

K-Klinoptilolitinin (Gördes) Ağır Metal  
Formlarının İncelenmesi

İbrahim Mızrak

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz 2010

Investigation of Heavy Metal Forms of  
K-Clinoptilolite (Görcles)

İbrahim Mızrak

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Physics

July 2010

K-Klinoptilolitinin (Gördes) Ağır Metal Formlarının İncelenmesi

İbrahim Mızrak

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Fizik Anabilim Dalı  
Katı Hal Fiziği Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Tefik Ünalrı

Temmuz 2010

## ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi İbrahim Mızrak'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "K-Klinoptilolitin (Gördes) Ağır Metal Formlarının İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Yrd.Doç.Dr. Tevfik Ünalı

**İkinci Danışman** : -

### **Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof.Dr. Önder Orhun

**Üye** : Prof.Dr. Selahattin Kadir

**Üye** : Doç.Dr. Güneş Kürçüoğlu

**Üye** : Yrd.Doç.Dr. Mehmet Peker

**Üye** : Danışman Yrd.Doç.Dr. Tevfik Ünalı

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü



## ÖZET

Bu çalışmada, Doğal Gördes Klinoptiloliti ve batch metodu tarafından iyon değişimi yoluyla elde edilen  $Ag^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  formlarının fizikokimyasal karakterizasyonu, X-Işınları Difraksiyonu (XRD), X-Işınları Floresansı (XRF), Infrared Spektroskopi (IR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile tanımlandı. Normalitenin artmasıyla ağır metal formlarının kristalizasyonunun, birim hücre hacimlerinin, iyon değişim ve seçililik yüzdelerinin değiştiği gözlenmiştir. Bu değişimler analizlerle açıklanmış ve Gördes Klinoptilolitinin  $Ag^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  gibi ağır metallere karşı seçici olduğu gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Zeolitler, Klinoptilolit, İyon-Değişimi, İyon Seçicilik, İyon Seçicilik Yüzdesi

## SUMMARY

In this study, physicochemical characterization of Natural Gördes Clinoptilolite and of the  $\text{Ag}^+$ -,  $\text{Cd}^+$ -,  $\text{Cr}^{3+}$ - and  $\text{Co}^{3+}$ - modified forms obtained through ion-exchange by batch methods, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Infrared spectroscopy (IR), Thermogravimetric analysis (TGA), Differential thermal analysis (DTA) and Scanning electron microscopy (SEM) is described. Increasing of normality of heavy metal forms is observed an exchange to the crystallisation, unit cell volume, percentage ion-exchange and selectivity. This exchanges are explained with analysis and indicated that Gördes Clinoptilolite is selective towards to heavy metals of such as  $\text{Ag}^+$ -,  $\text{Cd}^+$ -,  $\text{Cr}^{3+}$ - and  $\text{Co}^{3+}$ -.

**Keywords:** Zeolites, Clinoptilolite, Ion-Exchange, Ion Selectivity, Ion Selectivity Percentage

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve tecrübelerini esirgemeyen tez hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Tefvik ÜNALDI'ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalarının yapılmasında ve iki yıllık süreçte edindiğim bilimsel etik ve bilimsel çalışma deneyimini kazanmamda bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Servet TURAN'a gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü çalışanlarından, Uzman Sinem KAYHAN'a, Tekniker Havva ÜNLÜCE'ye, Seramik Yüksek Mühendisi Aslan GENÇER'e ve Tekniker Mustafa ÇOBANCI'ya ayrıca Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümünde yüksek lisans öğrencisi olan İlkay ÇAYLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Lisansüstü eğitim sürecinin başından sonuna kadar maddi ve manevi kahrımı çeken sevgili halam Müzeyyen ERGÖLEN'e ve çok değerli ablam Yrd. Doç. Dr. Dilek TURAN'a gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde hiç şüphesiz ki en büyük emeği ve katkısı olan; çok değerli annem ve babama, ayrıca tüm sevdiklerime canı gönülden teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET.....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xvi</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>xix</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ZEOLİTLER.....</b>	<b>3</b>
2.1 Kristal Yapı ve Sınıflandırma.....	3
2.2 Bazı Önemli Doğal Zeolit Türlerinin Yapısal Özellikleri.....	9
2.3 Doğal Zeolitlerin Kullanım Özellikleri.....	11
2.3.1 İyon değiştirme özellikleri.....	11
2.3.2 Adsorpsiyon özellikleri.....	13
2.3.3 Katalizör özellikleri.....	16
2.4 Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	17
2.4.1 Tarım ve hayvancılık.....	18
2.4.2 Endüstri.....	20
2.4.3 Diğer kullanım alanları.....	25
<b>3. KLİNOPTİLOLİT.....</b>	<b>26</b>
3.1 Kristal Yapı ve Sınıflandırma.....	26
3.2 Katyon Konumları.....	30
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>32</b>

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1 Doğal Klinoptilolit'in Ağır Metal Formlarının Hazırlanması.....	32
4.2 XRD (X-Işınlari Kırınım) Analizi .....	33
4.2.1 Numunelerin birim hücre parametrelerinin elde edilmesi .....	36
4.2.2 Numunelerin yüzde klinoptilolit içeriklerinin hesaplanması.....	36
4.2.3 Numunelerin k kristalizasyonu .....	38
4.2.4 Numunelerdeki makrogerilmelerin hesaplanması .....	39
4.3 XRF (X-Işınlari Floresans) Analizi .....	40
4.3.1 Kızdırma kaybı analizi.....	41
4.4 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi.....	41
4.6 TGA/DTA (Termogravimetrik/Diferansiyel Termal) Analizi.....	42
4.7 IR (Infrared Spektroskopi) Analizi.....	44
<b>5. DENEYSEL SONUÇLAR .....</b>	<b>46</b>
5.1 Numunelerin XRD analiz sonuçları.....	46
5.2 Numunelerin XRF Kimyasal Analiz Sonuçları .....	60
5.2.1 Ag <sup>+</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri .....	65
5.2.2 Cd <sup>+</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri .....	66
5.2.3 Cr <sup>+3</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri.....	67
5.2.4 Co <sup>+3</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri .....	67
5.2.5 Tüm formların değerlendirilmesi.....	68
5.3 Numunelerin SEM analiz sonuçları.....	68
5.4 Numunelerin TGA/DTA Analiz Sonuçları.....	80
5.5.1 TGA/DTA eğrilerinin karşılaştırılması.....	87

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.6 Numunelerin FT-IR Spektroskopi Analiz Sonuçları .....	91
<b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>105</b>
<b>7. KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>107</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1	SiO <sub>4</sub> veya AlO <sub>4</sub> dörtyüzlüleri.....4
2.2	Zeolit yapılar: (a) kesik kübik dörtyüzlülerin birleşmesi ile oluşan fojasit yapısı (Meier, 1968) (b) sadece dörtyüzlü merkezlerinin birleşmesi ile oluşan yapısı (Mumpton, 1986) (c) kare yüzeylerin birleşmesi ile oluşan Linde A tipi zeolit yapısı (internet1).....4
2.3	Zeolit Yapıyı Oluşturan Dörtyüzlülerin Zincir Bağlanmaları (Dyer, 1988; İnternet2)..... 5
2.4	Zeolit mineralinin SEM görüntüsü (Öğütçü, 2007).....6
2.5	Zeolit kanalları içerisinde moleküllerin geçişi.....14
2.6	Küba’da yetiştirilmiş zeoponik domatesler..... 19
2.7	Tuffo giallo napolitano ‘dan yapılmış bir Katedral (Naples, İtalya)... 21
2.8	Denver’da su arıtma tesisinin klinoptilolit doldurulan sütunları..... 22
2.9	NRG şirketine ait olan basınç-çevirme-soğurma ünitesi..... 24
3.1	Klinoptilolit yapısı (Ünaldı, 1995).....27
3.2	Klinoptilolit kristal yapısını oluşturan 4–4–1 halkalarının bağlanması (Breck, 1974)..... 28
3.3	Klinoptilolit üç boyutlu kristal yapısı (Barros et al.,1997)..... 29
3.4	Klinoptilolit ab kristal düzlemi (Ünaldı, 1995)..... 30
3.5	Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları (Ackley, 1992).....31
4.1	Coolidge (Flamanlı) tüp (internet4).....34
4.2	X-ışınlarının kübik kristalden saçılması (Ünaldı, 1995).....35

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.3	Örnek diferansiyel termal analiz eğrisi..... 43
5.1	Gördes klinoptilolitinin doğal formunun x ışını kırınım deseni..... 47
5.2	Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag <sup>+</sup> formunun x ışını kırınım deseni.... 48
5.3	Gördes klinoptilolitinin 1N Ag <sup>+</sup> formunun x ışını kırınım deseni..... 49
5.4	Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd <sup>+</sup> formunun x ışını kırınım deseni.... 50
5.5	Gördes klinoptilolitinin 1N Ag <sup>+</sup> formunun x ışını kırınım deseni..... 51
5.6	Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr <sup>+3</sup> formunun x ışını kırınım deseni... 52
5.7	Gördes klinoptilolitinin 1N Cr <sup>+3</sup> formunun x ışını kırınım deseni..... 53
5.8	Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co <sup>+3</sup> formunun x ışını kırınım deseni... 54
5.9	Gördes klinoptilolitinin 1N Co <sup>+3</sup> formunun x ışını kırınım deseni..... 55
5.10	Doğal Gördes klinoptilolitinin SEM görüntüsü (5.00KX)..... 69
5.11	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag <sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX)..... 70
5.12	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Ag <sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX)..... 70
5.13	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd <sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX)..... 71
5.14	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cd <sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX)..... 71
5.15	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr <sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX)..... 72



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.16	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cr <sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).....72
5.17	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co <sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).....73
5.18	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Co <sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).....73
5.19	Doğal Gördes klinoptilolitinin SEM görüntüsü (14.00KX)..... 75
5.20	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag <sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).....76
5.21	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Ag <sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).....76
5.22	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd <sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).....77
5.23	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cd <sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).....77
5.24	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr <sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).....78
5.25	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cr <sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).....78
5.26	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co <sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).....79

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.27</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Co <sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX)..... 79
<b>5.28</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin TGA/DTA eğrisi..... 81
<b>5.29</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag <sup>+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi..... 83
<b>5.30</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Ag <sup>+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi..... 83
<b>5.31</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd <sup>+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi..... 84
<b>5.32</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cd <sup>+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi..... 84
<b>5.33</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr <sup>+3</sup> formunun TGA/DTA eğrisi..... 85
<b>5.34</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cr <sup>+3</sup> formunun TGA/DTA eğrisi..... 85
<b>5.35</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co <sup>+3</sup> formunun TGA/DTA eğrisi..... 86
<b>5.36</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Co <sup>+3</sup> formunun TGA/DTA eğrisi..... 86
<b>5.37</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin IR spektrumu..... 92
<b>5.38</b>	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag <sup>+</sup> formunun IR spektrumu..... 93

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.39	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Ag <sup>+</sup> formunun IR spektrumu..... 93
5.40	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd <sup>+</sup> formunun IR spektrumu..... 94
5.41	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cd <sup>+</sup> formunun IR spektrumu..... 94
5.42	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr <sup>+3</sup> formunun IR spektrumu.....95
5.43	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cr <sup>+3</sup> formunun IR spektrumu.....95
5.44	Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co <sup>+3</sup> formunun IR spektrumu.... 96
5.45	Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Co <sup>+3</sup> formunun IR spektrumu..... 96
5.46	Polietilenin FIR spektrumu.....99
5.47	Doğal klinoptilolitinin FIR spektrumu.....99
5.48	0,1N Ag <sup>+</sup> formun FIR spektrumu..... 101
5.49	1N Ag <sup>+</sup> formun FIR spektrumu..... 101
5.50	0,1N Cd <sup>+</sup> formun FIR spektrumu.....102
5.51	1N Cd <sup>+</sup> formun FIR spektrumu.....102
5.52	0,1N Cr <sup>+3</sup> formun FIR spektrumu..... 103
5.53	1N Cr <sup>+3</sup> formun FIR spektrumu..... 103
5.54	0,1N Co <sup>+3</sup> formun FIR spektrumu..... 104
5.55	1N Co <sup>+3</sup> formun FIR spektrumu..... 104

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1	Zeolitlerin Sınıflandırılması (Tsitsishvili and Andronikashvili, 1992).7
2.2	Önemli sentetik zeolitler (İzci, 2001; Flanigen, 1977; Barrer, 1978; Breck and Anderson, 1978)..... 8
2.3	Zeolitlerin halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları (Breck, 1974)..... 8
2.4	Bazı zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri..... 13
2.5	Başlıca zeolitlerin Si/Al oranları..... 15
2.6	Bazı moleküler elek zeolitlerin ticari adsorbent Uygulamaları (Kurama, 1994)..... 15
2.7	Sentetik zeolitlerin katalizör olarak kullanımları (Kurama, 1994)..... 17
3.1	Klinoptilolitinin kimyasal ve fiziksel özellikleri..... 27
4.1	Bazı minerallerin yanıt oranları (Müler, 1967; Gündoğdu, 1982)..... 38
4.2	3700-800 cm <sup>-1</sup> aralığındaki korelasyon çizelgesi..... 45
5.1	Gördes klinoptilolitinin doğal formunun x ışınları kırınım verileri.....47
5.2	Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag <sup>+</sup> formunun x ışınları kırınım verileri..... 48
5.3	Gördes klinoptilolitinin 1N Ag <sup>+</sup> formunun x ışınları kırınım verileri..... 49
5.4	Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd <sup>+</sup> formunun x ışınları kırınım verileri..... 50
5.5	Gördes klinoptilolitinin 1N Cd <sup>+</sup> formunun x ışınları kırınım verileri..... 51
5.6	Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr <sup>+3</sup> formunun x ışınları kırınım verileri..... 52
5.7	Gördes klinoptilolitinin 1N Cr <sup>+3</sup> formunun x ışınları kırınım verileri..... 53

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
<b>5.8</b> Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co <sup>+3</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.....	54
<b>5.9</b> Gördes klinoptilolitinin 1N Co <sup>+3</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.....	55
<b>5.10</b> Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının birim hücre parametreleri, hacimleri ve ac-düzlemleri.....	56
<b>5.11</b> Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının (%) mineral içerikleri.....	57
<b>5.12</b> Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının k kristalizasyon değerleri.....	58
<b>5.13</b> Ağır metal formların makrogerilme değerleri.....	58
<b>5.14</b> Tüm numuneler için karakteristik piklerdeki kaymalar.....	59
<b>5.15</b> Gördes klinoptilolitinin doğal, Ag <sup>+</sup> ve Cd <sup>+</sup> ağır metal formlarının kimyasal analiz verileri.....	60
<b>5.16</b> Gördes klinoptilolitinin Cr <sup>+3</sup> ve Co <sup>+3</sup> ağır metal formlarının kimyasal analiz verileri.....	61
<b>5.17</b> Gördes klinoptilolitinin doğal, Ag <sup>+</sup> ve Cd <sup>+</sup> formlarının birim hücrelerindeki atom sayıları ve Si/Al oranları.....	62
<b>5.18</b> Gördes klinoptilolitinin Cr <sup>+3</sup> ve Co <sup>+3</sup> formlarının birim hücrelerindeki atom sayıları ve Si/Al oranları.....	62
<b>5.19</b> Gördes klinoptilolitinin doğal forma göre Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>+</sup> , Cr <sup>+3</sup> ve Co <sup>+3</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri.....	63
<b>5.20</b> Değişebilir katyon formlarının iyon değişim yüzde sıralaması.....	63
<b>5.21</b> Gördes klinoptilolitinin doğal forma göre Ag <sup>+</sup> , Cd <sup>+</sup> , Cr <sup>+3</sup> ve Co <sup>+3</sup> formlarının iyon seçicilik yüzdeleri.....	64
<b>5.22</b> Değişebilir katyon formlarının iyon seçicilik yüzde sıralaması.....	64
<b>5.23</b> Değişebilir katyonların iyon yarıçapı ve iyonlaşma potansiyelleri (Lide, 2003).....	65

**ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Çizelge</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
<b>5.24</b>	Gördes klinoptilolitinin doğal, Ag <sup>+</sup> ve Cd <sup>+</sup> formlarının EDX sonuçları.....	74
<b>5.25</b>	Gördes klinoptilolitinin Cr <sup>+3</sup> ve Co <sup>+3</sup> formlarının EDX sonuçları.....	75
<b>5.26</b>	Doğal, Ag <sup>+</sup> ve Cd <sup>+</sup> formlarının TGA verileri.....	88
<b>5.27</b>	Cr <sup>+3</sup> ve Co <sup>+3</sup> formlarının TGA verileri.....	89
<b>5.28</b>	Adsorplanmış ve kristal suyun yapıdan ayrılma sıcaklıkları.....	90
<b>5.29</b>	Kızdırma kaybı ve kütle kaybı verilerinin karşılaştırılması.....	91
<b>5.30</b>	Doğal, Ag <sup>+</sup> ve Cd <sup>+</sup> formlarının dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ).....	98
<b>5.31</b>	Cr <sup>+3</sup> ve Co <sup>+3</sup> formlarının dalga sayıları (cm <sup>-1</sup> ).....	98

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A, B	Çözeltideki katyonlar
$\bar{A}$ , $\bar{B}$	Zeolitteki katyonlar
a, b, c	Monoklinik yapıda birim hücre boyutları
a, b	Langmuir sabitleri
C	BET adsorpsiyon izoterm sabiti
d	Tabakalar arası mesafe
e	Çözünen maddenin eşdeğer gramı
E	Adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı
$E_1$	Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı
h, k, l	Miller indisleri
$k_1$	Adsorpsiyon sabiti
$k_2$	Desorpsiyon sabiti
M	Katyon
m	Adsorplayıcı kütle
n	Katyon değerliği
$N_A$	Avagadro sayısı
n, k	Freundlich sabitleri
P	Basınç
$P_0$	Yoğunlaşma basıncı
R	İdeal gaz sabiti
$S_0$	Bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey
T	Mutlak sıcaklık
$V_m$	Katının bütün yüzeyini kaplayan monomoleküler gaz tabakasının 0 °C ve 760 mmHg basıncındaki hacmi
$Z_A$ , $Z_B$	A ve B katyonlarının değerliği
X	Adsorplanan gaz hacmi
$\Delta G$	Serbest entalpi

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$\Delta H$	Adsorpsiyon ısısı
$\Delta S$	Entropi
$\lambda$	Dalgaboyu
$\theta$	Bragg açısı
$\beta$	Monoklinik yapıda birim hücre açısı
$\varepsilon$	Polonyi adsorpsiyon potansiyeli
$\sigma$	Yüzey alanı
$\Theta$	Moleküller tarafından kaplanan yüzey kesri

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
cm	Santimetre
dk	Dakika
DTA	Diferansiyel termal analiz
et al	Ve diğerleri
FT-IR	Fourier-dönüşüm infrared
KDK	Katyon değişim kapasitesi
log	Logaritma
mg	Miligram
nm	Nanometre
N	Normalite
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
vb.	Ve benzerleri
vd.	Ve diğerleri
XRD	X-ışınları difraksiyonu
XRF	X-ışınları floresan



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Zeolitler, doğal olarak oluşmuş ya da yapay olarak üretilmiş, alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren, kristal yapılı olan, sulu alüminasilikat mineralleridir (Mumpton, 1997). İlk olarak 1756 yılında İsveçli mineralog Fredrick Cronstedt tarafından keşfedilmiştir (Barrer, 1985). Isıtıldığında yapısında bulunan suyun neden olduğu köpürmeden dolayı zeolit Yunanca zeo ve lithos kelimelerinden oluşup kaynayan taş anlamına gelir (Gottardi, 1985). Herhangi bir zeolit yüksek sıcaklıklarda ısıtılırsa bu olay gözlenebilir.

Wiegel ve Steinhoff tarafından zeolitin küçük organik molekülleri adsorplama yeteneğinin keşfedilmesiyle, 1932 yılında Mc Bain tarafından zeolitler “Moleküler Elek” olarak adlandırılmıştır (Ünalı, 1995). Daha sonraları 1930'lu yıllarda kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD), kızılötesi (IR) absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans (NMR), elektron spin rezonans (ESR) gibi ölçüm yöntemlerinin gelişmesi sayesinde anlaşılmaya başlanmış ve bu ilerlemeler yapay zeolitlerin üretimine yol açmıştır (Çetinel, 1993).

Bu araştırmalar ve yapı analizleri sonucunda zeolitik yapıda 3-10 Å arasında değişen kanal ve boşlukların ortaya çıkarılması ile zeolitlerin yüksek iyon değiştirme kapasitesi, yüzeye soğurma, moleküler elek olma özellikleri, kristal yapısının bozulmadan su alıp-vermeye uygunluğu, düşük yoğunluğu gibi endüstriyel sahaya yararlı özellikleri belirlenmiştir (Çağın vd., 2006; Mumpton, 1999).

Bu yararlı özellikleri ile klinoptilolit, radyoaktif atıklar ve fabrika atıklarının arıtılmasında, baca gazlarının temizlenmesinde, deterjan üretiminde, gübre kullanımında toprak düzenleyicisi olarak, yem katkı malzemesi olarak (Yılmaz, 2005), NASA'nın “Uzayda Yaşamı Destekleme Projesi”nde üç özelliğiyle birlikte (Sherif and Knox, 2005; internet5) kullanılmaktadır. Ayrıca tıp biliminde özellikle hemodiyaliz sıvısının temizlenmesinde ve bunun gibi daha birçok alanda kullanıldığı bilinmektedir.

Günümüzde 40 adet doğal (Tsitsishvili et al., 1992) ve 150'yi aşkın yapay zeolit türü (Kesraoui-Ouki and Kavannagh, 1997) olmakla birlikte, özellikle A.B.D., Rusya, Japonya, Bulgaristan ve Türkiye gibi ülkelerde saf ve zengin zeolit mineral yataklarının var olduğu bilinmektedir (Ünaldı, 1995).

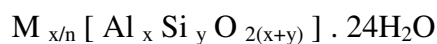
Bu çalışmanın amacı, Doğal Gördes Klinoptiloliti'nin bazı ağır metal iyon formlarının iyon değiştirme özelliğinin çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile incelenmesidir. Karakterizasyon da amaç numunelerin yoğunluklarını, içeriklerini, yüzde bileşimlerini, yüzey görüntülerini incelemek ve buradan hareketle nokta analizleri yapmaktır (İzci, 2001). Bu sebeple, doğal Gördes klinoptilolitinin ve ağır metal formlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri, IR (Kızılötesi Absorpsiyonu), XRD (X-Işını Kırınımı), XRF (X-Işını Floresansı) TGA-DTA (Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz) ve SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) teknikleri ile belirlenmiştir.

## BÖLÜM 2

### ZEOLİTLER

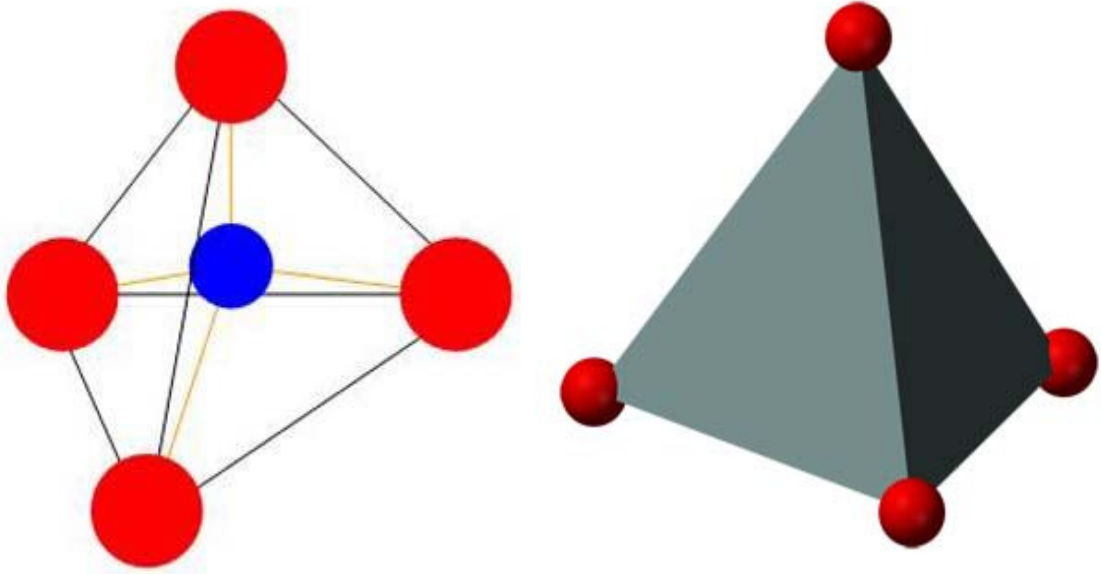
#### 2.1 Kristal Yapı ve Sınıflandırma

Zeolitler genel olarak, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapılı sulu alüminasilikatları olarak tanımlanır (Flanigen and Mumpton, 1977). Zeolitlerin ideal yapısal formülleri,

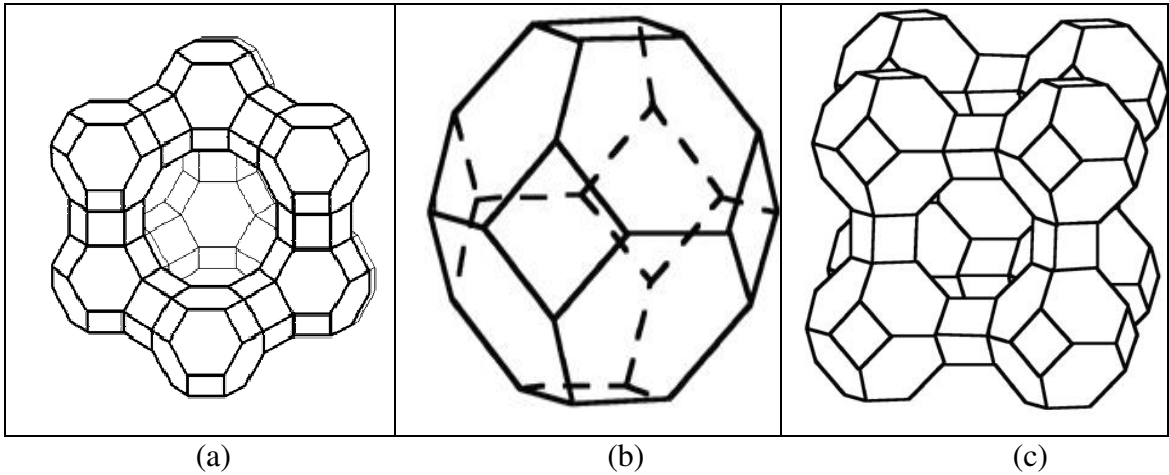


şeklinde olup, burada M; herhangi bir alkali veya toprakalkali katyonu ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ), n; katyon değerliğini, x; 2–10 arasında bir sayıyı gösterir. Zeolit türüne bağlı olarak  $SiO_2/Al_2O_3$  mol oranı, bir başka deyişle y/x, 1–6 arasında değişen bir sayıdır (Tsitsishvili and Andronikashvili, 1992). Kristal yapıları üç boyutlu atomik yapılardan oluşmaktadır. Zeolitler,  $SiO_4$  ve  $AlO_4$  dörtyüzlülerinin bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler (Alberti et al., 1994; Grim, 1953). Zeolitlerin yapısında bulunan her oksijen, iki dörtyüzlü tarafından paylaşılır. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi  $SiO_4$  ve  $AlO_4$  dörtyüzlülerinde, ortada oksijen daha küçük olan  $Si^{+4}$  veya  $Al^{+3}$  iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunur (Breck, 1984).

Silikadörtyüzlüsü ele alınırsa, oksijen iyonu (-2), silisyum iyonu (+4) ve alüminyum iyonu (+3) değerliğe sahip olduğundan, silisyum iyonu etrafındaki oksijen iyonlarından ancak (-4) değerliğini karşılar. Bu durumda her oksijen iyonunun (-1) değerliği kalacağından başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir (Barrer, 1982). Alüminadörtyüzlüsü incelendiğinde, silisyum iyonunun yerini alüminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kristal yapının oluşması için ek bir (+1) yüke ihtiyaç vardır bu (+1) yük ise  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  gibi değişebilir katyonlar tarafından karşılanır (Ruthven, 1984). Bu dörtyüzlülerin farklı şekillerde birleşmesiyle, zeolit bal peteğine benzeyen, gözenek ve kanalları bulunan, kristal yapısı oluşur (Gottardi and Galli, 1985).



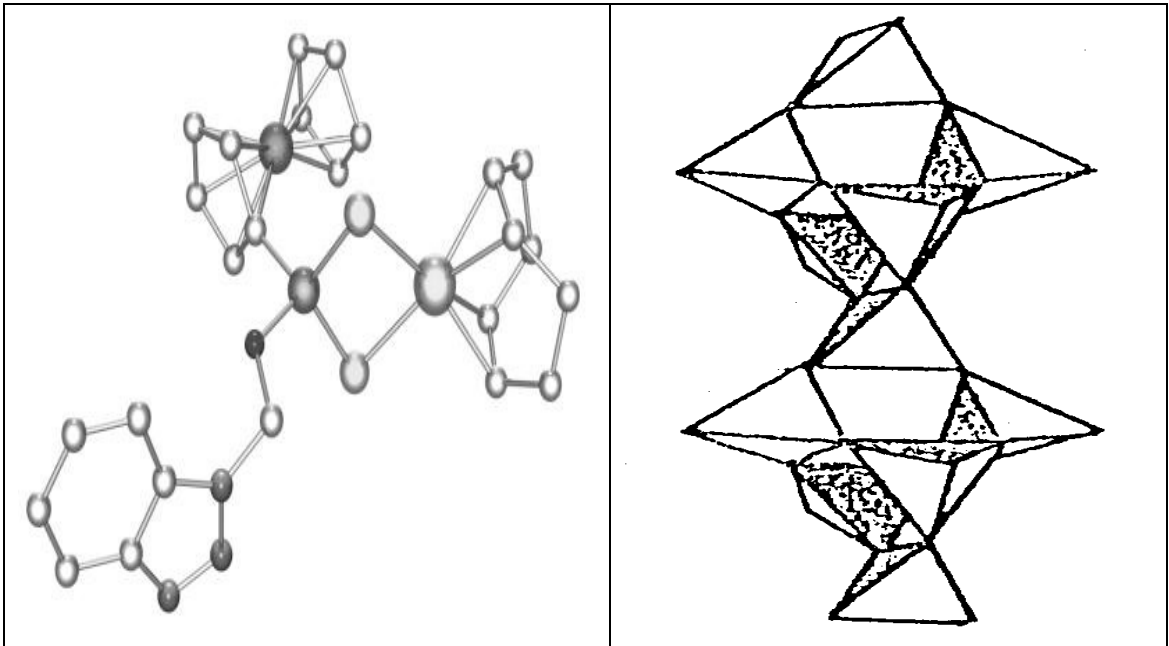
Şekil 2.1  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlüleri.



Şekil 2.2 Zeolit yapılar: (a) kesik kübik dörtyüzlülerin birleşmesi ile oluşan fojasit yapısı (Meier, 1968) (b) sadece dörtyüzlü merkezlerinin birleşmesi ile oluşan yapısı (Mumpton, 1986) (c) kare yüzeylerin birleşmesi ile oluşan Linde A tipi zeolit yapısı (internet1).

Zeolitlerde kanal sistemlerinin oluşmasını sağlayan bu boşluklar bir boyutta olabildiği gibi iki veya üç boyutta da olabilir. Şekil 2.2’de gösterilen bu kanallar zeolitlerin en önemli yapısal özellikleridir (Vedrine and Derouane, 1992).

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir (Kuhl, 1998). Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişim olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terkeder. Susuzlaştırma adı verilen bu işlem sonucunda zeolit kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Zeolit 100-350°C aralığında birkaç saat ısıtıldığında kanallardan geçebilecek büyüklükteki su, amonyak, civa buharı vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler (Erdoğan, 2005).

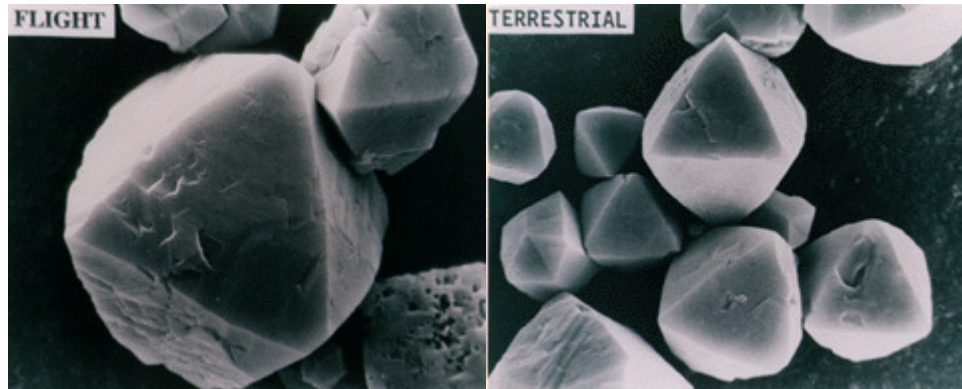


**Şekil 2.3** Zeolit Yapıyı Oluşturan Dörtüzlülerin Zincir Bağlanmaları (Dyer, 1988; İnternet2).

Zeolitlerin kanal genişlikleri, birkaç angstrom boyutundaki moleküllerin geçmesine uygundur. Zeolitlerin yapısındaki yabancı iyonların veya moleküllerin barınabileceği boşluk miktarı toplam hacmin, %20-50'sine ulaşabilir (Flanigen, 1997;

Çetinel vd., 1996). Zeolit yapıyı oluşturan  $AlO_4$  ve  $SiO_4$  dörtyüzlülerin zincir şeklinde bağlanmaları Şekil 2.3’de gösterilmektedir.

Doğal zeolitin herhangi bir çeşidinin Taramalı Elektron Mikroskopundaki görüntüsü Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4 Zeolit mineralinin SEM görüntüsü (Öğütçü, 2007).

Zeolitlerin sınıflandırması çeşitli yapısal özelliklerine göre farklı biçimlerde yapılmıştır (Breck, 1974, 1975; Sheppard, 1974; Mumpton and Sheppard, 1974; Deffeyes, 1968; Şenatar vd., 1982; Barrer, 1978). Bu sınıflandırmalardan bir tanesi Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Zeolitlerin Sınıflandırılması (Tsitsishvili and Andronikashvili, 1992).

	Grup Adı	Mineral Adı	Kimyasal Formülü
1	Analsim Grubu	Analsim Wirakit Viseit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{Ca}_{10}\text{Al}_{20}\text{Si}_6\text{P}_{10}\text{O}_{60}(\text{OH})_{36} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
2	Lamontit Grubu	Lamontit Yugawaralit Brewsterit Goosecreckite	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
3	Natrolit Grubu	Natrolit Tetranatrolit Mesolit Skolesit Gonardit Tomsonit Edingtonit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{14.4}\text{Ca}_{0.4}\text{Al}_{15.3}\text{Si}_{24.7}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{14}\text{CaAl}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
4	Mordenit Grubu	Mordenit Daşıardit Epistilbit Ferierit Bikitait	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_2\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{Si}_{18}\text{O}_{48} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	Höylandit Grubu	Höylandit Klinoptilolit Stilbit Stellerit Barrerit	$\text{Na}, \text{Ca}_4, \text{Al}_9, \text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{56}\text{O}_{144} \cdot 56\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{56}\text{O}_{144} \cdot 52\text{H}_2\text{O}$
6	Filipsit Grubu	Filipsit Harmotom Merlionit Gismondin Gorronit Gobbinsit Amisit Mazzit Paulingit	$\text{K}_2(\text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}, \text{Na})_5(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaCa}_{2.5}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2)\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca})_{86}\text{Al}_{172}\text{Si}_{500}\text{O}_{1344} \cdot 700\text{H}_2\text{O}$
7	Eriyonit Grubu	Eriyonit Ofretit Levinit	$(\text{K}_2\text{Na}_2\text{CaMg})_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{73} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $(\text{K}_2\text{CaMg})_{2.5}\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaCa}_{2.5}\text{Al}_{16}\text{Si}_{12}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
8	Şabazit Grubu	Şabazit Wilhendersonit Gmelinit	$(\text{K}_2, \text{Na}_2\text{K}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_2\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na}_2, \text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
9	Fojasit Grubu	Fojasit	$(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$
10	Bilinmeyen Yapılar	Partheit Kovlesit Perlialit	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{16}\text{O}_{64} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{60} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_9\text{Na}(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.2’de ise bazı önemli sentetik zeolit türleri kimyasal formülleri ile birlikte verilmiştir.

**Çizelge 2.2** Önemli sentetik zeolitler (İzci, 2001; Flanigen, 1977; Barrer, 1978; Breck and Anderson, 1978).

	<b>Sentetik Zeolit Adı</b>	<b>Kimyasal Formülü</b>
1	Zeolit A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].27\text{H}_2\text{O}$
2	Zeolit X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].264\text{H}_2\text{O}$
3	Zeolit Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$
4	Zeolit L	$\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}].22\text{H}_2\text{O}$
5	Zeolit Omega	$\text{Na}_{6,8}(\text{Tetrametilamonyum})_{1,6}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].21\text{H}_2\text{O}$
6	ZK-5	$(\text{Na}_{2,8}\text{R})_{15}[(\text{AlO}_2)_{30}(\text{SiO}_2)_{66}].98\text{H}_2\text{O}$
7	Zeolit W	$\text{K}_{42}[(\text{AlO}_2)_{42}(\text{SiO}_2)_{76}].107\text{H}_2\text{O}$
8	Zeolit P-W	$\text{K}_{16}[(\text{AlO}_2)_{29}(\text{SiO}_2)_{25}(\text{PO}_2)_{10}].107\text{H}_2\text{O}$
9	Zeolit T	$(\text{Na}_{1,2},\text{K}_{2,8})_{15}[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{14}].14\text{H}_2\text{O}$
10	Zeolit P	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}].15\text{H}_2\text{O}$
11	Zeolit F (Linde)	$\text{K}_{11}[(\text{AlO}_2)_{11}(\text{SiO}_2)_{11}].16\text{H}_2\text{O}$

Zeolitler halkalarında bulunan kanal açıklıklarına göre ise Çizelge 2.3’deki gibi sınıflandırılmıştır.

**Çizelge 2.3** Zeolitlerin halkalarındaki tetrahedral sayısına göre kanal açıklıkları (Breck, 1974).

<b>Tetrahedral Sayısı</b>	<b>Maksimum Kanal Açıklık Boyutu (Å)</b>
4	1,6
6	1,8
8	4,3
10	6,3
12	8
18	15



## 2.2 Bazı Önemli Doğal Zeolit Türlerinin Yapısal Özellikleri

### a) Analsim; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Cam parlaklığında, renksiz, genellikle kristal biçiminde bir mineraldir. Kristal sistemi kübiktir. Küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde oluşur. Analsimin % 14.1'ini  $\text{Na}_2\text{O}$ , % 23.2'sini  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , % 54.5'ini  $\text{SiO}_2$  ve % 8.2'sini  $\text{H}_2\text{O}$  oluşturur. Sertliği 5 ile 5,5 arasında, yoğunluğu  $2,25 \text{ g/cm}^3$  ve kırılma indisi 1,48-1.49 değerindedir. Kristal örgü ağı  $1,85 \text{ g/cm}^3$  olan analsimin kanal genişliği  $2,6 \text{ \AA}$  ve Si/Al oranı 1,63'tür (Gottardi and Galli, 1985; Dyer, 1988).

### b) Natrolit; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$

(Si, Al) $\text{O}_4$  dörtyüzlülerinden oluşan dörtlü halka serbest uçlar paylaşılarak başka bir (Si $\text{O}_4$ ) veya (Al $\text{O}_4$ ) dörtyüzlüsü ile diğer bir halkaya bağlanır. Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu  $2,23 \text{ g/cm}^3$  ve Si/Al oranı 1,44–1,58 arasındadır. Sodyumca zengin bir yapıya sahip olmasına rağmen bazen yapısında  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{K}^+$  iyonları bulunabilir. Kristal örgü ağırlığı  $1,76 \text{ g/cm}^3$  olup 8 halkalı kanalların genişliği  $2,6 \times 3,9 \text{ \AA}$ 'dur. Toplam boşluk hacmi %22, kinetik çapı ise  $2,6 \text{ \AA}$ 'dur (Gottardi and Galli, 1985; Tsitsishvili and Andronikashvili, 1992).

