

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞME-ALAÇATI YÖRESİ ZEOLİTLERİNİN  
HAMMADESEL ÖZELLİKLERİNİN  
BELİRLENMESİ**

**Sezen ÇETE**

**Eylül , 2008  
İZMİR**

**ÇEŞME-ALAÇATI YÖRESİ ZEOLİTLERİNİN  
HAMMADDESEL ÖZELLİKLERİNİN  
BELİRLENMESİ**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı**

**Sezen ÇETE**

**Eylül , 2008  
İZMİR**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımda bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen hocam sn. Prof.Dr. Uğur KÖKTÜRK' e, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. V.Taylan ENGİN' e, Kimya laboratuvarı çalışanlarına, Uzman Dr. Hatice YILMAZ 'a, Ege Üniversitesi Müh. Fak. Ziraat Mühendisliği bölümünden sn. Prof. Dr. Ünal Altınbaş ve Arş. Gör. Fulsen ÖZEN'e , Altın Yağ Kombinaları A.Ş., Küçükbay Yağ Sanayi A.Ş' ne, saha çalışması ve numune alımında yardımcı olan sn Jeoloji Müh. Murat ALKAN 'a, arkadaşım sn. Deniz DAĞAŞAN' a, eğitim sürem boyunca her zaman yardımcı olan, başta sn. Hatice DEDE olmak üzere Fen Bilimleri Enstitüsü öğrenci işleri personeline ,hayatım boyunca her zaman yardımlarını görmüş olduğum, maddi ve manevi destek ve teşvikleriyle ailem ve değerli eşime teşekkürlerimi sunarım.

Sezen ÇETE

**ÇEŞME-ALAÇATI YÖRESİ ZEOLİTLERİNİN  
HAMMADESEL  
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

**ÖZ**

Zeolitler, yapılarında alkali ve toprak alkali elementler bulunan,yüksek yüzey alanı ve iyon değiştirme kapasitesine sahip, gözeneklerinde kristal suyu barındıran sulu alimino silikat mineralleridir. Zeolitlerin bir çok önemli özellikleri vardır. İyon değiştirme ,moleküler elek olma, filtrasyon, koku gideme ve gaz adsorplama gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Alaçatı yöresi zeolitlerinin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmış, ve bu doğrultuda, cevherin minerolojik içeriği,iyon değiştirme kapasitesi, yağ ağartma özellikleri araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** zeolit,alaçatı, yapısal özellikler, katyon değiştirme kapasitesi,  
yağ ağartma

# INVESTIGATION OF THE RAW MATERIAL PROPERTIES OF ÇEŞME ALAÇATI ZEOLITES

## ABSTRACT

Zeolites are hydrated aluminosilicates, cause high surface areas and high cation exchange capacities, Zeolites have many useful features. They can use for ion exchange, bleaching oil, filtering, molecular sieve, gas adsorption etc

This study aims at investigating the structural features of raw ore of alaçatı region İon Exchange capacity, mineralogic contents, bleaching oil capacity are determined.

**Key words :** zeolite, alaçatı, structural properties, bleaching oil, Ion exchange capacity

## İÇİNDEKİLER

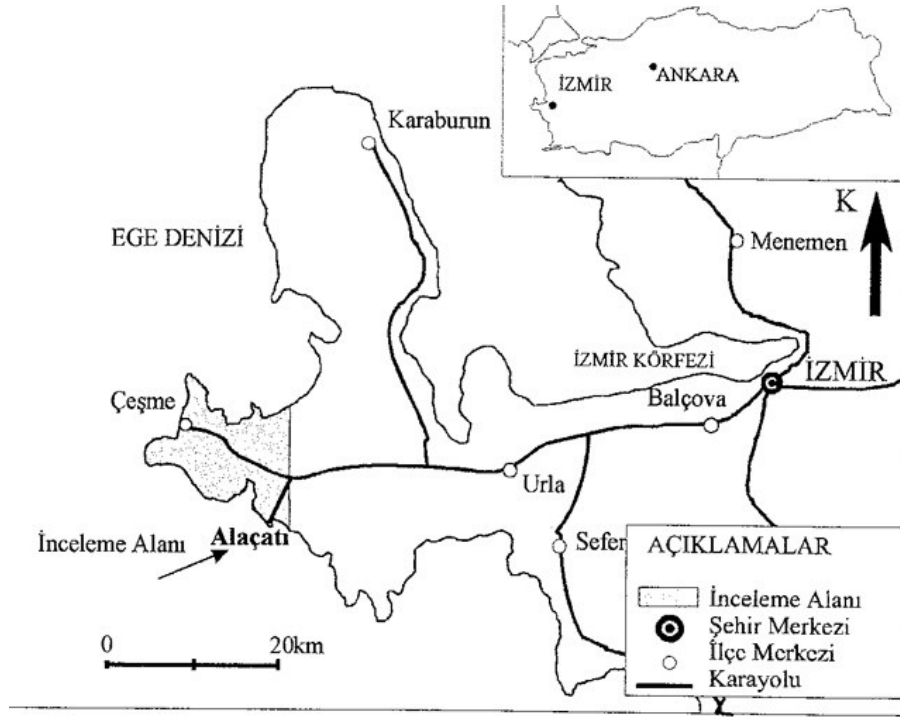
	<b>Sayfa</b>
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
<b>BİRİNCİ BÖLÜM-GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>İKİNCİ BÖLÜM- ZEOLİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....</b>	<b>2</b>
2.1 Zeolit'in Yapısal Özellikleri.....	3
2.1.1 Tanımı ve Sınıflandırılması.....	3
2.1.2 Zeolitin Kimyasal Bileşimi ve Kristal Yapısı.....	7
2.1.3 Zeolitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	10
2.1.3.1 Zeolitin Yüksek İyon Değişim Kapasitesi .....	12
2.1.3.2 Zeolitlerin Adsorpsiyon özellikleri.....	19
2.1.3.3 Zeolitlerde Hidratasyon& Dehidratasyon.....	21
2.1.3.4 Kristal Yapıdaki Katyon& Hidroksil Grupları .....	21
2.1.3.5 Zeolitlerde Boşluk Hacmi....	22
2.1.3.6 Zeolitlerde SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oranı.....	22
2.1.4 Mordenit.....	24
2.2 Yapay Zeolitler.....	24
2.3 Dünya'daki zeolit oluşumları... ..	25
2.3.1 Rezerv Durumu.....	25
2.3.2 Dünya zeolit üretimi ve tüketimi.....	27
2.4 Türkiye'deki zeolit oluşumları.....	29
2.4.1 Zeolit'inTürkiyede bulunuş şekilleri .....	29
2.4.2 Zeolit Üretimi , Tüketimi ve Ticari Faaliyetler.....	30
2.5 Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	33

<b>ÜÇÜNCÜ BÖLÜM-DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>35</b>
3.1 Hammadde İle İlgili Yapılan Deneyler .....	35
3.1.1 X-Ray Difraksiyon çalışmaları .....	35
3.1.2 Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi ve Değişebilir katyon tayini.....	40
3.1.2.1 Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi tayini ve sonuçları.....	40
3.1.2.2 Zeolitin Değişebilir katyon tayini ve sonuçları.....	40
3.1.3 Yağ Ağartma Deneyi ve sonuçları.....	44
3.2 Yapısal Özelliğe Bağlı Yapılan Deneyler .....	47
3.2.1 Kırma - Eleme ve Öğütme Testleri.....	77
3.2.1 Elek-Metal Analizi.....	62
<b>DÖRDÜNCÜ BÖLÜM-SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>79</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>80</b>

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

İzmir'in 80 km batısına, Karaburun yarımadasının güneybatı ucunda bulunan Çeşme ilçesi Alaçatı beldesi Urla L16 b3-b4 paftalarında, 34-40 enlem, 44-49 boylamları arasında 30 km<sup>2</sup> lik yüzölçümüne sahiptir. Çalışmanın birinci bölümünde, bölgenin 1/25.000 lik topoğrafik ve jeolojik haritaları üzerinde, numune alım bölgeleri tespit edilmiş ve yüzeyden numune alımı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.1 İnceleme alanının yer bulduru haritası

Çalışmanın ikinci kısmında, hammaddesel özelliklerinin belirlenmesi için öngörülmüş olan , elementel özelliklerin belirlenmesi amacıyla kimyasal analiz, minerolojik analiz, yağ ağartma ve katyon değiştirme özelliğinin belirlenmesine yönelik, katyon değişim kapasitesi tayini (KDK) ve değişebilir katyon tayini (DK) deneyler için uygun numune hazırlama işlemleri (kırma, öğütme, sınıflandırma ) yapılmıştır. Üçüncü aşamada, belirtilen deneysel çalışmalar yapılmış ve cevherin hammaddesel özellikleri ortaya konmuştur.



## İKİNCİ BÖLÜM

### ZEOLİTLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Zeolitler 1756 yılında İsviçreli bir mineralog olan Cronstedt tarafından keşfedilmişlerdir. Bu maddeyi ısıttığı zaman kaynamaya benzer bir olayla karşılaştığı için Cronstedt bu minerali latince'de "kaynama" ve "taş" anlamlarına gelen "zeo" ve "lithos" kelimelerinden oluşan "zeolit"le adlandırmıştır (Breck, 1974c). Zeolitlerin ne işe yarayacakları ilk zeolit mineralinin keşfinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, kimyacı Weigel ve Steinhoffun araştırmalarında ortaya çıkmıştır. Suyu uçurulmuş zeolitlerin, küçük organik molekülleri adsorbladıkları ancak büyük molekülleri içlerine kabul etmedikleri gözlenmiştir. Zeolitler, moleküllerin boyutlarına göre ayırma özelliklerinden dolayı 1932'de Mc Bain tarafından "moleküler elek" olarak adlandırmışlardır (Richard, 1983).

1930'da L. Pauling & W. H. Taylor tarafından X ışınları tekniği kullanılarak zeolitlerin yapı analizleri yapılmıştır. W. H. Taylor ve çalışma arkadaşları, 1933 'de çeşitli zeolitlerde yapı içinde 2 - 12 Å arasında değişen kanallar ve boşluklar olduğunu ortaya çıkardılar. Bu boşluklar yük dengesini sağlayan katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulmaktadır. Hem katyonlar hem de su molekülleri diğer maddelerde de görüldüğü gibi yer değiştirme, tersinir dehidrasyon ve iyon değişme gibi serbestçe hareket yeteneğine sahiptirler. 1950'de İngiltere'de Barrer'in, Japonya 'da Sameshima 'nın laboratuvarlarında zeolitlerin susuzlaştırma, adsorblama ve iyon değiştirme özelliklerine ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu yıllarda zeolitler ender bulunabilen mineraller arasında sayılırlar (Çalış, 2003). Doğada 35 tür zeolit minerali tespit edilmesine karşın sadece 7 türü (mordenit, klinoptilolit, şabazit, erionit, ferrierit, flipsit ve analsit) yeterli miktarda ve saflıkta bulunmaktadır. Ancak bazalt kayaların oyuklarında bulunan bu mineraller, geçmişte nadir mineraller arasında yer almışlar ve endüstriyel uygulamalar için gerekli miktarlarda üretimleri yapılamamıştır. Bu durumda zeolitleri yapay olarak üretmek düşünülmüştür (Dyer, 1993; Dyer ve Wiley, 1988). 1948 yılının başlarında Union Carbide firmasının Linde

bölümünden Milton ve arkadaşları ilk sentetik zeolit sentezini gerçekleştirmişlerdir (Richard, 1983).

Sentez çalışmalarında çözünür maddelerle düşük sıcaklıklarda yapılanlar başarılı olur. Çalışmalar sırasında doğada bulunmayan ancak şabazitten daha üstün molekül eleme özelliği bulunan bir zeolit türü üretilir. Bu Zeolit - A olarak adlandırılan bugünde en yüksek miktarda üretimi yapılan zeolitlerden biridir. Linde bölümü 1960'lı yıllarda zeolit - A'nın yanı sıra doğada çok az miktarda bulunan fojasit mineralinin yapısal benzerlikleri olan zeolit X ve Y kristallerini üretmeyi başıtır (Çalış, 2003).

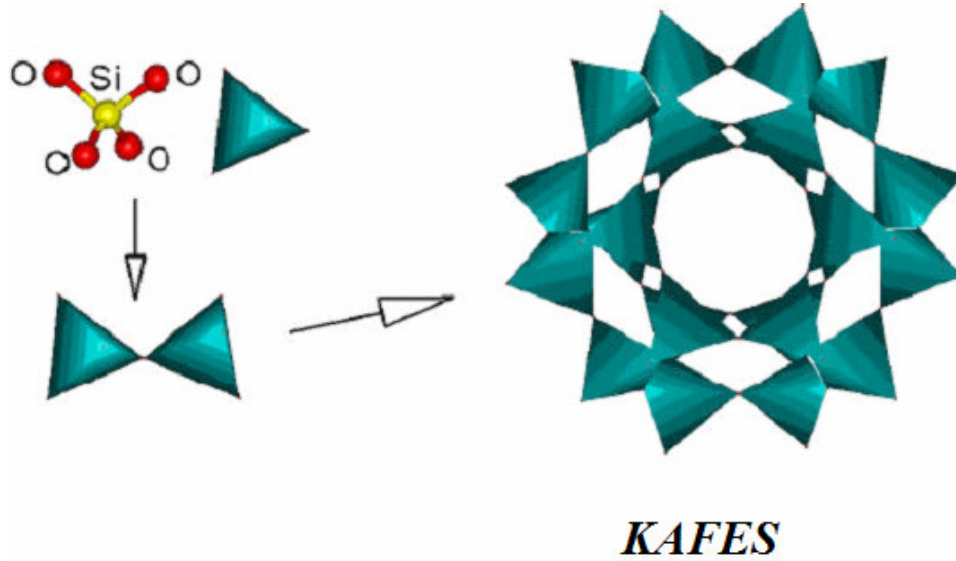
Böylece en önemlileri Zeolit A, X ve Y olmak üzere yaklaşık 200 zeolit türü sentez edilmiştir (Yücel, 1984). Fakat zamanla doğal zeolitlerin Kuzey ve Orta Amerika, Orta ve Güney Afrika, Rusya, Japonya, Kore ve Yeni Zelanda'da yoğun rezervleri bulunmuş olup, maliyeti oldukça yüksek olan yapay zeolitlerin yerine daha ucuz olan doğal zeolitlerin kullanımı yeniden önem kazanmıştır (Dyer, 1993; Dyer ve Wiley, 1988).

