



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SENTETİK ALÜMİNYUM SİLİKATLARIN ELDESİ VE BAZI
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

MUHAMMET DEMİREL

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HATAY
AĞUSTOS - 2022



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SENTETİK ALÜMİNYUM SİLİKATLARIN ELDESİ VE BAZI
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

MUHAMMET DEMİREL
ORCID:0000-0001-7749-1395

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Danışman
Prof. Dr. ŞANA SUNGUR
ORCID: 0000-0001-7370-8972

HATAY
AĞUSTOS - 2022

05/08/2022

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İmzası

MUHAMMET DEMİREL

ÖZET

SENTETİK ALÜMİNYUM SİLİKATLARIN ELDESİ VE BAZI FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bu çalışmada evsel atık alüminyum folyolardan analsim ve faujasit olmak üzere zeolit sentezi yaparak, çöp konumuna gelecek ve çevre kirliliğine sebep olabilecek olan alüminyum folyolardan başta zirai amaçta olmak üzere su arıtma ve benzeri filtrasyon görevi görebilecek malzemeler üretmek amaçlanmıştır. Sentez aşamasında kristallerin olgunlaşması için farklı sıcaklıklarda ve farklı bekleme sürelerinde ki olgunlaştırma şartlarının karşılaştırılmaları yapılarak optimum sentez şartları belirlenmiştir. Elde edilen zeolitlerin XRD, BET ve SEM analizleri yapılarak karakterizasyonları yapılmıştır. Yapılan analizler neticesinde analsim ve faujasit zeolitlerinin analsim için 170°C ve faujasit için 70°C'de 96 saat olgunlaşmaya bırakılarak üretilebildiği görülmüştür. Farklı pH değerlerindeki KNO₃ çözeltileri kullanılarak zeolitlerin sıfır yük noktaları bulunmuştur. Araştırma sonucunda hesaplanan sıfır yük noktaları analsim için pH:7.2, faujasit için pH: 8.5 olarak bulunmuştur.

Sentezlenen analsim ve faujasitin amonyum, potasyum, nitrat ve fosfat adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi için sıfır yük noktasının üstünde ve altında en yüksek adsorpsiyon yaptıkları değerler tespit edilmiş ve bu pH'lardaki adsorpsiyon değerleri karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde sentetik analsimin en yüksek adsorpsiyon yaptığı iyonlar sırasıyla PO₄³⁻ (pH:6'da) ve NH₄⁺ (pH:8.1) olduğu belirlenmiştir. Sentetik faujasit için en yüksek adsorpsiyon yaptığı iyonlar ve pH değerleri şöyledir; pH:4'de PO₄³⁻ ve pH:10'da NH₄⁺. Yapılan çalışmada 200 ppm'lik çözeltilerden ölçülen en yüksek adsorpsiyon verileri analsimin PO₄³⁻, NO₃⁻, K⁺ ve NH₄⁺ iyonları adsorpsiyonu için sırasıyla 107.1, 12.8, 14.2 ve 46.8 mg/g olarak bulunurken faujasit için PO₄³⁻, NO₃⁻, K⁺ ve NH₄⁺ iyonlarının ölçülen en yüksek adsorpsiyon verileri sırasıyla 110, 15.2, 51.8 ve 50.8 mg/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca çalışmada üretilen zeolitlerin nemli ortamlardan havadaki nemi tutma kabiliyetleri analsim için yüzde 2.6 faujasit için yüzde 4.7 olarak ölçülmüştür.

2022, 116 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sentetik zeolit, Adsorpsiyon, Atık Alüminyum folyo, Analsim, Faujasit.

ABSTRACT

OBTAINING SYNTHETIC ALUMINUM SILICATES AND DETERMINATION OF SOME PHYSIOCHEMICAL PROPERTIES

In this study, it is aimed to produce materials that can serve as water purification and similar filtration, especially for agricultural purposes, from household waste aluminum foils, which will become garbage and cause environmental pollution, by synthesizing zeolites, such as analcime and faujasite. Optimum synthesis conditions were determined by comparing the ripening conditions at different temperatures and different waiting times for the maturation of the crystals in the synthesis stage. XRD, BET and SEM analyzes of the obtained zeolites were performed and their characterizations were made. As a result of the analysis, it was determined that analcime and faujasite zeolites can be produced by leaving them to crystallize at 170 °C for analcime and 70 °C for faujasite for 96 hours. Zero charge points of zeolites were found by using KNO₃ solutions at different pH values. The zero charge points calculated as a result of the analysis which were found as pH:7.2 for analcime and pH:8.5 for faujasite.

In order to examine the ammonium, potassium, nitrate and phosphate adsorption properties of synthesized analcime and faujasite, the highest adsorption values above and below the zero charge point were determined and the adsorption values at these pH values were compared. As a result of the analysis, it was determined that the ions with the highest adsorption of synthetic analcime were respectively; PO₄³⁻ (at pH:6) and NH₄⁺ (pH:8.1). The highest adsorption ions and pH values for synthetic faujasite are as follows; PO₄³⁻ at pH:4 and NH₄⁺ at pH:10. In the study, the highest adsorption data measured from 200 ppm solutions were found to be 107.1, 12.8, 14.2 and 46.8 mg/g for analcim PO₄³⁻, NO₃⁻, K⁺ and NH₄⁺ ions adsorption, respectively. The highest measured adsorption data of PO₄³⁻, NO₃⁻, K⁺ and NH₄⁺ ions for faujasite were 110, 15.2, 51.8 and 50.8 mg/g, respectively. In addition, the ability of the zeolites produced in the study to retain moisture in the air was measured as 2.6 percent for analcime and 4.7 percent for faujisite.

2022, 116 pages

Key Words: Synthetic zeolite, Adsorption, Waste Aluminum foil, Analcime, Faujasite.

TEŞEKKÜR

Mesleki ve akademik hayatımda önemli kararlar almam gerektiğinde sürekli yanımda olan ve varlığı ile benim için önemli bir rol model oluşturan, gerek doktora tez konumunun belirlenmesinde gerek araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmalarına ışık tutan ve yardımını esirgemeyen ve Şubat 2022'ye kadar danışmanlığımı yapan Dr. Öğr. Üyesi. Zeki AYDIN'a ve sonrasında danışmanlığımı yürüten Prof. Dr. ŞANA SUNGUR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez konusunun belirlenmesi ve çalışmaların takibinde profesyonel yaklaşımları ve öngörülleri ile doktora çalışmalarımı zenginleştiren ve yardımlarını esirgemeyen Tez İzleme Komitesi üyesi Prof. Dr. VELİ UYGUR'a, tez çalışmalarım sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi (HMKÜ) Fen Edebiyat Kimya Bölüm Başkanlığı'na, HMKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü çalışanlarına ve HMKÜ Teknoloji ve Ar-Ge Uygulama ve Araştırma Merkezine (MARGEM) teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince, laboratuvar çalışmalarımda yapmış oldukları katkı ve yardımları nedeniyle Dr. Öğr. Gör. Selvin TURGUT, Dr. Öğr. Gör. Tuncay İNCE ve Dr. Öğr. Gör. Cihan GEÇGEL çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, güvenen ve daima yanımda olan sevgili aileme sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Zeolitler	2
1.1.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması	5
1.1.2. Doğal Zeolitlerin Tabiattaki Oluşum Ortamları	8
1.1.3. Türkiye'deki ve Dünyadaki Zeolit Rezervleri	9
1.1.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları	11
1.1.4.1 Kirlilik kontrolü	11
1.1.4.2 Radyoaktif atıkların temizlenmesi	12
1.1.4.3 Atık suların temizlenmesi	12
1.1.4.4 Baca gazlarının temizlenmesi	12
1.1.4.5 Petrol sızıntılarının temizlenmesi	13
1.1.4.6 Oksijen zenginleştirilmesi	13
1.1.4.7 Çöp depolama alanları	13
1.1.4.8 Enerji üretimi	13
1.1.4.9 Enerji depolama	14
1.1.4.10 Yapılarda kullanılması	14
1.1.4.11 Petrol ürünleri ve gaz üretiminde	14
1.1.4.12 Koku giderilmesi	15
1.1.4.13 Tarımsal ilaçlama ve gübreleme	15
1.1.4.14 Madencilik ve metalürji	16
1.1.4.15 Kâğıt üretiminde	17
1.1.4.16 Sağlık alanında	17
1.1.4.17 Deterjan üretiminde	17
1.1.4.18 Kozmetik alanında zeolit kullanımı	17
1.1.4.19 Kurutma yatağı olarak kurutma sistemlerinde kullanılması	18
1.2. Adsorpsiyon	18
1.2.1. Adsorpsiyon Türleri	19
1.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	19
1.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	20
1.2.1.3. İyonik adsorpsiyon	20
1.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	21
1.2.2.1 Adsorbentin yüzey alanının adsorpsiyona etkisi	21
1.2.2.2 Adsorbentin gözenek çapının adsorpsiyona etkisi	21
1.2.2.3 Adsorbatın çözeltideki çözünürlüğünün adsorpsiyona etkisi	22
1.2.2.4 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi	22
1.2.2.5 Çözelti ortamının pH değerinin adsorpsiyona etkisi	22
1.2.2.6 Ortam sıcaklığının adsorpsiyona etkisi	23
1.2.2.7 Derişimin adsorpsiyona etkisi	23
1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği	23

1.2.3.1 Birinci dereceden pseudo hız eşitliği	24
1.2.3.2 İkinci dereceden pseudo hız eşitliği.....	24
1.2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	25
1.2.5. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri.....	28
1.2.5.1 Langmuir izotermi	28
1.2.5.2 Freundlich izotermi.....	30
1.2.5.3 BET (Bruauer-Emmett-Teller) izotermi	31
1.3. İyon Değişirme.....	31
1.3.1. İyon Değiştiricilerin Deneysel Ölçüm Yöntemleri.....	32
1.4. Analsimin Genel Özellikleri	33
1.5. Faujasite Genel Özellikleri	33
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM	46
3.1. Materyal	46
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	46
3.2. Yöntem.....	47
3.2.1. Zeolitlerin Sentezi.....	47
3.2.1.1 Analsim Sentez Yöntemi.....	47
3.2.1.2 Faujasit Sentez Yöntemi	49
3.2.2. Zeolitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu ile Görüntülenmesi.....	50
3.2.3. Zeolitlerin Sıfır Yük Noktalarının Belirlenmesi.....	50
3.2.4. Zeolitlerin Gözenek Boyutlarının ve Yüzey Alanlarının Belirlenmesi	51
3.2.5. Zeolitlerin Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları	52
3.2.6. Zeolitlerin Adsorpsiyon İzotermi İçin Yapılan Çalışmalar.....	53
3.2.7. Fosfat Miktarının Ölçülmesi.....	54
3.2.8. Nitrat Miktarının Ölçülmesi	54
3.2.9. Amonyum Miktarının Ölçülmesi.....	55
3.2.10. Potasyum Miktarının Ölçülmesi.....	55
3.2.11. Zeolitlerin Havadaki Nemi Adsorplama Yeteneğinin Belirlenmesi.....	56
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	57
4.1. Sentetik Zeolitlerin XRD Difraktogramlarının İncelenmesi.....	57
4.1.1. Sentetik Analsimin XRD Difraktogramlarının İncelenmesi	58
4.1.2. Sentetik Faujasitin XRD Difraktogramlarının İncelenmesi	58
4.2. Sentetik Zeolitlerin SEM Görüntüleri	59
4.2.1. Sentetik Analsimin SEM Görüntülerinin İncelenmesi	59
4.2.2. Sentetik Faujasitin SEM Görüntülerinin İncelenmesi	61
4.3. Analsim ve Faujasitin Sıfır Şarj Noktası İçin Elde Edilen Bulgular ve Bulguların Tartışılması.....	62
4.4. Analsim ve Faujasit'in Gözenek Boyutları ve Yüzey Alanlarının Tartışılması	64
4.5. Analsimin ve Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki İyon Adsorpsiyonları.....	66
4.5.1. Analsimin Farklı pH Değerlerindeki Fosfat Adsorpsiyonu	66
4.5.2. Analsimin Farklı pH Değerlerindeki Nitrat Adsorpsiyonu	67
4.5.3. Analsimin Farklı pH Değerlerindeki Amonyum Adsorpsiyonu.....	68
4.5.4. Analsimin Farklı pH Değerlerindeki Potasyum Adsorpsiyonu.....	68
4.5.5. Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki Fosfat Adsorpsiyonu	69
4.5.6. Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki Nitrat Adsorpsiyonu.....	70
4.5.7. Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki Amonyum Adsorpsiyonu	71
4.5.8. Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki Potasyum Adsorpsiyonu.....	72

4.6. Analsim ve faujasitin Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi	72
4.6.1. Analsimin Fosfat adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	73
4.6.2. Analsimin Nitrat adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	76
4.6.3. Analsimin Amonyum adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	78
4.6.4. Analsimin Potasyum adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.....	79
4.6.5. Faujasitin Fosfat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	81
4.6.6. Faujasitin Nitrat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	82
4.6.7. Faujasitin Amonyum Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	84
4.6.8. Faujasitin Potasyum Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	85
4.7. Analsimin ve Faujasitin Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi	87
4.7.1. Analsimin Fosfat Anyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi	88
4.7.2. Analsimin Nitrat Anyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi	91
4.7.3. Analsimin Amonyum Katyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi.....	92
4.7.4. Analsimin Potasyum katyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi.....	94
4.7.5. Faujasitin Fosfat Anyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi	95
4.7.6. Faujasitin Nitrat Anyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi.....	97
4.7.7. Faujasitin Amonyum Katyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi	98
4.7.8. Faujasitin Potasyum Katyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi.....	99
4.8. Analsimin ve Faujasitin Havadaki Nemi Adsorplama Özelliği.....	100
4.8.1. Analsimin Havadaki Nemi Adsorplama Özelliği.....	100
4.8.2. Faujasitin Havadaki Nemi Adsorplama Özelliği.....	101
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	103
KAYNAKLAR.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1-1. Bazı zeolitlerin bilinen birim formülleri	4
Çizelge 1-2. SBU sistemi ile oluşturulan zeolit sınıflandırılması	6
Çizelge 1-3. Kafes kodları ve bazı zeolitler	7
Çizelge 1-4. Si/Al oranlarına göre zeolitlerin sınıflandırılması	7
Çizelge 1-5. Doğal zeolitlerin olduğu ortam ve ortam sıcaklıkları.....	9
Çizelge 1-6. Ülkelerin sahip oldukları zeolit yatakları	10
Çizelge 1-7. Türkiye'de bölgelere göre tespit edilmiş olan zeolit rezervleri.....	11
Çizelge 3-1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	46
Çizelge 3-2. Deneysel çalışmalar kullanılan teknik araçlar.	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Zeolitlerin dört yüzlü yapılarının şeması (SO_4 ve AlO_4)	2
Şekil 1.2. Zeolitlerin dörtyüzlü SiO_4 ve AlO_4 yapılarının genel iskelet yapısı.	3
Şekil 1.3. Zeolitlerin kafes yapılarından bazıları.	5
Şekil 1.4. Zeolitlerin ve bazı toprak çeşitlerinin katyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılmaları	16
Şekil 1.5. Bir numaralı adsorpsiyon izoterm grafikleri.....	26
Şekil 1.6. İki numaralı adsorpsiyon izotermi	27
Şekil 1.7. Üç numaralı adsorpsiyon izotermi	27
Şekil 1.8. Dört numaralı adsorpsiyon izotermi.....	28
Şekil 1.9. Langmuir adsorpsiyon izotermi grafiğinin doğrusallaştırılmış hali.....	29
Şekil 1.10. Freundlich izoterm grafiği.	30
Şekil 2.1. Zhang ve arkadaşlarının zeolit üretim prosesleri.	39
Şekil 3.1. Regaku Smart Lab XRD cihazı.....	49
Şekil 3.2. Sentezlenen zeolitlerin tanecik boyutlarının görüntülediği ve ölçüldüğü Jeol marka JSM 5500LV model taramalı elektron mikroskobu.	50
Şekil 3.3. Bentonit için sıfır yük noktası grafiği.....	51
Şekil 3.4. Micromeritics marka Tristar II model BET cihazı.....	52
Şekil 3.5. Spectroquant Prove 100 model Spektrofotometre	54
Şekil 3.6. Alev fotometresinde potasyum kalibrasyonu	55
Şekil 3.7. Potasyum ölçümlerinde kullanılan alev fotometresi	56
Şekil 4.1. Zeolit sentezi için yeterli sıcaklık ve zamanın verilmediği deneme sonucu. .	57
Şekil 4.2. Sentezlenen analsimin XRD difraktogramlarının XRD kütüphanesindeki analsim ile karşılaştırılması.	58
Şekil 4.3. Sentezlenen faujasitin XRD difraktogramlarının XRD kütüphanesindeki faujasit ile karşılaştırılması.	59
Şekil 4.4. Sentetik analsim zeolitinin SEM görüntüsü ve tanecik çapı	60
Şekil 4.5. Sentetik analsim kristalleri oluşumu esnasında kristal yapıları arasında oluşan düzensiz boşlukların SEM görüntüsü	61
Şekil 4.6. Sentetik faujasit zeolitine ait SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.7. Analsim için sıfır yük noktasını gösteren grafik.....	63
Şekil 4.8. Faujasit için sıfır yük noktasını gösteren grafik.....	63
Şekil 4.9. BET cihazı ile analsim için elde edilen grafik	64
Şekil 4.10. BET cihazı ile faujasit için elde edilen grafik.....	65
Şekil 4.11. Analsimin farklı pH değerlerinde fosfat anyonu adsorpsiyonu	66
Şekil 4.12. Analsimin farklı pH değerlerinde nitrat anyonu adsorpsiyonu.....	67
Şekil 4.13. Analsimin farklı pH değerlerinde amonyum adsorpsiyonu.....	68
Şekil 4.14. Analsimin farklı pH değerlerinde potasyum adsorpsiyonu	69
Şekil 4.15. Faujasitin farklı pH değerlerinde fosfat anyonu adsorpsiyonu	70
Şekil 4.16. Faujasitin farklı pH değerlerinde nitrat anyonu adsorpsiyonu.....	71
Şekil 4.17. Faujasitin farklı pH değerlerinde amonyum adsorpsiyonu.....	71
Şekil 4.18. Faujasitin farklı pH değerlerinde potasyum adsorpsiyonu	72
Şekil 4.19. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir ve tip iki doğrusal grafiği.....	73
Şekil 4.20. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği.....	74

Şekil 4.21. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği.....	74
Şekil 4.22. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 3 kinetik model grafiği.....	75
Şekil 4.23. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 4 kinetik model grafiği.....	75
Şekil 4.24. Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.....	76
Şekil 4.25. Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği.....	76
Şekil 4.26. Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği.....	77
Şekil 4.27. Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 3 kinetik model grafiği.....	77
Şekil 4.28. Analsimin amonyum adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.....	78
Şekil 4.29. Analsimin amonyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği.....	78
Şekil 4.30. Analsimin amonyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği.....	79
Şekil 4.31. Analsimin amonyum adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.....	79
Şekil 4.32. Analsimin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği.....	80
Şekil 4.33. Analsimin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği.....	80
Şekil 4.34. Faujasitin fosfat adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.....	81
Şekil 4.35. Faujasitin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği.....	81
Şekil 4.36. Faujasitin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği.....	82
Şekil 4.37. Faujasitin nitrat adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.....	82
Şekil 4.38. Faujasitin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği.....	83
Şekil 4.39. Faujasitin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği.....	83
Şekil 4.40. Faujasitin amonyum adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.....	84
Şekil 4.41. Faujasitin amonyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği.....	84
Şekil 4.42. Faujasitin amonyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği.....	85
Şekil 4.43. Faujasitin potasyum adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.....	85
Şekil 4.44. Faujasitin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği.....	86

Şekil 4.45. Faujasitin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği.....	86
Şekil 4.46. Faujasitin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 3 kinetik model grafiği.....	87
Şekil 4.47. Analsimin fosfat adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği.....	88
Şekil 4.48. Analsimin fosfat adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.....	89
Şekil 4.49. Analsimin Fosfat adsorpsiyonunun düşük ve yüksek konsantarsyona göre Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.....	90
Şekil 4.50. Analsimin nitrat adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği.....	91
Şekil 4.51. Analsimin nitrat adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.....	92
Şekil 4.52. Analsimin amonyumun adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği.....	92
Şekil 4.53. Analsimin amonyum adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.....	93
Şekil 4.54. Analsimin potasyum adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği.....	94
Şekil 4.55. Analsimin potasyum adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.....	94
Şekil 4.56. Faujasitin fosfat adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği.....	95
Şekil 4.57 Faujasiti fosfat adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.....	95
Şekil 4.58. Faujasiti fosfat adsorpsiyonunun düşük ve yüksek konsantrasyonlardaki Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.....	96
Şekil 4.59. Faujasitin nitrat adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği.....	97
Şekil 4.60. Faujasiti nitrat adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.....	97
Şekil 4.61. Faujasitin amonyum adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği.....	98
Şekil 4.62. Faujasiti amonyum adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafik.....	98
Şekil 4.63. Faujasitin potasyum adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği.....	99
Şekil 4.64. Faujasiti potasyum adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafik.....	100
Şekil 4.65. Analsimin havadaki nemi adsorplama yüzdesi.....	101
Şekil 4.66. Faujasitin havadaki nemi adsorplama yüzdesi.....	102

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	: Derece Celsius
mg	: miligram
g	: gram
µm	: mikrometre
min	: Dakika
ppm	: part per million (milyon birimde bir birim)
rpm	: rotation per minute (dakikadaki dönme sayısı)
n _m	: Tek tabaka kapasitesi
qt	: t anında zeolit tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
qe	: Denge anında zeolit tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
k ₁	: Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak ⁻¹)
k ₂	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak ⁻¹)

KISALTMALAR

XRD	: X Işını Kırınımı
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller izotermi.
MTA	: Maden Tetkik ve Arama
SBU	: Secondary Building Units
PZC	: Point of Zero Charge
UV	: Ultra viole

1. GİRİŞ

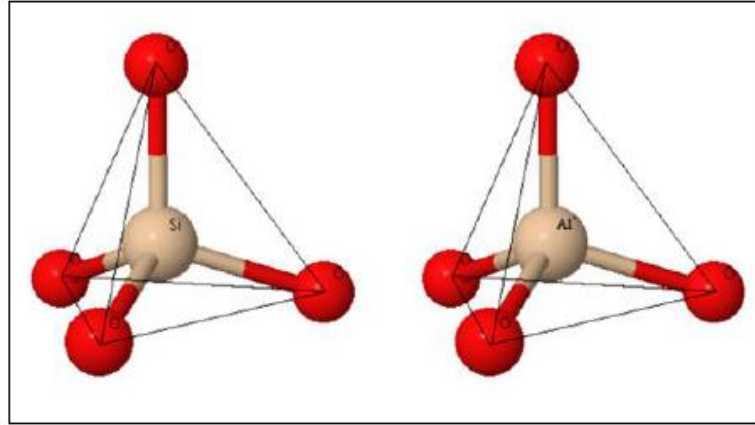
Teknoloji geliştikçe insanlar doğal kaynakları direk ya da modifiye ederek, kendi hayat şartlarını kolaylaştırmak veya iyileştirmek için kullanmışlardır (Günay, 2017). İnsanların ihtiyaçları arttıkça etraflarındaki nesneleri kendi menfaatlerine uygun bir şekilde kullanma gereksinimleri de artış göstermiştir. Günümüzde en çok kullanılan metaller arasında yer alan alüminyum, çelikten sonra en çok işlenilen metaldir. Alüminyum malzemeler otomotivden inşaat sektörüne kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Dünya genelinde milyonlarca tona ulaşabilecek kadar çok kullanılan bu metalin geri dönüşüm işlemi de çok büyük önem arz etmektedir (Fevzi, 2016). Alüminyumun geri dönüşümü eritilerek tekrar alüminyum levha ya da külçeler haline getirilerek sağlanabildiği gibi, alüminyumdan yeni ve faydalı bileşikler üretmek de mümkündür. Çevre ve Şehircilik Bakanlığının 2016'da yayınladığı Sektörel Atık Kılavuzunun yaptığı açıklamaya göre 2011 yılında sadece Türkiye'de kişi başı tüketilen alüminyum miktarı yıllık 10.5 kilogramdır. Bu tüketim AB ülkelerinde kişi başı 22 ile 33 kilogram arasında değişmektedir ve her yıl kullanıma sunulan alüminyumun yaklaşık olarak % 6'sını alüminyum folyolar oluşturmaktadır. Bu mineralin birçok kullanım alanına sahip olması, geri dönüşümle işlenmesinin maden halinden işlenmesine göre çok daha ucuz olması ve geri dönüştürülmediği takdirde çevre kirliliğine sebep olması nedeniyle alüminyumun geri dönüşümüne büyük önem verilmektedir. Hem atık alüminyumun çöp olmasını engellemek hem de farklı alanlarda kullanımının sağlanabilmesi için atık alüminyumdan zeolit üretilmesi ilgi çeken alanlar arasına girmektedir. Zeolitlerin keşfi 1700'lü yıllara dayansa da endüstriyel amaçlı kullanımları 1900'lü yılları bulmuştur ve günümüze kadar artarak ilerleyen bir zeolit ihtiyacı oluşmuştur. Günümüz endüstrisinde birçok alanda ihtiyaç duyulması nedeniyle yapay zeolit üretimi büyük önem kazanmıştır (Güçlüer, 2016).

Gelişen endüstri beraberinde artarak devam eden bir zeolit ihtiyacı doğurmuştur. Gözenek yapılarının ve bu gözenekler sayesinde yapılabilecek adsorpsiyon, desorpsiyon, iyon değişimi, moleküler elek ve benzeri işlemlerin keşfiyle hammadde olarak tüketimi iyice çoğalmıştır. Öyleki 1950'li yıllarda doğal zeolit yataklarının henüz tam olarak keşfedilemediği için, endüstride oluşan talebi karşılayabilecek kadar doğal zeolit bulunamamaktaydı. O yıllarda endüstri için gerekli olan zeolit ihtiyacı yapay olarak üretilen sentetik zeolitler ile karşılanmaktaydı

(Flanigen ve ark, 2001). Amaca uygun olarak yüksek saflıkta üretilen sentetik zeolitler zamanla sağlık sektöründen, yapı sektörüne, hayvancılıktan, çevre temizliğine kadar birçok alanda hammadde olarak kullanılmış ve doğal zeolitlerin yerini almıştır.

1.1. Zeolitler

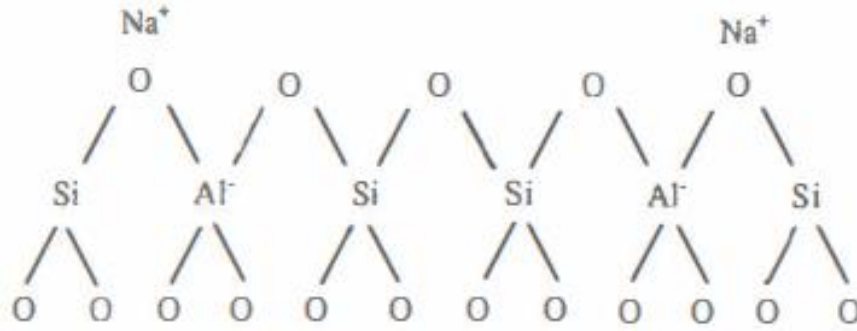
Zeolitlerin literatüre ilk girişleri 1756 yılına dayanmaktadır. İsviçreli bir mineralog olan Alex Frederich Crostdet tarafından Yunan dilinden esinlenerek verilen zeolit isminin kelime anlamı kısa sürede ısınan ve kaynayan taşdır. Bu ismin zeolitlere verilmesinin nedeni zeolitlerin ısıtıldığında yapılarında bulunan su moleküllerinin zeolit gözeneklerinden köpürerek çıkmasıdır. Zeolitlere ait bulunan ilk örnekler volkanik olaylar sonucunda oluşan örneklerdir (Sezgin, 2002). Doksanlı yıllara kadar yaklaşık 40 çeşit zeolit keşfedilmiştir. Ayrıca 150'ye yakın zeolit yapay olarak sentezlenmiştir (Dyer, 1989). Zeolitlerin keşfinden sonraki yaklaşık 200 yıllık süre zarfında zeolitlerin adsorpsiyon, hidrasyon, dehidrasyon ve iyon değiştirme özellikleri üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Flanigen ve ark. 2010).



Şekil 1.1. Zeolitlerin dört yüzlü yapılarının şeması (SiO_4 ve AlO_4) (Selimoğlu, 2016)

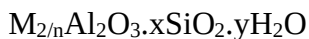
Zeolitlerin yapısındaki temel birimler SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinin bir birlerine oksijen atomlarıyla bağlanması sonucu oluşan ağ yapılardır (Mgbemere, 2017). Bu ağ yapıları bir iskelet gibi düşünecek olursak Si ve Al atomları bu iskeletin merkezinde yer alırken, oksijen atomlarının genellikle iskeletin dış kısmında yer aldığı görülmektedir (Öz, 2012; Breck, 1974). Genel olarak zeolit kristallerini oluşturan dört

yüzlülerde oksijenden daha küçük olan alüminyum ve silisyum iyonları dört yüzlü yapıların merkezinde kalarak eksi yüklü oksijenleri etraflarına toplarlar. Oksijen iyonları -2 değerlikleriyle aynı anda birden fazla silisyum ya da alüminyum iyonuyla bağ yaparak kristal yapının büyümesini sağlamaktadır (Çulfaz, 1984).



Şekil 1.2. Zeolitlerin dörtyüzlü SiO₄ ve AlO₄ yapılarının genel iskelet yapısı.

Günümüzde ise sulu alüminyum silikatlar olarak bilinen zeolitler, yapılarındaki kafes sistemleri alüminyum, silisyum ve oksijenden, gözenekleri ise su ve çeşitli katyonlardan oluşan mikro gözenekli kristaller olarak tanımlanmaktadır (Gülen ve ark. 2012). Zeolitler kristal yapılarında sahip oldukları gözeneklerin boyutlarına göre submikro, mikro, mezo ve makro gözenekler olmak üzere dörde ayrılır. Zeolitler gözenek çapı 0,4 nm ve daha küçük ise submikro gözenekli, gözenek çapı 0,4 ile 2 nm arasında ise mikro gözenekli, gözenek çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezo gözenekli ve gözenek çapı 50 nm'nin üzerinde ise makro gözenekli olarak adlandırılmaktadırlar (Kılıçer, 2006). Zeolitlerin gözeneklerindeki katyonlar farklı katyonlar içeren bir çözelti ile bir araya geldiklerinde katyonlar yer değiştirebilirler (Bekkum, 1991). Zeolitlerin sahip oldukları iyon değiştirme yetenekleri sayesinde gözeneklerdeki katyonların değiştirilmesiyle zeolitlerin sahip oldukları gözenek boyutları değişim gösterebilmektedir (Breck, 1974). Zeolitlerin değişebilen iyonlara sahip olması nedeniyle genel formüllerinde metal iyonları büyük M harfi ile gösterilmektedir. Örnek verecek olursak genel bir zeolit formülü aşağıda gösterildiği gibidir.



Bu formülde M harfiyle ifade edilen Na, K, Ca ve Mg gibi alkali metaller ya da toprak alkali metalleridir. n harfi katyon değerliğini, x zeolit yapısındaki silisyum sayısını, y ise su molekülü sayısını ifade etmektedir. Lowenstein kuralına göre iki

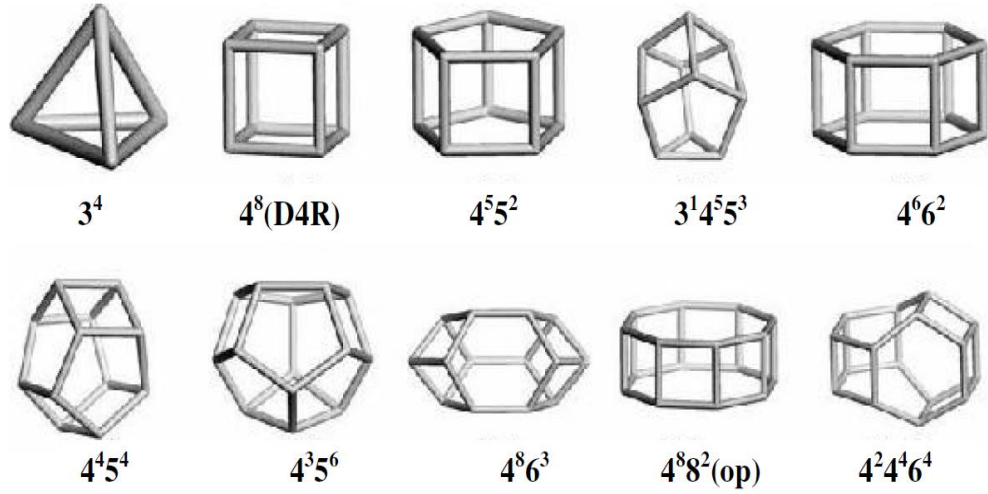
alüminyum atomu aynı oksijen ile bağ yapamayacağından ötürü silisyum sayısını belirten x değeri iki veya ikiden büyük bir sayı olmalıdır (Pelmenschikov, 1992).

Çizelge 1-1. Bazı zeolitlerin bilinen birim formülleri (Kantar, 2014)

Zeolit Adı	Birim Hücre Formülü
Analsim	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}]. 16\text{H}_2\text{O}$
Sodalit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6]. 7,5\text{H}_2\text{O}$
Zeolit P	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}]. 15\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{K},\text{Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}]. 20\text{H}_2\text{O}$
Faujasit	$(\text{K}_2,\text{Na}_2,\text{Ca},\text{Mg})_{29,5}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}]. 235\text{H}_2\text{O}$
Zeolit X	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]. 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolit Y	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]. 250\text{H}_2\text{O}$
Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8]. 13\text{H}_2\text{O}$
Klinoptilolit	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]. 24\text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]. 24\text{H}_2\text{O}$
Stilbit	$\text{Ca}_4 [(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}]. 28\text{H}_2\text{O}$
Mezolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[(\text{AlO}_2)_{48}(\text{SiO}_2)_{72}]. 64\text{H}_2\text{O}$
Skolesit	$\text{Ca}_8 [(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}]. 24\text{H}_2\text{O}$

Bazı doğal zeolitler için örnek birim formülleri Çizelge 1.1'de verilmiştir. Zeolitlerin silisyum/alüminyum oranları o zeolitlerin sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özellikleri etkilemektedir. Örneğin silisyum oranı düşük olan zeolitler hidrofilik bir yapıya sahiptir ve 700 °C'ye kadar sıcaklıklara dayanıklıdır. Silisyum oranı yüksek olan zeolitler ise genellikle hidrofobik ve 1300 °C gibi nispeten daha yüksek sıcaklıklara dayanabilmektedir. Ayrıca Si/Al oranı yüksek olan zeolitlerin asitlere karşı daha fazla direnç göstermeleri endüstride daha fazla tercih edilmelerine sebep olmuştur (Bekkum, 1991).

Bir zeolitin sahip olduğu gözenek boyutu ve şekli o zeolitin moleküler elek olarak davranışını ve adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aşağıdaki şekilde zeolitlerin şu ana kadar ki saptanmış bazı kafes yapıları görülmektedir (Mgbemer ve ark, 2017)



Şekil 1.3. Zeolitlerin kafes yapılarından bazıları.

1.1.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitlerin sınıflandırılması için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan bir tanesi zeolitlerin kristal yapılarının benzerlik ve farklılıklarına göre sınıflandırılmasıdır. Nispeten daha eski yöntemlerde zeolitler morfolojik benzerliklerine göre sınıflandırılmaktaydı. Benzer dış görünümlere sahip olan zeolitler benzer özellikler gösterdiği için aynı zeolit sınıfı içine yerleştiriliyorlardı. Aslında bu nispeten doğru bir sınıflama yöntemi oluyordu. Çünkü zeolitlerin fiziksel özellikleri ve bir mineral olarak davranışları kristal yapılarıyla ilgilidir. Bu da benzer özellikli zeolitlerin çoğunlukla benzer kristal yapıya sahip olmalarından ileri gelmektedir (Şahin, 2014). Zeolitlerin morfolojik olarak sınıflandırmaları tabakalı, lifli ya da iskelet yapılı olmak üzere üç grupta toplanmıştır (Özdemir, 2014).

Zeolitlerin sınıflandırılabilmesi için kullanılan bir diğer yöntem ikincil yapı birimlerinden faydalanılarak yapılan sınıflandırmadır. Bilindiği üzere zeolitlerin birincil yapıları dörtyüzlülerdir. Dörtyüzlülerin geometrik olarak halkalar, zincirler, levhalar ya da kafesler halinde düzenlenmiş şekilleri ikincil yapı birimleri (SBU) ile adlandırılmaktadır. Zeolitlerin bu şekilde adlandırıldığı ve sınıflandırıldığı bazı zeolitler Çizelge 1.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 1-2. SBU sistemi ile oluşturulan zeolit sınıflandırılması (Kantar, 2014)

Zeolit Adı	İkincil Yapı Birimi	Zeolit Adı	İkincil Yapı Birimi
Analsim	Tek Dörtlü Halkalı S4R	Natrolit	Kompleks 4-1 T_5O_{10}
Harmotom		Skolesit	
Filipsit		Mezolit	
Gismondin		Tomsonit	
Lömontit		Gonnardit	
Erionit	Tek Altılı Halkalı S6R	Mordenit	Kompleks 5-1 T_8O_{16}
Ofretit		Dakiardit	
Zeolit T		Bikitait	
Levinit		Epistilbit	
Sodalit			
Zeolit A	Çift Dörtlü Halkalı D4R	Höyländit	Kompleks 4-4-1 $T_{10}O_{20}$
Zeolit-N-A		Kliniptilolit	
Zeolit ZK-4		Stilbit	
		Brewsterit	
Fajazit	Çift Altı Halkalı D6R		
Zeolit X			
Zeolit Y			
Şabazit			
Gmelinit			

Zeolitler için kullanılan bir diğer yapısal sınıflandırma kafes topolojisini temel almaktadır. Bu sınıflandırmada zeolitler sahip oldukları kafes yapılarına göre üç harften oluşan bir kodlama ile sınıflandırılmaktadır (Soylu ve Gökkuş, 2017). Örnek verecek olursak klinoptilolit ve höyländit zeolitleri benzer kafes yapılarına sahiptirler ve her ikisinin de kafes yapı isimleri "HEU" olarak belirlenmiştir. Kafes yapıların kod isimleri genellikle o sınıfta bulunan ilk zeolit ya da keşfeden bilim adamının ismine göre belirlenmektedir. Örneğin HEU sınıfında ilk belirlenen zeolit höyländit olduğundan sınıf adlandırılmasında höyländite öne çıkmıştır. Zeolitlerin bazı kafes kodları Çizelge 1.3.'de belirtilmiştir.

Çizelge 1-3. Kafes kodları ve bazı zeolitler

Kafes Kodları	Zeolitler
ANA	Ammonioleucite, Analcime Leucite, Pollucite
BEA	Tschernichite
BIK	Bikitaite
BOG	Boggsite
BRE	Brewsterite
CHA	Chabazite, Willhendersonite
DAC	Dachiardite
EAB	Bellbergite
EPI	Epistilbite
ERI	Erionite
FAU	Faujasite
FER	Ferrierite
GME	Gmelinite
GOO	Goosecreekite
HEU	Clinoptilolite, Heulandite
LAU	Laumontite
LEV	Levyne
LOV	Lovdarite
LTL	Perliaite

Zeolitlerin Si/Al oranları dikkate alınarak kimyasal kompozisyonlarına göre yapılan bir diğer sınıflandırmanın örnekleri Çizelge 1. 4.'de verilmiştir.

Çizelge 1-4. Si/Al oranlarına göre zeolitlerin sınıflandırılması

SINIF	Si/Al oranı	ÖRNEK
Düşük Silikalı Zeolitler	1 - 1,5	A ,X
Orta Silikalı Zeolitler	2 - 5	Eriyonit, Şabazit, Klinoptilolit, Modernit, L, Omega A) Direk sentez: ZMS-5, ZMS-11, Eu-1, Eu-2
Yüksek Silikalı Zeolitler	10-binler	Termokimyasal İskelet Modifikasyonu : Mordenit, Eriyonit, Zeolit Y (Yüksek Silikalı)
Silika Moleküler Elekler	Binler - ∞	Silikalit

Bilinen bu sınıflandırmalar dışında bilim insanları tarafından faydalanılan bir diğer sınıflandırma biçimi de zeolitlerin etkin gözenek çaplarının büyüklüklerine göre sınıflandırılmalarıdır. Bu sınıflandırmaya göre zeolitler küçük, orta, büyük ve ekstra büyük olmak üzere dört sınıf altında toplanmaktadırlar (Klaunde ve Richards, 2009). Mgbemere ve ark. (2017) yaptıkları bir çalışmada zeolitlerin çerçevesinde bulunan T atomlarının sayısına göre, zeolitlerin gözenek çaplarını sınıflandırmışlardır. Burada

bahsedilen T sayısı çerçevedeki Al ve Si sayılarının toplamıdır. Örneğin T sayısı 8 ve altında olan zeolitler (Zeolit A) küçük gözenekli, T sayısı 10 olan zeolitler (ZSM 5) orta gözenekli ve T sayısı 12 olan zeolitler (Zeolit X ve Zeolit Y) ise büyük gözenek boyutlu zeolitler olarak sınıflandırılmaktadırlar.