### c) Şabazit; $(\text{K}_2, \text{Na}_2\text{K}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Kristal sistemi rombohedraldir. Sertliği 4–5, yoğunluğu  $2,05\text{--}2,10 \text{ g/cm}^3$ , 8 halkalı kanal genişliği  $3,7 \times 4,2 \text{ \AA}$  ve 6 halkalı kanal genişliği  $2,6 \text{ \AA}$ 'dur. Kristal boşluğu %47, Si/Al oranı 1,6–3 arasındadır. Isıya oldukça dayanıklı bir zeolit mineralidir. %47  $\text{SiO}_2$ , %20  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %5  $\text{CaO}$ , %7  $\text{N}_2\text{O}$  ve %21  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan oluşur. Genelde  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları içeren yapı, bazen  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  içerebilir (Gottardi and Galli, 1985; Dyer, 1988).

d) Filipsit;  $K_2(Ca,Na_2)_2Al_4Si_{10}O_{32}.12H_2O$

Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu  $2,15 \text{ g/cm}^3$  olan filipsit türünün Si/Al oranı 1,7–2,4 arasındadır. Toplam boşluk hacmi %30 olup kristal özgül ağırlığı  $1,58 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kristal yapısı  $200^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde bozulabilir. Kinetik çapı  $2,6 \text{ \AA}$ , toplam boşluk hacmi %30'dur (Gottardi and Galli, 1985; Dyer, 1988).

e) Höylandit;  $Na,Ca_4,Al_9,Si_{27}O_{72}.24H_2O$

Höylandit zeolit olarak ilk defa tanımlanan bir mineraldir. Doğada çok geniş bir alana dağılmış zeolit grubudur. Birçok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli özelliklere sahip olması, araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır. Höylanditin kristal yapısı monoklinik, 8 halkalı kanal genişliği  $4,0 \times 5,5 \text{ \AA}$ 'dur. 10 halkalı yapıda bu değer  $4,4 \times 7,2 \text{ \AA}$ 'a çıkar. Sertliği 3,5–4, yoğunluğu  $2,18\text{--}2,2 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Camsı bir görünümü vardır. Renksiz, sarı veya kırmızı renklerde olabilir. %9,2 CaO, %16,8  $Al_2O_3$ , %59,2  $SiO_2$ , %14,8  $H_2O$ 'nun bileşiminden oluşur.  $H_2O$  molekülleri bakımından zengin olan minerallerde su miktarı 30 mol'e kadar çıkabilir. Kristal özgül ağırlığı  $1,69 \text{ g/cm}^3$ , kinetik çapı  $2,6 \text{ \AA}$ 'dır (Gottardi and Galli, 1985; Dyer, 1988).

f) Mordenit;  $(Na_2,Ca)_4Al_8Si_{40}O_{96}.28H_2O$

Kristal yapısı ortorombiktir. Kristal yoğunluğu  $2,13 \text{ g/cm}^3$  olan mineralin, %28'lik bir kristal boşluğu vardır. 8 halkalı yapının kanal genişliği  $6,7\text{--}7 \text{ \AA}$ 'dur. Si/Al oranı 4,17–5,0 arasındadır. Oldukça kararlı bir yapısı vardır. Havanın oksijence zenginleştirilmesinde endüstriyel alanda önemli bir yeri vardır (Gottardi and Galli, 1985).

g) Fojasit;  $(Na_2,Ca,Mg)_{29}Al_{58}Si_{134}O_{384}.240H_2O$

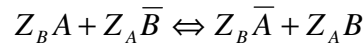
Kübik yapıya sahip, yoğunluğu  $1,91 \text{ g/cm}^3$ 'tür. 12 halkalı kanal genişliği  $7,4 \text{ \AA}$ , kristal özgül ağırlığı  $1,27 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Oldukça kararlı bir yapıya sahip olan molekül adsorplama yeteneği oldukça yüksektir (Dyer, 1988).

## 2.3 Doğal Zeolitlerin Kullanım Özellikleri

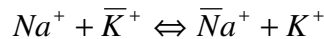
### 2.3.1 İyon Değişirme Özellikleri

İyon değişirme katı bir cisim ile sıvı arasındaki iyon alışverişi olarak tanımlanabilir (Pala, 2006). Zeolitlerin iyon değişimi, bir çözelti ya da eriyikteki iyonlarla zeolit alüminasilikat yapısındaki katyonların yer değişimi olayıdır. Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar çözelti ile temas geldiklerinde çözültideki iyonlarla yerdeğiştirirler (Ünaldı, 1995).

Genel olarak katyon değişimi,



şeklinde olup,  $\bar{A}$  ve  $\bar{B}$  ; zeolitteki katyonları, A ve B; çözültideki katyonları,  $Z_A$  ve  $Z_B$  ise; A ve B katyonlarının değerliğini gösterir. Her ikisi de tek değerlikli olan iki iyonun iyon değişimi,



şeklindedir.

Zeolit mineraller bilinen en iyi doğal iyon değiştirici malzemelerdendir (Ackley et al., 1991). Zeolitlerde dörtyüzlülerden oluşmuş iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olan  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  ve  $K^+$  gibi katyonlar; değişebilir katyonlar olarak adlandırılırlar. Bu değişebilir katyonlar herhangi bir iyonun derişik çözültisiyle temas ettirildiklerinde yapıdan uzaklaştırılabilir veya değiştirilebilirler (Dikmen, 2008). Bu değişim sonucunda zeolitlerin gözenek çapları ayarlanabilir.

Aslında bir zeolit için iyon değişimi, yapısında van der Waals kuvvetleriyle zayıf bağlı bulunan hareketli katyonların temas halinde oldukları çözültideki iyonlarla yer değiştirebilmeleridir (Ergun vd., 1996). Zeolitlerin iyon değişirme özelliği

genellikle değişecek iyonun cinsine, yarıçapına, yüküne, konsantrasyonuna, sıcaklığa, zeolitın gözenek boyutuna ve elektrostatik yüküne bağlıdır (Aktel, 2005). Bir zeolit mineralinin katyon değiştirme kapasitesinin, zeolit türlerine bağlı olarak farklı değerlerde bulunan zeolitın Si/Al oranının azalmasıyla ve boşluk çapının artmasıyla artacağı belirtilebilir (Ames, 1962). Zeolitlerde iyon değişimi dengesinde zeolit fazındaki değişimin tamamen gerçekteşiği ve değişebilir katyonların kafes yapısındaki tüm negatif yükü dengelediği kabul edilir (Tsitsishvili and Andronikashvili, 1992).

İyon değiştirme kapasitesi, iskelet yapısındaki +4 değerlikli Si yerine +3 değerlikli Al miktarının bir fonksiyonudur. Diğer bir ifadeyle Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacak sonuçta da yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerinin miktarı artacaktır.

İyon değişimini ifade etmek için kullanılan önemli bir gösterge iyon değişim kapasitesidir. Fakat bir zeolit için bu nicelik katyon değişim kapasitesi (KDK) olarak adlandırılır. Zeolitlerin önemli bir parametresi olan katyon değişim kapasitesi, zeolitın birim hacminde veya ağırlığındaki değişim yapabilecek katyonların sayısı olarak tanımlanır ve yukarıda tanımlanan sistem için ölçülecek iyon değişiminde,

$$KDK = \frac{V_{KCl}}{Z} \text{ meg/g}$$

formülü ile verilebilir. Burada,  $V_{KCl}$ ; KCl çözeltilisinin litre cinsinden hacmi ve Z ise; zeolitın gram cinsinden kütesini gösterir. Zeolitlerde katyon değişim kapasitesi milieşdeğergram/gram birimi ile verilir. Bu değer zeolitlerde 3–4 meg/g'a kadar varabilmektedir (Tsitsishvili and Andronikashvili, 1992). Bazı zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri Çizelđe 2.4'de verilmiştir.

**Çizelge 2.4** Bazı zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri.

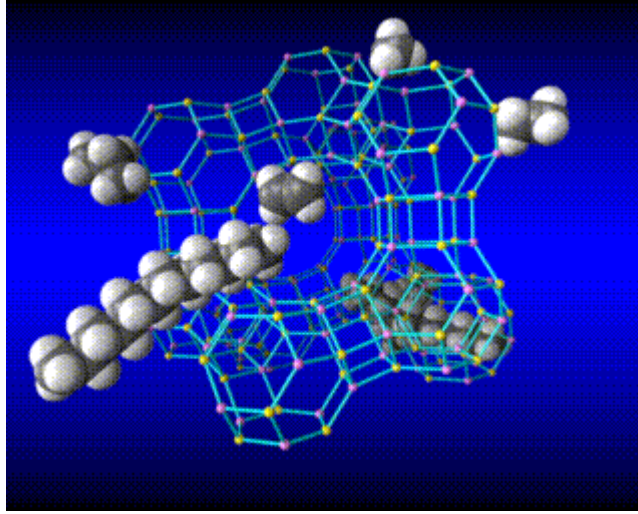
<b>Zeolit Adı</b>	<b>Katyon Değişim Kapasitesi (meg/g)</b>
Analsim	4,54
Şabazit	3,81
Klinoptilolit	2,54
Filipsit	3,87
Mordenit	2,29
Natrolit	5,26
Eriyonit	3,12

### 2.3.2 Adsorpsiyon özellikleri

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri daha önce de bahsedildiği gibi, bal peteğine benzeyen mikrogözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Mikropencerelerle birleştirilerek bir boşluk veya kanal sistemi oluşturan bu mikrogözenekler, normal oda sıcaklığında su ile dolu durumdadır. Zeolitik su olarak anılan bu su, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşır ve bu olay, diğer bazı su minerallerinin aksine, zeolitlerin önemli bir kesiminde kristal yapıda önemli bir değişikliğe neden olmaz.

Genellikle 350–400 °C’de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda oluşturduğu boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Ancak zeolitler, diğer mikro gözenekli yüzey soğuruculardan (silikajel, aktifkarbon ve alümina gibi) farklı olarak homojen bir mikropencere veya kanal giriş çapına sahiptir. Bu nedenle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük olanlar zeolit yapısının dışında kalır. Bu özelliklerinden dolayı zeolitlere **Moleküler Elek** adı verilir (Yücel ve Çulfaz, 1984; Breck, 1974).

Zeolitlerde adsorpsiyon olayı bir yüzey tutunmasından çok mikrogözeneklerin doldurulmasıdır (Pala, 2006). Zeolitler kuru ağırlığının %30’una kadar gaz veya sıvı moleküllerini adsorplayabilir (Towsted, 1980). Zeolitinin sahip olduğu kanallarda moleküllerin geçişi sembolik olarak Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.5** Zeolit kanalları içerisinde moleküllerin geçişi.

Zeolitlerin yapısındaki bu mikrogözeneklerin boyutu kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Silisyum-oksijen-alüminyum atomlarının oluşturduğu halkalı yapılar gözenekleri oluşturur ve bu gözeneklerin boyutu halkalardaki atom sayılarına bağlıdır. Si/Al oranı ve katyon bileşimi, kristal yapının anyonik niteliğini ve elektrostatik alan oluşumuna etkilemektedir. Böylece bu oran zeolitlerin adsorpsiyon kapasitelerini değiştirmektedir (Ouki and Kavannagh, 1996).

Yapıda bulunan silisyum atomlarının alüminyum atomlarına oranı 1 olduğunda katyon değişim sonuçları maksimum değerdedir. Si/Al oranı ne kadar düşükse zeolitin adsorblama kapasitesi o kadar yüksektir. Çizelge 2.5’de bazı önemli doğal zeolitlerin Si/Al oranları verilmiştir (Breck, 1974).

**Çizelge 2.5** Başlıca zeolitlerin Si/Al oranları.

<b>Zeolit</b>	<b>Genel Formül</b>	<b>Katyon</b>	<b>Si/Al Oranı</b>
Klinoptilolit	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Ca,Na,K	2,7-5,3
Eriyonit	$\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Na,K	3-4
Flipsit	$\text{K}_2\text{Ca}_{1,5}\text{NaAl}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	K,Ca,Na	1,3-2,9
Mordenit	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Ca,Na	4,4-5,5
Şabazit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Ca,K	1,4-2,8
Analsim	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na	2
Ferrierit	$\text{Mg}_2\text{NaCa}_{0,5}\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	K,Mg	3,2-6,2

Zeolitlerin adsorbent olarak tercih edilmesinde en önemli etkenlerden biri de düşük kısmi basınçlarda bile bazı sıvı ve gazlar için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir.

Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir, bunlardan birincisi arıtma ikincisi ise ayırmadır. Bu kullanım alanlarında genellikle zeolit adsorplayıcı özelliğinden yararlanılır. Bazı moleküler elek zeolitlerin ticari adsorbent uygulamaları Çizelge 2.6'da verilmiştir.

**Çizelge 2.6** Bazı moleküler elek zeolitlerin ticari adsorbent uygulamaları (Kurama, 1994).

<b>SAFSIZLAŞTIRMA</b>	<b>BULK AYIRMA</b>
1-Kurutma Doğalgaz (LNG içerikli) Parçalanmış gaz (Etilen tesisi) Yalıtkan cam Soğutucu	1-Normal/izoparafın ayırma
2-CO <sub>2</sub> uzaklaştırılması Doğalgaz Kroyojenik hava ayırma tesisi	2-Xylene ayırma
3-Sülfür bileşiklerinin uzaklaştırılması Doğalgaz ve sıvılaştırılmış petro gazının temizlenmesi	3-Olefin ayırma
4-Kirlilik önleme Hg NO <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> 'ün uzaklaştırılması	4-Havadan O <sub>2</sub> ayırma
	5-Şeker rafinasyonu

### 2.3.3 Katalizör özellikleri

Katalizör pozitif ve negatif olmak üzere iki gruptan oluşan, kimyasal bir tepkimenin hızını arttıran veya yavaşlatan maddelere denir (Erdik ve Sarıkaya, 1997).

Katalitik reaksiyonlar, kristalin katalizörlerinin boşlukları içerisinde gerçekleşir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılacak malzemenin gözenek boyutları mutlaka reaksiyona girecek malzemelerin içeri girebileceği boyutlarda olmalıdır (Kurama, 1994).

Zeolitlerin katalizör olarak kullanılabilmesi onların moleküler elek olma ve yüksek asidik özellikleri ile ilişkilidir. Diğer bir ifade ile zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler. Fakat doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygun olmamaları sentetik zeolit kullanımını gündeme getirmiştir (Dikmen, 2008). Klinoptilolitlerin günümüzdeki kullanım şeklinin temelini oluşturan ilk çalışmalar, 1958 yılında hidrojen iyonunun asidik özellikleri ve asidik stabilitesi, çok değerlikli metal katyonları ayrıca Zeolit X'in katyondan arınmış yapısı ve Zeolit A'nın yeni şekil-seçimli yapısının geliştirilmesi ile başlamıştır (Flanigen, 1978).

Geniş yüzey alanları, kristal yapılarında ve dolayısıyla gözenek yapılarındaki belirlilik ve düzenlilik, sentetik zeolitleri katalitik uygulamalar içinde çekici kılmaktadır. Bu alanlardaki uygulamalarda daha çok sentetik zeolit kristalleri kullanılmaktadır. Zeolit katalizörlerin başlıca uygulama alanları parçalanma, alkillenme, hidrojenlenme, metil alkolden benzin eldesi ve izomerleşme şeklindedir (Öğütçü, 2007). Sentetik zeolitlerin kullanım alanları Çizelge 2.7'de gösterilmiştir.



**Çizelge 2.7** Sentetik zeolitlerin katalizör olarak kullanımları (Kurama, 1994).

1-Hidrokarbon Dönüşümü Alkilleme Kraking Hidrokraking	3-Seçimli Şekillenme Dehidratasyon Metanolden Benzin Eldesi Organik Kataliz
2-İzomerleşme Hidrojenasyon ve Dehidrojenasyon Hidroalkilleme Metanlaşma	4-İnorganik H <sub>2</sub> S Oksidasyonu NO <sub>2</sub> İndirgenmesi CO Oksidasyonu H <sub>2</sub> O__O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> Dönüşümü

#### 2.4 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanda kullanılabilir olduğu 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen, o yıllarda doğada çok az miktarlarda bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır (Dikmen, 2008). Fakat 1950'li yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir.

Zeolitler; iyon değişim işlemlerinde gösterdikleri yüksek seçicilik, asit ortam dayanımları, adsorpsiyon ve moleküler elek özellikleri, düşük kullanım maliyetleri, silis içeriği, açık renkli olma, hafiflik ve küçük kristalin gözenek yapısı gibi özellikleri nedeniyle, günümüzde birçok endüstriyel işlemde başarı ile kullanılmaktadır (Pala, 2006).

Son yıllarda dünyada büyük bir önem kazanan doğal zeolitlerin yukarıdaki özelliklerinden yararlanılan alanlar 3 ana grupta toplanabilir.

- Tarım ve Hayvancılık
- Endüstri
- Diğer Kullanım Alanları

## **2.4.1 Tarım ve hayvancılık**

### **2.4.1.1 Hayvan beslenmesi ve sağlığı**

1965 yılından beri Japonya'da yapılan çalışmalar neticesinde, genç ve olgun domuz gıda istihkaklarının ağırlıkça %16'dan fazlasının %5 klinoptilolit ile normal diyet hayvan besini içerdiği tespit edildi. White ve Ohlrogge'nin yaptığı çalışmalar sonucunda, proteinsiz azotlarla işkembe sıvısındaki yüksek miktardaki  $\text{NH}_4^+$ 'n toksik etkisinin azaltılması sağlandı, buna örnek olarak üre ve bire verilebilir. Hayvan bağırsağında bulunan ve  $\text{NH}_4^+$  içeren bir zeolit azot-seven bakterilerin büyümesini destekleyerek hayvan sağlığına katkıda bulunur; zeolit sağlığıa zararlı ağır metalleri emebilir, veya bağırsak sisteminin pH'nı sade bir şekilde düzenleyebilir, mide hastalıklarının şiddetinin azalmasında ya da daha az karşılaşılmasında da katkı sağladığı tespit edilmiştir (White and Ohlrogge, 1974). Çeşitli doğal zeolitler ile domuz, tavuk ve geviş getiren hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda, hayvan besinlerine %5 ve %10 oranlarda zeolit ilavesinin; normal beslenmeye oranla daha hızlı büyüme, dışkılardan kaynaklanan kötü havanın ortamdaki uzaklaştırılması, ilk yumurta bekleme sresinin azaltılması ve yüksek yumurta verimi beslenme için gereken ürün miktarı azalması ile bağlantılı olarak, artan kar marjı gibi olumlu etkilere neden olduğu ortaya çıkarılmıştır. Zeolit katkının diğer bir avantajı da hayvan dışkılarıyla havaya karışan hastalık yapıcı ve gelişmeyi önleyici etkilere sahip amonyak ve  $\text{H}_2\text{S}$  gazının yapı içerisinde adsorbe edilmesidir. Böylece ahır içerisinde kuru, temiz ve daha az kokulu bir yaşam ortamı yaratılmaktadır (Mumpton, 1999).

### **2.4.1.2 Tarım bilimi ve bahçecilik**

Doğal zeolitler dünyanın birçok ülkesinde kil fakiri topraklarda, güçlü seçicilik özelliklerinden dolayı kimyasal gbrelelere ek olarak kullanılmaktadır. Zenginleştirilmiş zeolitlerin toprak düzenleyicisi olarak kullanılmasıyla buğday ürünlerinde %13–17 oranında verim artışı sağlandığı rapor edilmiştir. K-gübresi olarak kullanılan bir zeolit kasımpatı gibi bitkilerin büyüme ortamını iyileştirmiş ve daha az su almasına karşın her gün sulanan bitkiler gibi büyüme göstermiştir. Mekanizması tam olarak tespit

edilememesine karşın İtalya’da doğal zeolitler meyve ağaçlarına zarar veren yaprak bitlerinin öldürülmesinde etkili olarak kullanılmıştır. Küba’da zeoponik alt tabakaların kullanılmasıyla ticari olarak domates ve salatalıklar açık havada yetiştirilmiş ve halen Moskova’da zeoponik sentetik topraklar kullanılarak kışın sebzeler seralardan sağlanmaktadır (Mumpton, 1999). Bu şekilde yetiştirilen domatesler aşağıda gösterilmiştir.



**Şekil 2.6** Küba’da yetiştirilmiş zeoponik domatesler.

Zeolitler su tutma özellikleriyle gerek toprağın ekim öncesi hazırlanması gerekse amonyum bazlı gübrelerin (nitrojen kaynağı olarak kullanılan) toprağa verdikleri aşırı konsantrasyon değerlerindeki toksik etkinin önlenmesi için amonyum iyonlarının zeolit yapı içerisine alınarak uzun zaman aralıklarında toprağa geri verilmesi ile etkin gübre kullanımı ve birim maliyette tasarruf gerçekleşmektedir (Kurama, 1994).

### **2.4.1.3 Suda yetiştirme**

Doğal zeolitler suda yetiştirmede üç rol oynarlar; (i) üretme çiftliklerinden amonyumu çıkarmak, taşımak ve akvaryum sularında kullanmak için; (ii) akvaryum ve taşımada havalandırma sistemleri için oksijen oluşturmada; (iii) balık istihkaklarını tamamlamak için. Neapolitan sarı sünger taşlarından Phillipsite karides-kültürü depolarındaki atık tuzlu sudan  $\text{NH}_4^+$ 'yı çıkarmakta kullanılmıştır. Dışkı yada kullanılmış yemek artıklarının çürümesiyle oluşan  $\text{NH}_4^+$ 'nın zeolit'in iyon değişim yeteneği ile çoğu yer değiştirilmiş ve üretme çiftliklerindeki sularda yeniden dolaşımı gerçekleştirilmiştir. Amerika'da tanecikli klinoptilolitin en azından 4 markası hala ev akvaryumlarının filtrelerinde kullanılmaktadır. Hatta bazı yazarlara göre doğal zeolitlerin alabalık istihkaklarına az miktarda eklenmesiyle biokütle ürünlerinde %2'den %10'a varan artış yaşandığı söylenmektedir (Mumpton, 1999).

### **2.4.1.4 Hayvan-atık işleminde**

Doğal zeolitlerin önceden bahsedilen yetenekleri ile (i) hayvan ziyanında sıvı tutma özelliği ile azotu artırmak ve kötü kokuları azaltmada (ii) dışkı kullanımının rahatlığı için nem içeriğini kontrol etmede ve (iii) gübrede anaerobik sindirim ile üretilen metan gazını temizlemede kullanılmaktadırlar. Hava gazı temizleyicisi olan bir zeolit havadan  $\text{NH}_3$ 'ü ayıklayarak kümes hayvanları ortamlarının düzeltilmesinde daha soğuk havalarda ısı kaybı olmaksızın havalandırmaya eşlik edecek şekilde kullanılmıştır. Daha fazla büyük baş hayvan ve kümes hayvanının bulunduğu yerlerde taşıma maliyetlerini azaltmak için kullanılmış ve şimdiye kadar nüfusun çok olduğu alanlarda hava kirlenmesini azaltmada kullanılmaktadır (Mumpton, 1999).

## **2.4.2 Endüstri**

### **2.4.2.1 İnşaat**

Volkanik kül ve başkalaşmış tüfler hafif kesme taş olarak 2000 yıldır kullanılmaktaydı. Fakat 1950 den beri zeolitlerin doğasının anlaşılmasıyla tanındı.

Onların düşük hacim yoğunluğu, yüksek geçirgenliği ve homojenliği, pahalı olmayan yapıtaşlarını kolayca testereyle kesilebilmesine katkı sağlamıştır. Tuffo giallo napolitano'dan imal edilen ve kolayca kesilebilen zenginleştirilmiş şabazit-filipsit karışımı Roma döneminden beri İtalya'nın merkezinde kullanılmaktadır. Bu malzeme ile yapılmış bir Katedral Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.7** Tuffo giallo napolitano 'dan yapılmış bir Katedral (Naples, İtalya).

Katedral'in yapılmış olduğu malzemenin çıkarıldığı yer Eski Roma'da en önemli inşaat ham maddesi olan pozzolanic içermektedir. Buradan sağlanan benzer malzemeler çimento üretiminde kullanılmıştır (Mumpton, 1999). Özellikle bu sektörde zeolitlerin kullanıldığı en önemli örnek, ABD'da inşa edilen 386 km uzunluğundaki su kanalıdır. Yapımı için gerekli olan Portland çimento miktarının yaklaşık %25'nin zeolit katkı çimento ile sağlanması yaklaşık 1 milyon dolarlık bir kazanç sağlamıştır. Zeolit katkısı çimentoda stabiliteyi sağlamaktadır (Kurama, 1994). Zeolitler hafif agrega olarak Avrupa'da özellikle İtalya'da kullanılmaktadır. Doğal zeolit malzemenin 1200

ve 1400 °C aralığında ısıtılmasıyla mükemmel nitelikli agregalar elde edilmiştir (Mumpton, 1999).

#### **2.4.2.2 Su ve atık su arıtma**

Doğal zeolitler ilk olarak belediyelerin sularında ki  $\text{NH}_4^+$  nın ayıklanması için, büyük ölçekli iyon değişimi işlemlerinde kullanılmıştır. Özellikle klinoptilolit içerikli doğal zeolitler lağım suyu arıtma tesislerinde 3. derece atık sulardan  $\text{NH}_4^+$  nın  $>97\%$  sini başarılı bir şekilde uzaklaştırmıştır. Zeolitler bakteri nitratlaşması için ideal büyüme ortamı sağlamıştır. Lağım sularında bulunan P ve  $\text{N}_2$ 'yi çıkarmak için organik reçineler ek olarak sıklıkla doğal zeolitler kullanılmaktadır. 1970'lerden günümüze kadar doğal zeolitlerin (klinoptilolit) iyon değişim özelliği kullanılarak her günde 1 milyon galon suyun tekrar kullanımı Denver'da zeolit dolu kolonlarla gerçekleştirilmektedir. Bu işletmenin klinoptilolit dolu sütunları Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.8** Denver'da su arıtma tesisinin klinoptilolit doldurulan sütunları.

Avrupa’da içme sularının arıtıldığı tesislerde süzme işlemi önceleri çok yavaş işliyordu, zeolitlerin bazı işlemlerden sonra süzme katmanlarına eklenmesiyle süzme oranı üç katına çıkarılmış ayrıca süzüntüde kalan maddelerin verdiği zararlı etkiler en aza indirilmiştir. Özellikle Ukrayna’da içme suyunda fazla miktarda bulunan  $Pb^{+2}$ , nin çıkarımı için doğal zeolit tabanlı keşfedilen pahalı olmayan bir yol sayesinde içme suyundan kurşun gideriminde de oldukça iyi şartlar sağlamıştır (Mumpton, 1999).

#### **2.4.2.3 Soğurma ve kataliz**

Doğal zeolitler moleküler elek olma özelliklerinden dolayı petrolün ve hidrokarbonların arıtılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır. Ama bu işlemlerde sentetik zeolitler ticari olarak daha verimli oldukları için çok daha fazla tercih edilmektedir. Doğal zeolitlerin kullanılmasıyla, araştırmacılar asitli gazların kurutulması ve arıtılmasında ilerleme gerçekleştirdiler. Örneğin mordenit ve şabazit asitli ortamlarda sürekli olarak bükülmeden direnebilir, ayrıca kullanılmış doğalgazdan  $CO_2$  ve su çıkarmak gerektiğinde kullanılabilir. Amerikan patentli bir şirket Los Angeles’teki arazi doldurma işlemleri sırasında açığa çıkan metanı temizleyerek içinden  $H_2O$ ,  $H_2S$  ve  $CO_2$  ayırmak için zeolitlerin basınçlı-çevirme- soğurma yeteneğinden faydalanmıştır. Bu şirketin kurmuş olduğu sistem Şekil 2.9’da gösterilmektedir. Japonya’da küçük zeolit soğurma tesislerinde hastaneler için havadan zenginleştirilmiş  $O_2$  oluşturulur aynı zamanda balıkların üremesinde ve taşınmasında, kötü şekilde hava kokan restoranlar için de zeolitlerin soğurma özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Zeolitlerin kataliz kapsamındaki uygulamaları ise; (i) Mobil ticaret şirketi tarafından doğal zeolitler kullanılarak seçici-kalıplar üretilmesi, (ii) bir hidrojen dönüştürücüde doğal mordenit kullanılarak ksilen ve benzenden toluen elde etmek için hidrokarbon dönüştürme katalizörü geliştirilmesi, (iii) Macaristan’da, klinoptilolitin iyon değişim özelliği kullanılarak toluenin hidrometillenmesi için bir katalizör geliştirilmesi, (iv) n-bütenin izomerizasyonu için, dimetil eterin metanole dehidrasyonu ve asitlerin asetaldehite hidrasyonu için doğal zeolitlerin kullanılmasıdır (Mumpton, 1999).



**Şekil 2.9** NRG şirketine ait olan basınç-çevirme-soğurma ünitesi.

#### **2.4.2.4 Nükleer atık ve radyoaktif serpinti**

Bu sektörde doğal zeolitler ilk olarak nükleer reaktörler ve depolarındaki düşük düzeyli radyoaktif sızıntılarla suya karışan  $Cs^{137}$  ve  $Sr^{90}$ 'ı çıkarmak için kullanılmıştır. Doğal zeolitler bazı organik reçinelerle karıştırılırlarsa özellikle belirli radyonükleidler için (örn;  $Sr^{90}$ ,  $Cs^{137}$ ,  $Co^{60}$ ,  $Ca^{45}$  ve  $Cr^{51}$ ) nükleer bozunmalara karşı çok dayanıklı ve üstün bir seçiciliğe sahip olurlar. Özellikle Avrupa'da klinoptilolit nükleer enerji santrallerindeki atık sulardan Sr ve Cs'yi çıkarmak için halen kullanılmaktadır. Nükleer testler ve kazalardaki radyoaktif serpintilerin arıtılmasında zeolitler kullanılmaktadır. Özellikle Çernobil nükleer felaketinden sonra, Çernobil santrali çevresindeki otlaklardaki bitkilerde biriken  $Cs^{137}$ 'nin çıkarılmasında kullanılmıştır. Ayrıca Bulgaristan'da bu felaketten sonra zeolitten yapılmış haplar ve bisküviler insanların tüketimine sunulmuştur. Böylelikle bağırsakta biriken  $Cs^{137}$  ve  $Sr^{90}$ 'nın vücutta özümlemesi minimize edilmeye çalışıldı (Mumpton, 1999).



### 2.4.3 Diğer kullanım alanları

Zeolitler özellikle bazı tıbbi uygulamalarda çok kullanılmaktadır, bunlar; böbrek hastalarının hemodiyalizi boyunca hemodiyaliz sıvısında oluşan amonyumu çıkarmak ve böylelikle bir evden diğer eve kolayca taşınıp tekrar kullanımını kolaylaştırmak, mide asitinin ayarlanmasıyla mide ülserlerinin tedavisi son olarak cerrahi kesik ve yaralarda iyileşme zamanının kısalması olarak özetlenebilir. Ayrıca doğal zeolitlerin bakteri yok edici reaktivitesi ve kanser hücreli bölgelerdeki etkileri hala araştırılmaktadır (Mumpton, 1999).

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su alıp verme özelliklerinden yararlanılarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir. Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherlerinin, kağıt endüstrisinde dolgu malzemesi olarak payı hergün biraz daha artmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır işte bu özelliklerinden dolayı kağıt dolgu maddesi olarak doğal zeolitler kullanılmaktadır.

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu nedenle katkı maddesi olarak sentetik zeolitler fosfatların yerine kullanılmaktadır. Son yıllarda doğal zeolitlerin de bu alanda kullanılmasına yönelik bazı çalışmalar devam etmektedir.

Zeolitlerin metalurji alanındaki uygulamaları ise, çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalürjik faaliyetlerden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayisinde  $\text{CaCO}_3$  ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanlar %90 oranında yokedelebilmektedir (Yılmaz, 2005).

## BÖLÜM 3

### KLİNOPTİLOLİT

#### 3.1 Kristal Yapı ve Sınıflandırma

Klinoptilolit, höylandit sınıfı minerallerin silika yönünden zengin bir üyesi olup dünyada en çok bulunan doğal zeolitler arasındadır. Doğal klinoptilolit ve höylandit aynı kristal yapıya sahip fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir (Dikmen, 2008). Klinoptilolit monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristalleştiği için adı latince eğik hafif taş anlamındadır (Yılmaz, 2005).

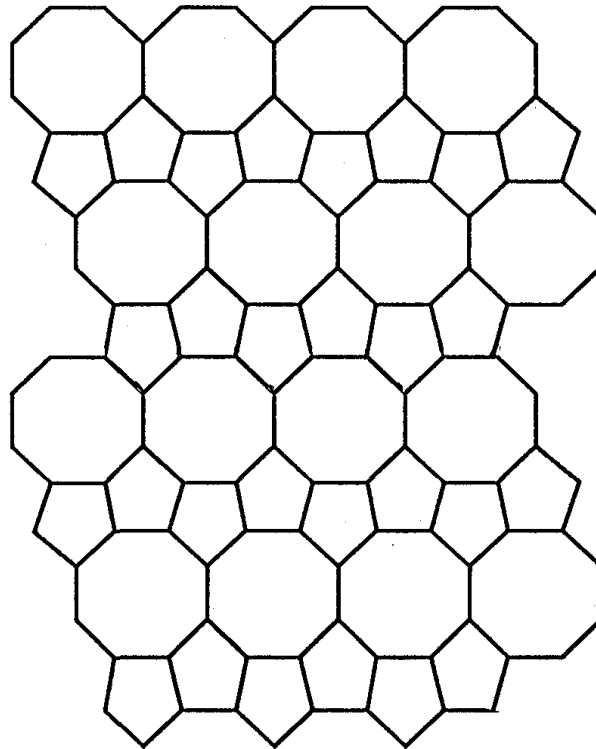
Zeolitlerin özelliklerini belirlemede Si/Al oranı ve katyon içerikleri sıkça kullanılmaktadır. İlk keşfedildiği günden itibaren birbirinin aynı kabul edilen klinoptilolit ve höylandit aslında bazı özellikleri ile farklıdır. Höylandit ve klinoptiloliti birbirinden ayırabilmenin en iyi yolu da iki malzeme için bu özelliklere bakmaktır. Klinoptilolit silika bakımından höylandite göre daha zengindir ve sıcaklığa daha fazla dayanıklıdır. Bu tip zeolitlerin Si/Al oranları höylandit için yaklaşık 2,7'nin altında, klinoptilolit için 5,3 ün üzerindedir. Sonuç olarak Mumpton'ın yapmış olduğu, Si/Al>4 olan zeolitlere klinoptilolit Si/Al<4 olan zeolitlere höylandit tanımı günümüzde çoğu yazar tarafından kabul edilmektedir (Gottardi and Galli, 1985).

Zeolitlerin Si/Al oranı o zeolitin ısıya karşı dayanıklılığının bir göstergesidir. Bu nedenle höylandit, klinoptilolite oranla ısıya daha az dayanıklıdır. Örneğin klinoptilolit kristal yapısını 700 °C' ye kadar koruyabilmesine rağmen höylandit 350 °C'den sonra tamamen amorflaşmaktadır (Ünaldı, 1995).

Klinoptilolitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de, yapısı ise Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekil 3.1'deki yapıda kesişme noktaları Si<sup>+4</sup> veya Al<sup>+3</sup> iyonlarını, çizgiler ise oksijen köprülerini göstermektedir.

**Çizelge 3.1** Klinoptilolitin kimyasal ve fiziksel özellikleri.

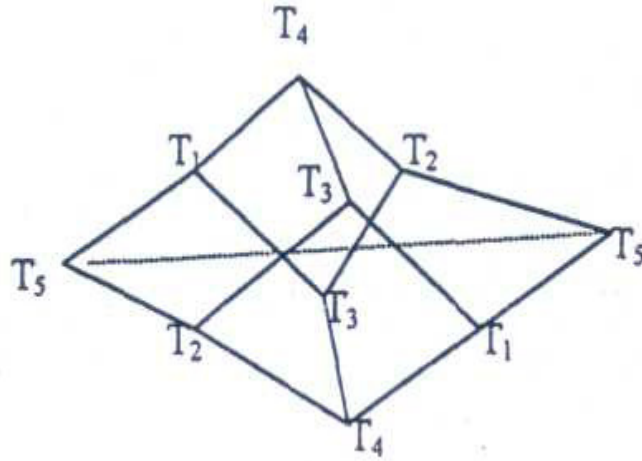
Kimyasal Formülü	$(K_2,Na_2,Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$
Sınıf/ Alt Sınıf/ Grubu	Silikatlar/ Teknosilikat/ Höylandit
İkincil Yapı Birimi	4-4-1
Birim Hücre Parametreleri	$a=17,62 \text{ \AA}$ , $b=17,91 \text{ \AA}$ , $c=7,39 \text{ \AA}$ , $\beta = 116^\circ 16'$
Kristal Sistemi	Monoklinik (C2/m)
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Sertlik	3,4-5 (yüzeyde daha yumuşak)
Parlaklık	Camsı, inci gibi
Özgül Ağırlığı	2,2 (çok hafif)
Işık geçirgenliği	Saydam, yarı saydam
Bulunduğu Yerler	Türkiye, ABD, Avusturya, Bulgaristan, Kolombiya, Kanada, Almanya, İtalya, Japonya, Çin, Hindistan, Yeni Zelanda



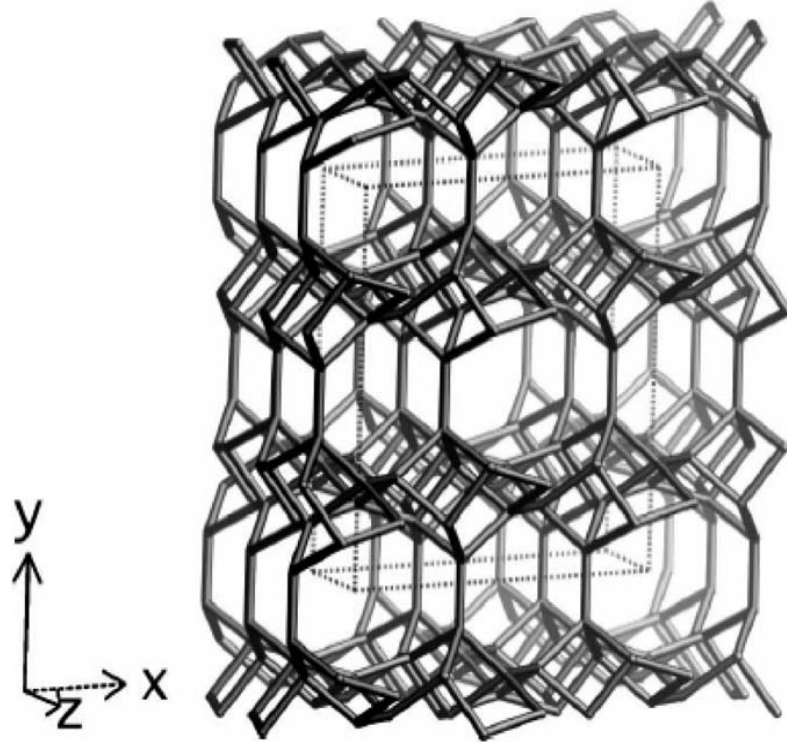
**Şekil 3.1** Klinoptilolit yapısı (Ünaldı, 1995).

Yukarıda belirtilen kimyasal formülü ile klinoptilolit, yapısında en çok sodyum, magnezyum, kalsiyum ve potasyum minerallerini bulundurmaktadır. Kristal yapıda temel birim olan  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  tetrahedralleri birleşerek, ikincil yapı birimi (SBU) olarak adlandırılan kompleks 4–4–1 halkalarını oluşturur. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesi ile sekizli (8 adet  $\text{TO}_4$  tetrahedrali içeren) ve onlu (10 adet  $\text{TO}_4$  tetrahedrali içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece klinoptilolit kristal yapısı tamamlanmış olur (Breck, 1974).

Klinoptilolit kristal yapısını oluşturan 4–4–1 halkalarının bağlantışı ve böylece oluşan klinoptilolit üç boyutlu kristal yapısı aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



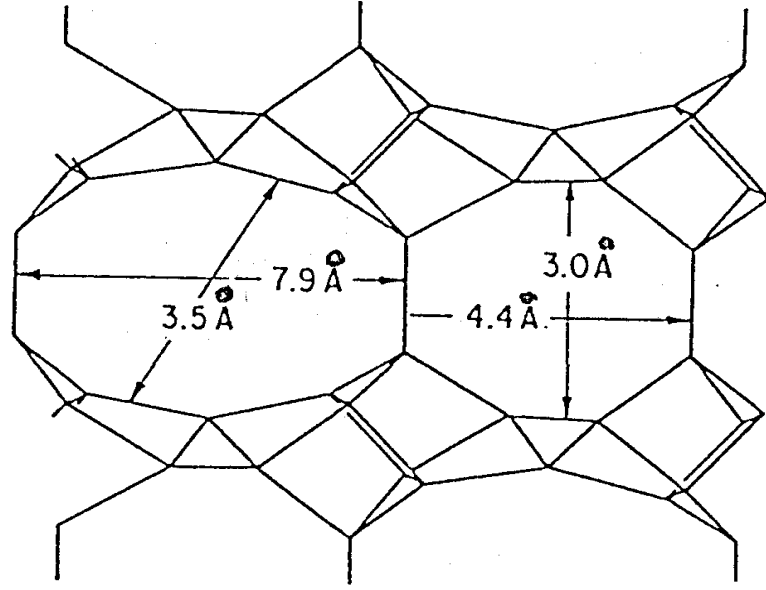
**Şekil 3.2** Klinoptilolit kristal yapısını oluşturan 4–4–1 halkalarının bağlantışı (Breck, 1974).