## **2.1 Zeolit'in yapısal özellikleri**

### ***2.1.1 Tanımı ve sınıflandırılması***

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatları olup, son 30 yıldır katalizör, adsorbent ve iyon değıştirici olarak kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Uygulama yelpazesinin genişliği, yüksek iyon değıştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapısı, moleküler elek işlevi yapabilmesi, düzenli kristal yapısı, bünyesine su alabilmesi ve kurutulduğunda bu suyun örgü yüzey yapısındaki katyonları bırakarak uzaklaştırılabilmesi vb özelliklerine bağlıdır. Bunlara ilave olarak zeolitlerin düşük yoğunluklu olmaları, adsorplayıcı olarak kullanılabilmeleri, silis bileşimine sahip olmaları özellikle çevre analitik kimyasında uygulama alanı bulmalarına olanak sağlamıştır (Sand ve Mumpton, 1976).

Zeolitlerin yapısı ve formülü karmaşık görünmekle birlikte özünde basit bir örgü yapısı arz etmektedir. Bu basit örgü,  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  tetrahedral birimlerinden oluşmaktadır. Bazı zeolitler tümüyle  $\text{SiO}_4$  tetrahedrasından oluşur ve kaba formülleri  $\text{SiO}_2$ 'dir. Oysa çoğu zeolit yapısında  $\text{AlO}_4$  tetrahedrası bulunur ve yapı formülü  $[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2]^{x-}$  biçimindedir. Burada x,  $\text{SiO}_4$  tetrahedrasının  $\text{AlO}_4$  birimleri tarafından işgal edilen kesrini göstermektedir. Her bir  $\text{AlO}_4$  tetrahedronu yapıya eksi bir yük kazandırmakta ve bu yük örgü yüzeyindeki zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar tarafından dengelenmektedir (Chon ve ark., 1996; RSC, 1988). Şekil 2.1'de  $\text{SiO}_4$  tetrahedralarının birleşmesinden oluşan zeolit kafes yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1  $\text{SiO}_4$  Tetrahedralarından Oluşan Zeolit Kafesi (Öter, 2002).

Zeolitlerin genel yapısal formülleri aşağıdaki şekildedir :



Burada ;

$\text{M}^+ = \text{Na}^+$  ya da  $\text{K}^+$  gibi tek değerlikli bir katyondur. ( Alkali Metal )

$\text{M}^{++} = \text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{Ba}^{++}$  gibi iki değerlikli bir katyondur. (Toprak Alkali Metal )

Bu kristaller, ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyun çıkarken köpürmesinden dolayı yunanca kaynayan taş anlamına gelen “Zeolit” olarak adlandırılmışlardır.

Bugüne kadar doğada 35 tür zeolit minerali tespit edilmesine karşın sadece 7 türü (mordenit, klinoptilolit, şabazit, erionit, ferrierit, flipsit ve analisit) yeterli miktarda ve saflıkta bulunmaktadır. Ancak bazalt kayaların oyuklarında bulunan bu mineraller, geçmişte nadir mineraller arasında yer almışlar ve endüstriyel uygulamalar için gerekli miktarlarda üretimleri yapılamamıştır. Bu durumda zeolitleri yapay olarak üretmek düşünülmüştür. Böylece en önemlileri Zeolit A , X ve Y olmak üzere yaklaşık 150 zeolit türü sentez edilmiştir. Fakat zamanla doğal zeolitlerin Kuzey ve Orta Amerika, Orta ve Güney Afrika, Rusya, Japonya, Kore ve Yeni Zelanda'da yoğun rezervleri bulunmuş olup, maliyeti oldukça yüksek olan yapay zeolitlerin yerine daha ucuz olan doğal zeolitlerin kullanımı yeniden önem kazanmıştır (Dyer, 1993; Dyer ve Wiley, 1988).

Doğal zeolitlerin kullanım kapasitelerinin yapay zeolitler kadar yüksek olmaması, bunların bazı yöntemlerle modifiye edilerek özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik pek çok yeni çalışmayı doğurmuştur. Bu durumda zeolitleri doğal, yapay ve modifiyezeolitler olmak üzere üç grupta sınıflandırabiliriz. Türkiye'de de zengin rezervleri olduğu saptanan doğal zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çevre korunmasında, tarımda ve kimya sanayiinde önümüzdeki yıllarda daha da artan ölçüde uygulama alanı bulacağı öngörülmektedir (Öter, 2002).

Zeolit minerallerinin sınıflandırılması konusunda kesin bir fikirbirliği bulunmamaktadır. Ancak, D.W. Breck (1974) tarafından ikincil yapı üniteleri ve iskelet yapılarına kombinasyonu temel alınarak yapılan sınıflama aşağıda Tablo 2.1'de gösterilmiştir (DPT,1996).

Tablo 2.1 Zeolitlerin sınıflandırması (DPT,1996).

GRUP	İKİNCİL YAPI ÜNİTESİ	GRUP MİNERALLERİ
1	Tek 4'lü Halka	Analsim Harmotom Filipsit Gismondin Zeolit-P Paulingit Lömontit Vugawaralit
2	Tek 4'lü Halka	Erionit Offetit Zeolit-T Levynit Omaga Soladil
3	Çift 4'lü Halka	Zeolit-A Zeolit-N-A Zeolit 2K-A
4	Çift 6'lı Halka	Fojasit Zeolit-X Zeolit-Y Şabazit Gmelinit Zeolit-2K-5 Zeolit-LH
5	Kompleks 4-1	Natrolit Skolesit Mezalit Tomsonit Gonnardit Edingtonit
6	Kompleks 5-1	Mordenit Dakhiorit Ferrierit Epistilbit Bikitait
7	Kompleks 4-4-1	Hölandit Klinoptilolit Stilbit Brevserit

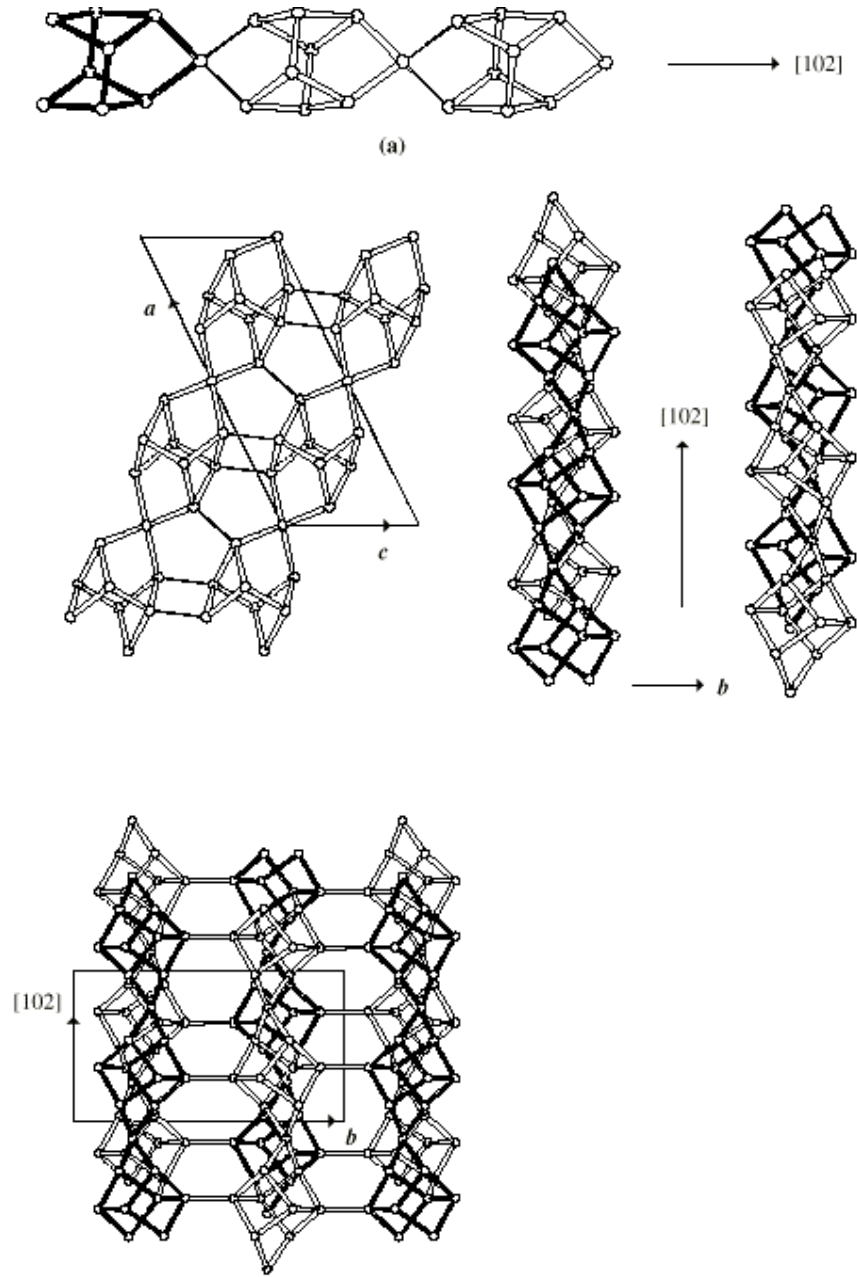
### 2.1.2 Zeolitin kimyasal bileşimi ve kristal yapısı

Tüm zeolitler  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ve  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  koordinasyon poliederlerinin (çok yüzlü) birleşmesinden oluşan ve toprak alkali veya alkali metal iyonlarını değiştirilebilir biçimde içeren üç boyutlu bir yapıya sahip sulu alümino silikatlardır (Dyer and Wiley, 1988). Buradan da anlaşıldığı gibi içeriğinde mutlaka silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metalleri içermekle birlikte bunların oluşturduğu polieder yapıların farklı olması yada aynı yapıların üç boyutlu bağlanmalarının farklı şekilde olmasına bağlı olarak pek çok farklı zeolit türü oluşmuştur. Zeolitin türü ve kimyasal yapısı sadece polieder yapılarının uzaydaki üç boyutlu bağlanmalarına değil, aynı zaman da yapıda bulunan silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metallerin miktarlarına ve bu miktarların birbirleriyle oranına göre de değişir (Dyer ve Wiley, 1988).

Bu  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  ve  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  dört yüzlülerinin köşelerinde yer alan oksijen atomları Si ve Al atomları tarafından paylaşılmakta ve bu şekilde bu dörtyüzlüleri üç boyutlu bir yapı oluşturacak şekilde birbirine bağlamaktadır. Bu köşe paylaşımı, tüm kristal yapıları maddelerde olduğu gibi, birbirine benzeyen hücrelerin birleşmesinden oluşan sonsuz örgü yapıları meydana getirir. Dörtyüzlü yapıdaki  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  -4 yüklü olup, büyük Si ile tek bağ yapan her bir -1 yüklü oksijenden kaynaklanmaktadır. Bu yük dengesizliği oksijenin tetraeder kristaller birleşirken, diğer tetraeder kristalle ortak kullanımı sonucu ortadan kalkabilir ve nötrlük sağlanabilir. Eğer zeolitte gerçekten bu nötrlük sağlanabilseydi iyon değiştirme özelliği olmayacaktı fakat çoğu zaman oksijen bir başka Si atomuyla bağlanmak yerine,  $\text{Al}^{3+}$  'ün  $\text{Si}^{4+}$  ile izomorfuz yer değiştirmesiyle  $\text{Al}^{3+}$  ile bağ yapar. Şöyle ki,  $\text{AlO}_4$  ün yükü -5'tir ve tetraeder kristallerinin oksijen atomları yine birleşse de, artık birleşimde nötrlük sağlanmamakta ve kütle kimyasal dengesi (-1) değerliğiyle bozulmaktadır. Bu negatif yük ise zeolitin sentezi sırasında ortamda bulunan katyonlarca veya zeolitin kristalizasyonu sırasında kararlı bir kristal yapısı sağlamak amacıyla iç yapısında bulunan katyonlar tarafından dengelenir. Bu sebepten, zeolit yapısında bulunan katyonların sayısı yada miktarı yapıda bulunan  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  dörtyüzlülerinin sayısına ve

miktarına bağlıdır. Bu katyonlar +1 veya +2 değerlikli sodyum, potasyum, lityum gibi alkali yada magnezyum, kalsiyum, baryum, stronsiyum gibi toprak alkali metallerin iyonlarıdır. İçlerinde su bulunan zeolit kristalleri arasındaki boşluklara girerek çatıyla zayıf bir bağ oluşturan bu metaller, asıl bileşimde yer almadıklarından kolayca başka iyonlarla yer değiştirebilmekteler ve böylece zeolitin iyon değiştirici karakterini oluşturmaktadırlar. Zeolitin yapısında bulunan suyun miktarı ve konumu (i) zeolitin yapısında bulunan kanalların ve boşlukların büyüklüğü, şekli gibi tamamen zeolitin moleküler yapısal özelliklerine bağlıdır. (ii) yapıdaki katyonların cinsine, özelliklerine ve sayılarına bağlıdır (Breck, 1974a, 1974b; Kallo ve Sherry, 1988; Greek ve Sing, 1982; Weitkamp, 1999).

Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısıyladır. Pencereleler 4- 12 arasında oksijen iyonu ve eşit sayıda alüminyum yada silisyum iyonu içerirler. Zeolitin karışık yapı gösteren kristallerinin arasındaki boşluklar 3-13 angstrom (10<sup>-10</sup> m) olup, endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereleler 8,10 ya da 12 elemanlı yani 5,6,7 angstrom boyutlarında halkalardan meydana gelir. Bu boşluklar ve bu boşluklara girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan kaynaklanan moleküler elek olma özelliği zeolit minerallerinin bir diğer önemli özelliğidir. Boşlukların toplam kristal hacmine oranı %20 ile %50 arasında değişmektedir. Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir. Bu kanalların pencere boyutları yine pencereleleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Zeolitlerin boşluk sistemleri bir, iki ya da üç boyutta uzanabilir (Gottardi, 1985). Şekil 2.2'de zeolit iskelet oluşumu görülmektedir.



Şekil 2.2 Zeolit Iskelet Oluşumu (Öter,2002).



### 2.1.3 Zeolitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Zeolit minerallerinin başlıcalarının fiziksel özellikleri şu değerler arasında değişmektedir: boşluk kısmı %18-50, ara kanalların serbest açıklıkları 2,6-7,4 Å , iyon değiştirme kapasitesi 2,16-5,48 milieşdeğergram (meg) katyon/gr zeolit, yoğunluk ise 1,99 – 2,30 g/cm<sup>3</sup>, çevre yoğunluğu 1,27-1,85 P/cc. Tablo 2.2.' de zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri gösterilmiştir (DPT, 1996) ve tablo 2.3 ve tablo 2.4'de de klinoptilolitin bazı önemli özellikleri verilmiştir (Öter,2002).

Tablo 2.2 Zeolit Minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri (DPT, 1996).