1.1.2. Doğal Zeolitlerin Tabiattaki Oluşum Ortamları

Zeolitlerin nasıl oluştuklarının aydınlatılması 1950'li yıllardan sonra tam olarak anlaşılmaya başlanmıştır. Bunun nedeni gelişen X ışını kırınımı (XRD) tekniği ile zeolit kristal yapılarının daha iyi anlaşılmasıdır. XRD tekniği sayesinde zeolitlerin sedimanter kayalarda ve volkanosedimenter koşullarda meydana geldiği anlaşılmıştır. Doğal zeolitlerin oluşumu bulundukları ortamın basınç, sıcaklık, pH ve kasyon oranı gibi değişkenlerinden etkilenmektedir. Zeolit oluşumunda bulunduğu ortamdaki suyun derin olması durumunda yüksek sıcaklık, sıkı olmasında ise düşük sıcaklık etkili olmaktadır. Bu tip doğal ortamlarda sadece zeolit değil kuvars, sepiolit, smektit ve kristobalit oluşumu da söz konusudur (Sirkecioğlu, 1993). Doğal zeolitlerin oluşum şartları ve ortamları incelendiğinde 6 ana başlık altında sınıflandırılabilirler. Bu gruplar;

1. Volkanik minerallerin, kapalı göllerin tuzlu sularında birikip reaksiyona girmesi sonucu oluşan doğal zeolit yatakları (Gülen ve ark, 2012).
2. Yine volkanik malzemelerin açık göllerdeki tuzlu ya da tatlı sularında birikip göl suyu ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan doğal zeolit yatakları.
3. Volkanik aktiviteler sonucunda volkanik malzemelerin kıyıda ya da derin denizde birikip deniz suyu ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucunda oluşan zeolit yatakları.
4. Düşük sıcaklıkta alüminyumlu ve silisyumlu kayaların ya da volkanik minerallerin bulundukları ortamdan farklı kimyasal ve fiziksel koşullara sahip bir ortama geçmeleri sonucu yapılarının bozulup yeniden şekillenmesi sonucu oluşan doğal zeolit yatakları.
5. Yüksek sıcaklıkta bulunan kaynaklardaki suların alüminyumlu ve silisyumlu mineraller ile etkileşimi sonucu oluşan doğal zeolit yatakları.
6. Deniz ya da göl ortamında çoğunlukla ikinci jeolojik zaman tortulları arasında tespit edilen ve hangi jeolojik olaydan kaynaklandıkları bilinmeyen doğal

zeolit yatakları (Köktürk, 1995). Çizelge 1.5. de doğal zeolitlerin oluştuğu ortam bilgileri verilmiştir.

Çizelge 1-5. Doğal zeolitlerin oluştuğu ortam ve ortam sıcaklıkları

Oluşum Tipi	Sıcaklık (°C)	Cinsi
Derin Deniz Çökeltilei Bozunma	4 - 50	Filipsit, Klinoptilolit, Analsim Filipsit, Klinoptilolit, Şabazit, Erionit, Modernit
Alkali ve tuzlu göller	20-50	Gısmodin , Faujasit, Şabazit, Natrolit, Analsim
Süzülen Yer Altı Suları (Bazik)		Holandit
Süzülen Yer Altı Suları (Asidik)		Filipsit, Şabazit, Erionit, Tomsonit, Mesolit
Sığ Gömülme Diyajenize (Düşük Isılı Hidrotermal)	25-100	Skolesit, Holandit, Stilit
Deniz Gömülme Diyajenize (Orta Isılı Hidrotermal)	100	Lamontit , Analsim
Düşük Metamorfizma Primer Mağmatik	200	Warakit, Yugovaralit, Analsim Analsim

1.1.3. Türkiye'deki ve Dünyadaki Zeolit Rezervleri

Dünyadaki toplam zeolit rezervini bilmek tam olarak mümkün değildir ancak son 70 yıl içinde zeolit yataklarının kayıt altına alınmaya başlamasıyla bazı veriler elde edilmeye başlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda doksanlı yıllara doğru 250,000 ton olan yıllık doğal zeolit üretiminin 1991 yılı sonunda yıllık 1000,000 tona ulaştığı fark edilmiştir.

O yıllarda dünya üzerindeki zeolit üretiminin yaklaşık %60 gibi büyük bir kısmı Küba tarafından karşılanıyordu. Günümüzde Japonya, ABD, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya önemli zeolit üreticisi ülkeler arasındadır. Çizelge 1.6'da ülkelerin sahip oldukları zeolit yatakları sayısı parantez içinde, işletilebilir büyüklük ve kalitede olan veya işletilen maden yatakları sayısı ise köşeli parantezler içerisinde verilmiştir

Çizelge 1-6. Ülkelerin sahip oldukları zeolit yatakları (Köktürk, 1995)

KITA	ÜLKE	TÜRÜ
AVRUPA	Belçika	Lamontit (1)
	Bulgaristan	Klinoptilolit [2] (3), Mordenit(1),Analsim(1),Natrolit (1)
	Çekoslovakya	Klinoptilolit [1] (1)
	Danimarka	Klinoptilolit (1)
	Finlandiya	Lamontit(1)
	Fransa	Klinoptilolit (3)
	Almanya	Şabazit [2]
	İngiltere	Analsim (1), Klinoptilolit (1)
	Macaristan	Lamontit(1),Klinoptilolit [2] Mordenit(1)
	İtalya	Şabazit3, Flipsit3,Analsim(1)
	Polonya	Klinoptilolit[2]
	Romanya	Klinoptilolit[2]
	Eski Rusya	Klinoptilolit3,Mordenit[2], Şabazit(1),Analsim(1)
	İspanya	Lamondit(2)
AFRİKA	İsviçre	Klinoptilolit(1). Mordenit(1)
	Yugoslavya	Klinoptilolit(1).Lamontit(1)
	Angola	Klinoptilolit(1)
	Botswana	Klinoptilolit(2)
	Kongo	Analsim[1]
	Mısır	Hölandit(1)
	Kenya	Filipsit1, Enyonit1
ASYA VE AVUSTRALYA	Kuzey Afrika	Analsim1,Mordenit(1) Klinoptilolit[1]
	Tanzanya	Eriyonot[1],Şabazit(1),Filipsit[1],Analsim[1], Klinoptilolit(1)
	İran	Klinoptilolit[1]
	İsrail	Klinoptilolit(2)
	Pakistan	Analsim(1)
	Avustralya	Klinoptilolit(2),(1)
	Çin	Klinoptilolit[2]
	Formaza	Klinoptilolit[1] Lamontit(1), Analsim(1)
	Japonya	Klinoptilolit[3],Mordenit[3], Analsim(2),Lamontit(3)
	Kore	Klinoptilolit[2]
	Yeni Zelanda	Analsim(2), Klinoptilolit[2], Mordenit [1], Lamontit[1]
GÜNEY AMERİKA	Okyanusya	Lamontit (1),Klinoptilolit(1)
	Arjantin	Klinoptilolit[2], Analsim(2) Lamontit(1)
KUZEY AMERİKA ABD	Şili	Klinoptilolit(1)
	ABD	Klinoptilolit[12],Şabazit[4],Erinyoni[2],Mordent[1]
	Kanada	Lamontit(2),Klinoptilolit(1)
	Kuba	Klinoptilolit[2],Nordent [1]
	Guatemala	Klinoptilolit[2]
	Meksika	Klinoptilolit2,Mordenit[1],Analsim(1) Enyonit(1), Flipst(1)
	Panama	Klinoptilolit(1)
	Batı Hint Adaları	Warakit (1), Klinoptilolit (1)
ANTARTİKA		Lamontit (1),Filipsit(1)

Dünyada uzun süre önce keşfedilmiş olan zeolitlerin Türkiye'deki varlığının fark edilmesi 1971 yılına dayanmaktadır. Ülkemiz zeolit yataklarının büyüklüğü, kalitesi ve işletilebilirliği açısından gerekli bilgilerin yeterli olmayışı zeolit kullanımını olmasa gerektiği seviyenin altında tutmaktadır. Ülkemizde başlıca zeolit türleri klinoptilolit,

hölandit ve analsimdir. Bununla birlikte, az da olsa daha farklı zeolit rezervleri de bulunmaktadır (Köktürk, 1995). Ülkemizdeki zeolit rezervleri ve bulunduğu bölgeler Çizelge 1.7’de verilmiştir. Türkiye’deki zeolit rezervlerinin öneminin anlaşılabilmesi adına sadece Balıkesir’in Bigadiç bölgesinde tespit edilen zeolit miktarının yaklaşık olarak 50 milyar ton olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 1-7. Türkiye’de bölgelere göre tespit edilmiş olan zeolit rezervleri.

Zeolit Yatakları	Türleri
Bahçecik, Gölpazarı, Gövnük	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Avaş	Analsim
Mallıhan, Beypazarı	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü	Analsim
Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit
Emel Yukarı Yoncağaç	Klinoptilolit
Kütahya, Şaphane	Klinoptilolit
Geniz, Hisarcık	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
İzmir, Urla	Klinoptilolit
Kapadokya yöresi	Klinoptilolit Şabazit Mordenit ve Enonit

1.1.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Keşfedildikleri yıllardan itibaren zeolitlerin bu benzersiz gözenekli yapılarından birçok alanda faydalanılmıştır (Demir, 2014). Dünya üzerindeki yıllık yapay ve doğal zeolit tüketimi yaklaşık olarak 5 milyon tondur. Bu miktarın 1,8 tonu yapay zeolitlere aittir. Akvaryumlardan amonyak ve hidrojen sülfür arıtımından sağlık sektörüne kadar birçok alanda kullanılan zeolitlerin bazı kullanım alanları aşağıdaki gibidir (Yılmaz ve ark, 2012).

1.1.4.1 Kirlilik kontrolü

Zeolitler sahip oldukları adsorpsiyon ve iyon değiştirebilme yetenekleri sayesinde kirlilik giderilmesinde giderek artan bir kullanım alanına sahiptir. Zeolitler yapılarındaki kafes veya bal peteğine benzer boşlukların birleşmesiyle iki ve üç boyutlu gözenekler ve kanallar meydana getirir. Bu gözeneklere kolayca girebilen ve gözeneklerdeki iyonlarla yer değiştirebilen maddeler için moleküler elek görevi

görebilmektedir (Bilgin ve Koç, 2013). Zeolitlerin bu tür özelliklere sahip olması kirliliklerin arıtılması amacıyla tercih edilmelerine sebep olmuştur.

1.1.4.2 Radyoaktif atıkların temizlenmesi

Stronsiyum, kobalt, kalsiyum ve sezyum gibi nükleer enerji santrallerinin atıklarında bulunabilen izotoplar canlı yaşamlarını tehdit edebilmektedir. Bu izotoplar atık suların zeolitler yardımı ile yakalanıp gömülerek zararsız hale getirilebilmektedirler. Klinoptilolit ve mordenit asitlere karşı dayanıklı oldukları için tercih edilen zeolitlerdendir.

1.1.4.3 Atık suların temizlenmesi

Evsel ve endüstriyel tesislerin atık sularında bulunan azotlu moleküller bunun yanı sıra kurşun, kadmiyum, demir, bakır vb metal iyonları salındıkları çevredeki hem yer üstü hem de yer altı sularını insanlar için kullanılmaz hale getirebilmektedirler. Bir diğer yandan bu sulara yaşayan balıklara ve diğer su canlılarına toksik etki oluşturmaktadırlar. Bu aşamada zeolitler sulardaki azotlu kirlleticileri ve bazı ağır metalleri yakalayarak suların arıtılmasında kullanılmaktadır (Bürkük ve ark, 1997). Yapılan çalışmalarda doğal zeolitlerin atık sularındaki amonyak kirliliklerini gidermede başarılı oldukları tespit edilmiştir (Uğurlu ve Pınar, 2004). Japonya'daki ve Amerika'daki birçok şehirde evsel ve endüstriyel atık sular zeolitler tarafından arıtılmaktadır. Zeolitler düşük maliyetleri nedeniyle sulara sertlik giderilmesinde tercih edilen ham maddelerden biridir (Sabah, 1998).

1.1.4.4 Baca gazlarının temizlenmesi

Yapılan çalışmalar sonucunda kömür ve petrolün yakılarak kullanıldığı tesislerde baca gazlarını filtrelemek amacıyla kullanılan klinoptilolit ve mordenit sayesinde baca gazları içinde bulunan sülfür ve karbondioksit gazlarının büyük bir bölümünün tutulabildiği anlaşılmıştır.

1.1.4.5 Petrol sızıntılarının temizlenmesi

Aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, tartarik asit, sodyum karbonat ve % 20 metilsiloksandan oluşan bu yapı $0,5 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklu ve 0,97 gram yağ tutma özelliği ile petrol sızıntısının olduğu bölgelerde 200 saat su üzerinde kalabilmekte ve su üzerindeki petrolü adsorplayabilmektedir.

1.1.4.6 Oksijen zenginleştirilmesi

Mordenit ve şabazit gibi doğal zeolitlerin yanı sıra bazı sentetik zeolitlerin gaz halindeki azotu seçimli adsorplaması sonucunda oksijence zengin hava ortamları elde edilebilmiştir.

1.1.4.7 Çöp depolama alanları

Deponi olarak adlandırılan (Baran, 1995), çöplerin depolandığı alanlarda zeminin çöp atık sularına ve asidik sıvılara karşı dayanıklı olması beklenir. Killi yüzeyler zamanla jelleşebilmekte ve asidik ortamlardan etkilenebilmekte olduğu için günümüzde bentonit ve bazı zeolitlerin karışımlarından yararlanılarak hem daha ince hem daha dayanıklı hem de çöpten sızabilecek zararlı iyonları adsorplayıp çevre kirliliğini önleyebilecek zeminler kullanılmaktadır. Ülkemizde yapılan bazı çalışmalar sonucunda atık deponi alanları dizayn edilirken kalıp kumu ve atık çamuru gibi bazı endüstriyel atıkların zeolit gibi malzemeler ile karıştırılarak çöp depolama alanlarında sızdırma engelleyici bir bariyer oluşturması amaçlanmıştır (Tuncay ve ark., t.y.)

1.1.4.8 Enerji üretimi

Çok yaygın olmamakla beraber zeolitler çok derin yer altı madenlerinde bulunan ve kükürt oranı çok yüksek olan kömürlerin yer altında yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit ve azot oksit gibi patlayıcı ve yanıcı gazların temizlenmesinde ve yanma için gerekli oksijenin sağlanmasında kullanılmaktadır.

1.1.4.9 Enerji depolama

Zeolitlerin gözenekli yapılarından kaynaklanan buhar tutma özelliklerinden yararlanılarak adsorpsiyonlu ısı enerjisi depolama sistemleri geliştirilmiştir. Zeolitlerin birçoğu sahip oldukları kristal yapılarında herhangi bir deformasyona uğramaksızın hidrate ve dehidrate olabilme özelliklerine sahiptirler. Zeolitlerin suyu adsorplarken veya desorplarken oluşan ısı enerjisini kendi içinde depolaması ya da ısı kaybedebilmesi özelliklerinden yararlanılarak solar teknoloji tabanlı soğutma sistemleri ve termal depolama sistemleri geliştirilmiştir (Dinçer ve Rosen 2002). Teksas üniversitesi'nde yapılan bir çalışmaya göre klinoptilolit zeolitinin solar ısıyı emme ve geri salma özelliklerine sahip olması nedeniyle güneş ışığından yararlanarak su ısıtma ve klima gibi alanlarda kullanılabileceği anlaşılmıştır (Bilgin, 2009).

1.1.4.10 Yapılarda kullanılması

Tatanoğlu'nun yaptığı çalışmada (2020), zeolit agregalarının gözenekli yapılarından dolayı sahip olduğu yalıtım ve düşük öz kütle özelliklerinden yararlanılarak yapılardaki yalıtım katkıları karşılaştırılmıştır. Ayrıca mta'nın yaptığı açıklamaya göre zeolitlerin ortam sıcaklığına bağlı olarak su salıp tutma özelliğinden yararlanarak küçük yapılarda ısıtma ve iklimize etme özelliklerinden yararlanılabilmektedir. Ayrıca çimento yapımında hammadde olarak da kullanılmaktadırlar (demirel ve ark, 1989).

Yapıların dış yüzeylerinin temizliği ve hijyeni için yapılan çalışmalarda zeolitlerin iyon değiştirme yeteneklerinden faydalanılarak güneş ışığı ile kendini temizleyen titanyum dioksit gibi moleküllerin harç yapısına katılması sağlanmıştır (güldaş ve ark, 2021).

1.1.4.11 Petrol ürünleri ve gaz üretiminde

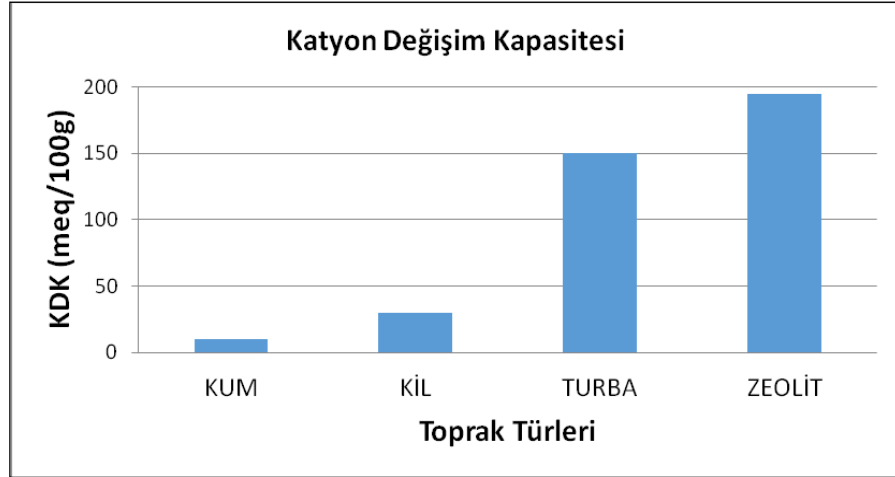
Sentetik zeolitler petrol ve gazların aranması, petrol ürünleri ve gazların üretiminde ve rafinasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda yüksek oktanlı yakıt üretimi için zeolit tabanlı modifiye edici sistemlerin başarılı bir şekilde çalıştığı gözlemlenmiştir (Shevchuk ve ark, 2007)

1.1.4.12 Koku giderilmesi

Günümüzde üretim yapılan birçok sektörde kokuya neden olan gazların oluşumu kaçınılmazdır. Özellikle deri, bira ve maya üretimi yapan endüstriyel tesislerde, kanatlı hayvan yetiştiriciliği yapan işletmelerde ve atık su artımı yapan arıtma tesislerinde oluşan kokulu gazlar işletmedeki ve çevredeki insanları rahatsız edici boyutlara ulaşabilmektedir. Oluşan endüstriyel kokulardan rahatsızlık duyan kişilerin şikâyetleri üzerine " koku oluşturan emisyonların kontrolü hakkında yönetmelik " oluşturulmuş ve tesislerin meydana getirdiği kokulu gazlar için bir sınır değer belirlenmiştir (Resmi Gazete sayı 27692). Kokuya neden olan 122 adet uçucu organik bileşik tespit edilmiştir. Bu gazların giderimi için zeolit kullanılarak 122 adet uçucu organik bileşiğin 69 tanesinde koku giderimi % 100'e kadar başarılmışken geri kalan bileşiklerde %37'den % 99'a kadar koku giderimi sağlanmıştır (çelik ve ark, 2017).

1.1.4.13 Tarımsal ilaçlama ve gübreleme

Zeolitler sahip oldukları iyon değiştirme ve su adsorplama özellikleri sayesinde besin ihtiyacı olan toprakların tarıma hazırlanması için uygulanmaktadır. Genellikle kil miktarı eksik olan topraklarda tercih edilmektedir. Zeolitin yapısı gereği bitkilerin ihtiyaç duyduğu besin elementlerini adsorplamasından yaralanılarak toprağın ihtiyaç duyduğu gübreyi daha tasarruflu ve daha etkin bir şekilde kullanmak mümkündür. Zeolitlerin tarımda kullanılmasının bir diğer artısı ürenin bozulması sonucu oluşan amonyağı gözeneklerine hapsederek bakteriyel nitrifikasyonu yavaşlatmasıdır, böylece amonyağın toksik etkisinin önüne geçilmiş olmaktadır (Mumpton, 1983).



Şekil 1.4. Zeolitlerin ve bazı toprak çeşitlerinin kasyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılmaları (Ayan, 2001)

Böylece toprağa atılacak olan gübreden tasarruf edilmesi mümkündür. Ayrıca klinoptilolit gibi havadaki fazla nemi tutabilen zeolitler sayesinde gübre depolama esnasında karşılaşılabilecek olan kızışma ve kekleşme gibi problemlerin de önüne geçilebilmektedir.

Zeolitler iyon değiştirme ve adsorplama özelliklerinden dolayı tarım zararlılarıyla mücadele için ilaç taşıyıcısı olarak kullanılabilirler. Ayrıca zeolitlerin kasyon değiştirme özellikleri sadece bitki besin maddelerini taşımakta değil bitki için zararlı olan kurşun, bakır ve kadmiyum gibi bazı metallerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

1.1.4.14 Madencilik ve metalürji

Türkiye'de zeolitli tüf seviyelerinin borat oluşumlarını işaret ettiği düşünülmektedir. Yüksek oranda ağır metal salınımına sebebiyet veren metalürjik faaliyetlerin sonunda elde edilen atık suların zeolitlerin kasyon değiştirme özelliğinden faydalanılarak arıtıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Filiz, 2007). Ayrıca kurşun ve bakır alaşımlarının eritilmesi esnasında meydana gelen zararlı dumanların % 90 gibi önemli bir kısmını yakalamaktadır.

1.1.4.15 Kâğıt üretiminde

Dolgu maddesi olarak zeolit katkılanmış olan kağıtların, kil katkılanmış kağıtlara oranla daha kolay kesilebilme ve mürekkebi dağıtmadan daha stabil tutabilme özellikleri vardır. Zeolit tozu kullanılarak üretilen kâğıtların diğer kâğıtlara oranla daha hafif oldukları saptanmıştır.

1.1.4.16 Sağlık alanında

Bazı zeolitler dış macunlarında parlatici katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Zeolitler Küba'da mide ülseri ve ishal gibi hastalıklarda tedavi amaçlı kullanılmaktadırlar. Zeolitler sağlık alanında yanık yaralarının iyileştirilmesinde, bozuk bağışıklık sistemlerinin düzeltilmesinde ve hatta kanserli hücrelerle mücadele edilmesi gibi birçok önemli alanda kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada gözeneklerine kitosan tutturulan klinoptilolit zeoliti ile yaraların mikrop kapmadan daha hızlı bir şekilde kapanacağı düşünülmüş ve çeşitli incelemeler yapılmıştır (Aytekin, 2012).

1.1.4.17 Deterjan üretiminde

Fosfat kullanımının çevre kirliliğine sebebiyet vermesinden dolayı bazı ülkelerde deterjan üretiminde fosfat kullanımına kısıtlamalar getirilmiştir. Sentetik zeolitler deterjan katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Japonya'da yapılan bir çalışma sonucunda fosfat kirliliğinin engellenebilmesi adına deterjanlardaki fosfat yerine zeolit kullanılması denenmiştir ve alınan başarılı sonuçlar neticesinde Japonya'daki fosfatlı deterjan kullanımının oldukça azaldığı belirtilmiştir (Yamane,1986).

1.1.4.18 Kozmetik alanında zeolit kullanımı

Zeolitlerin kullanılabileceği alanlar günümüzde giderek genişlemektedir. Gözenekli yapıları sayesinde birçok alanda fayda sağlamakta olan zeolitlerin son yıllarda kozmetik dolgu maddeleri olarak kullanılabilişliğine dikkat çekilmiştir. Yapılan çalışmalarda zeolitlerin cilt kanseri sebebiyle oluşan tümörlere lokal olarak uygulanarak tümörlerin büyümesini etkin olarak engellediğinden söz edilmektedir. Bu gelişmeler

neticesinde zeolitlerin kozmetik sektöründe hammadde olarak kullanılmasının önemi vurgulanmıştır (Kahraman, 2014).

1.1.4.19 Kurutma yatağı olarak kurutma sistemlerinde kullanılması

Zeolitlerin sahip oldukları adsorplama özellikleri sayesinde bulundukları ortamdaki nemi adsorbe edebilme yeteneklerinin anlaşılmasıyla beraber kurutma ve nem giderme sistemlerinde tercih edilmeye başlamışlardır. Gerek yatırım maliyetlerinin yüksek olmayışı, gerekse nem tutma performanslarının yüksek oluşu nedeniyle günümüzde kurutma sistemlerinde tercih edilirliliği artarak devam etmektedir (Akay ve ark, 2018)

1.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teriminin ortaya çıkması 1881 yılında olsa da ilk keşfi yaklaşık yüz yıl daha önceydi. Leutiz 1785 yılında yaptığı araştırmada aktif kömür taneciklerinin renkli bazı çözeltilerin rengini giderdiğini tespit etmişti. Adsorpsiyon olayının diğer bir ispatı, sabit basınç altında bir gaz ya da buharın bir katı yüzey ile temas etmesi sonucunda gazın hacminin azalması ile gerçekleştirilmiştir. Benzer bir şekilde eğer hacim sabit tutulursa yüzeyle temas eden gazın veya buharın basıncının düştüğü gözlemlenmektedir. Gaz tanecikleri katının yüzeyinde tutunuyorsa bu adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır, eğer gaz tanecikleri süngerimsi bir katının gözeneklerinin içinde tutunuyorsa buna absorpsiyon denmektedir.

Endüstriyel açıdan katıların yüzeylerinde cereyan eden olaylar katalizde olduğu gibi iyi yönde, korozyonda olduğu gibi kötü yönde etkiler bırakabilir. Son birkaç yüzyıldır mikropöröz yapıya sahip alüminosilikatların araştırılmaya başlamasıyla beraber katı yüzey kavramı farklı bir boyut kazanmıştır. Zeolit gibi katı maddelerdeki mikro gözenek ve kanallar sayesinde katı yüzeyler katıların iç bölgelerine kadar uzanmaktadır (Atkins, 1998).

Atkins'in yaptığı tanıma göre taneciklerin (molekül, iyon veya atom) katı bir yüzeye tutunmasına adsorpsiyon denir. Taneciklerin tutunduğu katı destek yüzeyi adsorban ya da substurat olarak adlandırılırken yüzeye tutunmuş olan taneciğe de

adsorbat denir. Desorpsiyon tutunan maddenin yüzeyden ayrılması olarak tanımlanır (Sarıkaya, 2005).

1.2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorbat ile adsorban arasında meydana gelen çekim gücü zayıf ya da kuvvetli olabilmektedir. Adsorpsiyon bağlarının türlerine göre fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon şeklinde sınıflandırılmaları yapılmıştır.

1.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun diğer bir adı fizisorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonda adsorban ve adsorbent arasında meydana gelen etkileşim Van der Waals etkileşimidir. Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkili olmasına karşın zayıf kuvvetli etkileşimlerdir. Atkins fiziksel adsorpsiyonu tanımlarken adsorban yüzeyi boyunca çarpıp geri sıçrayan adsorbant taneciklerinin zamanla enerjileri bitecek ve ardından tutunma olarak adlandırılan bir durumla yüzeye bağlanacaktır şeklinde ifade edilmiştir. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi hesaplanmak istenirse ısı sığası bilinen bir örneğin sıcaklığındaki değişimle hesaplanabilir bu değer genellikle 20 kJ/mol civarındadır. Bu enerji genellikle bağ parçalanması için genelde yeterli olmadığı için adsorplanan molekülün yapısı bozulmaz (Atkins, 1998).

Fiziksel adsorpsiyonlar bir ya da daha fazla tabakalı olabilirler ve tersinir bir şekilde desorpsiyona uğrayabilirler. Eğer bir katı yüzey ile gaz arasında gerçekleşen adsorpsiyonda katı ile gaz arasındaki çekim kuvveti gaz molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden büyük ise gaz tutunduğu katı yüzeyinde yoğunlaşabilir. Adsorplanan gaz taneciklerinin desorpsiyona uğraması ve yüzeyden ayrılmaları için dış basıncın düşürülmesi ya da sıcaklığın artırılması adsorplanan taneciklerin desorpsiyonu için yeterli olmaktadır (Fırat, 2007). Böylelikle adsorplanan madde tekrar elde edilebilir ve adsorban yüzeyi temizlendiği için tekrar kullanılabilir hale gelebilir (Kıvanç, 2011). Sıvı çözelti ortamlarında katı adsorbanlar çözünmüş olan maddeleri adsorbe edebilir. Bu yüzeylerdeki gözenek ve girintilerin fazla olması düz yüzeylere kıyasla adsorplanan toplam madde miktarını kayda değer miktarda arttırmaktadır.

1.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyona kısaca kemisorpsiyon denilebilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonlar fiziksel adsorpsiyonların aksine yüksek entalpi değerlerine sahiptirler. Yaklaşık olarak bu değer 200 kJ/mol civarındadır. Kimyasal adsorpsiyonda tanecikler genellikle kovalent bağ ya da kimyasal bağlarla yüzeye tutunurlar ve adsorban yüzeyinde koordinasyon sayılarını mümkün olduğu kadar arttırabilecekleri şekilde yer alırlar. Kimyasal adsorpsiyonlarda adsorplanan madde ile adsorplayan yüzey arasındaki mesafe fiziksel adsorpsiyondaki mesafeye oranla çok daha kısadır. Kemisorpsiyona uğramış bir molekül tutunduğu yüzeydeki atomların doymamış değerliklerini gidermek amacıyla parçalanabilir. Bu esnada kimyasal adsorpsiyona uğramış bu moleküllerden oluşan parçacıklar adsorpsiyon yüzeyine dağılırlar, bu durum katı yüzeylerinin bir katalizör olarak kullanılabilmesine sebep olmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon istisnai bazı durumlar dışında genellikle ekzotermiktir. Bu ekzotermiklik adsorplanan maddenin adsorpsiyon yüzeyini kaplama oranına ve taneciklerin etkileşimine bağlıdır. Örneğin, birbirlerini iten taneciklerin bulunduğu bir adsorpsiyonda kaplama yüzeyi arttıkça tanecikler birbirini iteceğinden adsorpsiyonun ekzotermikliği azalır, bunun aksi durumunda yani taneciklerin birbirlerini çektiği adsorpsiyonlarda tanecikler bir araya toplanarak kümelenmeye meylederler.

Kimyasal olarak adsorpsiyon nispeten çok güçlü bir adsorpsiyondur bu nedenle kimyasal olarak adsorbe edilmiş bir taneciğin desorpsiyonu genellikle zordur. Kimyasal adsorpsiyona uğramış bir molekülün yüzeyden ayrılması için sisteme çok yüksek bir enerji verilmesi gerekir bazen verilen bu enerji ile oluşan sıcaklık adsorbanın deformasyonuna sebep olmaktadır.

1.2.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik taneciklerin, elektrostatik etkileşimlerle adsorban yüzeyindeki yüklü alanlara tutunması olarak tanımlanır. Bu tip adsorpsiyonlarda önemli olan adsorban yüzeyi ile adsorplanacak taneciklerin iyon yükleri ve adsorbanın gözenek yapısıdır. Tutunma kabiliyetinin yüksek olması tanecikle adsorbanın zıt yüklü olmasına ve

adsorbanın küçük tanecikli olmasına bağlıdır. Taneciklerin eşit yüklü olması halinde iyon çapı küçük olan adsorbanlar tercih edilir (Baylan, 2013).

1.2.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon bulunduğu ortamın fiziksel ve kimyasal değişimlerinden etkilenebilir. Adsorpsiyona etki eden faktörler aşağıda kısaca belirtilmiştir.

1.2.2.1 Adsorbentin yüzey alanının adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon bir taneciğin bir katı yüzeyine tutunmasını esas alan bir durum olduğu için adsorpsiyon miktarının artışı katının spesifik yüzey artışı ile beraber artmaktadır. Spesifik yüzey alanı ile bahsedilen bölge katının yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilen kısmını tanımlar. Bu nedenle bir adsorbandaki gözenek hacmi arttıkça ve katı daha tanecikli bir yapıya sahip olduğunda adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Gözenekleri olmayan katıların adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde tanecik çapları küçüldükçe adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Katının çok fazla gözeneğe sahip olması durumunda ise adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi katının tanecik çapından bağımsız olarak gelişmektedir (Baran, 2012). Adsorpsiyon yapan katıların yüzey alanları arttıkça adsorpsiyon özellikleri de doğru orantılı olarak artmaktadır. Adsorbentlerin adsorpsiyon özelliklerinin kıyaslanabilmesi için yüzey alanlarının ölçülmesi çok zor olduğundan genellikle birim ağırlıkları başına adsorplanan madde miktarları göz önüne alınır. Spesifik alan genişliği dışında yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplar da adsorbantların adsorpsiyon özellikleri üzerinde etkilidirler (Kahraman, 2010). Adsorbentin tanecik çapının küçülmesi spesifik yüzey alanının artmasına sebep olduğu için adsorpsiyon hızını da arttırmaktadır.

1.2.2.2 Adsorbentin gözenek çapının adsorpsiyona etkisi

Adsorbentin sahip olduğu por sayısı katının yüzey alanını arttırdığı için adsorpsiyon miktarını da arttıracaktır. Bunun yanı sıra porların çap genişliği de adsorplanacak tanecik boyutuna göre önem arz etmektedir. Mikro gözenek olarak adlandırılan 2 nm ve daha küçük çapta olan gözenekler nispeten küçük moleküllerin adsorpsiyonu için daha uygun iken makro gözenekli yapılar daha büyük molekülleri

adsorplayabilme kabiliyetlerine sahiptirler. Adsorplanacak molekülün büyüklüğüne uygun gözenek çapına sahip olan adsorbanlarda adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Bazen molekül büyüklüğü gözenek çapına uygun olan tanecikler hidrate oldukları zaman hacim olarak genişledikleri için yüzeydeki gözeneklerden geçip adsorbe olmada gecikebilirler (Erdem ve ark, 2004).

1.2.2.3 Adsorbatın çözeltideki çözünürlüğünün adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon olayının temel gereksinimlerinden biri adsorbatın çözücü ile olan çekiminden daha güçlü bir bağı adsorban yüzeyi ile arasında kurmasıdır. Adsorbatın adsorpsiyon hızı ile sıvı çözelti ortamındaki çözünürlüğü arasında ters orantı vardır. Örnek vermek gerekirse sulu bir ortamdaki hidrofilik maddeler ile kıyaslanacak olursa hidrofobik maddeler daha yüksek miktarlarda adsorplanırlar. Lundelius kuralına göre çözünürlük büyüdükçe adsorbat ile çözücü arasındaki etkileşim artar ve adsorplanan miktar azalır (Şencan, 2001).

1.2.2.4 Temas süresinin adsorpsiyona etkisi

Temas süresi adsorpsiyon hızının değişimine en çok etki eden faktörlerden biridir. Bunun nedeni adsorban ile adsorbentın ilk temas ettiği anda adsorban üzerindeki spesifik alanların tamamının boş olması ve çözeltiden gelen adsorbentlerin tutunabilecekleri alanları kolayca bulabilmeleridir. Zamanla adsorbe olan tanecikler nedeniyle katı üzerinde tutunulacak alanların azalmasıyla adsorpsiyon hızı da düşmektedir. Bir süre sonra adsorpsiyonun dengeye gelmesiyle bir doygunluk değerine ulaşılmaktadır. Bu denge durumuna ulaşılabilmesi için geçen süre gözenekli katılarda gözeneksiz katılara oranla daha uzun sürebilmektedir (Yu ve ark, 2000).

1.2.2.5 Çözelti ortamının pH değerinin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyonun gerçekleşeceği çözelti ortamının pH'ının adsorpsiyona etkisi çok fazladır. Düşük veya yüksek pH'larda adsorban yüzeyine tutunan iyonların hidrojen (H^+) gibi pozitif yüklü ya da hidroksit (OH^-) gibi negatif yüklü olması tutunacak iyonun yüküne göre adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Adsorbanlar genellikle belirli pH

değerlerinin üzerinde katyonları tutma eğilimi gösterirken belirli pH değerlerinin altında anyonik tanecikleri tutma eğilimindedirler. Bu nedenle çalışmalarda daha iyi adsorpsiyon değerleri elde etmek için çalışılan adsorbanın sıfır yük noktası hesaplanır. Böylece o adsorbanın hangi pH değerinin altında anyonları, hangi değer üstünde katyonları daha iyi adsorbe edebileceği anlaşılır (Apak ve Hızal, 2012). Adsorpsiyona pH'nın etkisi hangi adsorban ile çalışılacağına, adsorbanın sıfır yük noktası değerine ve adsorblanan iyonların cinsine göre değişim gösterir (Çağlar, 2016).

1.2.2.6 Ortam sıcaklığının adsorpsiyona etkisi

Çözeltinin sıcaklığının artmasıyla beraber çözeltinin bazı kimyasal özellikleri değişecektir. Örneğin sıcaklığının değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir. Ayrıca ısıtılan sistemlerde adsorpsiyon dengesine daha hızlı ulaşılmaktadır. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi adsorpsiyon türüne göre değişim gösterir. Örneğin fiziksel adsorpsiyonlarda sıcaklığın artması adsorpsiyon miktarında genellikle düşüşe sebebiyet verirken kimyasal adsorpsiyonlarda bu durum adsorpsiyonun ekzotermik ya da endotermik olmasına göre değişir. Genellikle sıcaklık artışı kimyasal adsorpsiyon miktarında artışa sebep olur (wang ve li, 2007).

1.2.2.7 Derişimin adsorpsiyona etkisi

Çözeltinin sahip olduğu başlangıç derişiminin adsorplamanın miktarı ve hızı üzerine etkisi vardır. Birim hacimde bulunan adsorbat konsantrasyonu arttıkça adsorban üzerindeki boş alanlara tutunacak tanecik sayısı fazla olduğundan adsorpsiyon da yüksektir. Fakat zamanla hem adsorbant sayısı azalır hem de adsorban temiz yüzey alanında azalacağı için adsorplanma hızı azalır.

1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Her reaksiyonun olduğu gibi adsorpsiyonun da bir hızı vardır. Zamanla değişen madde miktarının matematiksel olarak ifade edilebilmesi için çeşitli hız eşitlikleri geliştirilmiştir (Acartürk, 2009). Bu hız eşitlikleri zamana karşı azalan ya da artan

madde miktarının başlangıç madde konsantrasyonundan etkilenmelerine göre farklı kinetik modeller ile ifade edilmektedirler.

1.2.3.1 Birinci dereceden pseudo hız eşitliği

Adsorpsiyon olaylarının gerçekleşme derecelerinin belirlenebilmesi için Lagergren tarafından geliştirilmiş olan kinetik modele Pseudo birinci dereceden hız denklemini denmektedir (Bal, 2014). Birinci dereceden hız denklemini aşağıda verilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.1)$$

q_t : t anında zeolit tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Denge anında zeolit tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1})

t: Süre (dakika)

$\ln(q_e - q_t)$ değerine karşı t grafiği çizildiğinde elde edilen grafiğin doğrusal olması yani R^2 değerinin bire yakın olması adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo birinci dereceden hız denklemine göre gerçekleştiğini işaret etmektedir. Pseudo birinci dereceden kinetik modeli kendi içinde tip bir ve tip iki olarak ayrılmaktadır. Tip bir ve tip iki grafiklerinin çizilebilmesi için karşılaştırılacak veriler aşağıda belirtilmektedir.

Tip 1 için doğrusal kinetik model grafiği : $\log(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilen grafik.

Tip 2 için doğrusal kinetik model grafiği : $\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilen grafik.

1.2.3.2 İkinci dereceden pseudo hız eşitliği

Bazı reaksiyonların hız denklemleri birinci dereceden kinetik modeli ile açıklanamayacak ve doğrusallaştırılamayacak şekilde reaksiyona giren her iki maddenin konsantrasyonlarıyla ya da bir maddenin konsantrasyonunun karesi ile ilişkili bir şekilde değişiklik gösterebilmektedir. Bu tür reaksiyonlarının kinetiğini aydınlatabilmek amacıyla Ho ve McKay Pseudo ikinci dereceden kinetik modelini geliştirmişlerdir.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{qe} t + \frac{1}{k_2 qe^2} \quad (1.2)$$

qt	: t anında zeolit tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
qe	: Denge anında zeolit tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
K ₂	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dak ⁻¹)
t	: Süre (dakika)

Adsorpsiyon verilerinden yararlanarak çizilen t/qt ye karşı t grafiğinin doğrusal olması adsorpsiyonun pseudo ikinci dereceden kinetik modeline uygun olduğunu göstermektedir. Pseudo ikinci dereceden hız denkleminde ait dört tip doğrusal grafik türü bulunmaktadır bu grafik türleri aşağıda verilmektedir.

Tip 1 için t/qt ye karşı t doğrusal grafiği

Tip 2 için $1/qt$ ye karşı $1/t$ doğrusal grafiği

Tip 3 için qt ye karşı qt/t doğrusal grafiği ve

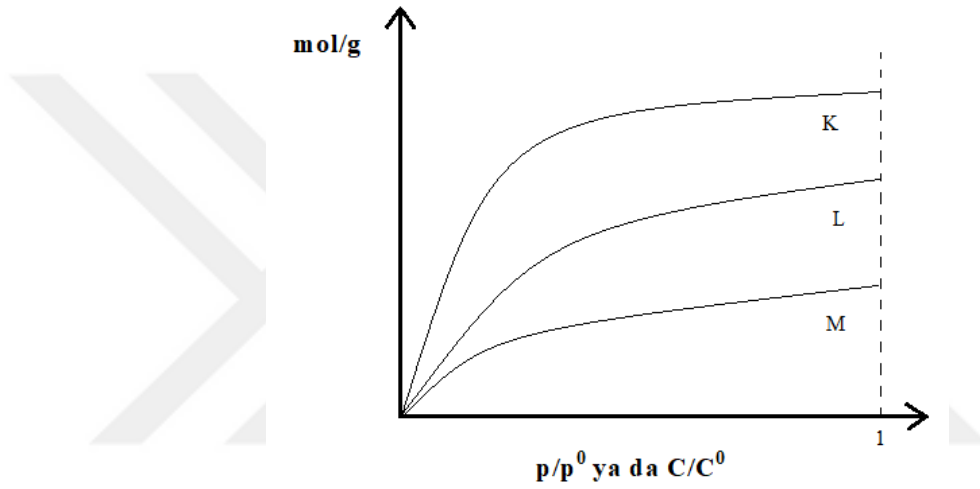
Tip 4 için qt/t ye karşı qt doğrusal grafikleri.

1.2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Kaplanma kesri, bir adsorban yüzeyinin kaplanmasının bir ölçütüdür. Kaplanan adsorpsiyon veri sayısının, toplam adsorpsiyon veri sayısına bölünmesiyle elde edilen bir değerdir. Adsorplanan yüzeydeki gaz tanecikleri ile serbest halde gezen gaz tanecikleri dinamik denge halindedir. Belirlenen bir sıcaklık değerinde basınçla kaplama kesrindeki değişimin izlenmesi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Atkins, 1998).