Şekil 3.3 Klinoptilolitin üç boyutlu kristal yapısı (Barros et al.,1997).

Klinoptilolitin kristal yapısında görülen dört, beş ve altı elemanlı halkaların oluşturduğu katmanlar, ac düzlemi üzerinde olup oksijen köprüleriyle birbirlerine bağlanmıştır. Bu bağlanmalar sonucunda katmanlar arasında iki boyutlu, kesişen kanallar meydana gelir. Bu kanal girişleri ise Şekil 3.4'te gösterildiği gibi iki farklı eliptik pencereden oluşur. Bu pencerelerden birinin boyutu  $7,9 \times 3,5 \text{ \AA}$ , diğeri ise  $4,4 \times 3,0 \text{ \AA}$  dolaylarındadır.

Klinoptilolitin gözeneklerinde bulunan üç tip su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar dış su, zayıf bağlanmış zeolitik su ve sıkı bağlanmış zeolitik su olarak gruplandırılmıştır. Dış su, toz haldeki örneğin yüzeyinde adsorplanmıştır ve ortamdaki ısı ile  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ayrılabilir. Diğer su molekülleri ise katyon konumlarının yanı sıra gözeneklerde bulunan belirli su molekülleri konumlarını da işgal edebildikleri belirlenmiştir (Ateş, 2006).



Şekil 3.4 Klinoptilolitin ab kristal düzlemi (Ünaldı, 1995).

### 3.2 Katyon Konumları

Klinoptilolitin kristal yapısı Şekil 3.3’de gösterildiği gibi, katyonların farklı konumlarda birleşmesi ile oluşan halkaların oluşturduğu bir kanallar sistemidir. Klinoptilolitin katyon konumları Şekil 3.5’te gösterilmiş olup, kristalin yapısı ab yüzeyinden bakıldığında (0 0 1) kristalografik yüzeyine dik c eksenini boyunca birbirine paralel konumda bulunan, 8 (3,3x4,6 Å) T ve 10 (3,0x7,6 Å) T’li halkalardan, bc yüzeyinden bakıldığında ise (1 0 0) kristalografik yüzeyine dik a ekseninde bulunan 8 (2,6x4,7 Å) T’li halkalardan oluşmaktadır (Ünaldı, 1995).

Çeşitli bilim adamlarının yapmış olduğu çalışmalar sonucunda klinoptilolitin, değişebilir katyonlarından olan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonlarından  $\text{K}^+$  iyonu; M(3) konumunu,  $\text{Mg}^{+2}$  iyonu; M(4) konumunu,  $\text{Na}^+$  iyonu; M(1) konumunu ve  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu ise M(2) konumunu işgal etmekte olduğu ortaya çıkarılmıştır (Ackley et al. 1992).



## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMA

Enli Madencilik Şirketi'nin "NFM 9000, Agro-Clino" isimli ürününden elde edilen Gördes klinoptiloliti üzerinde yapılan deneysel çalışmalar altı aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama; klinoptilolitin ağır metal formlarının hazırlanması, ikincisi; numunelerin x-ışını kırınım desenlerinden birim hücre parametreleri, % mineral içerikleri ve k kristalizasyon değerlerinin hesaplanması, üçüncüsü; numunelerin XRF kimyasal analiz sonuçlarından hareketle iyon değişim ve seçicilik yüzdelerinin hesaplanması, dördüncüsü; numunelerin XRF ve XRD sonuçlarından faydalanarak SEM görüntülerinin yorumlanması, beşincisi; numunelerin TGA/DTA analizlerinin yapılması ve son aşama ise numunelerin Infrared analizlerinin yapılmasıdır.

#### 4.1. Doğal Klinoptilolitin Ağır Metal Formlarının Hazırlanması

Gördes yöresi klinoptilolitinin  $Ag^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  ağır metal formları 0,1 N ve 1 N olmak üzere iki farklı normalitede hazırlanmıştır. Her bir normalitedeki çözeltilere atılacak madde miktarı,

$$m = NeV/1000$$

formülüyle hesaplanmış olup burada m, gram cinsinden çözünen madde miktarı, N; çözeltilerin normalitesi, V;  $cm^3$  cinsinden çözeltilerin hacmi ve e; çözünen maddenin eşdeğer gramıdır. Bir tuz için eşdeğer gram, tuzun molekül ağırlığının toplam katyon değerliğine bölünerek bulunur. Hazırlanan çözeltilerde normalitelerin çok yüksek olmamasına rağmen pH ayarlamaları yapılmış ve 6–7 arasında tutulmaya çalışılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler ise  $Ag^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  nitrat formlarıdır (Ünaldı, 1995).

Ağır metal katyonların 0,1N ve 1N'lik iyon değiştirilmiş formları, Isıtmasız Yığın Yöntemi ile hazırlanmış olup, bu yöntemde her bir kimyasal maddenin 100 ml'lik



saf su ile 0,1N ve 1N'lik çözeltiler hazırlanmış, her bir çözeltinin içine 300 mesh'e kadar öğütülmüş 5'er gramlık Gördes klinoptiloliti konulmuştur. Herhangi bir elekte 1 inc<sup>2</sup>'ye düşen delik sayısına 1 mesh denilmektedir. Klinoptilolitin çözeltide tutulma süresi 72 saat olup belirli aralıklarla karıştırılmaları sağlanmıştır. Klinoptilolit ve çözelti oda sıcaklığında 72 saat temasta bırakıldıktan sonra çözelti süzülerek numunenin yaklaşık olarak kaynama sıcaklığındaki saf su ile 8 defa yıkanmaları sağlanmış, yıkanmış numuneler 110 °C'de 16 saat kurutulmuş ve analizler için saklanmıştır (İnel et al., 1991; Ünalı, 1995).

#### 4.2 XRD (X-Işınları Kırınım) Analizi

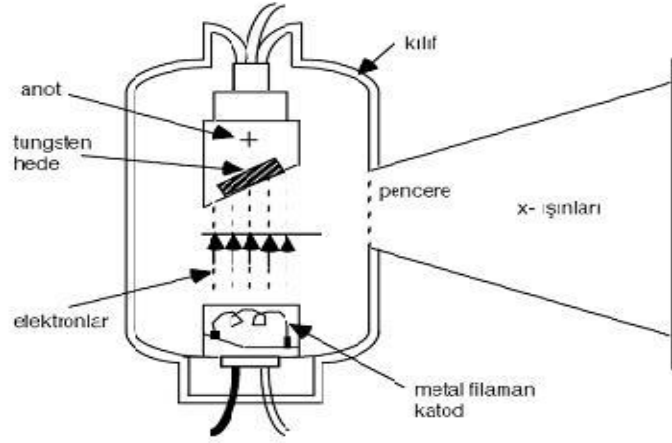
X ışınları, 1985 yılında Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş, daha sonra 1912 yılında Von Laue x-ışınlarının kristallerden kırınımını (difraksiyonu) keşfederek x-ışınlarının dalga karakterine sahip olduğunu göstermiştir. Bu deneylerin raporlarından yararlanan Bragg kırınım için gerekli olan şartları, daha basit matematiksel bir formda, kendi adıyla anılan bir yasa ile ifade etmiştir.

X-ışınlarının ilk keşfedildiği yıllarda x-ışını üretilmesinde Roentgen tüpü (Gaz tüpü) adı verilen tüpler kullanılmış olsa da günümüzde x-ışını üretmek için Coolidge tüpler kullanılmaktadır. Yüksek vakumlu Coolidge tüplerde, yaklaşık 3 Amper'lik küçük bir batarya akımı ile ısıtılan tungsten flamandan yayılan elektronlar, anot katot arasına uygulanan V gerilimi altında hızlandırılarak, anoda çarptırılır. Anot ise bir ucuna istenilen metal hedef yerleştirilen, su ile soğutulan bakır bloktur. Coolidge tüpünün anodu ile katodu arasına 10 kilovolt ile 1 milyonvolt arasında hızlandırıcı potansiyel farkları uygulamak suretiyle değişik dalga boyu sınırlarında, x-ışınları oluşturulur.

X-ışınları, çok kısa dalga boylu, yüklü olmayan ve fotoğraf filmini etkileyebilen elektromanyetik dalgalardır. Yüksek enerjili oldukları için her madde de kolaylıkla fotoelektrik olay oluştururlar ve gazları iyonlaştırırlar.

Bir kristal, düzenli atomlar dizisinden oluşur ve bunların her biri kendisine çarpan elektromanyetik dalgaları saçabilirler. Bir kristal üzerine düşen monokromatik x-ışınları demeti, kristal içinde her doğrultuda saçılacaktır, fakat atomların düzenli

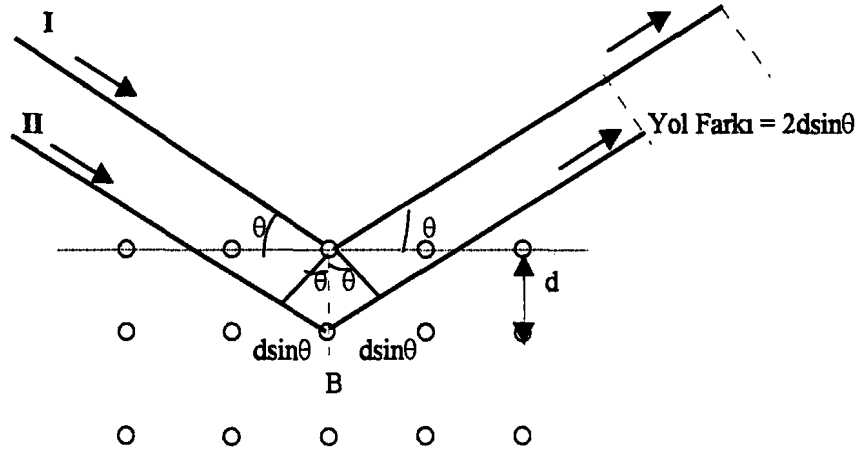
diziliş nedeniyle, dalgalar belirli yönlerde, birbirini destekleyici yönde girişirken, başka yönlerde de yok edici girişim yaparlar.



**Şekil 4.1** Coolidge (Flamalı) tüp (internet4).

Dalga boyu  $\lambda$  olan x-ışını demeti, aralıkları  $d$  olan Bragg düzlem ailesi ile  $\theta$  açısı yapacak şekilde Şekil 4.2’de olduğu gibi kristal üzerine düşürülürse, ışın demeti birinci ve ikinci düzlemlerde belirtilen atomlardan geçer ve bunların her biri ışın demetinin yalnızca bir kısmını rastgele doğrultularda saçar.

Saçılan ışınlardan yalnızca paralel ve aralarındaki yol farkı  $\lambda$  nın katı olanlar arasında yapıcı girişim oluşur. Gelen ışınlar üzerine konan ilk koşul, bunların ortak saçılma açılarının ilk demet geliş açısı olan,  $\theta$  ya eşit olmalıdır.



Şekil 4.2 X-ışınlarının kübik kristalden saçılması

İşte bu koşullar birleştirildiğinde ortaya x-ışınları analiz yöntemlerinde kullanılan Bragg kırınım yasası olan,

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

formülü çıkmaktadır.

$\lambda$  ve  $\theta$  değişkenlerinin birini değiştirerek, geliştirilen üç temel kırınım yöntemi bulunmaktadır. Bunlar Laue yöntemi, Döner kristal metodu ve toz kırınım yöntemidir. Numunelerin özelliklerine ve amaca göre bu yöntemlerden birisi seçilerek x-ışınları analizleri yapılmaktadır. Bu çalışmada toz kırınım yöntemi kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının x-ışını kırınım desenleri, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü X-Işınları Laboratuvarında bulunan Rigaku marka x-ışınları cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz, voltajı 40 kilovolt ve çalışma akımı 30 miliamper olan Cu  $K_{\alpha 1}$  x-ışınları tüpü, sintilasyon sayacı, geniş açılı açılölçer ve standart bir numune tutucusundan oluşur. Kullanılan x-ışınlarının dalga boyu ise  $1,5418 \text{ \AA}$ 'tür. X-ışınları kırınım desenleri alınırken kullanılan ölçüm koşulları ise, tarama hızı 2 derece/dakika, tarama aralığı 5–50 derece ve tarama adımı 0,020 derecedir.

#### 4.2.1 Numunelerin birim hücre parametrelerinin elde edilmesi

Monoklinik yapıya sahip klinoptilolit "h k l" Miller İndisleri ile a, b, c ve  $\beta$  birim hücre parametreleri arasındaki genel bağıntı,

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

şeklinde olup en büyük pikten başlanarak d ile h k l değerleri denklemde yazılıp çözümü olabilecek dört bilinmeyenli dört denkleme indirgenerek a, b, c ve  $\beta$  birim hücre parametreleri bulunur. Bu parametrelerden hareketle monoklinik yapının birim hücre hacmini veren,

$$V = abc \sin \beta$$

formülünden yararlanılarak birim hücre hacmine ulaşılır.

#### 4.2.2 Numunelerin yüzde klinoptilolit içeriklerinin hesaplanması

Bir minerale ait herhangi bir pikin şiddeti, her şeyden önce bu mineralin karışım (kayaç) içindeki miktarına bağlıdır, bu ilişki;

$$X_a = \frac{I_{ax} \mu_m}{I_{al} \mu_a}$$

şeklindedir, burada  $X_a$ , a mineralinin karışım yüzdesi,  $I_{ax}$ ; mineralin karışımdaki pik şiddeti,  $\mu_m$ ; karışımın kütleli absorpsiyon katsayısı,  $I_{al}$ ; aynı mineralin saf haldeki pik şiddeti,  $\mu_a$ ; mineralin kütleli absorpsiyon katsayısıdır. Karışımın A ve B gibi iki mineralden oluştuğu varsayılırsa,

$$I_a = X_a \frac{\mu_a}{\mu_m} I_{al} \quad \text{ve} \quad I_b = X_b \frac{\mu_b}{\mu_m} I_{bl}$$

olacaktır. Bu iki mineralin pik şiddeti oranları,

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{X_a \mu_a I_{al}}{X_b \mu_b I_{bl}}$$

şeklinde olup burada,

$$K = \frac{\mu_a I_{al}}{\mu_b I_{bl}}$$

kabul edilirse denklem,

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{X_a}{X_b} K$$

şeklini alır. Bu iki mineralden de eşit miktarda karışım hazırlandığında,  $X_a = X_b$  olacağından,

$$\frac{I_a}{I_b} = K$$

olacaktır. Burada K yanıt oranı olarak isimlendirilir. K aynı zamanda sabittir ve referans olarak seçilen herhangi bir minerale göre çeşitli mineraller için x-ışınları kırınım deseninden ölçülür. Bazı minarelerin yanıt oranları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1** Bazı minerallerin yanıt oranları (Müler, 1967; Gündoğdu, 1982).

MİNERAL	KULLANILAN YANSIMA	ORTALAMA YANIT ORANI (K)	STANDART SAPMA
Dolomit	2,89	1	-
Klinoptilolit	3,96	4,00 ± 0,05	0,17
Feldispat	3,18-3,20	1,62 ± 0,08	0,24
Kuartz	3,34	0,3 ± 0,02	0,07
Opal-CT	4,04	2,72 ± 0,03	0,1

Mineral içerikleri ise,

$$W_i = \frac{K_i I_i}{\sum K_i I_i} \cdot 100$$

ifadesi ile belirlenebilir, burada  $W_i$ , yüzde cinsinden mineral içeriği,  $K_i$ ; ilgili pike karşılık gelen yanıt oranı,  $I_i$  ise numunenin x-ışını kırınım desenindeki pik yüksekliğidir (Ünaldı ve Yıldırım, 2009).

#### 4.2.3 Numunelerin k kristalizasyonu

Numunelerin k kristalizasyon değeri,

$$k = \frac{\text{İyon Değiştirilmiş Formun Pik Yüksekliği}}{\text{Doğal Formun Pik Yüksekliği}}$$

ifadesinden bulunabilir. Burada pik yükseklikleri maksimum piklere ait pik yükseklikleridir ve x-ışını kırınım desenlerinin aynı cihazdan alınması ve de aynı pik şiddet oranlarına sahip olması gerekmektedir. Yukarıdaki formül sonrası bulunan k değerinin aynı formda farklı normalitelerde büyüme göstermesi, kristalizasyonun arttığını, küçülme göstermesi ise kristalizasyonun azaldığını göstermektedir. Bulunan kristalizasyon değerlerinden hareketle kristalizasyonun artması veya azalması elektron

mikroskopuyla elde edilen yüzey görüntülerinin karşılaştırılmasıyla da görülebilmektedir (Ünaldı ve Yıldırım, 2009).

#### 4.2.4 Numunelerdeki makrogerilmelerin hesaplanması

Genellikle deneysel çalışmalarda: X-ışınları difraksiyon desenleri, malzemelerin belirli işlemlerden önceki XRD desenleriyle işlem sonrasındaki XRD desenleri arasındaki farklılıkları belirleyebilmek ve bunun nedenleri hakkında fikir sahibi olabilmek için kullanılmaktadır.

Bir klinoptilolitinin yapısındaki deformasyon XRD deseninde iki tip kırınım etkisine neden olabilir. Eğer deformasyon düzgün ise (çekme veya sıkışma) makrogerilme olarak adlandırılır ve kırınım piklerinde kaymaya neden olur. Makrogerilme örgü parametrelerini değiştirerek piklerde kaymalara neden olur.

Makrogerilmeler çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. Tanelerdeki mikrogerilme kristal yapıdaki boşluklar, kesilmiş düzlemler ve yapıya farklı atomların girmesinden kaynaklanabilir. Bu etki, gerilme olmamış pik pozisyonu etrafında dağılmış pikler ve kırınım desenindeki piklerde bir genişleme şeklinde görülür.

Piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir. Bu durum,

$$\langle e \rangle = \frac{d - d_0}{d_0}$$

denklemleri ile ifade edilir. Burada  $\langle e \rangle$  malzemedeki makrogerilmeleri,  $d$  düzlemler arası mesafeyi ve  $d_0$  ise iyon değişim işleminden önceki düzlemler arası mesafeyi göstermektedir (Akyüz, 2005).

### 4.3 XRF (X-Işınları Fluoresans) Analizi

1922 yılından beri XRF spektroskopisi bir analiz tekniği olarak kullanılmaktadır. XRF spektroskopisi, uyarılmış atomlardan yayılan x-ışını ışımalarının oluşması temeline dayanan atomik spektroskopik bir yöntemdir. Bu yöntem, iki adımdan oluşur. İlk adım, atomun iç kabuk elektronunun uzaklaştırılması ile başlar. Oluşan boşluk dış kabuk elektronu ile doldurulur. İkinci adımda iç kabuk elektronu orbitalinden dış kabuk elektronu orbitaline geçiştir. Geçişe x-ışını fotonu eşlik eder. Flüoresans atomu, elementin karakteristiğidir ve iki elektron enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına eşittir. Enerji farkı, her element için ayrı olduğundan element, yayınlanan fotonun enerjisinin ölçülmesi ile belirlenebilir. Yani foton enerjisinin ölçümü ile element ve foton emisyon şiddeti ölçümü ile de elementin miktarı belirlenir (İzci, 2001).

X-ışınları flüoresans spektroskopisi (XRF), sıvılar ve katılar için numunelerin değişik elementel bileşimlerinin ve içeriklerinin belirlenmesinde kullanılır. Yapı tayinine bağlı olarak mikrogram ile gram aralığında numune miktarına gereksinim vardır. Numunenin elementlerinin belirlenmesinde, elemental bir sınır vardır. Bu sınır bor minerali ve üstüdür yani XRF cihazı ile kütle numarası 11'den küçük olan elementler belirlenemez. Genel olarak birçok durumda %1'den daha hassas duyarlılıkta numuneyi oluşturan element içerikleri ve yüzdeleri belirlenebilir.

Standart bir XRF analizinde numunelerin cihaza konulmasından önce aşağıdaki işlemlerin yapılması gerekir: 300 mesh parçacık boyutundaki doğal ve iyon değiştirilmiş Gördes klinoptilolit numuneleri ilk önce yapılarındaki adsorplanmış suyu atması amacıyla 105 °C'de 90 dakika kurutulur. Kurutulan numunelerin kolay öğütülebilmesi amacıyla numunelerin üzerine birer damla trietanoamid ( $C_6H_{15}NO_3$ ) damlatılır. Sonra 4 dakika boyunca halkalı değirmende öğütülür. Öğütülen numuneler 3,5 cm çaplı halkalara 6'şar gram konularak 15 tonluk pres altında 1 dakika tutulur. Daha sonra preslenmiş numuneler XRF cihazına konularak kimyasal analiz sonuçları alınır. XRF yöntemiyle elde edilen kimyasal analizler %3 hata payıyla verilmiş olup yaş yöntemle yapılan kimyasal analizlerden daha güvenilir sonuçlar verdiği günümüzde kabul edilmiştir (Ünaldı, 1995).



Numunelerin kimyasal analizleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü X-Işınları Laboratuvarında bulunan Rigaku-ZSX-(II) Primus cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

#### **4.3.1 Kızdırma kaybı analizi**

Kızdırma kaybı analizi, bir numunenin birbirinden ayrı monografik koşullar altında kızdırılmasıyla, safsızlık veya nemlilik kayıp miktarını ölçmek için tasarlanmış bir malzeme analiz metodudur. Burada monografik koşullar ile tanımlanan; kullanılan numunenin gramı, kızdırma sıcaklığı ve süresidir. Bu şartlar her numune için farklı olabilmektedir.

Genel olarak şöyle bir spesifikasyon uygulanabilir; kızdırma kaybı analizi yapılacak malzemeden yaklaşık 0,5 gr alınır, alınan bu numune 105 °C'de kurutulduktan sonra platin, kuvars ya da porselen bir krözede 1050 °C'ye kadar yaklaşık 4–5 saat kızdırılır daha sonra bir süre desikatörde soğumaya bırakılır ve son olarak tartılır. Böylece numunenin yüzde cinsinden kütle kaybı ölçülmüş olur.

Eğer numune büyük kristaller ya da topaklar halinde ise, 2 mm çapından daha küçük olmayacak parçacık boyutlarına kadar ezilir ve yukarıda tanımlanan krözelere parçacıklardan 1–2 gr yerleştirilir ve tartılır. Bu işlemden sonra kröze fırın içerisine yerleştirilir ve 3 saat süreyle 450–550 °C'de kızdırılır hemen ardından desikatörde bir süre soğumaya bırakılır ve son olarak tartılır. Böylelikle numunenin kütle kaybı yüzde cinsinden ölçülmektedir (İnternet3).

#### **4.4 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi**

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

İlk olarak 1935 yılında Max Knoll tarafından elde edilen SEM fotoğrafının üzerinden yaklaşık olarak 30 yıl sonra taramalı elektron mikroskopları ticari olarak kullanılmaya başlanmış ve bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (Flegler et al., 1993).

Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskopunun kullanım alanını genişletmektedir (Brundle et al., 1992).

Bir SEM fotoğrafının analizi incelenen numunenin yüzey topoğrafisi, bileşimi ve kendine özgü diğer özellikleri (örneğin; elektriksel iletkenlik) hakkında çok önemli bilgiler verir (Flegler et al., 1993).

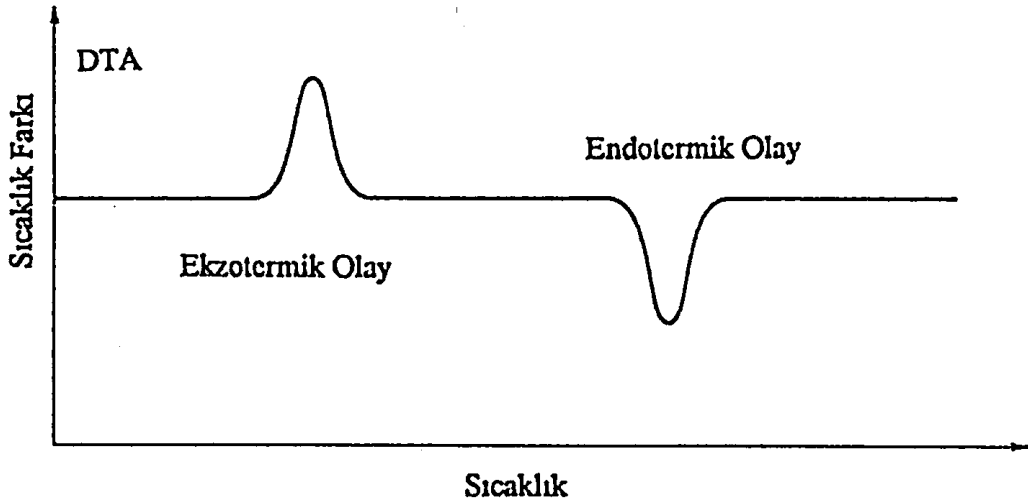
Bu çalışmada kullanılan doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının SEM görüntüleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Elektron Mikroskobu Laboratuvarında bulunan Zeiss Supra 50 VP cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

#### **4.6 TGA/DTA (Termogravimetrik/Diferansiyel Termal) Analizi**

Termal analiz: numuneye ait bir fiziksel özelliğin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan ya da açığa çıkan ısının izlendiği yöntemlerin tümüdür. Bu yöntemler termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termometrik titrasyon ve doğrudan enjeksiyon entalpimetresidir.

Diferansiyel termal analiz yönteminde, numune ile termal olarak inert (kimyasal olarak aktif olmayan madde) olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki

maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Sıcaklık farkının iki maddenin birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilen termal eğri çizilir.



Şekil 4.3 Örnek diferansiyel termal analiz eğrisi.

Numune ile referans maddesi arasında bir sıcaklık farkı, örnekte kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleşince gözlenir. Bu olaylarda  $\Delta H > 0$  iken (endotermik tepkime) örneğin sıcaklığı referans maddesininkini gerisinde kalacak,  $\Delta H < 0$  iken (ekzotermik tepkime) örnek sıcaklığı referans maddesininkini aşacaktır.

DTA sadece kütle değişimi içeren tepkimelerle sınırlı değildir, ısının absorplandığı veya verildiği her olaya uygulanabilir. DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli numunenin bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca DTA eğrisinin şekli tepkime kinetiğinin değerlendirilmesine yardımcı olur (Ünaldı, 1995).

DTA'nın en sık kullanıldığı alanlar, alaşım, seramik, cam ve mineral örneklerinin yüksek sıcaklıklarda incelenmesine ihtiyaç duyulan çalışma alanlarıdır. Yine termal yöntemler, doğal ve üretilmiş maddelerin bileşimlerinin tayin edilmesinde, inorganik maddelerin termal davranışlarının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada da doğal Gördes klinoptilolitin ve ağır metal formlarının TG/DTA analizleri Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Seramik Araştırmalar Laboratuvarında bulunan NETZSCH marka STA 409 model termal analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Referans madde olarak alümina kullanılmış, ölçüm 20–1000 °C olup 10 °C artış aralığında yapılmıştır.

#### 4.7 IR (Infrared Spektroskopi) Analizi

Genel olarak spektroskopi, yapı tayininde kullanılan analitik bir tekniktir. Spektrumu alınacak numunenin yapısını hiç bozmaz veya nadiren çok az bozar. Numune içinden geçirilen ışımının dalga boyu değiştirilir ve değişik dalga boylarında numune tarafından soğrulan (emilen) ışın miktarı ölçülür.

IR ışımması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunan ve dalga boyu 0,8–500  $\mu m$  (dalga sayısı 1250–20  $cm^{-1}$ ) olan ışımadır. (12500–4000  $cm^{-1}$ ) bölgesine yakın IR, (4000–400  $cm^{-1}$ ) bölgesine IR ve (400–20  $cm^{-1}$ ) bölgesine uzak IR denir.

Infrared (IR) spektroskopisi ise moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. IR genellikle bilinmeyen bir yapının tayini için kendi başına yeterli bir teknik değildir mutlaka başka yapı tayini tekniği ile de desteklenmelidir. Çünkü bazı spektrumlarda sinyaller belirsiz olabilir veya tanımlanamayabilir, sadece fonksiyonel grupları belirttiği için yetersizdir, ancak bilinen bir maddenin spektrumu ile uyuşması durumunda yapı tayini gerçekleştirilebilir.

4000–400  $cm^{-1}$  bölgesinde ölçümler alınmadan önce numuneler, yüzey suyunu uzaklaştırmak için 105 °C'de 24 saat etüvde bekletildi. Daha sonra toz haline getirilen

numuneler KBr ile iyice karıştırıldı ve birkaç tonluk basınç uygulanarak tabletler haline getirildi. Sonrasında bu tabletlerin ölçümleri oda sıcaklığında alındı. 400–200  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki spektrumlar ise Polietilen disk basma metodu ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının bütün IR spektrumları Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Moleküler Sentezleme ve FT-IR Spektroskopi Araştırma Laboratuvarında bulunan FT-IR Perkin Elmer Spectrum 100 Series cihazı ile 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte alınmıştır.

Tüm numunelerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalga sayısı aralıklarında gözlenebildiğini gösteren, korelasyon tablosu incelenerek ayrıca daha önce yapılmış çalışmalar dikkate alınarak gerçekleştirildi.

**Çizelge 4.2** 3700-800  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki korelasyon çizelgesi.

Dalga Sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Titreşim Türü
3700-3200	Si-OH Gerilme
2250-2100	Si-H Gerilme
1280-1255	Si-CH <sub>3</sub> Simetrik deformasyon
1150	Si-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
1130-1000	Si-O-Si Asimetrik gerilme
1110-1000	Si-O-R Asimetrik gerilme
970-920	Si-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
950-800	Si-H Bükülme

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL SONUÇLAR

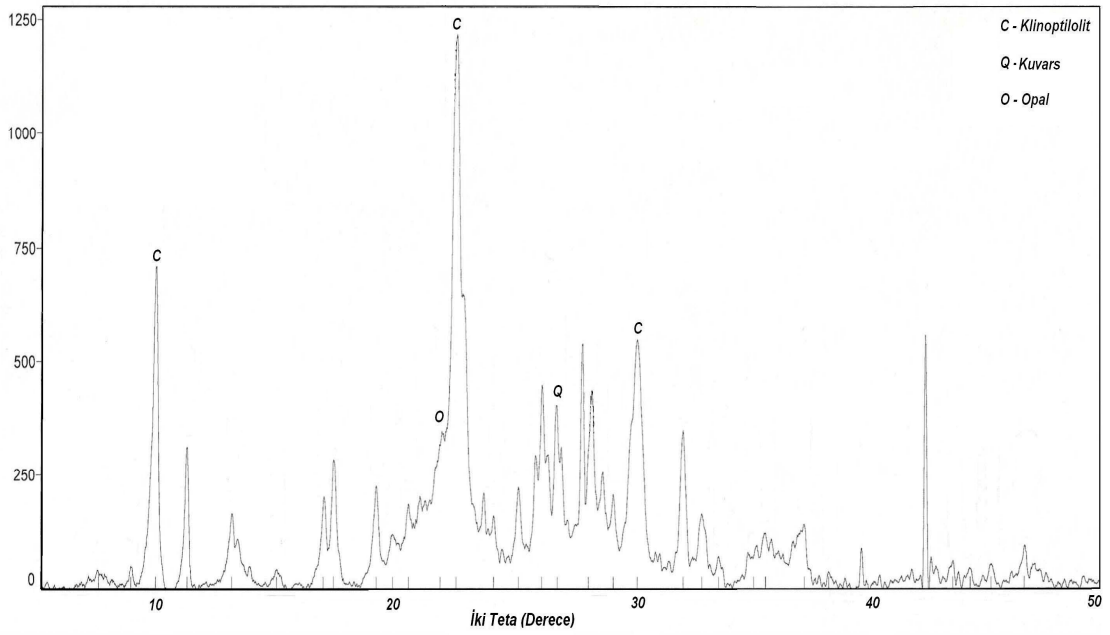
#### 5.1 Numunelerin XRD analiz sonuçları

Gördes klinoptilolitinin doğal ve iyon değiştirilmiş formlarının x ışını kırınım desenleri Şekil 5.1 ile Şekil 5.9 arasında, kırınım verileri ise Çizelge 5.1 ile Çizelge 5.9 arasında gösterilmiştir.

Doğal Gördes klinoptiloliti ile son yıllarda yapılan çalışmalardan (Erdoğan et al., 2008; Duvarcı et al., 2007; Akgül and Karakaban, 2009; Ünaldı et al., 2009) ve bu çalışmada ki analizlerden, doğal formun XRD deseninden hareketle klinoptilolit karakteristik pikleri ( $2\theta = 9.84^\circ$ ,  $22.40^\circ$  ve  $30.04^\circ$ ) olarak belirlenmiştir. Bu piklere karşılık gelen d değerleri sırasıyla 8,98, 3,96 ve 2,97 Å olarak verilmiştir.

Doğal zeolitlerin doğası gereği içeriğindeki amorf malzemelerin varlığı ( $2\theta = 20^\circ$  ve  $30^\circ$  arasında), geniş ve düşük şiddetli pikler tarafından XRD desenlerinde görülmektedir (Elaiopoulos et al., 2007). Ayrıca XRD desenleri incelendiğinde malzemelerin içinde yaygın olarak klinoptilolit büyük kristal fazlarının bulunduğu saptanmıştır (Uzal et al., 2010).

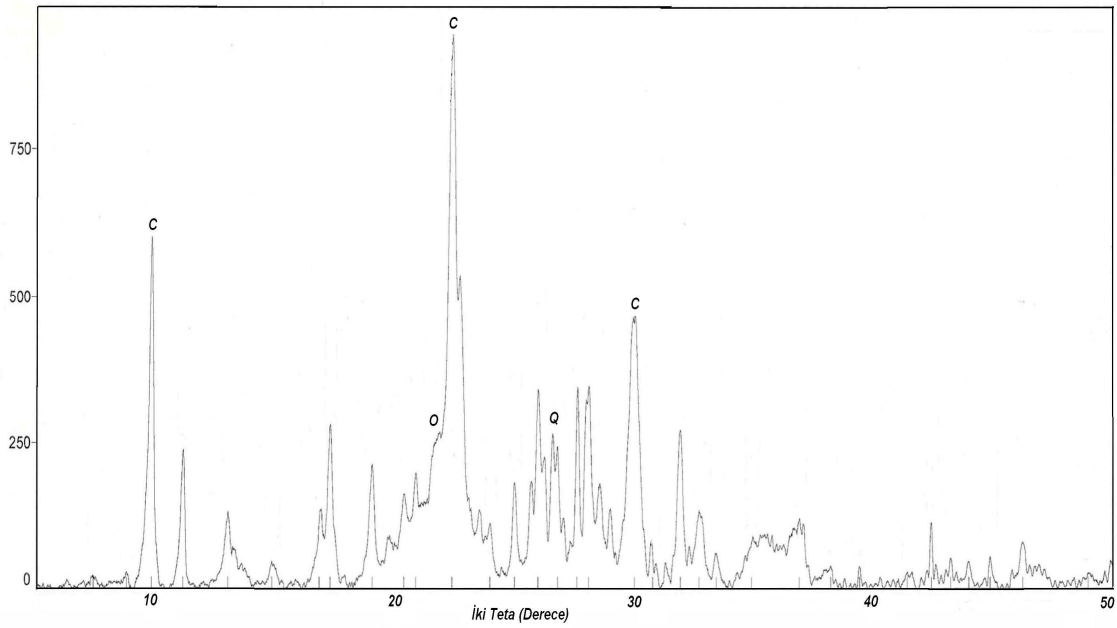
Doğal klinoptilolit farklı çözeltilerle modifiye edilip iyonlarının değiştirilmesiyle hazırlanan diğer formlarında doğal forma göre önemli yapısal değişiklikler meydana gelmemiştir. İyon değişim işleminden dolayı karakteristik piklerde kayda değer bir kayma gözlemlenmemiştir. Sadece bazı karakteristik piklerde hafif kaymalar görülmüştür bu da örgüde hafif bir genişlemenin olduğunu gösterir (İzci, 2001).



**Şekil 5.1** Gördes klinoptilolitinin doğal formunun x ışını kırınım deseni.

**Çizelge 5.1** Gördes klinoptilolitinin doğal formunun x ışınları kırınım verileri.

PİKLER	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	$\theta$ ( $^{\circ}$ )	$\text{Sin}\theta$	$d$ (Å)	h	k	l
1	22,40	11,20	0,194	3,9658	4	0	0
2	9,84	4,92	0,085	8,9818	0	2	0
3	30,04	15,02	0,259	2,9723	1	5	1
4	26,00	13,00	0,224	3,4241	2	2	-2
5	11,15	5,57	0,097	7,9231	2	0	0
6	31,95	15,97	0,275	2,7980	5	3	0
7	17,28	8,64	0,150	5,1272	1	1	1
8	27,96	13,98	0,241	3,1881	4	2	-2

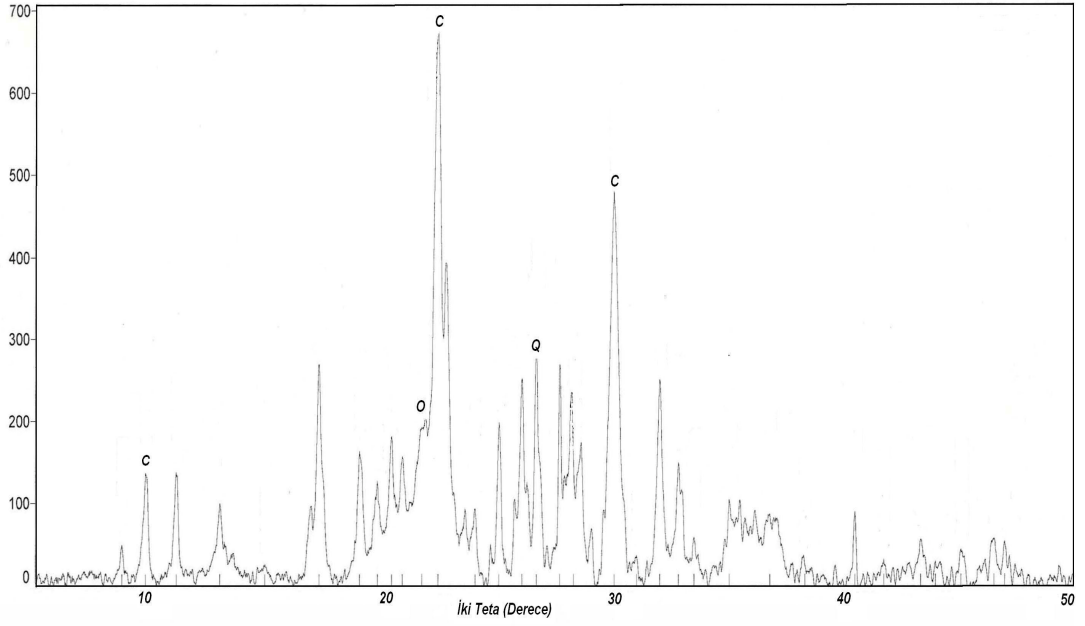


**Şekil 5.2** Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag<sup>+</sup> formunun x ışını kırınım deseni (Simge için Şekil 5.1'e bakınız).

**Çizelge 5.2** Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag<sup>+</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.

PİKLER	2θ (°)	θ (°)	Sinθ	d (Å)	h	k	l
1	22,36	11,18	0,193	3,9728	4	4	0
2	9,81	4,90	0,085	9,0004	0	2	0
3	30,02	15,01	0,258	2,9742	1	5	1
4	25,98	12,99	0,224	3,4268	2	2	-2
5	28,08	14,04	0,242	3,1751	4	2	-2
6	17,28	8,64	0,150	5,1276	1	1	1
7	31,95	15,97	0,275	2,7981	5	3	0
8	11,12	5,56	0,096	7,9503	2	0	0

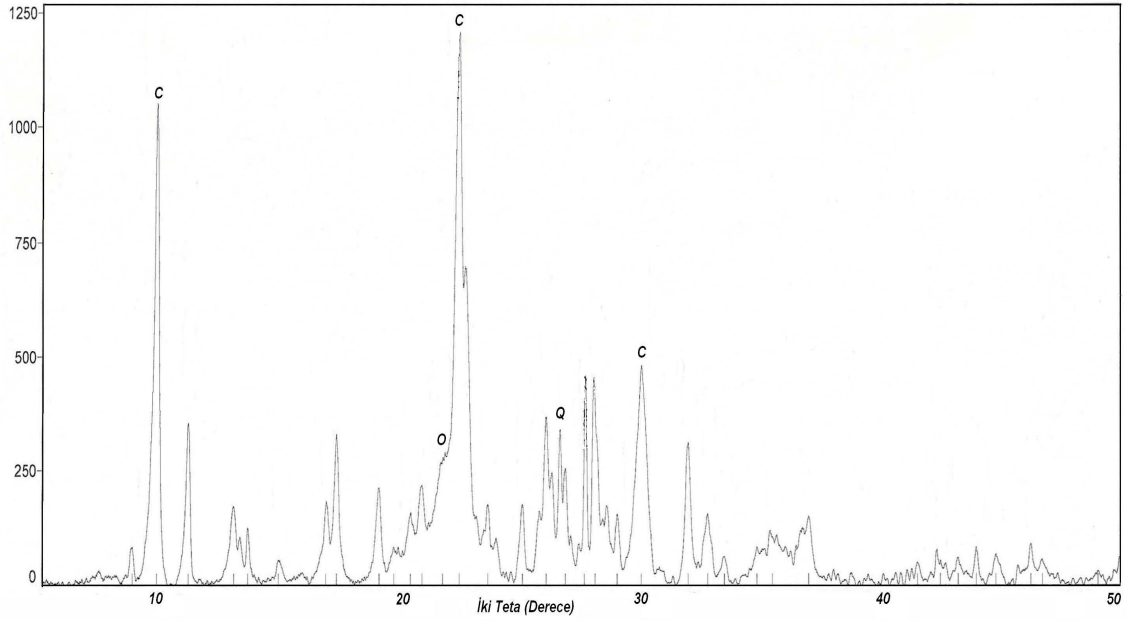




**Şekil 5.3** Gördes klinoptilolitinin 1N Ag<sup>+</sup> formunun x ışını kırınım deseni (Simge için Şekil 5.1'e bakınız).