İsim	Formül	Boşluk Kısım %	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları Å	Isıl Kararlılık	İyon Değiştirme Kapasitesi meq/gr	Özgül Ağırlık	Çerçeve Yoğunluğu g/cc	Açıklamalar
Analsim	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> ).16H <sub>2</sub> O	18	2.6	Yüksek	4.54	2.24 - 2.29	1.85	Sedimenter kayalarda bulunur
Şabazit	Ca <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> ]18H <sub>2</sub> O	47	3.7 x 4.2	"	3.84	2.05 - 2.10	1.45	"
Klinoptilolit	(Na <sub>3</sub> ,K <sub>3</sub> )(Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ).24H <sub>2</sub> O	34	3.9 x 5.4	"	2.16	2.16	-	"
Erionit	(Na,Ca,K) <sub>9</sub> (Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> ).27H <sub>2</sub> O	35	3.6 x 5.2	"	3.12	2.02 - 2.08	1.51	"
Fojasit	Na <sub>58</sub> (Al <sub>58</sub> Si <sub>134</sub> O <sub>384</sub> ).240H <sub>2</sub> O	47	7.4	"	3.39	-	1.27	"
Ferrierit	(Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> )(Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ).18H <sub>2</sub> O	28	4.3 x 5.5 3.4 x 4.8	"	2.33	-	-	"
Hölandit	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> ).24H <sub>2</sub> O	39	4.0 x 5.5 4.4 x 7.2 4.1 x 4.7	Düşük	2.91	2.18 x 2.20	1.69	"
Lamontit	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> ).16H <sub>2</sub> O	34	4.6 x 6.3	Düşük	4.25	2.20 - 2.30	-	"
Mordenit	Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ).24H <sub>2</sub> O	28	2.9 x 5.7 6.7 x 7.0	Yüksek	2.29	2.12 - 2.15	1.70	"
Filipsit	(Na,K) <sub>10</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>64</sub> ).3.3	31	4.2 x 4.4 2.8 x 4.8	Orta	3.31	2.15 - 2.20	1.58	"
Natrolit	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> ).16H <sub>2</sub> O	23	2.6 x 3.9	Düşük	5.26	2.20 - 2.26	1.76	"
Stilbit	Ca <sub>5</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>26</sub> O <sub>72</sub> ).28H <sub>2</sub> O	39	4.1 x 6.2	"	-	2.10 - 2.20	1.64	Yapay
Linda A	Na <sub>12</sub> (Al <sub>12</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>48</sub> ).27H <sub>2</sub> O	47	4.2	Yüksek	5.48	1.99	1.27	"

Tablo 2.3 klinoptilolitin bazı önemli özellikleri (Öter,2002).

<b>Değişim seçicilikleri</b>	$Cs^+ > K^+ > Sr^{+2} = Ba^{+2} > Ca^{+2} \gg Na^+ > L^+$ $Pb^{+2} > A^+ > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Cu > Na^+$
<b>Değişim kapasitesi</b>	2,7- 5,3
<b>Orijinal katyonlar</b>	Ca, Na, K
<b>Yapı grubu</b>	7
<b>Tipik oksit formülü</b>	$(Na_2K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$
<b>Tipik birim hücre formülü</b>	$Na_6 (AlO_2)_6 (SiO_2)_{30} \cdot 24H_2O$
<b>Türleri</b>	Ca, K, Mg birlikte; Na, K, Ca. Si/Al= 4,25-5,25
<b>Simetri</b>	Monoklinik
<b>Birim hücre sabitleri</b>	a= 7.41 Å <sup>o</sup> Yoğunluk:2.16g/cm <sup>3</sup> b=17.89 Å <sup>o</sup> Birim hücre hacmi:2100Å <sup>o</sup>
<b>İskelet yapısı</b>	Muhtemelen hölandit benzeri ancak tam belirlenmemiş
<b>Bosluk hacmi</b>	0,34 cm <sup>3</sup>
<b>İskelet yapısı yoğunluğu</b>	1,71 g/ cm <sup>3</sup>
<b>Adsorpladığı en geniş molekül</b>	O <sub>2</sub>
<b>Kinetik çap</b>	3-5 Å <sup>o</sup>

Tablo 2.4 Zeolit (CLİNOPTİLOLİT) mineralinin Fiziksel özellikleri  
(<http://www.enlimining.com.tr/tr/zeolite.asp>)

Renk	Doğal kayaç; bej, badem yeşili renklerinde
Sertlik (Mohs sertlik skalasına göre )	3
Yığın yoğunluğu (tozdan < 15 mm'ye değişen tane iriliklerine bağlı olarak)	500-1200 kg/m <sup>3</sup>
Hacimsel ağırlık (kuru)	1,4-1,7 g/cm <sup>3</sup>
Hacimsel ağırlık (doygun)	1,8-2,0 g/cm <sup>3</sup>
Özgül ağırlık	2,1 g/cm <sup>3</sup>
Görünür porozite	%35
Su adsorpsiyon kapasitesi	%135
Su tutma kapasitesi	%20-40
Yağ adsorpsiyonu	66-72 cm <sup>3</sup> yağ/100g
Beyazlık indeksi	%64,8- 71,7
Yüzey alanı	40,79 m <sup>2</sup> /g
Isıl dayanımı	840 C <sup>o</sup> ye kadar
Basınç dayanımı	10,10 MPa
Klinoptilolite Kristal boyutu	5-15 µm
Ortalama gözenek yarıçapı	0,041µm

Su kaybıyla zeolit kendi özelliklerini kaybederek ya farklı bir zeolite, ya amorf bir yapıya ya da yeniden kristalleşerek zeolit olmayan başka bir maddeye dönüşür. Bu kritik su kayıpları geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. Isıl kararlılık klinoptilolit, şabazit ve analsim de yüksek, filipsitte orta, hōlandit, lōmantit ve natrolitte düşüktür. Tablo 2.5 'de bazı zeolitlerin bozunmaya uğradıkları sıcaklık aralıkları verilmiştir (Barrer ve Coughlan, 1968).

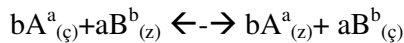
Tablo 2.5 Bazı Zeolitlerin Termal Analiz Sonucunda Elde edilmiş Yaklaşık Isıl Kararlılıklarına Göre Sınıflandırılmaları (Öter,2002).

Bozunma sıcaklık	Zeolit türü
250 C° üstü	Harmotom, filipsit, polingit, hōlandita,
250 - 400	Gismondin, yugavaralit, stilbit, brevsterit, stellerit
400 - 600	Lomantit, fujusit, natrolit, skolesit, mesolit, tamsonit, gonnardit, edingtonit, , P, ZK-4
600 C° üstü	Analsim, erionit, ofretit, şabazit, mordenit, klinoptilolit, bikitait, vayrakit, dakhiardit, merlionit, mazzit Omega, A, X, Y, L, ZSM-5

Doğal ve yapay zeolitler, bir çok kullanım alanına uygun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride geniş bir alana yayılmışlardır. Bu özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz : Yüksek iyon değişim kapasiteleri, adsorplama, katalizör olarak kullanımı, düşük yoğunluk ve silis bileşimine sahip olmaları, dehidratasyon özelliği (Chon, 1996).

### 2.1.3.1 Zeolitin Yüksek İyon Değişim Kapasitesi

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri dış ortam ile iyon değiştirebilme yetenekleridir. Zeolitlerde iyon değişimi, zeolit yapısında bulunan değişebilir katyonların çözeltilerde bulunan katyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanır. İkili iyon değişimi için değişim tepkimesi şöyle ifade edilebilir :



Burada ;  $\zeta$  ve  $z$  : sırasıyla çözelti ve zeolit fazlarını  
 $a$  ve  $b$  : sırasıyla A ve B katyonlarının yükünü  
 $A$  ve  $B$  : katyonları göstermektedir.

Zeolitlerin iyon değişimi genel olarak şu özelliklerine bağlıdır ( RSC, 1988):

- Değişecek iyonun cinsine, yarıçapına
- Çözeltideki iyonların derişimlerine
- Çözeltideki katyonlarla bağlı anyonların cinsine
- İyon değişiminin olduğu ortam sıcaklığına
- İyonların sulu ya da susuz ortamda bulunmasına
- Zeolitin gözenek büyüklüğüne ve elektrostatik yüküne
- Çözücünün cinsine (organik, sulu vb)

Zeolitlerde iyon değişimi; adsorpsiyon, seçicilik, kararlılık, katalitik ve diğer fiziksel özelliklerin kontrolü altındadır. Zeolitin bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğeri, iyon değiştirme ya da katyon değiştirme kapasitesi olarak (CEC=meg metal/g zeolit) tanımlanır. Zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri, kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Yüksek iyon değişim kapasitesi, düşük Si/Al oranları olan zeolitlerde sağlanır. Bu nedenle zeolitlerin dealüminasyonunu amaçlayan modifikasyon işlemleri özel önem taşır. Zeolitler iyon değişimi sırasında, değişik iyonlara karşı farklı seçicilik gösterir. Bu seçicilik zeolit türüne ve şu faktörlere göre değişir : kafes yapısı, iyon boyutu ve şekli, anyonik kafesteki yük yoğunluğu, iyon değerliği, sulu fazdaki iyon değişimi. Zeolitin iyon değişim özelliği bileşiminde bulunan alüminyumun silisyumun yerini alması ve bu sebepten kaynaklanan yük dengesizliğinin bazı alkali ve toprak alkali metallerin yapıya katılarak giderilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu katyonlar zeolitin ana yapısında bulunmamakta, kristal çatıya zayıf bir şekilde bağlanmaktadır. Böylece dış ortamdaki iyonlarla kolayca yer değiştirebilirler. Zeolitin genetik yapısı bu değişebilir katyonların sayısı ve bileşimine bağlı olarak kodlanmıştır. Termal kararlılık, aside dayanıklılık, faz geçişleri gibi bazı teknik özellikler bu katyonların bileşimine ve alüminyumun ne derece silisyumun yerini aldığına bağlıdır (Gottardi, 1985). Zeolitlerde iyon değişimi teorisi yapısal ve kristal kimyası özelliklerinin

belirlenmesine paralel olarak geliştirilmektedir. Diğer sistemlerde de olduğu gibi denge ve kinetik kurallar önemlidir (Hellferich, 1995).

Zeolitler ucuz olmalarına rağmen, iyon değiştirici olarak kullanımları sınırlıdır. Genelde, amonyum içeren suların arıtılmasında, endüstride ve evlerde kullanılan suların sertliğinin giderilmesinde, içme ve atık sulardaki ağır metallerin giderilmesinde, topraktaki iyon değişimi reaksiyonlarında gübre olarak, radyoaktif kirliliklerin giderilmesinde, ayrıştırma işlemlerinde iyon değiştirici özelliklerinden faydalanarak kullanılırlar (Gottardi, 1985).

İyon değiştirme kapasitesi teorik olarak zeolitin yapısındaki tüm katyonların toplamına eşittir ve genelde  $\text{meq/g}^{-1}$  olarak ifade edilir. Öte yandan zeolitin iyon değiştirme kapasitesi, katyon türlerinin cinsine, boyutuna, yüküne, konsantrasyonuna ve yapıdaki görevlerine; sıcaklığa ve zeolit minerallerinin türüne ve boyutuna, ortam pH'sına vb bağlıdır.

Sentetik zeolit X ve Y aynı anyon ağ örgüsünde, fakat ağ örgü yükleri farklı olan zeolitlerdir. Bu farklılık alüminasilikat örgüsünde Si başına düşen Al miktarlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Zeolit Y'nin Si/Al oranı Zeolit X'e göre daha fazladır. Bütün bunlar göz önüne alındığında Zeolit X ve Y'nin metal tutuculukları arasındaki fark için şu üç yorum yapılabilir: [1] yüksek anyon örgü yüküne sahip Zeolit X' in tek yüklü alkali metallere karşı ilgisi metallerin boyutları azaldıkça artar(Si/Al = 1,5). [2] Daha düşük anyon örgü yüküne sahip Zeolit Y'nin tek yüklü alkali metallere karşı ilgisi metallerin boyutları arttıkça artar(Si/Al= 3). [3] Li iyonu bu iki maddenin dışında kalan bir istisnadır (Dyer, 1993).

Zeolitlerin çift yüklü toprak alkali metallere karşı seçiciliği için aynı basit kurallar dan bahsedilemez. Bunlarda iki sebepten dolayı durum daha karmaşıktır. Birinci sebep, çift yüklü katyonların daha yüksek hidrasyon enerjisine sahip olması ve buna bağlı olarak hidrolize iyonun boyutlarının daha önemli bir hale gelmesidir ( $\text{Li}^{++}$  da olduğu gibi). İkinci sebep, oda sıcaklığında katyon değişimindeki artışın katyona bağlı olmasıdır. Örnek olarak Zeolit X' in hidrolize Na formu verilebilir. Burada, her birim hücre, ağ örgüsü içinde konuşlanmış 16 adet  $\text{Na}^+$  iyonu (SI'

yüzeylerinde) ve geniş kafeslere giriş veren 6 oksijen penceresine (S6R) yakın yüzeylerde konuşlanmış 32 adet  $\text{Na}^+$  iyonu içermektedir(SI ve SII' yüzeyleri). Katyonların geri kalanı daha az sayıdaki geniş kafesler içinde yer almaktadır.  $\text{Ca}^{2+}$  oda sıcaklığında tüm  $\text{Na}^+$  iyonlarıyla yer değiştirir fakat  $\text{Ba}^{2+}$  iyonu aynı sıcaklıkta sadece % 80 oranında yer değiştirir. Bunun sebebi birim hücrede SI pozisyonlarındaki  $\text{Na}^+$  iyonlarının yer değiştirmemesidir.  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$  değişimi 50 C° de gerçekleştirildiğinde, zeolitteki tüm  $\text{Na}^+$  iyonları yer değiştirir. Bunun sebebi  $\text{Ba}^{2+}$  iyonlarının oda sıcaklığında S6R'lerden geçemeyecek kadar büyük olmasıdır. Bu, zeolite moleküler elek ve iyon seçici özelliğini kazandırır (Breck, 1974a,b).

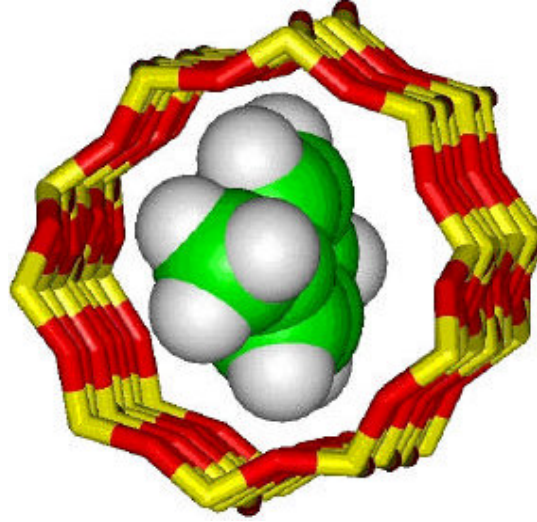
Bu örnekler sentetik Zeolit X,Y ve A için verilmiş olmasına karşın tüm zeolitler için geçerlidir ve zeolit katyon değiştirme özelliklerini kontrol eden parametrelere temel oluştururlar. Bu parametreleri şöyle sıralayabiliriz:

1. Bağlı büyüklüklerine ve zeolitin içindeki ve dışındaki solvasyon durumuna göre her iki iyonun yapısı;
2. Zeolit ağ örgüsünün yükü ve geometrisi;
3. İyon değişiminin gerçekleştiği sıcaklık (hidrolize suyun uzaklaşmasını ve yüzeylere girişi etkiler, iyon değişiminin kinetiğini geliştirir);
4. Ağ örgüsü içinde yerleşmeye uygun katyon yüzeylerinin heterojen yapısı;
5. Dış çözeltinin derişimi ve su molekülleri dışında ortamda ligand olup olmaması.

