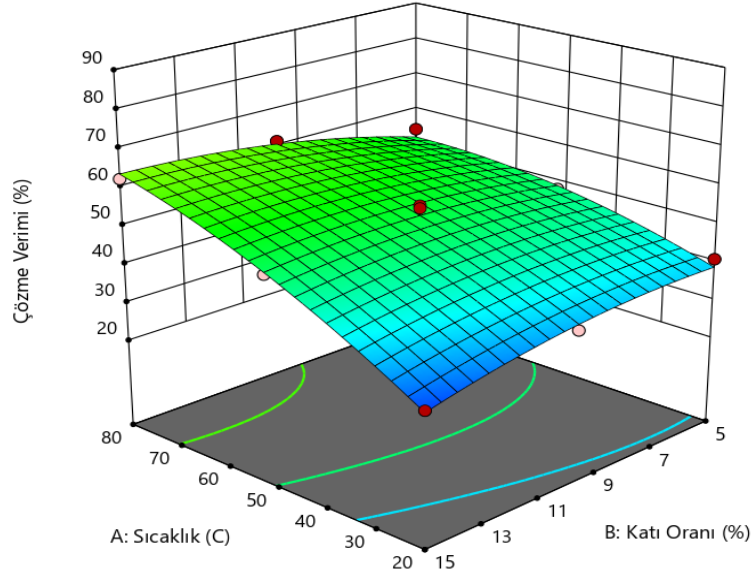
Şekil 3.15’de verilen grafik, öngörülen değerler ile deneyde elde edilen gerçek değerleri göstermektedir. Pb çözündürme veriminin ifade edildiği grafiğin R^2 değeri 0,9758 olarak bulunmuştur. Grafiğin R^2 değerinin yüksek olması, yapılan deneylerin tutarlılığını göstermektedir.



Şekil 3.16 Olasılığa Karşı Yöntemin Duyarlılığı

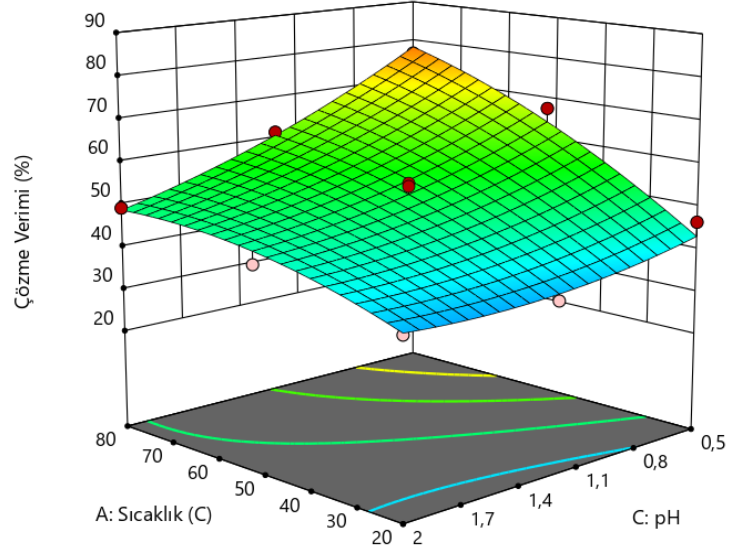
Şekil 3.16 de verilen grafik, olasılığa karşı yöntemin duyarlılığını göstermektedir. Grafikten anlaşılacağı üzere değerler, normal dağılım göstermektedir.

Yapılan model sonrasında elde edilen çözme verimine göre çizilen 3 boyutlu grafikler Şekil 3.17, Şekil 3.18 ve Şekil 3.19’da verilmiştir. Bu grafiklerde; sıcaklık, katı oranı ve pH’ın etkileri ve birbirleri ile olan ilişkileri açıkça görülmektedir.



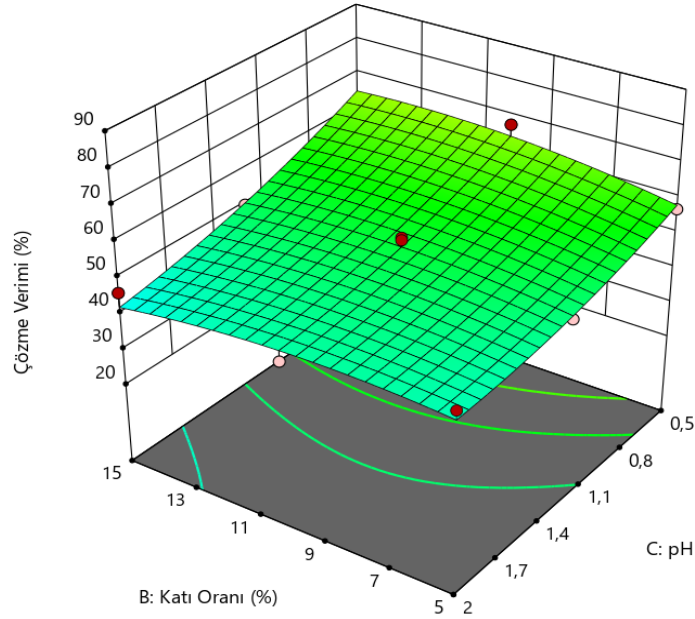
Şekil 3.17 Çözme Verimi-Sıcaklık ve Katı Oranına Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli

Şekil 3.17’de verilmiş olan Sıcaklık - Katı Oranı - Pb Çözme Verimi grafiği incelendiğinde; genel olarak Pb çözündürme veriminin sıcaklığa bağlı olarak arttığı, katı oranının ise liç çözeltisinin derişimi üzerinde fazla etki göstermediği gözlenmektedir. Bunun sebebinin kinetik hızın düşmesi ve ortamdaki iyon yarışının Pb aleyhine olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3.18 Çözme Verimi-Sıcaklık ve pH'a Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli

Şekil 3.18’de verilmiş olan Sıcaklık- pH – Pb Çözme Verimi grafiği incelendiğinde; sıcaklığın artması ile pH’ın düşük olduğu noktalarda Pb çözme veriminin yüksek olduğu, pH değerinin yükselmeli ile Pb çözme veriminin düştüğü görülmektedir.



Şekil 3.19 Çözme Verimi - Katı Oranı ve pH'a Göre Tam Faktöryel Tasarım Modeli

Şekil 3.19'de verilmiş olan pH - Katı Oranı- Çözme Verimi grafiği incelendiğinde; düşük pH'da Pb çözme veriminin en yüksek seviyede olduğu gözlenmiştir.

Deney sonuçları incelendiğinde en düşük zeolit Pb konsantrasyonu değerinin 80 °C'de %15 katı oranı ve pH 0,5 deney koşullarında elde edildiği görülmektedir. Tablo 3.27'de zeolit besleme malı, hayvan yemi katkısı ve medikal uygulamalar için verilen limit değerler ile elde edilmiş olan liç ürününün karşılaştırılması sunulmuştur. Tablo 3.27'den görülebileceği gibi elde edilmiş ürün hem hayvan yemi katkısı olarak, hemde Küba İlaç Dairesi tarafından tavsiye edilen limit değerlerine uymaktadır.

Tablo 3.27 Zeolit Cevheri Besleme Malı, Ürün Standartları ve En İyi Liç Sonucu Elde Edilen Ağır Metal Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

Ürünler	Ürün limit değerleri (mg/kg)		
	Pb	As	Cd
Besleme Malı	56	11	<0,5
Hayvan Yemi	<10	<2	<2
Medikal Uygulamalar	<10	<3	<2
Liç ürünü	8,12	<2	<0,3

BÖLÜM DÖRT

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışma kapsamında Gördes yöresi klinoptilolit türü doğal zeolit numunesi üzerinde fiziksel, kimyasal, morfolojik karakterizasyon, adsorpsiyon ve liç çalışmaları yapılmıştır. Numunede majör mineral olarak klinoptilolit, minor mineral olarak da höylandit, opal C-T, anortit, kuvars, montmorillonit ve kalsit tespit edilmiştir.

-3,35+2 mm, -2+1 mm, -1 mm, ve -0,106 mm olmak üzere 4 farklı boyuttaki zeolit numunelerinin katyon değişim kapasiteleri incelenmiş ve katyon değişim kapasiteleri sırasıyla 51,98, 99,01, 118,36 ve 113,37 cmol/kg olarak bulunmuştur. Yüzey alanının artması dolayısıyla ince tane sınıfında KDK'nın arttığı gözlenmiştir.

Yüksek ağır metal içeriğine sahip yüzeysel yağmur sularını temsil edecek şekilde hazırlanmış Zn, Ni, Cr ve Cd ağır metallerini içeren çözeltiler kullanılarak, bu ağır metallerin zeolit üzerine adsorpsiyonun belirlenmesi amacıyla farklı adsorpsiyon zamanı ve zeolit tane boyutlarında testler yapılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler incelendiğinde adsorpsiyon verimi sıralamasının $Cd > Ni > Zn > Cr$ şeklinde olduğu görülmüştür. Yapılan testler sonucunda söz konusu iyonların adsorpsiyon verimlerinin göreceli kısa zaman dilimleri içerisinde daha ince taneli zeolit örnekleri için daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak, 120. saat sonunda tüm tane iriliklerinde oldukça yakın adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. Kullanılan zeolit numuneleri yüzeysel yağmur sularından ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkin bir rol oynadığı gözlenmiştir.