**Çizelge 5.3** Gördes klinoptilolitinin 1N Ag<sup>+</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.

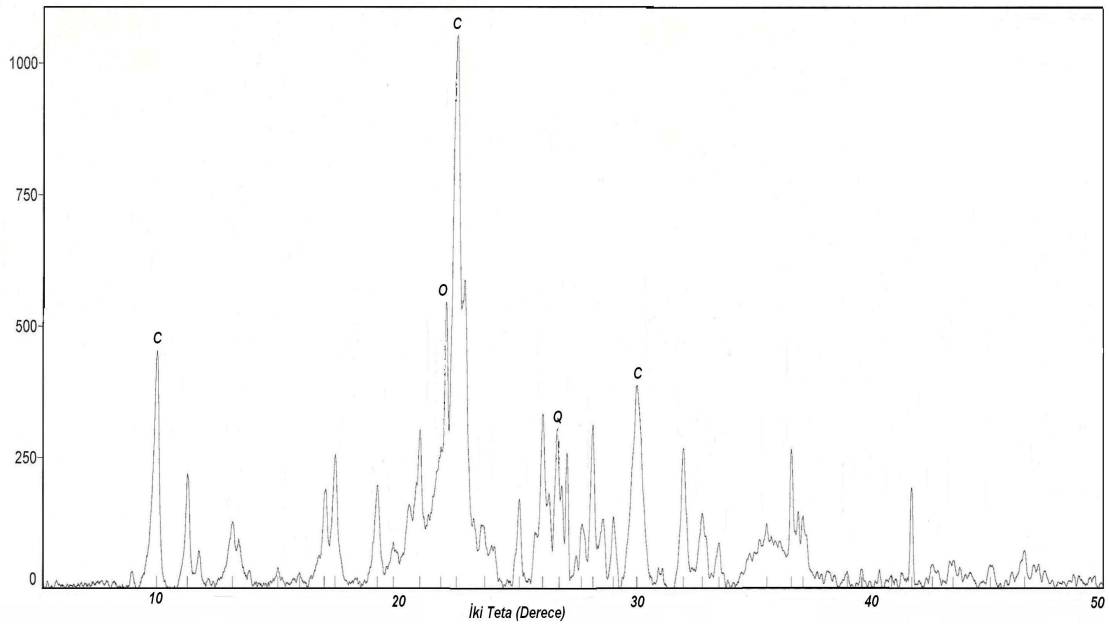
PİKLER	2θ (°)	θ (°)	Sinθ	d (Å)	h	k	l
1	22,31	11,15	0,193	3,9799	1	3	1
2	29,92	14,96	0,258	2,9840	1	5	1
3	17,21	8,60	0,149	5,1455	1	1	1
4	26,58	13,29	0,229	3,3509	0	0	6
5	31,86	15,93	0,274	2,8065	6	2	-1
6	27,58	13,79	0,238	3,2314	0	4	0
7	25,95	12,97	0,224	3,4295	2	2	-2
8	9,76	4,88	0,085	9,0531	0	2	0



**Şekil 5.4** Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd<sup>+</sup> formunun x ışını kırınım deseni (Simge için Şekil 5.1'e bakınız).

**Çizelge 5.4** Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd<sup>+</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.

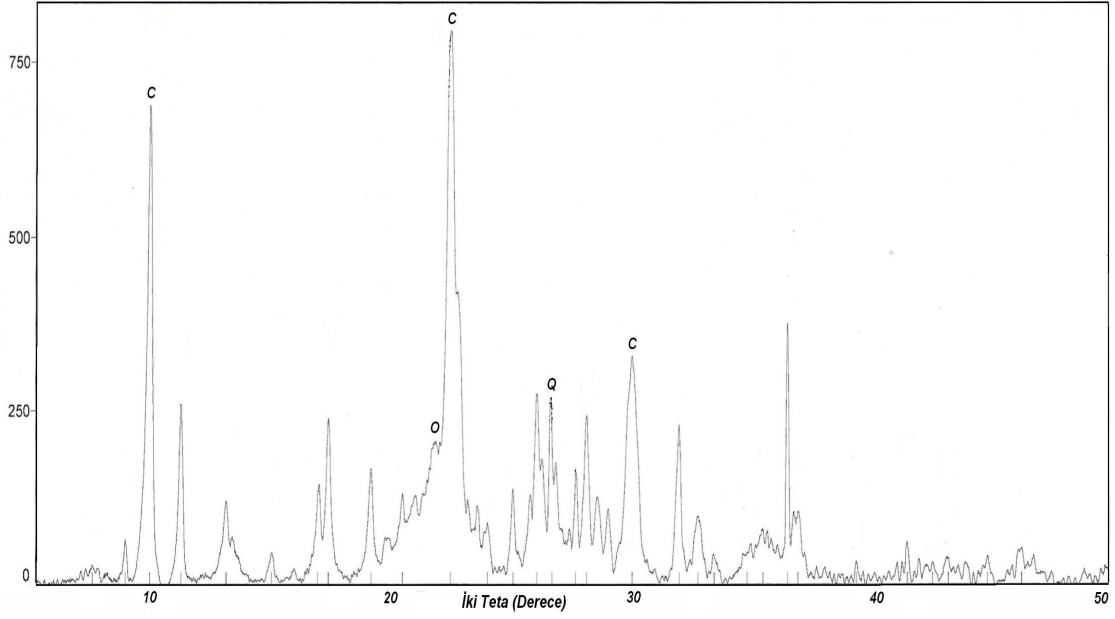
PİKLER	2θ (°)	θ (°)	Sinθ	d (Å)	h	k	l
1	22,39	11,19	0,194	3,9660	4	0	0
2	9,80	4,90	0,085	9,0175	0	2	0
3	30,00	15,00	0,258	2,9762	1	5	1
4	11,12	5,56	0,096	7,9503	2	0	0
5	25,99	12,99	0,224	3,4243	2	2	-2
6	17,28	8,64	0,150	5,1276	1	1	1
7	28,05	14,02	0,242	3,1778	4	2	-2
8	31,95	15,97	0,275	2,7981	5	3	0



**Şekil 5.5** Gördes klinoptilolitinin 1N Cd<sup>+</sup> formunun x ışını kırınım deseni (Simge için Şekil 5.1'e bakınız).

**Çizelge 5.5** Gördes klinoptilolitinin 1N Cd<sup>+</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.

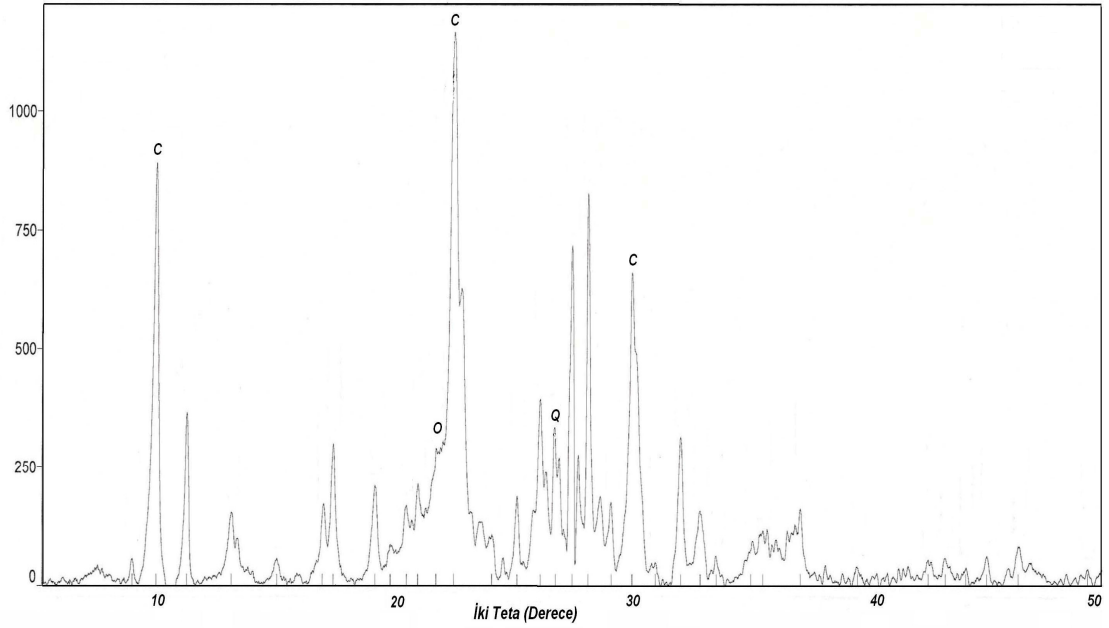
PİKLER	2θ (°)	θ (°)	Sinθ	d (Å)	h	k	l
1	22,38	11,19	0,194	3,9693	4	0	0
2	9,81	4,90	0,085	9,0002	0	2	0
3	30,00	15,00	0,258	2,9762	1	5	1
4	26,00	13,00	0,224	3,4243	2	2	-2
5	28,13	14,06	0,242	3,1688	4	2	-2
6	31,94	15,97	0,275	2,7997	5	3	0
7	20,83	10,41	0,180	4,2592	1	0	0
8	17,28	8,64	0,150	5,1274	1	1	1



**Şekil 5.6** Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr<sup>+3</sup> formunun x ışını kırınım deseni (Simge için Şekil 5.1'e bakınız).

**Çizelge 5.6** Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr<sup>+3</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.

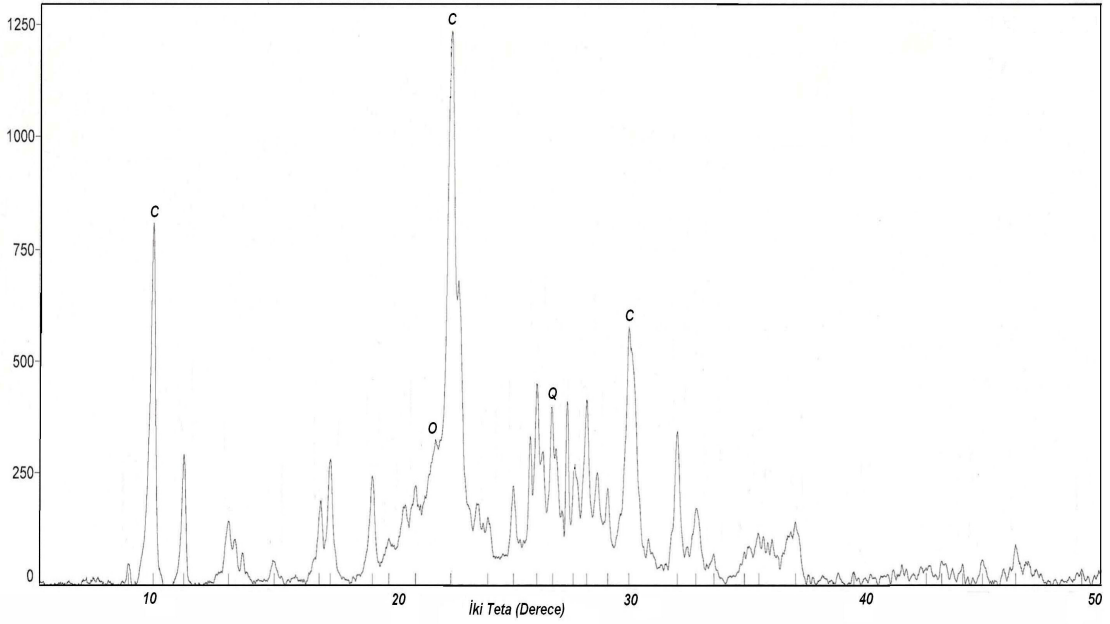
PİKLER	2θ (°)	θ (°)	Sinθ	d (Å)	h	k	l
1	22,38	11,19	0,194	3,9693	4	0	0
2	9,80	4,90	0,085	9,0175	0	2	0
3	36,54	18,27	0,313	2,4571	6	4	-1
4	30,02	15,01	0,258	2,9743	1	5	1
5	11,11	5,55	0,096	7,9510	2	0	0
6	26,00	13,00	0,224	3,4243	2	2	-2
7	17,28	8,64	0,150	5,1276	1	1	1
8	31,97	15,98	0,275	2,7964	5	3	0



**Şekil 5.7** Gördes klinoptilolitinin 1N Cr<sup>+3</sup> formunun x ışını kırınım deseni (Simge için Şekil 5.1'e bakınız).

**Çizelge 5.7** Gördes klinoptilolitinin 1N Cr<sup>+3</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.

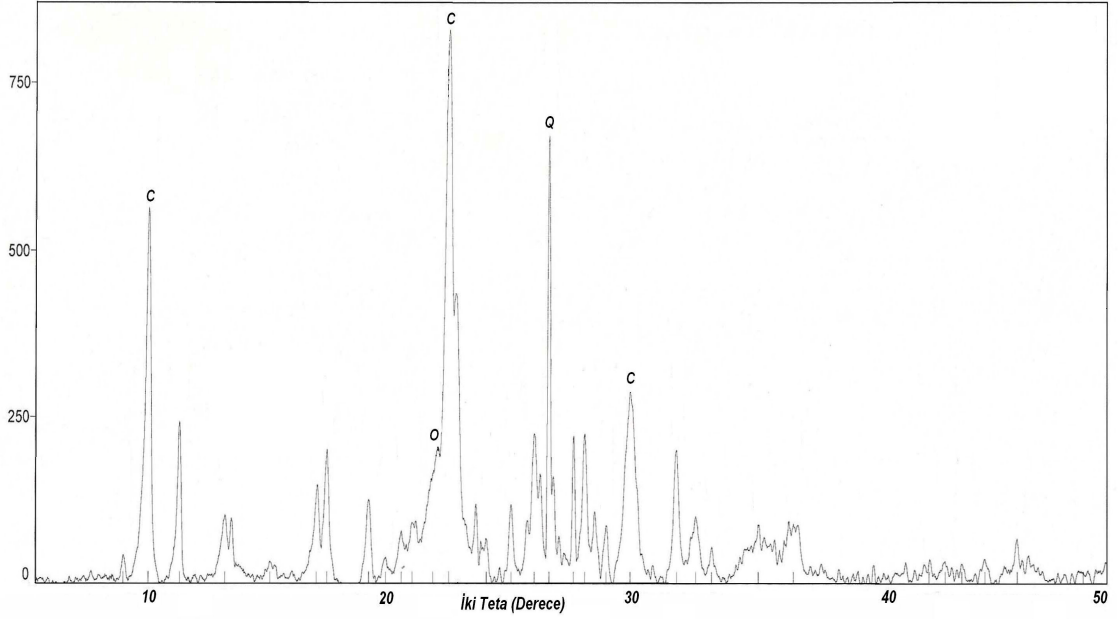
PİKLER	2θ (°)	θ (°)	Sinθ	d (Å)	h	k	l
1	22,36	11,18	0,193	3,9728	4	0	0
2	9,81	4,90	0,085	9,0002	0	2	0
3	28,04	14,02	0,242	3,1795	4	2	-2
4	29,90	14,95	0,257	2,9859	0	2	5
5	27,35	13,67	0,236	3,2571	-2	0	2
6	11,12	5,56	0,096	7,9501	2	0	0
7	26,00	13,00	0,224	3,4243	2	2	-2
8	31,94	15,97	0,275	2,7997	5	3	0



**Şekil 5.8** Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co<sup>+3</sup> formunun x ışını kırınım deseni (Simge için Şekil 5.1'e bakınız).

**Çizelge 5.8** Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co<sup>+3</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.

PİKLER	2θ (°)	θ (°)	Sinθ	d (Å)	h	k	l
1	22,36	11,18	0,193	3,9727	4	0	0
2	9,81	4,90	0,085	9,0004	0	2	0
3	29,90	14,95	0,257	2,9859	0	2	5
4	25,98	12,99	0,224	3,4267	2	2	-2
5	11,12	5,56	0,096	7,9501	2	0	0
6	31,94	15,97	0,275	2,7997	5	3	0
7	17,29	8,64	0,150	5,1277	1	1	1
8	37,27	18,63	0,319	2,7346	2	6	-1



**Şekil 5.9** Gördes klinoptilolitinin 1N Co<sup>+3</sup> formunun x ışını kırınım deseni (Simge için Şekil 5.1'e bakınız).

**Çizelge 5.9** Gördes klinoptilolitinin 1N Co<sup>+3</sup> formunun x ışınları kırınım verileri.

PİKLER	2θ (°)	θ (°)	Sinθ	d (Å)	h	k	l
1	22,34	11,17	0,193	3,9763	1	3	1
2	26,57	13,28	0,229	3,3511	0	0	6
3	9,78	4,89	0,085	9,0365	0	2	0
4	29,96	14,98	0,258	2,9800	1	5	1
5	11,09	5,54	0,096	7,9659	2	0	0
6	25,96	12,98	0,224	3,4294	2	2	-2
7	31,91	15,95	0,274	2,8015	5	3	0
8	16,80	8,40	0,146	5,2721	3	1	-1

Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>+</sup> ve Co<sup>+3</sup> formlarında normalitenin artmasıyla ilk iki karakteristik pikin şiddetinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Cr<sup>+3</sup> formunda ise normalitenin artması pik şiddetlerinde belirgin bir değişime neden olmamıştır. 1 N Co<sup>+3</sup> numunesinin XRD deseninde ise kuvars piki doğal forma göre çok şiddetli çıkmıştır.

Numunelerin birim-hücre parametreleri, birim hücre hacimleri ve ac-düzlem değerleri Kısım 4.2’de ifade edildiği gibi hesaplanmış ve Çizelge 5.10’da gösterilmiştir.

Klinoptiloliti oluşturan dört, beş ve altı halkalı dörtyüzlü katmanlar ac düzlemi üzerinde bulunup birbirlerine oksijen köprüleriyle bağlanırlar (Ünaldı, 2001). Bu tanımın şekilsel ifadesi Bölüm 3.2’de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.10** Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının birim hücre parametreleri, hacimleri ve ac-düzlemleri.

Parametre Form	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	ac-düzlemi (Å <sup>2</sup> )
Doğal	17,7857	17,9605	7,3796	117,0	2096	131
0,1 N Ag <sup>+</sup>	17,8528	18,0004	7,3240	115,9	2115	130
1 N Ag <sup>+</sup>	17,6713	18,1004	7,2061	115,5	2079	127
0,1 N Cd <sup>+</sup>	17,8542	18,0350	7,3319	117,3	2098	131
1 N Cd <sup>+</sup>	17,6859	18,0004	7,4029	116,1	2116	131
0,1 N Cr <sup>+3</sup>	17,5899	18,0350	7,3130	115,3	2097	129
1 N Cr <sup>+3</sup>	17,7573	18,0004	7,4093	116,5	2119	132
0,1 N Co <sup>+3</sup>	17,5407	18,0008	7,2906	115,0	2085	128
1 N Co <sup>+3</sup>	17,8406	18,0729	7,3606	116,7	2119	131

Her bir numunenin ac düzlemi ile V birim hücre hacmi karşılaştırıldığında birim hücre hacminin yükselmesiyle birlikte ac düzlemi de Å<sup>2</sup> cinsinden büyümektedir. Tüm formlarda yapıya giren atomların yapının özelliğini fazla bozmadan yapıya girdikleri görülmüştür. Dolayısıyla yapısal olarak, ac düzlem değerleri ile klinoptilolitin birim hücre hacmi uyumludur denilebilir.

1N Ag<sup>+</sup> ve 0,1N Co<sup>+3</sup> numuneleri hariç tüm numunelerin birim hücre hacimlerinde doğal klinoptilolite göre bir artış gözlenmektedir. Bu nedenle, ac düzlem değerleri ile birim hücre hacmi değerleri pozitif uyum sergiler denilebilir. Bunun sebebi ise, klinoptilolitin yapısındaki katyonların konumundaki ve iyonik yarıçaplarındaki değişikliklerdir (Ünaldı, 1995).

Numunelerin birim hücre hacimlerindeki farklılıkların yorumlarının kimyasal analiz sonuçlarından hareketle hesaplanan iyon değişim yüzdelerinin bulunmasından sonra yapılması yerinde olacaktır.

Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının yüzde mineral içerikleri Kısım 4.2’de tanımlandığı gibi hesaplanmış ve Çizelge 5.11’de verilmiştir.



**Çizelge 5.11** Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının (%) mineral içerikleri.

Form	Klinoptilolit (%)	Kuvars (%)	Opal (%)
Doğal	88,87	1,32	9,59
0,1 N Ag <sup>+</sup>	88,87	1,34	9,80
1 N Ag <sup>+</sup>	87,27	2,87	9,86
0,1 N Cd <sup>+</sup>	90,16	1,29	8,56
1 N Cd <sup>+</sup>	89,44	1,10	9,46
0,1 N Cr <sup>+3</sup>	82,00	0,09	17,01
1 N Cr <sup>+3</sup>	89,47	0,96	9,57
0,1 N Co <sup>+3</sup>	82,95	1,15	15,90
1 N Co <sup>+3</sup>	86,20	5,44	8,36

Tüm numuneler için ortalama (%) mineral içerikleri, temel mineral olarak klinoptilolit % 87.24, kuvars % 1,72 ve opal % 10,90 olarak hesaplanmıştır. Bütün formlarda klinoptilolit fazının belirgin bir şekilde baskın olduğu görülmektedir. Bunun dışında 0,1N Cr<sup>+3</sup> ve 0,1N Co<sup>+3</sup> formunda opal miktarında belirgin bir artış, ayrıca 1N Co<sup>+3</sup> formunda ise kuvars miktarında bir artış gözlenmiştir. Kuvars miktarındaki artış Şekil 5.9'daki kuvars pikinin şiddeti ile de uyusmaktadır. XRD desenlerindeki klinoptilolit pik şiddetleri genellikle aynı olduğu için tüm formlarda % klinoptilolit içerikleri yaklaşık olarak birbirine yakın çıkmıştır.

Sonuç olarak Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>+</sup>, Cr<sup>+3</sup> ve Co<sup>+3</sup> ağır metallerinin klinoptilolitin yapısına girmesiyle klinoptilolit, kuvars ve opal minerallerinin miktarlarında bazen artma ve bazen de azalma meydana gelmiştir. Doğal forma göre klinoptilolit miktarı ciddi olarak hiçbir formda değişmemiştir.

Tüm numunelerin XRD desenlerinden hareketle Kısım 4.2'de tanımlandığı gibi k kristalizasyon değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.12'de gösterilmiştir.

Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının kristalizasyon değerleri doğal form referans alınarak hesaplanmıştır. Kristalizasyonun ortalama olarak en düşük olduğu form Ag<sup>+</sup> en yüksek olduğu form ise Cr<sup>+3</sup> formudur. Pik şiddetleri en yüksek pike göre hesaplanmıştır.

**Çizelge 5.12** Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının k kristalizasyon değerleri.

Form	Pik Şiddeti (mm)	Kristalizasyon k (%)
Doğal	1054	-
0,1 N Ag <sup>+</sup>	821	77,89
1 N Ag <sup>+</sup>	590	55,98
0,1 N Cd <sup>+</sup>	1074	100,00
1 N Cd <sup>+</sup>	977	92,69
0,1 N Cr <sup>+3</sup>	1033	98,00
1 N Cr <sup>+3</sup>	1030	97,72
0,1 N Co <sup>+3</sup>	1064	100,00
1 N Co <sup>+3</sup>	757	71,82

Normalitenin artmasıyla tüm formların kristalizasyon derecelerinde düşüş gerçekleşmiştir. Buna rağmen en az düşüşün görüldüğü form ise Cr<sup>+3</sup> formudur. Kristalizasyonun en yüksek olduğu form 0,1N Cd<sup>+</sup> en düşük olduğu form ise 1N Ag<sup>+</sup> formudur. Klinoptilolitin yapısına ağır metallerin girmesiyle kristalizasyonda meydana gelen bu değişimler SEM ve TGA/DTA analizleri tarafından da desteklenmektedir.

Tüm XRD desenlerinde görülebilen klinoptilolitin karakteristik pikleri için ayrı ayrı hesaplanan makrogerilme  $\langle e \rangle$  değerleri Çizelge 5.13’de verilmiştir.

**Çizelge 5.13** Ağır metal formların makrogerilme değerleri.

Referans Pik	$d_{(400)}$ cm ( $10^{-3}$ )	$d_{(020)}$ cm ( $10^{-3}$ )	$d_{(151)}$ cm ( $10^{-3}$ )
Form			
Doğal	-	-	-
0,1 N Ag <sup>+</sup>	-1,76	-2,06	-0,63
1 N Ag <sup>+</sup>	-3,54	-7,87	-3,92
0,1 N Cd <sup>+</sup>	-5,04	-3,96	-1,31
1 N Cd <sup>+</sup>	-5,21	-2,04	-1,31
0,1 N Cr <sup>+3</sup>	-0,81	-3,95	-0,67
1 N Cr <sup>+3</sup>	-1,56	-4,04	-4,55
0,1 N Co <sup>+3</sup>	-1,73	-2,06	-4,55
1 N Co <sup>+3</sup>	-2,64	-6,05	-6,58

Doğal Gördes klinoptilolitinin ağır metal formlarının makrogerilme değerleri hesaplanırken; doğal formun düzlemler arası uzaklığı olan  $d$ , iyon değişim öncesi düzlemler arası mesafe olarak yani referans olarak kabul edilmiştir.

Klinoptilolit'in üç karakteristik piki için yapılan bu incelemede, iyon değişim işlemi sonucunda, ağır metal formların birim hücre hacimleri ve ac düzlem değerlerindeki değişimleri doğrulayıcı sonuçlar elde edilmiştir.

Birim hücre hacminde ve ac düzlem değerinde en az değişim  $\text{Cd}^+$  formlarında görülmüştür. Bu sonuç makrogerilme sonuçları ile uyusmaktadır. Çizelge 5.12'de  $\text{Co}^{+3}$  formları arasında, iyon seçicilik ve iyon değişim yüzdeleri bakımından bir değişiklik olmamasına rağmen, kristalizasyondaki farklılığın sebebi Çizelge 5.13'de gösterilen makrogerilmelerdeki değişimdir. Bu değişimler ise örgü düzlemlerindeki genişlemelerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu değişimlerde yansıma düzlemlerindeki kaymalarında temel etken olduğu unutulmamalı ve dikkate alınmalıdır.

Çizelge 5.13'e bakıldığında en yüksek değişimin  $\text{Ag}^+$  formlarında gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuç birim hücre hacmi ve iyon değişim yüzdesi gibi diğer analiz sonuçları ile de doğrulanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan tüm numunelerin XRD desenlerinden hareketle klinoptilolit'in üç karakteristik piki için, iyon değişim işlemleri sonrasında doğal forma göre meydana gelen kaymaları ifade eden veriler Çizelge 5.14'de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.14** Tüm numuneler için karakteristik piklerdeki kaymalar.

Referans Pik	$d_{(400)}$	$d_{(020)}$	$d_{(151)}$
Form	$2\theta$ (°)	$2\theta$ (°)	$2\theta$ (°)
Doğal	22,40	9,84	30,04
0,1 N $\text{Ag}^+$	22,36	9,81	30,02
1 N $\text{Ag}^+$	22,31	9,76	29,92
0,1 N $\text{Cd}^+$	22,39	9,80	30,00
1 N $\text{Cd}^+$	22,38	9,81	30,00
0,1 N $\text{Cr}^{+3}$	22,38	9,80	30,02
1 N $\text{Cr}^{+3}$	22,36	9,81	29,90
0,1 N $\text{Co}^{+3}$	22,36	9,81	29,90
1 N $\text{Co}^{+3}$	22,34	9,78	29,96

Çizelge 5.14'e bakıldığı zaman  $2\theta$  (°) Bragg açılarında çok büyük değişimler olmadığı görülmektedir. Bunun sebebi klinoptilolit'in yapısına giren ağır metallerin kristal düzlemini ve atomların dizilişini önemli ölçüde değiştirmemesidir. Fakat doğal

forma göre modifiye formların birim hücre hacminde ve yansıma düzlemlerinde meydana gelen değişimler Bragg açılarındaki hafif kaymalardan kaynaklanmaktadır.

Tüm karakteristik piklerde en fazla kayma 1N Ag<sup>+</sup> formunda, en az kayma 0,1N Cd<sup>+</sup> formunda gerçekleşmiştir. Çizelge 5.10'a bakıldığı zaman, yani birim hücre hacimlerindeki değişimlerle, bu sonuçların uyum içerisinde olduğu görülür. Genel olarak bu değişimler yansıma düzlemlerindeki hafif kaymalardan kaynaklanmaktadır.

## 5.2 Numunelerin XRF Kimyasal Analiz Sonuçları

Gördes Klinoptilolitinin Doğal, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>+</sup>, Cr<sup>+3</sup> ve Co<sup>+3</sup> ağır metal formlarının kimyasal analiz verileri Çizelge 5.15 ve Çizelge 5.16'da verilmiştir.

**Çizelge 5.15** Gördes klinoptilolitinin doğal, Ag<sup>+</sup> ve Cd<sup>+</sup> ağır metal formlarının kimyasal analiz verileri.

FORM	DOĞAL	0,1 N Ag <sup>+</sup>	1 N Ag <sup>+</sup>	0,1 N Cd <sup>+</sup>	1 N Cd <sup>+</sup>
MOLEKÜL					
SiO <sub>2</sub>	67,57	67,40	65,94	67,98	65,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,54	11,44	10,92	11,30	10,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,34	1,09	1,06	1,09	1,04
CaO	2,17	1,49	0,71	1,73	1,61
MgO	0,76	0,53	0,46	0,53	0,50
K <sub>2</sub> O	4,27	4,53	3,75	4,63	4,46
Na <sub>2</sub> O	0,66	0,74	0,47	0,94	0,87
Ag <sub>2</sub> O	-	1,81	6,30	-	-
CdO	-	-	-	0,49	1,84
H <sub>2</sub> O	11,64	10,94	10,33	11,27	11,96
Σ	99,95	99,97	99,94	99,96	98,65

**Çizelge 5.16** Gördes klinoptilolitinin  $\text{Cr}^{+3}$  ve  $\text{Co}^{+3}$  ağır metal formlarının kimyasal analiz verileri.

FORM	0,1 N $\text{Cr}^{+3}$	1 N $\text{Cr}^{+3}$	0,1 N $\text{Co}^{+3}$	1 N $\text{Co}^{+3}$
MOLEKÜL				
$\text{SiO}_2$	68,18	67,39	67,83	67,74
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,35	11,20	11,41	11,18
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,13	1,07	1,11	1,08
CaO	1,77	1,67	1,78	1,78
MgO	0,54	0,56	0,52	0,56
$\text{K}_2\text{O}$	4,48	4,56	4,59	4,61
$\text{Na}_2\text{O}$	0,90	0,90	0,96	0,91
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,29	0,70	-	-
$\text{Co}_2\text{O}_3$	-	-	0,41	0,42
$\text{H}_2\text{O}$	11,33	11,90	11,35	11,68
$\Sigma$	99,97	99,95	99,96	99,96

Numunelerin XRF ile elde edilen kimyasal analizlerinden hareketle, klinoptilolit birim hücresinde 72 oksijen atomu olduğu kabul edilerek birim hücredeki atom sayıları ile Si/Al oranları hesaplanmış (Ünaldı, 1995; Ünaldı ve Orhun, 2002) ve bunlar Çizelge 5.17 ve Çizelge 5.18’de verilmiştir.

Doğal ve ağır metal formlarındaki Si/Al oranları ise 1N  $\text{Cr}^{3+}$  numunesi hariç 5 civarında kaldığı gözlenmiştir. 1N  $\text{Cr}^{+3}$  numunesinde Si/Al oranı 7,63 olarak bulunmuştur ki bu değer oldukça yüksektir. Bunun sebebi olarak deney sırasında meydana gelmiş hatalar ya da malzeme içerisindeki safsızlıklar düşünülmektedir.

Doğal Gördes klinoptilolitinin ortalama kimyasal analiz verileri  $\text{SiO}_2$ :% 67.57,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : %11.54,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : %1.34, CaO: %2.17, MgO: %0.76,  $\text{K}_2\text{O}$ : %4.27,  $\text{Na}_2\text{O}$ : %0.66,  $\text{H}_2\text{O}$ : 11.64 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar literatürdeki sonuçlarla da uyum içerisindedir (Albayrak et al., 2007).

**Çizelge 5.17** Gördes klinoptilolitinin doğal,  $Ag^+$  ve  $Cd^+$  formlarının birim hücrelerindeki atom sayıları ve Si/Al oranları.

FORM	DOĞAL	0,1 N $Ag^+$	1 N $Ag^+$	0,1 N $Cd^+$	1 N $Cd^+$
<b>ATOMLAR</b>					
Si	24,02	24,40	24,66	24,32	23,81
Al	4,82	4,87	4,80	4,73	4,63
Fe	0,34	0,26	0,27	0,26	0,26
Ca	0,81	0,56	0,30	0,64	0,61
Mg	0,38	0,28	0,25	0,28	0,26
K	1,92	2,09	1,80	2,15	2,05
Na	0,42	0,52	0,16	0,64	0,61
H	27,61	26,40	25,74	26,88	29,01
Ag	-	0,34	1,21	-	-
Cd	-	-	-	0,08	0,31
Si/Al	4,98	5,01	5,13	5,14	5,14

**Çizelge 5.18** Gördes klinoptilolitinin  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  formlarının birim hücrelerindeki atom sayıları ve Si/Al oranları.

FORM	0,1 N $Cr^{+3}$	1 N $Cr^{+3}$	0,1 N $Co^{+3}$	1 N $Co^{+3}$
<b>ATOMLAR</b>				
Si	24,26	24,74	24,25	24,08
Al	4,74	3,24	4,68	4,70
Fe	0,30	0,26	0,30	0,30
Ca	0,68	0,66	0,68	0,68
Mg	0,28	0,31	0,28	0,30
K	2,05	2,12	2,06	2,10
Na	0,64	0,66	0,64	0,64
H	26,93	29,13	27,09	27,69
Cr	0,08	0,22	-	-
Co	-	-	0,09	0,08
Si/Al	5,11	7,63	5,18	5,12

Doğal Gördes klinoptilolitinin ve ağır metal formlarının birim hücredeki atom sayılarından hareketle her bir form için,

$$X_{Form} = \left[ \frac{A_{Form}}{A_{Dogal}} - 1 \right] \times 100$$

formülü yardımıyla iyon değiştirme yüzdeleri hesaplanmıştır. Bu veriler Çizelge 5.19'da gösterilmiş olup, iyon değiştirme yüzdelerinin sıralaması ise Çizelge 5.20'de verilmiştir.

**Çizelge 5.19** Gördes klinoptilolitinin doğal forma göre  $Ag^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  formlarının iyon değişim yüzdeleri.

FORM	0,1 N $Ag^+$	1 N $Ag^+$	0,1 N $Cd^+$	1 N $Cd^+$	0,1 N $Cr^{+3}$	1 N $Cr^{+3}$	0,1 N $Co^{+3}$	1 N $Co^{+3}$
<b>İYON</b>								
$Na^+$	-	61,90	-	-	-	-	-	-
$K^+$	-	6,25	-	-	-	-	-	-
$Ca^{+2}$	30,86	62,96	20,98	24,69	16,05	18,51	16,05	16,05
$Mg^{+2}$	26,31	34,21	26,31	31,58	26,31	18,42	26,31	21,05
$Fe^{+3}$	23,53	20,58	23,53	23,53	11,76	23,53	11,76	11,76

**Çizelge 5.20** Değişebilir katyon formlarının iyon değişim yüzde sıralaması.

FORM	NORMALİTE	İYON DEĞİŞİM SIRALAMASI	GENEL SIRALAMA
$Ag^+$	0,1 N	$Ca^{+2} > Mg^{+2} > Fe^{+3}$	$Ca^{+2} > Na^+ > Mg^{+2} > Fe^{+3} > K^+$
	1N	$Ca^{+2} > Na^+ > Mg^{+2} > Fe^{+3} > K^+$	
$Cd^+$	0,1 N	$Mg^{+2} > Fe^{+3} > Ca^{+2}$	$Mg^{+2} > Ca^{+2} > Fe^{+3}$
	1 N	$Mg^{+2} > Ca^{+2} > Fe^{+3}$	
$Cr^{+3}$	0,1 N	$Mg^{+2} > Ca^{+2} > Fe^{+3}$	$Mg^{+2} > Fe^{+3} > Ca^{+2}$
	1 N	$Fe^{+3} > Ca^{+2} > Mg^{+2}$	
$Co^{+3}$	0,1 N	$Mg^{+2} > Ca^{+2} > Fe^{+3}$	$Mg^{+2} > Ca^{+2} > Fe^{+3}$
	1 N	$Mg^{+2} > Ca^{+2} > Fe^{+3}$	

Ayrıca  $Ag^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  katyonları için iyon seçicilik yüzdeleri,

$$X_{Form} = \left[ 1 - \frac{A_{Form}}{A_{Dogal}} \right] \times 100$$

formülü yardımıyla hesaplanmış ve Çizelge 5.21'de sunulmuştur. Yine değişebilir katyon formlarının iyon seçicilik yüzde sıralaması ise Çizelge 5.22'de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.21** Gördes klinoptilolitin doğal forma göre  $Ag^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  formlarının iyon seçicilik yüzdeleri.

FORM	0,1 N $Ag^+$	1 N $Ag^+$	0,1 N $Cd^+$	1 N $Cd^+$	0,1 N $Cr^{+3}$	1 N $Cr^{+3}$	0,1 N $Co^{+3}$	1 N $Co^{+3}$
İYON								
$Ag^+$	34	121	-	-	-	-	-	-
$Cd^+$	-	-	8	31	-	-	-	-
$Cr^{+3}$	-	-	-	-	8	22	-	-
$Co^{+3}$	-	-	-	-	-	-	9	8

**Çizelge 5.22** Değişebilir katyon formlarının iyon seçicilik yüzde sıralaması.

NORMALİTE	İYON SEÇİCİLİK SIRALAMASI	GENEL SIRALAMA
0,1 N	$Ag^+ > Co^{+3} > Cr^{+3} = Cd^+$	$Ag^+ > Cd^+ > Cr^{+3} > Co^{+3}$
1 N	$Ag^+ > Cd^+ > Cr^{+3} > Co^{+3}$	

Doğal klinoptilolitin,  $Ag^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  formlarının iyon değiştirme yüzdeleri karşılaştırılırken atomların iyon yarıçaplarının da gözönünde bulundurulması gerekmektedir. Çizelge 5.23'te iyon değişimi yapılmış klinoptilolit formlarındaki atomlarının yanısıra klinoptilolitin kimyasal analizi sonucu ortaya çıkan Si ve Al gibi atomların da iyon yarıçapları ile iyonlaşma potansiyelleri verilmiştir.



**Çizelge 5.23** Değişebilir katyonların iyon yarıçapı ve iyonlaşma potansiyelleri (Lide, 2003).

DEĞİŞEBİLİR KATYONLAR	İYON YARIÇAPI (Å)	İYONLAŞMA POTANSİYELİ (eV)
Na <sup>+</sup>	0,99	5,13
K <sup>+</sup>	1,37	4,34
Ag <sup>+</sup>	0,79	7,57
Cd <sup>+</sup>	0,78	8,99
Ca <sup>+2</sup>	1,00	6,11
Mg <sup>+2</sup>	0,57	7,64
Fe <sup>+2</sup>	0,63	7,90
Fe <sup>+3</sup>	0,49	7,90
Al <sup>+3</sup>	0,39	5,98
Cr <sup>+3</sup>	0,62	6,76
Co <sup>+3</sup>	0,55	7,88
Si <sup>+4</sup>	0,26	8,15

XRF sonuçlarında, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>1</sub>O'nin toplamı Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çatısı altında verilmiştir. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'de Fe<sup>+3</sup> yapıyı terk etmez ama Fe<sub>1</sub>O'de Fe<sup>+1</sup> yapıyı terk eder bu yüzden çizelgelerde verilen sonuçlar bu kimyasal sonuca göre değerlendirilmelidir.