Zeolitlerdeki iyon değişimi çift yönlü olmasına karşın, desorpsiyon izotermi, sorpsiyon izotermiyle aynı profili göstermemektedir. Bu “hysteresis” olarak adlandırılır ve farklı iki zeolit fazının oluşmasından kaynaklanır. Örneğin analsim zeolitindeki  $\text{Na}^+ - \text{K}^+$  iyonik dengesinde,  $\text{Na}^+ - \text{K}^+$  değişiminin % 30' u gerçekleştiğinde, yeni leusit fazı oluşmaktadır (leusit analsimle aynı yapıya sahip fakat ağ örgüsünde hiç su içermeyen bir K-alüminasilikattır.). Zeolit X'deki  $\text{Na}^+ = \frac{1}{2} \text{Sr}^{2+}$  değişiminde de, XRD ile belirlenmiş yeni bir fazla ,olağandışı bir izoterm şekli görülmüştür (Kanno ve ark., 1985).

Katıların mikrogözenekleri diğer metodların yanında adsorpsiyon çalışmaları ile tanımlanır. Doğal zeolitler üzerine adsorpsiyon deneyleri, sentetik zeolitler gibi doğal zeolitlerin de tekdüze bir gözenek yapısına sahip olduklarını göstermiştir. Birincil gözenekli yapının içindeki boşlukların çapları 0,3-0,6 nm arasında değişir. Zeolitlerin mikrogözenekleri kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında yapılarındaki su buharlaştırılarak uzaklaştırılır; yalnız burada şunu belirtmekte fayda vardır ki tüm zeolitler yapılarında bulunan suyu kolayca kaybetmezler. Bu olay diğer bazı minerallerde olduğu gibi kristal yapısının bozulmasına neden olmaz. Tüm boşlukların aynı çapta olması zeolit molekül elek olma özelliğini oluşturur ve ideal koşullarda suyun buharlaşmasıyla oluşan bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri zeolitine girerek, mevcut olan adsorpsiyon alanının tümünü doldururlar (Şekil 2.3). Daha büyük boyutta olan diğer moleküller içeri giremezler ve zeolit taneciklerinin dışında kalırlar. Adsorpsiyon, moleküller çaplarının ve boşlukların büyüklüklerine ve diğer koşullara bağlı olarak değişik hızlarda devam eder ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur (Breck, 1974a).

Zeolitlerdeki pencere çapları zeolitine içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3-13 Å arasında değişir. Eğer bu oksijen pencereleri düzlemsel olarak kabul edilirse, pek çok halkanın serbest çap boyutları, oksijen bileşeninin 2,7 Å çapa sahip olduğu varsayılarak hesap edilebilir. Hesaplanan değerler Tablo 6. 'da gösterilmiştir. Yalnız bu boyutların hepsi molekülleri içeri alabilecek yeterlilikte değildir (Breck, 1974,b).



Şekil 2.3 Zeolitin Boşluklarına Sığabilecek Büyüklükteki Molekülleri Adsorplaması (Öter,2002)

Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar başka iyonları içeren çözeltilerle temasa gelmeleri halinde bu iyonlarla yer değiştirebildiğinden bahsetmiştik. Sulu ortamda hareket edebilen bu katyonlar zeolitlerin içerdikleri su ısıtılarak uçurulduğunda zeolitin gözenek ve kanallarında belirli yerleri seçerek sabit duruma geçebilirler.

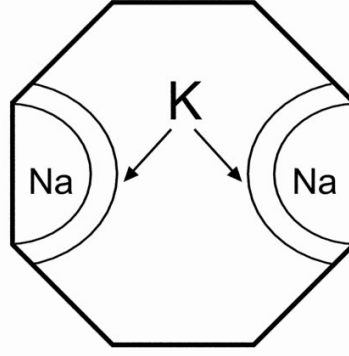
Tablo2.6 Oksijen Pencere Sayısının (n) Düzlemsel Konfigurasyonlarının Hesaplanan Çapları (Öter,2002)

<b>n</b>	<b>Çap (Å°)</b>
4	1,1
5	1,9
6	2,7
8	4,3
10	6,0
12	7,7

Katyonlarca seçilen bu yerler zeolitin pencerelerine yakın ise zeolitin pencere boyutu bir ölçüde daraltılmış olur. Örneğin NaA zeolitinde su uzaklaştırıldığında, birincil gözeneklerdeki sodyum iyonları  $0,4 \text{ Å}^\circ$  kadar a kafesinin merkezine doğru, daha da önemlisi S8R penceresine yakın 3 tane sodyum iyonu halkaya doğru yaklaşır ve a kafesine molekül geçişini engeller. Bu etkin gözenek boyutunun  $4 \text{ Å}^\circ$  olmasına neden olur. K formunda etkin gözenek boyutu  $3 \text{ Å}^\circ$  dur. Çünkü yukarıda belirtilen yerlere yerleşen daha büyük K iyonu, gözenek boyutunu  $3 \text{ Å}^\circ$  a indirir. Buna nöbetçi



etkisi denir ve Şekil 2.4’da gösterilmiştir. Ca formunda, bir kalsiyum iyonu değerlikçe 2 Na<sup>+</sup> ve 2 K<sup>+</sup> iyonuna eşdeğer olduğundan, bu katyonların yerini daha az sayıdaki kalsiyum iyonları alacak ve pencere etkin boyutu 5 Å’ a çıkacaktır.



Şekil 2.4 Katyon Büyüklüğündeki Değişime Bağlı Olarak “Nöbetçi” Etkisi (Öter,2002) (Dehidrolize Zeolit A’ da S8R pencerelerinde koğuşlanmış Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup> dengesi)

Bazı modifikasyon yöntemleri boyutlarına göre moleküler ayırmada etkilidir. Fakat hala çok yaygın kullanım alanı bulamamışlardır. Bu modifikasyon yöntemlerine ilişkin olarak şu örnekler verilebilir: [1] NaA zeolitinin ön işleme polar bir molekülle (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> gibi) muamele edilerek O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>’ ye karşı 77 K<sup>o</sup>’ de seçici hale getirilmesi. [2] Gözeneklerin bloke edilmesinde silanlama yöntemi(SiH<sub>4</sub> kullanılarak) [3] Zeolitlerin asitle muamelesi.

Klinoptilolitin asitle muamelesi sonucunda, asit konsantrasyonunun toplam gözenek miktarında çok az bir etkisi olduğu bulunmuştur. Klinoptilolitten katyonların 0,25 M HCl ile uzaklaştırılmalarından sonra, mikro ve geçiş gözeneklerinin hacminin arttığı ve ikincil gözeneklerin spesifik yüzeylerinin 55’ den 129 m<sup>2</sup> / cm<sup>3</sup>’ e çıktığı bulunmuştur. Alüminyumun uzaklaştırılma hızı yani asit derişimi arttırıldığında ikincil gözeneklerin spesifik yüzeylerinin 16 m<sup>2</sup> / cm<sup>3</sup>’ e çok keskin bir düşüş yaptığı görülmektedir. Tablo 2.7 ’de farklı derişimlerdeki HCl çözeltileriyle muamele edilen klinoptilolit örneklerinin gözenek hacimlerinin dağılımı görülmektedir (Weitkamp, 1994).

Tablo 2.7 H-klinoptilolitlerde gözenek hacminin ( $\text{cm}^3 / \text{cm}^3$ ) eşdeğer yarıçap üzerine dağılımı (Öter,2002)

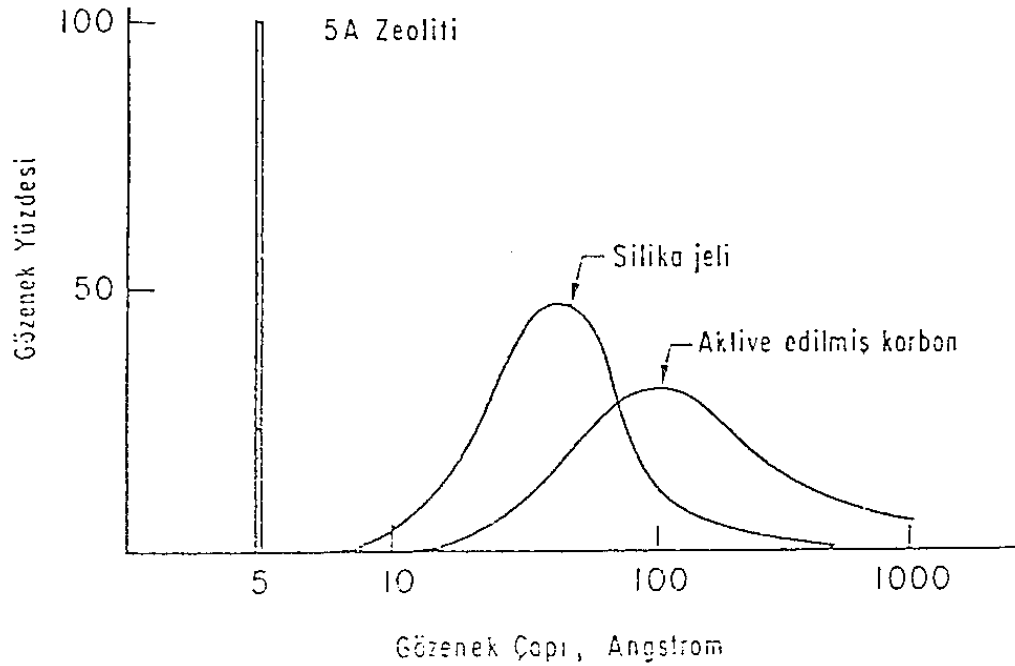
Eşdeğer yarıçap aralığı, nm	Doğal zeolit	Asit çözeltisi ile muamele edilmiş zeolit, M(asit)			
		0,25	0,50	2,00	5,00
12000-1000	0,011	0,034	0,057	0,055	0,043
1000-400	0,071	0,099	0,096	0,099	0,145
400-12,8	0,347	0,220	0,234	0,221	0,253
12,8-6,2	0,013	0,041	0,038	0,039	0,034
6,2	0,050	0,101	0,071	0,064	0,014

### 2.1.3.2 Zeolitlerin Adsorpsiyon özellikleri

Zeolitlerin kristal yapısında bulunan gözenekler veya birbirine bağlı iki veya üç boyutlu kanallar, sentez veya oluşum esnasında ortamda bulunan su ve katyonlar tarafından doldurulmuştur. Zeolitler ısıtılarak gözeneklerde ve boşluklarda bulunan su yapıda uzaklaşabilir. Katyonlar ise daha kararlı bağ yapabilecekleri konumlara göçerler. Bu olaylar diğer alümina silikatlarında olduğu gibi kristal yapının bozulmasına yol açmadığından, ortamdaki suyun uzaklaşmasıyla geride gaz ve sıvı molekülleri ile doldurulabilecek hacimde ve geniş iç yüzey alanına ( $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sahip boşluklar ortaya çıkar. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliğinden dolayı ‘molekül elekleri’ adı verilmiştir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorplardan ayrılır. (Şekil 2.5) 'da Bazı adsorbanların gözenek boyut dağılımı gösterilmiştir (Öter, 2002).

Zeolitler, ayrıca polar yada polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğin temelinde kristal yapının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Zeolitlerin bu iki adsorplama özelliği bundan 15-20 yıl önce hayal bile edilemeyen bazı arıtma ve ayırma işlemlerini bugün mümkün kılmıştır (Yücel, Çulfaz, 1984). Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma biçiminde düşünmek daha doğru olur. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan

molekül miktarı, kristal yapısı boşlukların içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genellikle yüzde biri kadardır.



Şekil 2.5 Bazı adsorbantların gözenek boyut dağılımı (Öter, 2002).

Moleküler eleme adsorplayıcı içerisindeki katyonların fiziksel özelliklerine ve elektrisel yük dağılımlarına bağlı seçimli adsorbsiyonu olarak tanımlanır. Ayırımın sorbentin ve adsorbe edilecek maddenin karakteristiklerine bağlı olarak gerçekleşir. Ünitiform dağılıma sahip gözenekli yapı, bir karışım içerisinde sadece gözeneklerden geçebilecek büyüklükteki belirli moleküllerin adsorbe edilmesini sağlar. Gözenek açıklığından daha büyük moleküller zeolit dışında kalır. Zeolitler diğer moleküler elek özelliğine sahip mineraller (aktive karbon, silika jel vs.) ile karşılaştırıldıklarında, geniş gözenek açıklığı dağılım aralığına sahip olmaları ve buna bağlı olarak daha fazla boyut için seçimli olmaları nedeni ile moleküler elemeye dayanan uygulamalar için avantajlıdır (Breck, 1974).

Moleküler eleme, zeolitin ısıtılmasından ve dehidratasyonundan etkilenir. Sıcaklık artışı kristal yapının bozulmasına ve artan sıcaklık ile orantılı olarak yapısal oksijen miktarındaki artış nedeni ile pencere genişlemesine neden olur. Dehidratasyon ise katyon yerdeğiştirmesi ile zeolit yapı içerisinde katyon

yerleşiminin değişimi ve bunu takiben elektrik yük dağılımının değişmesine yol açar. Dehidrate olmuş zeolitler  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  gibi polar molekülleri seçici olarak adsorbe eder. Bu seçicilik katyon pozisyonu, hidroksiller ve kristal yapının Si/Al değişime bağlı olarak özgün şarj dağılımından kaynaklanır. Moleküler elemelerde adsorbe edilen fazın yükü, boyut ve şekli de eleme işlemini etkiler (Çalış, 2003).