Klinoptilolit türü doğal zeolit, ağır metal çözünürlüklerinin belirlenmesi amacıyla Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Method) ve Tam Faktöryel Deney Tasarım (Full Factorial Experiment Design) kullanılarak üç değişkenli ve üç kademeli Pb liçi deney düzeneği tasarlanmış ve 5 tekrar eklenmiştir. Design Expert 11.0.3.0 yazılımı (Stat-EASE INC., Minneapolis, MN, USA), varyans analizi (ANOVA) kullanılarak deney sonuçları değerlendirilmiştir. Sonuçta, Pb liç işlemlerinde etkili parametrelerin sıcaklık ve pH olduğu, katı/sıvı oranının ise Pb liçi üzerinde etkisinin sınırlı olduğu

sonucuna varılmıştır. 80 °C’de %15 katı oranı ve pH 0,5 deney koşulları kullanılarak gerçekleştirilen test sonucunda 56 ppm olan zeolit kurşun içeriği, 47,88 ppm azalarak 8,12 ppm olmuştur. Elde edilmiş olan ürün, hayvan yemi katkısı ve medikal uygulamalar için istenen limit değerleri sağlamaktadır. Böylelikle hayvan yemi katkısı ve hatta medikal amaçlı uygulamalarda kullanılabilecek nitelikte zeolit üretimi mümkün olmuştur.

KAYNAKLAR

- Ackley, M.W., Rege, S.U. ve Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous Mesoporous Materyal*, 61, 25-42.
- Al-Haj-Ali, A.M. ve Marashdeh, L.M. (2014). Removal of Aqueous Chromium (III) Ions Using Jordanian Natural Zeolite Tuff in Batch and Fixed Bed Modes. *Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences*, 6, 45- 51.
- Alberti, A. (1972). On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 18, 129-130.
- Alietti, A. (1972). Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites. *American Mineralogist*, 57, 1448-1449.
- Allen, E.R. ve Ming, D.W. (1995). Recent progress in the use of natural zeolites in agronomy and horticulture. *Natural Zeolites. Brockport, New York: International Committee on Natural Zeolites*, 477, 90-93.
- Babel S., ve Kurniawan T.A (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219–243
- Baes, C. F. ve Mesmer, R. E. (1976). The hydrolysis of cations. *John Wiley and Sons*, (21) içinde (459-489). New York : Wiley.
- Breck, D.W. (1977). Zeolite Moleculer Sieves. *Journal of Chromatographic Science*, 13, (4), 18-25
- Brannvall E. (2006.) An experimental research on natural zeolite use for Cu, Pb and Zn immobilization in soil. *Geologija. Vilnius*. 56. 1–4.

- Bowman R.S., (2003) . Application of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, *Micropor Mesopor Mater*, 61 43–56.
- Canovic M.T., (2005). Purification of natural zeolite-clinoptilolite for medical application-Extraction of lead *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (11) 1335–1345
- Chen, Y., Zhang W., Yang, S., Hobiny, A., Alsaedi, A. ve Wang, X. (2015). Understanding the adsorption mechanism of Ni(II) on graphene oxides by batch experiments and density functional theory studies. *Science China Chemistry April* 59 (4), 412-419
- Chiayvareesajja, S. ve Boyd, C.E. (1993). Effects of zeolite, formalin, bacterial augmentation, and aeration on total ammonia nitrogen concentrations. *Aquaculture*, 116, 33–45.
- Chmielewska, E. (2003). Remediation of specifically polluted waste effluents using natural zeolites. *Environment Protection Engineering*, 1, 35–42.
- Colella, C. ve Mumpton F.A. (2000). Natural zeolites for the third millenium. V. Inglezakis, (Ed.), *Handbook of Natural Zeolites* (1) içinde (90-105). Napoli: De Frede-Editore.
- Colic M, Pavelic K. (2000).Molekular mehanizmus of anticancer activity of some natural dietetic products. *Journal of Molecular Medicine* , 78, 333–336.
- Çakıcıoğlu Ö.F. ve Ülkü S. (2005). The natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77, 47-53.
- Database of Zeolite Structures*, (b.t.). 27 Aralık, 2017, <http://www.iza-structure.org/databases>