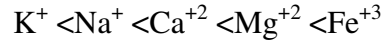
### 5.2.1 Ag<sup>+</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri

Numunelerin Ag<sup>+</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri Çizelge 5.19'da verilmiş olup, görüleceği gibi normalitenin artmasıyla yapıyı terk eden değişebilir katyonların yüzde cinsinden miktarları Ca<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonları için artmasına karşın Fe<sup>+3</sup> iyonu için azalmıştır. Tabloya bakıldığında, Ag<sup>+</sup> formunda yapıya Ag<sup>+</sup> iyonu girdiğinde en çok Ca<sup>+2</sup>, sonra Na<sup>+</sup> ve daha sonra da Mg<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> katyonlarının yapıyı terk ettiği görülmektedir.

Çizelge 5.20'de görüldüğü gibi numunelerin formlara göre yapıyı terk ediş yüzdelerine göre sıralaması yapılırsa, K<sup>+</sup> katyonunun yapıdan en az çıkan katyon olduğu görülür. Klinoptilolitin değişebilir katyon konumlarına bakıldığında da bu durum normal olduğu görülebilir. Gördes klinoptilolitin Ag<sup>+</sup> formlarının iyon değişim yüzdelerine göre yapıyı terk etme sıralaması,



şeklinde olduğu bulunmuştur. Çizelge 5.23’de verilen değişebilir katyonların iyonlaşma potansiyelleri ve iyon yarıçaplarına bakılarak yapılan sıralamada ise,



olduğu görülmüştür. Bu durum  $\text{K}^{+}$  iyonun Şekil 3.5’de ki M(3) gibi yapıya sıkı bağlı bir konumda olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla  $\text{K}^{+}$  katyonu iyon değişimiyle yapıdan kolay kolay dışarı çıkarılamamaktadır. Aynı zamanda  $\text{Ag}^{+}$  iyonu öncelikle kendi iyon yarıçapına yakın yarıçaplı iyonla, sonra kendinden küçük yarıçaplı iyonlarla iyon değişimine girmektedir. Ayrıca Çizelge 5.22’ye bakıldığında iyonların iyon yarıçaplarının artışı ile iyon seçicilik yüzdelerinin de arttığı anlaşılabacaktır.

### 5.2.2 $\text{Cd}^{+}$ formlarının iyon değişim yüzdeleri

$\text{Cd}^{+}$  formlarının iyon değiştirme yüzdeleri Çizelge 5.19’da gösterilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi normalitenin artmasıyla  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonlarının iyon değiştirme yüzdeleri artmış fakat  $\text{Fe}^{+3}$  aynı kalmıştır. Tabloya bakıldığında,  $\text{Cd}^{+}$  formunda yapıya  $\text{Cd}^{+}$  iyonu girdiğinde en çok  $\text{Mg}^{+2}$ , sonra  $\text{Ca}^{+2}$  ve son olarak da  $\text{Fe}^{+3}$  katyonlarının yapıyı terk ettiği görülmektedir.

İyonlaşma potansiyelleri çok düşük olan  $\text{Na}^{+}$  ve  $\text{K}^{+}$  iyonları, yapıya  $\text{Cd}^{+}$  iyonlarının girmesiyle çıkışı gözlenmeyen iyonlardır. Çizelge 5.20’de görüldüğü gibi numunelerin formlara göre yapıyı terk ediş yüzdelerine göre sıralaması yapılmış, bu formda  $\text{Ca}^{+2}$  katyonun yapıdan en az çıkan katyon olduğu görülmüştür.

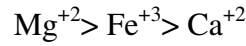
$\text{Cd}^{+}$  iyonlarının yapıya girdiğinde önce kendi iyon yarıçapına yakın olan iyonların yapıyı terk ettiği sonra kendi iyon yarıçapından küçük iyonların yapıyı terk ettiği iyon yarıçapları sıralaması ve iyon değiştirme yüzdelerine bakılarak anlaşılmıştır.

Çizelge 5.21’e bakılacak olursa normalitenin artmasıyla  $\text{Cd}^{+}$  katyonunda iyon seçicilik yüzdesinin arttığı gözlenmiştir.  $\text{Cd}^{+}$  katyonun iyon seçicilik yüzdesi %8-31 arasında kalmıştır.

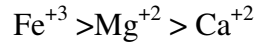
### 5.2.3 Cr<sup>+3</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri

Numunelerin Cr<sup>+3</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri Çizelge 5.19’da verilmiş olup, görüleceği gibi normalitenin artmasıyla Ca<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> iyonlarının değişim yüzdesi artmış fakat Mg<sup>+2</sup> iyonun değişim yüzdesi azalmıştır. Tabloya bakıldığında, Cr<sup>+3</sup> formunda yapıya Cr<sup>+3</sup> iyonu girdiğinde en çok Mg<sup>+2</sup>, sonra Fe<sup>+3</sup> ve son olarak da Ca<sup>+2</sup> katyonlarının yapıyı terk ettiği görülmektedir. Numunelerin bu formunda Ag<sup>+</sup> formunda olduğu gibi yapıdan Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonlarının çıktığı gözlenmemiştir.

Çizelge 5.20’de görüldüğü gibi numunelerin formlara göre yapıyı terk ediş yüzdelerine göre sıralaması yapılırsa, Fe<sup>+3</sup> katyonunun yapıdan en az çıkan katyon olduğu görülür. Gördes klinoptilolitinin Ag<sup>+</sup> formlarının iyon değişim yüzdelerine göre yapıyı terk etme sıralaması,



şeklinde belirlenmiştir. Çizelge 5.23’de verilen değişebilir katyonların iyonlaşma potansiyelleri ve iyon yarıçaplarına bakılarak yapılan sıralamada ise,



şeklinde olduğu belirlenmiştir.

### 5.2.4 Co<sup>+3</sup> formlarının iyon değişim yüzdeleri

Çizelge 5.19’da gösterilmiş olan iyon değişim yüzdelerine göre en az iyon değişim yüzdesi gerçekleştiren form Co<sup>+3</sup> formudur. Normalitenin artmasıyla Ca<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> iyonlarını değişim yüzdelerinde her hangi bir değişme olmamış Mg<sup>+2</sup> ise azalmıştır.

Tabloya bakıldığında, Co<sup>+3</sup> formunda yapıya Co<sup>+3</sup> iyonu girdiğinde en çok Mg<sup>+2</sup>, sonra Ca<sup>+2</sup> ve son olarak da Fe<sup>+3</sup> katyonlarının yapıyı terk ettiği görülmektedir. Çizelge 5.21’e bakıldığında iyon seçicilik yüzdesi en düşük katyonun Co<sup>+3</sup> olduğu

görülmektedir, ayrıca normalitenin artmasıyla iyon seçicilik yüzdesi düşen tek katyon da  $\text{Co}^{+3}$  katyonudur. İyon seçicilik yüzdesi %8-9 dolaylarında kalmıştır.

$\text{Co}^{+3}$  katyonu önce kendine yakın iyon yarıçaplı olan  $\text{Mg}^{+2}$  ve daha sonra da  $\text{Ca}^{+2}$  katyonları ile iyon değişimi işlemine girmiştir.

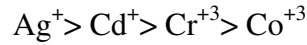
### 5.2.5 Tüm formların değerlendirilmesi

Bu çalışmada kullanılan doğal Gördes klinoptilolitinin ağır metal formlarının tümü için geçerli olan iyon değişim yüzde büyüklükleri sıralaması



şeklinde bulunmuştur. Bu sıralamanın diğer bir tanımı ise değişebilir katyonların klinoptilolit yapısını terk etme sıralamasıdır.

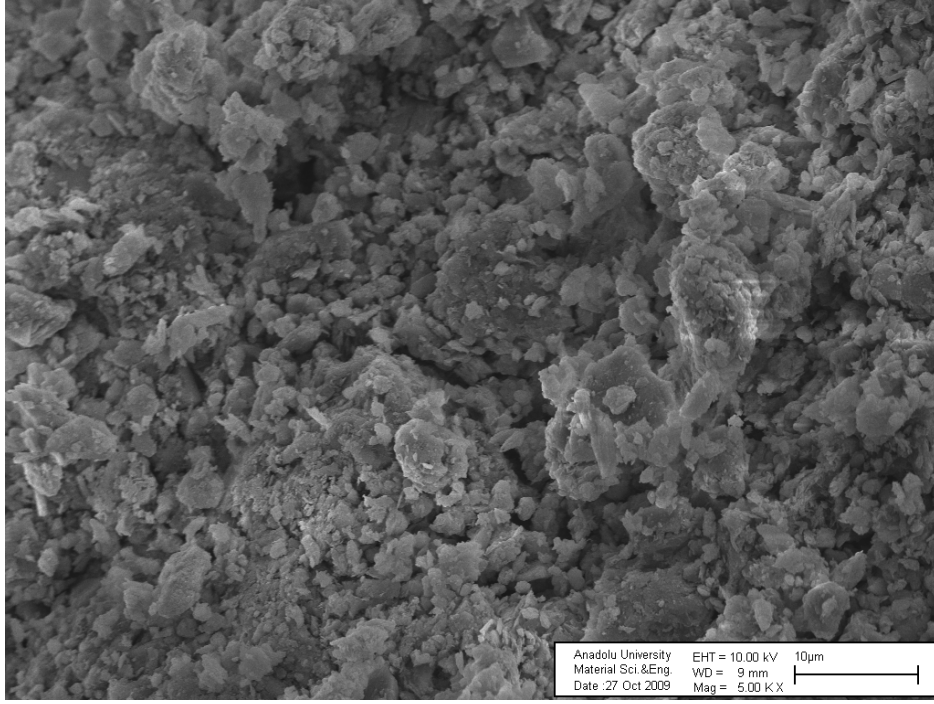
Bütün ağır metal formlar için iyon değişim işleminden sonra, XRF sonuçlarından hareketle hesaplanan iyon seçicilik yüzdeleri



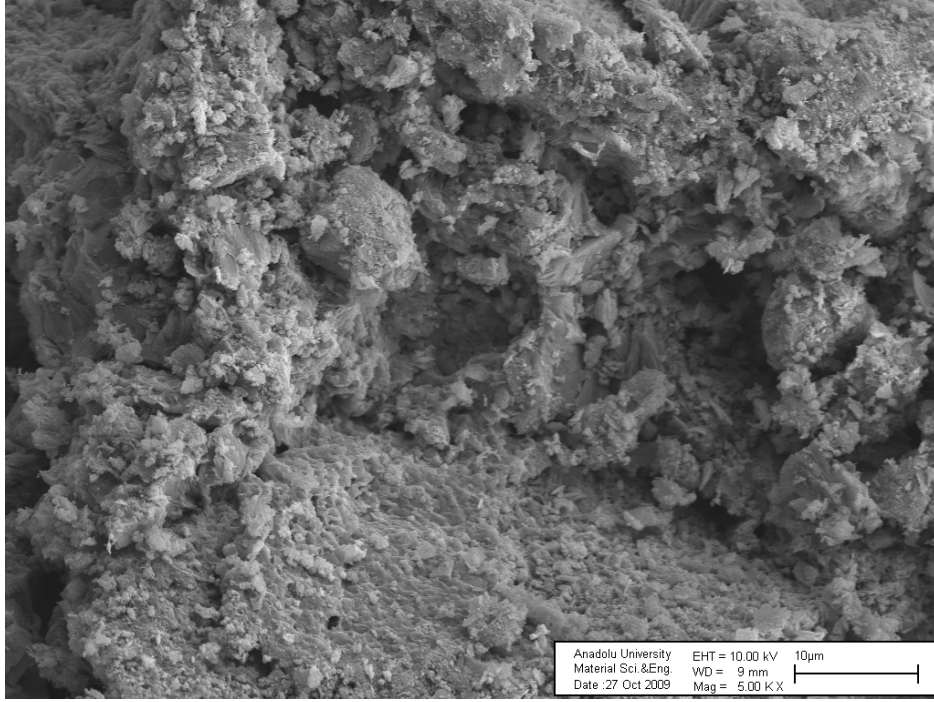
gibi sıralanmıştır. Bu sıralamaya ise, doğal Gördes klinoptilolitinin yapısına ağır metallerin girme sıralaması denilmektedir.

### 5.3 Numunelerin SEM analiz sonuçları

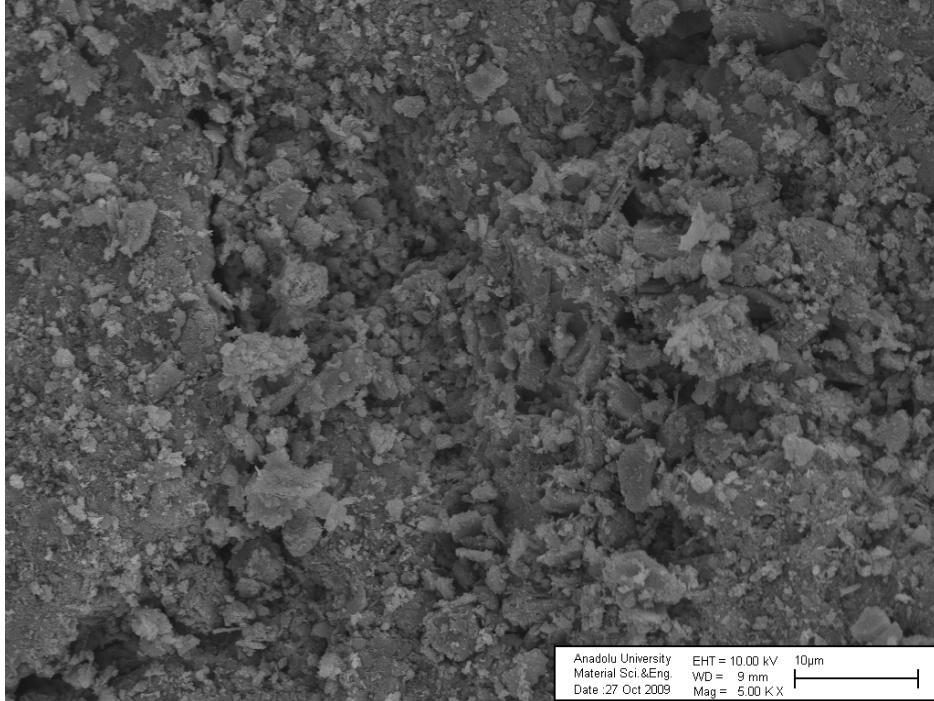
İlk olarak numunelerin yüzey morfolojisini görüntülemek için her numune öncelikle altın ile kaplanmış, aynı büyütme oranında (5.00KX) ve ortalama 10 kilovolt voltajda SEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler Şekil 5.10 ve Şekil 5.18 arasında gösterilmiştir. Görüntüler tüm numunelerin yüzeyi hakkında bilgi sahibi olmak için yeterlidir fakat doğal forma göre kristalizasyon dereceleri ya da kristal boyutları hakkında fikir sahibi olabilmek için oldukça yetersizdir.



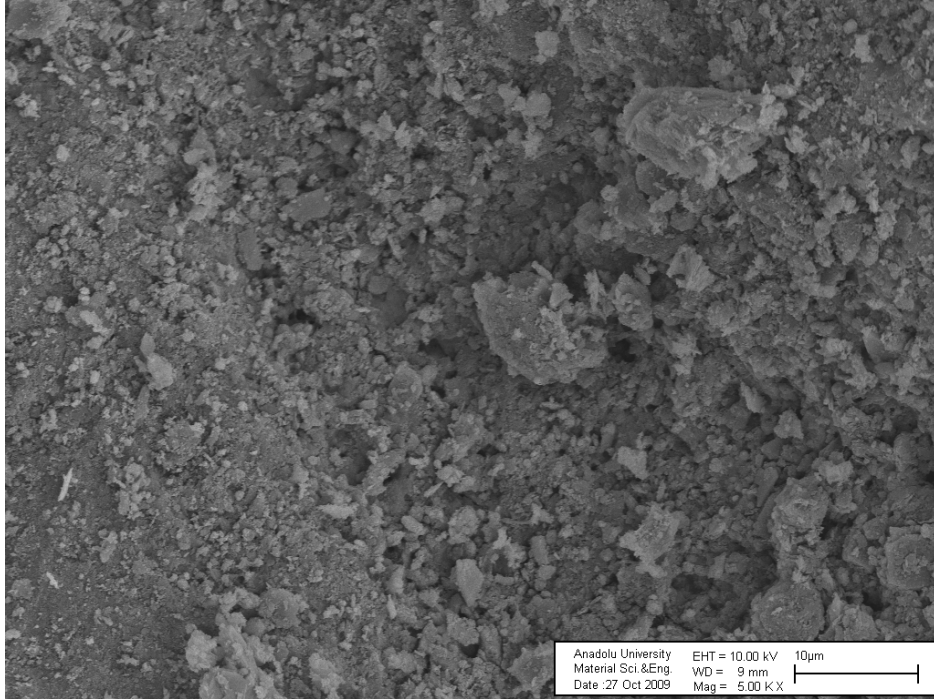
**Şekil 5.10** Doğal Gördes klinoptilolitinin SEM görüntüsü (5.00KX).



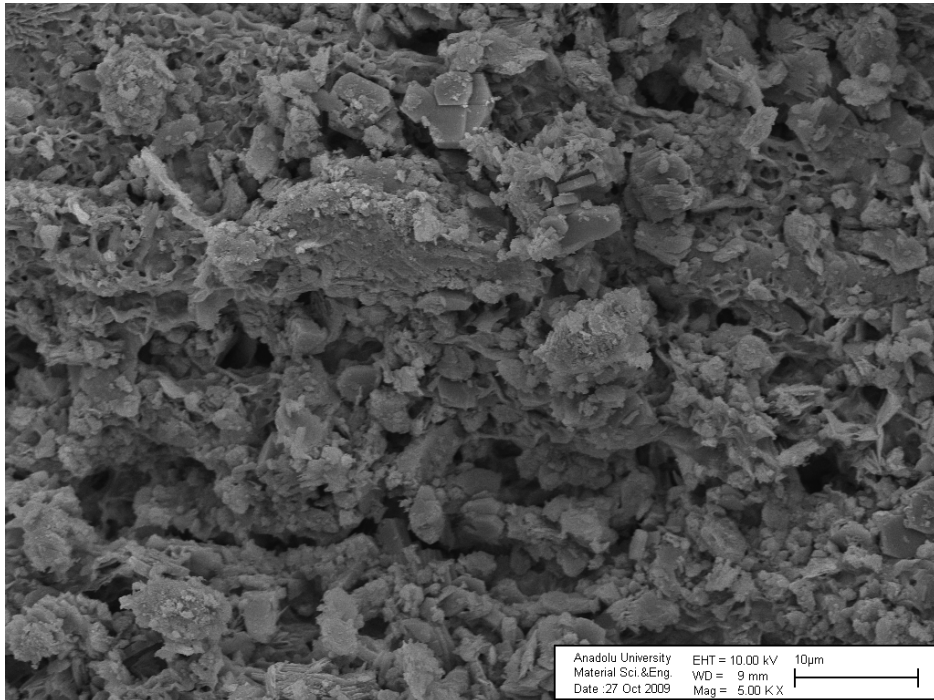
Şekil 5.11 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag<sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).



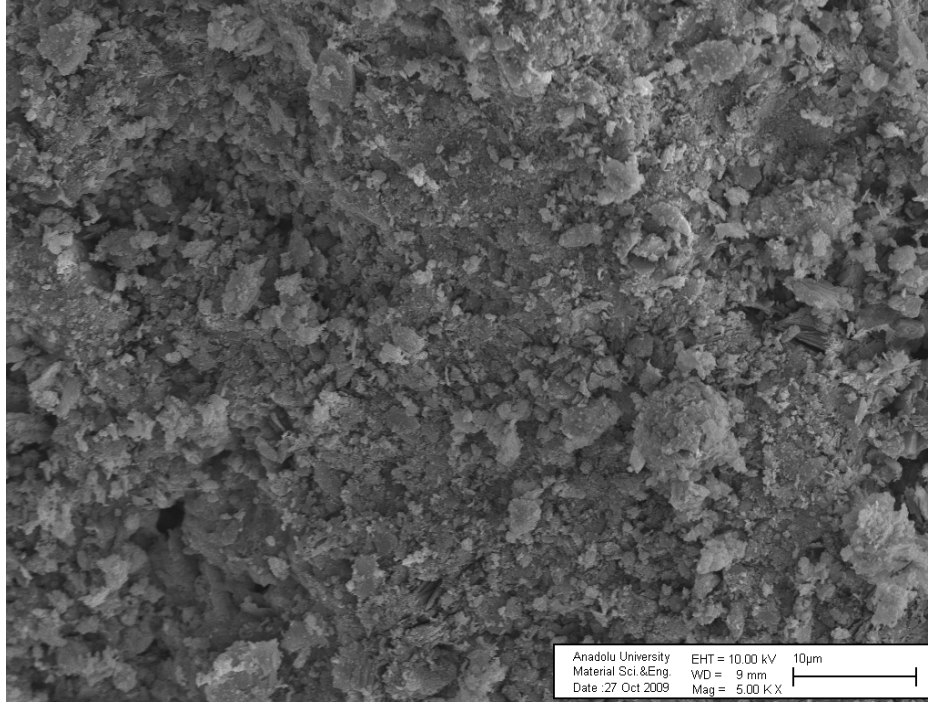
Şekil 5.12 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Ag<sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).



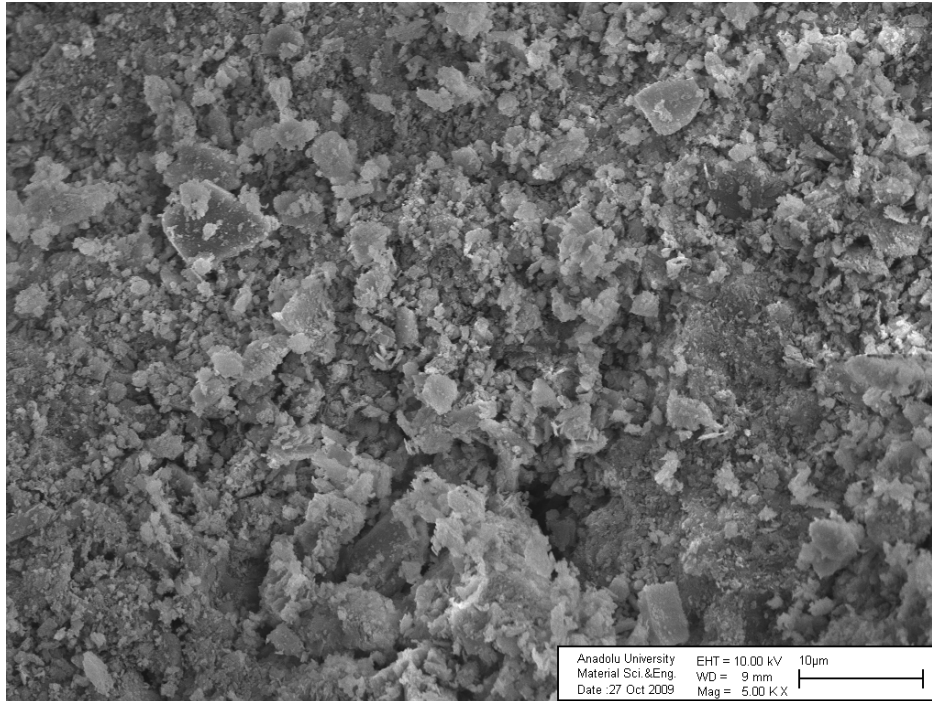
**Şekil 5.13** Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd<sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).



**Şekil 5.14** Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cd<sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).

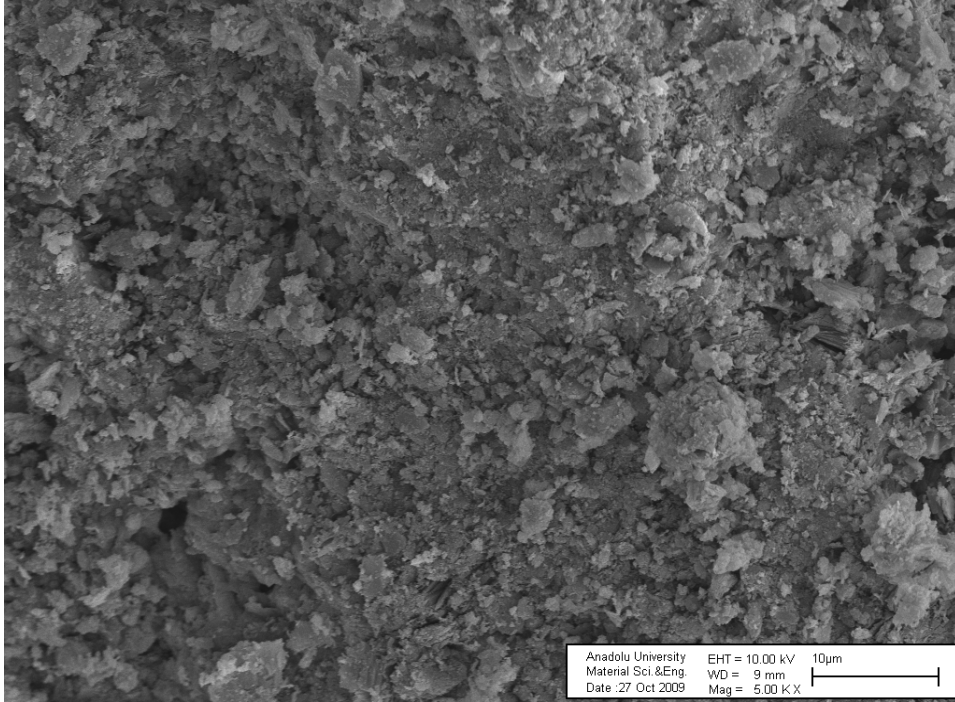


Şekil 5.15 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr<sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).

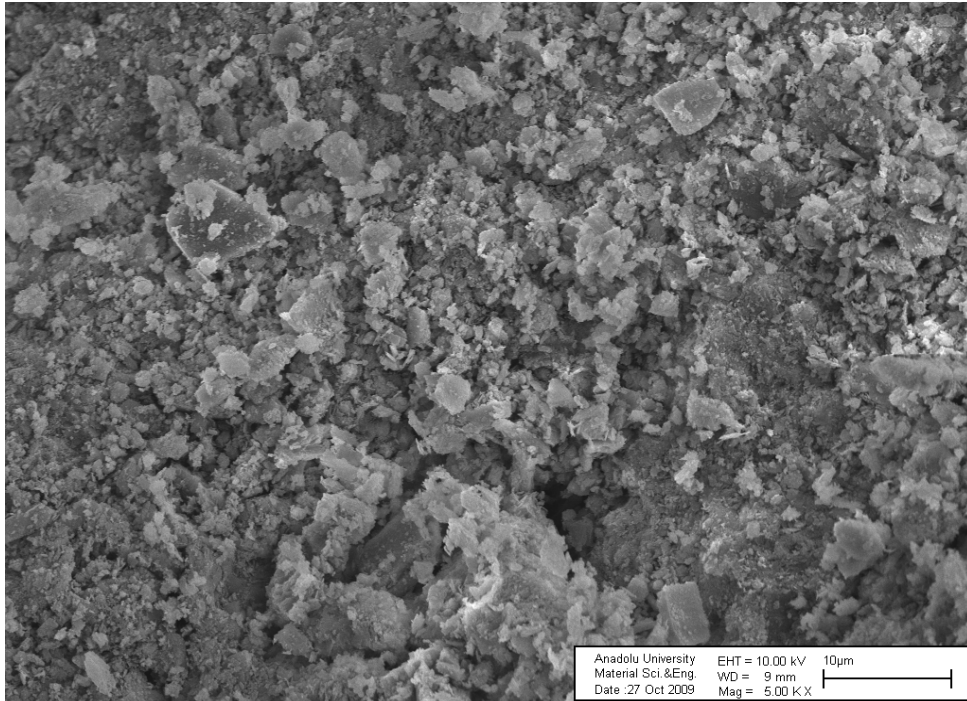


Şekil 5.16 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cr<sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).





Şekil 5.17 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co<sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).



Şekil 5.18 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Co<sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (5.00KX).

Doğal forma göre iyon değiştirilmiş ve 1N olan formlarda numunelerin yüzeyleri altında bazı dikdörtgen ve hegzagonal yapıların olduğu görülmüştür. Doğal ve iyon değiştirilmiş numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında kristal boyutları ve kristalizasyon dereceleri hakkında yeterli bir bilgi sahibi olmak oldukça güçtür.

Genellikle Gördes yöresi klinoptilolitinin gözenek yapısı %40,2 mikrogözenek, %57,9 mesogözenek ve %1,9 makrogözeneklerden oluşmaktadır (Sakintuna and Yürüm, 2006).

(5.00KX) büyütmede SEM görüntüleri alınan numunelerin aynı büyütmede EDX kimyasal analizleri de yapılmıştır. Bu sonuçlar XRF kimyasal analiz verileri ile de uyusmaktadır. EDX analiz sonuçları Çizelge 5.24 ve Çizelge 5.25'te gösterilmiştir.

**Çizelge 5.24** Gördes klinoptilolitinin doğal, Ag<sup>+</sup> ve Cd<sup>+</sup> formlarının EDX sonuçları.

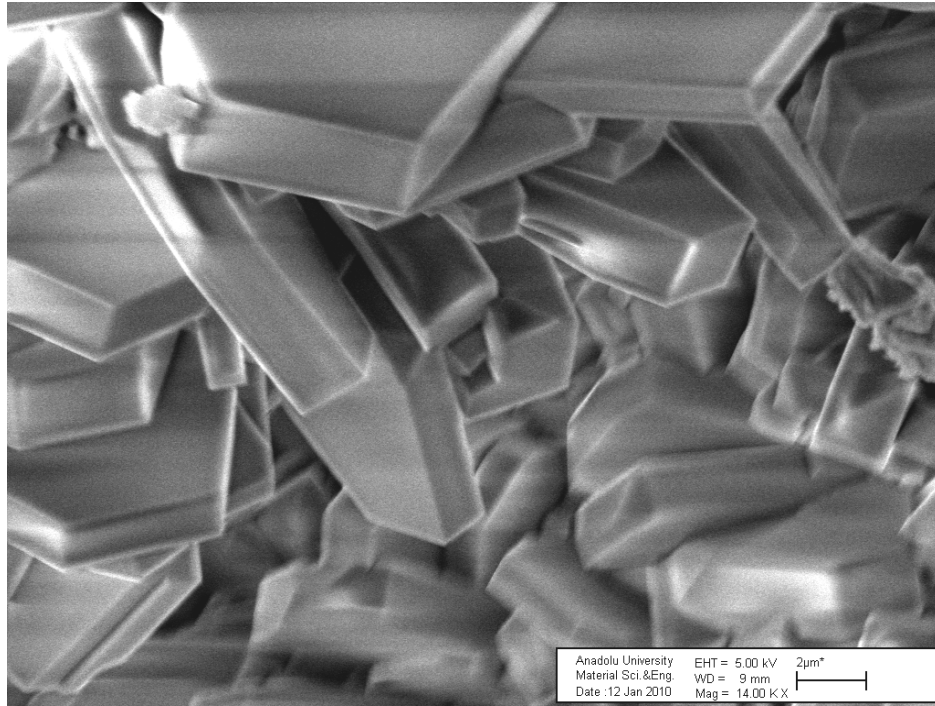
FORM	DOĞAL	0,1 N Ag <sup>+</sup>	1 N Ag <sup>+</sup>	0,1 N Cd <sup>+</sup>	1 N Cd <sup>+</sup>
<b>MOLEKÜL</b>					
SiO <sub>2</sub>	78,06	73,84	68,97	81,10	65,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,68	11,16	10,93	9,80	10,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,03	2,23	2,57	0,79	1,04
CaO	2,27	1,47	0,41	1,93	1,64
MgO	0,66	0,33	0,46	0,05	0,50
K <sub>2</sub> O	5,23	4,50	4,92	5,02	4,46
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,17	0,50	0,18	0,87
Ag <sub>2</sub> O	-	6,31	11,53	-	-
CdO	-	-	-	1,13	1,84

EDX analiz sonuçlarında kızdırma kaybı değerleri görülmemektedir fakat bu değerlere göre de düşünüldüğünde sonuçlardan da anlaşılacağı gibi iyon değişimi ile modifiye formlarda Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>+</sup>, Cr<sup>+3</sup> ve Co<sup>+3</sup> iyonları bulunmaktadır. Normalitenin artmasıyla numunedeki iyon miktarının da arttığı (Co<sup>+3</sup> formu hariç) gözlenmiştir.

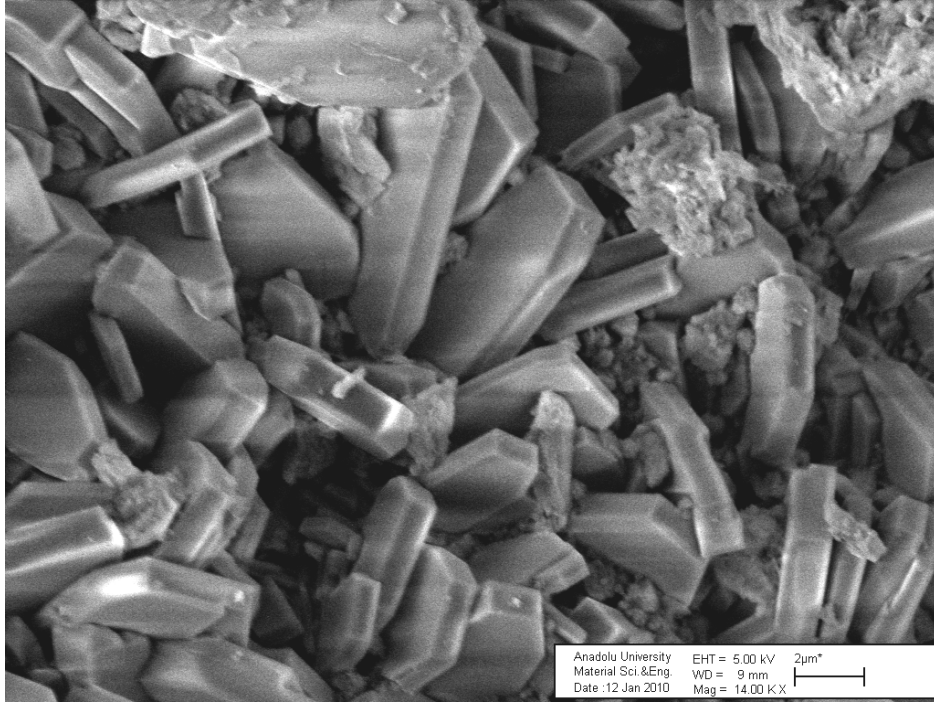
**Çizelge 5.25** Gördes klinoptilolitinin  $\text{Cr}^{+3}$  ve  $\text{Co}^{+3}$  formlarının EDX sonuçları.

FORM	0,1 N $\text{Cd}^+$	1 N $\text{Cd}^+$	0,1 N $\text{Co}^{+3}$	1 N $\text{Co}^{+3}$
<b>MOLEKÜL</b>				
$\text{SiO}_2$	81,67	80,54	67,83	67,74
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9,76	10,20	11,41	11,18
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,13	1,07	1,11	1,08
$\text{CaO}$	1,77	1,64	1,78	1,78
$\text{MgO}$	1,00	1,20	0,52	0,56
$\text{K}_2\text{O}$	4,25	4,04	4,59	4,61
$\text{Na}_2\text{O}$	1,00	0,90	0,96	0,91
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,76	0,89	-	-
$\text{Co}_2\text{O}_3$	-	-	0,41	0,42

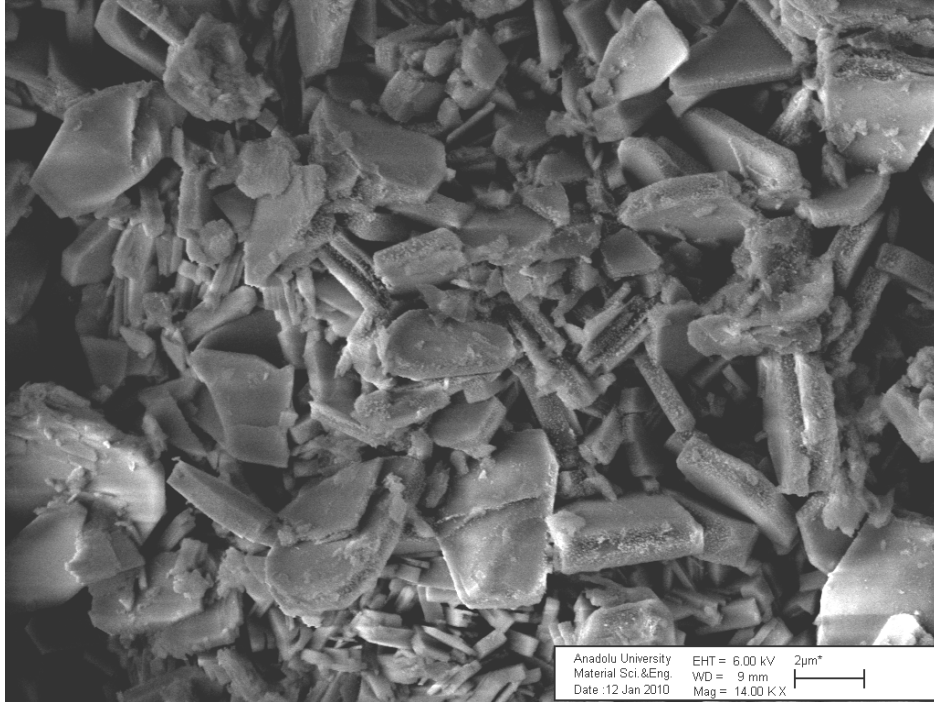
Numunelerin kristal boyutları, ayrıntılı yüzey morfolojileri ve kristalizasyon dereceleri hakkında daha iyi bilgi sahibi olabilmek için her bir form 14.00KX büyütmede taneler ikiye ayrılarak ara kesit görüntüleri elde edilmiştir. Bu görüntüler Şekil 5.19 ile Şekil 5.27 arasında gösterilmiştir.



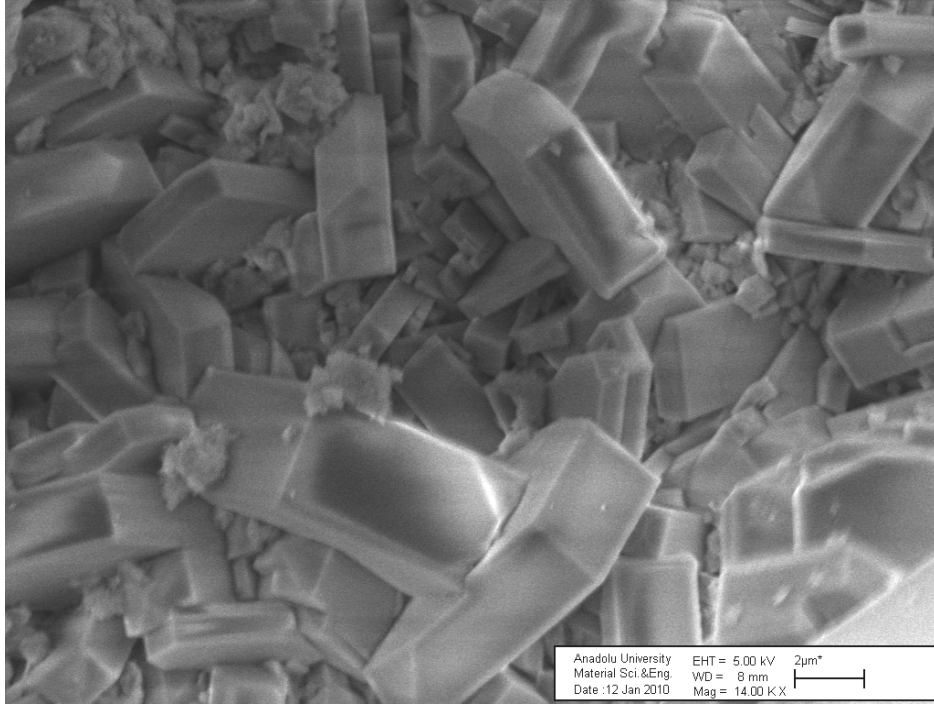
**Şekil 5.19** Doğal Gördes klinoptilolitinin SEM görüntüsü (14.00KX).