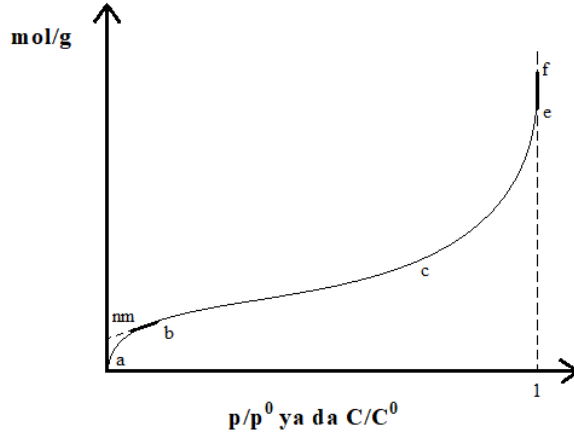
Adsorpsiyon izotermi incelendiğinde adsorbentin kapasitesi, adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyonun türü hakkında bazı bilgiler edinilebilir (Kertmen, 2006). Adsorpsiyon izotermi daha çok gaz fazındaki adsorpsiyonları tanımlıyor olsa da sıvı çözelti ortamlarındaki adsorpsiyonları tanımlamaları için de izotermiye yardım alınmıştır. Aşağıda genel olarak rastlanan dört tip izoterm ve bu izotermdeki basınç ve çözeltideki madde derişimi etkileşimi gösterilmektedir. Grafiklerdeki p/p^0 bağıl denge basıncını ifade ederken c/c^0 da bağıl denge derişimini ifade etmektedir. Aynı grafikleri sadece denge basıncını ve denge sıcaklıklarını kullanarak çizmek de mümkündür (Baran, 2012).

Bir numaralı grafik tek tabakalı yani monomoleküler bir adsorpsiyon izotermidir. Kimyasal adsorpsiyonların izotermi K ve M eğrilerine benzer şekilde olmaktadır. Mikro gözenekli katıların izoterm eğrileri de L eğrisine benzemektedir. Mikro gözenekli yapıların adsorplama gücü yüksektir ve mono moleküler olarak gözenek yüzeyleri kaplandığında adsorpsiyon sona ermiş olacaktır. Bu durum makro gözenekli katılar için de geçerli olduğundan izoterm yükseklikleri dışında izoterm grafikleri birbirlerine benzeyecektir. Genellikle çözeltilerden elde edilen adsorpsiyon grafikleri Şekil 1.4. deki grafiklere benzemektedir.



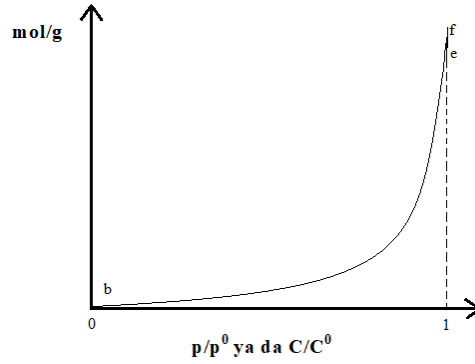
Şekil 1.5. Bir numaralı adsorpsiyon izoterm grafikleri

İki numaralı adsorpsiyon izotermi genellikle adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyonlarda gözlemlenen bir eğri türüdür. Bu izotermde ifade edilenler ab doğru parçasının bulunduğu alanda tek tabakalı adsorpsiyon, bc bölgesinde çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma meydana gelmesidir. Bu izotermde b noktasındaki doğrudan yararlanarak n_m yani tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak bulunabilmektedir. e ve f noktalarının bulunduğu bölge doygunluk noktasından sonra olduğu için o bölgedeki adsorplanan madde yığın haldedir.



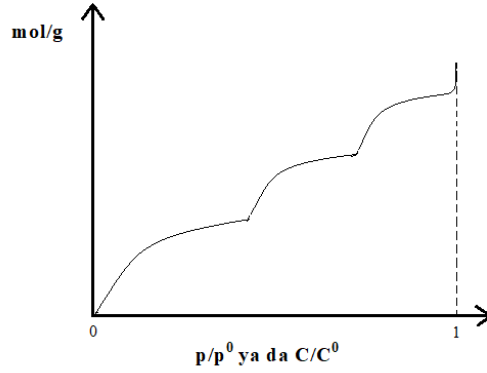
Şekil 1.6. İki numaralı adsorpsiyon izotermi

Üçüncü grafikteki izoterm eğrileri yoğunlaşma ısı adsorpsiyon ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın düşük miktarlarda olduğu adsorpsiyonları ifade etmektedir. Adsorbanın adsorplama yeteğinin düşük olduğu adsorpsiyonlarda izoterm eğrisi genellikle üçüncü grafikteki gibidir. Grafiğin eğiminden n_m tek tabaka kapasitesini hesaplamak mümkün değildir.



Şekil 1.7. Üç numaralı adsorpsiyon izotermi

Dört numaralı grafikte bulunan izoterme çok nadir rastlanmaktadır. İzotermin bir kaç boğumdan oluşmasının nedeni adsorbanın farklı boyutlarda mikro ve mezo gözenekler içeren bir yapıya sahip olmasıdır.



Şekil 1.8. Dört numaralı adsorpsiyon izoterminin

1.2.5. Adsorpsiyon İzoterm Eşitlikleri

Adsorplanan madde ve adsorplayıcı arasındaki ilişki sabit sıcaklıkta incelendiğinde eğer adsorplanan madde gaz fazındaysa adsorpsiyon basınç ile eğer adsorpsiyon bir çözeltide gerçekleşiyorsa derişim ile değişmektedir. Adsorplanan madde miktarının sabit sıcaklıkta basınç ya da derişimle etkileşimini gösteren grafiklere adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 2005). Adsorpsiyon izotermi için birçok çalışma yapılmıştır bu çalışmalar içinde Erdös ve Jaeger yıllar içinde diğer araştırmacılara temel oluşturacak genel izoterm denklemini ortaya koymuştur.

1.2.5.1 Langmuir izotermi

Fiziksel izoterm en basit ve mantıklı bir şekilde üç temel kabule dayanır. Bunlardan ilki adsorpsiyonun tek tabakalı bir kaplama olmasıdır. İkincisi adsorpsiyon yüzeylerinin kusursuz denilebilecek şekilde düz olmasıdır. Bir bölgede adsorplanacak taneciğin tutunma yeteneği komşu alanın boş olmasından ya da dolu olmasından etkilenmemektedir (Atkins, 1998). Langmuir izotermi adsorpsiyon yüzeyine tek tabaka ile tutunan ve adsorbantın adsorban yüzeyinde hareket etmediği kabul edilen durumlarda geçerlidir (İleri ve Çakır, 2006). Langmuire göre adsorpsiyon dengesi gaz haldeki taneciğin yüzeye tutunması ve yüzeyde tutunan taneciğin yüzeyden kopması hızlarının eşit olduğu durumdur. Langmuir denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Langmuir, 1918).

$$Q_e = \frac{Q_{ML}K_L C_e}{1 + C_e} \quad (1.3)$$

Q_e : Adsorbentin denge durumunda ağırlığı başına adsorplamış olduğu tanecik miktarı (mg/g)

C_e : Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

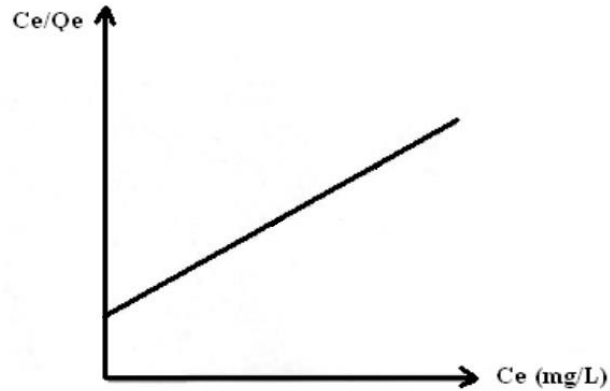
K_L : Adsorpsiyon sabiti

Q_{ML} : Adsorbentin tam tek tabakalı adsorpsiyonu için maksimum yüzey kapasitesi (mg/g)

Langmuir izotermini doğrusal halde ifade etmek için aşağıdaki formül kullanılmaktadır.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_{ML}K_L} \right) + \left(\frac{C_e}{Q_{ML}} \right) \quad (1.4)$$

Bu ifadeden yararlanılarak C_e 'ye karşı C_e/Q_e veya $1/Q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri kullanılarak çizilen doğrusal grafiğin yardımıyla Q_{ML} ve K_L sabitlerinin değerleri hesaplanabilmektedir (Kavak, 2004). Şekil 1.9'da Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmış halinin grafiği gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusallaştırılmış hali.

Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış hali çizildiğinde elde edilen doğru denkleminin eğiminden Q_{ML} değeri mg/g olarak tespit edilebilmektedir.

1.2.5.2 Freundlich izotermi

Fizikokimya alanında çalışmakta olan Herbert Max Finlay Freundlich, Langmuir izoterm eşitliğinden yola çıkarak homojen olmayan katı yüzeyler için yeni bir denklem oluşturmuştur. Freundlich izotermi çoğunlukla sıvı çözeltilerin adsorpsiyonu için kullanılsa da gaz haldeki taneciklerin adsorpsiyonu için de geçerli bir izotermdir. Aşağıda belirtilen bu denkleme Freundlich izoterm denklemini denilmektedir.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

C_e : Adsorpsiyonun dengelenmesi sonucunda çözeltide kalan iyon konsantrasyonu, mg/L.

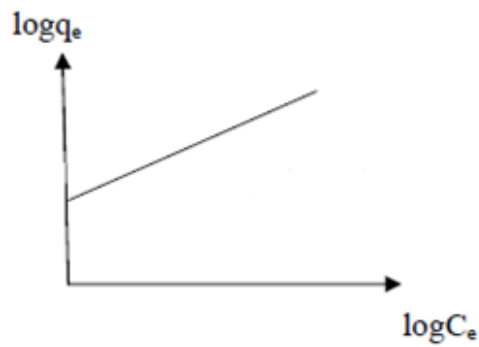
q_e : Denge esnasında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı mg/g.

K_f : Adsorpsiyon enerji sabiti L/g

n : Adsorpsiyon yoğunluğu sabiti

Freundlich izoterminin eşitliğindeki her iki tarafında logaritması alınarak doğrusal bir şekle getirilebilir.

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (1.6)$$



Şekil 1.10. Freundlich izoterm grafiği.

Bu grafiğin y eksenini kestiği nokta $\log K_f$ 'yi ve doğrunun eğimi $1/n$ 'i ifade eder.

1.2.5.3 BET (Bruauer-Emmett-Teller) izotermi

BET İzotermi bir adsorbentin en önemli özelliklerinden biri olan spesifik yüzey alanının hesaplanmasında kullanılabilmektedir. Fakat her izotermde olduğu gibi bazı kabullere dayanmaktadır. 1938 yılında Brunauer, Emmett ve Teller çok tabakalı adsorpsiyonları da açıklayabilmek için aşağıda belirtilmiş olan varsayımlara dayanarak bir denklem oluşturmuşlardır.

Birinci kabul katı yüzeyinde multimoleküler tabakalar oluşuktan sonra yüzey monomoleküler bir tabaka ile kaplanır. İkinci kabul adsorpsiyon dengeye ulaştığında her bir tabaka için bir denge hali meydana gelmektedir. Üçüncü kabul ilk tabaka haricinde, bağ enerjisinin kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerle aynıdır. Bu varsayımlar neticesinde aşağıda verilmekte olan denklem ulunmuştur.

$$\frac{p}{n^a(P^0-P)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (1.7)$$

Bu denklemde n_a P/P^0 relatif basınçta adsorbe edilen gaz miktarıdır, n_m^a adsorbanın tek tabaka kaplama kapasitesi, C BET izoterm sabitidir. BET izoterm sabiti izotermin şekline bağlıdır. BET izoterminin lineer olabilmesi için P/P^0 değerinin 0,05 ila 0,30 değerleri arasında bulunması gerekir (Örkün, 2011).

1.3. İyon Değiştirme

Herhangi bir çözelti ortamında bulunun ve çözelten uzaklaştırılmak istenen iyonların elektrostatik kuvvetlerin etkisi ile adsorban yüzeyinde bağlı olan iyonlar ile yer değiştirmesi olayına iyon değiştirme denir. İyon değiştirme olayları genellikle tersinir bir şekilde gerçekleşir. İyon değiştirme miktarı ekivalent bir oranda gerçekleşir (Soylu ve Gökkuş, 2017). İyon değişimi adsorpsiyon mekanizması elektrostatik çekimlere dayalı olan bir tür değişim adsorpsiyonudur. İyonik adsorpsiyon ile iyon değiştirme olayları aynı başlık altında ele alınabilir (Yalçın, 2003). İyon değişimi özelliği zeolitlerde alüminyum miktarının silisyum miktarından daha fazla olması sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Değerlik olarak +3 yüke sahip olması bileşikdeki yük eksikliğini gidermek amacıyla bileşik yapısına alkali ya da toprak alkalileri alarak

dengeler. Fakat yapısındaki bu katyonlar kristal yapısına zayıf bir kuvvetle bağlı olduğu için içinde bulunduğu çözeltideki iyonlar ile yer değiştirme reaksiyonları verebilirler.

Günümüzde iyon değiştiriciler birçok alanda kullanılmaktadır fakat üretim maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla doğal iyon değiştiricilerin yani zeolitlerin sentetik iyon değiştiricilerin yerine geçebilmesi için birçok araştırma yapılmıştır (Tok, 2009). Yapılan araştırmalar sonucunda sentetik iyon değiştiricilerin atık sulardan ağır metallerin giderimi gibi kullanım alanlarında oldukça başarılı ve diğer yöntemlere kıyasla bazı olumsuzlukların daha rahat çözülebildiği belirtilmiştir (Budak, 2013).

1.3.1. İyon Değiştiricilerin Deneysel Ölçüm Yöntemleri

Maddelerin iyon değiştirme özellikleri üzerine yapılan çalışmalar genellikle üç yöntem üzerine odaklanmıştır. Bu yöntemler kesikli yöntem, kesiksiz yöntem ve kolon yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Kesikli yöntem olarak adlandırılan yöntemde arındırılacak çözelti ortamı içine bir miktar iyon değiştirici eklenir. İyon değişimi işlemi denge sağlandığında tamamlanmış olur.

Diğer bir yöntem olan kesiksiz yöntem nispeten biraz daha zordur. Kesiksiz yöntem iyon değiştirici ve çözelti kolonlar yardımıyla birbirlerine doğru hareket edecek şekilde ayarlanır. İyon tutma kapasitesi dolan iyon değiştiriciler filtre yardımıyla kolondan çıkartılır, yıkanır ve tekrar iyon değiştirici olarak kolona eklenir.

Üçüncü ve son yöntem olarak genellikle laboratuvarlarda çok tercih edilen kolon yöntemi kullanılmaktadır. İyon değiştirici madde dikkatli bir şekilde cam ya da plastik bir kolon içine doldurulur. Arıtılmak istenilen çözelti kolona yukarıdan aşağıya olacak biçimde akışla verilir. Dolgu maddesi ile iyon değişimi kolonda aşağıya doğru inildikçe belirli doygunluk tabakaları oluşturur ve bu şekilde denge gitgide istenilen yöne doğru kayma eğilimi gösterir.

Kolon yöntemi ile çalışılırken takip edilmesi gereken basamaklar sırasıyla; yükleme, geri yıkama, rejenerasyon ve yıkamadır. Yükleme basamağı arıtılacak çözeltinin kolon içine verilmesi işlemidir. Geri yıkama basamağı kolon içinde oluşabilecek kalıntı ya da dolgu maddesinde oluşabilecek kanalları ve kirlilikleri gidermek için ters yönde yapılan yıkamadır. Rejenerasyon basamağı yükleme işlemiyle aynı yönde yapılır. Dolgu maddesinin yapısına göre kimyasallar seçilerek yapılan

kolonu bir sonraki iyon değişimi için hazır hale getiren bir işlemdir. Son olarak yıkama basamağı uygulanır. Dolgu maddesi üzerinde kalan rejenerasyon zltisinin fazlasının kolondan uzaklaştırılması için yapılır (ştn, 2006).

1.4. Analsimin Genel zellikleri

Analsim ya da analsit olarak adlandırılır. Bu isim Yunancada analkimos yani "gl değil" anlamına gelmektedir. Analsimin birim hücre formülü $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ifade edilirken basitleştirilmiş kaba formülü $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6.\text{H}_2\text{O}$ şeklinde dir. Analsim yapısı oransal olarak değerlendirildiğinde %54,5'ini SiO_2 , %23,2'sini Al_2O_3 , % 14,1'ini Na_2O ve %8,2'sini H_2O 'nin oluşturduğu görülmektedir. Kübik kristal forma sahiptir ($a= 1,37\text{nm}$) ve yapısının %18'inde boşluk bulunmaktadır. Analsimin yoğunluğu $2,25 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Kanal boyutları 0,26 nm ve Si / Al oranı 1,63dr (Soylu, 2017). Gri, beyaz, yeşilimsi, sarımsı, pembe ve kıztıl renklerde olabilen bir tür zeolittir (Ming and Mumpton, 1986).

1.5. Faujasite Genel zellikleri

Adını Fransız bir jeolog olan Barthelemy Faujas'dan alan Faujasite zeoliti aynı temel formüle sahipken sodyum, kalsiyum ve magnezyum katyonları ile Faujasit-Na, Faujasit-Ca ve Faujasit-Mg yapılarını oluşturabilmektedir. Faujasit birim hücre formülü olarak $\text{Na}_{59}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}].235\text{H}_2\text{O}$ şeklinde ifade edilirken değişebilen katyon ve oranları ile sadeleştirilmiş diğer bir formülü $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3,5} [\text{Al}_7 \text{Si}_{17} \text{O}_{48}] 32 (\text{H}_2\text{O})$ şeklinde gösterilmiştir. Bu ifadede bulunan rasyonel sayılar en yakın tam sayılara dönüştürüldüğünde $(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}. 10\text{H}_2\text{O}$ kaba formülü ile ifade edilmektedir (Ersoy, 2000). Faujasit kübik kristal yapıya sahiptir ($a=2,47\text{nm}$). Faujasit zeoliti yapısındaki Si/ Al oranına göre zeolit X ve zeolit Y olarak adlandırılabilirler. Si/Al oranı 2 ve 3 arasındaysa zeolit X bu oran 3 ve üzerinde bir değerse zeolit Y olarak adlandırılabilirler.

Zeolit X ve zeolit Y'nin oransal farklılıklarının anlaşılabilmesi için birbirlerine yakın tam sayılarda ifade edilen formülleri kıyaslanabilir. Zeolit X: $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].264\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formüle edilirken zeolit Y: $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$ şeklinde formüle edilmektedir (Ersoy, 2000).

Faujasitin yapısında % 47 oranında boşluk barındırmaktadır. Kanal büyüklükleri yaklaşık 0,74 nm boyutundadır (Ming ve Mumpton, 1986). Faujasit zeolitler genel olarak iki sınıfa ayrılır: Si/Al oranı 1 ile 1.5 arasında olan X ve Si/Al oranı 1.5'in üzerinde olan Y. Daha yakın zamanlarda literatürde Si/Al oranı 1.0 olan LSX (Düşük Silika X) ile karşılaşılmıştır.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Sentetik zeolitler saf ve homejen olarak elde edilebildikleri ve kullanılacakları alanlara göre de özellikleri modifiye edilebildiği için günümüzde teknoloji, sanayi ve arıtma amaçlı olmak üzere birçok alanda tercih edilmektedirler. Yapay zeolitlerin sentez prosesleri kullanılacağı amaca ve miktara göre değişiklikler göstermektedir. Bu proseslerin geliştirilmesi için yapılan bazı çalışmalara aşağıda yer verilmiştir.

Kusakabe ve ark. (1999) hidrotermal bir yöntemle gözenekli bir destek tüp üzerine Na faujasit Y zeolitlerini sentezlemişlerdir. Faujasit NaY tipi zeolitleri lityum ve potasyum katyonları ile iyon değiştirme işlemine tabi tutmuşlardır. İyon değişimi sonrasında elde ettikleri zeolitleri K^+ ve Li^+ katyonlarına göre iki ayrı gruba ayırmışlardır. Her bir grup üzerinde yapılan çalışmalarda 0 ila 400 °C sıcaklık aralığında karbondioksit ve azot gazları eşit mol miktarda karışımlar halinde membran üzerine gönderilmişlerdir. Sonrasında membranların CO_2/N_2 geçirgenlikleri ve seçicilikleri karşılaştırılmıştır. Membranlara uygulanan gazlar bir helyum gazı akışıyla TCD-GC kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan çalışmada zeolitin ilk hali (Faujasit NaY) ve zeolitin iyon değiştirilmiş potasyumlu ve lityumlu yapılarının seçici geçirgenlikleri karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde CO_2/N_2 seçicilikleri zeolit Y'nin potasyumlu hali için en yüksek, ardından zeolit NaY için orta ve en düşük seçicilik faujasit Y'nin lityumlu hali olarak bulunmuştur. Ayrıca karbondioksit geçirgenliğinin en yüksek olduğu değerin 100 °C olduğu tespit edilmiştir.

Sezgin ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada hidrojel yöntemiyle $AlCl_3.H_2O$ 'dan zeolit A üretmeye çalışmışlardır. Sodyum hidroksit ile bazikleştirilmiş ortamda 1 mol $AlCl_3.H_2O$ 'den 70,85g $Al(OH)_3$ elde edilmiştir. Elde edilen çökelti nuçe erleninde süzülüp klor giderilene kadar yıkanmıştır. $Al(OH)_3$ ısıtıcı üzerinde 40-50 °C'ye kadar ısıtılıp % 20'lik sodyum hidroksit çözeltisi ile pH'ı 11,3'e ayarlanmıştır. Çözeltinin sıcaklığı 60-70 °C'ye ayarlandıktan sonra çözelti içine 12 mL 0,134 molar Na_2SiO_3 çözeltisi 1,5 saatte damlalar halinde ilave edilmiştir. Çözeltiye standart zeolit A ile aşılama yapılmıştır. Su banyosunda saf su eklenerek sabit hacimde tutularak, yaklaşık 80-90 °C'de 2 saat kristallendirmeye bırakılmıştır. Kristallendirme sonunda süzülerek pH değeri 7,5- 8 olana kadar yıkanmış ve 105 °C'de kurutulmuştur. Bu işlem 90°C'de tekrarlanarak şekillendirici olarak trietanolamin ilavesi yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmada 70 °C'de yapılan çalışmada % 97,97 verimle

zeolit A sentezlenirken, 90 °C'de trietanolamin ilavesiyle yapılan çalışmada % 98,57 verimle zeolit A üretilebilmiştir.

Ayan (2002) yaptığı çalışmada zeolitlerin fidan yetiştiriciliğindeki önemini, zeolitlere ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırarak, bu özelliklerin kullanılabileceği alanları belirtmiştir. Ayan zeolitlerin orman arazilerinde sağladığı faydaları şu şekilde sıralamıştır. Öncelikle zeolitlerin gübreleme işlemlerinde kullanılmasının gübrede bulunan ürenin parçalanması durumunda oluşacak olan amonyağın zeolitin kanallarına alınarak bakterilerin üremesini, NH_4 ve NO_3 'ün kontrolsüz artışını yavaşlattığını belirtmiştir. Enso tipi fidanların yetiştirildiği yağışın fazla olduğu yerlerde bitki köklerinde çürümelere neden olan fazla nemi tutarak bitki köklerinin çürüme sorununu giderebildiğini ifade etmiştir. Gübrelerin zeolitle beraber kullanımı yağışlı bölgelerdeki aşırı gübrelemenin ekonomik ve çevresindeki toprak ve suya karşı verebileceği ekolojik zararları azaltabilmektedir. Zeolitler yüksek katyon değiştirme kapasiteleri sayesinde bitki için gerekli olan minerallerin kontrollü bir biçimde salınımını sağlayarak gübre kullanımının etkin bir biçimde yapılmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca zeolitlerin suyu adsorplama ve desorplama özellikleri eğimli, kumlu ve az yağış alan topraklardaki fidan yetiştirilebilme potansiyelini arttırmaktadır. Zeolitler yapılarındaki Na sayesinde pH değeri düşük olan topraklardaki alkaliliği arttırabilmektedirler. Sonuç olarak Ayan Türkiye'de birçok yerde bolca bulunan ve temin edilmesi ucuz olan zeolitlerin ormanda fidan yetiştiriciliğinde daha fazla kullanılması hakkında çalışmalar yapılmasını önermiştir.

Dyer ve ark. (2004) Tayland'da yaptıkları çalışmada Lopburi bölgesinden elde edilen bir perlit tortusundan sodyum formunda analsim sentezlemeyi başarmışlardır. Perlitten sodyum analsim sentez prosedürü olarak izledikleri basamaklar şöyledir: Öncelikle perlit öğütülerek 230 mesh (0,11 mm) elekten elenecek şekle getirilmiştir. Ardından 3 M NaOH çözeltisiyle perlit karıştırılarak ağırlık hacim oranı bire beş olan karışım hazırlanıp 500 ml basınca dayanıklı reaktörde 413 K sıcaklıkta 24 saat boyunca reaksiyona sokulmuştur. Uygulanan hidrotermal işlem sonrasında ürünler süzülüş, deiyonize su ile yıkanmış ve 393 K sıcaklıkta 6 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında elde edilen analsim XRD, Si MAS NMR ve SEM analizleriyle karakterize edilerek Na-analsimin başarılı bir şekilde perlitten sentezlendiği kanıtlanmıştır. Dyer ve arkadaşları elde ettikleri Na-analsimin difüzyon özelliklerini araştırmak için Cu^{2+} , Ni^{2+} ,

Pb^{2+} ve Zn^{2+} katyonlarının farklı sıcaklıklar altında sodyumla değişim difüzyonlarını incelemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda katyon değişimleri için aktivasyon enerji değerleri şu şekilde sıralanmıştır; $Ni > Pb > Cu > Zn$. Bu çalışmada kurşun incelenen iyonlar arasında en büyük iyon olsa da yüksek polarizasyon özelliğinden dolayı analsimin yapısına girebilmektedir.

Altıntığ (2007) yaptığı çalışmada Seydişehir'de bulunan alüminyum tesisinden atık olarak çıkan kırmızı çamurdan iki farklı yöntemle zeolit elde etmiştir. Yöntemin birinci basamağı olarak kırmızı amur 200 °C' de 4 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan kırmızı çamur iki farklı yönteme tabi tutulmuştur. Bu yöntemlerden ilkinde 10 gram kuru çamur, 10 gram NaOH ile karıştırılarak homojen hale getirilerek nikel bir krozeyle konmuş ve 550 °C'de kalsine edilmiştir. Ardından 250 mL saf su ile 24 saat oda sıcaklığında çalkalanmış, szlmş ve farklı sıcaklık ve srelerde kristallendirmeye bırakılmıştır. Diğer yöntemde 10 gram kırmızı çamur 100 mL 2,5 M NaOH ile iyice karıştırılmıştır. Karıştırılma esnasında sodyum silikat damla damla ilave edilmiştir ve oda sıcaklığında 24 saat çalkalanmıştır. Elde edilen jeller farklı sıcaklık ve srelerde kristallendirilmiştir ve bu kristaller 105 °C'de kurutulmuştur. Altıntığ bu iki yöntemi kullanarak kırmızı çamurdan zeolit sentezlemeyi başarmıştır.

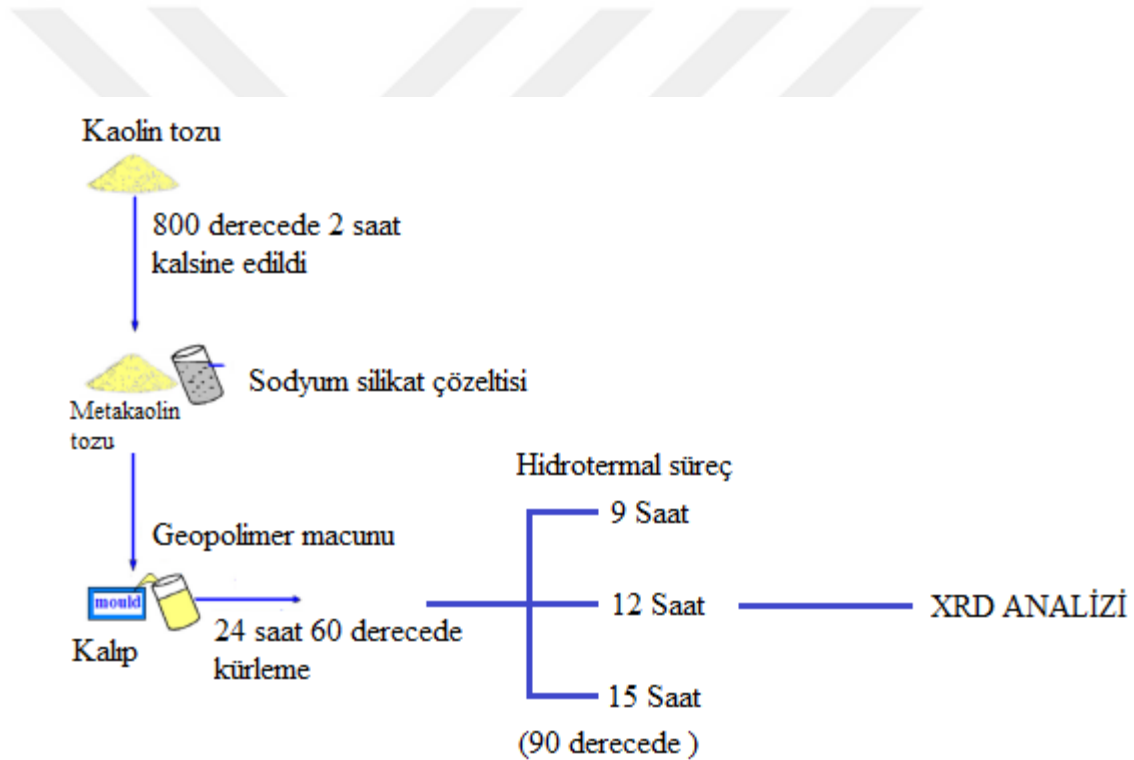
Yapılan bir çalışmada Azizi ve ark. (2009) hidrotermal sentezle sıcak ve sulu çözelti ortamında zeolit P ve analsim kristalleri oluşturmayı denemişlerdir. Yapılan çalışmada bazı parametreler değiştirilerek zeolit kristallenmesinin üzerinde ne gibi etkiler meydana getirdiği incelenmiştir. Çalışmada kristal yapıyı yönlendirebilmek için şekil verici olarak D-metiyonin etkisi incelenmiştir. Sentez ve kristallendirme aşamalarında farklı Si/Al oranlarında (2.3, 3.3, 5.3 ve 9.3) yapılan denemelerde yüksek Si/Al oranlarında yapının XRD deseninin çoğunlukla zeolit P'ye ait pikler verdiği belirtilmiştir. Azizi ve ark aynı çalışmada 100 °C'de yapılan zamana karşı kristalleştirme denemelerinde 28, 42 ve 96 saat süreyle kristallendirmeye bıraktıkları zeltelerin XRD difraktomlarını karşılaştırdığında 42 saat içinde oluşan tüm piklerin zeolit P ile örtüştüğünü, bekleme süresi arttıķa yapıda farklı analsim piklerinin meydana geldiğini ifade etmişlerdir. Sıcaklık etkisinin incelendiği kısımda kristaller olgunlaşma için bekletilirken uygulanan sıcaklıklar karşılaştırılmıştır. Bu aşamada 50, 80, 100 ve 160 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda 96 saat süre ile çalışma yapılmıştır. Net bir analsim

eldesi için 160 °C de 96 saatlik bir bekleme süresi ile analsime ait XRD kırınımını elde etmeyi başarmışlardır.

Zeolitlerin anyonları ya da katyonları adsorplama yetenekleri araştırılırken dikkat edilmesi gereken noktalardan biri de sıfır şarj noktasıdır. Sıfır şarj noktasının belirlenmesi için yapılan bir çalışmada 50 mL 0,01 molar KNO_3 çözeltileri kapaklı kaplara konulup kaplardaki çözeltilerin pH değerleri asidik değerler için 0,1 M HCl eklenerek, bazik değerler için ise 0,1 M NaOH eklenerek pH metre yardımıyla 2,0 ile 12,0 değerleri arasında ayarlanmaktadır. Her bir kabın pH değeri ayarlandıktan sonra kaplara sıfır şarj noktası ölçülecek olan adsorbandan 0,15 gram eklenerek 48 saat boyunca oda sıcaklığında çalkalanmaya bırakılmıştır. Çalkalanma bitiminde her bir kabın pH değeri pH metre yardımıyla tekrar ölçülmüştür. Çözeltinin adsorban eklenmeden önceki başlangıç pH değeri ve süre sonunda elde edilen denge pH değerlerinin aynı olduğu nokta sıfır şarj noktası olarak belirlenmiştir (Özcan, 2019). Benzer bir çalışmayla pH_{pzc} değerini hesaplamak için El Haddad ve ark (2012) bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada El haddad KNO_3 çözeltisi hazırlamak yerine daha kolay bulunabilir bir kimyasal olan sodyum klorürün 0,05 M'lık çözeltisini kullanmıştır. Çözeltilere sıfır yük noktası ölçülecek olan adsorbandan 50'şer mg eklenerek 48 saat boyunca çalkalayıcıda çalkalanmışlardır. Bekleme işlemi sonrasında 15 dakika 3600 rpm'de santrifüjlenerek ölçüm için berrak bir hale getirilmiştir. Bekleme süresi sonunda çözeltinin ölçülen pH değerleri ile çözeltinin ayarlanan ilk pH değerleri arasındaki farklardan ΔpH değerleri bulunmuştur. ΔpH değerleri ile ilk pH değerleri kullanılarak grafik çizilmiştir. Çizilen grafikte sıfır noktasına temas edilen pH değeri pH_{pzc} olarak belirlenmiştir (El haddad, 2012).

Serezli ve Tabak (2013) yaptıkları çalışmada Ünye bölgesine ait bentonit ile sulardan amonyum gidermeye çalışmışlardır. Yüksek derişimde amonyum ihtiva eden sular ile yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında ve balıkların yaşadıkların suların pH değerleri göz önüne alınarak pH 7.2'de çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda çözelti ortamından amonyum gideren bentonit ve saf Ünye bentonitinin IR ve termal analizleri karşılaştırılmıştır. Yapılan inceleme ve bulunan farklılıkların yorumlanması neticesinde Serezli, amonyumun bir kısmının bentonit üzerinde bulunan yer değiştirebilir katyonların bazıları ile yer değiştirdiğini ileri sürmüştür.

Zhang ve ark. (2014) su ile alkol karışımından oluşan bir çözeltiyi seçici geçirgen bir membran ile ayırmak için yaptıkları çalışmada jeopolimer bir jel kullanılarak sentetik faujasit membran üretilmiştir. Ham madde olarak metakaolin ve sodyum silikat çözeltilerinden hazırlanan $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ jeopolimer jelinden kalıpla desteklenen bir faujasit membran oluşturmayı başarmışlardır. Faujasit membran sentezledikleri proses Şekil 2,1’de gösterilmektedir. Sentezlenen faujasit zeolitlerinin XRD desenleri karşılaştırıldığında 90 °C’de 15 saat bekletilen örneklerin XRD desenlerinin faujasit ile en net örtüşen desenler olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen membran ile etil alkol su karışımı 50 °C bir besleme sıcaklığında etkili bir pervaporasyon performansı göstermiştir.



Şekil 2.1. Zhang ve arkadaşlarının zeolit üretim prosesleri.

Bejar ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada Mn-analsimi hidrotermal olarak sentezlemişlerdir. Hidrotermal sentez aşaması 160 mg mangan (II) karbonat, 160 mg silisik asit ve 280 - 800 mg arasında değişen miktarlarda alüminyum nitratin bazik bir ortamda (240 mgNaOH + 15 mL saf su) 120 ila 175 °C sıcaklık aralığında 6 - 72 saat karıştırılmalarıyla gerçekleşmiştir. Farklı oranlarda Mn/Al değerlerinde çeşitli

alışmalar yapılmıştır. Elde edilen numuneler XRD ile analiz edilerek çalışmaya yn verilmiştir. Alınan XRD ölçümlerinde 120 ve 140°C sıcaklıkta gerçekleştirilen hidrotermal işlemlerde analsim pikleri gözlemlenmezken, analsim piklerinin ilk belirlediği yerin 160°C'de olduğu fakat analsim piklerinin yeterli boyutlarda olmadığı ve analsime ait olmayan piklerin de difraktogramda olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada en iyi XRD sonuçları 175 C'de ve 48 saatlik reaksiyon süresiyle yapılan çalışmalarda alınmıştır. Bu çalışmada kilit nokta Mn kaynağı olarak $MnCO_3$ kullanılmasıdır. Çalışmada XRD, elementel analiz, XPS ve EPR sonuçları bir araya getirilerek manganın analsim yapısının tetrahedral birimlerinde Mn^{X+} iyonu olarak bulunduğu ve oksidayona katkı sağladığı sonucuna varılmıştır. Bu alışmada Mn-Analsim sikloheksanın oksidasyonu için katalitik perfomansının değerlendirilmesi araştırılmıştır.

Wang ve arkadaşları (2016) geleneksel sentez yöntemleriyle düşük verimde ve günlerce süren yapay zeolit sentezi için mikrodalga ısıtma yöntemi kullanarak daha kısa sürede daha yüksek verim almayı denemişlerdir. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile kolloidal nanofaujasit sentezlemeyi, geleneksel yöntemlere kıyasla daha kısa sürede ve daha yüksek verimle elde etmeyi başarmışlardır. Geleneksel yöntemde % 5 verim alınması için bir kaç gün gerekli olan çalışmalarda mikrodalga ile 4 saatte % 7 ile % 13 arasında verim elde edilmiştir. Yaptıkları diğer bir çalışma sonucunda sürekli dehidrasyon ve rehidrasyon hidrotermal (DRHT) işlemleri ile 500 saati aşkın bir sürede % 43 verimle elde edilen nanofaujasit veriminin iyileştirilmesi için her döngü arasında çözelti ortamına NaOH eklenerek DRHT işlemleri 29 saatte 6 döngü olacak şekilde ayarlanmıştır. Yapılan bu denemelerde DRHT işlemi sonucunda elde edilen nanofaujasit verimini 29 saatte % 93'e çıkarmışlardır.

Liu ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada ilk olarak uçucu külden jeopolimer ve faujasit sentezi gerçekleştirmişlerdir. Uçucu kül bazlı jeopolimer üretimi için sodyum hidroksitli ve sodyumlu su ile uçucu kül karıştırılarak jeopolimer macunu hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım 5 dakika boyunca karıştırılmış ve kalıplara alınarak 12 saat boyunca 80 C sıcaklıkta sertleşmeye bırakılmıştır. Faujasit blokların sentezi hidrotermal yöntemle jeopolimerden gerçekleştirilmemiştir. 100 mL'lik teflon bir reaktör içine 20 mL 1M NaOH zeltisi, sodyum silikat ve jeopolimer konularak 70 C'de 24 saat süreyle hidrotermal koşullar altında karıştırılmıştır. Sentezlenen uçucu kül bazlı

jeopolimer ve faujasitin minerolojik özelliklerini ve adsorpsiyon kapasitelerini incelemek ve karşılaştırmak için bazı deneyler yapmışlardır. Bu çalışmalarda sulu çözeltilerden kurşun giderimi için uçucu kül, jeopolimer ve faujasitin adsorpsiyon özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. İncelemeler sonucunda hem jeopolimerin hem de faujasitin saf uçucu küle oranla daha yüksek adsorplama kapasitelerine sahip olduğu anlaşılmıştır. Deneysel ölçümler neticesinde 150 dakikalık bir süre içinde faujasitin 143,3 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, jeopolimerin ise 118,6 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu anlaşılmıştır. Jeopolimerin ve faujasitin üretiminde kullanılan uçucu külün adsorpsiyon kapasitesi 49,8 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyonun dengeye gelmesi için faujasit ve jeopolimere 150 dakikalık bir süre yeterli olurken saf uçucu kül için bu süre 240 dakikayı bulmuştur.

Sakızcı (2016) Çanakkale yöresinden elde edilen doğal analsimi ile analsimin katyonik formlarının termal ve yapısal özelliklerini çeşitli cihazlarla karakterize etmiştir. Çalışmada oluşturulan katyonik analsim formları şu şekilde ifade edilmiştir; HA, FeA, AgA ve CuA. Analsimin katyonik yapılarını oluşturmak için öncelikle Çanakkale yöresinden getirtilen analsim örneği öğütülüp 45 mikrometrelik elekten geçirilmiştir. Ardından oluşturulmak istenen yapıya göre doğal analsim H-analsim (HA) yapısı için 1 molar HCl çözeltisiyle, Fe-analsim (FeA) için 1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisiyle, Ag-analsim (AgA) için 1 M AgNO_3 veya Cu-analsim (CuA) için 1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisiyle karıştırıcıya aktarılmışlar ve 80°C'de 6 saat süreyle karıştırılmışlardır. Bu işlem sonrasında çözeltiler süzölmüş ve elde edilen katı numuneler kaynama noktasına yakın saf su ile 7 kez yıkanmıştır. Ardından oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen numuneler deneysel işlemlere alınmadan önce 110 °C sıcaklıkta 16 saat kurutulduktan sonra desikatörde muhafaza edilmiştir. Elde edilen katyonik analsimler ve doğal analsim XRF, XRD, TG-DTG-DTA ve BET analizlerinden faydalanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan analizler neticesinde doğal analsimin yapısında kuvars, montmorillonit ve bazı amorf yapıları barındırdığı anlaşılmıştır. XRD analizleri incelendiğinde HA ve AgA formlarının kırınımalarında çeşitli farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. AgA'nın XRD piklerinde analsim piki görünmezken kuvars pikinin önemli ölçüde küçüldüğü belirtilmiştir. Diğer yandan HA zeolitinin XRD difraktogramında analsim piki önemli ölçüde azalırken, kuvars piki büyüme göstermiştir. DTA analizleri incelendiğinde doğal analsimin yüksek sıcaklıklara termal

dayanıklılık gösterdiğini fakat AgA ve HA formlarındaki zeolitlerin doğal analsimlere karşı nispeten daha düşük termal mukavemet gösterdikleri fark edilmiştir. Fakat kütle değişimleri incelendiğinde AgA'nın diğer zeolitlere oranla daha düşük kütle değişimine uğradığı anlaşılmıştır. Yapılan analizler neticesinde iyon değişimi yapılan analsimlerin birim yüzey alanlarının doğal analsime kıyasla daha büyük olduğu anlaşılmıştır ve HA en büyük yüzey alanına sahip katyonu değiştirilmiş analsimdir. Bunun nedeni olarak HA oluşturulurken kullanılan asitin çözeltisinin gözeneklerdeki safsızlıkları ve alüminyumunu uzaklaştırmasıyla gözeneklerin açılması olduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak iyon değişiminin analsimin sahip olduğu yapısal, termal ve adsorpsiyon karakterini büyük ölçüde değiştirebileceği anlaşılmıştır.