- Demirci, S., Ustaoglu, Z., Yilmazer G.A., Şahin F., ve Baç N. (2014) Antimicrobial Properties of Zeolite-X and Zeolite-A Ion-Exchanged with Silver, Copper, and Zinc Against a Broad Range of Microorganisms. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172, 1652–1662
- Djaeni, M., Kurniasari L., Purbasari A. ve Sasongko S. B. (2010). Activation of Natural Zeolite as Water Adsorbent for Mixed-Adsorption Drying. *Proceeding of the 1st International Conference on Materials Engineering (ICME) and 3rd AUN/SEED-Net Regional Conference on Materials (RCM)*, 25-26
- Dyer, A. (1988). Introduction to Zeolite Molecular Sieves. *Journal of Molecular Structure*, 213, 321-322
- Erdem, E., Karapinar N. ve Donat R., (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 280 309–314
- Erdoğan, B., Sakızcı, M., ve E. Yörükoğulları (2010). Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100, 19–26
- Eren, İ. (2004). *Patateslerin osmotik dehidrasyonunun “response surface” metodu kullanılarak optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Flanigen, E.M., Patton R.L., ve Wilson S.T. (1988). Chapter 5 Modified Zeolites. *Innovation in Zeolite Material Science*, 37, 13–27.
- Fuhrman H.G., Mikkelsen P.S. ve Ledin A. (2007). Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: Experimental comparison of 11 different sorbents. *Water Research* 41, 591– 602

- Gaikwad R.W., Misal S.A., Dhirendra. ve Gupta D.V. (2011). Removal of metal from acid mine drainage (AMD) by using natural zeolite of Nizarneshwar Hills of Western India-*Arab Journal of Geoscience*, 4, 85–89
- Göbel P., Dierkes C. ve Coldewey W.G. (2007). Storm water runoff concentration matrix for urban areas. *Journal of Contaminant Hydrology*, 91, 26–42
- Gökçe B. ve Taşgetiren S. (2009). Kalite için Deney Tasarımı *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi* 6, 71-83
- Günay, A., Arslankaya E. ve Tosun İ. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics- *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362–371
- Johnson P.W ve Sieburth J.M. (1974). Ammonia removal by selective ion exchange, a backup system for microbiological filters in closed-system aquaculture. *Aquaculture*, 4, 61-68
- Kalló D, (1990). Exploitation of ammonia with ion exchange. Unpublished research report. *Hungarian Academy of Sciences*, Budapest, Hungary
- Kalló D, (2001) Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 519-550
- Katarzyna P., Fronczyk J. ve Garbulewski K. (2013). Removal of Dissolved Metals from Road Runoff Using Zeolite PRBs *Chemical Engineering Transactions*, 32, 331
- Klieve, J. R. ve Semmens, M. J. (1980). An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water research*, 14, 161-168.

- Kędziora, K., Piasek, J., Szerement J. ve Ambrożewicz-N. A. (2014). Use of modified zeolite in environmental engineering. *Institute of agrophysics PAS*, 61-66
- Krishna, R.R., Xie, T. ve Dastgheibi, S. (2014). Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 282–292
- Koyama K., ve Takeuchi Y. (1977). Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability, *Mineralogical Institute, Faculty of Science, University of Tokyo*. 145 216-239
- Köktürk, U. (1995). Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri. H.Köse (Ed.). *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Kitabı* içinde (61-62) İzmir : Kozan Ofset
- Kurita Water Industries Ltd. (1985). Method of phosphate removal. *Japan Kokai Tokyo Koho*, 60
- Lang, H.M. (2017). Düz zincirli bir hidrokarbon olan oktan ile düz zincirli olmayan İsooktan ın zeolit kullanılarak birbirinden ayrılması. 28 Aralık 2017, <http://pages.geo.wvu.edu/~lang/Geol484/Zeolites.pdf>
- Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L; Guerrero-Coronado, R. ve Mendoza-Barron, J., (2004). Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62, 64-67
- Loewenstein W., (1954). The Distribution Of Aluminum In The Tetrahedra of Silicates And Aluminates. *American Mineralogist.*, 39, 92–96
- Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi H.A., Atabi F. ve Shahraki B.K. (2013). Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent, *Environment Protection Engineering*, 39, 139-152.