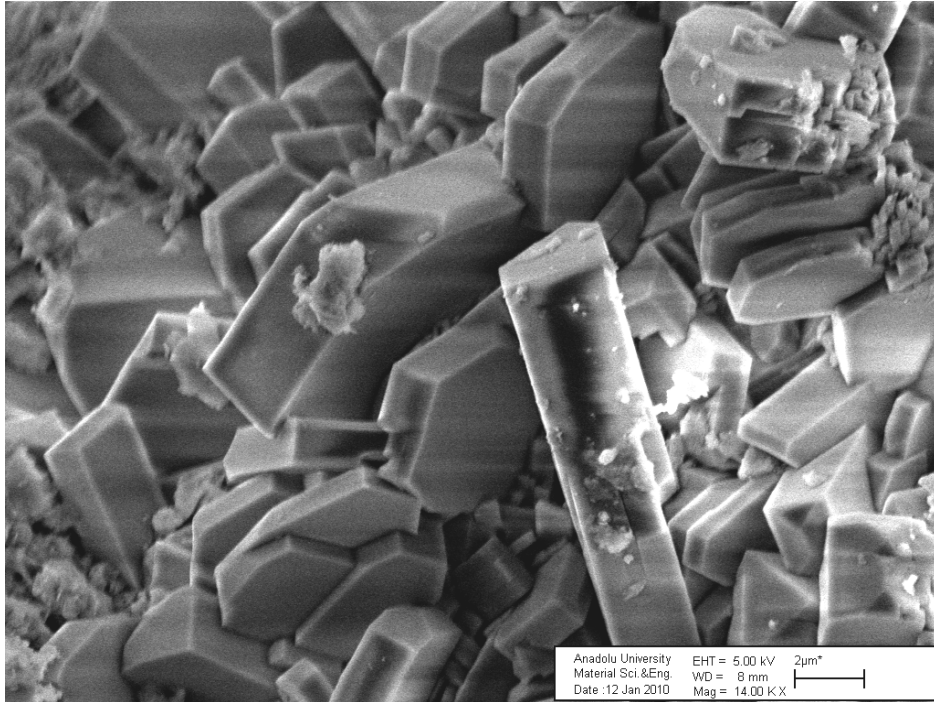
Şekil 5.20 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag<sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).



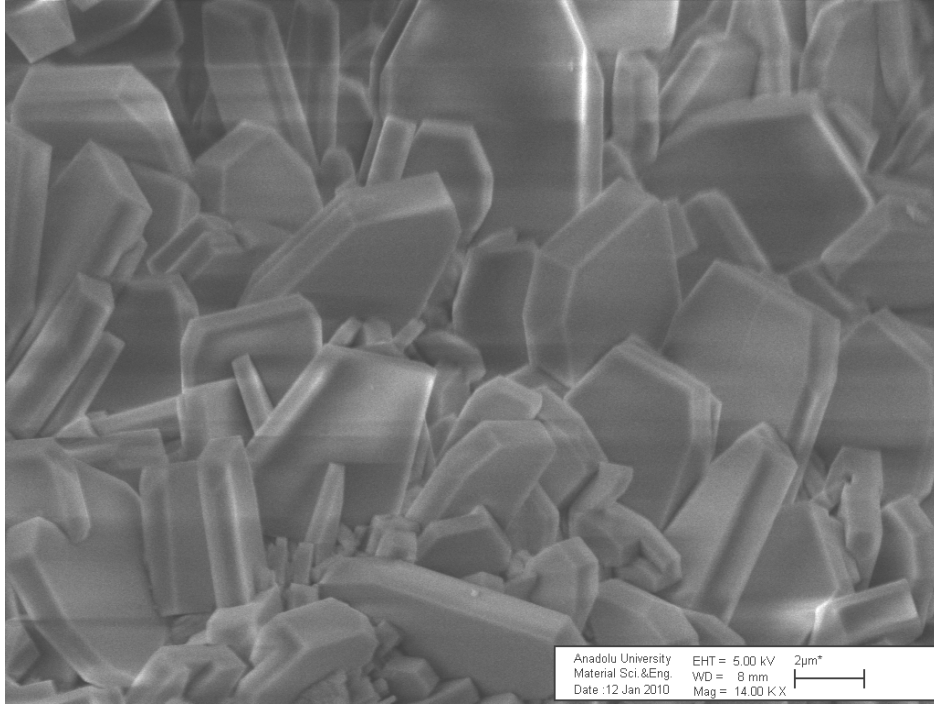
Şekil 5.21 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Ag<sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).



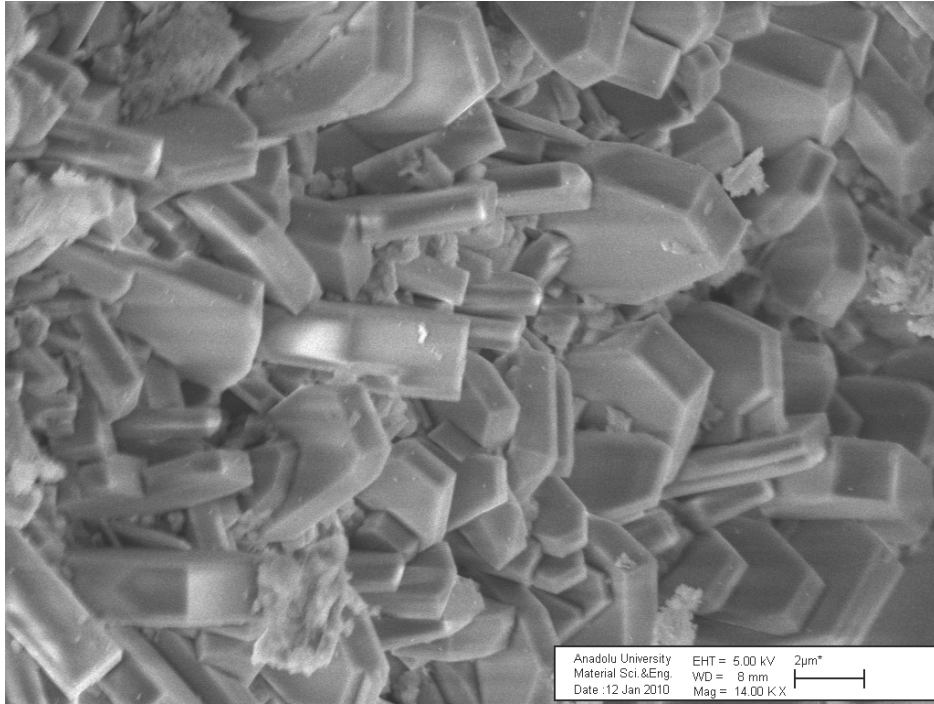
Şekil 5.22 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd<sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).



Şekil 5.23 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cd<sup>+</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).

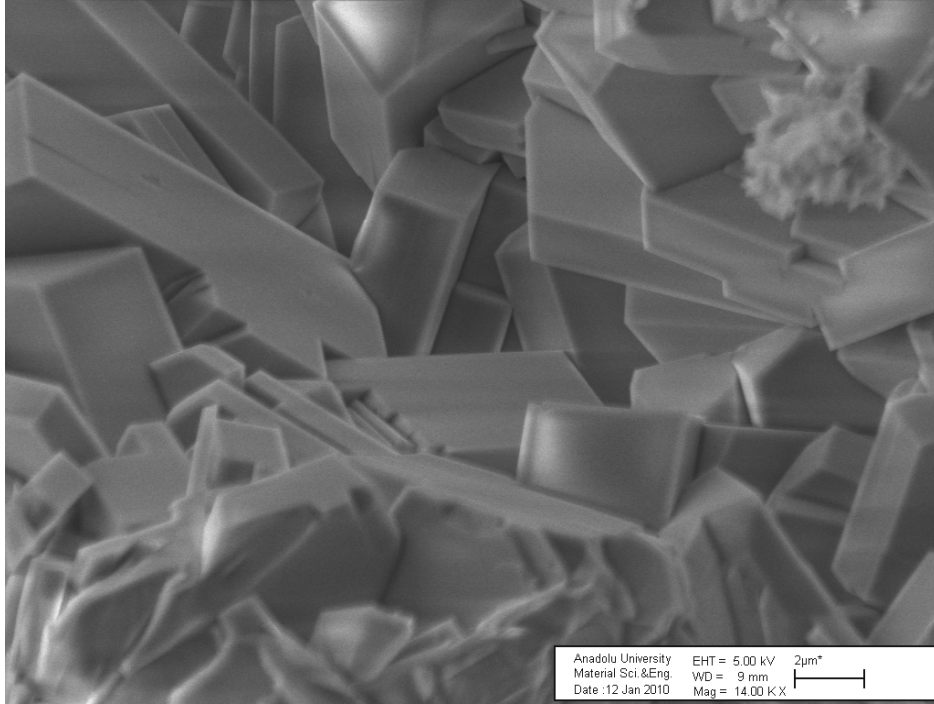


Şekil 5.24 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr<sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).

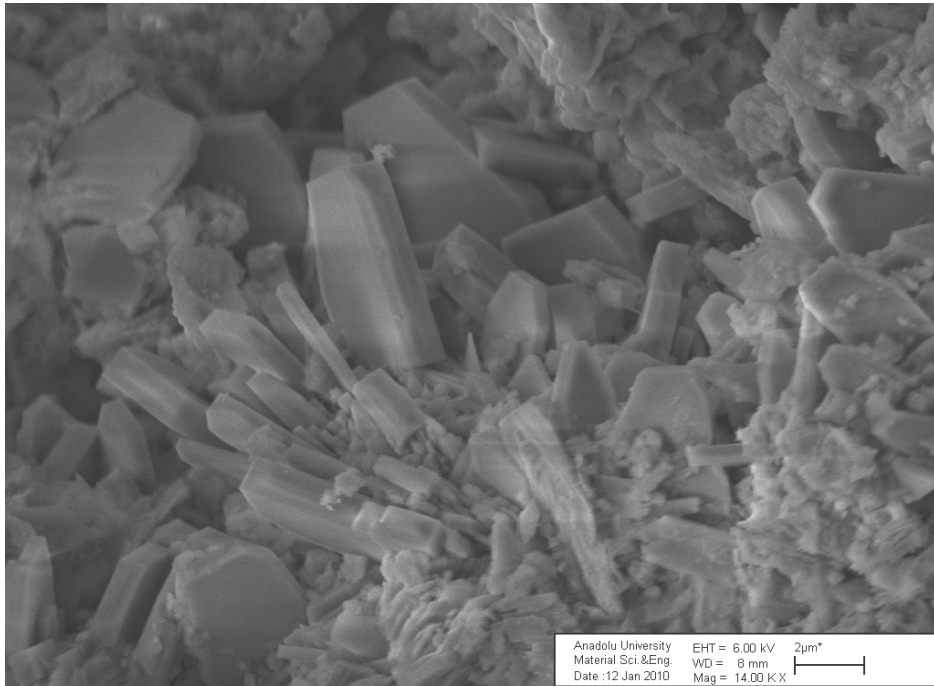


Şekil 5.25 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cr<sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).





Şekil 5.26 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co<sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).



Şekil 5.27 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Co<sup>+3</sup> formunun SEM görüntüsü (14.00KX).

Doğal Gördes klinoptilolitinin ağır metal formlarında normalitenin artmasıyla kristalizasyon derecelerinde ve kristal boyutlarında bir azalma görülmektedir. Bu sonuçlar Çizelge 5.12’de verilen kristalizasyon değerleri ile de uyum içerisindedir. Doğal forma göre kristalizasyonda en büyük düşüş  $Ag^+$  formunda yaşanmıştır. XRD verilerinden hareketle hesaplanan birim hücre hacimlerinde de sadece  $Ag^+$  formunda, doğal forma göre bir azalma gerçekleşmiştir. Aynı izlenim TGA/DTA verilerindeki piklerden de gözlenebilir. Bunun sebebi, iyon değişiminde doğal Gördes klinoptilolitinin yapısına  $Ag^+$  iyonlarının girmesiyle yapının kristalizasyon derecesinin azalmasıdır.

Diğer formlarda kristalizasyon derecelerinde çok önemli değişiklikler olmamıştır. Özellikle  $Cr^{+3}$  formlarında neredeyse kristal boyutu ve kristalizasyon derecelerinde hiçbir değişiklik olmamıştır, buda dikkat çekici bir sonuçtur. Bunun sebebi olarak,  $Cr^{+3}$  formlarında  $Cr^{+3}$  iyonlarının yapıya çok az miktarda girmiş olması dolayısıyla malzemenin kristal yapısını değiştirmedeği ve bu yüzden kristalizasyon ve kristal boyutunda önemli bir değişim olmadığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.12’de 0,1N  $Co^{+3}$  formunda çok iyi bir kristalizasyon görülürken normalitenin artmasıyla kristalizasyonda belirgin bir düşüş gerçekleşmiştir. Bu sonuç SEM görüntülerinden de kolayca anlaşılabilen ve bu sonucu doğrulamaktadır. Bunun sebebinin, klinoptilolit yapısına  $Co^{+3}$  iyonun girmesiyle örgü düzlemlerindeki kaymalar ve böylelikle birim hücre hacminde meydana gelen değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

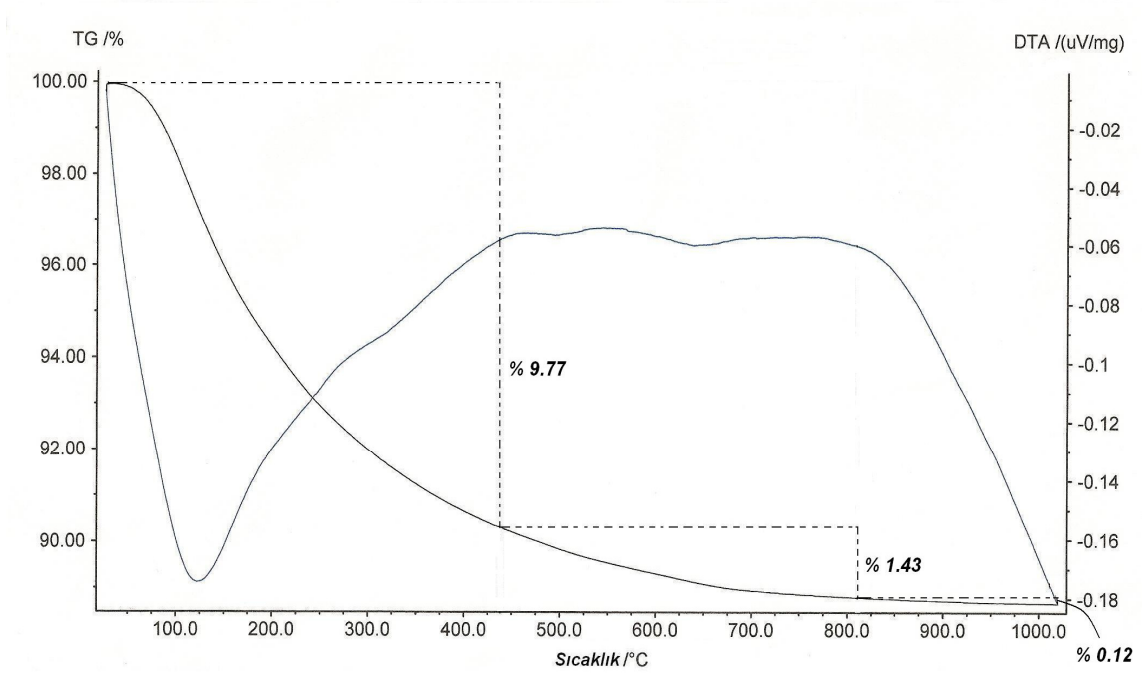
#### 5.4 Numunelerin TGA/DTA Analiz Sonuçları

Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının TGA/DTA eğrileri Şekil 5.28 ile 5.36 arasında gösterilmiştir.

Şekil 5.28’de doğal numunenin DTA eğrisine bakılacak olursa, oda sıcaklığı ile yaklaşık 400 °C arasındaki simetrik ve yarisimetrik endotermik pik adsorplanmış su ile ilişkilidir. Bu ise kılcal gözeneklerde yer alan zeolitik suyun kaybindan kaynaklanır. Bu endotermik pik numunenin maksimum ağırlığını (% 9.77 Ağırlık Kaybı) kaybettiğini gösterir.



Klinoptilolit, yaklaşık 400 °C'den itibaren 850 °C'ye kadar giderek yapısal suyunu (% 1.43 Ağırlık Kaybı) kaybeder ve daha sonra kristal 850 °C'den itibaren erimeye başlamaktadır.



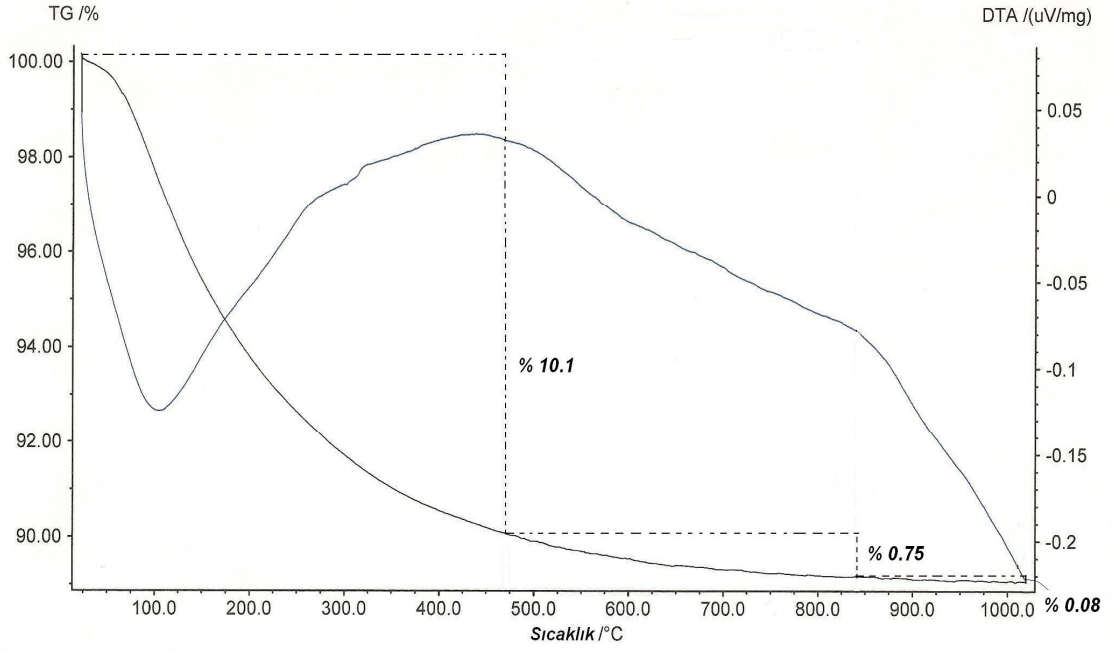
Şekil 5.28 Doğal Gördes klinoptilolitinin TGA/DTA eğrisi.

Doğal numunenin  $Ag^+$  formlarının DTA eğrisine bakılacak olursa; 0,1N formda oda sıcaklığı ile yaklaşık 500 °C, 1N formda yaklaşık 400 °C arasında endotermik pikler malzemenin adsorpladığı su ile ilişkilidir. Bu da mikrogözeneklerde bulunan suyun kaybindan kaynaklanır. Bu sıcaklık aralığında numune ağırlığının büyük bölümünü (ortalama % 9.51 Kütle Kaybı) kaybeder. Malzeme 400 °C'den itibaren 825 °C'ye kadar giderek kendine özgü olan yapısal suyunu (ortalama % 0.89 Kütle Kaybı) kaybeder.

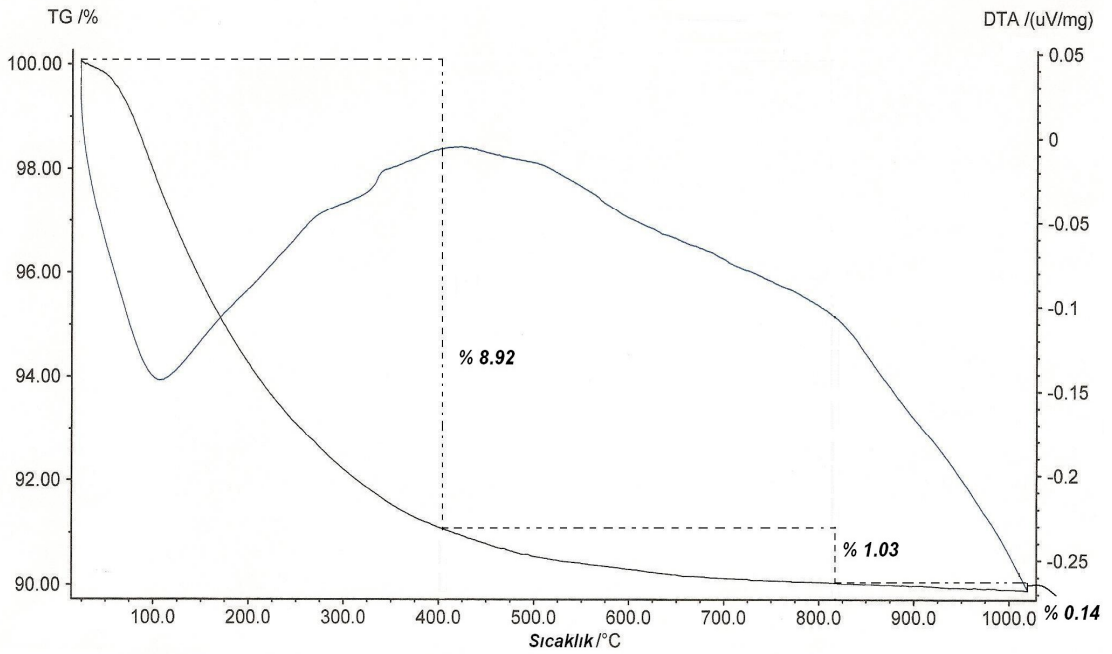
Klinoptilolitin  $Cd^+$  formlarına baktığımız zaman ise, oda sıcaklığı ile yaklaşık 450 °C arasındaki simetrik ve yarisimetrik endotermik pik yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanmaktadır. Malzemede bu sıcaklık aralığında ortalama (% 9.89 Kütle Kaybı) gerçekleşmiştir. Daha sonra iki formda da bu sıcaklıktan itibaren yaklaşık 825 °C'ye kadar yapısal suyun kaybindan kaynaklı, ortalama % 1.09 Kütle Kaybı görülmüştür.

Doğal Gördes klinoptilolitinin  $Cr^{+3}$  formlarında ise tıpkı  $Cd^{+}$  formlarında olduğu gibi oda sıcaklığı ile yaklaşık 450 °C arasındaki endotermik pik yapıda bulunan adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanmaktadır (1N  $Cr^{+3}$  formu hariç). Bu endotermik pik numunenin maksimum ağırlığını (% 10 Ağırlık Kaybı) kaybettiğini gösterir. Klinoptilolit, yaklaşık 450 °C'den itibaren 825 °C'ye kadar giderek yapısal suyunu (% 1.12 Ağırlık Kaybı) kaybeder ve daha sonra kristal 825 °C'den itibaren erimeye başlamaktadır.

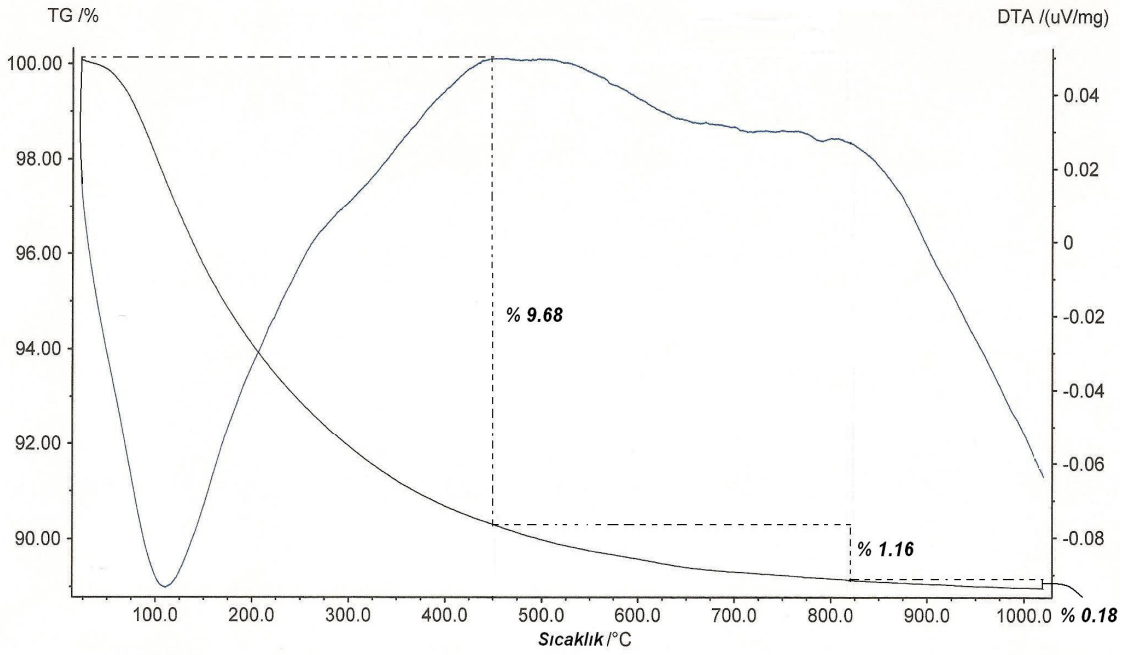
Son olarak doğal formun  $Co^{+3}$  ile iyon değiştirilmiş formlarının DTA eğrisine bakılacak olursa, 0,1N formda oda sıcaklığı ile yaklaşık 450 °C, 1N formda yaklaşık 500 °C arasında endotermik pikler malzemenin adsorpladığı su ile ilişkilidir. Bu da mikrogözeneklerde bulunan suyun kaybindan kaynaklanır. Bu sıcaklık aralığında numune ağırlığının büyük bölümünü (ortalama % 10.05 Kütle Kaybı) kaybeder. Malzeme 400 °C'den itibaren 800 °C'ye kadar giderek kendine özgü olan yapısal suyunu (ortalama % 0.99 Kütle Kaybı) kaybeder.



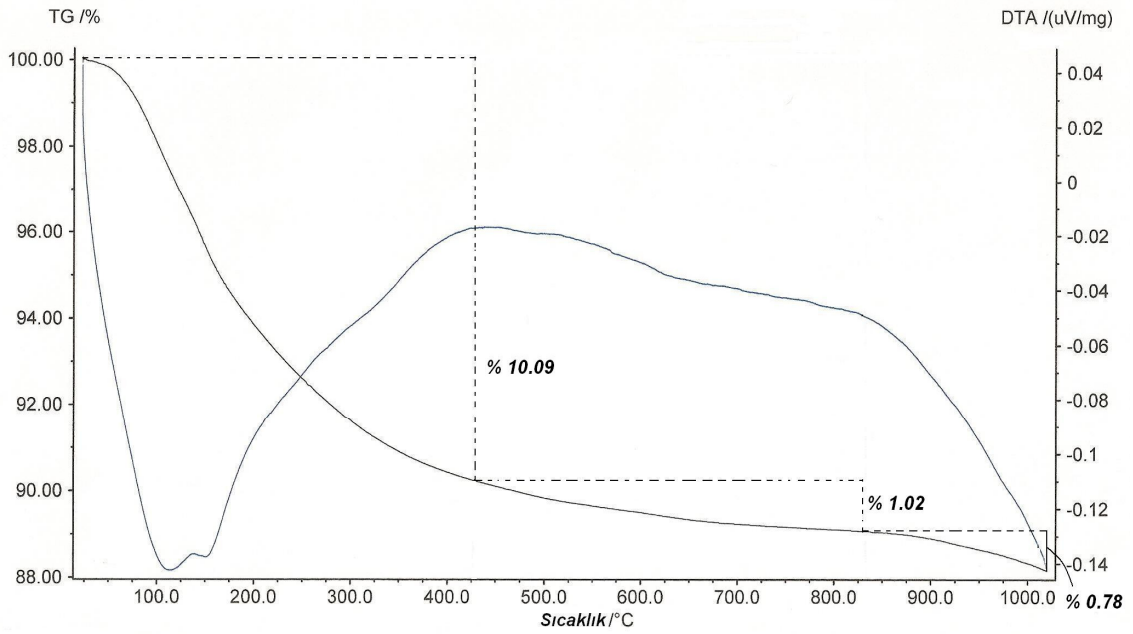
Şekil 5.29 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag<sup>+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi.



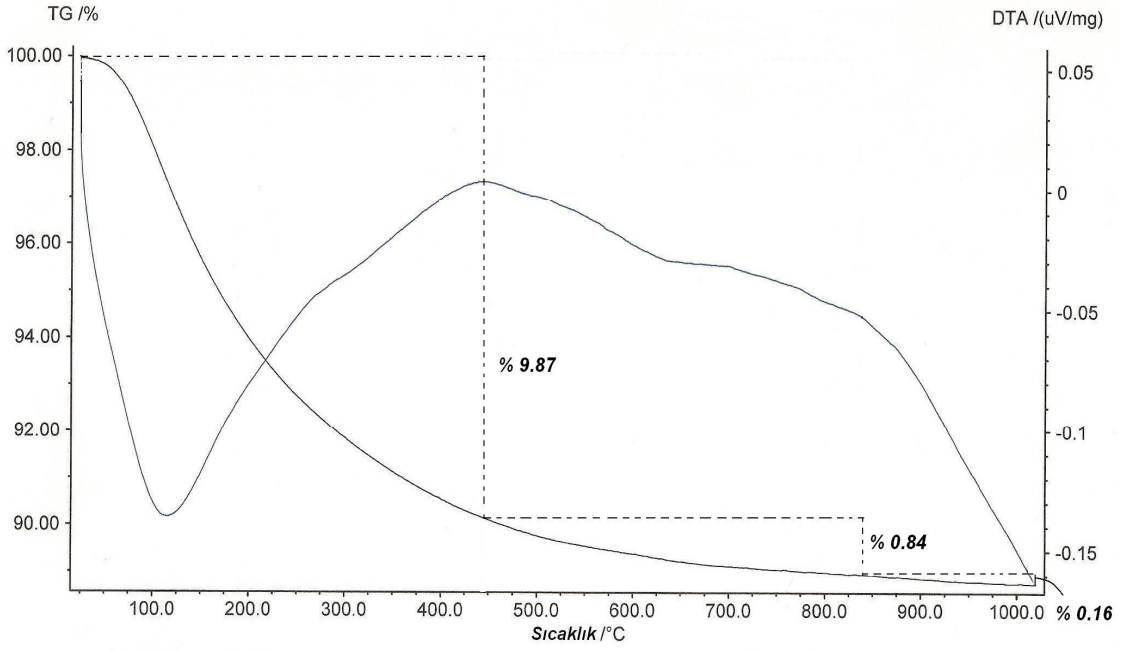
Şekil 5.30 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Ag<sup>+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi.



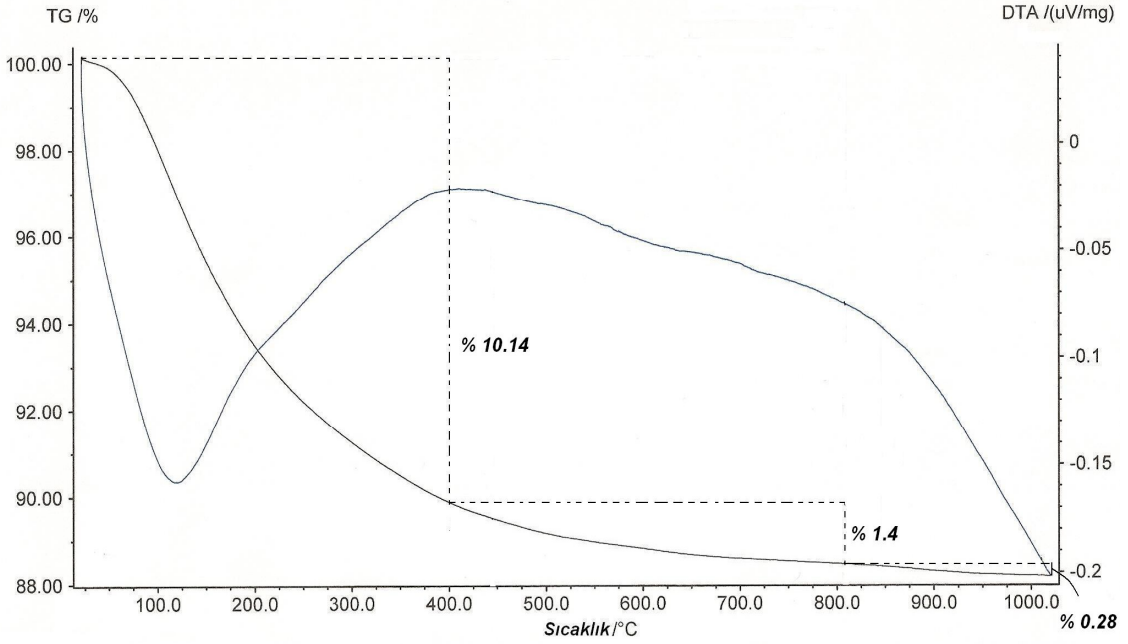
Şekil 5.31 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd<sup>+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi.



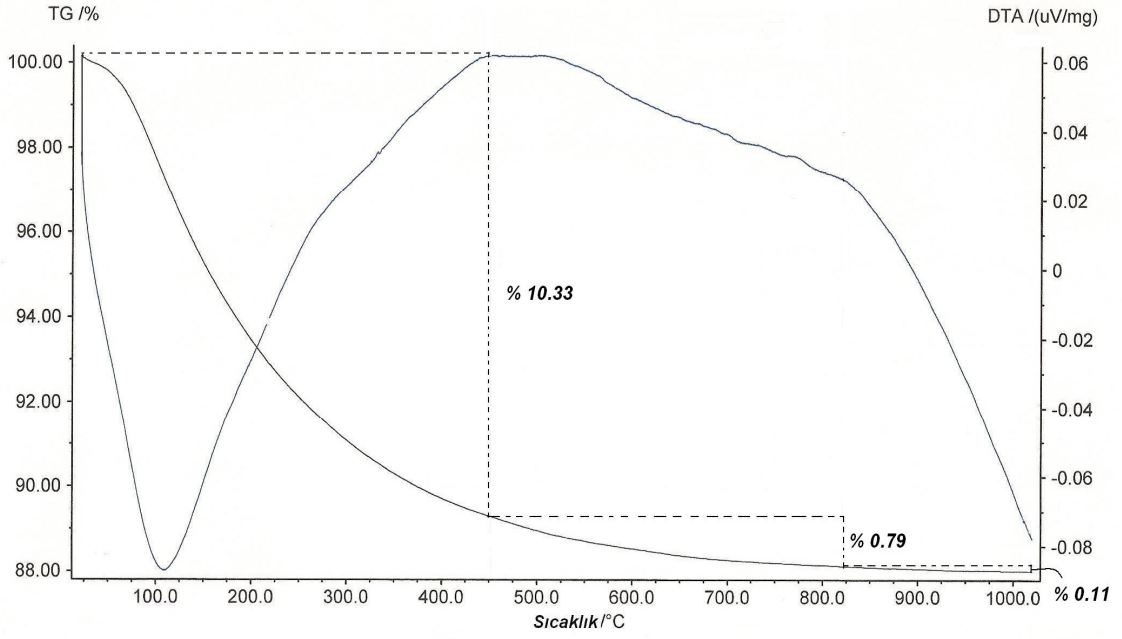
Şekil 5.32 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cd<sup>+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi.



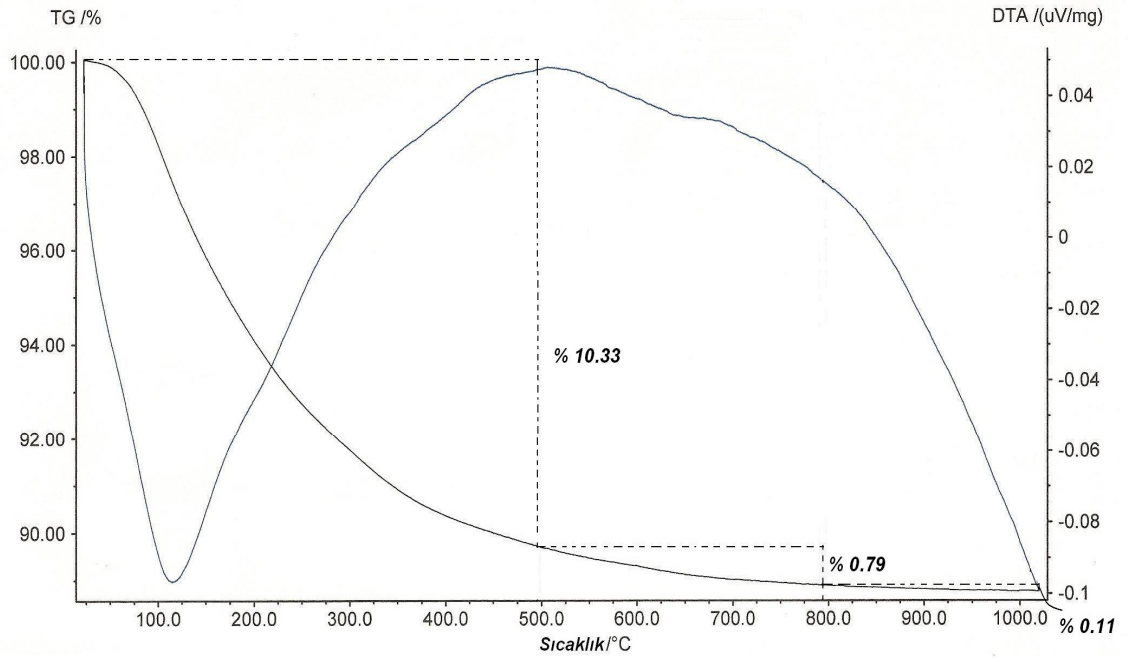
Şekil 5.33 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr<sup>3+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi.



Şekil 5.34 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cr<sup>3+</sup> formunun TGA/DTA eğrisi.



Şekil 5.35 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co<sup>+3</sup> formunun TGA/DTA eğrisi.



Şekil 5.36 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Co<sup>+3</sup> formunun TGA/DTA eğrisi.

### 5.5.1 TGA/DTA eğrilerinin karşılaştırılması

Numunelerin TGA/DTA eğrilerinde bir takım benzerlikler olduğu gibi farklılıklar da gözlenmektedir. DTA eğrilerindeki benzerlikler özellikle, adsorplanmış suyun % 50'sinin 100–200 °C'de atılması şeklindedir. Diğer benzerlikler ise, yaklaşık 450 °C'den itibaren yapıdaki kristalizasyonun değişmeye başlaması, 550–850 °C arasında kristal suyunun yapıdan uzaklaşması ve 850–1000 °C arasında ise, gerek kristalizasyon olayı gerekse yapıdaki suların atılması veya faz değişimlerinin gözlemlenmesidir. Ayrıca tüm numunelerde ~ 100–400 °C arasında oktahedral katmanların yeniden yapılanmasıyla sonuçlanan ağırlık kaybı ilk olarak yüzeydeki O-H bağlarında meydana gelen dehidrasyon süreci ile ilişkilidir (Alkan et al., 2005).

DTA eğrilerindeki farklılıklar ise, doğal klinoptilolit ile ağır metal formların karşılaştırılmasıyla ortaya çıkar. Doğal klinoptilolit ile 0,1N Ag<sup>+</sup> ve 1N Ag<sup>+</sup> formlarını karşılaştıracak olursak, 100–125 °C aralığında gözlenen adsorplanmış suyun yapıdan atılmasına karşılık gelen endotermik pik normalitenin artmasıyla yayvanlaşmakta, yani kristalizasyon giderek azalmaktadır. Bu sonuç Çizelge 5.12'de sunulan kristalizasyon verileri ile de uyum içerisindedir. 600–700 °C arasındaki büyük yayvan endotermik pikin büyüklüğü normalitenin artmasıyla azalmaktadır. Bu azalışın sebebi ise, yapıdaki kristal suyunun normalitenin artmasıyla ortamdan uzaklaştırılmasının daha da zorlaşması ile açıklanır.

Doğal klinoptilolit ile Cd<sup>+</sup> formlarının DTA eğrilerini karşılaştıracak olursak, Ag<sup>+</sup> formundan daha farklı sonuçlara ulaşmak mümkündür. Cd<sup>+</sup> formlarında normalitenin artmasıyla, adsorplanmış suyun yapıdan atılması karşılık gelen endotermik pik keskinleşmekte, yani kristalizasyon artmaktadır. 600–700 °C arasındaki endotermik pikin yayvanlığı doğal forma göre artmıştır. Özellikle normalitenin artmasıyla bu yayvanlaşma çok net bir şekilde görülmektedir. 1N Cd<sup>+</sup> formunda diğer tüm formlardan farklı olarak adsorplanmış suyun yapıdan iki aşamada atıldığı görülmektedir.

Doğal malzeme ile 0,1N Cr<sup>+3</sup> ve 1N Cr<sup>+3</sup> formlarını DTA eğrilerini karşılaştıracak olursak, yaklaşık olarak 125 °C'de gözlenen endotermik pikte normalitenin artmasıyla herhangi bir değişim gözlenmemiştir ve bu sonuç Çizelge 5.12'de verilen kristalizasyon değerlerinin de değişmemesiyle açıklanabilir. 600–800

$^{\circ}\text{C}$  arasındaki endotermik pikin normalitenin artmasıyla giderek yayvanlaştığı görülmektedir. Bu yayvanlaşma yapıdaki kristal suyunun normalitenin artmasıyla ortamdan uzaklaştırılmasının daha da zorlaştığının göstergesidir.