#### *2.1.3.3 Zeolitlerde Hidratasyon & Dehidratasyon*

Zeolitler bal peteğine benzer tek düze mikrogözeneklerden oluşan bir yapıya sahiptirler. Mineralin ısı ile temasında, kristal yapıda herhangi bir değişim olmaksızın, bu mikrogözenekler içerisindeki suyu kaybederler. Zeolitler, artan sıcaklık değerine karşı gösterdikleri yüksek stabilite miktarı ile benzer tür minerallerden ayrılırlar. Sıcaklık sınır değeri Zeolitin Si içeriğine göre  $700-1200^{\circ}C$  arasında değişir. Dehidratasyon kristal yapıda mikroporların hacim ve şekilleri üzerinde etkilidir. Hidrotasyona benzer şekilde dehidratasyon esnasında da yapısal stabilitesini koruyan zeolitler, dönüşümlü olarak dolup- boşalabilen bir mikrogözenek yapısı gösterirler. Bu özellikleri zeolitlere özellikle adsorpsiyon uygulamaları için avantaj sağlar. Genel anlamı ile yapıdaki mikrogözeneklerin doldurulması anlamındaki adsorpsiyon ve yüzey alanı hesaplamaları diğer adsorbantlara oranla zeolitler için geçerli değildir (Çalış, 2003).

#### *2.1.3.4 Kristal Yapıdaki Katyon & Hidroksil Grupları*

Zeolit yapısındaki elektriksel yük dengesini sağlayan metal katyonlarının davranışları; İyon değişimi; zeolitin sulu çözelti ile temasında gözenekler içindeki metal katyonu, çözültideki benzer iyonlarla yerdeğiştirir. Sulu ortamda hareketli olan bu katyonlar zeolit bünyesindeki suyun sıcaklık artışı ile yok edilmesi halinde, gözenek ve kanallar içerisinde sabit konuma geçerler ve katyon yerleşimlerinin pencerelere olan yakınlığı, etkin pencere boyutunda değişime neden olur. Gözenekler içerisindeki katyon türü, sayısı ve yerleri gözenek içerisinde elektriksel yük dağılımını etkiler. Katyon değiştirme yolu ile zeolitlerin adsorpsiyon ve katalitik özellikleri değişebilir. Kataliz reaksiyonları için diğer bir önemli parametre de,

hidroksil gruplarının oluşumudur. Zeolit kristallerinin terminel yüzeylerinde bulunduğu varsayılan hidroksil grup oluşumuna yönelik iki yaklaşım geçerlidir. Bunların ilki  $\text{NH}_4$  yerdeğiştirmiş zeolitler için amonyumsuzlaştırma prosesi, ikincisi ise yapıdaki çok değerli kationların hidrolizidir (Breck, 1974).

Zeolit Y,  $\text{Si}/\text{Al}=2$  için su çözeltisinden  $\text{NH}_4^+$  nın yerdeğiştirme işlemi takiben zeolit dehidrate edilir. Sıcaklık yükselir,  $\text{NH}_3$  elde edilir, ayrılan hidrojen atomu kation yerine yerleşir. Zeolit Y' nin çok kationlu formunun dehidratasyonu esnasında, oluşan kation hidrolizi tek değerli hidroksil kation oluşumlarına ve hidroksil grup oluşumuna neden olur. Üç değerli nadir toprak kationları daha fazla hidroksil grup oluştururlar (Çalış, 2003).

#### 2.1.3.5 Zeolitlerde Boşluk Hacmi

Büyük değerlerdeki iç boşluk hacmi zeolitlerin cazip karakteristiklerinden biridir. Bu boşluk bir çok değişkene bağlıdır. Bunlar, mikrogözenekler içine girebilme imkanı; pencere boyutları ve geometrisi; diğer kationlarca oluşturulan herhangi bir blok varlığı; adsorbe edilen maddenin blok içine difüzyonu, iç yapıdaki kationların boyut şekli ve yerleşimleri, sıcaklık, basınç, adsorbe edilen molekülün boyut, şekli (Çalış, 2003).

#### 2.1.3.6 Zeolitlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oranı

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı kristal yapıyı oluşturan dörtyüzlünün kimyasal kompozisyonuna göre 1-100 arasında değişir. Zeolitlerin endüstriyel kullanımına direkt olarak etkileyen bu oranın zeolitler için dağılımı genel olarak üç kısımda toplanır. Düşük  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranına sahip zeolitler (1-1,5) Zeolit A, X Orta  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranına sahip zeolitler (2-5) Doğal Zeolitler Erionit, Şabazit, Klinoptilolit, Mordenit Sentetik Zeolitler Y, L, geniş gözenekli mordenit (zeolon), omega Yüksek  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranına sahip zeolitler (10-100) Termo dinamik modifikasyon Yüksek silisyum içerikli Y türü mordenit, erionit Direk sentez ZSM-5 Yüksek silisyum içerikli Y türü mordenit, erionit  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranındaki azalma, artan alüminyum içeriği ve kation miktarı ile orantılı olarak yerdeğiştirme kapasitesinin artmasına

neden olur. Bu nedenle düşük  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranına sahip zeolitler maximum yerdeğiştirme kapasitesine sahiptir. Alimünyum silikat yapı içerisinde yer alan katyonların yüksek elektrostatik alan farkları oluşturmaları Zeolit A ve X' in bilinen gözenekli maddeler içerisinde en yüksek heterojen yüzeye sahip olmalarını sağlar. Bu zeolitler su ve polar moleküllere karşı gösterdikleri yüksek seçicilik nedeniyle kurutma ve saflaştırma işlemlerinde geniş ölçüde kullanılırlar. Düşük  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranının zeolitlere sağladığı bir değer önemli özellikle de boşluk hacimlerinin bilinen en büyük değer olan  $0,5 \text{ cm}^3/\text{cm}$  civarına yükseltilmesine neden olmasıdır. Yüksek boşluk hacmi ekonomik tasarım için yüksek kapasite gerektiren saflaştırma ve toplu ayırım için zeolit kullanımını çekici hale getirir. Ancak,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranındaki azalma zeolitın stabilitesinde yani asit ve su buharı etkilerine karşı gösterdiği dirençte azalmaya neden olur. Bu durum dörtyüzlülerde bulunan alimünyumun su buharı, su ve asite karşı zayıf olmasından ileri gelir. Zeolitlerin  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranları arttıkça sıcaklık ve asit etkilerine karşı dirençlerinde de artma meydana gelir. Stabilite, özellikle düşük pH değerlerinde yapılan iyon değişim reaksiyonları ve kataliz reaksiyonları için önemlidir. Parçalanma, hidrojenle parçalanma, izomerleşme gibi katalitik dönüşümler için katalizörlerin yüksek stabilite göstermeleri gerekir.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranının 1,5-5 arasındaki değerlerinde zeolit yüzeyi hala heterojendir. Polar ve su moleküllerine karşı seçici özellik gösterirler. Ancak bu oranın çok yüksek değerler ulaşması halinde yüzey tamamen hidrofobik hale dönüşür. Zeolit yapısındaki alüminyumun bir bölümü mineral asitleri veya kompleks oluşturma yolu ile uzaklaştırılabilir. Örneğin mordenitin kristal yapısındaki alüminyumun % 90' a kadar olan bölümü mineral asitler kullanılarak yapıdan uzaklaştırılabilir. Bu işlem esnasında mordenit yapısında önemli bir değişiklik meydana gelmez. Klinoptilolit için de benzer yaklaşımla kristal yapıdaki alüminyumun uzaklaştırılması mümkündür. Böylece katyondan yoksun molekül elekler hazırlanabilir. Hazırlanan bu ürünler petrokimya endüstrisinde zeolitlerin katalitik tepkimeler için katalizör olarak kullanılmalarını sağlar (Çalış, 2003).

### 2.1.4 Mordenit

Birim hücre formülü:  $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$  (Breck, 1974);  $\text{Na}_3\text{KCa}_2[(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}].28\text{H}_2\text{O}$ ; Birim hücre boyutları: (axbxc, °A): 18,11x20,46x7,52; Kristal sistemi: Hegzagonal. Mordenit doğal zeolitler içerisinde en yüksek silika oranına sahip zeolit mineralidir (Si/Al=5). İkincil yapı birimi 'kompleks 5-1' olarak ifade edilen 6 adet tetrahedralden oluşmuştur. Bu birimler birbirlerine farklı şekillerde bağlanarak kompleks zincirli yapıyı oluşturur. Yapıdaki her bir tetrahedral bir veya daha fazla sayıda 5' li halkalarla birleşerek hegzagonal kristal tabakasını meydana getirir. Yapı içerisine büyük boyutlu katyonlar (Cs gibi) giremez. Mordenit hem sedimanterhem de volkanik tür yataklanma gösterir (Çalış, 2003).

### 2.2. Yapay zeolitler

Endüstriyel önemi olan doğal zeolit sayısının sınırlı olması sonucu, endüstride kullanılan yaklaşık 150 tür zeolit yapay yolla elde edilmektedir. İyon değişimi, adsorblama, molekül eleme, silisce zengin kimyasal bileşim, kristal yapısı gibi özellikler doğal ve yapay zeolitlerde ortaktır. Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük etkin pencereye ve daha düşük adsorblama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler yapaylara göre daha ucuz malzeme olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar( Köktürk , 1995 ). Tablo 2.8' de doğal ve yapay zeolitlerin karşılaştırılması görülmektedir.

Tablo 2.8 Doğal Zeolitlerin Sentetik Zeolitlerle Mukayesesi( Köktürk , 1995 ).

Özellik	Zeolit mineralleri	Sentetik zeolitler
Elde edilebilirlik	8-9 çeşitle sınırlıdır Başlıcaları; Analsim, Klinoptilolit, Mordenit, Filipsit, Erionit ve Şabazit, Ayrıca Lamontit ve Ferrierit	Bir çok çeşit elde edilebilir
Saflık	Genellikle saf değil. Yüksek saflıktaki zeolit rezervleri sınırlıdır. Katyon içeriği karmaşıktır istenmeyen safsızlıklar, örneğin demir çok yaygındır.	Saf çeşitler olarak imal edilir Diğer katyonik şekiller katyon değiştirmeyele elde edilir.
Gözenek Boyutu	Sınırlı, şabazit ve erionit'te en geniş boşluk boyutu	3 A° dan 8 A° a kadar elde edilebilir. Katalizörde ve adsorplamada geniş molekülleri adsorbe eder yada adsorptif ayırmada küçük molekülleri reddeder.
Boşluk, gözenek hacmi (Adsorplama Kapasitesi)	Kısıtlı, sadece şabazit ve erionit iyi gözenek hacmine sahiptir.	Hacmin % 50 sine kadar
Katalitik aktivite	Küçük gözenek boyutu ve safsızlıklar yüzünden kısıtlı	Geniş uygulanabilirlik

Kaynak: Industrial Mineral and Rocks, 1983

## 2.3 Dünya'daki zeolit oluşumları

### 2.3.1 Rezerv durumu

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlamıştır Tablo 2.9.' da dünya zeolit oluşumları verilmiştir ( Köktürk, 1995 ).



Tablo 2.9 Dünya zeolit oluşumları ( Köktürk, 1995 ).

<b>KITA</b>	<b>ÜLKE</b>	<b>TÜRÜ</b>
<b>AVRUPA</b>	Belçika Bulgaristan Çekoslavakya Danimarka Finlandiya Fransa Almanya İngiltere Macaristan italya Polon va Romanya Eski Rusya İspanya İsviçre Yugoslavya	Lamontit (1) Klinoptilolit [2] (3), Mordenit (1), Analsim (1), Natrolit (1) Klinoptilolit [1](1) Klinoptilolit (1) Lamontit (1) Klinoptilolit (3) Şabanit [2] Analsim (1), Klinoptilolit (1) Lamontit (1), Klinoptilolit [2], Mordenit (1) Şabazit [3] (3), Filipsit [3] (3), Analsim (1) Klinoptilolit [2] Klinoptilolit [2] Klinoptilolit [3] (3), Mordenit [2], Şabazit (1), Analsim (1), Lamontit (2), Klinoptilolit (1), Mordenit (1) Klinoptilolit (1), Lamontit (1) Klinoptilolit [ 11 Analsim [ 1 ], Mordenit [11(1), Erionit ( 1 )
<b>AFRİKA</b>	Angola Botswana Kongo Mısır Kenya K Afrika Tanzanya	Klinoptilolit (1) Klinoptilolit (1) Analsim [1] Holandit(1) Filipsit [1](1) Erionit [1](1) Analsim [ 1 ] ( 1 ) Mordenit ( 1 ) Klinoptilolit [ 1 ] Erionit [1] Şabazit (1) Filipsit [11, Analsim [1], Klinoptilolit (1)
<b>ASYA VE AVUSTRALYA</b>	İran İsrail Pakistan Avustralya Çin Formaza Japonya Kore Y Zelanda Okyanusya	Klinoptilolit [1] Klinoptilolit (2) Analsim (1) Klinoptilolit (2) (1) Klinoptilolit [2] Klinoptilolit [1] Lamontit (1) Analsim (1) Klinoptilolit [3], Mordenit [3], Analsim (2) Lamontit (3) Klinoptilolit [2] Analsim (2) Klinoptilolit [2] Mordenit [1], Lamontit [1] Lamontit (1) Klinoptilolit (1)

<b>GÜNEY AMERİKA</b>	Arjantin Şili	Klinoptilolit [2] Analsim (2) Lamontit (1) Klinoptilolit (1)
<b>KUZEY AMERİKA</b>	ABD Kanada Küba Guatemala Meksika Panama Batı Hint Adaları	Klinoptilolit [12] Şabazit [4] Erionit [2] Mordenit [1] Lamontit (2) Klinoptilolit ( 1 ) Klinoptilolit [2] Mordenit [1] Klinoptilolit [2] Klinoptilolit [2] (2) Mordenit [ 1 ], Analsim ( 1 ) Erionit ( 1 ) Filipsit ( 1 ) Klinoptilolit (1) Warakit(1) Klinoptilolit (1)
<b>ANTARTİKA</b>		Lamontit ( 1 ) Filipsit ( 1 )

( ) Oluşum Sayısı,

[ ] İşletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden sayısı

Kaynak International Committee on Natural Zeolites, 1984

### 2.3.2 Dünya zeolit üretimi ve tüketimi

Zeolitlerin ekonomik kullanımı dünyada hızla artmaktadır. 1983 yılında 250.000 ton olan zeolit üretimi 1990 yılında 800.000 tona ulaşmıştır. 1991 tahmini üretim miktarı ise 1.000.000 ton civarındadır. Bunun yanı sıra, Eski Rusya'nın da 1.000.000 tondan fazla, Çernobil nükleer reaktörünün yarattığı radyoaktif atıkların temizlenmesi için tüketilen, zeolit üretiminin olduğu sanılmaktadır. Dünya tabii zeolit üreticilerinin başında (eski Sovyetler hariç), üretimin % 60'ına sahip olan Küba gelmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, ABD, G. Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Küba'da ilk zeolit işleme tesisi 1982 yılında 20.000 ton kapasite ile kurulmuş olup tarım alanında kullanılacak zeolit üretmekte idi. Daha sonra kurulan beş tesisle birlikte, 1991 yılında zeolit işleme tesislerinin kapasitesi 620.000 ton'a ulaşmıştır. Üretimin yarısından fazlası puzzolanik çimento üretiminde, geri kalan kısmı ise, başta tarım olmak üzere, hayvan yemi, atıksu arıtımı ve gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

ABD'de 1990 yılında 15.500 ton olan zeolit üretiminin çoğu, yem katkı maddesi olarak su kültürlerinde ve tarımda kullanılmaktadır. ABD'nin 1993 yılı doğal zeolit üretiminin 44.000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Japonya'da 14 şirket doğal zeolit

üretmektedir. Ancak bunlardan yalnız ikisinin üretimi 10.000 tonu geçmektedir. Japonya'nın zeolit üretimi 1960'lardan beri 100.000 ton civarındadır. Üretimin çoğunluğu kağıt sanayiinde ve tarım alanında kullanılmaktadır. Macaristan yılda 50.000 ton civarında doğal zeolit üretmektedir. Bunun dörtte üçü hayvan yemi üretiminde, kalanı ise, su arıtma gibi diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Bulgaristan da doğal zeolit üreticisi olarak bilinmektedir. Ancak bu ülke, son birkaç yıldan beri tesislerini yeniden düzenlemek amacıyla üretimini azaltmıştır. İtalya'da zeolit genellikle ebatlandırılmış taş olarak işletilmektedir. Zeolit fiyatları hakkında kesin bilgiler elde edilememekle beraber yıllara göre üretim artışına paralel olarak fiatlarda da artış olduğu bilinmektedir.