Hessou (2018) yapmış olduğu çalışmada, gelişmiş dağılım düzeltme şemaları ile periyodik yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak faujasit zeolitinin tek değerlikli katyonlarının bazı egzoz gazları üzerine geçici yakalama etkisini incelemiştir. Bu çalışma dizel motorlu araçların egzozlarından salınan NO, NO₂ ve CO₂ gibi zararlı gazların salınımının önlenmesi amacıyla yapılmıştır. Faujasit zeolitinin H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺ ve Cu⁺ katyonlarına sahip olduğu türlerinin bu gazlar üzerindeki yakalama etkisi termodinamik açılarından karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda elde edilmek istenen sonuçlardan bir diğeri de zararlı egzoz gazları içinde NO, NO₂ ve CO gazlarını H₂O ve CO₂ gazlarının bulunduğu ortamda seçici olarak tutabilen, hedeflenen türlere karşı adsorpsiyon yapabilen bir malzeme keşfetmektir. Yapılan çalışmalar neticesinde faujasite dahil edildiğinde istenilen seçicilik özelliklerini gösterebilecek olan tek değerlik katyonların adsorpsiyon karşılaştırılmaları yapılmıştır ve sonuç olarak Cu⁺ tek değerlikli katyonunun faujasit için en iyi adsorpsiyon seçiciliğine sahip olduğu bulunmuştur. Bakır dışında istenilene en yakın çıkan ikinci katyon Ag⁺ katyonu olarak bulunmuştur. Çalışmada bakır katyonun adsorpsiyon işlemi esnasında NO ve NO₂ yapılarındaki N-O bağlarını aktive ettiği için istenmeyen bazı yan ürünleri ortaya çıkarabileceği anlaşılmıştır.

Azambre ve ark. (2020) X ve Y tipi metal değişimli faujasit zeolitlerinin metil iyodür tutma özellikleri üzerine etki edebilecek bazı parametreleri değiştirerek zeolitlerin iyon değiştirme özelliklerini incelemiştir. Çalışmada ilk olarak zeolitlerin değişebilir katyon karakteri (H⁺, Na⁺, Cu⁺/Cu²⁺, Ag⁺, Pb²⁺) incelenmiştir. Malzeme özelliklerinin incelenebilmesi için 500 °C'de kalsinasyon işlemi uygulandıktan sonra

karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon analizleri 77 K sıcaklıkta N₂ sorpsiyonu, DRS-UV-Vis spektroskopi, XRD ve FTIR ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devamında metal değişimli zeolitlerin 100 °C sıcaklıkta metil iyodür adsorplama yetenekleri araştırılmıştır. Sonuç olarak CH₃I tutma yeteneğinin en fazla olduğu katyonların Cu⁺ / Cu²⁺ katyonları olduğu tespit edilmiştir. Diğer metal değişimli zeolitlerde ise CH₃I tutma yeteneklerinin sırasıyla Ag⁺, Pb²⁺, Na⁺ ve H⁺ olmak üzere azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada 100°C sıcaklıkta bir miktar Cu²⁺ katyonunun bazı CH₃I moleküllerinin oksidasyonunu katalizleyerek oluşturduğu CuI₂ ara maddesinin bozunarak moleküler iyot meydana getirdiği düşünülmektedir.

Novembre (2021) İtalya'dan gelen ve saf olmayan bir kaolinitik kayadan analsim sentezlemiş ve sentezlenen analsimin karakterizasyonunu yapmıştır. Önceki çalışmalara göre sentez koşullarının iyileştirilmesini amaçlayan bir sentez süreci denenmiştir. Yöntemi ekonomik açıdan çekici kılmak için saf kaolin yerine kullanım dışı bırakılmış bir taş ocağından getirilen yüksek silis oranına sahip saf olmayan bir kayaç kullanılmıştır. Literatürde yer alan sodyum silikat ve benzeri ek silika kaynakları kullanılmadan gerçekleştirilen bir prosestir. Kaolinin hazırlanma sürecinde ilk basamak olarak kaolinin ezilerek kumlu kısmı bir elek içinde ayrılmış ve damıtılmış su ile suspanse edilmiştir. Hazırlanan süspansiyon sonikasyona tabi tutulmuş ve santrifüjlenerek silt fraksiyonu ve kil fraksiyonu ayrılmıştır. Ön kalsinasyon için kaolin porselen potalara alınarak 650 °C'de 2 saat kalsinasyona tabi tutulmuştur. Hazırlanan kaolinden 2 gram alınarak 20 mL % 8'lik NaOH çözelti içinde çözündürülmüş ve 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti paslanmaz çelik hidrotermal reaktör içine koyulup, dakikada 10°C artışla 170 °C'ye ısıtılmıştır. Elde edilen toz örnek saf suyla yıkanıp bir gün boyunca 40 °C'de kurutulmuştur. Kaolin ve sentez ürünleri elde öğütülerek XRD'de analiz edilmiştir. Çalışmada olgunlaşma süresi olarak 5, 10 ve 30 saatlik proseslerin XRD sonuçları karşılaştırılmıştır. Analsim zeolitine ait XRD pikleri 5 saatlik uygulamadan itibaren belirginleşmeye başlamıştır fakat analsim pikleri etraflarında safsızlıklar olmasına rağmen 10. saat sonrasında doruk noktalarına (% 97,5) ulaşılmıştır. Çalışmada onuncu ve otuzuncu saatler karşılaştırıldığında amorf alanda önemli bir değişimin olmadığı gözlemlenmektedir. Sonuç olarak analsim sentezinde kullanılan kaolinin sahip olduğu özelliklerin ve içinde barındırdığı safsızlıkların ürünlerin saflığı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Abdelrahman ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada pirinç kabuğu ve atık alüminyumdan ürettikleri zeolit ve jeopolimerleri kullanarak sulu ortamdan kobalt, bakır ve çinko metallerini gidermeyi hedeflemişlerdir. Sentezlenen jeopolimer/zeolit yapısını G1, jeopolimer/faujasit yapısını kristal boyutlarına göre (25,28 nm ve 20,26 nm) sırasıyla G2 ve G3 olarak kodlamışlardır. Sodyum alüminyum silikat hidrat yapılarını da yine kristal boyutlarına göre 27,65 nm olanı H1 ve 41,85 nm olanı H2 olarak adlandırmışlardır. Zeolit a'yı da H3 olarak kodlamışlardır. Sentrez işleminde kül edilmiş 2,5 g pirinç kabuğunu 1,5 M NaOH çözeltisi ile 2 saat muamele etmişler ve elde edilen solüsyona Si çözeltisi adını vermişlerdir. Alüminyum solüsyonu için ayrı ayrı 1g, 2 g ve 3 g alüminyum atıklarını 55 mL 2,1 M NaOH çözeltisinde çözerek 3 ayrı alüminyum çözeltisi hazırlamışlardır. Al çözeltisi karıştırılırken Si çözeltisi büretten damlalar halinde 90 dakika boyunca sürekli ilave edilmiştir. Ardından birleştirilen çözelti 75 mL kalana kadar ısıtılmış ve elde edilen çözelti 100 mL hacme sahip teflon astarlı reaktörde 150 °C'de 12 saat boyunca hidrotermal senteze bırakılmıştır. Beyaz çökelti saf su ile birçok kez yıkandıktan sonra 70°C'de 14 saat kurutulmuştur. Çalışmada kobalt, çinko ve bakır adsorpsiyonları farklı şartlar altında üretilen zeolit yapıları ile test edilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen adsorpsiyon sonuçları Cu(II) katyonu için G1,G2,G3,H1,H2 ve H2 zeolit yapılarının maksimum adsorpsiyon değerleri 119,06 - 121,82 - 126,26 - 106,31 - 100,93 – ve 87,59 mg/g olarak bulunmuştur. Co (II) katyonu için G1,G2,G3,H1,H2 ve H2 zeolit yapılarının maksimum adsorpsiyon değerleri 127,24 – 129,88 – 134,24 – 97 – 87,89 ve 45,36 mg/g olarak bulunmuştur. Zn (II) katyonu için yapılan deneylerin sonucunda G1,G2,G3,H1,H2 ve H2 zeolit yapılarının maksimum adsorpsiyon değerleri sırasıyla 121,81 - 126,53 - 131,93 – 66,48 – 44,86 ve 41,05 mg/g olarak bulunmuşlardır (Abdelrahman, 2021).

Kang ve ark. (2022) atık alüminyum ve silisyum kaynaklarından analsim sentezlemeye çalışmışlardır. Sentezledikleri analsimin su arıtma özelliğini belirlemek için hazırladıkları sulu kurşun ve kadmiyum çözeltilerinden ağır metallerin giderilmesini incelemişlerdir. Analsim sentezi için alüminyum kaynağı olarak atık alüminyum içecek kutularını eriterek elde edilen alüminyum kullanmışlardır. Çalışmada silisyum kaynağı olarak ise kullanılmış LCD panellerden elde edilen camlar öğütülerek üretilen cam tozu kullanılmıştır. Cam tozu ve alüminyum tozu ağırlıkça 10/3

oranda karıştırılmıştır. Karışımın kırılma ve homojenleştirme işlemlerinin tamamlanması için 1500 rpm'de 30 dakika salınımlı değirmende karıştırılmışlardır. Ardından elde edilen karışımın 1 gramı 20 mL'ye denk gelecek şekilde 1 M'lık NaOH çözeltisi ile karıştırılmıştır. Bu karışımdan 120 mL alınarak 200 mL hacme sahip hidrotermal sentez reaktörüne aktarılmıştır. Reaktör önceden ısıtılmış 150 °C'de otoklavda 4, 7, 24, 48, 72 ve 96 saat reaksiyon sürelerinde bekletilmiştir. İşlem sonrasında elde edilen karışım üç kez saf su ile bir kez de etanol ile yıkanmıştır. Yıkanan toz 80 °C'de 1 gün boyunca kurutulmuştur. Elde edilen tozların XRD, XRF ve SEM analizleri yapılarak en başarılı analsim sentez prosedürü olarak 96 saatlik süreyle beklenen yöntem seçilmiştir. Üretilen analsimin ağır metal adsorplama karakterizasyonunu incelemek için yapılan çalışmada PbCl₂ ve CdCl₂ tuzları suda çözülerek kurşun ve kadmiyum derişimleri 100 ppm olan test çözeltileri hazırlanmıştır. Simüle edilmiş 100 ppm'lik atık su çözeltilerinin 100 mL'sine 0,5 gram analsim eklenerek adsorpsiyon için 5 ila 15 dakika arasında süreler verilmiştir. Yapılan çalışmada kullanılan zeolit miktarına bağlı olarak ağır metal giderimi her iki iyon için de % 95'e kadar etkili bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Laboratuvar çalışmaları esnasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3-1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde	Üretici Firma	Katolog numarası
Sodyum hidroksit	Merck	106462
Silisik asit	Sigma - Aldrich	SIL350
Hidroklorik asit	Merck	109057
Potasyum dihidrojenfosfat	Merck	104873
Potasyum nitrat	Merck	105063
Potasyum klorür	Merck	104936
Amonyum klorür	Merck	101145
L metionin	Sigma - Aldrich	816010
Amonyum hidroksit	Merck	105432
Potasyum hidroksit	Merck	105012

Zeolit sentezi esnasında alüminyum kaynağı olarak mutfakta ve yiyecek hizmeti veren yerlerde gıdaların paketlenmesi amacıyla kullanılan ev tipi alüminyum folyo kullanılmıştır. Alüminyum folyonun üzerindeki toz ve benzeri safsızlıkların giderilmesi için alüminyum folyolar önce su ile sonra saf su ile yıkanıp oda şartlarında kurutulup kullanılmışlardır.

Zeolitlerin sentez ve karakterizasyon çalışmaları esnasında kullanılan cihaz ve ekipmanlar Çizelge 3-2'de marka ve modelleriyle beraber tablo halinde gösterilmektedir.

Çizelge 3-2. Deneysel çalışmalar kullanılan teknik araçlar.

Cihaz	Marka	Model
Saf su cihazı	ELGA	Option-Q
Hassas terazi	RADWAG	AS 220 R2
Yüksek sıcaklık fırını	Protherm	PLF 120/7
Santrifüj		
Etüv	Binder	RED LINE
Manyetik Karıştırıcılı Hot plate	IKA	HS7
Spektrofotometre	Thermo scientific	Aquamate plus
Alev Fotometresi	P General	FP910-4
Nem ölçer	ISOLAB	GmbH
XRD	Rigaku	Smart Lab
Taramalı Elektron Mikroskobu	JOEL	JSM 5500LV
İnkübatör	JSR	JSSI - 100C
BET Cihazı	Micromeritics	Tristar II
Çelik Reaktör		
Sızdırmaz Teflon Reaktör		
Çeker Ocak		

3.2. Yöntem

3.2.1. Zeolitlerin Sentezi

Zeolitlerin sentezleri için farklı konsantrasyonlarda çözeltilerle farklı kristallendirme sürelerinde çeşitli denemeler yapılmıştır. Optimum çözelti konsantrasyonlarının ayarlanabilmesi için hidrojel oluşum süreçleri ve literatür çalışmaları dikkate alınmıştır. Uygun kristallenme süreleri için 24, 48, 72 ve 96 saatlik denemeler kurulup sentezlenen yapılar farklı kalsinasyon sıcaklıklarında (350, 450 ve 550 °C'de) 5 saat kalsine edilerek XRD analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda zeolit sentezleri için en uygun sıcaklık ve en uygun bekleme süreleri çalışılmıştır. Böylece zeolit sentezinin gerçekleşeceği optimum sıcaklık ve bekleme sürelerine ulaşılmıştır.

3.2.1.1 Analsim Sentez Yöntemi

Zeolitlerin sentezleri için iki farklı oranla çalışılmıştır. Bunlardan ilki analsim zeoliti için, 0,6474 g atık alüminyum folyo 60 mL 3.2 M sodyum hidroksit çözeltisinde tamamen çözdürülmüştür. Alüminyum folyoların üzerine sodyum hidroksit çözeltisi

döküldüğünde çözeltiden hidrojen gazı çıktığı için çözme işlemi ateşten uzak ve çeker ocak içinde yapılmalıdır. Diğer bir beherde 21,6 gram silisik asit 60 mL 2.5 M NaOH çözeltisi içinde çözülmüştür. Silisik asidin tamamen çözünmesi için NaOH çözeltisi ısıtıcı üzerinde yaklaşık 100 °C'ye kadar ısıtılmış ve manyetik karıştırıcı ile dakikada 150 (rpm) devir hızla karıştırılarak homojenize edilmiştir. Silisik asit tamamen çözündüğünde çözeltinin sarı renkli şeffaf bir hal aldığı gözlemlenmiştir.

İki çözelti de tamamen çözündükten sonra alüminyum çözeltisi yavaşça silisik asit çözeltisi içine aktarılırken karıştırmaya devam edilmiştir. Alüminyum çözeltisinin eklenmesi esnasında beherdeki karışımın yoğunluğu giderek artmıştır. Bu esnada manyetik karıştırıcının hızı 200 rpm'e çıkartılarak sabitlenmiş ve alüminyum çözeltisinin tamamı eklenmiştir. Homojen bir karışımın oluşması için 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Oluşan karışım çelik reaktöre alınıp kapağı sızdırmayacak şekilde kapatılmış ve 170 °C'de 96 saat etüvde olgunlaşmaya bırakılmıştır. Süre bitiminde reaktör soğutulmuş ve reaktördeki çökelti 800 ml'lik bir behere alınıp üzerine saf su eklenerek cam bagetle karıştırılmıştır. Bir kaç saat sonrasında katı fazın tamamen çökmesiyle birlikte dekantasyon ile üst sıvı faz çökeltiden ayrılmış ve tekrar saf su eklenerek pH metre ile çözeltinin pH'ı ölçülmüştür. Bu yıkama işlemine pH değeri sekizin altına düşene kadar devam edilmiştir. Fazla NaOH'dan uzaklaştırılan çökelti porselen kapsüle alınmış ve 5 saat boyunca 550 °C'de kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon işleminin ardından toz numunenin kristal yapısının aydınlatılabilmesi için agat havanda öğütülerek Regaku marka X- Işını Kırınım Cihazı (XRD) ile analiz edilmiştir. Oluşan sentetik analsimin difraktogramı ile cihaz kütüphanesinde kayıtlı olan analsimin difraktogramının örtüşme durumları incelenmiştir.



Şekil 3.1. Regaku Smart Lab XRD cihazı

3.2.1.2. Faujasit Sentez Yöntemi

Faujasit zeoliti için 2 g atık alüminyum folyo 60 mL 3.2 M sodyum hidroksit çözeltisinde tamamen çözdürülmüştür. Çözünme esnasında çıkan gazdan korunmak için çeker ocak içinde ve ateşten uzak çalışılmalıdır. Diğer bir beherde 23,6 g silisik asit 60 mL 2.5 M NaOH çözeltisi içinde çözülmüştür. Silisik asidin tamamen çözünmesi için NaOH çözeltisi ısıtıcı üzerinde yaklaşık 100 °C'ye kadar ısıtılmış ve manyetik karıştırıcı ile dakikada 150 rpm olacak şekilde karıştırılmıştır. Karıştırma işlemine çözelti sarımsı şeffaf bir renk alana kadar devam edilmiştir.

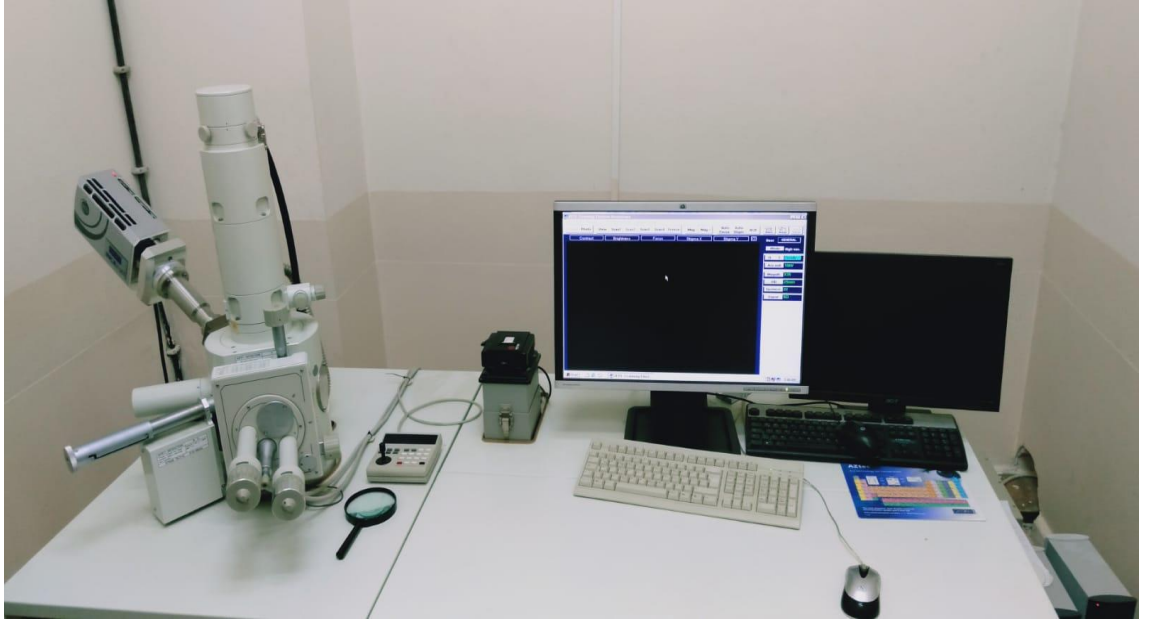
İki çözelti de tamamen çözüldükten sonra alüminyum çözeltisi yavaşça silisik asit çözeltisi içine aktarılırken karıştırmaya devam edilmiştir. Alüminyum çözeltisinin eklenmesi esnasında beherdeki karışımın viskozitesi giderek artmaktadır bu esnada manyetik karıştırıcının hızı 200 rpm'e çıkartılarak sabitlenmiş ve alüminyum çözeltinin tamamı eklenmiştir. Homojen bir karışımın oluşması için 5 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edilmiştir.

Oluşan karışım plastik kaba alınıp kapağı sızdırmayacak şekilde kapatılmış ve 70 °C'de 96 saat etüvde olgunlaşmaya bırakılmıştır. Süre bitiminde kap soğumaya bırakılmış ve kaptaki çökelti çözeltisiyle beraber 800 mL'lik bir behere alınıp ve saf su ile karıştırılarak yıkanmıştır. Çökelti dipte toplandıktan sonra çözeltinin pH'ı ölçülmüştür. Ölçülen değer sekizin üzerinde bulunduğunda üsteki berrak faz dekante

edilip tekrar saf suyla doldurularak karıştırılmış ve tekrar ölçüm yapılmıştır. Bu işlem çözelti pH değeri sekizin altına düşene kadar tekrarlanmıştır. Ardından yüksek sıcaklık fırınında 550 °C'de 5 saat kalsine edilmiş ve saklama kaplarına alınarak kapakları sıkıca kapatılmıştır. XRD analizleri öncesinde ürünler havanda öğütülerek toz hale getirilmiştir.

3.2.2. Zeolitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu ile Görüntülenmesi

Sentezlenen zeolitlerin tanecik yapılarının aydınlatılabilmesi için Jeol marka JSM 5500LV model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 3.2). Analiz öncesinde görüntülerin net olarak elde edilmesi amacıyla zeolit tozlarının dış yüzeylerine platin kaplama işlemi uygulanmıştır.

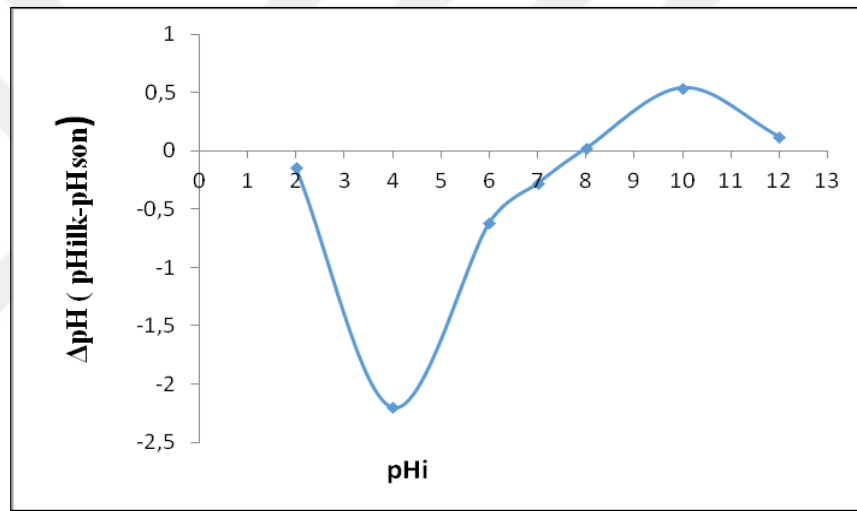


Şekil 3.2. Sentezlenen zeolitlerin tanecik boyutlarının görüntülediği ve ölçüldüğü Jeol marka JSM 5500LV model taramalı elektron mikroskobu.

3.2.3. Zeolitlerin Sıfır Yük Noktalarının Belirlenmesi

Sentez işlemleri sonrasında elde edilen zeolitlerin adsorpsiyon yetenekleri ölçülmeden önce her bir zeolit için sıfır yük noktalarının (pH_{pzc}) belirlenmesi çalışılacak çözelti ortamlarının pH değerlerinin belirlenmesinde yön gösterici olmaktadır. Sıfır şarj noktasının belirlenmesi için 0.1 M KNO_3 çözeltileri hazırlanmış ve 50 mL'lik falkon

tüplere konulmuştur. Her bir tüpün pH değeri 0.1 M NaOH ve 0.1 HCl ilavesi ile 2, 4, 6, 7, 8, 10 ve 12 değerlerine ayarlanmıştır. Sonrasında falkonların her birine 0.1 g zeolit eklenerek, falkonların kapakları sıkıca kapatılmış ve 25 °C'de 48 saat boyunca çalkalamaya bırakılmıştır. Çalkalama işlemi ardından çözeltiler santrifüjden geçirilerek süpernatant kısmından pH değerleri ölçülmüştür. Ölçülen değerler ile ilk değerler arasındaki fark alınarak ΔpH ($pH_{ilk} - pH_{son}$) değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin ilk pH değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafiğin incelenmesiyle analsim ve faujasit için sıfır yük noktaları (pH_{pzc}) ve maksimum adsorpsiyon yaptıkları pH değerleri bulunmuştur. Uygulanan yöntemle paralel olarak çalışılan bentonit için elde edilen grafik aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.3. Bentonit için sıfır yük noktası grafiği.

Grafik incelendiğinde bentonit için pH_{pzc} değerinin 8 olduğu görülmektedir. Elde edilen bu değer literatür çalışmalarıyla karşılaştırılmıştır. Vhahangwele (2014) bentonitin pH_{pzc} değerini bulmak için yaptığı çalışma sonucunda pH 8'i bentonit için sıfır yük noktası olarak bulduğu tespit edilmiştir. Literatürde bulunan değerle deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen değer birbirlerine yakın değerler olduğu gözlemlenmiştir. Böylece uygulanan yöntemin sentetik analsim ve sentetik faujasitin pH_{pzc} değerinin tespiti için uygun bir yöntem olduğu anlaşılmıştır.

3.2.4. Zeolitlerin Gözenek Boyutlarının ve Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Analsim ve faujasit zeolitlerinin birim yüzey alanlarının ve gözenek boyutlarının tespit edilmesi amacıyla BET cihazı olarak adlandırılan Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla yaklaşık 77 K sıcaklığında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu yardımıyla toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyut dağılımını ölçen Micromeritics marka Tristar II model BET cihazı kullanılmıştır. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve BET teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.



Şekil 3.4. Micromeritics marka Tristar II model BET cihazı.

3.2.5. Zeolitlerin Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Sentezlenen analsim ve faujasit zeolitlerinin iyon adsorpsiyon verilerini elde etmek için başta tarım olmak üzere, geniş kullanım alanlarına sahip çeşitli anyon ve katyonlar seçilmiştir. Anyon olarak PO_4^{3-} ve NO_3^- iyonları ve katyon olarak da K^+ ve NH_4^+ katyonları seçilmiştir. İyon çözeltilerini hazırlamak için kullanılan bileşikler KH_2PO_4 , KNO_3 , KCl ve NH_4Cl tuzlarıdır. Stok çözeltiler PO_4^{3-} , NO_3^- , K^+ ve NH_4^+ iyonlarının derişimleri hesaplanarak hazırlanmıştır. Çözeltilerin her biri için iyon derişimi 100 ppm olacak şekilde hesaplanmıştır. Tuzlar 10^{-4} gram hassasiyetle ölçüm yapan terazi ile dikkatlice tartılarak balon jojelerde son hacimlerine tamamlanmışlardır.

Kurutulmuş zeolitler havanda hafifçe öğütülmüş ve 0,075 mm elekten elenen zeolitlerden 50,0 mg alınarak 50 mL hacme sahip falkonlara yerleştirilmiştir. Falkonlara

her zeolit için 3 farklı pH değerinde hazırlanmış olan çözeltilerden 50 mL eklenmiştir. Analsim için hazırlanan pH değerleri sırasıyla 6, 7.2 ve 8,1 olarak belirlenmiştir. Faujasit için çalışılacak pH değerleri pH:4, pH:8,5 ve pH:10 olarak belirlenmiştir. Bu değerler zeolitlerin sıfır yük noktaları belirlenirken en fazla ve en düşük adsorpsiyon yaptıkları noktalar dikkate alınarak seçilmiştir. 50 mg zeolitin ve pH ayarlı 100 ppm iyon içeren çözeltinin eklendiği falkonlar kapakları sıkıca kapatılarak 25°C'de 90 rpm hızda çalkalamaya bırakılmıştır. Çalkalama işleminin 1, 2, 3, 4, 5 ve 6. saatlerinde çalkalama durdurularak numuneler 4000 rpm'de 4'er dakika santrifüjlenmişlerdir. Santrifüj işleminin ardından her bir falkondan 7 mL örnek alınmış ve 15 mL'lik falkonlara konularak kapağı sıkıca kapatılıp parafinlenmiştir. Bu örnekler analiz yapılacakları ana kadar buzdolabında +4 °C'nin altında saklanmışlardır.

3.2.6. Zeolitlerin Adsorpsiyon İzotermi İçin Yapılan Çalışmalar

Zeolitlerin adsorpsiyon kinetiği için yapılan çalışmalardan elde edilen verilerden yararlanarak her zeolitin maksimum adsorpsiyon yaptığı pH değerleri elde edildi. Bu değerler Analsimin PO_4^{3-} ve NO_3^- anyonlarını adsorplaması için pH 6, K^+ ve NH_4^+ kationlarının maksimum adsorpsiyonu için pH 8.1 olarak seçildi. Faujasit için ise, PO_4^{3-} ve NO_3^- anyonlarını en yüksek adsorplandığı pH değeri olarak pH 4 ve K^+ ve NH_4^+ kationları için ise pH 10 olarak seçildi.

Herbir iyon için 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 ve 200 ppm konsantrasyon değerlerine sahip çözeltiler hazırlandı çözeltilerin pH değerleri 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH kullanılarak istenilen pH değerlerine ayarlandı. İyon çözeltileri hazırlanırken PO_4^{3-} , NO_3^- , K^+ ve NH_4^+ iyonları için sırasıyla KH_2PO_4 , KNO_3 , KCl ve NH_4Cl tuzları kullanılarak hassas terazi yardımıyla stok çözeltiler hazırlandı. 1000 ppm derişime sahip stok çözeltilerden mikropipetler ve balon jojeler kullanılarak istenilen konsantrasyondaki çözeltiler elde edildi.

Çalışmada her bir zeolit için 50 mg zeolit alındı ve pH değeri ayarlanmış olan 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 ve 200 ppm iyon derişimine sahip çözeltilerden 50 mL alınarak 50 mL hacme sahip falkon tüplerde karıştırıldılar. Tüpler 25 °C sıcaklıkta 60 rpm hızla karıştırılacak şekilde inkibatöre alındı ve 24 saat boyunca çalkalandı. 24 saatlik çalkalama işleminin ardından tüpler santrifüjlendi ve berrak

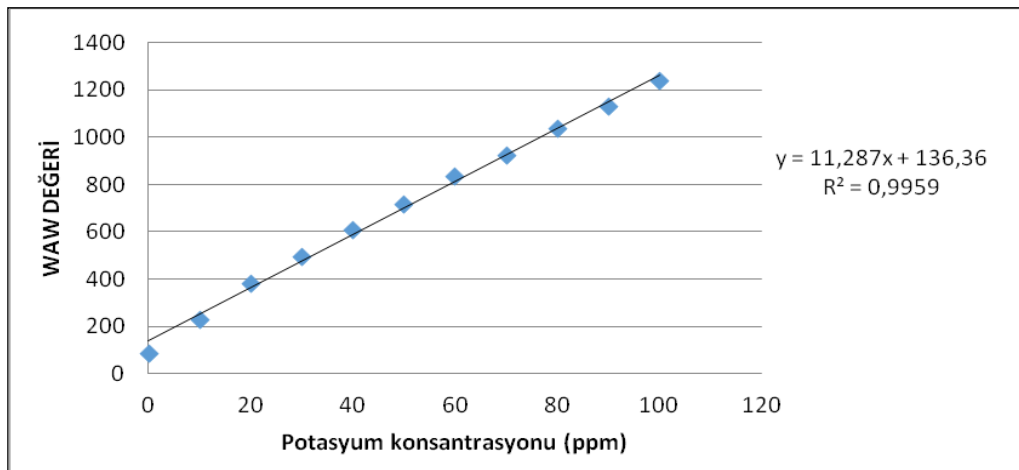
ve 10 mm genişliğindeki UV küvetine aktarılarak spektrofotometrede ölçümü yapılmıştır.

3.2.9. Amonyum Miktarının Ölçülmesi

Amonyum analizi için tercih edilen yöntem 1.14752.0001 amonyum testi olmuştur. Amonyum analizi yapılacak çözeltiden 5 mL alınıp deney tüpüne aktarılmıştır. Örneğin üzerine 0.60 mL reaktif $\text{NH}_4\text{-1}$ eklenip karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından reaktif $\text{NH}_4\text{-2}$ 'den özel mikro spatülü kullanılarak 1 ölçek alınıp deney tüpüne eklenmiştir ve tamamen çözünene kadar kuvvetlice çalkalanmıştır. Reaktif tamamen çözündükten sonra reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika beklenmiştir. Ardından çözelti üzerine 4 damla reaktif $\text{NH}_4\text{-3}$ eklenmiş ve karıştırılmıştır. Çözelti iyice karıştırıldıktan sonra 5 dakika daha beklenmiştir ve sonrasında spektrofotometre ile ölçüm yapılmıştır.

3.2.10. Potasyum Miktarının Ölçülmesi

Potasyum değerlerinin ölçümü için alev fotometresi kullanılmıştır. Analiz öncesinde potasyum standartları kullanılarak 0 ile 100 ppm arasında kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Çizilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Alev fotometresinde potasyum kalibrasyonu

Çözeltilerden potasyum analizi için kullanılmış olan alev fotometresi Şekil 3.6.'da gösterilmiştir. Potasyum için kalibre edilmiş cihaza verilen örneklerin okumaları yapılmıştır.



Şekil 3.7. Potasyum ölçümlerinde kullanılan alev fotometresi

3.2.11. Zeolitlerin Havadaki Nemi Adsorplama Yeteneğinin Belirlenmesi

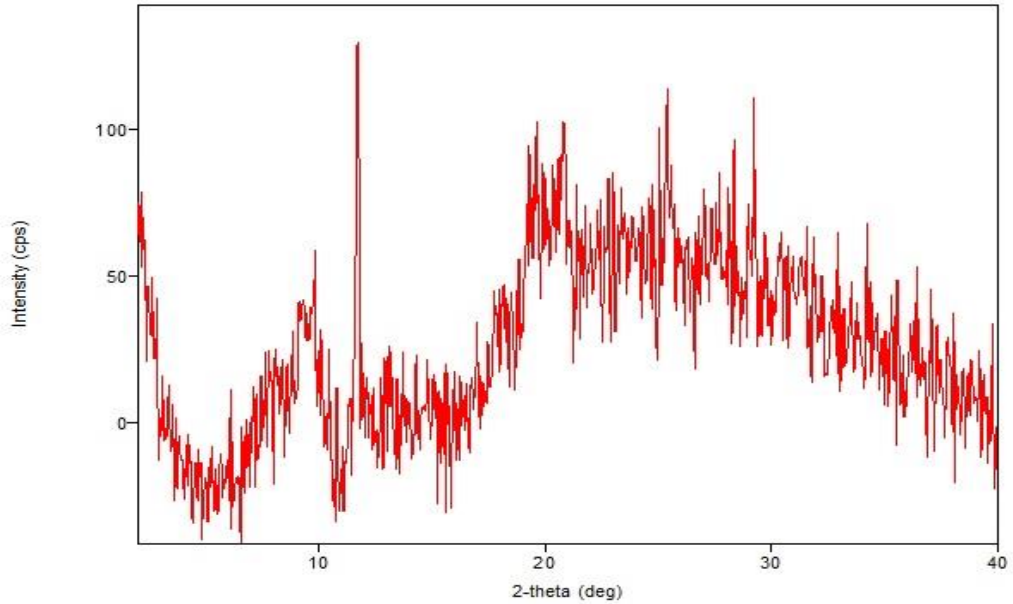
Zeolitler 160 °C'de 24 saat kurutularak sabit tartıma getirilmişlerdir. Sabit tartıma getirilen zeolitlerden ağırlığı daha önce ölçülmüş olan kaplara birer gram alınmıştır. Boş bir cam desikatör içine potasyum hidroksit ve sudan oluşan çözelti eklenmiş ve bağlı nem miktarı 20 °C için yaklaşık % 55 - 60 arasında kalacak şekilde ayarlanmıştır.

Önceden tartılmış olan zeolit örnekleri desikatör içine alınarak bir saat aralıklarla ağırlık değişimleri kaydedilmiştir. Zamanla zeolitin havadaki nemi yakalayarak meydana getirdiği toplam kütle artışından nem yakalama yeteneği üzerinde bilgi edinilmiştir. Ağırlık ölçümleri ilk 5 saat bir saat aralıkla, sonrasında artışın yavaşlaması nedeniyle bir gün ara ile ölçülmüştür. Toplam kütledeki artışın 2 gün sonunda duraksama gösterdiğinin tespit edilmesi nedeniyle çalışma iki gün ile sınırlandırılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentetik Zeolitlerin XRD Difraktogramlarının İncelenmesi

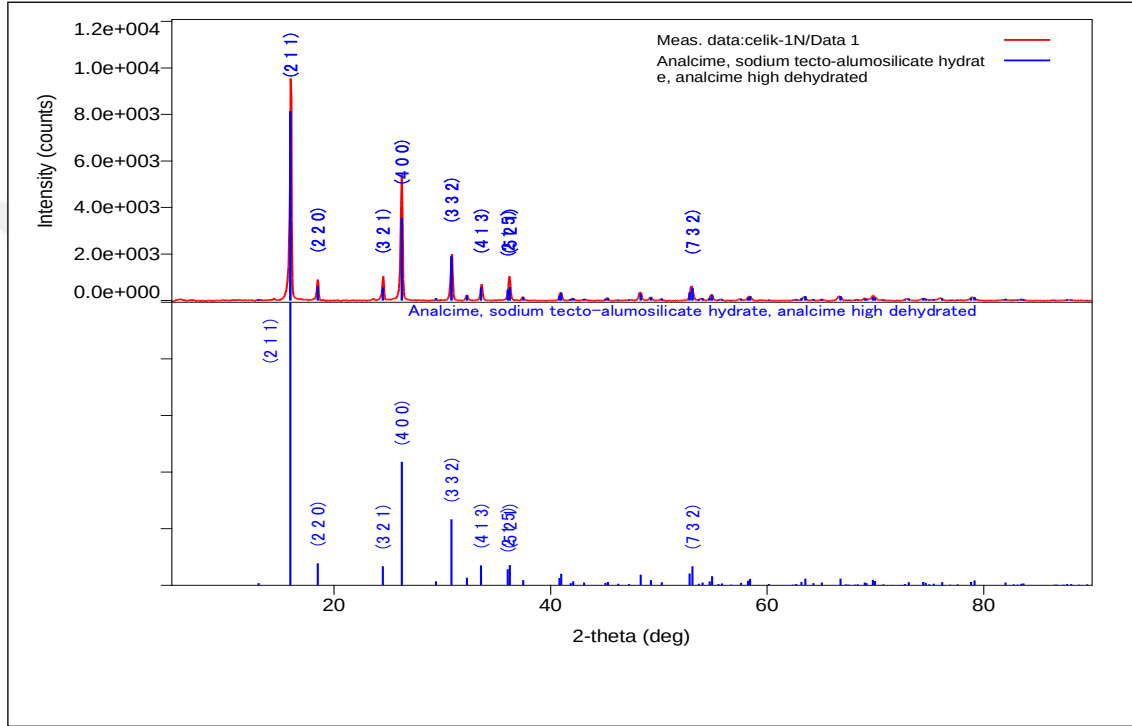
Yapılan denemelerde zeolit kristallerinin oluşması için gerekli optimum şartlar araştırılmıştır. Bu denemelerde zeolitlerin kristallenmeleri için yeterli süre verilmediğinde ya da yeterli konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmadığında zeolit kristal yapısının hiç oluşmadığı ya da kısmen oluşup XRD difraktogramlarının çok fazla gürültü içerdiği gözlemlenmiştir. Kristallerin olgunlaşması için bir gün beklenen ardından 4 saat 350 °C'de kalsine edilen bir çalışmanın XRD difraktogramı şekil 4.1'de verilmiştir. Difraktogram incelendiğinde analsim zeolitine ait piklerin tam olarak oluşmamış olması nedeniyle denemede kullanılan bir günlük olgunlaştırma sürelerinin yetersiz olduğu kanısına varılmıştır. Difraktogramdaki gürültü piklerine dikkat edecek olursak yetersiz kalsinasyon sıcaklığı nedeniyle ihtiyaç duyulan saflaştırma basamağının tam olarak başarılı olmadığı gözlemlenmiştir. Bu tespitler neticesinde 96 saat gibi daha yüksek olgunlaşma süreleri ile çalışmalar yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi için 550 °C'ye çıkılarak alüminyumun erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta yapı kalsine edilmiştir.



Şekil 4.1. Zeolit sentezi için yeterli sıcaklık ve zamanın verilmediği deneme sonucu.

4.1.1. Sentetik Analsimin XRD Difraktogramlarının İncelenmesi

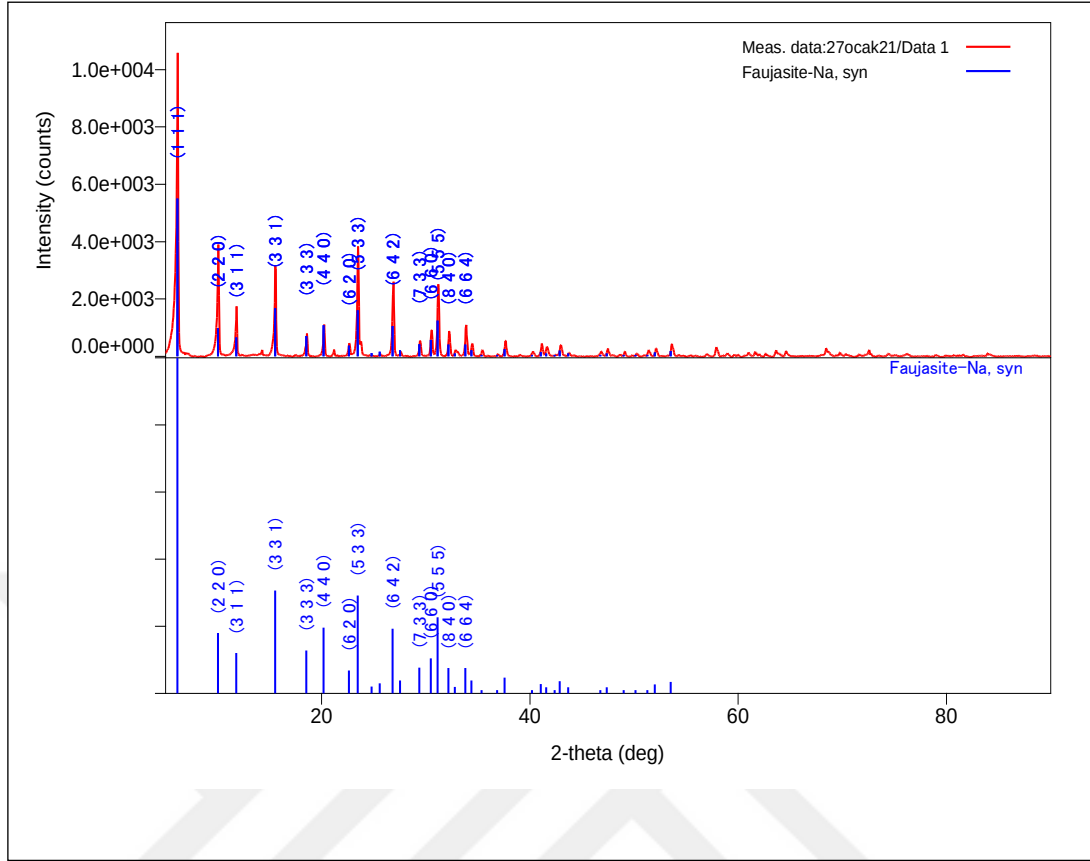
Sentezlenip kalsine edilen analsim örnekleri agat havanda toz hale getirilerek XRD analizleri yapılmıştır. Sentetik analsimin XRD difraktogramının doğal analsim difraktogramları ile örtüştüğü tespit edilmiştir. Şekil 4.1'de sentetik analsim ve analsim zeolitinin XRD difraktogramları gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Sentezlenen analsimin XRD difraktogramlarının XRD kütüphanesindeki analsim ile karşılaştırılması.