Son olarak doğal klinoptilolit ile  $\text{Co}^{+3}$  formlarının DTA eğrilerini karşılaştıracak olursak, yaklaşık olarak  $115^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenen endotermik pik  $0,1\text{N Co}^{+3}$  numunesi için daha keskinleşmekte fakat normalitenin artmasıyla yayvanlaşmaktadır. Bu sonuca göre doğal forma göre kristalizasyon  $0,1\text{N Co}^{+3}$  formunda artmış  $1\text{N Co}^{+3}$  formunda ise azalmıştır. Yine bu durum da Çizelge 5.12'deki kristalizasyon verileriyle uyum içerisindedir.  $550\text{--}750^{\circ}\text{C}$  arasındaki kristal suyunun yapıdan atılması ile ilgili olan endotermik pikin büyüklüğü normalitenin artmasıyla azalmaktadır ve buda diğer formlarda görülen durumlar ile aynı sonuçları doğurmaktadır.

Bu kısımda bahsedilen adsorplanmış su klinoptilolitin dış suyu anlamındadır. Kristal suyu olarak kastedilen su ise yapıya zayıf ve sıkı olarak bağlı bulunan zeolitik sudur.

Tüm numunelerin TGA verilerinden hareketle belirlenen sıcaklık aralıklarında kütle kayıpları (%) cinsinden Çizelge 5.26 ve Çizelge 5.27'de gösterilmektedir.

**Çizelge 5.26** Doğal,  $\text{Ag}^{+}$  ve  $\text{Cd}^{+}$  formlarının TGA verileri.

Form	Doğal	$0,1\text{ N Ag}^{+}$	$1\text{ N Ag}^{+}$	$0,1\text{ N Cd}^{+}$	$1\text{ N Cd}^{+}$
Sıcaklık Aralığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	Kütle Kaybı (%)				
20–100	1,67	2,44	2,22	2,08	2,06
100–200	4,12	3,84	3,61	3,90	4,16
200–300	2,24	2,04	2,01	2,12	2,21
300–400	1,33	1,15	1,08	1,24	1,16
400–500	0,82	0,63	0,55	0,69	0,59
500–600	0,52	0,37	0,24	0,40	0,33
600–700	0,36	0,22	0,17	0,26	0,26
700–800	0,14	0,12	0,07	0,15	0,13
800–900	0,08	0,08	0,07	0,10	0,21
900–1000	0,04	0,04	0,07	0,08	0,57



**Çizelge 5.27** Cr<sup>+3</sup> ve Co<sup>+3</sup> formlarının TGA verileri.

Form	0,1 N Cr <sup>+3</sup>	1 N Cr <sup>+3</sup>	0,1 N Co <sup>+3</sup>	1 N Co <sup>+3</sup>
Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)			
20–100	2,42	2,05	2,32	1,93
100–200	3,72	4,51	4,26	4,08
200–300	2,07	2,21	2,36	2,30
300–400	1,28	1,37	1,36	1,36
400–500	0,76	0,71	0,75	0,66
500–600	0,37	0,34	0,43	0,41
600–700	0,26	0,23	0,26	0,25
700–800	0,13	0,12	0,12	0,13
800–900	0,13	0,17	0,08	0,08
900–1000	0,10	0,11	0,05	0,03

Bu çalışmadaki bütün formlarda kütle kaybı, malzemeler ısıtılmaya başladıkları andan itibaren yaklaşık 20 °C’de başlamakta ve 1000 °C’ye kadar devam etmektedir. Tüm numuneler için en fazla kütle kaybı, yaklaşık olarak % 4,00 ile 100–200 °C arasında gerçekleşmektedir. Ayrıca bütün formlar için toplam kütle kaybının en fazla olduğu aralık yaklaşık olarak % 6,20 ile 100–300 °C arasında görülmektedir.

Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formları için adsorplanmış suyun ve de kristal suyunun numunelerin yapısından ayrılma sıcaklıklarını ifade eden veriler Çizelge 5.28’de gösterilmiştir.

Bu çalışmadaki tüm DTA eğrilerinde yaklaşık 600 °C’ye kadar zeolitik suyun dehidrasyonu, 600 °C’nin üzerinde ise yapısal bozukluklar ve yeni kristalizasyon ve kristal suyunun ayrılması ile ilgili endotermik pikler gözlenmiştir (Duvarcı et al., 2007). Birçok çalışmada olduğu gibi doğal klinoptilolitin termal karakteristikleri genellikle modifikasyonla kaybolmaktadır (Akgül and Karakaban, 2009). Özellikle 300 °C’den sonra ısıl özellikleri değişmektedir.

**Çizelge 5.28** Adsorplanmış ve kristal suyun yapıdan ayrılma sıcaklıkları.

Form	Adsorplanmış Suyun Yapıdan Ayrılma Sıcaklığı (°C)	Kristal Suyun Yapıdan Ayrılma Sıcaklığı (°C)
Doğal	100–125	600–700
0,1 N Ag <sup>+</sup>	100–110	550–850
1 N Ag <sup>+</sup>	100–110	550–700
0,1 N Cd <sup>+</sup>	100–115	550–850
1 N Cd <sup>+</sup>	100–150	550–700
0,1 N Cr <sup>+3</sup>	100–115	600–700
1 N Cr <sup>+3</sup>	100–125	550–700
0,1 N Co <sup>+3</sup>	100–110	600–800
1 N Co <sup>+3</sup>	100–120	600–650

Çizelge 5.28'e bakıldığı zaman doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarında adsorplanmış suyun malzemenin yapısında ayrılma sıcaklığının yaklaşık olarak 100–125 °C arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca tüm numuneler için kristal suyunun yapıdan ayrılma sıcaklığı yaklaşık olarak 550–850 °C arasında gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık aralığının genişlemesi sonucunda numunelerin kristalizasyon derecelerinde de belirgin azalmalar görülmektedir.

Klinoptilolitin DTA eğrilerinden de anlaşılacağı gibi malzemenin Si/Al oranının yüksekliğinden kaynaklı olarak ısıya karşı dayanıklılığı oldukça fazladır.

Özellikle ağır metal formlarda 700 °C üzerindeki sıcaklıklarda görülen küçük egzotermik pikler yapının ısısız çökmesi ve örgünün daralması ile ilişkilidir (Albayrak et al., 2007) fakat numunelerin genel yapısını bozacak nitelikte değildir.

XRF verilerinden hareketle hesaplanan kızdırma kaybı (%) sonuçları ile TGA verilerinden hesaplanan kütle kaybı sonuçlarının karşılaştırılması Çizelge 5.29'da gösterilmiştir. Bu sonuçlara bakılacak olursa tüm numuneler için ortalama kızdırma kaybı (%) değerinin yaklaşık olarak % 10,24, ayrıca TGA verilerinden hesaplanan kütle kaybı (%) değerinin ise yaklaşık olarak % 10,13 olduğu görülmektedir. Bu iki değer birbirini ile uyumlu çıkması iki farklı deneyinde istenilen doğrulukta yapıldığının göstergesidir. 20–1000 °C aralığında tüm numunelere uygulanan ısıl işlem sonucunda yüzey dehidrosilasyonu ve dehidrasyonundan dolayı ortalama olarak % 10,13 civarında

kütle kaybı gerçekleşmiştir. Dahası bu proses karmaşık bir karaktere sahiptir (Korkuna et al., 2006).

**Çizelge 5.29** Kızdırma kaybı ve kütle kaybı verilerinin karşılaştırılması.

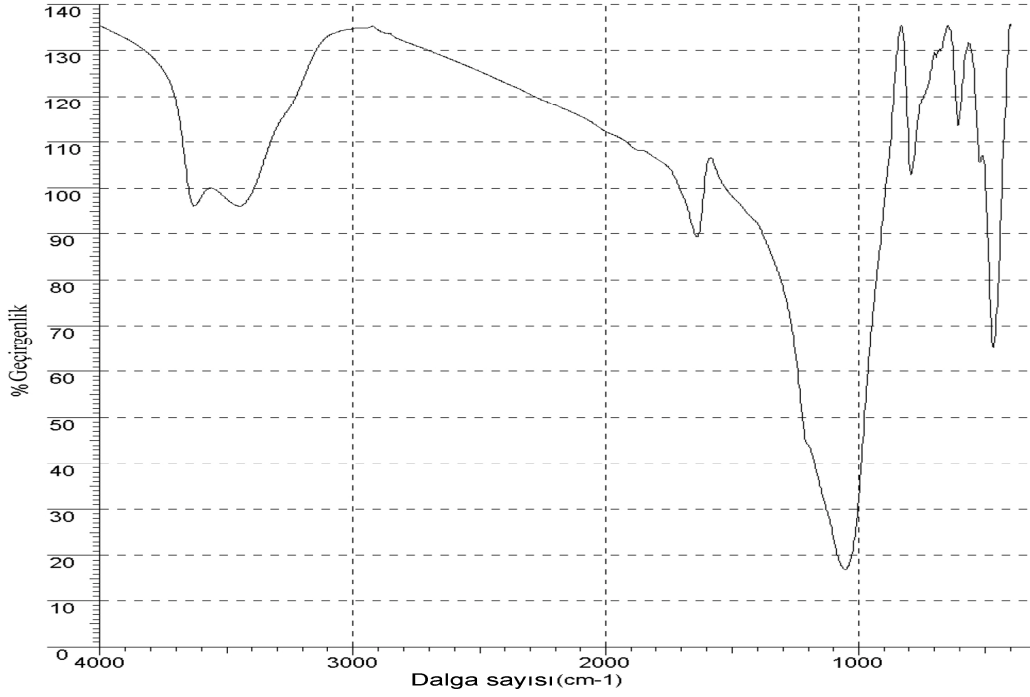
Analiz Form	Kızdırma Kaybı (%)	Kütle Kaybı (%)
Doğal	11,64	11,32
0,1 N Ag <sup>+</sup>	10,94	10,93
1 N Ag <sup>+</sup>	10,33	10,09
0,1 N Cd <sup>+</sup>	11,27	11,02
1 N Cd <sup>+</sup>	11,96	11,89
0,1 N Cr <sup>+3</sup>	11,33	10,87
1 N Cr <sup>+3</sup>	11,90	11,82
0,1 N Co <sup>+3</sup>	11,35	11,99
1 N Co <sup>+3</sup>	11,68	11,23

## 5.6 Numunelerin FT-IR Spektroskopi Analiz Sonuçları

Doğal Gördes klinoptiloliti ve ağır metal formlarının IR spektrumları Şekil 5.37 ve Şekil 5.45 arasında gösterilmiştir. Spektrumların yorumlanmasında kolaylık sağlaması amacı ile incelenen piklere ait olan dalga sayısı değerleri Çizelge.5.30 ve Çizelge 5.31’de verilmiştir.

Doğal Gördes klinoptilolitinin ve ağır metal formlarının IR spektrumlarına bakıldığında, klinoptilolitinin 3630, 1639, 1052, 794, 607 ve 467 cm<sup>-1</sup> deki karakteristik bantlar tarafından karakterize edildiği görülmektedir.

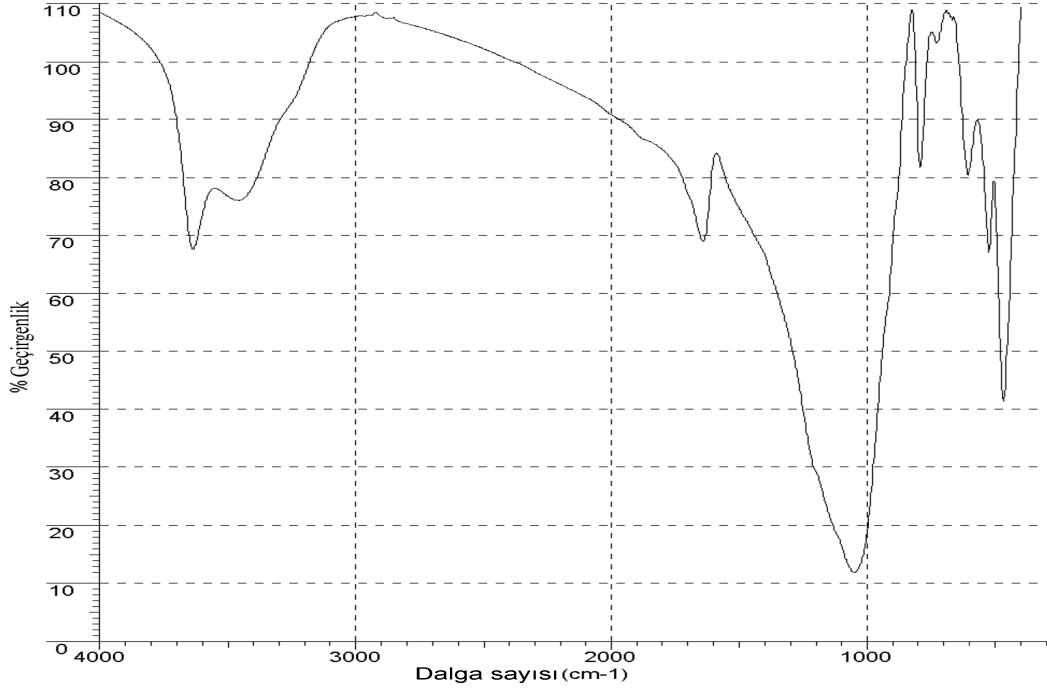
Spektrumlardaki 3700–3400 cm<sup>-1</sup> aralığındaki bantlar, Al-OH-Si köprülerdeki hidroksil grubunun O-H gerilme titreşimlerinden ve yapıdaki farklı oksijen atomları üzerindeki hidrojen atomlarının konumundan kaynaklanmaktadır (Doula, 2007; Sakintuna and Yürüm, 2006).



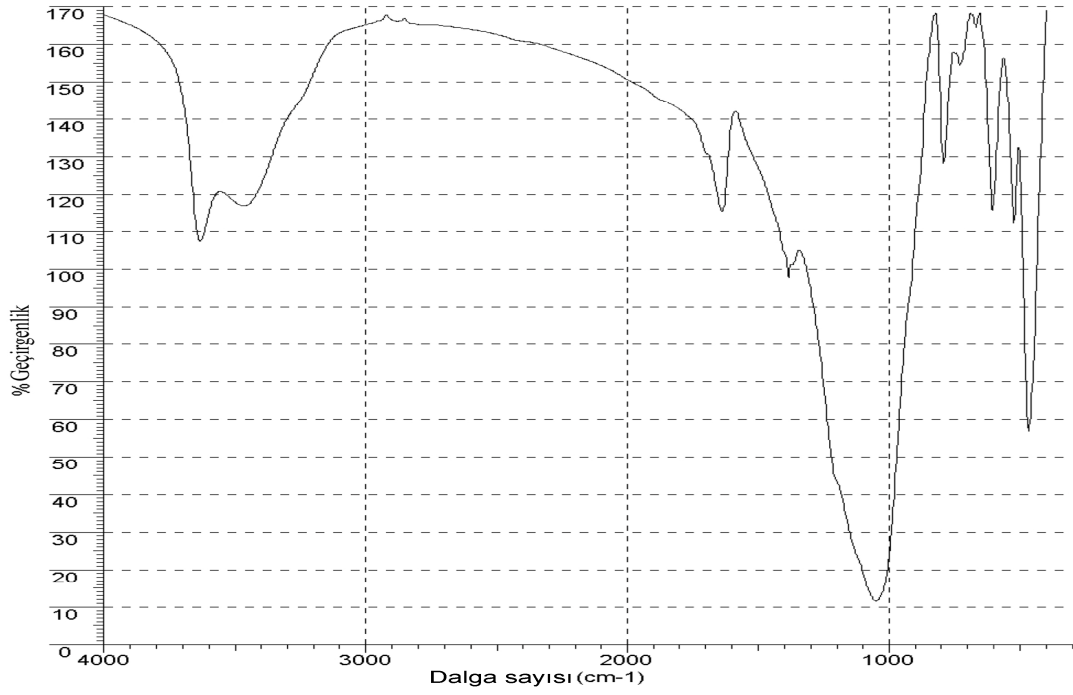
**Şekil 5.37** Doğal Gördes klinoptilolitinin IR spektrumu.

3600-1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bantlar, monomerik yapının intermoleküler hidrojen bağı (örneğin, zeolitik su) ve serbest hidrasyon suyu ile ilişkilidir (Korkuna et al., 2006; Doula et al., 2002). Bu bantlara örnek olarak 1639  $\text{cm}^{-1}$  deki H-O-H eğilme titreşimi gösterilebilir (Sharma et al., 2009).

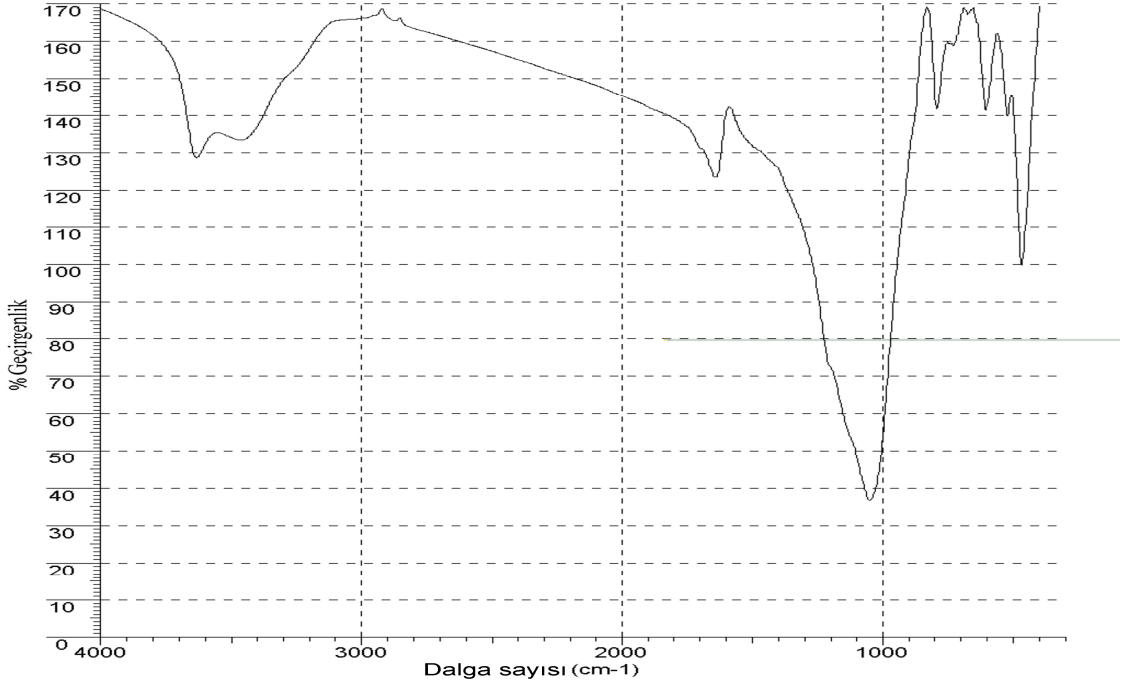
1200-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bantlar, tetrahedral koordinasyon ve alümina ve silika-oksijen köprülerindeki Si-O(H)-Si ve Si-O(H)-Al titreşimlerle ilişkilidir (Farmer and Russell, 1964; Moenka, 1974; Mozgawa and Pichor, 2006; Mozgawa and Bajda, 2006). Bu bantların hepsinin ağır metallerin iyon değişimi ile ilgili bantlar olduğu bilinmektedir (Argun, 2008).



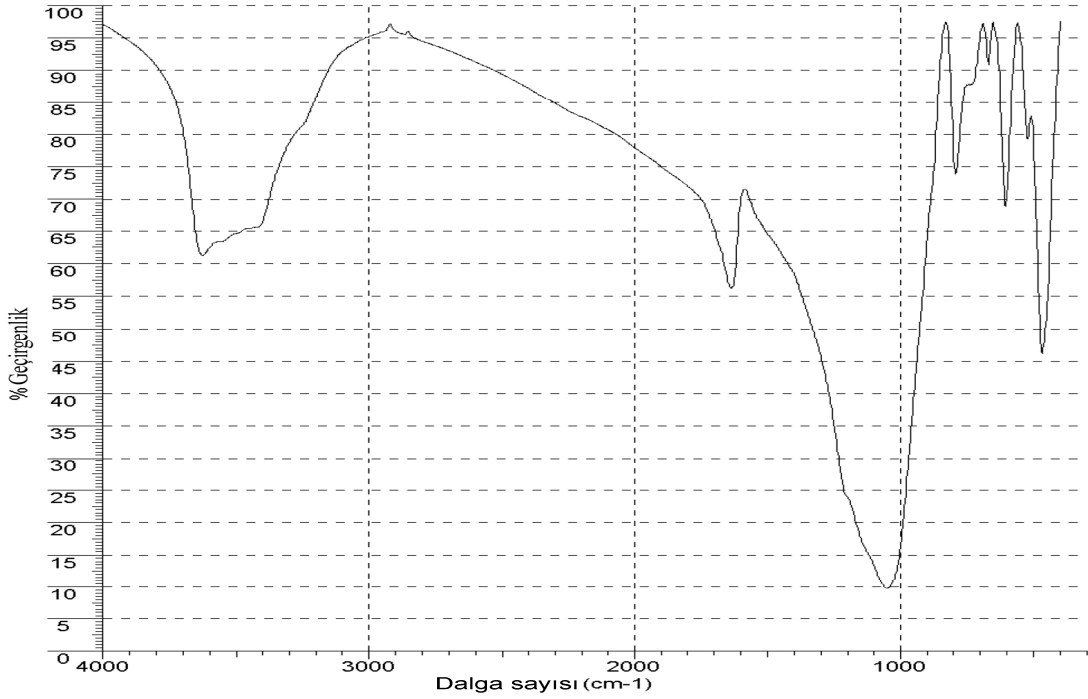
Şekil 5.38 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Ag<sup>+</sup> formunun IR spektrumu.



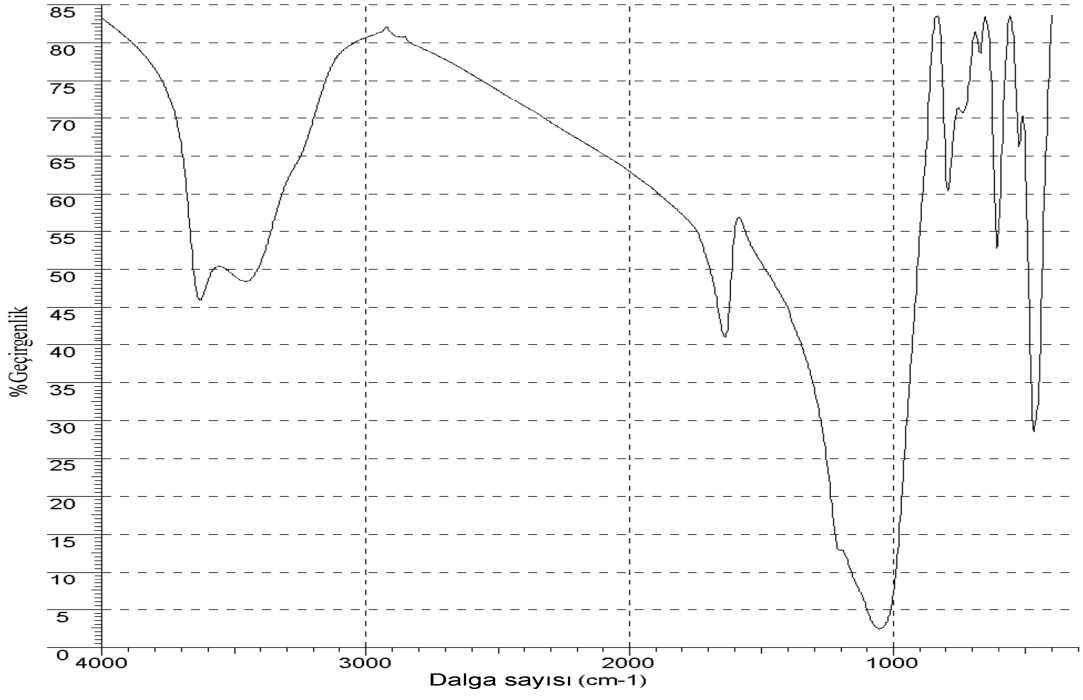
Şekil 5.39 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Ag<sup>+</sup> formunun IR spektrumu



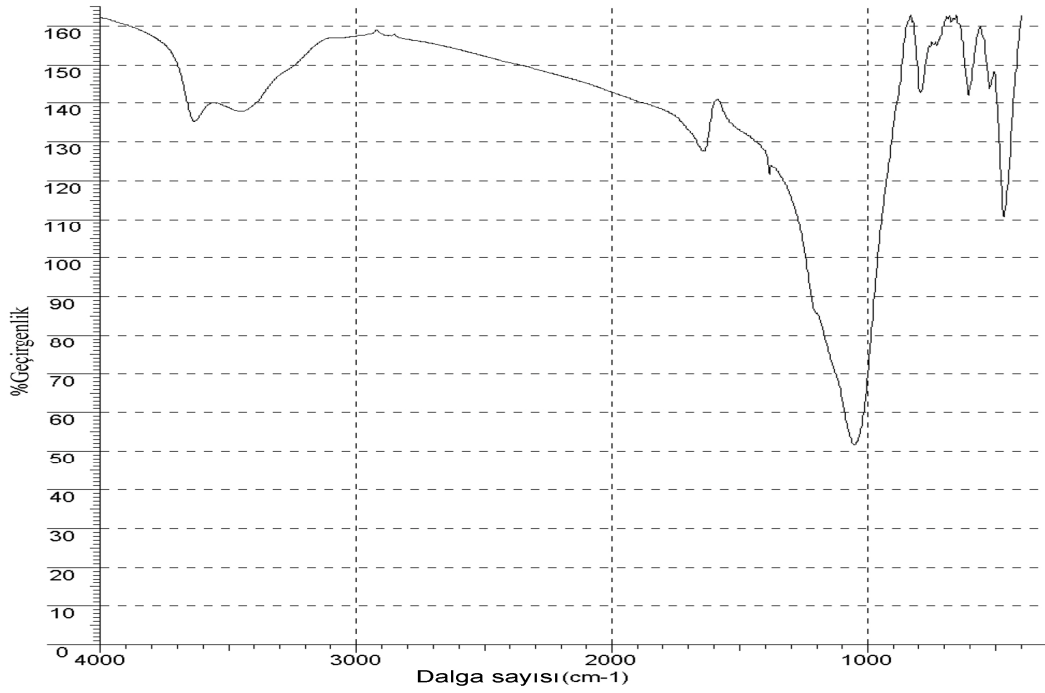
Şekil 5.40 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cd<sup>+</sup> formunun IR spektrumu.



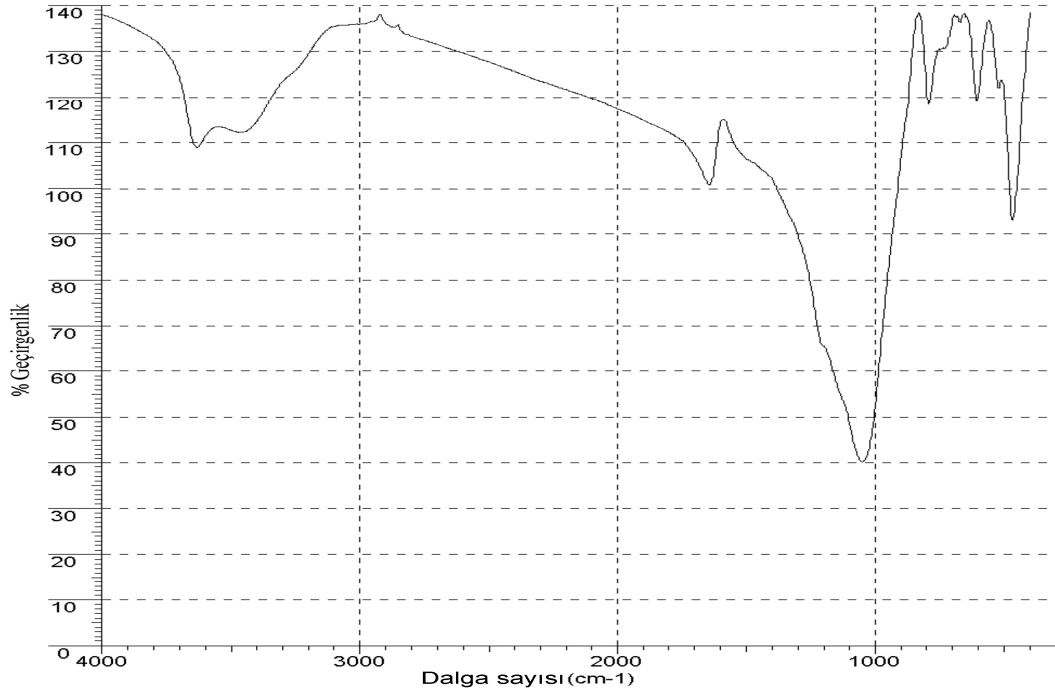
Şekil 5.41 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cd<sup>+</sup> formunun IR spektrumu.



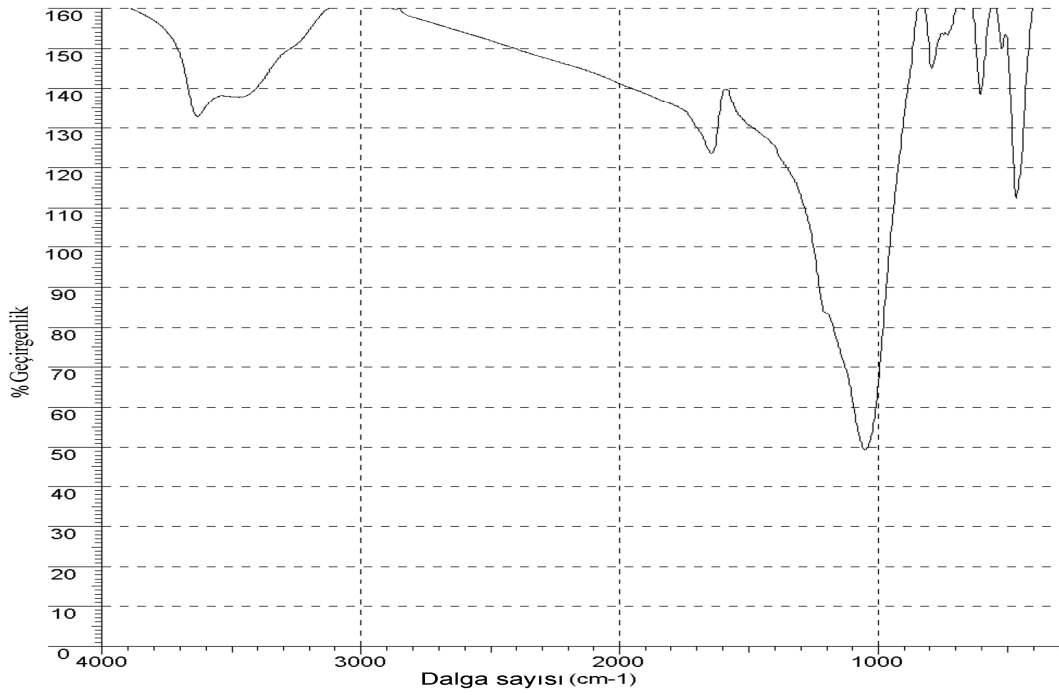
Şekil 5.42 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Cr<sup>+3</sup> formunun IR spektrumu.



Şekil 5.43 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Cr<sup>+3</sup> formunun IR spektrumu.



Şekil 5.44 Doğal Gördes klinoptilolitinin 0,1N Co<sup>+3</sup> formunun IR spektrumu.



Şekil 5.45 Doğal Gördes klinoptilolitinin 1N Co<sup>+3</sup> formunun IR spektrumu.



Spektrumlarda 606 ve 607  $\text{cm}^{-1}$  de görülen bantlar iç ve dış halka titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu soğurma pikleri zeolitik yapıda bulunan klinoptilolit içeriğinin miktarı ile de doğrudan ilişkilidir (Duvarcı, 2007).

Doğal Gördes klinoptiloliti ile ağır metal formlarının spektrumları karşılaştırılması sonucunda aralarında bazı farklılıkların olduğu gözlenmiştir. Örneğin, 467  $\text{cm}^{-1}$  deki bantta doğal klinoptilolite göre ağır metal formlarındaki bant şiddetlerinin arttığı (0,1N Co, 1N Cr ve 1N Co hariç) tespit edildi.

Doğal zeolitlerin IR çalışmalarıyla ilgili literatür çalışmalarına bakıldığında bir çok bilim adamı tarafından şu kaniya varılmıştır ki, zeolitlerin IR spektrumunun 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  kısmında doğrudan net bir bilgi etmek oldukça zordur çünkü bütün formların spektrumları hemen hemen benzerdir.

İyon değiştirilmiş formların IR spektrumlarına bakıldığında 700–500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bantlarda yani örgü titreşimleri civarında bazı pik şiddetlerinde ve keskinliklerinde değişimler olduğu gözlemlenmiştir. Bu değişmelerin alümina-silikat yapı içerisine tetrahedral olmayan katyonların (ağır metaller) girmesiyle ilişkili olduğu söylenebilir (Mozgawa, 2000).

Ağır metallerle iyon değiştirilmiş numunelerde normalitenin artmasıyla  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^+$  ve  $\text{Co}^{+3}$  formlarının spektrumlarında, pik genişlikleri ve pik şiddetlerinde çok büyük değişiklikler meydana gelmemiştir.  $\text{Cr}^{+3}$  formlarında ise, iç ve dış halka titreşimlerinin gerçekleştiği 600–400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, kristalizasyondaki değişimi doğrulayıcı nitelikte pik genişlikleri ve pik şiddetlerinde azalma gözlemlenmiştir.

Doğal klinoptilolit ve ağır metal formlarının titreşim dalga sayıları Çizelge 5.30 ve Çizelge 5.31 gösterilmiştir. Çizelgelerde kullanılan kısaltmalar:  $\nu$ , gerilme;  $\delta$ , bükülme; s, güçlü; m, orta; w, zayıf; v, çok anlamına gelmektedir.

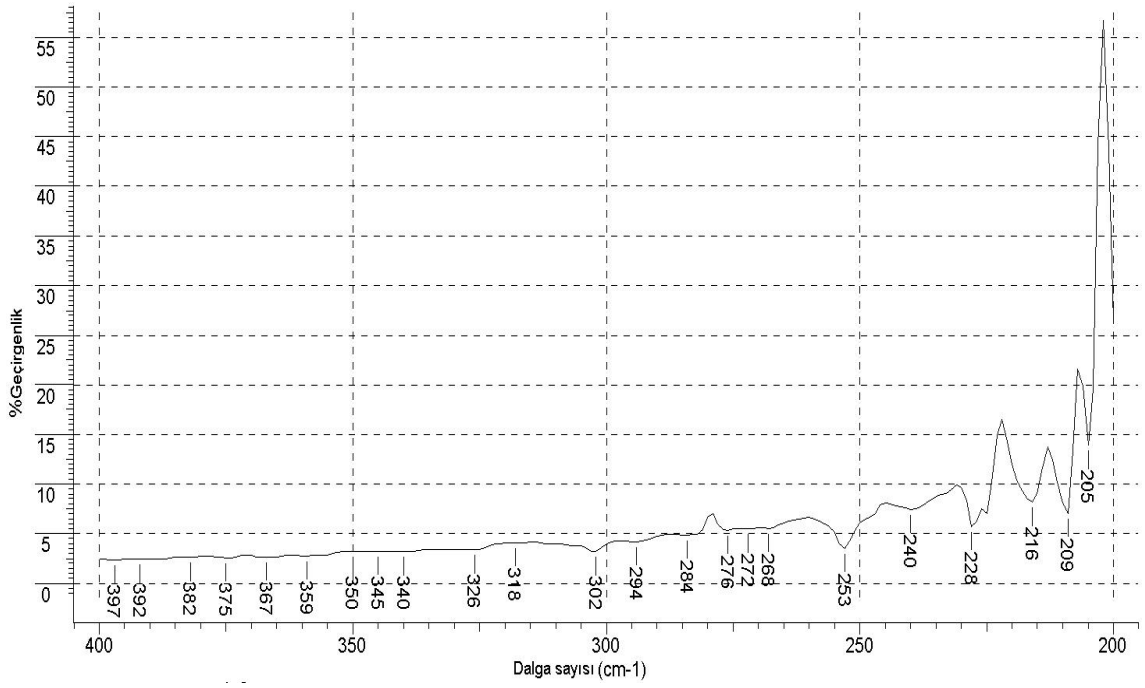
**Çizelge 5.30** Doğal, Ag<sup>+</sup> ve Cd<sup>+</sup> formlarının dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>).

FORM	Doğal	0,1N Ag <sup>+</sup>	1N Ag <sup>+</sup>	0,1N Cd <sup>+</sup>	1N Cd <sup>+</sup>
İŞARETLEME					
$\nu$ (O-H)	3630 m	3635 m	3633 m	3632 m	3628 m
$\nu$ (O-H)	3449 m	3458 m	3465 m	3473 w	3424 m
$\delta$ (H-O-H)	1639 m	1641 m	1638 m	1640 m	1636 m
$\nu$ (Si-O[H]-Si)	1052 vs	1052 vs	1051 vs	1051 vs	1051 vs
$\nu$ (Si-O[H]-Si)	794 w	793 w	792 w	793 w	793 w
$\nu_{ring}$	607 w	606 w	606 m	606 w	606 m
$\nu$ (Si-O[H]-Al)	521 w	524 m	523 m	522 w	522 w
$\nu$ (Si-O[H]-Al)	467 m	467 s	467 s	467 m	467 m

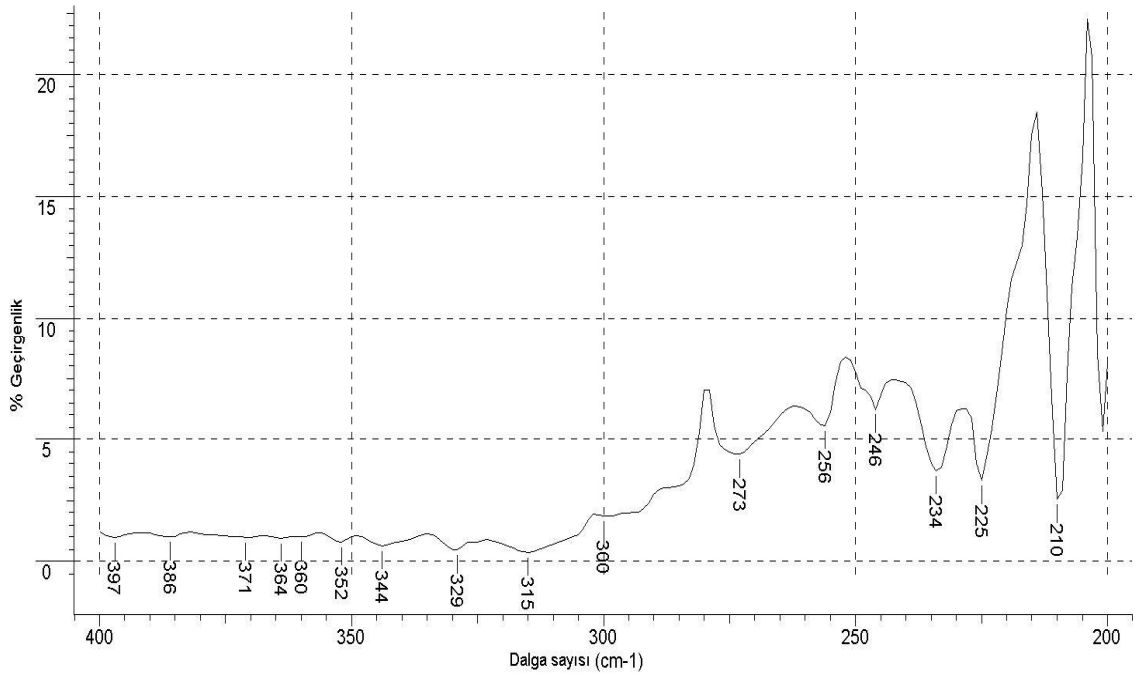
**Çizelge 5.31** Cr<sup>+3</sup> ve Co<sup>+3</sup> formlarının dalga sayıları (cm<sup>-1</sup>).