1992 yılında Doğu Avrupa ve Rusya zeolit üretimleri sınıflandırılmış klinoptilolit ürünlerini ABD limanlarında tüketicilere 100-200 \$/ton fiyatla teslim etmişlerdir (DPT, 1996). Zeolitin ülkeler ve yıllara göre yaklaşık üretim miktarları Tablo 2.10 'da verilmiştir ( Atılgan,2002).

Tablo 2.10 Zeolitin ülkeler ve yıllara göre yaklaşık üretim miktarları ( Atılgan,2002) (x 1000 ton)

Yıllar Ülkeler	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Çin	2500	2500	2500	2500	2500	2500
Küba	500-600	500-600	500-600	500-600	500-600	500-600
Japonya	80-100	140-160	140-160	140-160	140-160	140-160
A.B.D.	46,8	39,3	30,1	38,5	43	41,8
Macaristan	10-20	10-20	10-20	10-20	10-20	10-20
Slovakva	12	12	12	12	12	12
Gürcistan	-	-	-	6	6	6
Yeni Zelanda	-	-	-	-	5	5
Yunanistan	-	-	-	-	4,75	4,75
Avustralva	Çok az	Çok az	Çok az	Çok az	3,88	4,00
Kanada	-	4	4	4	4	4
İtalya	4	4	4	4	4	4
Bulgaristan	45	45	2	2	2	2
Güney Afrika	10-15	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2

## 2.4 Türkiye'deki zeolit oluşumları

### 2.4.1 Zeolit'inTürkiyede bulunuş şekilleri

Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır (DPT,1996). Araştırma grupları tarafından belirlenen doğal zeolit minerali sayısı 40 olarak bildirilmiştir. Bunların içinde en bilinenleri; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferrierite, heulandite, mordenit, stilbit ve filipsittir (Doğan, 2003). Yurdumuzda çeşitli tür ve saflıkta doğal zeolit yataklarının varlığı, özellikle Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Enstitüsü tarafından yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır. (Ataman, 1977., Ataman ve Gündoğdu, 1980).

Bu çalışmalardan görüleceği gibi zeolit oluşum çalışmaları genel olarak İç ve Batı Anadolu'da yapılmıştır. Ankara civarında, değişen safsızlıklarda magmatik analsimli kayaçlarda rastlanmış, kayaçlarda bulunan safsızlıklarında kil mineralleri olduğu gözlenmiştir. Bu yörede az miktarda kliniptilolit, kliniptilolitle birlikte eriyonit, analsim ve analsimle karışık olarak az miktarda filipsite rastlanmıştır.

İç Batı Anadolu'da Bigadiç, Şaphane, Gediz ve Emet dolaylarında bol miktarlarda ve saf olarak kliniptilolit ve analsim bulunmuştur.  $Ca^{++}$  ve  $K^+$  esaslı olmaları yönünden höylandit mineralini andıran bu oluşumların, ısıl kararlılıkları ve diğer özelliklerinin araştırılması sonucu bu yatakların kliniptilolit olduğu kesinlik kazanmıştır (Ataman, 1977). Ege Bölgesi'nde, İzmir-Urla karayolu ve Aydın yörelerinde de benzeri oluşumlara rastlanmıştır. Genel olarak, Ege Bölgesi'ndeki bu yatakların, kaba rezerv çalışmalarına göre 50 Milyon ton olduğu, gerçekte ise rezerv bu sayının çok üstündedir (Ataman, 1977). Ayrıca, Ürgüp yakınlarında bol safsızlık içeren lifli şabazit, eriyonit ve mordenit bulunmuştur (Berkün , 1981).

Analsim ve klinoptilolit dışındaki şabazit, erionit ve mordenit gibi kullanım potansiyelleri olan doğal zeolitlerin saf olmamaları ve rezervlerinin yeterli olmaması yapılan yayınlardan anlaşılmaktadır. Analsimin kapalı yapılı ve kil minerallerine benzer bir zeolit türü olması kullanılma potansiyelini sınırlamaktadır. Bugün yalnızca İç Batı ve Batı Anadolu'daki klinoptilolit yataklarının ekonomik değer taşıdıkları söylenebilir (Ataman, 1977., İleri, 1978). Tablo 2.11'de Yörelere göre Türkiye'deki Zeolit Mineral Bileşimleri verilmiştir.

Tablo 2.11 Yörelere göre Türkiye'deki Zeolit Mineral Bileşimleri (Çetinel, 1993).

<b>YÖRELER</b>	<b>MİNERAL BİLEŞİMLER</b>
Gördes, Manisa	Hölandit, Kuvars, Muskovit, Erionit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Hölandit, Kuvars, Muskovit, Şabazit, Dakiardit, Erionit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Hölandit, Klinoptilolit, Filipsit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Hölandit, Klinoptilolit
Keşan – Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel- Yalova, Yalova	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, wairakit, Şabazit
Gediz, Kütahya	Analsim, Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya	Klinoptilolit
Urla, İzmir	Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit
Çankırı - çorum – Şabanözü	Analsim
Kalecik, Ankara	Analsim
Polatlı- Ayaş- Nallıhan- Çayırhan	Analsim
Sandıklı, Afyon	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Yağmurlu, Manisa	Klinoptilolit, Hölandit, Kuvars, Mikroklin, Kalsit
Foça, Çeşme, İzmir, Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Hölandit, Mikroklin, Şabazit Erionit, Mordenit

#### **2.4.2 Zeolit Üretimi , Tüketimi ve Ticari Faaliyetler**

Zeolit madeni genel olarak yatay olarak yataklanmıştır. Şu an bilinen yataklanmaların hemen hepsinde ya çok az bir örtü vardır veya bir kısmında da örtü

yoktur. Bu nedenle tamamıyla açık ocak işletme yöntemi ile çıkarılmaktadır. Geleneksel açık ocak işletme yöntemleri başarı ile kullanılmaktadır. Uygun alanlarda patlatma yapılması üretim maliyetini çok aşağılara çekmektedir. Ocakta üretilen zeolit kayaları kaba bir triyaj ile kalite yönünden ayrıldıktan sonra Kırma-eleme tesisinden geçirilerek kullanım alanlarına göre boyutlandırılıp, paketlenmektedir. Dünyada zeolit üretimi yaklaşık 40 seneden beri yapılmaktadır. Üretici ülkelerin başında A.B.D, Japonya, Kanada, Avustralya, Küba, Çin ve Kore gelmektedir.

Ülkemiz ve dünyadaki zeolit üretim yöntemleri hemen hemen aynıdır. Üretimi yapılan yatakların hepsi yatay tabakalı olduğundan ocak üretimleri açık işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. Ocaktan alınan ham cevher kırma-eleme ünitelerinde kırılıp sınıflandırılmaktadır. Ülkemizdeki ve dünyadaki üretim teknolojileri arasında tek fark tesis büyüklükleri ve ülkemizdeki tesislerde halen kurutma üniteleri olmamasıdır. Zeolit üretimi ham cevherin doğadan çıkarılıp yalnızca kırma-kurutma ve eleme ile değişik boylarda arza sunulmasından ibaret olduğundan, üretim olarak herhangi bir hammadde girdisi yoktur. Üretim girdisi olarak, akaryakıt, elektrik ve iş gücü değerlendirilebilir. Üretim ve talep miktarları sağlıklı olmadığından, bu verilerin verilmesi bir anlam taşımayacaktır. Kullanılmakta olan yaygın teknolojilere göre 1998 yılı için fiili ortalama girdiler Tablo 2.12’ de gösterilmiştir (DPT, 2001).

Tablo 2.12 Birim Üretim Girdileri (1 ton zeolit üretimi için) (1998 Yılı Fiyatlarla)

<b>Girdiler (Mal Bazında)</b>	<b>Miktar</b>		<b>Değer (TL)</b>	
	<b>Yerli</b>	<b>İthal</b>	<b>Yerli</b>	<b>İthal</b>
Elektrik	8 kw	-	150.000	-
Mazot	1,8 lt	-	196.200	-
İşçilik	-	-	600.000	-

Kaynak: DPT, 2001-TEDAŞ, Petrol Ofisi fiyatları.

A.B.D, Avrupa ve ülkemizde zeolitlerin kullanıldığı sektörlere göre standart hale gelmiş özellikleri Tablo 2.13’ de verilmiştir (DPT, 2001). Australian East-West minerals NL firması zeolitlerini -3/8 inç (-9 mm), -3/8 inç +4 mesh (-9 mm +4.76 mm), -4+8 mesh (-4.76 +2.38 mm), -4+35 mesh (-4.76 +0.50 mm), -4 mesh (-4.76 mm), -8+20 mesh (-2.38 +0.84 mm), -20 +35 mesh (-0.84 +0.50 mm), -35 mesh (-0.50 mm) ’lik boyut grupları halinde pazara sunmaktadır.

Tablo 2.13. A.B.D, Avrupa ve ülkemizde zeolitlerin kullanıldığı sektörlere göre standart hale gelmiş özellikleri (DPT, 2001).

Ürün cinsi	Mineralojik içerikleri ve oranları	Ürün boyutları	Özellikler
Yem katkı	Klinoptilolit 75-85 Diğerleri en fazla %25	0-0.7 mm	Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Toprak katkı Türkiye ve Avrupa	Klinoptilolit % 75-85 Diğerleri en fazla %25	0.7-1.8 mm	Potasyum -klino olacak, Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Toprak (Çim) katkı A.B.D	Klinoptilolit % 75-85 Diğerleri en fazla %25	0.25-1.00 mm	Potasyum -klino olacak, Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Hayvan althğı	Klinoptilolit % 75-85 Diğerleri en fazla %25	1.8-3.5 mm	Klinoptilolit veya şabazit olacak
At althğı	Klinoptilolit en az % 85 Diğerleri en fazla %15	0-1.0 mm	Klinoptilolit veya şabazit olacak
Balık havuzları	Klinoptilolit en az % 85 Diğerleri en fazla %15	16-30 mm	Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Su arıtma	Klinoptilolit en az % 85 Diğerleri en fazla %15	1-2.5 mm, 2.5-5 mm, 2-3.5 mm	Potasyum veya sodyum klino olacak, Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Gaz arıtma	Klinoptilolit en az % 85 Diğerleri en fazla %15	3-5 mm, 5-7 mm, 9-15 mm,	Potasyum veya sodyum klino olacak, Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek

## 2.5 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birinden fazlasının istediği kullanım alanları 5 ana bölümde toplanabilir (DPT, 1996).

### ***1-Kirlilik Kontrolü***

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır.

- a- Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi
- b- Atık Suların Temizlenmesi
- c- Baca Gazlarının Temizlenmesi
- d- Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi
- e- Oksijen Üretimi

### ***2- Enerji:***

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır.

- a-Doğal Gazların Safılaştırılması
- b- Güneş Enerjisinden Faydalanma.



c- Petrol Ürünleri Üretimi

### ***3- Tarım ve Hayvancılık***

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğine kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

- a- Gübreleme ve Toprak Hazırlanması
- b- Tarımsal Mücadele
- c- Toprak Kirliliğinin Kontrolü
- d- Organik Atıkların Muamelesi

### ***4- Madencilik ve Metalurji***

- a- Maden Yataklarının Aranması
- b- Metalurji

#### ***2.6.5 Diğer Kullanım Alanları***

- a- Kağıt Endüstrisi
- b- İnşaat Sektörü
- c- Sağlık Sektörü
- d- Deterjan Sektörü
- e- Oksijen Ayırma

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Hammadde İle İlgili Yapılan Deneyler

Çeşme ilçesi Alaçatı beldesi ,İzmir'in 80 km batısına, Karaburun yarımadasının güneybatı ucunda , Urla L16 b3-b4 paftalarında, 34-40 enlem, 44-49 boylamları arasında bulunmaktadır.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan 1-2 nolu örneğin koordinatları;  $Y_1:444204$   $X_1:4235534$   $Y_2:444171$   $X_2:4235970$  ve 3-4 nolu örneğin koordinatları;  $Y_3:444647$   $X_3:4237347$   $Y_4:444769$   $X_4:4237461$  olarak belirlenmiş olup her noktadan 20'şer kg. numune alınıp, 1 ve 2 ile 3ve 4 nolu numuneler harmanlanarak iki adet örnek elde edilmiştir.

Alınan örneklerdeki mineral ve bileşik içeriklerini belirlemek amacı ile halkalı değirmende  $-100\mu\text{m}$  altına öğütülmüş olan 2 adet örnek üzerinde X –Ray difraktometre ve kimyasal analiz çalışmaları yapılmıştır. Kimyasal analiz çalışmaları sonucunda tespit edilen değerler tablo 3.2 ve tablo 3.3 'de verilmiştir. Yapılan yoğunluk analizleri sonucunda 1-2 numaralı örneğe ait hakiki yoğunluk  $1,6 \text{ g/cm}^3$ ; yığın yoğunluğu  $1,05 \text{ g/cm}^3$  dir ve 3-4 numaralı örneğe ait hakiki yoğunluk  $2,2 \text{ g/cm}^3$ ; yığın yoğunluğu  $1,04 \text{ g/cm}^3$  olarak tespit edilmiştir.