4.1.2. Sentetik Faujasitin XRD Difraktogramlarının İncelenmesi

Elde edilen toz örnekler havanda öğütülerek XRD analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen kırınım grafiklerinin faujasit ile uygunluğu araştırılmıştır. XRD analizi sonucunda elde edilen XRD deseninin faujasitin XRD deseni ile örtüşmesi Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Sentezlenen faujasitin XRD difraktogramlarının XRD kütüphanesinde ki faujasit ile karşılaştırılması.

Sentezlenen zeolitlerinin XRD difraktogramlarının doğal zeolitlerinin kırınımlarıyla eşleştirilmeleri yapılmıştır. Yapılan eşleştirmeler sonucunda sentetik analsim ve sentetik faujasit zeolitlerinin elde edildiği ispatlanmıştır.

4.2. Sentetik Zeolitlerin SEM Görüntüleri

4.2.1. Sentetik Analsimin SEM Görüntülerinin İncelenmesi

Sentezlenen ve XRD difraktogramları eşleştirilen zeolitlerin SEM görüntüleri alınarak tanecik görüntüleri ve boyutları hakkında bilgiler elde edilmiştir. Şekil 4.4'de sentetik analsim zeolitinin 1500 kat büyütülmüş görüntüsü verilmiştir. Büyütme sonrasında elde edilen tanecik görüntüleri incelendiğinde farklı boyutlarda taneciklerin meydana geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. Sentetik analsim zeolitinin SEM görüntüsü ve tanecik çapı

Sem cihazı ile çap ölçümü yapılarak ortalama bir taneciğin çapının yaklaşık 25 mikrometre olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.5'deki SEM görüntüsünde 5000 kat büyütme ile oluşumuna devam etmekte olan bir analsimin kristalleri arasında oluşan mikrometre seviyesindeki boşluklar görüntülenmiştir.



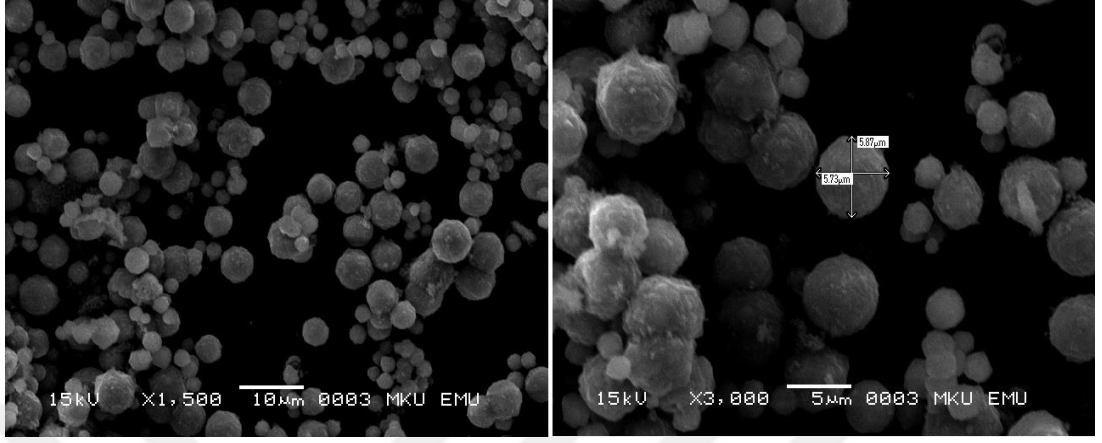
Şekil 4.5. Sentetik analsim kristalleri oluşumu esnasında kristal yapıları arasında oluşan düzensiz boşlukların SEM görüntüsü

Şekil 4.5 incelendiğinde görüntüdeki boşlukların aşırı doygun çözelti ortamında hızlıca oluşan kristal yapıların arasında kalan boşluklar olduğu anlaşılmaktadır. Oluşan bu boşluklu yapılar birim ağırlıktaki zeolit hacminin artmasına ve yeni yüzeyler oluşturarak yüzey alanı artışına sebep olmaktadır. Bu yüzey artışıyla beraber adsorpsiyon ve diğer etkileşimler için daha fazla aktif bölge oluştuğu düşünülmektedir. Yüzey yapısı dikkatli incelendiğinde yüzeyinde pürüzlü bir yapı oluşmasına sebep olan pul benzeri katmanların da yüzey alanında artışa neden olduğu fark edilmektedir.

4.2.2. Sentetik Faujasitin SEM Görüntülerinin İncelenmesi

Sentezlenen Faujasit yapısı için alınan SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde analsimde olduğu gibi faujasit kristallerinin de birçok farklı boyutta olduğu gözlemlenmiştir. Faujasit kristallerinin oluşturduğu taneciklerin de genel olarak küresel şekle sahip olduğu, fakat analsim kristallerinin oluşturdukları taneciklere oranla nispeten daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan SEM

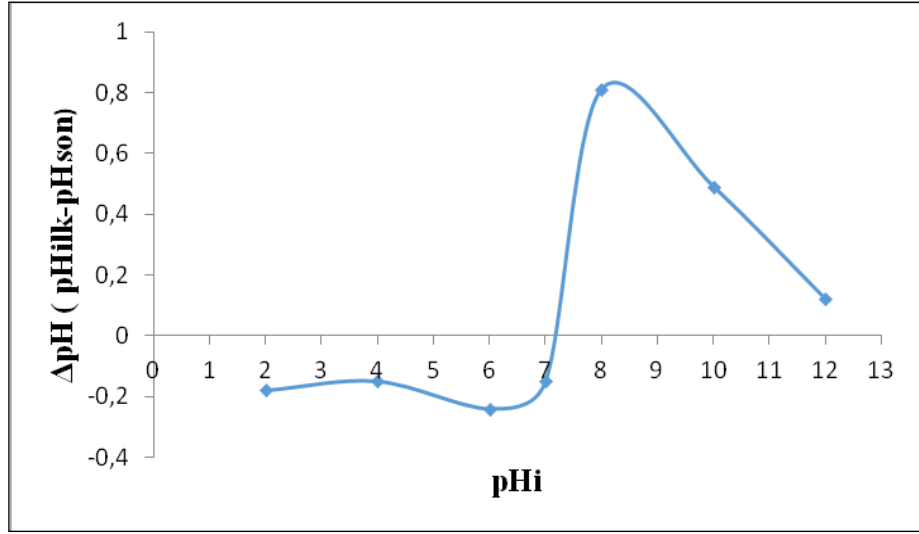
ölçümlerinde ortalama bir faujasit kristal taneciğinin çapı yaklaşık olarak 5.5 mikrometre ve daha küçük olarak gözlemlenmiştir.



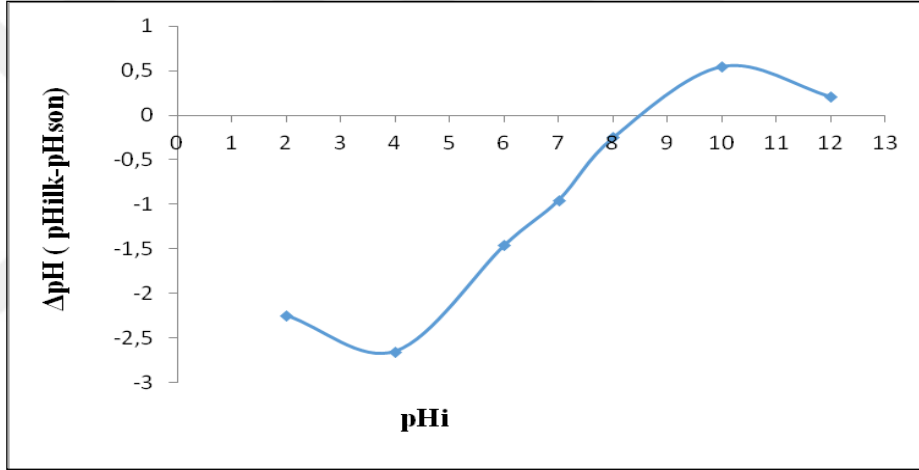
Şekil 4.6. Sentetik faujasit zeolitine ait SEM görüntüleri

4.3. Analsim ve Faujasitin Sıfır Şarj Noktası İçin Elde Edilen Bulgular ve Bulguların Tartışılması

Sıfır yük noktasının tespiti için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen ΔpH ($pH_i - pH_s$) değerleri ile pH_i değerleri arasında ki değişimi ifade eden grafikler Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Bu grafikler incelendiğinde analsim için pH_i değerinin ΔpH değerinin sıfır noktasına denk geldiği pH_{pzc} değeri 7.2 olarak bulunmuştur ve bu değer analsim için sıfır yük noktasını temsil etmektedir. Aynı şekilde Faujasit için ΔpH değerinin sıfır olduğu nokta için pH_{pzc} değeri 8.5 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7. Analsim için sıfır yük noktasını gösteren grafik



Şekil 4.8. Faujasit için sıfır yük noktasını gösteren grafik

Analsime ait olan grafik incelendiğinde ΔpH değerinin iki noktada en yüksek değerleri aldığı ve sonrasında tekrar düşüş gösterdiği fark edilmiştir. Çözeltinin asidik olduğu pH değerlerinde pH 6 değerine kadar yükselen ΔpH farkı ortamın daha da asidikleşmesi ve pH değerinin düşmesiyle düşüşe geçmiştir. Bu nedenle çalışma aralıkları seçilirken analsim için asidik çözeltilerde pH 6 değeri ile çalışma yapılmıştır. Aynı şekilde bazik pH değerleri incelenirken ΔpH farkının en yüksek olduğu değerin pH 8.10 olduğu belirlenmiştir ve bazik çalışma ortamı pH 8.1 olarak seçilmiştir.

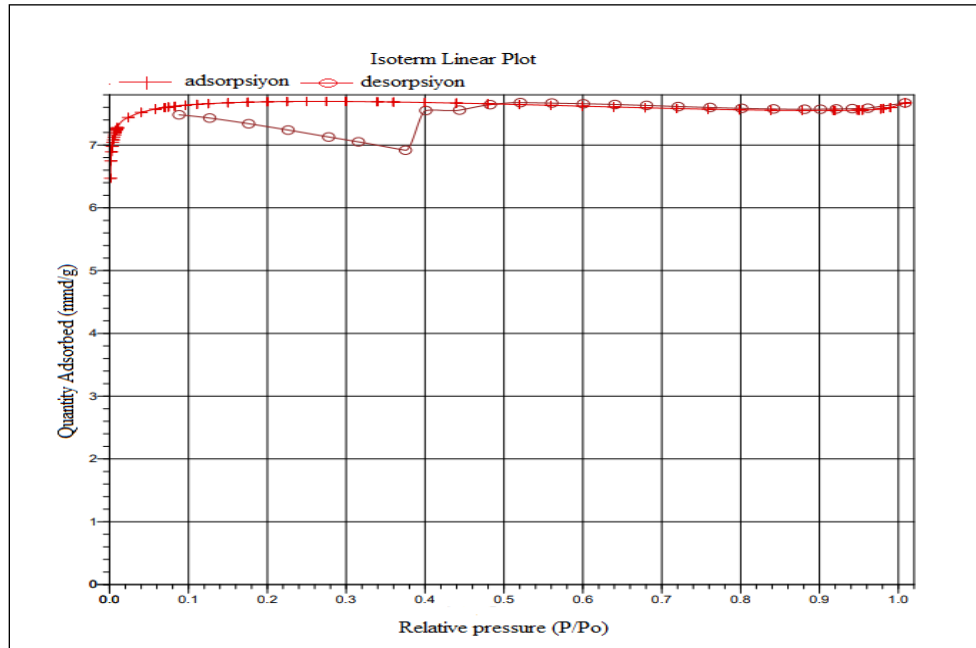
Aynı yorumları faujasit grafiği için yaptığımızda düşük pH değerlerinde en aktif olduğu nokta olarak pH 4 değeri seçilmiştir. Çözeltinin pH değerinin 4'ün altına düştüğü noktalarda zeolitin adsorpsiyon yeteneğinin azaldığı fark edilmiştir. Çözelti pH

değerinin bazik olduğu örneklerde en yüksek ΔpH değeri pH 10'da elde edilmiştir. Çözeltinin pH değerinin 10'un üzerine çıkmasıyla ΔpH farkının tekrar azalmaya başladığı görülmektedir. Bu bulgular neticesinde faujasit için çalışılacak pH değerleri asidik ortam için pH 4, pH_{pcz} için 8.5 ve bazik ortam için pH 10 olarak belirlenmiştir.

Seçilen bu noktalarda adsorpsiyon davranışları asidik ortamda zeolit yüzeyleri hidronyum iyonlarıyla kaplandığı için anyonlar ile daha fazla etkileşime girmesi beklenmektedir. Sıfır yük noktasında zeolit yüzeyindeki yüklerin eşit dağılmasından dolayı zeolit yüzeyinin nötral olması beklenmektedir. Bazik ortamda zeolit yüzeyinin OH^- iyonları ile kaplı olması ya da zeolitin dış yapısındaki katyonların OH^- anyonları tarafından kopartılarak kısmen negatif yüklü bir alan oluşturması nedeniyle katyonlar ile daha fazla etkileşime girmesi beklenmektedir.

4.4. Analsim ve Faujasit'in Gözenek Boyutları ve Yüzey Alanlarının Tartışılması

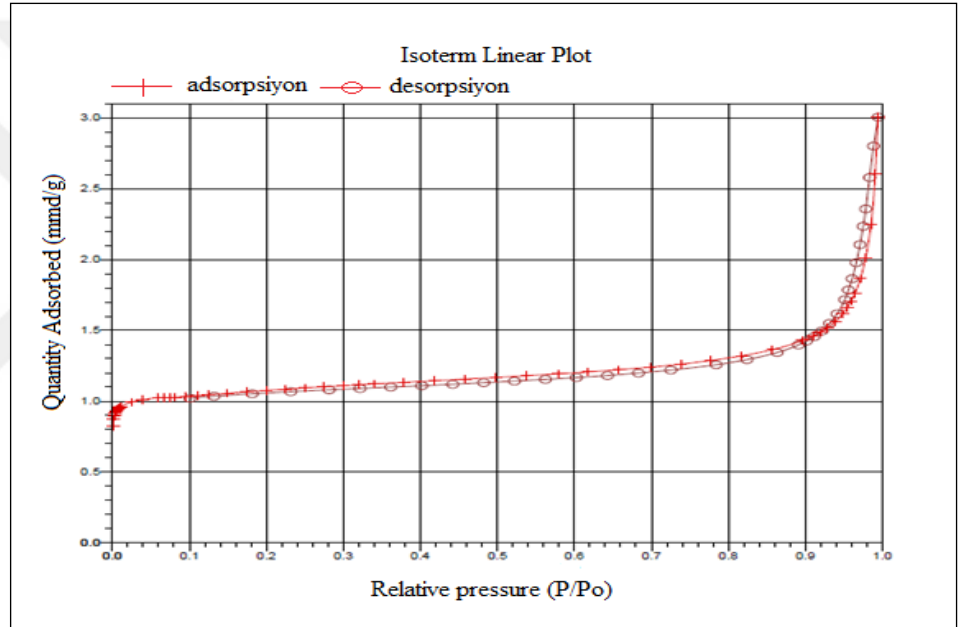
Micromeritics marka Tristar II model BET cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda zeolitlerin yüzeysel tek tabakalı ve gözenek yapılarına göre adsorpsiyon özelliklerini aydınlatıcı bazı veriler elde edilmektedir. BET cihazının sentetik analsim analizi sonucunda oluşturduğu grafik Şekil 4.8. de gösterilmektedir.



Şekil 4.9. BET cihazı ile analsim için elde edilen grafik

Grafiğin adsorpsiyon için olan eğrisi incelendiğinde katı yüzeyi ile azot molekülleri arasındaki ilginin büyük olduğu ve tek tabakalı bir adsorpsiyonun olduğu düşünülmektedir. Bağlı basıncın (p/p^0) değerinin yükselmesiyle adsorplanan azot gazı miktarının limit değerine yaklaşması ile karakterize edilmektedir. Gözenek yapısı mikro olan zeolitlerde izotermeler bu şekle yakın biçimdedirler.

BET cihazının yaptığı analiz sonrasında sentetik analsimin yüzey alanını iki ayrı izoterme göre hesaplamıştır. Analiz sonucunda sentetik faujasit için bulunan değerler BET yüzey alanına göre $699 \text{ m}^2/\text{g}$, Langmuir yüzey alanı hesabına göre $751 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.



Şekil 4.10. BET cihazı ile faujasit için elde edilen grafik

BET cihazından elde edilen grafik incelendiğinde bu tür eğrilerin genellikle mikrogözenekler ve açık yüzeyler içeren katıların adsorpsiyonunu ifade ettiği düşünülmektedir. 77 K sıcaklığında azotun makrogözenekli ve yüzeysel katıların üzerinde verdikleri izoterm eğrileri bu şekilde olmaktadır.

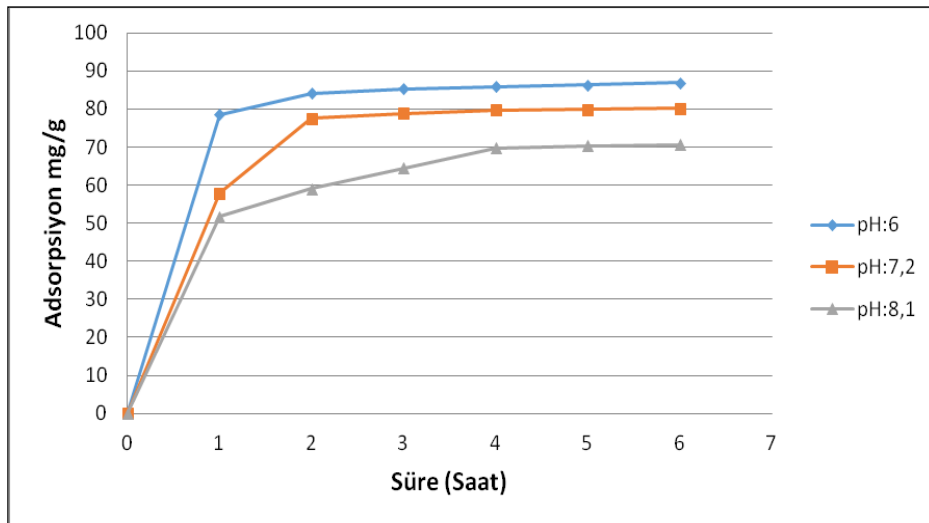
BET cihazının yaptığı analiz sonrasında sentetik faujasitin yüzey alanını iki ayrı izoterme göre hesaplamıştır. Analiz sonucunda sentetik faujasit için bulunan değerler BET yüzey alanına göre $93,09 \text{ m}^2/\text{g}$, Langmuir yüzey alanı hesabına göre $105,55 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.

4.5. Analsimin ve Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki İyon Adsorpsiyonları

Sabit sıcaklıkta yapılan çalışmada sentetik analsim ve sentetik faujasit için aynı iyonların farklı pH değerlerindeki çözeltileri hazırlanarak zamana karşı adsorpsiyon değerlerinin ve maksimum adsorpsiyonlarının karşılaştırılmaları yapılmıştır.

4.5.1. Analsimin Farklı pH Değerlerindeki Fosfat Adsorpsiyonu

Analsimin fosfat adsorpsiyonunu ölçmek için 100 ppm'lik PO_4^{3-} içeren KH_2PO_4 çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti analsimin sıfır şarj noktasını bulunurken belirlenen üç farklı pH değerinde hazırlandılar. Bu pH değerleri asidik bölge için pH:6, nötral bölge için pH:7,2 ve bazik bölge için pH: 8,1 olarak seçilmiştir bu değerler grafikte pH değişiminin en yüksek olduğu bölgeler ve en düşük olduğu bölge dikkate alınarak seçilmiştir. Çalışma 25°C'de sabit sıcaklıkta çalkalanan çözeltilerden numune alınarak çalışılmıştır. Analsimin fosfat farklı pH değerlerinde PO_4^{3-} adsorpsiyonundan elde ettiğimiz veriler incelendiğinde maksimum adsorpsiyonu pH:6'da % 86,89 olduğu görülmektedir. Veriler incelendiğinde en yüksek adsorpsiyon hızının birinci saatte gerçekleştiği ve hızın giderek büyük ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 4-11 incelendiğinde adsorpsiyonun pH:6 ve 7,2 değerlerinde 2. saatte neredeyse tamamlandığı fark edilmektedir.

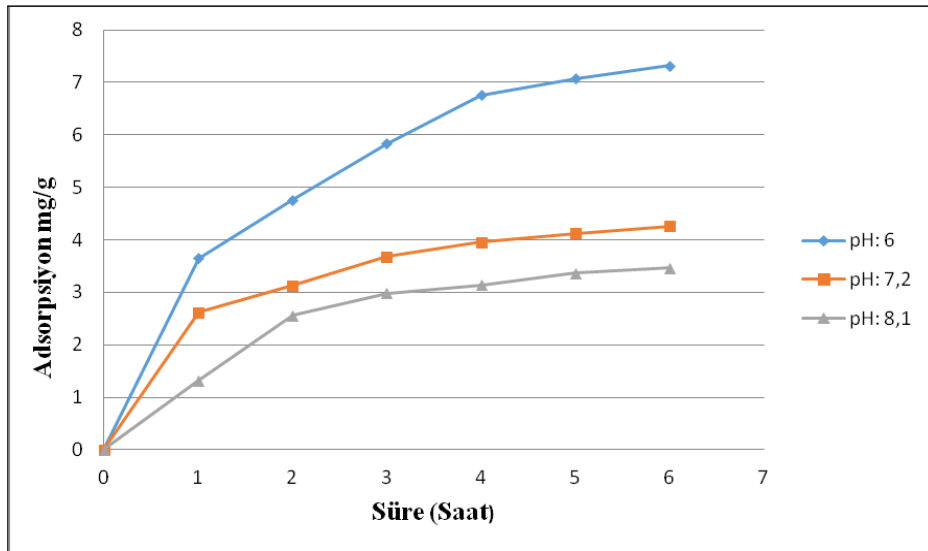


Şekil 4.11. Analsimin farklı pH değerlerinde fosfat anyonu adsorpsiyonu

Grafikler incelendiğinde en düşük adsorpsiyon değerinin pH:8,1'de olduğu gözlemlenmiştir. Bu değer pH: 6'daki adsorpsiyon değerinden daha küçük olmasının sebebi olarak yüksek pH eğerinde çözelti ortamında nispeten fazlaca bulunan OH⁻ iyonlarının zeolit yüzeyine tutunarak yüzeyde kısmen negatif yüklü bir ortamı oluşturduğu için anyonların yüzeye tutunmasını düşük ölçüde de olsa engellediği düşünülmektedir. Grafiklerde pH: 8,1 için çizilen grafiğin eğimine bakıldığında diğer pH değerlerine oranla daha düşük bir açıyla yükseldiği zamanla zeolit yüzeyindeki OH⁻ iyonlarının itici etkisinden kurtuldukları düşünülebilmektedir.

4.5.2. Analsimin Farklı pH Değerlerindeki Nitrat Adsorpsiyonu

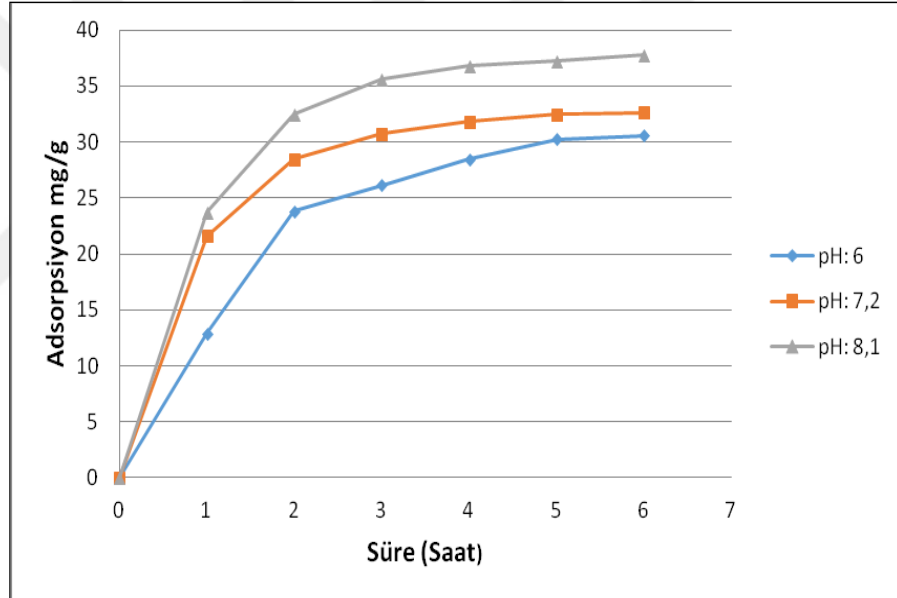
Analsimin NO₃⁻ iyonu için yapılan çalışmada zamana karşı elde edilen adsorpsiyon verileri Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Analsimin en yüksek adsorpsiyon yaptığı pH değeri 6 olarak bulunmuştur. Analsimin diğer iyonlara kıyasla nitrat adsorpsiyonu düşük seviyede kaldığı gözlemlenmiştir. Yüksek pH değerlerinde zeolit yüzeyinin negatif yüklenmesi nedeniyle nitrat adsorpsiyonu etkilenmiş ve düşük pH değerinde %7,32'ye kadar artan adsorpsiyon oranı %3,46'ya kadar düştüğü gözlemlenmektedir.



Şekil 4.12 Analsimin farklı pH değerlerinde nitrat anyonu adsorpsiyonu

4.5.3. Analsimin Farklı pH Değerlerindeki Amonyum Adsorpsiyonu

Analsimin NH_4^+ katyonu için sabit sıcaklık ve farklı pH değerlerindeki zamana karşı adsorpsiyon grafiği Şekil 4.13'de verilmektedir. Grafik incelendiğinde analsimin pH:6, pH:7,2 ve pH:8,1 değerlerindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 30,56 mg/g, 32,62 mg/g ve 37,77 mg/g olduğu görülmektedir. Pozitif yüklü olan NH_4^+ iyonunun düşük pH değerinden yüksek pH değerine doğru adsorplanan miktarının artış göstermesinin sebebi olarak çözeltinin yüksek pH değerlerinde çözelti içinde fazlaca bulunan OH^- iyonlarının zeolit yüzeyine tutunarak negatif yüklü bir yüzey oluşturması ya da zeolit yüzeyindeki pozitif yüklü bir iyonu kopartarak zeolit yüzeyinde negatif yüklü bir alan oluşturması ve bu sayede pozitif yüklü NH_4^+ katyonlarını elektiriksel etkileşim ile zeolit yüzeyine çekmesi olarak düşünülmektedir.

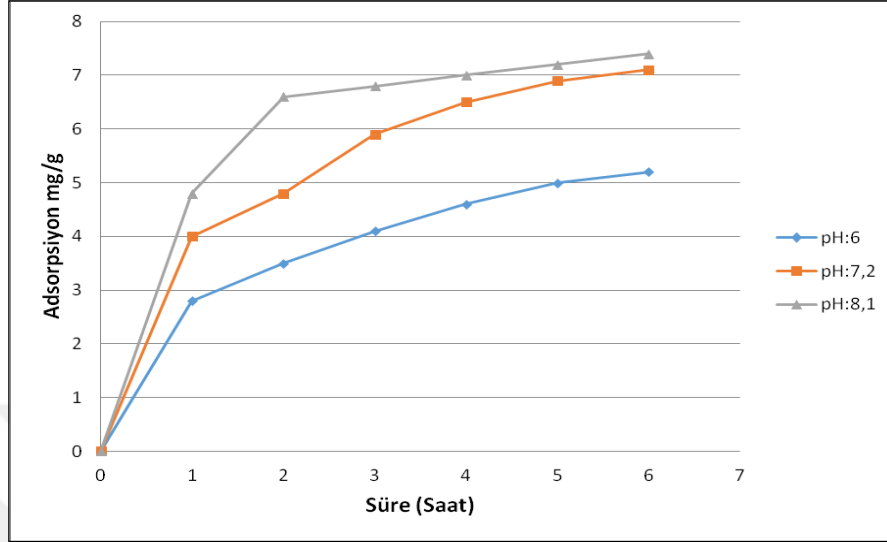


Şekil 4.13 Analsimin farklı pH değerlerinde amonyum adsorpsiyonu

4.5.4. Analsimin Farklı pH Değerlerindeki Potasyum Adsorpsiyonu

Şekil 4.14'de analsimin farklı pH değerleri için potasyum adsorpsiyonu grafik olarak verilmektedir. Grafik incelendiğinde analsimin K^+ adsorpsiyon hızının ve kapasitesinin diğer iyonlara kıyasla daha yavaş ve daha düşük olduğu gözle çarpmaktadır. 100 ppm'lik potasyum çözeltisinde adsorpsiyonun en yüksek ölçüldüğü 6. saat numunelerinde K^+ adsorpsiyon yüzdeleri pH: 6, 7.2 ve 8.1 değerleri için sırasıyla % 5.2, 7.1 ve 7.4 olarak bulunmuştur. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyon değerlerinin

daha düşük olmasının sebebi olarak çözeltideki yüksek H^+ iyonlarının zeolit yüzeyini kaplayarak K^+ katyonlarının zeolit yüzeyine yaklaşmasına kısmen engel olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



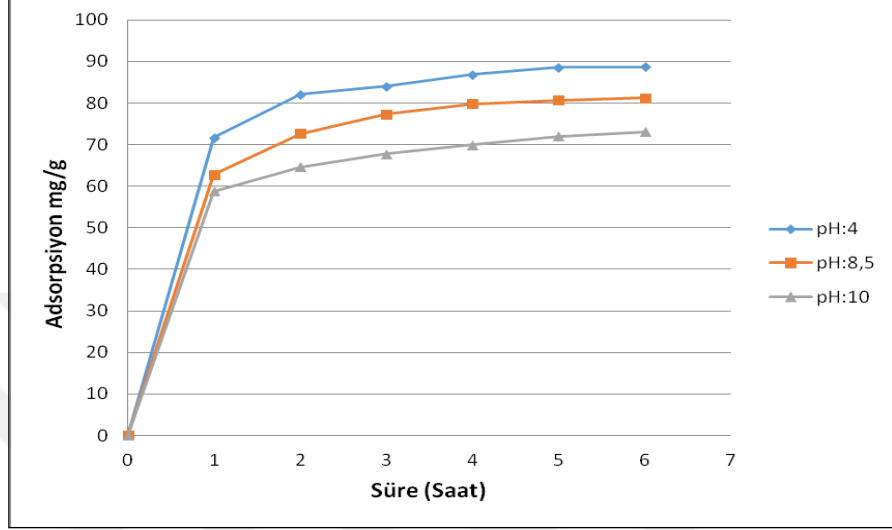
Şekil 4.14. Analsimin farklı pH değerlerinde potasyum adsorpsiyonu

4.5.5. Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki Fosfat Adsorpsiyonu

Faujasitin 25°C'de sabit sıcaklıktaki altı saatlik iyon adsorpsiyon grafikleri aşağıda verilmiştir. Faujasit ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında çalışılacak pH değerleri sıfır şarj noktasının bulunduğu grafik ele alınarak belirlenmiştir. Faujasitin en yüksek ΔpH değerleri ile en düşük ΔpH değeri alınarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Faujasit için belirlenen bu değerler asidik bölge için pH: 4, Bazik bölge için pH:10 ve nötral bölge için pH:8,5 olarak tespit edilmiştir.

Faujasitin farklı pH değerlerindeki fosfat adsorpsiyonunu gösteren grafik Şekil 4.15'de verilmektedir. Grafikteki eğriler incelendiğinde faujasitin her pH değerinde PO_4^{3-} iyonunu yüksek oranlarda adsorplayabildiği görülmektedir. Faujasitin pH:4, pH:8,5 ve pH:10 çözeltilerindeki PO_4^{3-} iyonu adsorpsiyonları sırasıyla 88,68 mg/g, 81,21 mg/g ve 73.04 mg/g olarak bulunmuştur. Fosfat iyonlarının adsorpsiyonu asidik bölge bazik bölgeye oranla daha yüksek değer vermesinin sebebi olarak zeolit yüzeyini kaplayan H^+ iyonlarının PO_4^{3-} iyonlarını çekerek adsorpsiyonu kolaylaştırması ve bazik bölgedeki OH^- iyonlarının zeolit yüzeyinde oluşturduğu negatif tabakayla PO_4^{3-} iyonlarının zeolit yüzeylerine yaklaşmasını kısmende olsa güçleştirdiği düşünülmektedir. Analsime ait PO_4^{3-} adsorpsiyon izotermi ile faujasitin izotermi

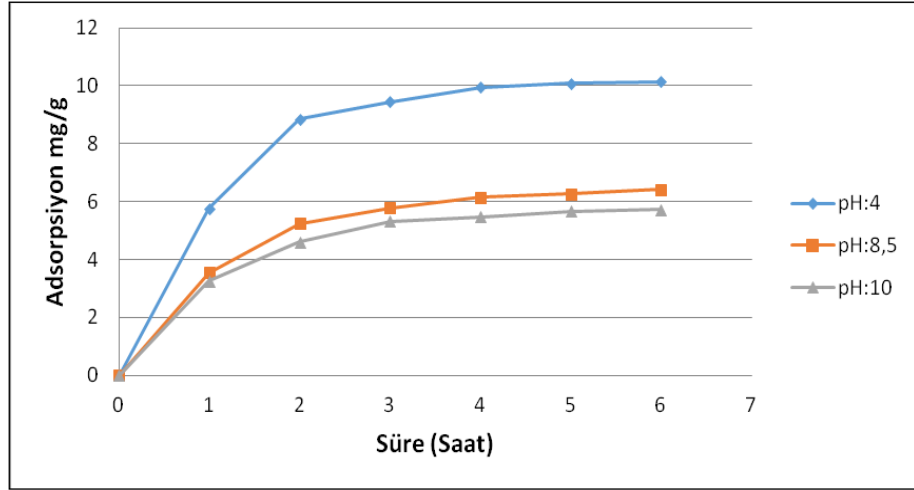
karşılaştırıldığı faujasitte maksimum adsorpsiyon değerine yakın bir değere ulaşmak için 3 saate yakın bir adsorpsiyon süresi gerektiği gözlemlenmektedir. Analsim için bu değer yaklaşık olarak 2 saattir ve sonrasında adsorpsiyon hızının düştüğü gözlemlenmektedir.



Şekil 4.15. Faujasitin farklı pH değerlerinde fosfat anyonu adsorpsiyonu

4.5.6. Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki Nitrat Adsorpsiyonu

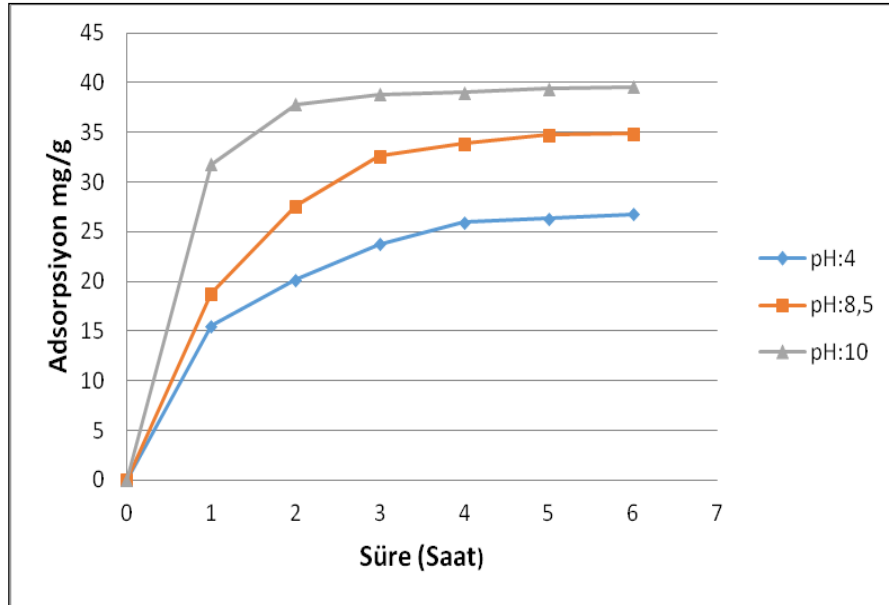
Sentetik faujasitin nitrat adsorpsiyonunun en yüksek değeri pH:4 değerinde 10,14 mg/g olarak bulunmuştur. Diğer değerler sırasıyla pH:8,5 için 6,42 mg/g ve pH:10 için 5,72 mg/g olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.16. incelenecek olursa NO_3^- iyonuna ait nispeten düşük adsorpsiyon miktarının pH'ın 4'e ayarlanmasıyla iki katına yakın bir seviyeye çıktığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.16. Faujasitin farklı pH değerlerinde nitrat anyonu adsorpsiyonu

4.5.7. Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki Amonyum Adsorpsiyonu

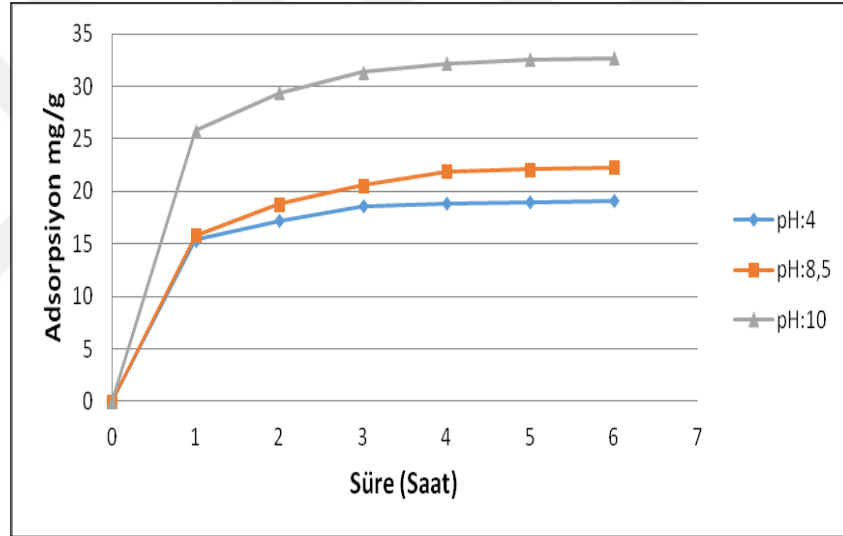
Faujasitin NH_4^+ katyonu için zamana karşı adsorpsiyon verileri Şekil 4.17.'de gösterilmektedir. Faujasitin pH:4, pH:8,5 ve pH:10 çözeltilerindeki adsorpsiyonlarının maksimum değerleri sırasıyla 26,79 mg/g, 34,85 mg/g ve 39,58 mg/g olarak bulunmuştur. Grafiğe ait eğriler incelendiğinde pH değerinin yüksek olmasının maksimum adsorpsiyon miktarını arttırdığı gibi maksimum adsorpsiyon miktarına ulaşma süresinide kısalttığı göze çarpmaktadır.



Şekil 4.17. Faujasitin farklı pH değerlerinde amonyum adsorpsiyonu

4.5.8. Faujasitin Farklı pH Değerlerindeki Potasyum Adsorpsiyonu

Sentezlenen faujasitin K^+ katyonu için farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon verilerinin zamana karşı değişimini gösteren grafiği Şekil 4.18’de verilmektedir. Yapılan çalışma neticesinde faujasitin 6 saat sonunda maksimum adsorpsiyon yeteneğinin pH:4 için 19,1 mg/g pH:8,5 için 22,3 mg/g ve pH:10 için 32,7 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Grafikteki eğimler kendi aralarında kıyaslandığında pH:10 değerinin K^+ iyonu adsorpsiyonu için en uygun değer olduğu anlaşılmıştır. Bazik ortamda zeolit yüzeyini kaplayan OH^- iyonlarının oluşturduğu çekim kuvveti ile K^+ katyonlarının zeolit yüzeyine olan ilgisinin arttığı düşünülmektedir.



Şekil 4.18. Faujasitin farklı pH değerlerinde potasyum adsorpsiyonu

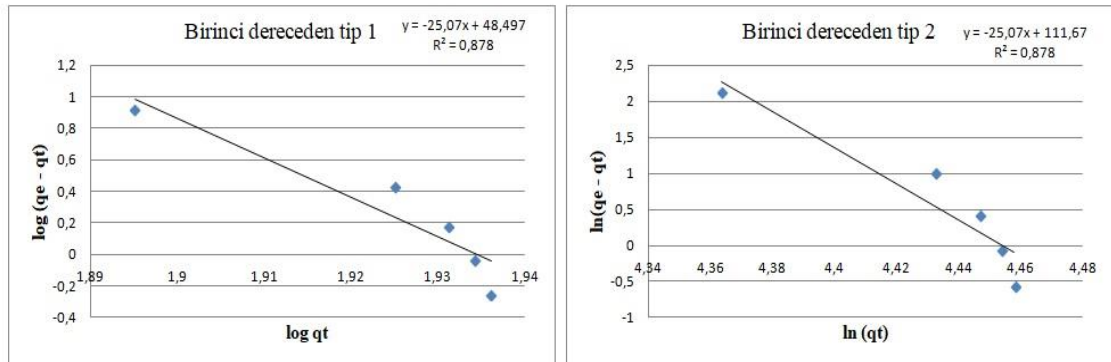
4.6. Analsim ve faujasitin Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi

Yapılan çalışmalar neticesinde sentetik analsimin ve faujasitin her iyon için en yüksek adsorpsiyon yaptığı pH değerleri elde edilmiştir. Bu pH değerlerinde zamana karşı yapılan konsantrasyon ölçümleri neticesinde her bir iyon ve onu adsorplayan zeolit için adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı elde edilen verileri birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik model denklemlerine göre yerleştirip hangi kinetik modeline daha uygun olduğunun belirlenmesidir.