FORM	0,1N Cr <sup>+3</sup>	1N Cr <sup>+3</sup>	0,1N Co <sup>+3</sup>	1N Co <sup>+3</sup>
İŞARETLEME				
$\nu$ (O-H)	3630 m	3633 w	3630 m	3631 w
$\nu$ (O-H)	3457 m	3448 w	3443 w	3457 w
$\delta$ (H-O-H)	1638 m	1646 m	1642 m	1643 m
$\nu$ (Si-O[H]-Si)	1055 vs	1051 vs	1051 vs	1052 vs
$\nu$ (Si-O[H]-Si)	794 w	793 w	793 w	793 w
$\nu_{ring}$	607 m	606 w	606 w	606 w
$\nu$ (Si-O[H]-Al)	523 w	524 w	520 w	523 w
$\nu$ (Si-O[H]-Al)	467 s	468 m	468 m	467 m

Ağır metal formlarda, metal bağlarının (Metal-Oksijen) varlığını görebilmek amacıyla çekilmiş FIR (Uzak Infrared) spektrumları Şekil 5.46 ile Şekil 5.55 arasında gösterilmiştir.



Şekil 5.46 Polietilenin FIR spektrumu.



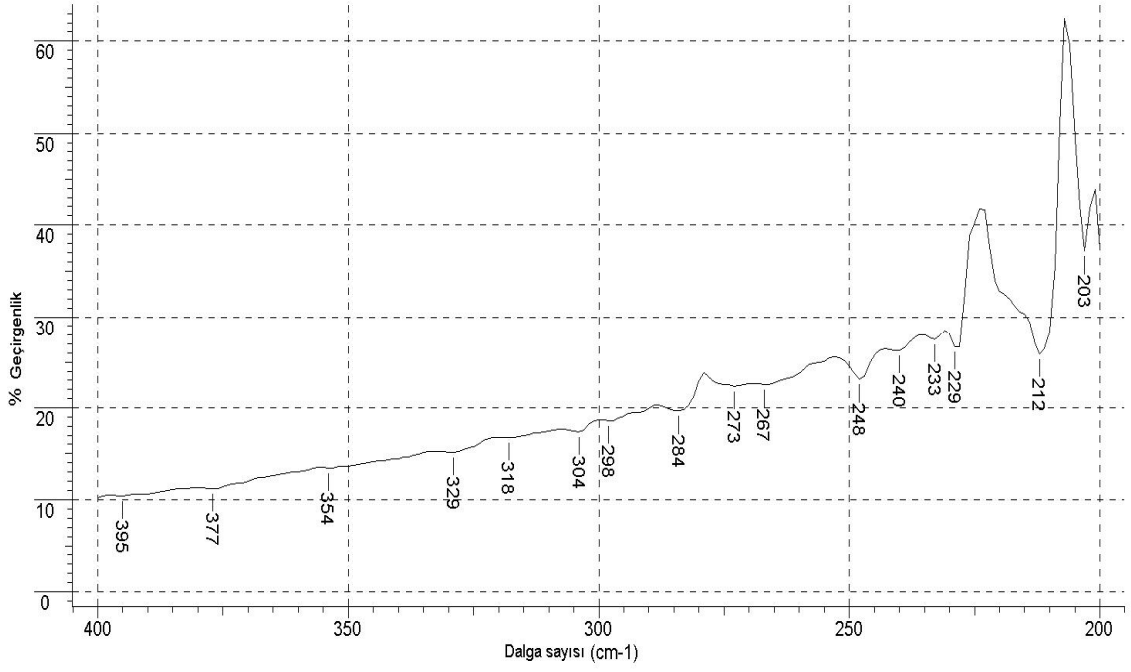
Şekil 5.47 Doğal klinoptilolitin FIR Spektrumu.

$\text{Ag}^+$  formlarının spektrumlarına bakıldığı zaman,  $233$  ve  $248 \text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim bantları doğal ve referans numuneden farklı olarak gözlenmiştir.  $253\text{--}206 \text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen bu bantlar Ag-O gerilme titreşimleri ile ilişkilidir (Ociepa and Michalska, 1999).  $\text{Cd}^+$  formlarının FIR spektrumlarına baktığımızda  $224$ ,  $244$  ve  $262 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bantların  $\text{Cd}^+$  iyonları ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Son yıllarda yapılmış bir çalışmada,  $\nu(\text{Cd-O})$  gerilme titreşiminin  $285$  ve  $232 \text{ cm}^{-1}$  bantlarıyla aynı zamanda  $\nu(\text{Cd-Cd})$  gerilme titreşiminin ise  $176$  ve  $124 \text{ cm}^{-1}$  bantlarıyla temsil edildiği gösterilmiştir (Mathew et al., 2009). Bu bantlar  $\text{Cd}^+$  formlarımızda da görülmektedir.

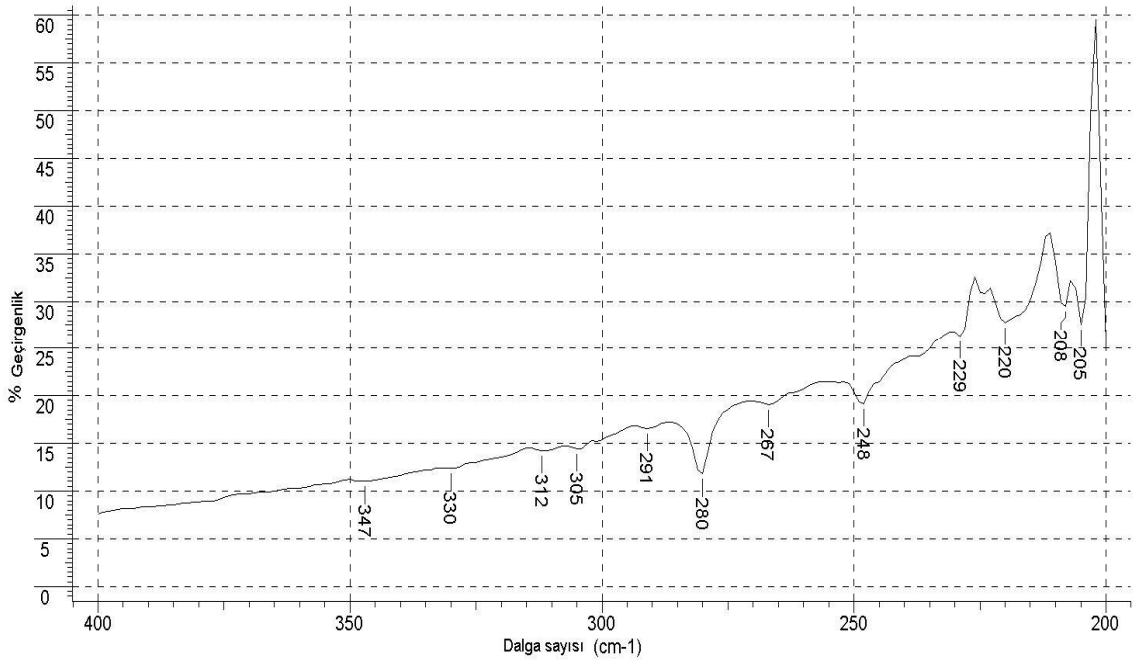
Ağır metallere olan  $\text{Cr}^{+3}$  formlarının spektrumlarında ise referans numune ve doğal numuneden farklı olarak  $262 \text{ cm}^{-1}$ 'de bir pik gözlenmiştir. Cr-O gerilme titreşim bantları genellikle  $700\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmektedir (Fuks et al., 2010). Ayrıca  $\text{Cr}^{+3}$  formlarının  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  aralığındaki IR spektrumunda görülen  $467$  ve  $468 \text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim bantlarının Cr-O gerilme titreşimleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Tanaka et al., 1964).

Son olarak  $\text{Co}^{+3}$  formlarının spektrumlarına bakılırsa doğal form ve polietilenin FIR spektrumundan farklı olarak  $221 \text{ cm}^{-1}$ 'de bir bant görülmektedir.  $\text{Co}^{+3}$  içeren bileşiklerde  $360\text{--}347 \text{ cm}^{-1}$  aralığında Co-X (X=Oksijen) olarak pik verdiği gözlenmiştir (Postmus, 1969). Bizim çalışmamızda  $361$  ve  $346 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bantların Co-O gerilme titreşimleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

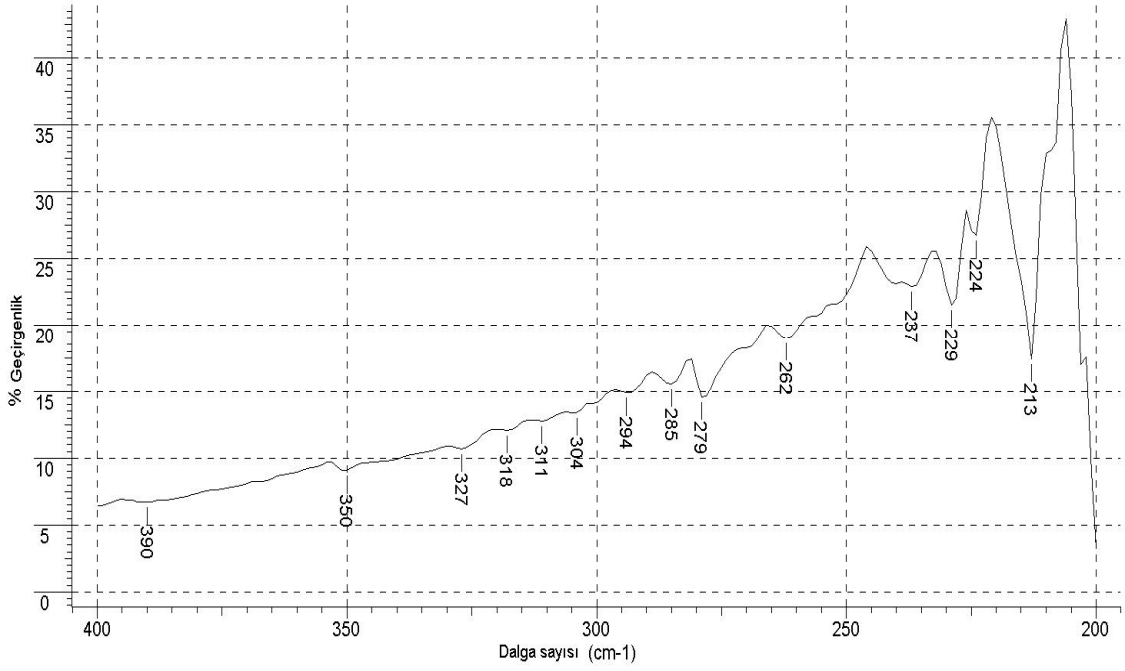
FIR bölgesinde spektrumlara bakılırken, doğal ve ağır metal formların spektrumlarının içerisinde referans numunenin yani polietilenin de karakteristik piklerinin olduğu göz önüne alınmalı ve bu şekilde değerlendirilmelidir.



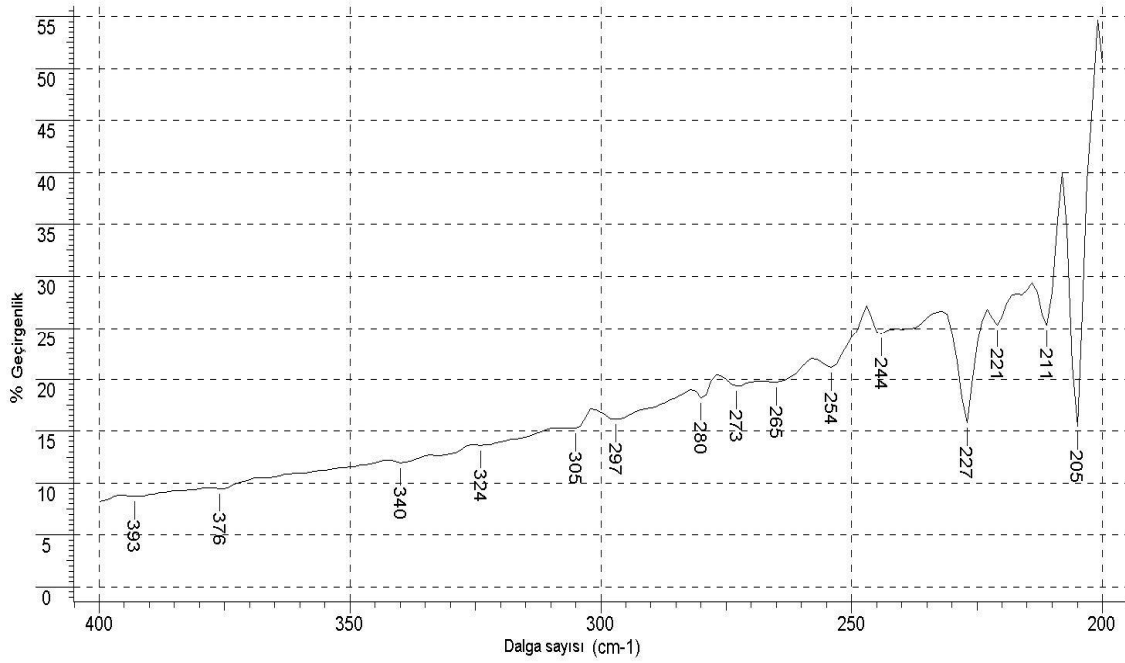
Şekil 5.48 0,1N Ag<sup>+</sup> formun FIR spektrumu.



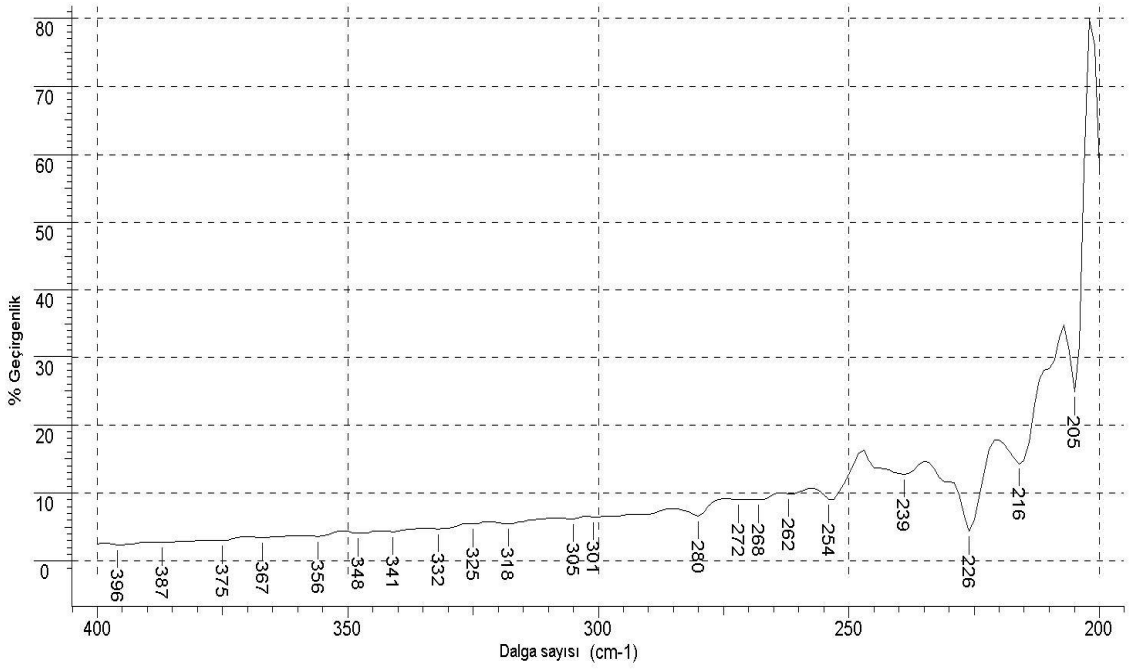
Şekil 5.49 1N Ag<sup>+</sup> formun FIR spektrumu.



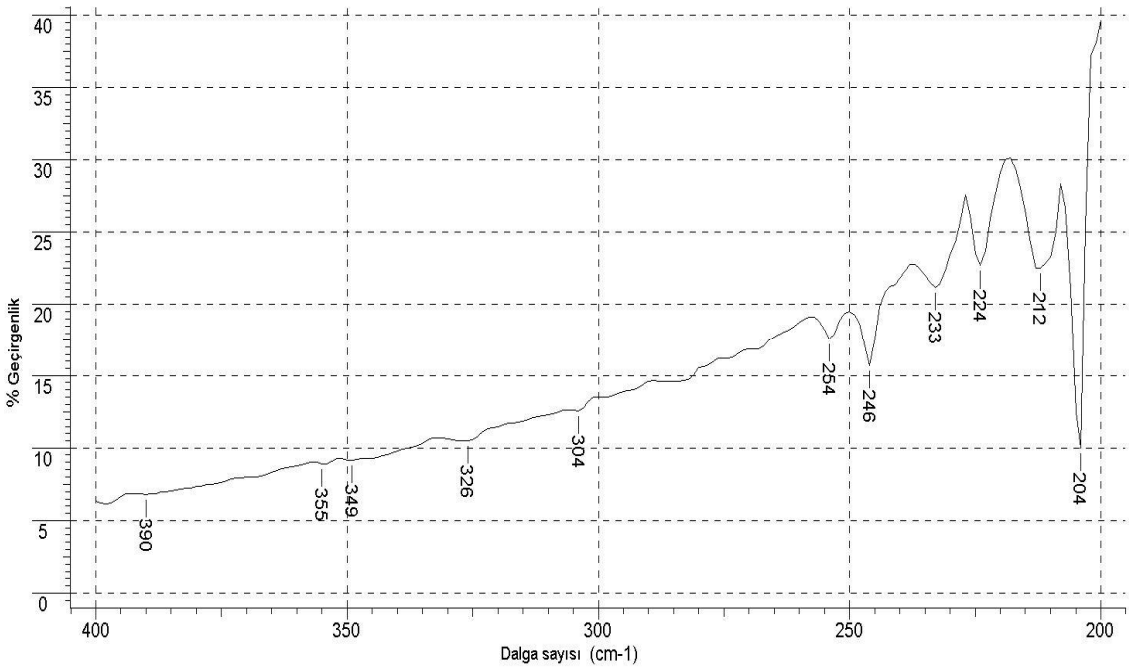
Şekil 5.50 0,1N Cd<sup>+</sup> formun FIR spektrumu.



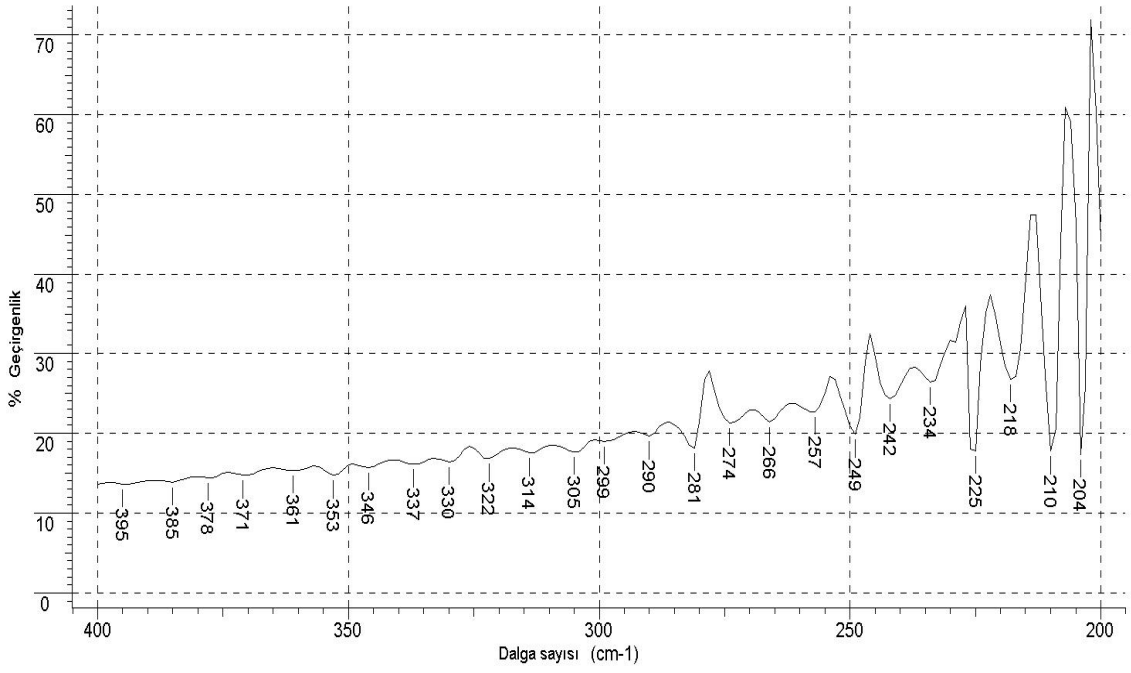
Şekil 5.51 1N Cd<sup>+</sup> formun FIR spektrumu.



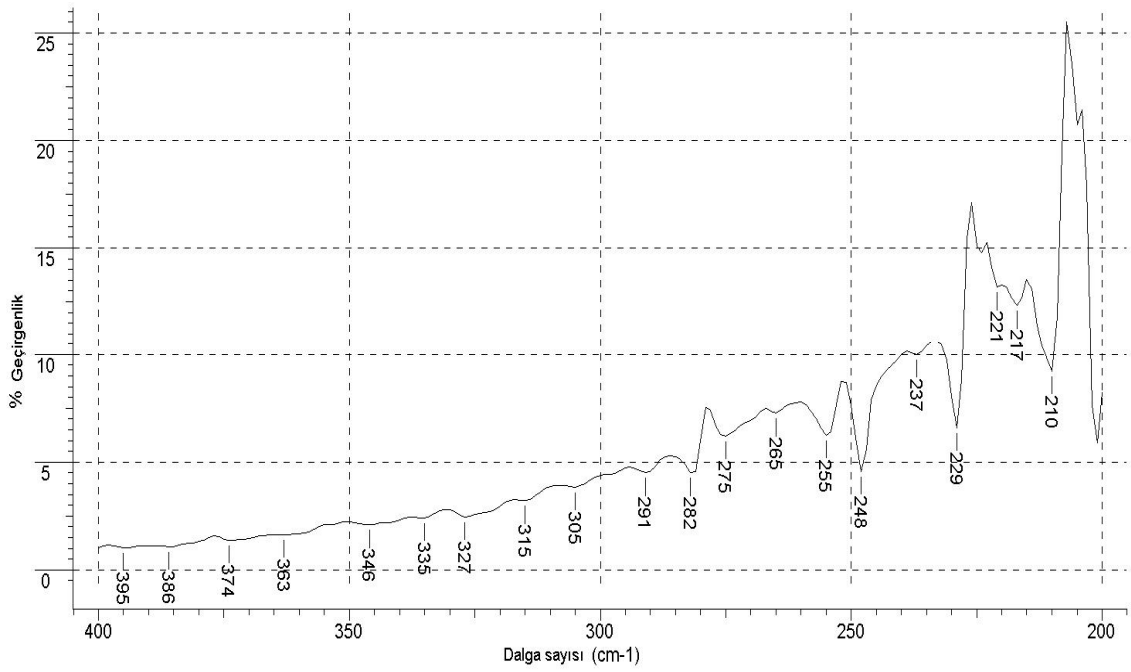
Şekil 5.52 0,1N Cr<sup>+3</sup> formun FIR spektrumu.



Şekil 5.53 1N Cr<sup>+3</sup> formun FIR spektrumu.



Şekil 5.54 0,1N Co<sup>3+</sup> formun FIR spektrumu.



Şekil 5.55 1N Co<sup>3+</sup> formun FIR spektrumu.



## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Gördes klinoptilolitinin ağır metal iyon formları incelendiğinde sonuçlar aşağıdaki gibi verilebilir:

1. Gördes klinoptilolitinin ve batch metoduyla, iyon değiştirilerek hazırlanan  $Ag^+$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Co^{+3}$  ağır metal formlarının birim hücre hacimleri arasındaki değişimlerden yararlanılarak, klinoptilolit molekül iyon değiştirici özelliklerinin istenilen amaca göre değiştirilebileceği gözlenmiştir.

2. Ağır metal formların XRD verilerine göre, klinoptilolit yapısına ağır metal iyonların girmesiyle, yapının kristalizasyon derecesinde meydana gelen değişimler SEM analizi sonucu elde edilen görüntülerle uyum içerisindedir. Ayrıca normalitenin artmasıyla tüm formlarda kristalizasyonun azaldığı belirlenmiştir.

3. Klinoptilolit ağır metal formlarının iyon değişim sürecinde, öncelikle yapıya girmesini istediğimiz iyonun iyonik yarıçapına en yakın iyon ile iyon değişim işlemini gerçekleştirdiği belirlenmiştir. En yüksek iyon değişim yüzdesi 1N  $Ag^+$  formunda gözlenmiştir. Bu sebeple benzer ağır metallerin bulunduğu ortamlarda klinoptilolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilirler.

4. Ağır metal formlar için iyon seçicilik yüzde sıralaması  $Ag^+ > Cd^+ > Cr^{+3} > Co^{+3}$  olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, doğal klinoptilolitler benzer ağır metallerin bulunduğu ortamlarda seçicilik yeteneklerinden dolayı tercih sebebi olabilecekleri söylenebilir.

5. Tüm formların termal davranışlarına bakıldığında, ağır metal formlarında adsorplanmış suyun yapıdan atılma sıcaklıklarının değişmediği, buna karşın kristal suyunun yapıdan atılma sıcaklığının doğal forma göre ağır metal formlarında yükseldiği

saptanmıştır. Bu sonuçlar, doğal klinoptilolitlerle yapılan diğer çalışmaların sonuçları ile uyumlu olup ayrıca XRD ve SEM analiz sonuçlarını da doğruladığı görülmüştür.

6. Numunelerin  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki IR analizinde, klinoptilolit yapılarında, adsorplanmış ve kristal suyun, iç ve dış halka titreşimlerinin, Si-O(H)-Si ve Si-O(H)-Al köprülerinin bulunduğu gözlenmiştir.  $400\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki FIR analizinde ise  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  ve  $\text{Co}^{+3}$  ağır metallerinin titreşim bantlarının literatürde verilen aralıklar içerisinde değerler aldığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla klinoptilolit modifiye formlarının oluşumunda ağır metallerin yapıya girmiş olduğu görülmektedir.

7. Yaptığımız deneysel çalışmalar neticesinde doğal Gördes klinoptilolitinin ağır metal formlarının, atıksulardaki  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  ve  $\text{Co}^{+3}$  vb. gibi ağır metallerin tutunumunda etkili olduğu görülmüş ve bu katyonların tutunumuyla yapıdan hangi değişebilir katyonların çıktığı saptanmıştır.

8. Doğal Gördes klinoptilolitinin incelediğimiz  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  ve  $\text{Co}^{+3}$  formları dışındaki diğer formlarının farklı normalitelerde, farklı iyon değişim yöntemleriyle incelenmesi doğal zeolitlere gönül vermiş araştırmacılar için yeni çalışma konuları oluşturacağı öngörülmektedir. Özellikle bu çalışmanın tamamlayıcısı olarak aynı formlar için rejenerasyonun ilgi çekici bir araştırma konusu oluşturacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

Ackley, M.W. and Yang, R.T., 1991, Adsorption characteristics of high-exchange clinoptilolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (12) : 2523-2530.

Ackley, M. W., Giese, R. F., Yang, R. T., 1992, Clinoptilolite: Untapped potential for kinetic gas separations, *Zeolites*, 12, 780-788.

Akgül, M., and Karakaban, A., 2009, Selective synthesis of monoolein with clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Metaterials*, 12, 029.

Aktel, F., 2005, Batı Anadolu Klinoptilolitinin Sodyum ve Amonyum Formlarında Kobalt ve Nikel iyonları ile İyon Değişimi ve Termodinamik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 100 s.

Akyüz, İ., 2005, CdO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 108 s.

Albayrak, M., Yörükoğlu, A., Karahan, S., Atlıhan, S., Aruntaş, H.Y., Girgin, İ., 2007, Influence of zeolite additive on properties of autoclaved aerated concrete, *Building and Environment*, 42, 3161-3165.

Alberti, K., and Fetting, F., 1994, Zeolites as Sensitive Materials for Dielectric Gas Sensors, *Sensors and Actuators B* 21, 39-50.

Alkan, M., Hopa, Ç., Yılmaz, Z., Güler, H., 2005, The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of Zeolite NaA from natural kaolinite, *Microporous and Mesoporous Metaterials*, 86, 176-184.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Ames, Jr., L.L., 1962, Characterization of a Strontium-Selective Zeolite, *Am. Mineral.*, 47: 1317-1326.

Ateş, A., 2006, Otomotiv endüstrisi atık sularındaki ağır metallerin klinoptilolit kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 162 s.

Argun, M.E., 2008, Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and Thermodynamics, 150, 587-595.

Barrer, R.M., 1978, Zeolites and clay minerals as sorbent and molecular sieves, Academic Press, London, 1-31 p.

Barrer, R.M., 1982, Hydrothermal chemistry of zeolites, Academic Press, London, 31-39 p.

Barrer, R.M., 1985, Synthesis of zeolites, *Synthesis, Zeolites, Structure, Technology and Application* 24, B. Drzaj, S. Hocevar, S. Pejovnik (eds), Elsevier, Amsterdam, 1,2 p.

Breck, D.W., 1974, Zeolites molecular sieves-structure, Chemistry and Uses, Wiley-Interscience, New York, 434 p.

Breck, D.W., 1975, Synthetic zeolites: Properties and applications, *Industrial Minerals and Rocks*, (Ed: Leford S. J.) A.I.M.E. Pub., New York, 1243-1257 p.

Breck, D.W., and Anderson, R.A., 1978, Molecular sieves, *Encyclopedia of Chemical Technology* 15, London, Wiley-Interscience 638-668 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Breck, D.W., 1984, Zeolite molecular sieves, Structure, Chemistry and Uses, Robert E. Krieger Pub, Malabar, 392-409 p.

Brundle, C.R., Evans, C.A. Jr., Wilson, S., 1992, Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, 543 p.

Cremers, A., 1977, Ion exchange in zeolites, Molecular Sieves-II, ACS Symposium Series 40, American Chemical Society, 179-193.

Çağın, V., Moralı, N., İmamoglu, İ., 2006, Atıksulardan ağır metal gideriminde klinoptilolit kullanımı, 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, İstanbul, 283-291 s.

Çetinel, G., 1993, "Dünyada ve Türkiye'de Zeolit", MTA Hizmetiçi Eğitim Çalışması, 179-199 s.

Çetinel, G., Esenli, F., Baş, H., 1996, Diğer Endüstri Mineralleri 1, Yeni Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, DPT Raporu No:2421, Ankara.

Deffeyes, K.F., 1968, Natural zeolites deposits of potential commercial use, Molecular Sieves, London, 7-9 p.

Dikmen, A.U., 2008, Atık Sulardan Ağır Metallerin Giderilmesi Doğal Zeolitlerin Kullanılması: Klinoptilolit Çinko, Kurşun ve Kadmiyum için İyon Değişim Kapasitesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, 92 s.

Duvarcı, Ö.Ç., Akdeniz, Y., Özmihçı, F., Ülkü, S., Balköse, D., Çiftçioglu, M., 2007, Thermal behaviour of a zeolitic tuff, Ceramic International, 33, 795-801.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Doula, M., Ioannou, A., Dimirkou, A., 2002, Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg and Na release from clinoptilolite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 237-250.

Doula, M., 2007, Synthesis of a clinoptilolite-Fe system with high Cu sorption capacity, *Chemosphere*, 67, 731-740.

Dyer, A., 1988, *An introduction to zeolites molecular sieves*, Wiley, 149 p.

Erdik, E., ve Sarıkaya, Y., 1997, *Temel Üniversite Kimyası Cilt 1*, Gazi Kitabevi, Ankara, 738 s.

Erdoğan, B., 2005, Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, 49 s.

Erdoğan, B., Sakızcı, M., Yörükoğulları, E., 2008, Characterization and ethylene adsorption of natural and modified clinoptilolites, *Applied surface science*, 254, 2450-2457.

Ergun, O.N., Çoruh, S., Turan, N.G., Akdemir, A., 2006, Doğal ve modifiye edilmiş klinoptilolit kullanarak endüstriyel atıksulardan ağır metal giderimi, İTÜ 10. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, İstanbul, 517-523 s.

Elaiopoulos, K., Perraki, Th., Grigoropoulou, E., 2008, Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area, Thrace, Greece, *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 441-449.

Farmer, V.C., and Russel, J.D., 1964, *Spectrochimica Acta*, 20, 1149.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Flanigen, E.M., 1977, Crystal structure and chemistry of natural zeolites, mineralogy and geology of natural zeolites, F. E. Mumpton (ed.) Vol. 4, Mineralogical Society of America, New York, 19-53 p.

Flanigen, E.M., 1978, Molecular sieve zeolit technology, The first twenty-five years, Pure Appl. Chem., 52.

Flegler, S.L., Heckman, J.W., Klomparens, K.L., 1993, Scanning and transmission electron microscopy: An introduction, Oxford Univ. Press, New York 225 p.

Fuks, H., Kaczmarek, S.M. and Bosacka, M., 2010, EPR and IR investigation of some chromium (III) phosphate (V) compounds, Rev. Adv. Mater. Sci., 23, 57-63.

Gottardi, G. and Gali, E., 1985, Natural zeolites, Mineral and Rock, Springer Verlag, 18, Berlin, 409 p.

Grim, R. E., 1953, Applied clay mineralogy, McGraw-Hill Book Company Inc., 384 p.

Gündoğdu, N., 1982, Neojen yaşlı Bigadiç sedimentler bosenin jeolojik minerolojik ve jeokimyasal incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Doktora Tezi, 386 s.

İnel, O., Yörükoğulları, E., Orhun, Ö., Albayrak, F., 1991, Chemica Acta Turcica, 77-78 p.

İzci, E., 2001, Gördes yöresi doğal klinoptilolitin doğal ve iyon değiştirmiş formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, 229 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Kesraoui-Ouki, S. and Kavannagh, M., 1997, "Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal contaminated effluents", *Water Management Research*, 15: 383-394.

Korkuna, O. et al., 2006, Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 87, 243-254.

Kurama, H., 1994, Doğal zeolit (Klinoptilolit) ile atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, 128 s.

Kuhl, G., 1998, Source materials for zeolite synthesis microporous materials 22, H. Robsen (ed.), Elsevier, 515,516 p.

Linde, R. D., 2003, Handbook of chemistry and physics, 84 Th Edition, CRC press, 2475 p.

M.A. S.D. de Barros, N.R.C.F. Machado, F.V. Alves, E.F. Sousa-Aguiar, 1997, Ion exchange mechanism of Cr<sup>3+</sup> on naturally occurring clinoptilolite, 14, 3, *Braz. J. Chem. Eng.*

Mathew, V., Joseph, J., Jacob, S., Varughese, P.A., Abraham, K.E., 2009, Spectral properties of cadmium malonate crystals grown in hydrosilica gel, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 47, 691-695.

Meier, W.M., 1968, Zeolite structure: Molecular sieves, Society Chemistry Ind., 10-27 p.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Moenka, S.H., 1974, The three dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In: V. Farmer, Editor. The infrared spectra of minerals, Minerals Soc., Monograph 4.

Mozgawa, W., 2000, The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites, *Journal of Molecular Structure*, 555, 299-304.

Mozgawa, W., and Bajda, T., 2006, Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites, *Journal of Molecular Structure*, 792, 170-175.

Mozgawa, W., and Pichór W., 2006, Properties of clinoptilolite based autoclaved composites. Proc. Int. Symp. "Brittle Matrix Composites 8" A.M. Brant, V.C. Li and H. Marshall (editors), Woodhed Publ. Ltd., Zturek RSI, Cambridge, Warsaw 477.

Mumpton, F.A., and Sheppard, A.R., 1974, Natural zeolites their properties, occurrences and uses, *Min. Sci. and Engineering*, 6, 19–33 p.

Mumpton, F.A., 1986, Natural zeolites, Mineralogy and geology of natural zeolites, Short Course Notes 4, Mineralogical Society of America, 1-7 p.

Mumpton, F.A., 1997, Natural zeolites, Mineralogy and geology of natural zeolites, Mineralogical Society of America, New York, 4, 1-15 p.

Mumpton, F.A., 1999, Uses of natural zeolites in agriculture and industry, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3463–3470

Müller, G., *Methods in sedimentary petrology*, 1967, E. Schweizerborf'sche. Verlongsbushhandlung, Stuttgart, 238 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Ociepa, B.M. and Michalska, D., 1999, FT-Raman and infrared spectra of silver (I) complexes with glutarimide and 3,3-dimethylglutarimide anions, *Spectrochimica Acto Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55, 2671-2676.

Ouki, S. K., and Kavannagh, M., 1996. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal contaminated effluents, London, UK, p. 355–368.

Öğütçü, Ö., 2007, Doğal Adsorban maddelerin iyonik ve moleküler adsorpsiyon özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 105 s.

Pala, A., 2006, Doğal zeolitlerin atık suda kurşun gideriminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.

Postmus, C., Ferraro, J., Quattrachi, A., Shobatake, K., Nakamoto, K., 1969, Far-infrared assignments for bridging cobalt-halojen stretching vibrations in several coordination compounds, *Inorg. Chem.*, 8, 1851-1855.

Ruthven, D.M., 1984, Principles of adsorption and adsorption processes, Interscience, Toronto, John Wiley 9-19 p.

Sakintuna, B., and Yürüm, Y., 2006, Preparation and characterization of mesoporous carbon using a Turkish natural zeolitic template/ furfuryl alcohol system, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 304-312.

Sharma, P. et al., 2009, Synthesis and characterization of an analogue of heulandite: Sorption applications for Th(IV), Eu(III), Sn(II) and Fe(III) recovery from aqueous waste, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332, 298-308.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Sheppard, A.R., 1975, Zeolites in sedimentary rocks, Industrial Minerals and Rocks, (Ed: Leford S. J.) A.I.M.E. Pub., New York, 1257-1262 p.

Sherif, D.E., and Knox, J.C., 2005, International space station (ISS) carbon dioxide removal, 01, 2892.

Şenatalar, A.E., Çandar, V., Kadioğlu, E., 1982, Doğal zeolitlerin kullanım potansiyelleri, İ.T.Ü. Dergisi. 40, 26–34 s.

Tanaka, N., Kamada, M., Fujita, J. and Kyuna, E., 1964, Infrared spectroscopic studies of Hexamine and Pentamine chromium (III) complex, Bulltin of the Chemical Society of Japan, 37, 222-225.

Tsitsishvili, G.V., and Andronikashvili, T.G., 1992, Natural Zeolites, Ellis Horwood, New York, 1-291 p.

Tsitsishvili, G.V., and Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., 1992, Natural zeolites, Simon and Schuster International Group, 101-204.

Townsted, R.P., 1980, Properties and applications of zeolites , Chem. Soc. 33.

Uzal, B., Turanlı, L., Yücel, H., Göncüoğlu, M.C., Çulfaz, A., 2010, Pozzolanic activity of clinoptilolite: A comparative study with silica fume, fly ash and a non-zeolitic natural pozzolan, Cement and Concrete Research, 40, 398-404.

Ünalı, T., 1995, Bigadiç yöresi doğal zeolitinin iyon değiştirilmiş formlarının CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, 119 s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ünaldı, T., ve Orhun, Ö., 2002, Bazı doğal klinoptilolitlerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu Projesi, Proje No: 199819018, Eskişehir.

Ünaldı, T., ve Yıldırım, B., 2009, Gördes yöresi doğal zeolitinin  $\text{NH}_4^+$  formlarının incelenmesi, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, Cilt 10, 485-493.

Ünaldı, T., Orhun, Ö., Kadir, S., 2009, Physicochemical characterization of natural and  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Ca}^{+2}$ - and  $\text{Mg}^{+2}$ - modified clinoptilolite from Gördes (Manisa, Turkey), Adsorption Science and Technology, 27, 615-631.

Vedrine, J.C., 1992, General Overview of the Characterization of Zeolites, Zeolites Microporous Solids, Synthesis, Structure and Reactivity, E.G. Derouane et al.(eds.), Kluwer Academic Pub., Netherlands, 107-131 p.

Yılmaz, A., 2005, Gördes klinoptilolitinin doğal ve  $\text{NH}_4$  formlarının domates yetiştiriciliğinde kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, 73 s.

Yücel, H., ve Çulfaz, A. 1984. Doğal ve yapay zeolitlerin kullanım alanları. ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, Cilt 3 ve Sayı 10, Ankara, 20 s.

White, J. L. and Ohlrogge, A.J., 1974, Ion exchange materials to increase consumption of nonprotein nitrogen in ruminants, Canadian Patent 939186.

İnternet1:<http://www.foresight.org/Conferences/MNTOS/Papers/Gillett2/>, Erişim tarihi: Aralık 2009.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

İnternet2:[http://www.unige.ch/cyberdocuments/unine/theses2002/ThomasC/these\\_body.html](http://www.unige.ch/cyberdocuments/unine/theses2002/ThomasC/these_body.html), Erişim tarihi: Nisan 2010.

İnternet3:[http://www.xrf.ethz.ch/xrf\\_instr\\_LIO.html](http://www.xrf.ethz.ch/xrf_instr_LIO.html), Erişim tarihi: Mayıs 2010.

İnternet4:<http://www.nuveforum.net/attachments/4298d1214685339-sekil-2-1-x-isini-tupu-jpg/>, Erişim tarihi: Haziran 2010.

İnternet5:[http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2000/ast13nov\\_1/](http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2000/ast13nov_1/), Erişim tarihi: Aralık 2009.