##### 3.1.1 X-Ray Difraksiyon Çalışmaları

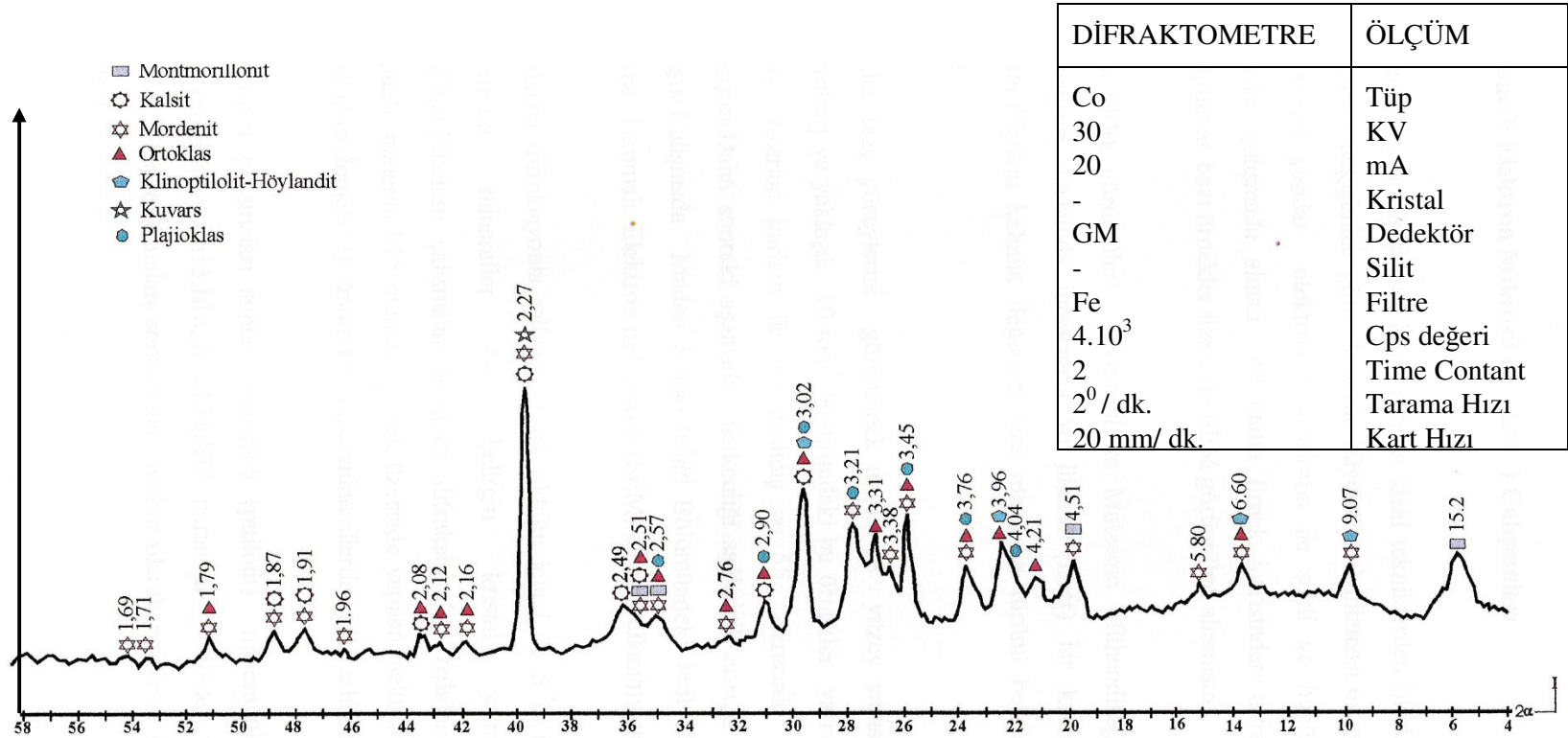
Belirlenen hatlar boyunca araziden alınan 2 adet örnek üzerinde Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü X-Ray laboratuvarındaki Jeol JSDX 100 S4 marka XRD cihazı ile yapılan difraksiyon çalışması sonucunda örneklerde mordenit (ptilolit), klinoptilolit-höylendit, plajiolklas, ortoklas , kuvars , kalsit ve montmorilonit mineralleri tesbit edilmiştir. Örneklerde belirlenen mineraller tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1 Alaçatı (Çeşme) Yöresinden Alınan Örneklerin Mineral İçerikleri

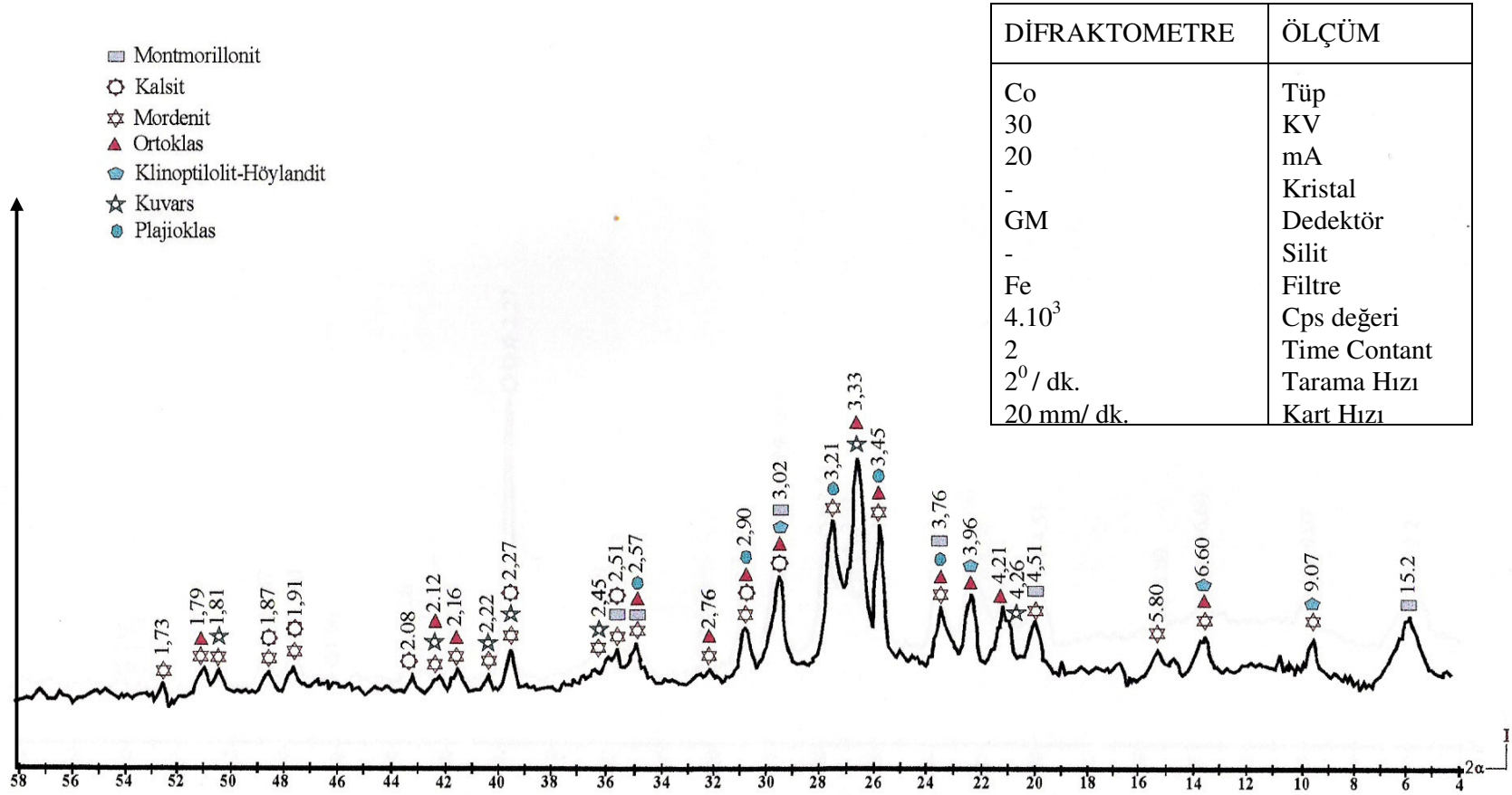
Örnek No	Difraksiyon
1-2	Mordenit, klinoptilolit-höylandit, plajioklas, kuvars, ortoklas, kalsit, montmorillonit
3-4	Mordenit, klinoptilolit-höylandit, kuvars, ortoklas, kalsit, montmorillonit

X-Ray difraksiyon çalışmaları ile mineral içerikleri belirlenmiş olan 1-2 ve 3-4 nolu örneklerle ait difraksiyon diyagramları şekil 3.1 ve şekil 3.2' de verilmiştir.

1-2 ve 3-4 numaralı örnekler üzerinde yapılan X-Ray difraksiyon çalışmaları sonucunda zeolit minerallerinden, Mordenit, klinoptilolit-höylandit minerallerine raslanılmıştır. Bu mineraller arasında en yüksek oranda (%25-30) mordenit minarelinin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra numunelerde kil minerallerinden montmorillonit mineralinin varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.1 1-2 numaralı Alaçatı örneğinin difraksiyon diyagramı



Şekil 3.2 3- 4 numaralı Alaçatı örneğinin difraksiyon diyagramı

Tablo 3.2. 1-2 Numaralı Örneğe Ait Besleme Malı Kimyasal Analiz Sonuçları

<b>Bileşik</b>	<b>%</b>
SiO <sub>2</sub>	61,648
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,684
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,030
CaO	10,180
MgO	0,981
Na <sub>2</sub> O	1,108
K <sub>2</sub> O	2,586
Kızdırma Kaybı	11,763

Tablo 3.3 3-4 Numaralı Örneğe Ait Besleme Malı Kimyasal Analiz Sonuçları

<b>Bileşik</b>	<b>%</b>
SiO <sub>2</sub>	64,304
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,027
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,330
CaO	8,360
MgO	1,399
Na <sub>2</sub> O	1,302
K <sub>2</sub> O	2,399
Kızdırma Kaybı	10,849

### 3.1.2 Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi ve Değişebilir katyon tayini

#### 3.1.2.1. Zeolitin iyon değiştirme kapasitesi tayini ve sonuçları

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri dış ortam ile iyon değiştirebilme yetenekleridir. Zeolitlerde iyon değişimi, zeolit yapısında bulunan değişebilir katyonların çözeltelerde bulunan katyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanır.

Zeolitlerin iyon değişimi genel olarak şu özelliklerine bağlıdır ( RSC, 1988):

- Değişecek iyonun cinsine, yarıçapına
- Çözeltideki iyonların derişimlerine
- Çözeltideki katyonlarla bağlı anyonların cinsine
- Iyon değişiminin olduğu ortam sıcaklığına
- İyonların sulu ya da susuz ortamda bulunmasına
- Zeolitin gözenek büyüklüğüne ve elektrostatik yüküne
- Çözücünün cinsine (organik, sulu vb)

Zeolitlerde iyon değişimi; adsorpsiyon, seçicilik, kararlılık, katalitik ve diğer fiziksel özelliklerin kontrolü altındadır. Zeolitin bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğeri, iyon değiştirme ya da katyon değiştirme kapasitesi olarak tanımlanır. Birimi ,100 g zeolitde miliekivalent (me / 100gr zeolit)'dir. Miliekivalent sözcüğü, bir mg H, ya da bununla birleşebilen veya yer değiştirebilen diğer iyonların niceliği olarak tanımlanır.

Zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri , kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Yüksek iyon değişim kapasitesi, düşük Si/Al oranları olan zeolitlerde sağlanır. Zeolitler iyon değişimi sırasında, değişik iyonlara karşıfarklı seçicilik gösterir. Bu seçicilik zeolit türüne ve şu faktörlere göre değişir : iyon boyutu ve şekli, iyon değerliği, sulu fazdaki iyon değişimi.

Zeolitler ucuz olmalarına rağmen, iyon değiştirici olarak kullanımları sınırlıdır. Genelde, amonyum içeren suların artırılmasında, endüstride ve evlerde kullanılan suların sertliğinin giderilmesinde, içme ve atık sulardaki ağır metallerin

giderilmesinde, topraktaki iyon değişimi reaksiyonlarında gübre olarak, radyoaktif kirliliklerin giderilmesinde, ayrıştırma işlemlerinde iyon değiştirici özelliklerinden faydalanarak kullanılırlar (Gottardi, 1985).

İyon değiştirme kapasitesi teorik olarak zeolitin yapısındaki tüm katyonların toplamına eşittir ve genelde  $\text{mg/g}^{-1}$  olarak ifade edilir. Öte yandan zeolitin iyon değiştirme kapasitesi, katyon türlerinin cinsine, boyutuna, yüküne, konsantrasyonuna ve yapıdaki görevlerine; sıcaklığa ve zeolit minerallerinin türüne ve boyutuna, ortam pH'sına vb bağlıdır. Zeolitlerde katyon değiştirme kapasitesi (KDK) ile pH arasında önemli bir ilişki vardır. pH arttıkça KDK artarken, düştükçe azalır. pH 'a bağlı bu katyon değiştirme kapasitesine de etkili KDK (  $\text{KDK}_{\text{eff}}$ ) denir. pH'nın katyon değişim kapasitesine etkisi nedeniyle , KDK tayini 7 yada üzerindeki pH derecelerinde yapılır ( Altınbaş, Ü. ve ark., 2004).

Deneyin amacı :

Zeolitin belirli bir katyon ( $\text{Na}^+$ ) içeren ve pH'sı 8,2 olan Na-asetat ile iyice muamele edilerek cevherin bu katyon ile doyurulması ve aynı katyonun başka bir katyon olan  $\text{NH}_4$  ile yer değiştirmesini sağlayarak ne kadar tutulduğunun (miktar olarak m.e /100 gr zeolit ) tespit edilmesi metodun amacını oluşturmaktadır.

Kullanılan cihaz ve çözeltiler:

Kullanılan çözeltiler

1-NaOAC ( pH 8,2 de 500 ml çözeltili için 68,04 gr Na asetat kullanılmıştır)

2- Etil alkol (% 95-96 lık)

3-1N Amonyum asetat ( pH 7 de 500 ml çözeltili için 38,54 gr Amonyum asetat kullanılmıştır)

Kullanılan cihazlar

1-santrifüj aleti ve santrifüj tüpleri

2-çalkalama aleti

3- direkt gösteren köprü

4-beckman flame fotometre



Deneyin yapılışı:

-100 µm boyutundaki 4gr zeolit örneği santrifüj tüpüne konulmuş ve üzerine 33 cm<sup>3</sup> Na asetat ilave edilmiştir. Tüpün ağzı kapatılarak 5 dk çalkalanmıştır. Ardından tüp santrifüj aletine konularak 1000 devir/dk da 5 dk santrifüj yapılmıştır. Sonra tüp santrifüj aletinden alınarak üzerindeki sıvı çözelti kısmı dökülmüştür. Bu işlem, zeolit örneği üzerinde 4 defa uygulanmıştır. Böylece kolloidlerin hepsi Na ile doyurulmuştur. (Bunun sebebi Na konsantrasyonunun fazlalığıdır).