- McLaren, J.R., ve Farquhar, G.J. (1973). Factors Affecting Ammonia Removal by Clinoptilolite, *J. Environmental Engineering Division*, 535, 429–446
- Mumpton, F.A., La Roca Magica (1999). Uses of Natural Zeolites in Agriculture and Industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 3463-3470.
- Motsi, T., Rowson N.A., ve Simmons M.J.H., (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing* 92, 42–48
- Motsi, T., Rowson N.A., ve Simmons M.J.H., (2011). Kinetic studies of the removal of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 101, 42–49
- Nurliati, G., Krisnandi, Y.K, Sihombing, R., ve Salimin, Z. (2015). Studies of Modification of Zeolite by Tandem Acid-Base Treatments and its absorptions Performance Towards Thorium . *Atom Indonesia*, 41,87-95
- Rehakova, M., Cuvanova, S., Dzivak, M., Rimar, J. ve Gavalova, Z. (2004). Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 397–404
- Pansini, M. (1996) Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineralium Deposita September*. 31, 563–575
- Petrakakis Y., Mylona E., Georgantas D. ve Grigoropoulou H., (2015) Effect of Immersion in Cu(II)- Natural Zeolite on Copper Sorption and Colour Stability of Acrylic Resins , *Asian Journal of Chemistry*. 27, 3152-3156

- Peric J., Trgo M., V. N. ve Medvidovic (2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite: a comparison of adsorption isotherms. *Water Research* 38 1893–1899
- Popov N., Popova T., Rubio J., Taffarel S.R. (2012) Use of natural and modified zeolites from Bulgarian and Chilean deposits to improve adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Geochemistry, Mineralogy and Petrography*, 49, 83-93.
- Ruren, X., Wenquin, P., Jihong, Y., Qisheng, H., ve Jiesheng, C. (2007). *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. (1) Singapore : John Wiley & Sons Asia Pte Ltd
- Reddy K.R., Xie T. ve Dastgheibi S. (2014). Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials - *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 282–292
- Rios C.A., Williams C.D., Roberts C.L. (2008). Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites- *Journal of Hazardous Materials*, 156, 23–35
- Rodriguez-Fluentes G., Barrios, M.A., Iraizoz, A., Perdomo, I., Cedre B., (1997) *Enterex-anti-diarrheic drug based on purified natural clinoptilolite*. *Zeolites*, 19, 441–448
- Semmens, A. Staples, G. Norgaard, ve G. Hohenstein, (1983). Organics Removal: Carbon vs. Synthetic Resins. *Environmental Technology Letters*, 4, 343-348
- Shadrikov A. S, ve Petukhov A. D. (2014). Natural zeolite-clinoptilolite characteristics determination and modification . *National Technical University of Ukraine -Kyiv Polytechnic Institute*. 781, 162-167.

- Shaheen S.M., Derbalah A.S., ve Moghanm F.S. (2012). Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System. *International Journal of Environmental Science and Development*, 3, 362-367.
- Stylianou M.A., Hadjiconstantinou M.P., Inglezakis V.J., Moustakas K.G. ve Loizidou M.D. (2007). Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 575–581.
- Şahin, B.M.,(2014). Zeolitler. *MTA Dergisi* 165, 53-74
- Şentürk, S., (2010). Faktöriyel Tasarıma Adaptif Ağ Tabanlı Bulanık Mantık Çıkarım Sistemi ile Farklı Bir Yaklaşım, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22, 59
- Tsitsishvili G., Andronikashvili T., Kirov G. ve Filizova L. (1991). Introduction to Zeolite Molecular Sieves. *Journal of Molecular Structure*, 241, 68-69
- Ulusoy G. ve Albayrak M. (2009). Manisa (Gördes) Bölgesi Zeolitlerinin Mineralojik, Kimyasal ve Teknolojik İncelenmesi . *MTA Dergisi* 139, 61-74
- Vinay K.J. ve Shigeo H. (2009). Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 29-35
- Wilson S.T, Lok B.M., Messian C.A., Cannan T.R., ve Flanigen E.M., (1982) Aluminophosphate Molecular Sieves- a New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids. *Journal of. American Chemical. Society.*, 104, 1146–1147.
- Wingeneviller, U., Hansen C., Furrer G. ve Schulin R. (2005). Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. *Environmental Science and Technology*, 39, 4606-4613

Xia, L., Wu, Y., ve Hu, B. (2007). Hollow-fiber liquid-phase microextraction prior to low-temperature electrothermal vaporization ICP-MS for trace element analysis in environmental and biological samples. *Journal of Mass Spectrometry*, 42, 803-810.

Yılgin M., Akkoca D.B. (2008). Bigadiç Klinoptilolitik Tüfün Kimyası, Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Özelliklerine Farklı Asitlerin Etkilerinin İncelenmesi, *Fırat Üniversitesi Fen ve Müh. Bil. Dergisi* 20 (1), 175-184