Çalışmada birinci dereceden kinetik modelinin tip 1 ve tip 2 çalışmaları yapılmış çalışmalar sonucunda aynı R^2 değerlerinin elde edildiği saptandığı için birinci dereceden kinetik modelinin tip 1 grafikleri kullanılmıştır. Aşağıda analsim için hesaplanan ve çizilen birinci dereceden tip 1 ve tip 2 grafikleri verilmiştir. Grafiklerin R^2 değerlerinin aynı olduğu gözlemlenmektedir. İkinci dereceden hız sabitleri incelendiğinde tip 1 ve tip 2 denklemlerine göre çizilen doğrunun R^2 değerleri karşılaştırılabilirken tip 3 ve tip 4 denklemleri birbirlerinden farklı olsada R^2 değerlerinin aynı çıktığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle ikinci dereceden adsorpsiyon hız denklemleri karşılaştırılırken tip 3 ve tip 4'den sadece birinin R^2 değerinin kullanılmasının yeterli olacağı düşünülmüştür.

4.6.1. Analsimin Fosfat adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Sentezlenen analsim zeolitinin 100 ppm fosfat çözeltisindeki adsorpsiyonunun doğrusal Pseudo birinci dereceden kinetik modelinin tip bir ve tip iki grafikleri şekil 4-19'da gösterilmektedir. Grafikte q_t ile gösterilen değer t anında zeolit tarafından adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir. Diğer eksen q_e ile gösterilen simge adsorbentin denge durumunda ağırlığı başına adsorplamış olduğu tanecik miktarını (mg/g) ifade etmektedir. Grafikler incelendiğinde tip bir ve tip iki kinetik modellerine ait grafiklerin doğrularının eğimlerinin ve R^2 değerlerinin aynı olduğu gözlemlenmektedir.

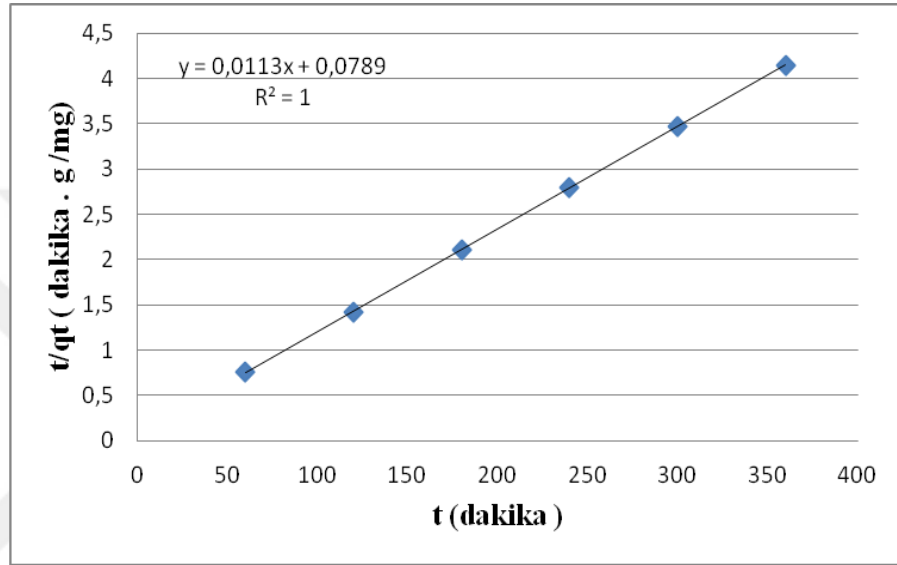


Şekil 4.19. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir ve tip iki doğrusal grafiği.

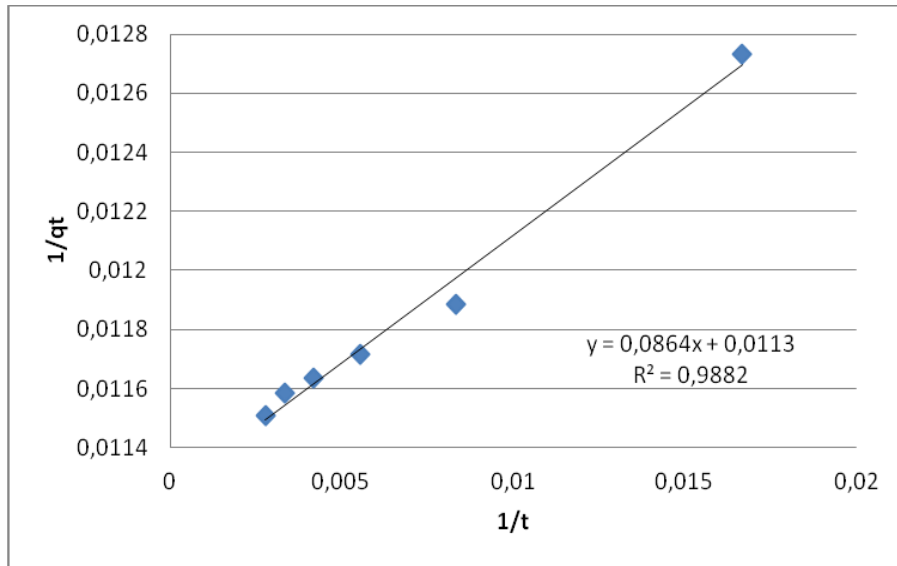
Diğer zeolit ve iyonlar için yapılan çalışmalarda da Pseudo birinci dereceden kinetik modelinin tip bir ve tip iki doğrusal grafikleri çizildiğinde tip bir ve tip iki

doğrularının eğimlerinin ve R^2 değerlerinin aynı olduğu tespit edildiği için diğer örneklerde sadece birinci dereceden tip bir kinetik modeli çalışmalarına yer verilecektir.

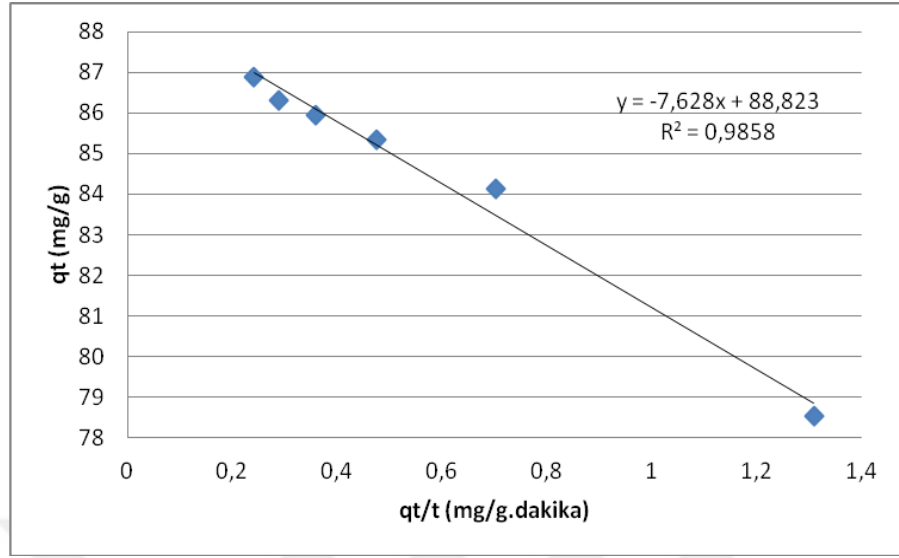
Analsimin fosfat adsorpsiyonu için Pseudo ikinci dereceden tip bir, tip iki, tip üç ve tip dört doğrusal kinetik model grafikleri aşağıda verilmiştir. Genel olarak ikinci dereceden kinetik modelin R^2 değerlerinin birinci dereceden kinetik modelin R^2 değerlerine oranla bire daha yakın olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.20. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği.

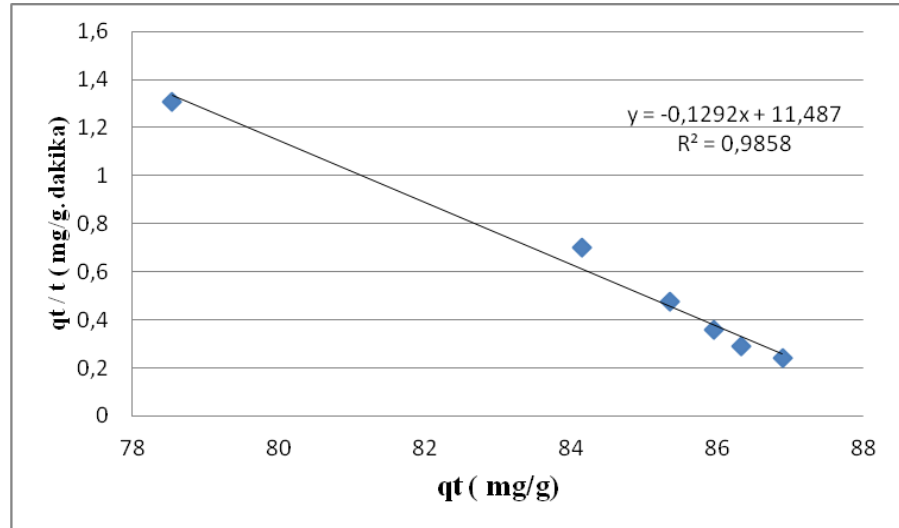


Şekil 4.21. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği



Şekil 4.22. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 3 kinetik model grafiği

Pseudo ikinci dereceden tip üç ve tip dört doğrusal grafikleri incelendiğinde eğimleri bir birlerinin tersi olsada R^2 değerlerinin aynı olduğu göze çarpmaktadır. Diğer zeolitle ve diğer iyonlarla yapılan hesaplamalarda da ikinci dereceden tip üç ve tip dördün aynı R^2 değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir ve diğer grafikler verilirken sadece tip üç doğrusal denklemi verilerek devam edilecektir.

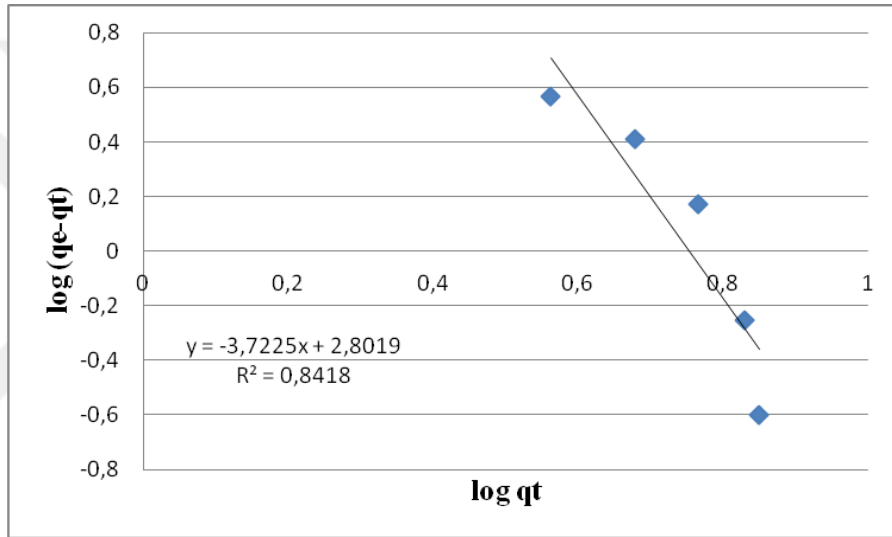


Şekil 4.23. Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 4 kinetik model grafiği

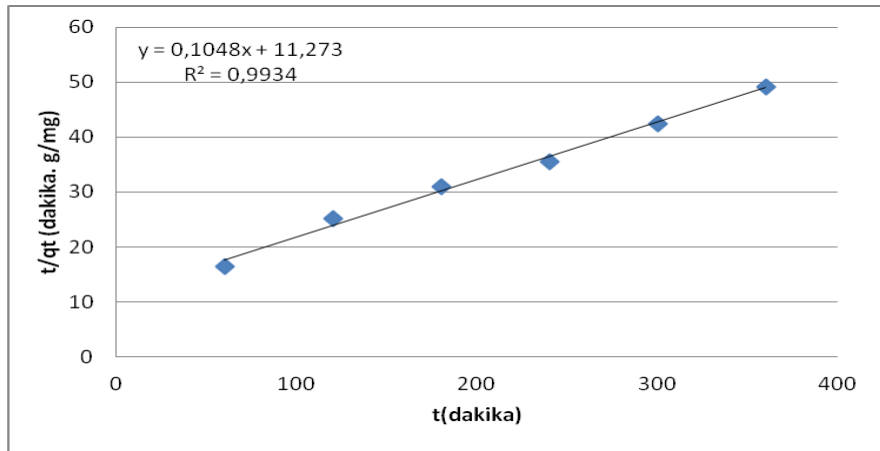
Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin R^2 değerleri karşılaştırıldığında adsorpsiyonun Pseudo ikinci dereceden tip bir kinetik modeline daha uygun olduğu anlaşılmaktadır.

4.6.2. Analsimin Nitrat adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

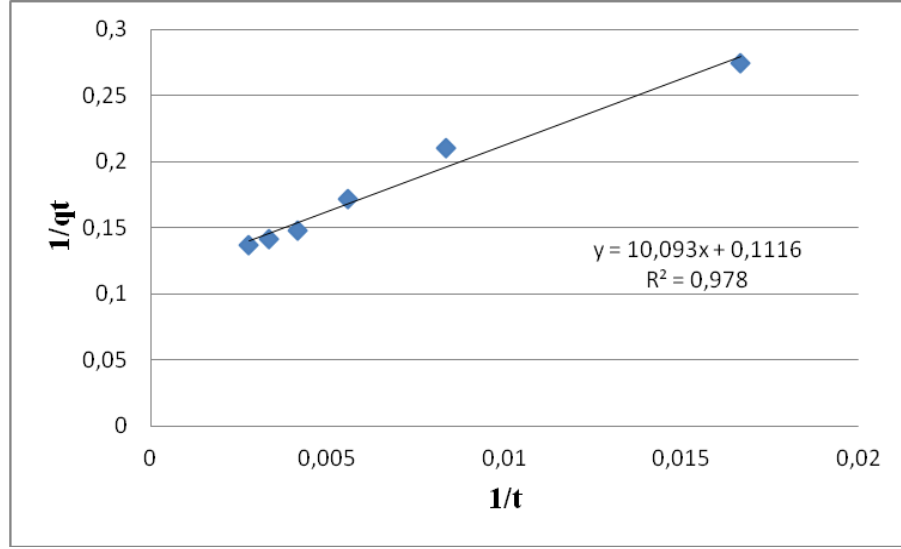
Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modeli şekil 4-24'de verilmektedir. Herhangi bir t anındaki adsorplanan madde miktarı q_t (mg/g) olarak verilmektedir.



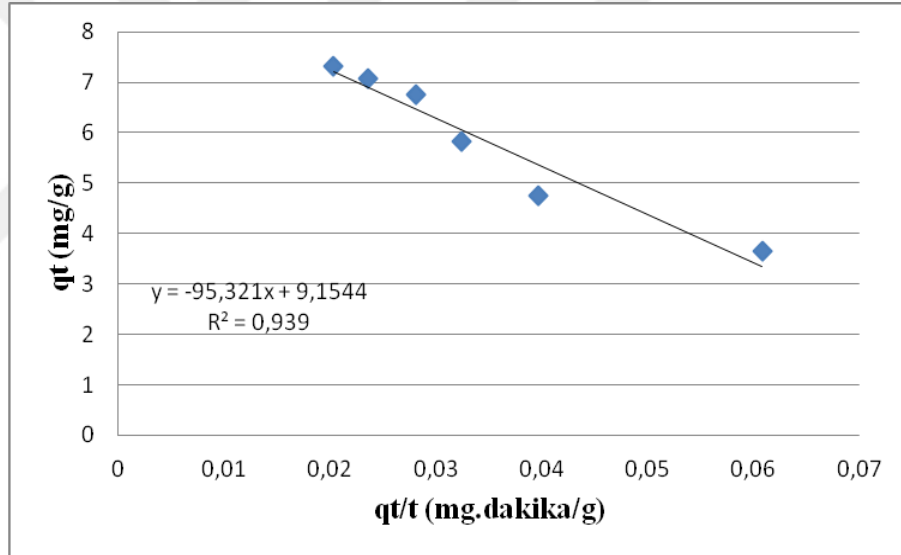
Şekil 4.24. Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.



Şekil 4.25. Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği



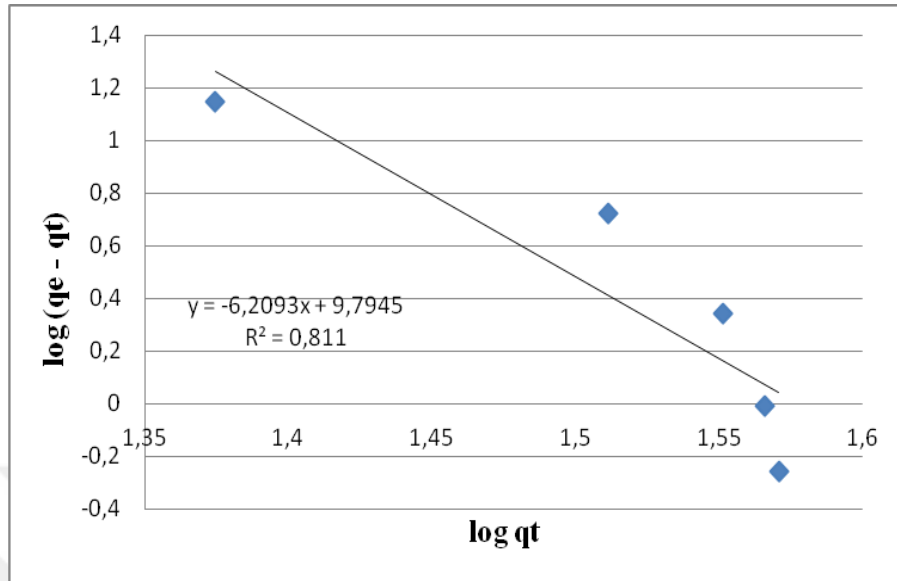
Şekil 4.26. Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği



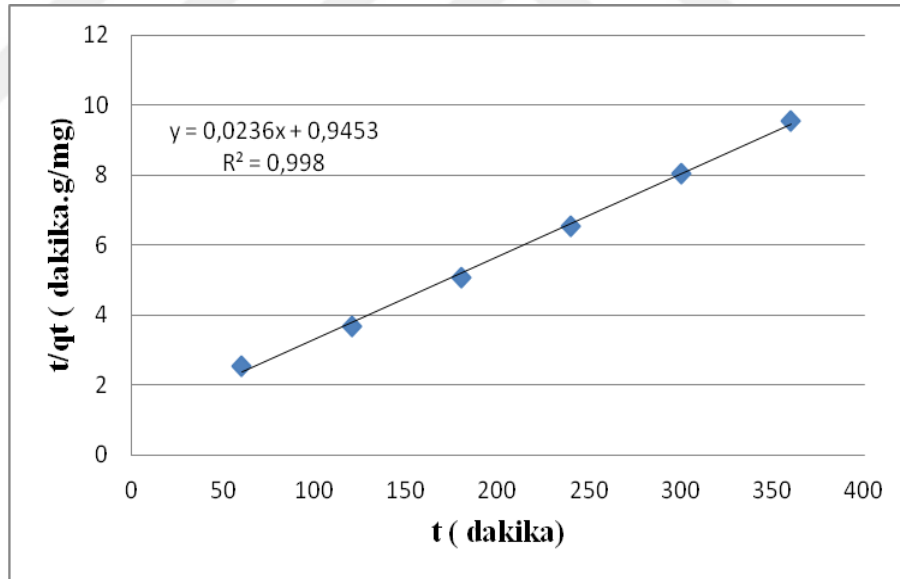
Şekil 4.27. Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 3 kinetik model grafiği

Analsimin nitrat adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin R^2 değerleri incelendiğinde birinci dereceden tip bir için R^2 değerinin 0,8418, ikinci dereceden tip bir için 0,9934 ikinci dereceden tip iki için 0,978 ve tip üç için 0,939 olduğu görülmektedir. R^2 değerleri kıyaslandığında Sentetik analsimin nitrat adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelinin ikinci dereceden tip bir modeli olduğu anlaşılmaktadır.

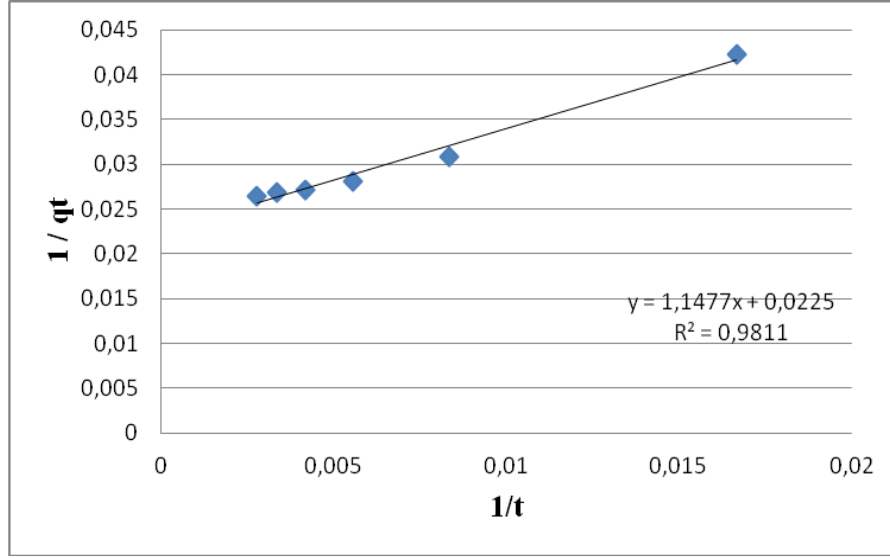
4.6.3. Analsimin Amonyum adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi



Şekil 4.28. Analsimin amonyum adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.



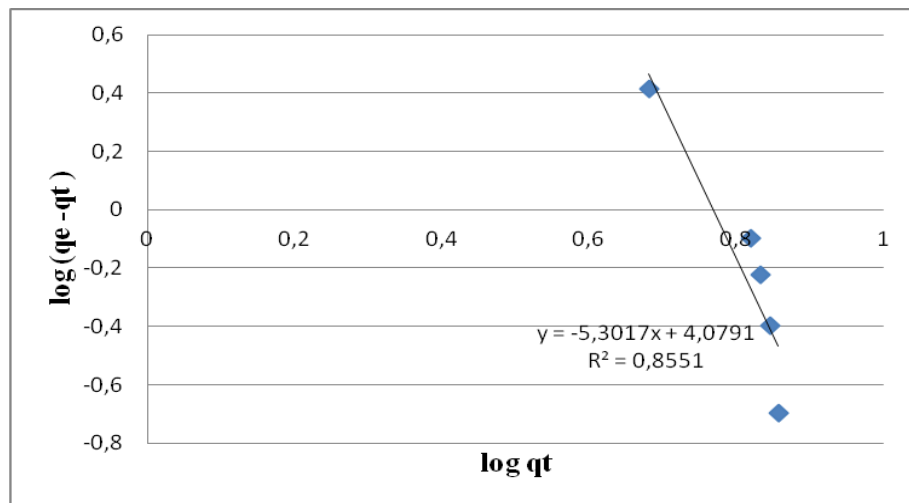
Şekil 4.29. Analsimin amonyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği



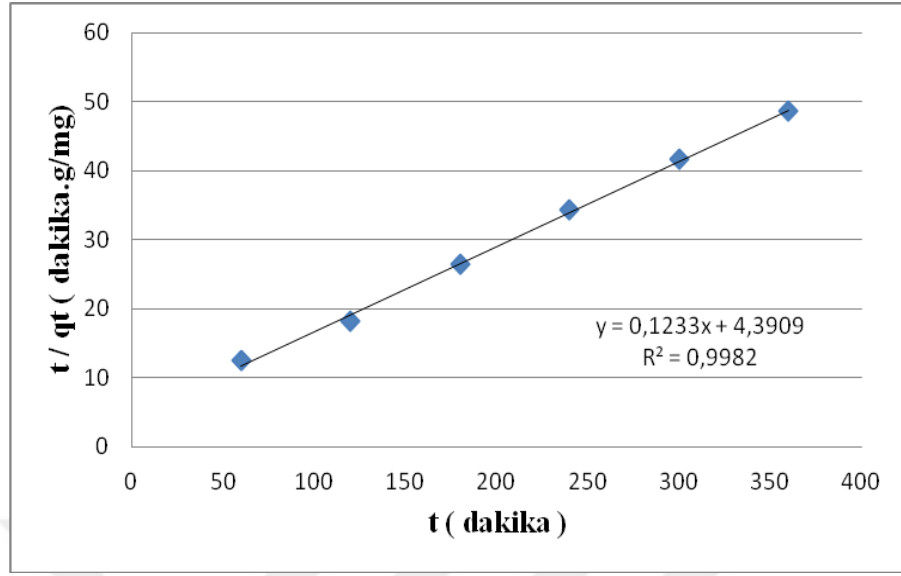
Şekil 4.30. Analsimin amonyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği

Analsimin amonyum adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin R^2 değerleri incelendiğinde birinci dereceden tip bir için R^2 değerinin 0,811, ikinci dereceden tip bir için 0,998 ikinci dereceden tip iki için 0,9811, tip üç ve dört için 0,9501 olduğu görülmektedir. R^2 değerleri kıyaslandığında bire en yakın değerin 0,998 ile ikinci dereceden tip bir modeli olduğu ve bu nedenle analsimin amonyum adsorpsiyonu için en uygun kinetik model olduğu anlaşılmaktadır.

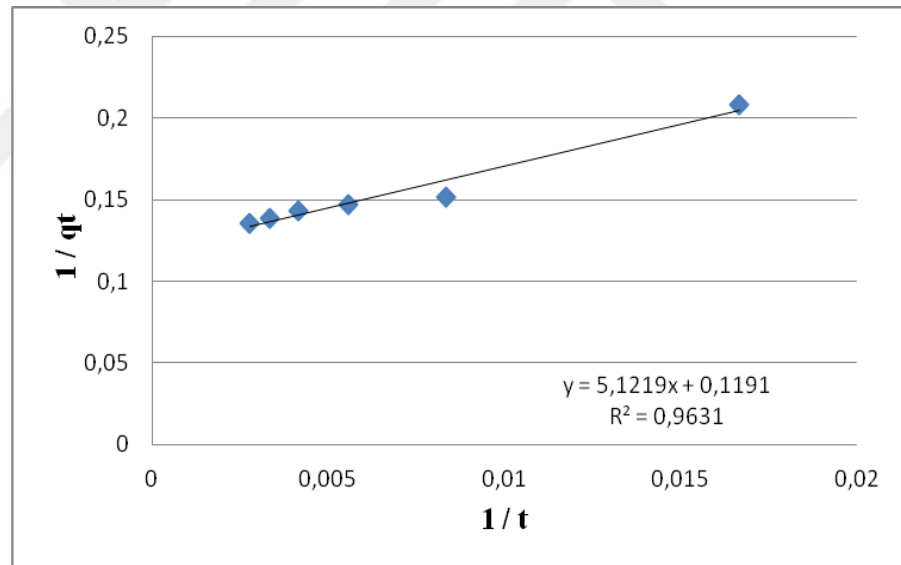
4.6.4. Analsimin Potasyum adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi



Şekil 4.31. Analsimin amonyum adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.



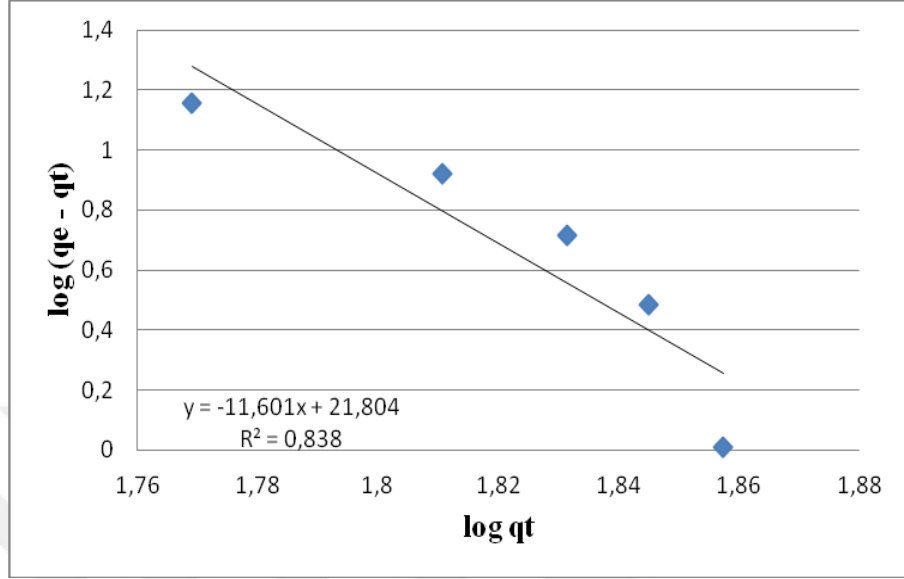
Şekil 4.32. Analsimin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği



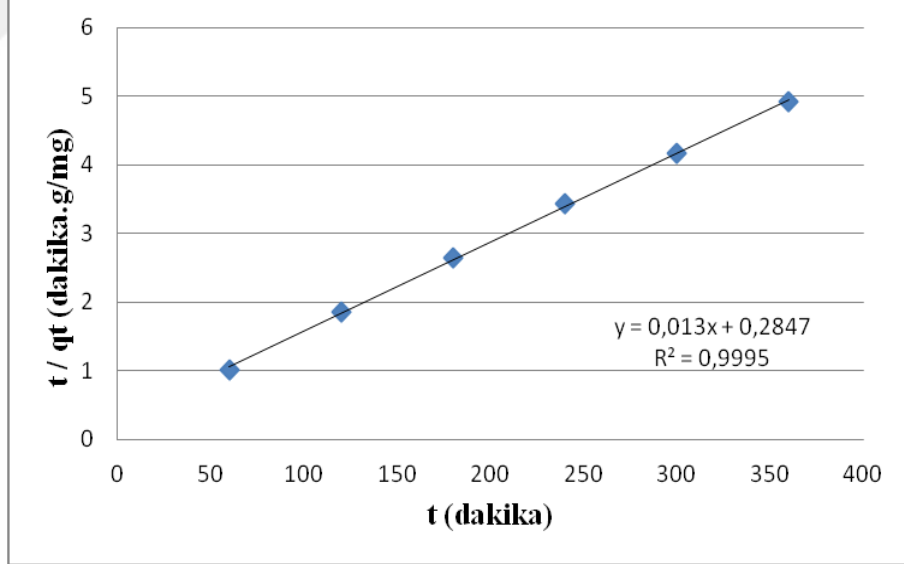
Şekil 4.33. Analsimin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği

Analsimin potasyum adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin R^2 değerleri incelendiğinde birinci dereceden tip bir için R^2 değerinin 0,8551, ikinci dereceden tip bir için 0,9982 ikinci dereceden tip iki için 0,9631 ve tip üç için 0,9143 olduğu görülmektedir. R^2 değerleri kıyaslandığında Sentetik analsimin potasyum adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelinin ikinci dereceden tip bir modeli olduğu anlaşılmaktadır.

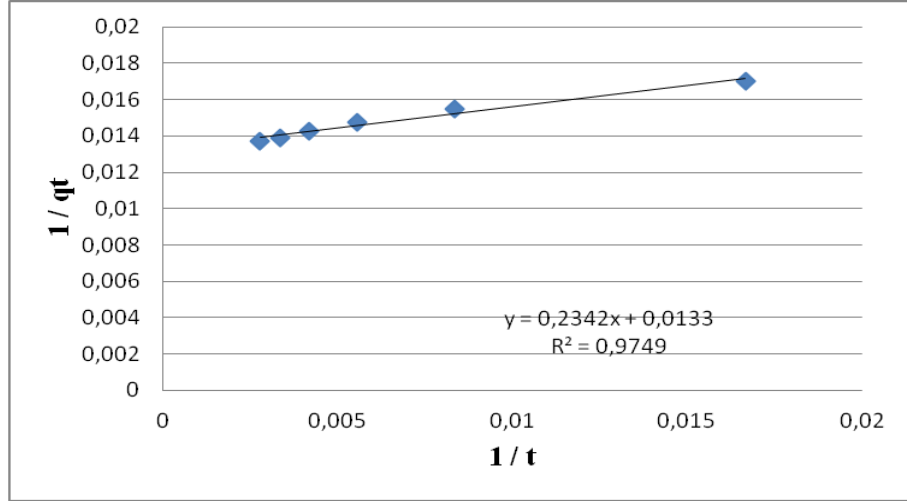
4.6.5. Faujasitin Fosfat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi



Şekil 4.34. Faujasitin fosfat adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği.



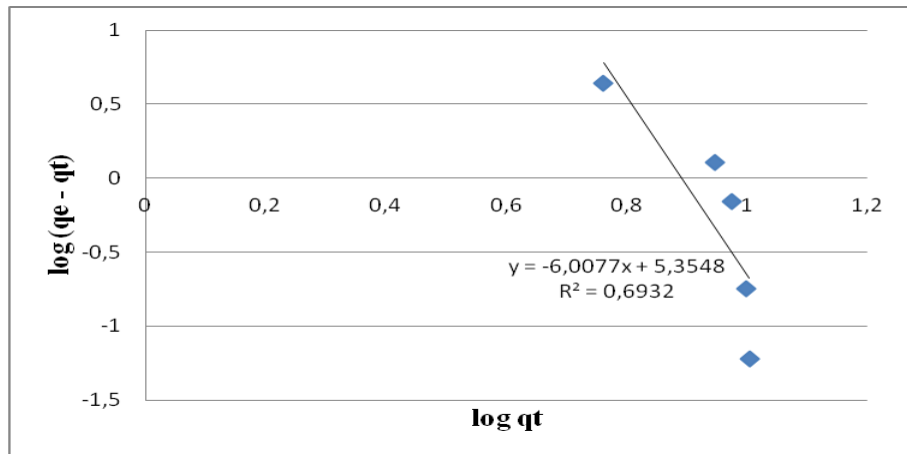
Şekil 4.35. Faujasitin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği



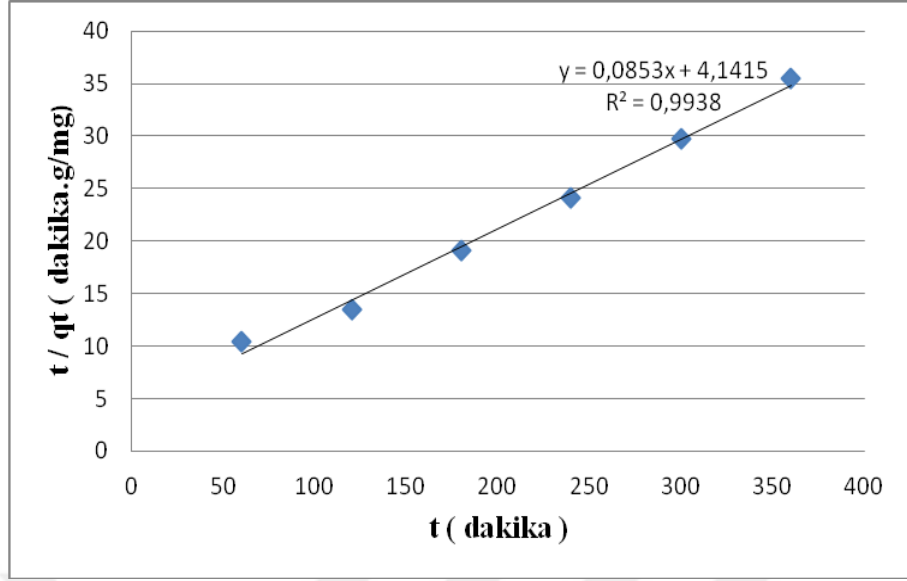
Şekil 4.36. Faujasitin fosfat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği

Sentetik faujasitin fosfat adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin R^2 değerleri incelendiğinde birinci dereceden tip bir için R^2 değerinin 0,838, ikinci dereceden tip bir için 0,9995 ikinci dereceden tip iki için 0,9749, ikinci dereceden tip üç ve dört için R^2 değerlerinin 0,91646 olduğu görülmektedir. R^2 değerleri kıyaslandığında Sentetik analsimin fosfat adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelinin ikinci dereceden tip bir modeli olduğu anlaşılmaktadır.

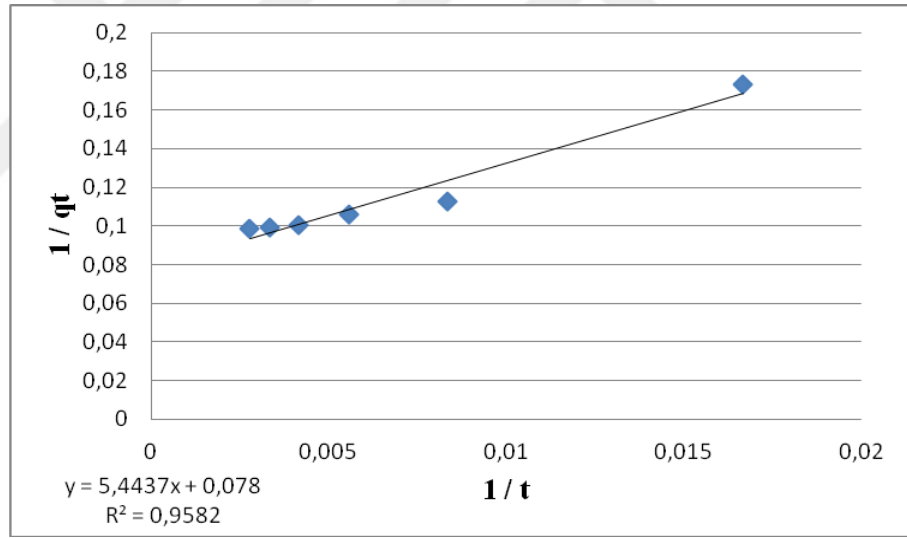
4.6.6. Faujasitin Nitrat Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi



Şekil 4.37. Faujasitin nitrat adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği



Şekil 4.38. Faujasitin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği

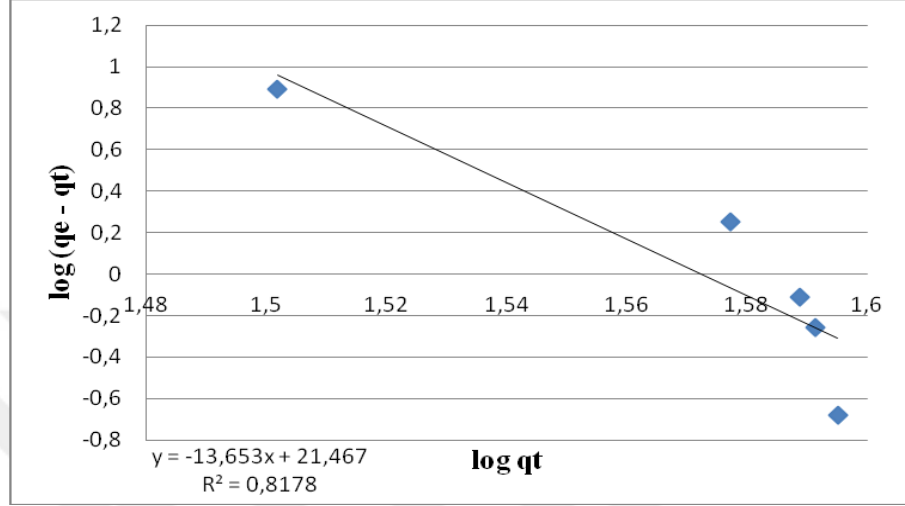


Şekil 4.39. Faujasitin nitrat adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği

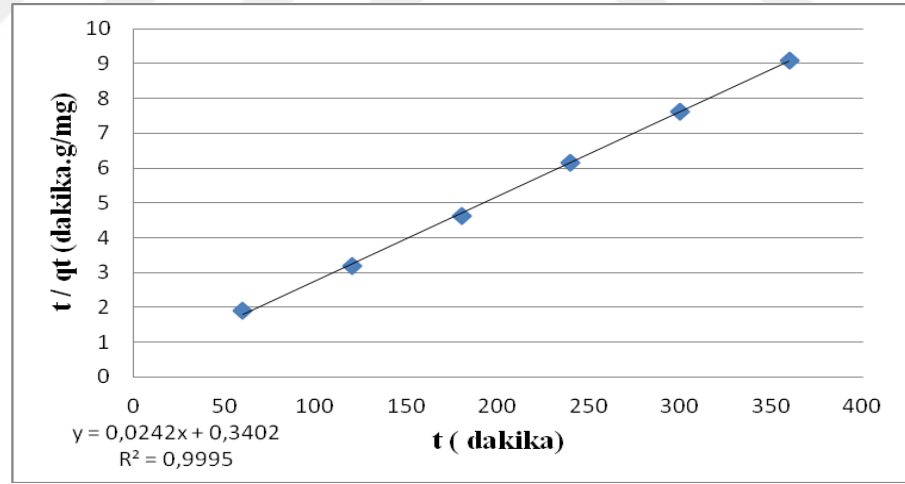
Sentetik faujasitin nitrat adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin R^2 değerleri incelendiğinde birinci dereceden tip bir için R^2 değerinin 0,6932 , ikinci dereceden tip bir için 0,9938 ikinci dereceden tip iki için 0,9582, ikinci dereceden tip üç ve dört için R^2 değerlerinin 0,8628 olduğu görülmektedir. R^2 değerleri incelendiğinde ikinci dereceden tip bir dışındaki tüm değerlerin diğer iyon adsorpsiyonlarına oranla daha düşük değerler olduğu dikkat çekmektedir. Bu değerler kıyaslandığında faujasitin nitrat

adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelinin ikinci dereceden tip bir modeli olduğu anlaşılmaktadır.

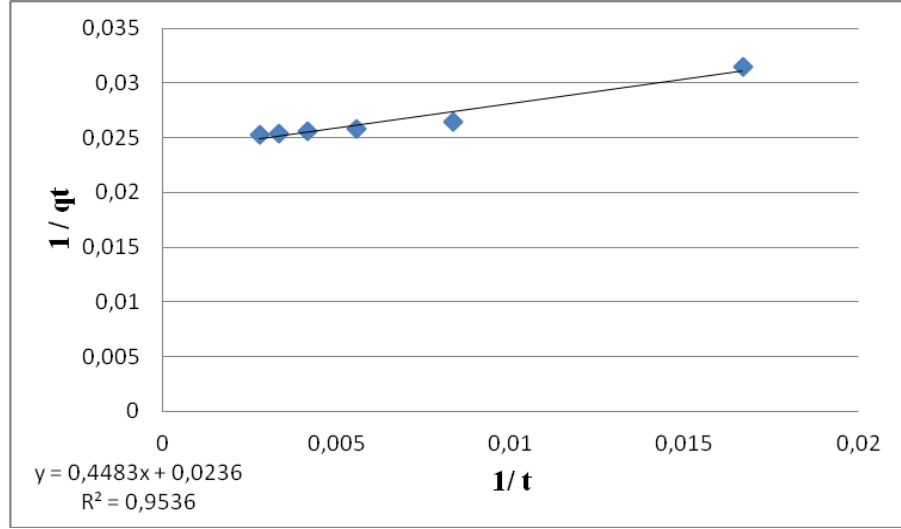
4.6.7. Faujasitin Amonyum Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi



Şekil 4.40. Faujasitin amonyum adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği



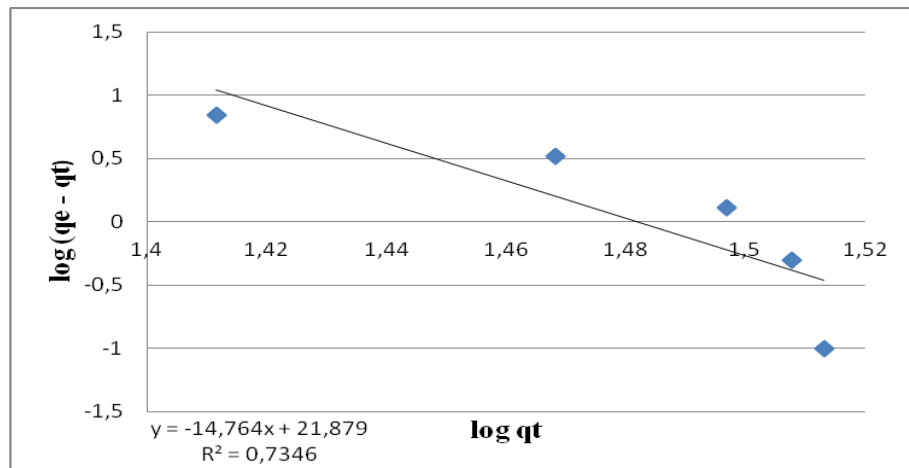
Şekil 4.41. Faujasitin amonyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği



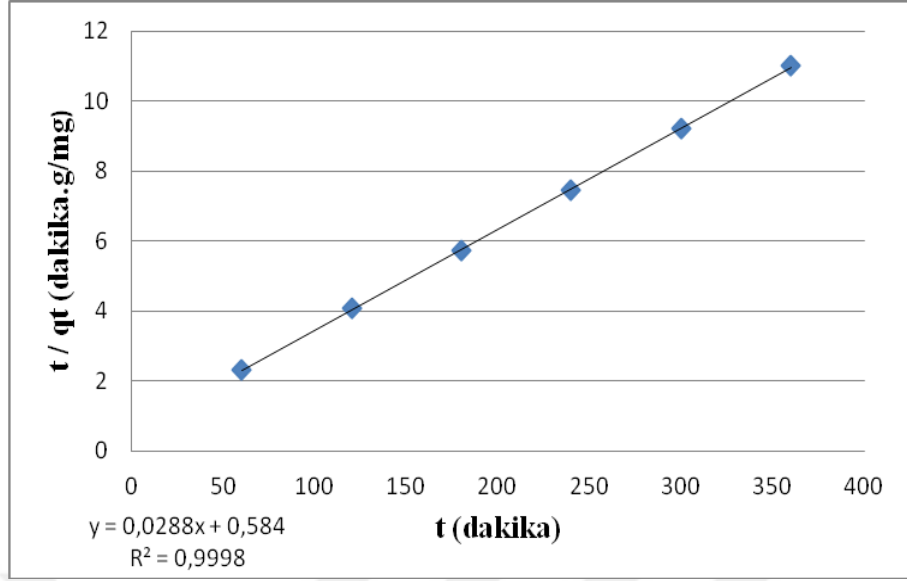
Şekil 4.42. Faujasitin amonyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği

Sentetik faujasitin amonyum adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin R^2 değerleri incelendiğinde birinci dereceden tip bir için R^2 değerinin 0,8178, ikinci dereceden tip bir için 0,9995 ikinci dereceden tip iki için 0,9536 ikinci dereceden tip üç ve dört için R^2 değerlerinin 0,9261 olduğu görülmektedir. R^2 değerleri kıyaslandığında faujasitin amonyum adsorpsiyonu için en uygun kinetik modelinin ikinci dereceden tip bir modeli olduğu anlaşılmaktadır.

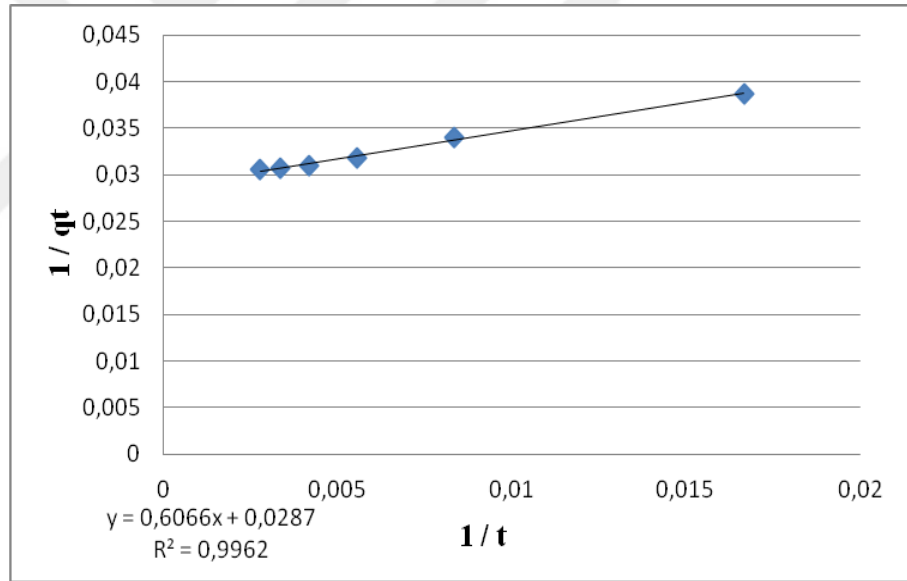
4.6.8. Faujasitin Potasyum Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi



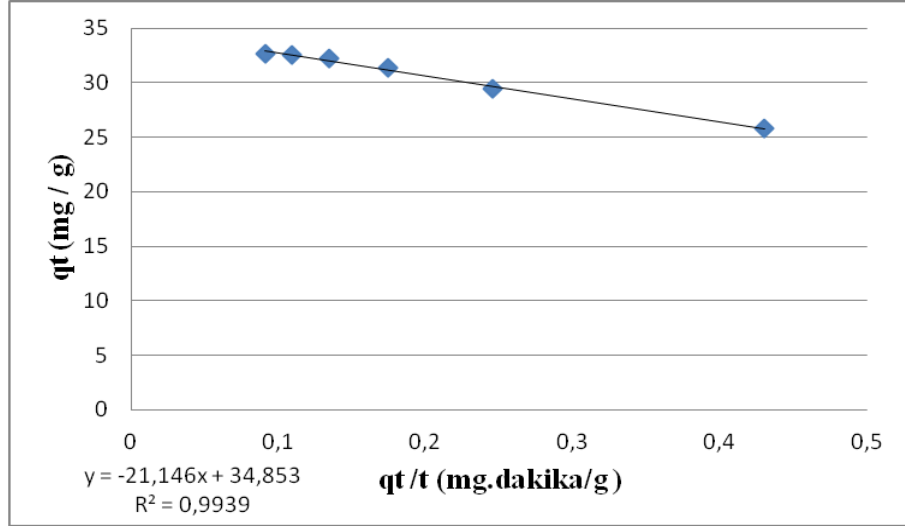
Şekil 4.43. Faujasitin potasyum adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modelinin tip bir doğrusal kinetik grafiği



Şekil 4.44. Faujasitin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 1 kinetik model grafiği



Şekil 4.45. Faujasitin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 2 kinetik model grafiği



Şekil 4.46. Faujasitin potasyum adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden tip 3 kinetik model grafiği

Faujasitin zamana karşı adsorpladığı potasyum miktarı çözeltide kalan potasyumun alev fotometresinde okunmasıyla elde edilen değerlerden hesaplanmıştır. Faujasitin potasyum adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin R^2 değerleri incelendiğinde birinci dereceden tip bir için R^2 değerinin 0,7346, ikinci dereceden tip bir için 0,9998 ikinci dereceden tip iki için 0,9962, ikinci dereceden tip üç ve dört için R^2 değerlerinin 0,9939 olduğu görülmektedir. R^2 değerleri kıyaslandığında ikinci dereceden kinetik modeli için çizilen grafiklerin tamamının R^2 değerlerinin bire çok yakın değerler olduğu gözlemlenmektedir. Fakat bu değerler içinde bire en yakın olanın ikinci dereceden tip bir modelinin olduğu ve fosfat adsorpsiyonu için en uygun kinetik model olduğu düşünülmektedir.

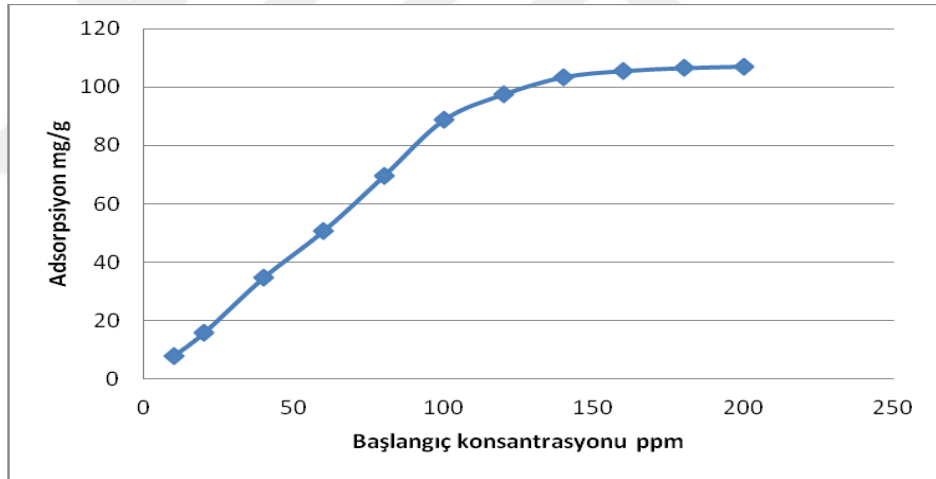
4.7. Analsimin ve Faujasitin Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi

Bu çalışmada sentetik zeolitlerin adsorpsiyon izotermelerini oluşturabilmek için 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 ve 200 ppm konsantrasyonlarındaki iyon çözeltilerini maksimum adsorpsiyon yaptığı pH değerlerinde 50 mg zeolitin 24 saat süre ile çalkalayarak elde edilen çözeltilerin denge konsantrasyonları ölçülerek zeolitlerin yapmış oldukları adsorpsiyonlar hesaplanmış ve başlangıç konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Bu çalışmada zeolitlerin adsorpsiyonları Langmuir ve Freundlich izotermine göre çizilerek hangi izoterm

modeline daha uygun oldukları incelenmiştir. Langmuir izotermlerinden yararlanarak zeolitlerin iyonlara ait maksimum adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

4.7.1. Analsimin Fosfat Anyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi

Analsimin en yüksek fosfat adsorpsiyonu yaptığı pH değeri olan pH 6'ya ayarlanmış 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 ve 200 ppm konsantrasyonlarındaki 50 mL PO_4^{3-} çözeltilerine 50 mg zeolit eklenerek karıştırılmıştır. Karışım 25 °C sıcaklıkta 60 rpm hızda karıştırılacak şekilde 24 saat inkubatörde çalkalanmıştır. Çalkalama işlemi sonunda santrifüjlenen falkon tüplerden örnekler alınıp spektrofotometrede analiz edilmişlerdir. Spektrofotometre ölçümleri sonucunda gram zeolit başına adsorplanan miligram fosfat miktarına karşı fosfat başlangıç konsantrasyonlarını ifade eden grafik şekil 4-47'de verilmiştir.



Şekil 4.47. Analsimin fosfat adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği

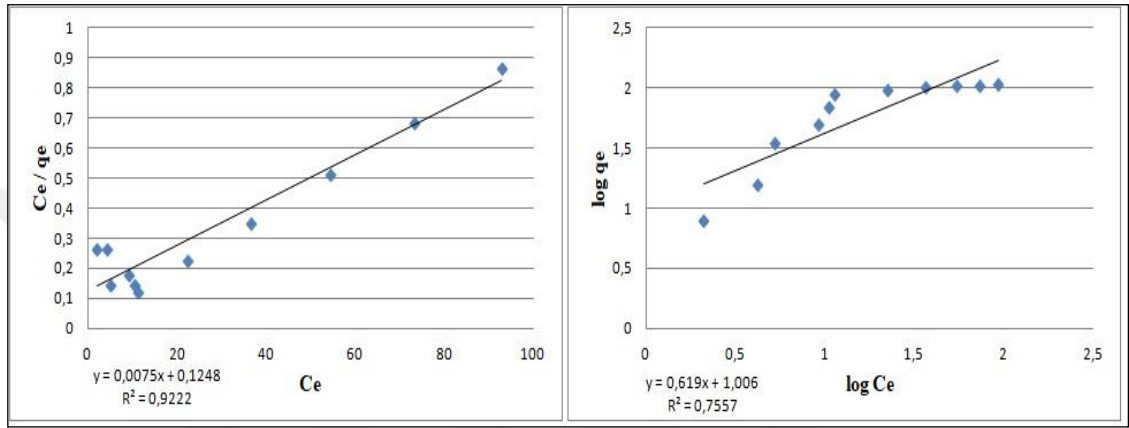
Analsimin farklı fosfa konsantrasyonlarındaki adsorpladığı madde miktarına ait verilerden yararlanarak doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. İzotermilerin doğrusallıkları karşılaştırılarak hangi izoterm modelinin daha uygun olduğu hakkında bilgi edinilmiştir. Ayrıca Langmuir izotermine oluşturulan doğrunun eğiminden yararlanılarak üretilen sentetik analsimin maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. İzoterm grafikleri çizilirken kullanılan bazı simgelerin birimleri ve açıklamaları aşağıda belirtilmiştir.

q_t : t anında zeolit tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_e : Adsorbentin denge durumunda ağırlığı başına adsorplamış olduğu tanecik miktarı (mg/g)

C_e : Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

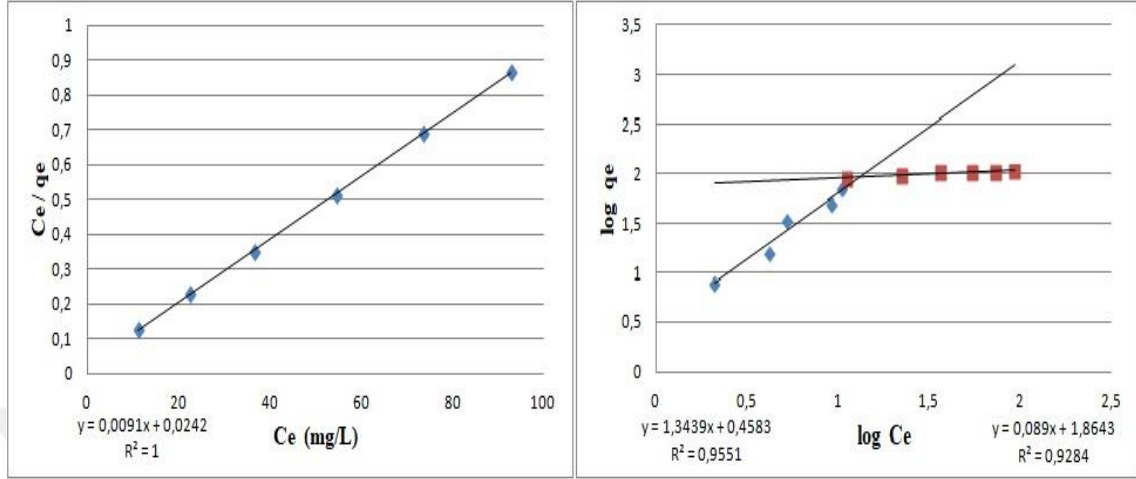
$q_{\max}$: Adsorbentin tam tek tabakalı adsorpsiyonu için maksimum yüzey kapasitesi (mg/g)



Şekil 4.48. Analsimin fosfat adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.

Analsimin fosfat adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izotermi incelenildiğinde Langmuir izotermi için daha uygun bir model olduğu R^2 değerinin bire daha yakın olmasından anlaşılmaktadır. Ayrıca doğrunun eğiminin tersi hesaplanarak maksimum adsorpsiyon ($q_{\max}$) değeri 133,3 mg/g fosfat olduğu bulunmuştur. Deneysel olarak elde edilen $q_{\max}$ değerinin 107,1 mg/g olması ve teorik değere yakın olması nedeniyle Langmuir izotermi sentetik analsimin fosfat adsorpsiyonu için uygun bir izoterm olduğunu işaret etmektedir. Fakat grafikler dikkatli incelendiğinde Langmuir için çizilen doğrunun 80 ppm'den düşük konsantrasyonlarda Langmuirden büyük sapmalar gösterdiği dikkati çekmektedir. Benzer bir şekilde Freundlich izoterm doğrusunda 80 ppm konsantrasyonundan sonra bir kırılma yaşadığı ve farklı bir açıyla devam ettiği göze çarpmaktadır. Bu sapmalar bize adsorpsiyonun düşük ve yüksek konsantrasyonlarda farklı adsorpsiyon karakterleri gösterdiğini işaret etmektedir. Bu nedenle diğer grafiklerde bu durum göz önüne alınarak grafikler iki farklı parça halinde ele alınarak incelenecektir. Şekil 4-49'da Langmuir ve

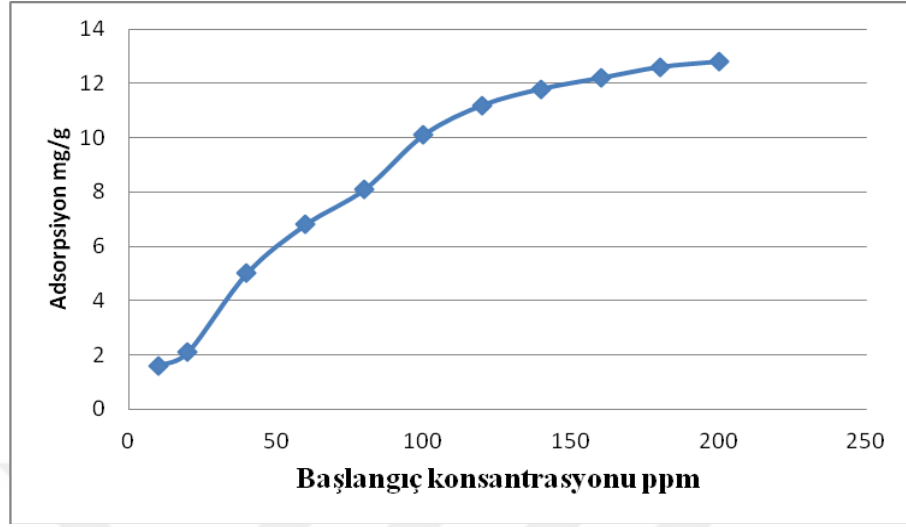
freunlich izotermi budurum göz önüne alınarak tekrar çizilmiş ve teorik hesaplamalar bu grafiklere göre tekrar ele alınmıştır.



Şekil 4.49. Analsimin Fosfat adsorpsiyonunun düşük ve yüksek konsantarsyona göre Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.

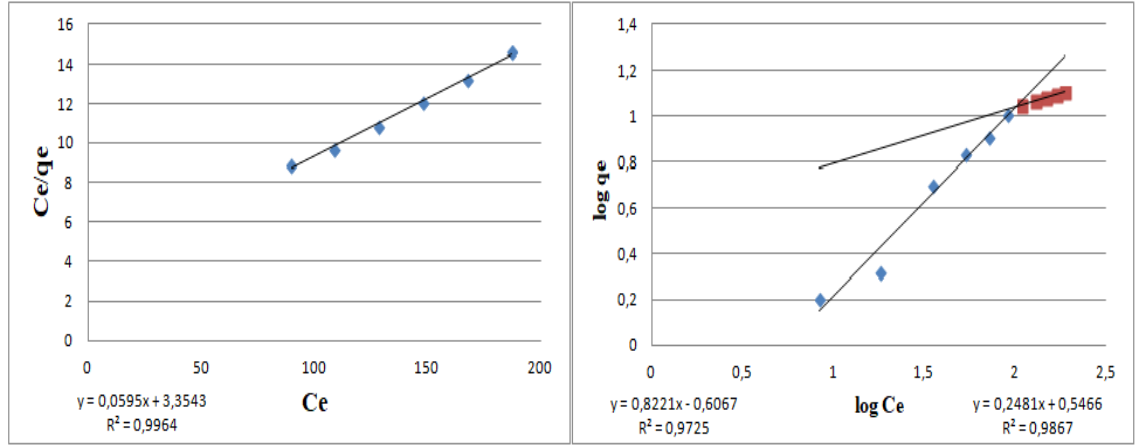
Adsorpsiyon izotermi düşük ve yüksek konsantrasyonlara göre tekrar ele alındığında düşük konsantrasyonlarda Langmuir izoterminden sapmalar görüldüğü ve freundlich izotermine göre hareket ettiği görülmektedir. 80 ppm'in üzerindeki konsantrasyonlarda elde edilen noktalar ile çizilen Langmuir verilerine göre hesaplanan q_{max} değeri 109,9 mg/g olarak hesaplanmıştır ve deneysel olarak elde edilen 107,1 mg/g değere çok yakın bir değerdir. Bu veriler ışığında Analsimin fosfat adsorpsiyonunun 80 ppm altındaki değerlerde Freundlich izotermine 80 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda ise Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği ifade edilebilmektedir.

4.7.2. Analsimin Nitrat Anyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi



Şekil 4.50. Analsimin nitrat adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği

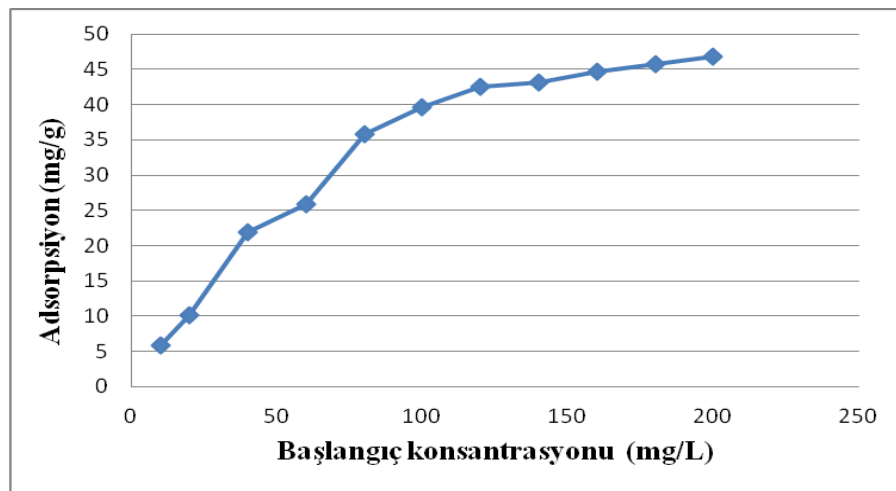
Analsimin en yüksek nitrat adsorpsiyonu yaptığı pH 6'ya ayarlanmış çözeltideki nitrat adsorpsiyonu incelendiğinde adsorpladığı miktarın çözelti konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Langmuir izotermi çizilirken düşük konsantrasyondaki noktaların sapma gösterdiği farkedilmiştir ve izoterm grafikleri Langmuir için yüksek konsantrasyonlarda Freundlich izotermi için hem düşük hemde yüksek konsantrasyonlarda çizilmiştir. Bu veriler ışığı altında analsimin düşük konsantrasyonlarda Freundlich izotermi için R^2 değerinin 0,9725 olduğu tespit edilmiştir. Aynı verilerde Langmuir izotermine R^2 değeri sadece 0,912 olarak tespit edilmişti. Fakat yüksek konsantrasyonlarda izotermilerin R^2 değerleri incelendiğinde Langmuir için 0,9964 Freundlich için ise 0,9867 olduğu bulunmaktadır. Ayrıca teorik olarak hesaplanan q_{max} değerinin düşük konsantrasyonlar dahil edildiğinde 22,88 mg/g olarak bulunurken sadece yüksek konsantrasyonlar ile hesaplandığında 16,8 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel olarak elde edilen en yüksek adsorpsiyon değerinin ise 12,8 mg/g olması yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyonun Langmuire izotermi ile açıklanmaya daha uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.51. Analsimin nitrat adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.

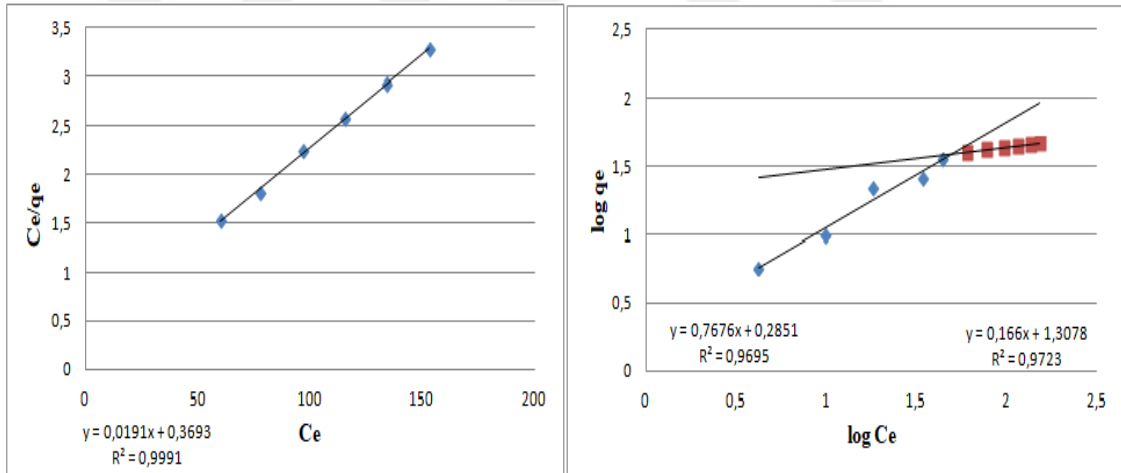
Abdelmoneim 2020 yılında atık sulardan nitrat giderimi için yaptığı araştırmada sıcaklık artışıyla beraber analsimin nitrat gideriminde artış olduğunu tespit etmiş. yapılan çalışmada 25 °C'de %15 civarında olan nitrat gideriminin, 45 °C'de %80 ve 55°C'de yaklaşık %90 olduğu ifade edilmiştir. Abdelmoneim yaptığı çalışmada 92 ppm nitrat konsantrasyonuna sahip 50 mL atık suda, pH 6-8 aralığında, 55 °C sıcaklıkta ve 0,5g sentetik zeolitle çalışma yapmıştır. Abdelmoneim'in 25 °C'de elde ettiği %15'lik adsorpsiyon oranı, bu tezde 25 °C'de elde edilen maksimum adsorpsiyon değerine yakın bir değer olduğu görülmektedir.

4.7.3. Analsimin Amonyum Katyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi



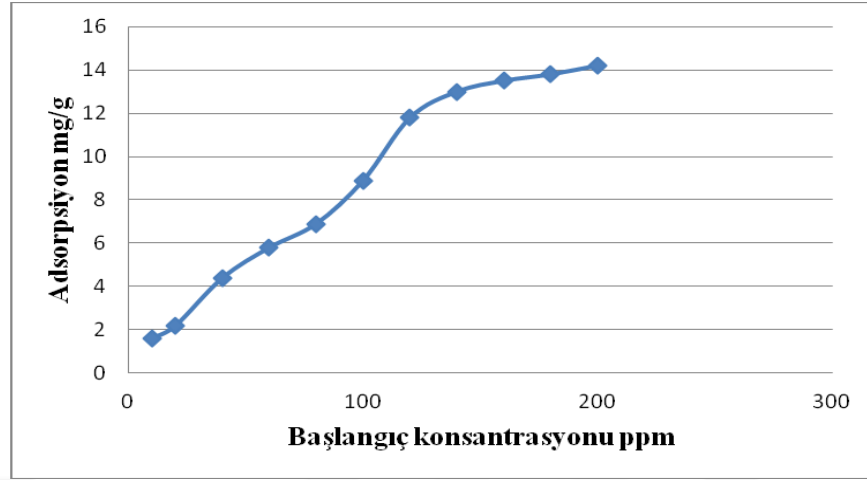
Şekil 4.52. Analsimin amonyumun adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği

Analsimin pH 8.1'e ayarlanmış çözelti ortamında amonyum adsorpsiyonu için çizilen doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich izotermi incelendiğinde R^2 değerlerinin sırasıyla 0,9849 ve 0,9345 olduğu görülmektedir. Fakat grafikler düşük ve yüksek konsantrasyonlara göre iki ayrı parça halinde incelendiğinde düşük değerler içinde Langmuirde sapmalar izlenirken Freundlich için R^2 değeri 0,9695 olarak bulunmuştur. Yüksek değerlerde izotermi karşılaştırıldığında Langmuir ve Freundlich izotermi R^2 değerleri sırasıyla 0,9991 ve 0,9723 olarak elde edilmiştir. Ayrıca q_{max} değerini hesaplamak için kullanılan Langmuir izotermi bütün noktalar kullanılarak elde edilen q_{max} değeri 59,1 mg/g iken sadece yüksek konsantrasyonlara ait değerler kullanılarak elde edilen q_{max} değeri 52,3 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel yöntemlerle elde edilen en yüksek adsorpsiyon değeri 46,8 mg/g olarak ulunmuştur. Deneysel olarak elde edilen q_{max} değerine en yakın değer yüksek konsantrasyondaki veriler ile hesaplanan q_{max} değeri olmasından dolayı yüksek konsantrasyonlarda gerçekleşen adsorpsiyonu en iyi ifade eden izotermi Langmuir izotermi olduğu düşünülmektedir.

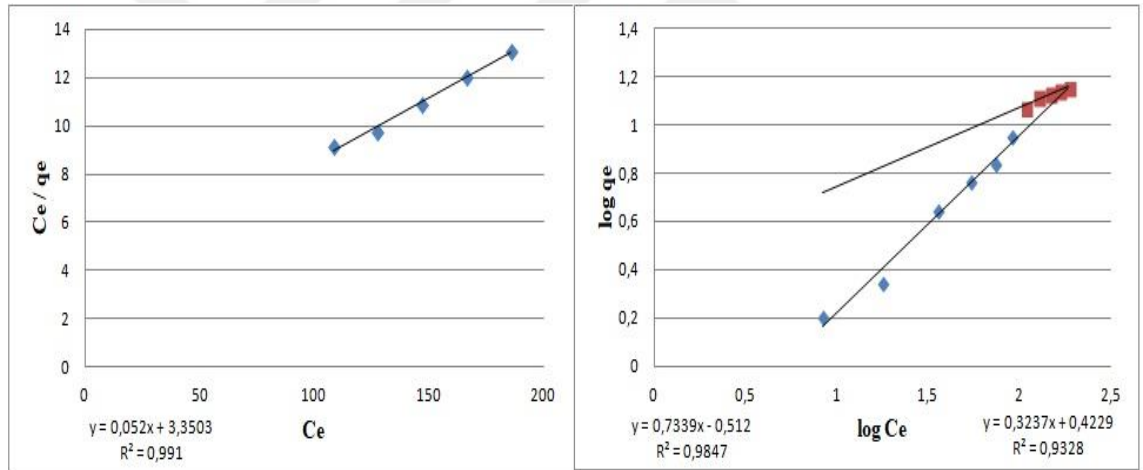


Şekil 4.53. Analsimin amonyum adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri.

4.7.4. Analsimin Potasyum kayonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi



Şekil 4.54. Analsimin potasyum adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği

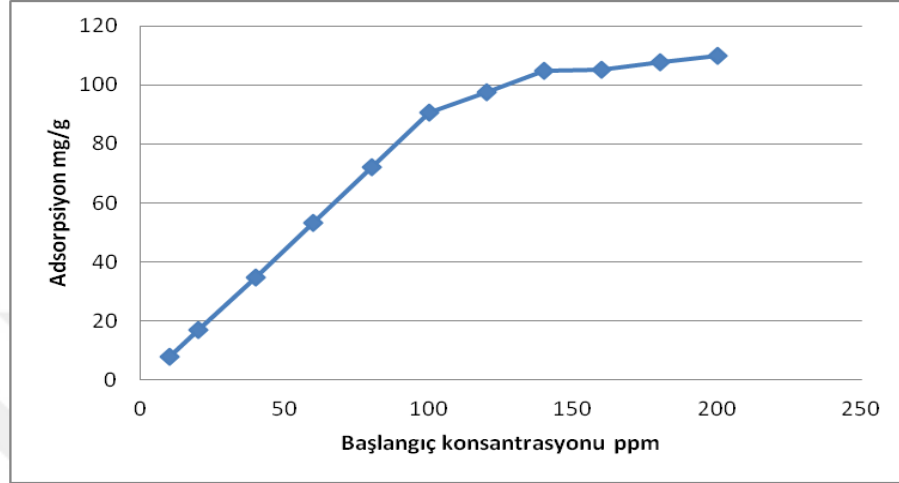


Şekil 4.55. Analsimin potasyum adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri

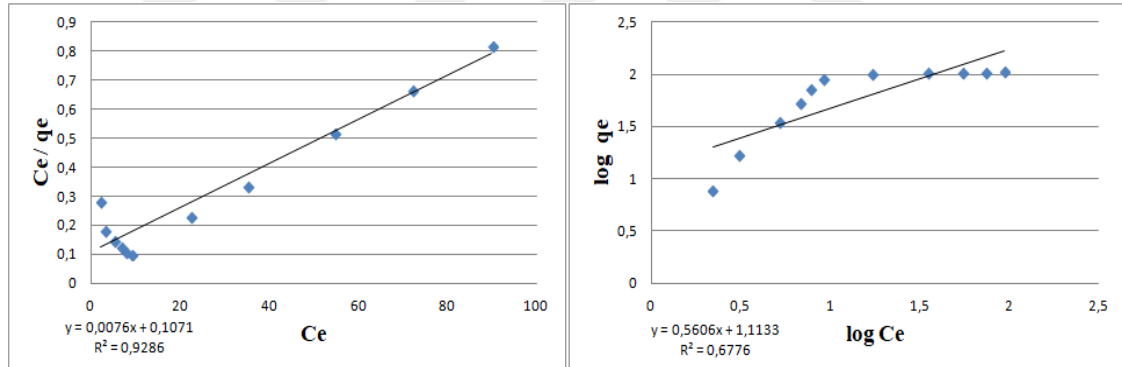
Analsimin pH 8,1'de potasyum adsorpsiyonuna ait izotermi karşılaştırıldığında düşük konsantrasyonlarda elde edilen verilerle beraber çizilen Langmuir izotermi için R^2 değeri 0,7824 olarak bulunurken 100 ppm'in üzerindeki değerler ile çizilen Langmuir izoterm grafiğinin R^2 değeri 0,991 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde düşük konsantrasyon verileri dahil edilerek hesaplanan q_{max} değeri 32,1 mg/g olarak bulunurken iyileştirilmiş Langmuir izoterminden hesaplanan değer 19,2 mg/g olarak bulunmuştur ve deneysel olarak elde edilen değer olan 14,2 mg/g q_{max}

değerine daha yakın bir değerdir. 100 ppm'in altındaki konsantrasyonlarda ise Freundlich izoterm verilerin daha uygun olduğu gözlemlenmektedir.

4.7.5. Faujasitin Fosfat Anyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi



Şekil 4.56. Faujasitin fosfat adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği

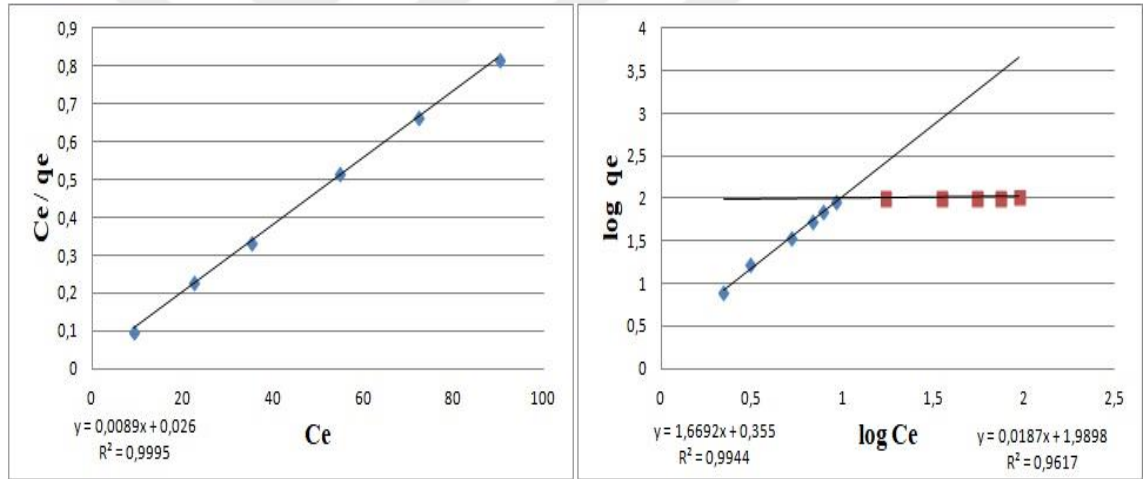


Şekil 4.57 Faujasiti fosfat adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri

Faujasitin pH 4'de fosfat adsorpsiyonuna ait başlangıç konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4-56'da gösterilmektedir. Bu grafik oluşturulurken kullanılan verilerden çizilen Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerine ait grafikler şekil 4-56'da gösterilmektedir. Langmuir izotermi için çizilen grafiği incelediğimiz zaman düşük konsantrasyon değerlerinde çok yüksek sapmalar olduğu göze çarpmaktadır ve düşük konsantrasyon değerlerinin dahil edildiği grafiğin R^2 değerinin 0,9286 olduğu görülmektedir. Aynı grafiğin eğiminden hesaplanan q_{max}

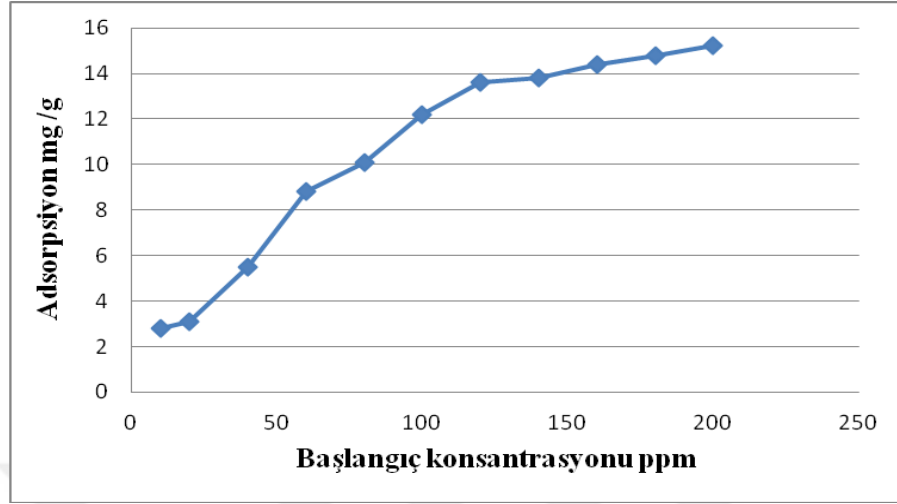
değeride 131,5 mg/g olarak ulunmuştur. Bulunan bu q_{max} değeri deneysel yollarla elde edilen 110 mg/g'lık q_{max} değerinden çok uzaktır. Bu nedenle faujasit için oluşturulacak olan izotermi düşük ve yüksek konsantrasyon olarak iki ayrı şekilde inceleyeceğiz.

Şekil 4-58'de faujasitin fosfat adsorpsiyonu için düşük ve yüksek konsantrasyonlardaki izotermi karşılaştırılmaktadır. Grafikler incelendiğinde düşük konsantrasyonlarda fosfat adsorpsiyonu için elde edilen Freundlich izoterminin R^2 değerinin 0,9944 olduğu görülmektedir ve adsorpsiyonun Freundlich izoterminine göre gerçekleştiğini göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda ise sapmalardan arındırılmış olan Langmuir izoterminin R^2 değerinin 0,9995 olarak hesaplanması ve q_{max} değerinin 112,3 mg/g olarak deneysel q_{max} değeri olan 110 mg/g değerine çok yakın olması yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyonun Langmuir izoterminine uygun olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

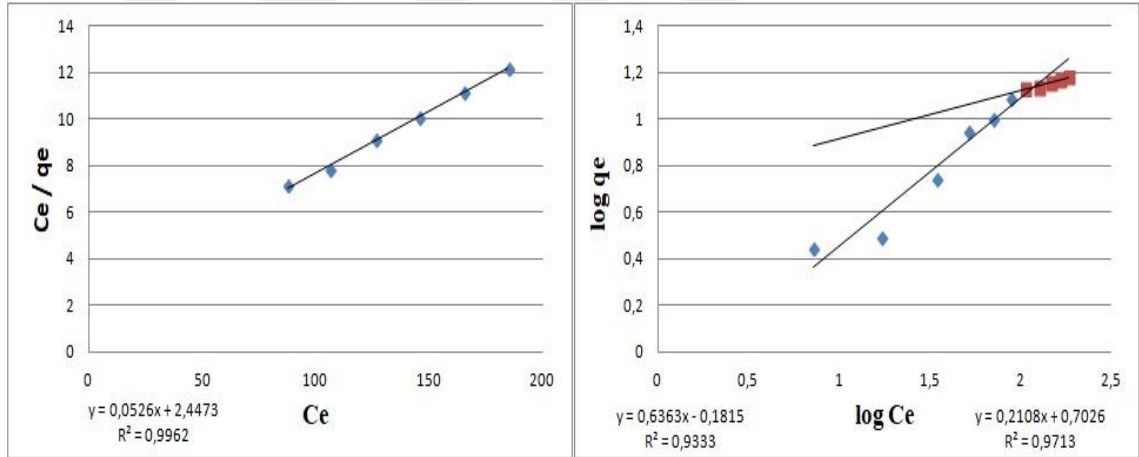


Şekil 4.58. Faujasiti fosfat adsorpsiyonunun düşük ve yüksek konsantrasyonlardaki Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri

4.7.6. Faujasitin Nitrat Anyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi



Şekil 4.59. Faujasitin nitrat adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği

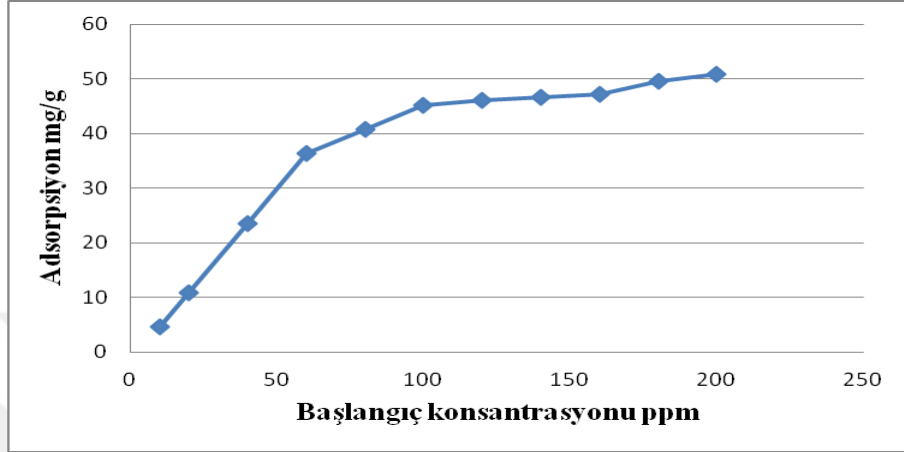


Şekil 4.60. Faujasiti nitrat adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafikleri

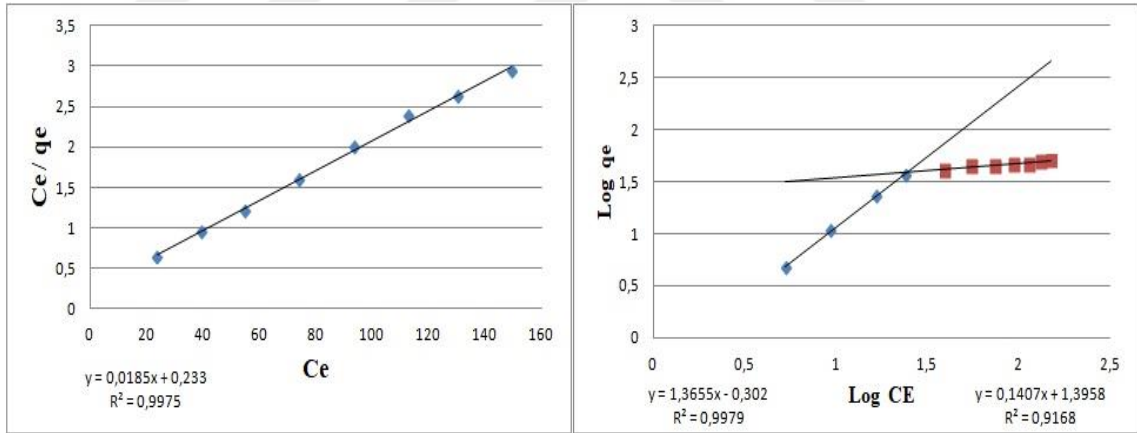
Faujasitin en yüksek nitrat adsorpsiyonu yaptığı ölçülen pH 4 değerinde nitrat adsorpsiyonu için çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi şekil 4-60'da gösterilmektedir. Langmuir izotermi için grafik çizilirken 100 ppm ve üzerindeki konsantrasyonlar değerler için elde edilen noktalar kullanılmıştır. Bu sayede düşük konsantrasyondaki sapma değerleri egale edilerek R^2 değeri 0,9376'dan 0,9962'ye yükselmiştir. Elde edilen yeni doğrunun eğiminden q_{max} değeri 19 mg/g olarak bulunmuştur ve deneysel q_{max} değeri olan 15,2 mg/g değerine yakın bir değer olduğu için faujasit nitrat adsorpsiyonunun yüksek konsantrasyonlarda Langmuir izotermine

göre gerçekleştiği düşünülmektedir. Düşük konsantrasyon değerlerinde ise adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile ifade edilebileceği anlaşılmıştır.

4.7.7. Faujasitin Amonyum Katyonu Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi



Şekil 4.61. Faujasitin amonyum adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği



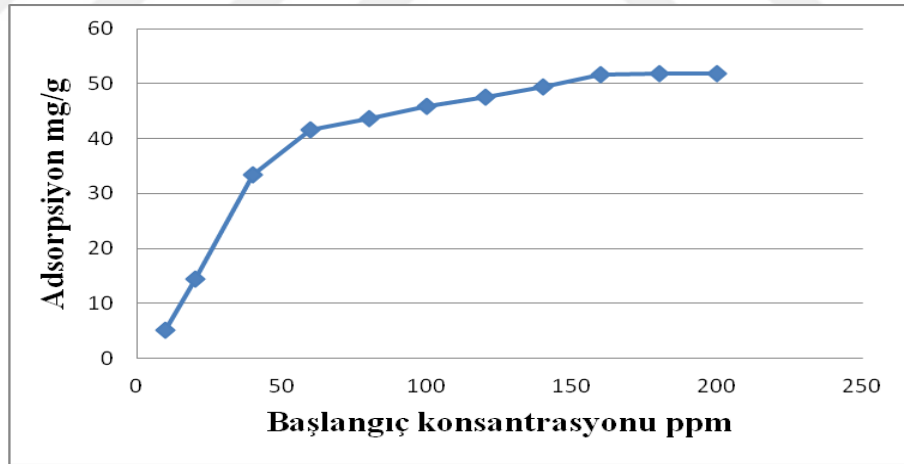
Şekil 4.62. Faujasiti amonyum adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafik

Faujasitin pH 10'da amonyum adsorpsiyonuna ait izotermi şekil 4-62'de gösterilmektedir. Faujasitin amonyum adsorpsiyonu için veriler incelendiğinde 80 ppm altındaki değerlerin Langmuirden sapma gösterdiği farkedilmiştir. Bu nedenle 80 ppm ve üzerindeki değerler kullanılarak Langmuir izotermi çizilmiştir. Benzer bir şekilde Freundlich izotermi düşük ve yüksek konsantrasyonlar ile çizilen grafiğin 80 ppm değerinde bir kırılma noktası olduğu görülmektedir ve bu değer altı ve üstü için ayrı

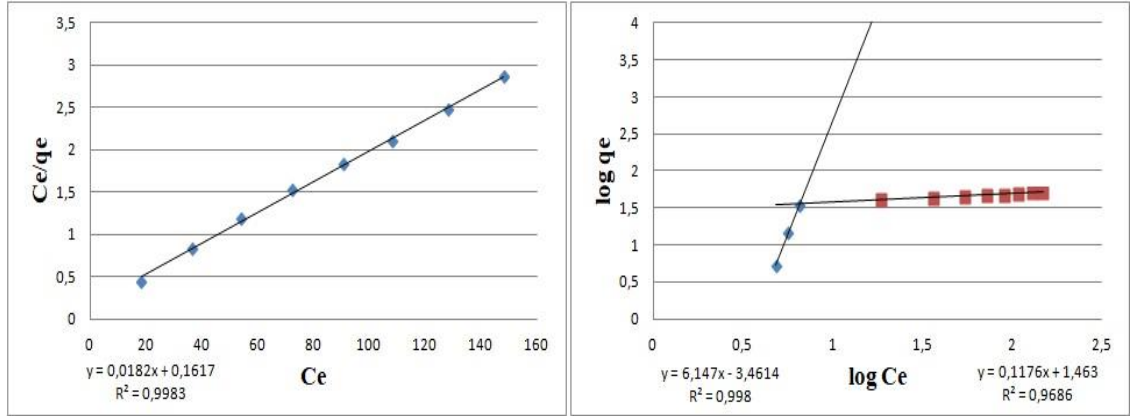
ayrı doğrular oluşturulmuştur. 80 ppm'in altındaki konsantrasyonlarda gerçekleşen adsorpsiyon için Freundlich izoterminin R^2 değeri 0,9979 olarak bulunmuştur. 80 ppm ve üzerindeki konsantrasyonlar için ise Langmuir ve Freundlich izotermelerinin R^2 değerleri sırasıyla 0,9975 ve 0,9168 olarak bulunmuştur. Langmuir izoterminin eğiminden hesaplanan q_{max} değeri 54 mg/g olarak bulunmuştur ve deneysel q_{max} değeri olan 50,8 mg/g değerine yakın olduğu görülmüştür. Böylece 80 ppm ve üzeri değerlerdeki adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Montégut ve arkadaşları (2016) yaptıkları bir çalışmada faujasitin sıvı hayvan dışkısından amonyum ve potasyum adsorplama yeteneğini araştırmışlardır. Çalışmada 25 °C ve 40 °C sıcaklıklarda uygulama yapılmıştır ve faujasitin maksimum amonyum adsorplama miktarı 60 mg/g olarak bulunmuştur. Montégut'un yaptığı çalışmada elde ettiği sonuç ile bu tezde deneysel yolla elde edilen 50,8 mg/g adsorpsiyon miktarları ve hesaplanarak elde edilen q_{max} 54 mg/g adsorpsiyon değerlerinin birbirleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmektedir.

4.7.8. Faujasitin Potasyum Katyonu Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi



Şekil 4.63. Faujasitin potasyum adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuna karşı grafiği



Şekil 4.64. Faujasiti potasyum adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait grafik

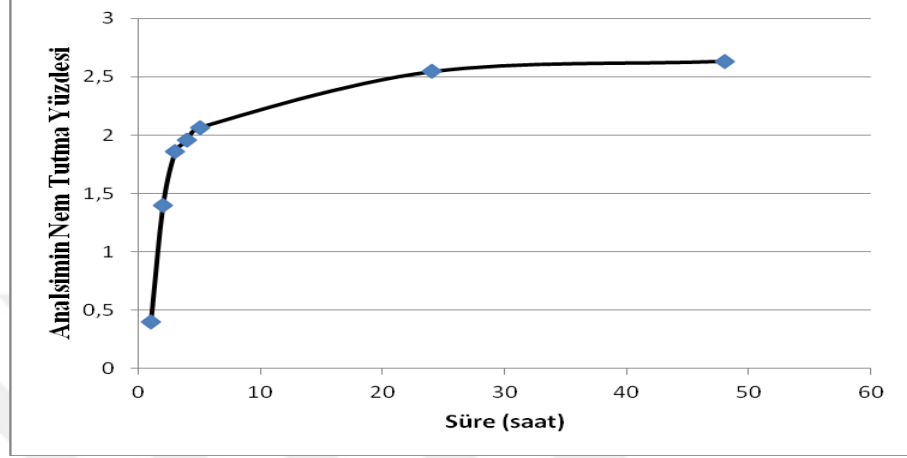
Faujasitin potasyum adsorpsiyonu için çizilen konsantrasyona karşı adsorpsiyon grafiği incelendiğinde 20 ppm ve üzerindeki konsantrasyonlar ile çizilen izotermelerin doğrusallıktan sapma göstermediği farkedilmiştir. Bu değerler ele alınarak çizilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin R^2 değerleri sırasıyla 0,9983 ve 0,9686 olarak bulunmuştur. Ayrıca Langmuir izoterminden eğiminden hesaplanan q_{max} değeri 54,9 mg/g olarak bulunmuştur ve bu değer deneysel olarak bulunan 51,8 mg/g değerine oldukça yakın bir değer olduğu için faujasitin potasyum adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile ifade edilmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir. Montégut ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptıkları çalışmada faujasitin potasyum adsorpsiyonu için elde ettikleri değer 35 mg/g olarak bulunmuştur. Sentetik olarak ürettiğimiz faujasitin daha yüksek bir adsorpsiyon göstermesindeki temel neden çözelti ortamındaki diğer molekül ve iyonların matriks etkisi ve çözelti pH'sının etkisi olabileceği düşünülmektedir.

4.8. Analsimin ve Faujasitin Havadaki Nemi Adsorplama Özelliği

4.8.1. Analsimin Havadaki Nemi Adsorplama Özelliği

İçi boşaltılmış ve su eklenmiş olan desikatör içinde ayarlanan düzenekte 20°C'de % 55-60 oranında bağıl neme sahip ortam hazırlanmıştır. Sentetik analsim etüvde kurutulup sabit tartıma getirilmiştir. Ölçümlere yaklaşık 3 gün boyunca devam edilmiştir fakat ikinci günden sonra ki ölçülen artışın çok küçük olması nedeniyle ilk 48 saat için grafik çizilmiştir. Yapılan çalışma neticesinde analsimin iki günlük süreç

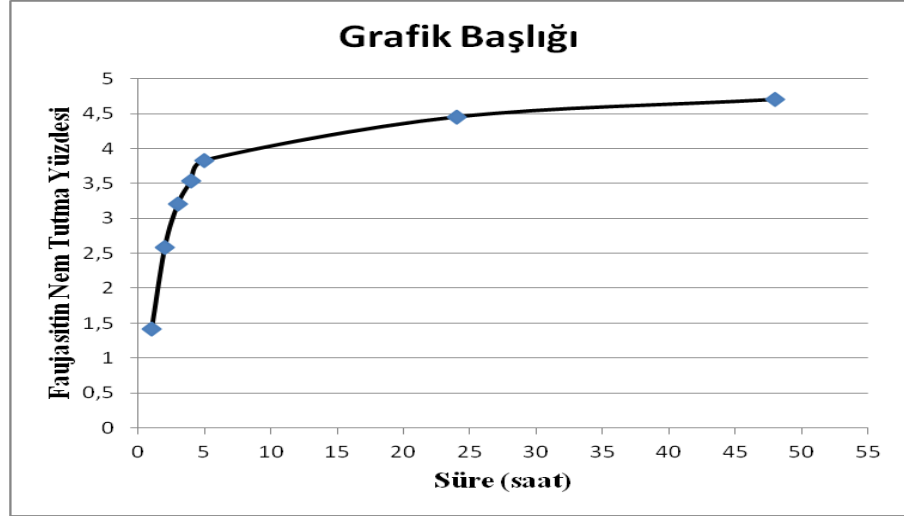
içinde maksimum nem tutma kapasitesinin 100 gram analsim için 2,63 g olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4-65 incelendiğinde ilk 6 saat içinde maksimum adsorpsiyona çok yakın bir değer elde ettiği sonrasında nem adsorplama hızının oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.65. Analsimin havadaki nemi adsorplama yüzdesi

4.8.2. Faujasitin Havadaki Nemi Adsorplama Özelliği

Sentetik faujasitin 20 C°'de %55-60 oranında bağıl neme sahip havadaki nemi adsorplama yüzdesi Şekil 4-66'da verilmiştir. Faujasitin 48 saat sonunda maksimum nem adsorplama yüzdesi 100 g faujasit için 4,7 g olarak bulunmuştur. Faujasite ait izoterm incelendiğinde analsime oranla daha yüksek nem tutma kapasitesine sahip olduğu fakat maksimum doygunluğa ulaşma süresinin yaklaşık 24 saat olduğu fark edilmiştir.



Şekil 4.66. Faujasitin havadaki nemi adsorplama yüzdesi

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Teknolojinin ilerlemesiyle beraber dünya üzerindeki metal kullanımı ve bu kullanıma bağlı olarak metal atıkların çoğalması her geçen gün biraz daha artış göstermektedir. Çelikten sonra dünya üzerinde en çok kullanılan metal olan alüminyum birçok sektörde fazlaca kullanılması beraberinde fazlaca atık oluşturmaları ve bu atıkların zaman içinde doğal kaynakları kirletmesi kaçınılmaz bir durumdur. Bu sebepten dünya genelinde madenleri birçok kez eritip geri kullanıma kazandırılmaktadır. İçecek kutuları, otomobil parçaları ve benzeri alüminyum kaynakları defalarca eritilip tekrar kullanılabilirler. Eritme işlemleri esnasında yüksek sıcaklıklara çıkılmakta dolayısıyla fazlaca enerji harcanmaktadır. Bu çalışmada alüminyum folyolar her hangi bir sıcaklıkla eritme işlemi uygulamadan NaOH çözeltisi içinde çözülerek sentetik zeolit yapımında kullanılmıştır. Alüminyum folyodan üretilen sentetik analsim ve sentetik faujasitin üretimi için gerekli olan optimum sıcaklık ve süre belirlenmiştir. Yapılan çalışmada tüm proses boyunca alüminyumun erime sıcaklığı olan 650°C'ye çıkılmamıştır. Sentezlenen analsim ve faujasitin XRD, SEM ve BET analizleri yapılarak zeolitler karakterize edilmişlerdir. XRD difraktomları incelendiğinde zeolit sentezleri için ihtiyaç duyulan en düşük sıcaklık ve zeolit kristallerinin oluşabilmesi için ihtiyaç duyulan en düşük süre belirlenmiştir. Optimize edilen sentez süre ve sıcaklıkları analsim sentezi için 170°C sıcaklıkta, 96 saatlik olgunlaştırma süresi yeterli olurken kalsinasyon işlemi için 550 °C'de 5 saat bekletilmiştir. Faujasit sentezi için 70°C'de 96 saatlik olgunlaştırma ve kalsinasyon işlemi için 550 °C'de 5 saat bekletilmiştir.

Zeolitlerin farklı pH değerlerinde anyon ve katyonlara olan ilgisinin değişebileceği göz önüne alınarak zeolitlerin sıfır şarj noktaları ve en yüksek oranda adsorpsiyon yaptığı noktalar potasyum nitrat çözeltisi kullanılarak bulundu. Bu değerler analsim için pH: 6, pH_{pzc}:7.2 ve pH: 8.1 olarak tespit edilirken faujasit için bu değerler pH:4, pH_{pzc}: 8.5 ve pH10 olarak bulunmuştur.

Atığa dönüşecek olan alüminyum folyodan üretilen zeolitlerin çevre için faydalı olabilecek kullanım alanlarının araştırılması amacıyla PO₄³⁻, NO₃⁻, K⁺ ve NH₄⁺ iyonlarını adsorplama yetenekleri farklı pH değerlerinde araştırıldı. Zeolitlerin 100 ppm iyon konsantrasyonlarındaki 6 saatlik adsorpsiyon süresi sonucunda en yüksek adsorpsiyon oranları ve pH'ları analsim için pH:6'da PO₄³⁻ adsorpsiyonu 86,89 mg/g ve NO₃⁻ adsorpsiyonu 7,32 mg/g olarak bulunmuştur. Analsimin pH:8,1 değerindeki 100

ppm'lik çözeltileri için maksimum katyon adsorpsiyon verileri NH_4^+ için 37,77 mg/g iken K^+ için 7,4 mg/g olarak bulunmuştur. Faujasitin maksimum adsorpsiyon yaptığı iyon miktarlarını farklı pH değerlerine göre sıralayacak olursak pH:4 değerinde PO_4^{3-} adsorpsiyonu en çok 88,68 mg/g, NO_3^- adsorpsiyonu en çok 10,14 mg/g olarak bulunmuştur. Faujasitin pH:10 çözeltilerindeki en yüksek adsorpsiyonu NH_4^+ iyonu için 39,58 mg/g iken K^+ iyonu için en yüksek adsorpsiyon miktarı 32,7 mg/g olarak ölçülmüştür. Diğer pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon sonuçları yukarıda verilen değerlere oranla daha düşük olmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği için yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler tablolaştırıldığı zeolitlerin adsorpsiyon kinetiklerinin çoğunlukla pseudo ikinci dereceden tip bir modeline uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Zeolitlerin PO_4^{3-} , NO_3^- , K^+ ve NH_4^+ iyonlarının her biri için maksimum adsorpsiyon yaptıkları pH değerleri ve adsorpsiyon miktarlarının elde edilmesinin ardından zeolitlerin iyonlar için belirlenen pH değerlerindeki izoterm çalışmaları yapılarak elde edilen verilerden lineerleştirilmiş Langmuir ve Freundlich izotermi çizilerek maksimum adsorpsiyon yetenekleri hakkında hesaplamalar yapıldı. Bu hesaplamalar sonucunda elde edilen q_{max} değerleri ile deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen en yüksek adsorpsiyon değerlerinin karşılaştırılması yapıldığında hesaplanan q_{max} değerlerinin daha yüksek değerler olduğu gözlemlendi. Bu karşılaştırma sonucunda daha yüksek konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılması durumunda deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon değerlerinin bir miktar daha artabileceği anlaşılmıştır. Deneysel çalışmalar neticesinde 200 ppm'lik çözeltilerden ölçülen en yüksek adsorpsiyon verileri analsimin PO_4^{3-} için 107,1 mg/g, NO_3^- için 12,8 mg/g, K^+ için 14,2 mg/g ve NH_4^+ için 46,8 mg/g olarak bulunmuştur. Faujasit için deneysel olarak elde edilen en yüksek adsorpsiyonlar PO_4^{3-} iyonu için 110 mg/g, NO_3^- için 15,2 mg/g, K^+ için 51,8 mg/g ve NH_4^+ için 50,8 mg/g olarak bulunmuştur. Sentetik analsimin düzeltilmiş Langmuir izotermi eğimlerinden hesaplanarak bulunan q_{max} değerleri PO_4^{3-} için 109,9 mg/g, NO_3^- için 16,8 mg/g, K^+ için 19,2 mg/g ve NH_4^+ için 52,3 mg/g olarak bulunmuştur. Sentetik faujasitin Langmuir izoterminden hesaplanarak bulunan q_{max} değerleri PO_4^{3-} için 112,3 mg/g, NO_3^- için 19 mg/g, K^+ için 54,9 mg/g ve NH_4^+ için 54 mg/g olarak bulunmuştur. Sentetik zeolitlere ait izoterm modelleri incelendiğinde Langmuir izotermi düşük konsantrasyonlarda elde edilen noktaların izoterm doğrusunda sapmalara yol açtığı görülmektedir. Aynı şekilde Freundlich izotermi

dikkatlice incelendiğinde belirli bir konsantrasyon noktasından sonra izotermelerde bir kırılma noktası olduğu ve izotermelerin bu kırılma noktasının altı ve üstü için ayrı ayrı değerlendirilmeleri gerektiği anlaşılmıştır. Bu nedenle Langmuir izotermi çizilirken sapma veren düşük konsantrasyon değerleri hariç tutularak nispeten yüksek konsantrasyondaki noktalar dikkate alınarak Langmuir izotermi çizilmiştir ve q_{max} değerleri bu doğruların eğiminden hesaplanarak bulunmuştur.

Freundlich izotermi çizilirken düşük ve yüksek konsantrasyonlar için ayrı ayrı doğrular ve bu doğruların R^2 değerleri dikkate alınarak yorum yapılmıştır. Nispeten düşük derişimlerde genellikle zeolitlerin Freundlich izoterm modeline uygun adsorpsiyon yaptıkları anlaşılmıştır.

Üretilen analsim ve faujasitin nem tutma yetenekleri 100 gram zeolit için sırasıyla 2,63 g ve 4,7 g olarak bulunmuştur. Üretilen zeolitlerin havadaki nemi tutma özellikleri kurak bölgelerde sabaha karşı soğuyan ve nemi artan bölgelerdeki nemi bünyesine hapsederek bitkilerin havadaki nemden gün içinde nispeten daha kurak geçen saatlerde yararlanmasını yardımcı olabilir.

Sentetik zeolitlerin adsorplama özellikleri dikkate alındığında sudan iyonların uzaklaştırılmasında filitre olarak kullanılabilecekleri gibi zirai amaçla gübre katkı maddesi olarak değerlendirilebilirler. Gübre katkı maddesi olarak bitki için yararlı olan PO_4^{3-} , NO_3^- , K^+ ve NH_4^+ iyonlarını bünyesinde tutarak yağmur ve benzeri nedenlerle gübrenin topraktan uzaklaşmasını engelleyebilir. Böylelikle fazlaca gübre kullanılmasını engelleyerek bitki gelişimindeki masrafları düşürebilir. Ayrıca fazla gübreleme ile oluşabilecek toprak ve yer altı suları kirliliğinin önüne geçilebilir. Sentezlenen zeolitler ile kirli sulardan iyon ve ağır metal giderimi çalışılabilir.

Zeolitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde analsim zeolitinin yapısında görülen büyük boyutlu boşlukların kristallenmenin hızlıca gerçekleşmesi nedeniyle oluşan düzensiz boşluklar olduğu düşünülmektedir. Bu durumun önüne geçmek için zeolit kristallenme süresinin uzatılması ve daha uzun sürede oluşan kristallerin boşlukları daha düzenli bir şekilde dolduracağı düşünülmektedir. Daha sonraki yapılacak çalışmalarda bekleme süresi olarak 96 saat yerine iki hafta ve bir ay gibi süreler denenmesi ve ardından oluşan yapıların SEM görüntülere alınarak karşılaştırma yapılması önerilebilir.

Abdelmoneim'in yaptığı çalışmada sıcaklık artışıyla beraber analsimin nitrat adsorpsiyonunun artış gösterdiği ifade edilmektedir. Bu çalışma baz alınarak ilerki

Çalışmalarda 50 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda sentetik analsim ve faujasitin farklı iyonlara karşı adsorpsiyon kapasitelerindeki değışim araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- Abdelrahman, E.A., Abou El-Reash, Y. G., Youssef, H. M., Kotp, Y. H. and Hegazey, R. M. (2021). Utilization of rice husk and waste aluminum cans for the synthesis of some nanosized zeolite, zeolite/zeolite, and geopolymer/zeolite products for the efficient removal of Co (II), Cu (II), and Zn (II) ions from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, 401, 123813.
- Abdelmoneim, A.A., Abdul-Moneim, M., Geies, A. A., and Farghaly, S. O. (2020). Synthesis, characterization and application of analcime to control nitrate ions from the ground water samples from Wadi El-Assiuti–Egypt as a low-cost and locally available adsorbent. In IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering** (Vol. 975, No. 1, p. 012013). IOP Publishing.
- Acartürk, F., Agabeyoglu, I., Celebi, N., Degim, T., Degim, Z., Doğanay, T. and Tırnaksız, F. (2009). Reaksiyon kinetiği ve stabilite. Modern farmasotik teknoloji, **Türkiye Eczacılar Birliği Eczacılık Akademisi Yayını**, Ankara.
- Akay, O. E., Gizlenci, Ö. S. and Sönmez, K. 2018. Bir kurutma sisteminde kullanılan zeolit kurutma yatağının adsorpsiyon performansının deneysel olarak incelenmesi. **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 21(1), 100-106.
- Apak, R. and Hızal, J. 2012. Hüyük Asitler Varlığında Ağır Metal Adsorpsiyonunun Temel Özellikleri, **Modelleme İlkeleri Ve Çevresel Boyutları**.
- Armbruster T. ve Gunter M. E., 2001. Crystal Structures of Natural Zeolites. Reviews in Min. And Geochem. Vol. 45. **Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications**, 1-116
- Altıntığ, E. 2007. Kırmızı çamurdan yapay zeolit sentezi. **Sakarya Üniversitesi**.
- Atkins. P.W., 2001, Fizikokimya, **Bilim Yayıncılık**, Ankara.1.baskı.849s.
- Ayan, S.,2001. Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Zeolit Kullanılabilirliği. **Doğu Akdeniz Ormancılık Araştırma Müdürlüğü Doa Dergisi** (Journal of DOA). 7 : 97-111. Kastamonu
- Ayan, S. (2002). Fidan yetiştiriciliği ve ağaçlandırma çalışmalarında zeolit mineralinin kullanımı.
- Aytekin, A., 2012. Zeolit Katkılı Kitosan Esaslı Yara Örtücü Membran Karakterizasyonu. **Marmara Üniversitesi**, Tekstil Anabilim Dalı. İstanbul.
- Azambre, B., Chebbi, M. and Hijazi, A. 2020. Effects of the cation and Si/Al ratio on CH3I adsorption by faujasite zeolites. **Chemical Engineering Journal**, 379, 122308.
- Azizi, S. N. and Ehsani Tilami, S. 2009. Recrystallization of Zeolite Y to Analcime and Zeolite P with d-Methionine as Structure-Directing Agent (SDA). **Journal of inorganic and general chemistry**.
- Bal, A., Özkahraman, B., Gök, M. K. and Acar, I. 2014. Sodyum Akrilat Esaslı Hidrojel ve Kriyojellerin Şişme, Adsorpsiyon ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. **Pamukkale University Journal of Engineering Sciences**, 20(7).
- Baran, S. 1995. Katı atık (çöp) depo yerlerinin seçimi ve inşasındaki bazı ana hususlar. **Jeoloji Mühendisliği Dergisi**, 46, 52-54.
- Baran, E., 2012. Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. Yüksek lisans tezi, **Kilis Yedi Aralık Üniversitesi**, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kilis.

- Baylan, N., 2013. Bentonit ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli Ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi (Doctoral dissertation, **İstanbul Teknik Üniversitesi**, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Bejar, A., Chaabene, S. B., Jaber, M., Lambert, J. F., and Bergaoui, L. 2014. Mn-analcime: Synthesis, characterization and application to cyclohexene oxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, 196, 158-164.
- Bekkum, H.V., Flanigen, E.M. and Jansen, J.C., 1991. Introduction to Zeolite Science, **Elsevier**, Amsterdam.
- Beycan Tatanoğlu, Ö., Koçkal, N.U. 2020. Burudur Bölgesi Pomza ve Balıkesir-Bigadiç Bölgesi Zeolitinin İnce Agregat Olarak Yapı Malzemelerinde Kullanılması. İnşaat Teknolojisi Programı, Antalya Akev Üniversitesi, **MTA Dergisi** (2020) 161:195-204
- Bilgin, Ö. 2009. Gördes zeolitlerinin hammaddesel özelliklerinin incelenmesi ve değişik sektörlerde kullanılabilirliğinin araştırılması (Doctoral dissertation, **DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**).
- Bilgin, Ö. and Ercüment, K. O. Ç. 2013. Doğal zeolitlerin çevre kirliliği kontrolünde kullanımı. **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi**, 6(1), 169-174.
- Breck, D.W. 1974 . Molecular Sieves: Structure, Chemistry And Use, **Wiley and Sons**, p.1-771, New York.
- Budak, T.B. 2013. Removal of heavy metals from wastewater using synthetic ion exchange resin. **Asian Journal of Chemistry**, 25(8), 4207-4210.
- Bürküt, Y., Esenli, V., Çelenli, A. 1997. Bigadiç Zeolitik Tüflerinin Bazı Katyonik İyon Değiştirme Yetenekleri, Su ve Çevre Sempozyumu 97, **TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası**, Yayın No. 46, 199-204. İstanbul.
- Çağlar, E., 2016. Glikoz Esaslı Yapıların Fonksiyonlaştırma Yolu İle Adsorpsiyon Özelliklerinin İyileştirilmesi. **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**. 49. Ankara.
- Çelik, C., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altıok, H., Bayram, A. and Odabaşı, M. 2017. Koku Oluşumuna Neden Olan Uçucu Organik Bileşiklerin Zeolit Adsorpsiyonu İle Giderimi. VII. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu, 265-277.
- Çınar, Ş.F. 2021. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri ve Kinetiğinin Araştırılması. **Kastamonu Üniversitesi**. Araştırma Projesi, Kastamonu.
- Çulfaz, A., 1984. Batı Anadolu Doğal Klinoptilolitlerinin Karakterizasyonu ve Kation Dioksit Tutma Özellikleri. **Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu, Mühendislik Araştırma Grubu**. proje no. MAG 624.
- Demir, E., Yalçın, H. 2014. Absorbentler: Sınıflandırılması, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi**, 7 (2): 70-79.
- Demirel, H., Akasani, B., Öztürk, H. 1989. Zeolit Çimento Üretiminde Kullanım Olanakları, Hacettepe Üniversitesi, **Maden Mühendisliği Bölümü**, Ankara.
- Dincer, I., and Rosen, M. 2002. Thermal energy storage: Systems and Applications. **John Wiley and Sons**, 237pp New York, USA.
- Dyer, A., 1989. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. **Wiley**, 213 p, Chichester.
- Dyer, A., Tangkawanit, S., and Rangsiwatananon, K. 2004. Exchange diffusion of Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ into analcime synthesized from perlite. **Microporous and mesoporous materials**, 75(3), 273-279.

- El Haddad, M., Mamouni, R., Saffaj, N., and Lazar, S. 2012. Removal of a cationic dye–Basic Red 12–from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, 12(1), 48-54.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science** 280, 309-314.
- Ersoy, B. 2000. Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması (Doctoral dissertation, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**).
- Yılmaz, F. 2016. Alüminyumda Geri Dönüşümün Artan Önemi.
- Filiz, E. 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi. **İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**. İstanbul.
- Flanigen E M, Broach R W, Wilson S T. 2010. In: Kulprathipanja S ed. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Weinheim: **Wiley-VCH**.
- Fırat B., 2007, Atık sulardan kurşun (II) ve bakır(II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kimya Mühendisliği Bölümü, 134 s.
- Frasing, T., and Leflaive, P. 2008. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. **Microporous and Mesoporous materials**, 114 (1-3), 27-63.
- Genç, N., 1992.İçme Suyundan Nitrat Giderimi, **Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği**, Yüksek Lisans Tezi, 96, Samsun.
- Güçlüer, K. 2016. Zeolit ve Metakaolinin Gazbeton Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması. **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 16(2), 338-343.
- Güldaş, M., Canbaz, M., and Orhan, M. 2021. Zeolit Katkısının Antibakteriyel ve Kendi Kendini Temizleyen Harç Özelliklerine Etkisi. **Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi**, 10(3), 987-998.
- Gülen, J., Zorbay, F., and Arslan, S. 2012. Zeolitler ve kullanım alanları. **Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi**, 2(1), 63-68.
- Günay, D. 2017. Teknoloji nedir? Felsefî bir yaklaşım. **Yükseköğretim ve Bilim Dergisi**, (1), 163-166.
- Hessou, E. P., Kanhounon, W. G., Rocca, D., Monnier, H., Vallières, C., Lebègue, S., and Badawi, M. 2018. Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation. **Theoretical Chemistry Accounts**, 137(12), 1-12.
- İleri, R., Çakır, G. 2006. Bakır İyonlarının (Cu) Sıvı Ortamdan Biyosorpsiyonla Gideriminin İzoterm Sabitlerinin Matlab Programı İle Belirlenmesi. **Ekoloji**, 15(59), 8-17.
- Jacobs, P. A., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., and van Bekkum, H. 2001. Introduction to zeolite science and practice. **Elsevier**.
- Kahraman, F. 2014. Kozmetik Alanda Zeolit (Klinoptilolit)’İN Önemi. **Kozmetik Kimyası, Üretimi, Standardizyonu Kongresi**. Antalya.
- Kahraman, İ. 2010. Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktiflenmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, **Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara.

- Kang, Y., Im, B., Choi, J. J., Yoon, J. H., and Kim, D. G. 2022. Synthesis of Analcime Zeolite Using Al and Si from Waste Resources for the Removal of Pb/Cd Ions from Aqueous Solution. **Archives of Metallurgy and Materials**, 67.
- Kantar, M. 2014. Zeolit A Yapısına Bazı Moleküllerin Adsorpsiyonunun Bilgisayar Simülasyonu Ve Animasyonla Gösterimi (Doctoral dissertation, **Anadolu University** (Turkey).
- Kavak, D. 2004, Adsorpsiyonla bor giderimini etkileyen parametrelerin ve optimum değerlerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**, 116 s
- Kertmen, M., 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**, Kahramanmaraş.
- Kılıçer, T. 2006. Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesi atık suyunun aktif karbon, zeolit ve ozon kullanılarak arıtımının incelenmesi. **İnönü Üniversitesi**. Malatya.
- Kıvanç, B. 2011. Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi . **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**. Eskişehir.
- Klabunde, K. J., Richards, R. M., 2009. Nanoscale Materials in Chemistry, **John Wiley and Sons**, New Jersey.
- Köktürk, U. 1995. Zeolit Madenciligi ve Çevre Sağlığına Etkileri. **Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu**. Dokuz Eylül Üniversitesi. İzmir.
- Kusakabe, K., Kuroda, T., Uchino, K., Hasegawa, Y., and Morooka, S. 1999. Gas permeation properties of ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes. **AIChE journal**, 45(6), 1220-1226.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum, **Journal of The American Chemical Society**, 40, S.1361 - 1403.
- Liu, Y., Yan, C., Zhang, Z., Wang, H., Zhou, S., and Zhou, W. 2016. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution. **Fuel**, 185, 181-189.
- Mgbemere, H. E., Ekpe, I. C. and Lawal, G. I. 2017. Zeolite synthesis, characterization and application areas: a review. **International Research Journal of Environmental Sciences**, 6(10), 45-59.
- Ming, D. W., and Mumpton, F. A. 1989. Zeolites in soils. **Minerals in soil environments**, Chapter 18, 1, 873-911.
- Montégut, G., Michelin, L., Brendlé, J., Lebeau, B., and Patarin, J. 201. Ammonium and potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolites. **Journal of environmental management**, 167, 147-155.
- Mumpton, F.A., 1983. The Role of Natural Zeolites in Agriculture Zeo - **Agriculture use of Natural Zeolites in Agriculture** (ed. Wilson. 6 Paundand F.A. Mumpton) pp.3-27.
- Novembre, D., and Gimeno, D. 2021. Synthesis and characterization of analcime (ANA) zeolite using a kaolinitic rock. **Scientific Reports**, 11(1), 1-9.
- Pelmenschikov, A. G., Paukshtis, E. A., Edisherashvili, M. O., and Zhidomirov, G. M. 1992. On The Loewenstein Rule And Mechanism Of Zeolite Dealumination. **The Journal of Physical Chemistry**, 96(17), 7051-7055.

- Örkün, Y., 2011. Fındık Kabuğundan Fiziksel Ve Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, **İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi. 36 sf. İstanbul.
- Öz, B., 2012. Doğal Zeolitlerin Modifiye Edilmesiyle Elde Edilen Anyonik Reçinelerin Sulardaki Bazı Metal İyonlarının Gideriminde Kullanımı, **Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği**, Yüksek Lisans Tezi, 83 sf., Çorum.
- Özcan, N., and Saloğlu, D. 2019. Sulu Çözeltilerden Naproksen Gideriminde Aktif Karbon İçeren Aljinat Kompozitleri. **In SETSCI Conference Proceedings** (Vol. 4, No. 6, pp. 12-15).
- Özdemir, Ö., D. 2014. Tunçbilek Uçucu Külünden Zeolit-X Sentezi ve Adsorbent Olarak Kullanımının İncelenmesi. **Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**. İstanbul.
- Sabah, Y., Sabah, E., and Berktaş, A. 2011. Doğal Zeolitlerin (Klinoptilolit) Su Yumuşatımında Kullanımı. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 5(3), 1155-1161.
- Sakızcı, M. 2016. Investigation of thermal and structural properties of natural and ion-exchanged analcime. **Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering**, 17(4), 724-734.
- Sarıkaya, Y., 2005, Fizikokimya, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 6.baskı, 1151s.
- Sektörel Atık Kılavuzları., 2016. Birincil ve İkincil Alüminyum Üretimi. **T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü**. Ankara. <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/editordosya>. Birincil ve ikincil Alüminyum Üretimi Kılavuzu.pdf
- Selimoğlu, S., 2016. Fluoride Adsorption Onto Alumina Loaded Natural Zeolite From Aqueous Solution. **Republic Of Turkey Yıldız Technical University Graduate School Of Natural And Applied Sciences.**, İstanbul.
- Serezli, R., and Tabak, A. 2013. Ünye Bentoniti ile Sulu Ortamdan Amonyum (NH₄) Adsorpsiyonu. **Ekoloji**, 22(87), 35-42.
- Sezgin, Ö., Altıntaş, E ve Sevinç, V., 2002. Alüminyum klorürden zeolit sentezi. **SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 6. Cilt, 2. Sayı.
- Shevchuk, V., Macyak, O., and Babyak, L. 2007. Obtaining Of High-Octane Components By Conversion Of Hydrocarbon Raw Material On High-Silica Zeolites. **Chemistry and Chemical Technology**, 1, 41-44. Ukrayna.
- Sirkecioğlu, A., 1993. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH₄⁺ Değişimi ve CO₂ Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, Doktora Tezi, **İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul.
- Soylu, M., and Gökkuş, Ö. 2017. Türkiye'deki Doğal Zeolitler Ve İyon Değişimi Uygulamaları. Niğde **Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 6(1), 11-20. Niğde.
- Şahin, M, B., 2014. Zeolitler. **Maden Teknik ve Arama Ekonomi Bültenleri**. 17-53.74, Türkiye.
- Şencan, S., 2001, “Düşük Maliyetli Adsorbentler ile Nikel İyonu Giderimi”, **Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- Tok, S. 2009. Doğal zeolit (klinoptilolit) ile bakır adsorpsiyonu. **Yıldız Teknik Üniversitesi**. İstanbul.

- Tuncan,A.,Saka,N.,Tuncan.M. (t.y).,Çöp Deponi Alanı Dizaynında Endüstiriyel Atıkların Kullanılması. **Anadolu Üniversitesi. Mühendislik Mimarlık Fakültesi**. Eskişehir.
- Uğurlu, A., and Pınar, A. 2004. Doğal zeolitlerin atıksu arıtımında kullanımı. **Jeoloji Mühendisliği Dergisi**, 28(2), 13-20. Ankara.
- Üstün. G.E., 2006, Bursa Organize Sanayi Bölgesi (Bosb) Atıksu Arıtma Tesisi çıkış sularının geri kazanılabilirliğinin araştırılması, Doktora Tezi, **Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 65s
- Vhahangwele, M., Mugeru, G. W., and Tholiso, N. 2014. Defluoridation of drinking water using Al³⁺-modified bentonite clay: optimization of fluoride adsorption conditions. **Toxicological and environmental chemistry**, 96(9), 1294-1309.
- Yalçın, H. (2003). Su Teknolojisi. Ankara: **Gazi Kitabevi**, 54
- Yamane, I., and Nakazawa, T. 1986. Development of zeolite for non-phosphated detergents in Japan. **Pure and Applied Chemistry**, 58(10), 1397-1404. Japonya.
- Yilmaz, B., Trukhan, N. and Müller, U. 2012. Industrial outlook on zeolites and metal organic frameworks. **Chinese Journal of Catalysis**, 33(1), 3-10.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S. and Dorris, K. L. 2000. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper. **Journal of Hazardous Materials**, 80(1-3), 33-42.
- Wang, B., Li, Y., Shao, C., Cui, M. and Dutta, P. K. 2016. Rapid and high yield synthesis method of colloidal nano faujasite. **Microporous and Mesoporous Materials**, 230, 89-99.
- Wang, S., Li, H., 2007. Kinetic Modelling and Mechanism Carbon, **Dyes and Pigments**, 72, 308 - 314.
- Zhang, J., He, Y., Wang, Y. P., Mao, J., and Cui, X. M. 2014. Synthesis of a self-supporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture. **Materials Letters**, 116, 167-170.