Santrifüj tüpünde bulunan numune üzerine 33 ml etil alkol konulup karıştırılmıştır. Elde veya çalkalama aletinde 5 dk çalkalanarak 1000 devir/dk da 5dk santrifüj edilmiştir. Tekrar üzerindeki çözelti kısmı dökülmüştür. Bu işlem 3 defa tekrar edilmiş ve Üçüncü uygulamada elde edilen çözelti alınarak elektrik geçirgenliği (conductivite) ölçülmüştür. Bu iş için direkt gösteren köprü aleti kullanılmıştır. Çözeltinin elektrik geçirgenliği 40 mikromhos/cm küçük olmalıdır. Eğer bu değerden büyükse tuzlar daha uzaklaştırılmamış demektir. Bu sebeple etil alkol ile yıkama işlemi belirtilen değere ulaşıncaya kadar tekrar edilmiştir.

Tuzların yeterince uzaklaştırılıp uzaklaştırılmadığını anlamak için benzer şekilde üçüncü uygulamada elde edilen çözelti alınarak AgNO<sub>3</sub> damlatılmıştır. (Şayet çözeltide Cl varsa bulanıklaşır. buda çözeltide tuzun varlığını gösterir. Bu durumda etil alkol ile yıkama işlemine devam edilir).

Etil alkol ile tuzları uzaklaştırılan numune üzerine 33 ml CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> (amonyum asetat) ilave edilmiştir. İyice karıştırıldıktan sonra 1000 devir/dk da 5 dk santrifüj uygulanmış, santrifüj sonunda üstte kalan çözelti atılmayarak 100 ml'lik balon joje ye boşaltılmıştır. Bu işlem 3 defa tekrarlanmış, sonunda bunların toplamı (100 ml yi tamamlamıyorsa) Amonyum asetat ilave edilerek 100'e tamamlanmıştır. Bu işlem sonunda zeolitde bulunan Na<sup>+</sup> katyonları NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ile yer değiştirmiş Na<sup>+</sup> katyonları çözeltiye geçmiştir. Çözeltideki Na<sup>+</sup> miktarı flame fotometre ile ölçülerek zeolitin katyon değiştirme kapasitesi hesaplanmıştır.

Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

$$\text{KDK(m.e./100 gr numune)} = (\text{Na (m.e/lt)} \times 10) / \text{numune miktarı (gr)}$$

$$\text{m.e./lt} = (\text{flame fotometre ile okunan Na konsantrasyonu değeri(ppm)}) / \text{m.e}$$

$$\text{m.e(miliekivalent)} = \text{molekül ağırlığı} / \text{etki değeri}$$

Tablo 3.4 1-2 ve 3-4 nolu zeolit örneklerine ait KDK değerleri

KDK	Na (me/lt)
1-2	58,1952
3-4	59,7823

### 3.1.2.2 Zeolitin Değişebilir katyon tayini ve sonuçları

Deneyin amacı,

Zeolitin belirli bir pH derecesinde ( pH =7) belirli bir katyonla (NH<sub>4</sub>) doyurulması neticesinde, değişebilir katyonlarla yer değiştirmesini sağlamak ve değişen katyonların miktarlarını çözeltilerde tayin etmektir.

Deneyin Yapılışı:

-100 µm boyutundaki 10 gr zeolit örneği filtre kağıdı yerleştirilerek huni içerisine konulmuştur. Suda eriyebilen tuzları uzaklaştırmak için ,% 40-45 'lik etil alkol ile yıkanmıştır. Süzülen alkolün üzerine AgNO<sub>3</sub> damlatılmıştır.( Şayet çözeltilerde Cl varsa Ag ile birleşerek beyaz bir renk oluşturacaktır). Bu durum geçene kadar alkol ile muamele tekrar edilmiştir. Yıkama bittikten sonra numunenin kurumasını çabuklaştırmak için % 95' lik etil alkol ile tekrar yıkama yapılmıştır. Kurumuş zeolit numunesi 250 ml'lik bir balon jöje ye aktarılırarak, üzerine pH 7 olan 1N Amonyum asetat çözeltilisinden 50 ml ilave edilmiştir.Bu süspansiyon yarım saat çalkalanmış, çalkalama sonunda süspansiyon filtre kağıdından 100 ml'lik balon jöjelere süzümüştür. Filtre kağıdındaki zeolite 10' ar cm<sup>3</sup> lük Amonyum asetat dökülerek ( 5 defa tekrarlanır) yıkanmıştır.

Çözeltinin hacmi Amonyum asetat ile 100 ml ye tamamlanmıştır.Bu işlem sonunda numunedeki değişebilir katyonların yerine NH<sub>4</sub> katyonları , onlarda süzümüş olan çözeltiliye geçmiştir. Elde edilen çözeltili içerisinde flame fotometre yardımı ile değişebilir katyonlar ölçümüştür.

Değişebilir Katyon tayini (DKT) aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

Değişebilir (Ca , Mg, K, Na)(m.e./100 gr numune) =Ca , Mg, K, Na (m.e/lt)x 10)  
/numune miktarı (gr)

m.e./lt = (flame fotometre ile okunan Ca , Mg, K, Na konsantrasyonu değeri (ppm))  
/ m.e

m.e(miliekivalent) = molekül ağırlığı / etki değeri

Tablo 3.5 1-2 ve 3-4 nolu zeolit örneklerine ait DK değerleri

DK	Ca (me/lt)	Na (me/lt)	K (me/lt)	Mg (me/lt)
1-2	23,8089	23,2781	0,1263	0,1926
3-4	25,1946	23,9129	0,1010	0,1930

Yukarıda 1-2 ve 3-4 nolu örneklere ait KDK ve DK değerleri verilmiştir. Bu sonuçlardan 3-4 nolu örneğin 1-2 nolu örneğe göre daha yüksek KDK- DK değerlerine sahip olduğu görülmüştür ve Değişebilir  $Ca^{2+}$  ve  $Na^+$  değerlerinin hemen hemen birbirlerine eşit olduğu ve bu katyonların diğer katyonlara göre ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) yüksek olmasından dolayı değişebilir baskın katyonların  $Ca^{2+}$  ve  $Na^+$  şeklinde belirlenmiştir.

### 3.1.3 Yağ Ağırtma Deneyi ve sonuçları

Kilin renk açma mekanizması;

Yenilebilir yağlardaki renk maddeleri, asitle aktive edilmiş killerle muamele edilerek uzaklaştırılır. Asitle aktive edilmiş ağırtma toprakları, yağdaki renk veren maddelerin yanı sıra sabun, fosfolipid ve iz metalleride uzaklaştırır. Buradaki renk açma işlemi, yağda bulunan pigmentlerin ağırtma toprağı tarafından adsorplanması

ilkesine dayanır. Dolayısı ile adsorpsiyon işlemlerinin temel mekanizması, renk açma işleminin de temel ilkesini oluşturmaktadır.

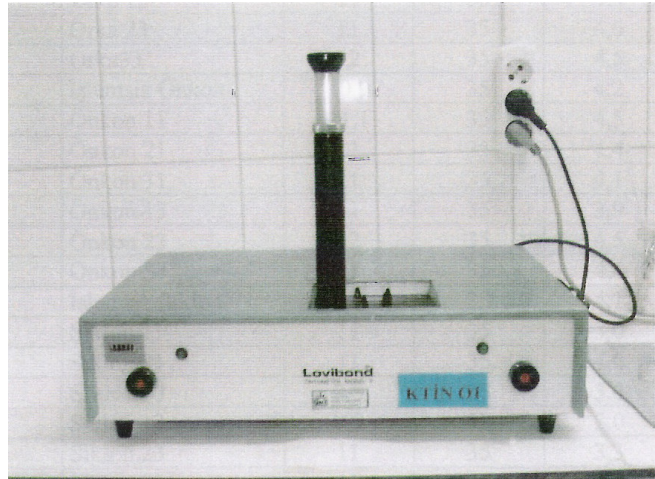
Bir adsorbantın renk açma işlemindeki etkinliği, yüzey alanına, gözenek boyutuna, asitliğine, nem içeriğine, filtrasyon ve yağ tutma miktarına bağlıdır.

Adsorpsiyon işlemi; kullanılan adsorbantın yüzeyinin uzaklaştırılması istenilen bileşiklerden oluşan bir tabaka ile kaplanması halinde tamamlanır. adsorbantın yüzeyinde tutabildiği madde miktarı; sıcaklıkla yakından ilişkilidir. Özellikle yüksek sıcaklıkta; adsorbant ile adsorbe etmesi istenilen madde arasında kimyasal bağlar oluşmaktadır (Yılmaz, 1998).

#### Deneyin Yapılışı;

Zeolitin renk açma özellikleri, Küçükbay Yağ Sanayi A.Ş. tarafından temin edilen nötralize edilmiş ayçiçek yağının ağartılmasında test edilmiştir.

Yağlarda renk açma işlemleri; ağartma işleminin gerçekleştirileceği sıcaklığa getirilen belirli miktarda adsorbant ilavesi, iyi bir karıştırma ve ardından filtrasyon kademelerini içermektedir. Bu amaçla 250 ml'lik beherlerin içine, 100 ml nötralize edilmiş ayçiçek yağı ve sırası ile 1; 1,5 ; 2; 2,5 gr -100µm boyutundaki zeolit numunesi ilave edilmiştir. Eklenen zeolitin yağa iyice karışmasını sağlamak için 90 C° ye ayarlanan manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve işlem süresince sıcaklık sabit tutulmuştur. 30 dakikalık işlem sonucunda kil+yağ karışımı filtre kağıdından süzülerek kil, yağdan ayrılmıştır. Bu pigmentlerin ne oranda uzaklaştırıldığı, Lovibond Tintometresi ( şekil 3.3 ) ile test edilmiştir.



Şekil 3.3 Renk ölçümünde kullanılan Lovibond Tintometresi

yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan örneklerin Lovibond Tintometrik renk değerleri  $5 \frac{1}{4}$  ' lik kuvvet kullanılarak sarı kırmızı ve mavi renk değerleri şeklinde ifade edilmiştir. Bu testler Altınyâğ kombinaları A.Ş.da laboratuvarlarında Lovibond Tintometresi ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları tablo 3.6 ' da verilmiştir.

Tablo 3.6 1-2 ve 3-4 nolu numunelere ile yapılan renk açma deneylerine ait tintometrik renk değerleri

Adsorbant Adı	Adsorbant Miktarı %	RENK		
		Kırmızı	Sarı	Mavi
Ham yağ	0	2,4	24	-
1-2	1	2	20	0,8
	1,5	2	20	0,8
	2	1,6	0,5	-
	2,5	2,5	35	-
3-4	1	1,8	35	-
	1,5	1,8	35	-
	2	2,5	35	-
	2,5	2,5	35	-

Yapılan çalışmada ham yağ ile kıyaslama yapıldığında Zeolitin renk açma işleminin 1-2 numaralı örnek de % 1; 1,5 ; 2 adsorbant miktarı ile kırmızı renk

pigmentini uzaklaştırdığı ve yağın rengini açtığı görülmüştür. % 2,5 adsorbant miktarında ise bu renk açma işlemi gerçekleşmemiştir.

3-4 numaralı örnek de ise ham yağ ile kıyaslama yapıldığında %1 ve %1,5 adsorbant miktarı ile kırmızı renk pigmentini uzaklaştırdığı ve yağın rengini açtığı görülmüştür. %2 ve % 2,5 adsorbant miktarlarında renk açma işleminin gerçekleşmediği görülmüştür.

### 3.2 Yapısal Özelliğe Bağlı Yapılan Deneyler ve Sonuçları

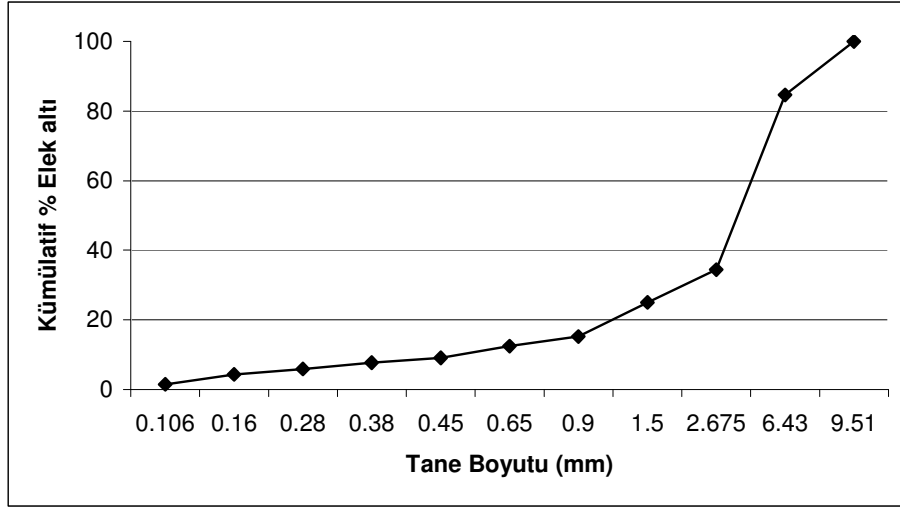
#### 3.2.1 Kırma - Eleme ve Öğütme Testleri

Bu çalışmada Çeşme alaçatı yöresinden 4 farklı noktadan alınan zeolit örnekleri kullanılmıştır. Sahadan alınan numune çeneli kırıcı ile -10mm kırıcı çıkış açıklığında kırılmıştır. Çeneli kırıcı çıkışı ürünlerin elek analiz sonuçları tablo 3.7 , tablo 3.8 'de ve tablolara ait grafikler şekil 3.4 ve şekil 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.7 Çeneli Kırıcı Çıkışı ( -10mm) 1-2 Numaralı örneğin Elek Analiz Sonuçları

Tane Boyut Aralığı (mm)	Ağ (gr)	% Ağ	Küm% E.A	Küm% E.Ü
+9,51	74,42	15,32	100	15,32
-9,51 + 3,35	244	50,25	84,67	65,57
-3,35+2	45,5	9,37	34,43	74,94
-2+1	47,9	9,86	25,06	84,80
-1+0,8	13,3	2,74	15,19	87,54
-0,8+0,5	16,4	3,38	12,46	90,92
-0,5+0,4	6,9	1,42	9,08	92,34
-0,4+0,355	8,5	1,75	7,66	94,09
-0,355+0,212	7,7	1,59	5,91	95,68
-0,212+0,106	13,9	2,87	4,32	98,54
-0,106	7,1	1,46	1,46	100
Toplam	485,62	100		

1-2 nolu numune için yapılan test sonunda ,çeneli kırıcı çıkışı malzemenin % 84,7' si 9,51 mm altına geçerken , % 15,2 'si 1 mm'nin altında, %1,5 ise -0,106 mm altında kalmıştır.

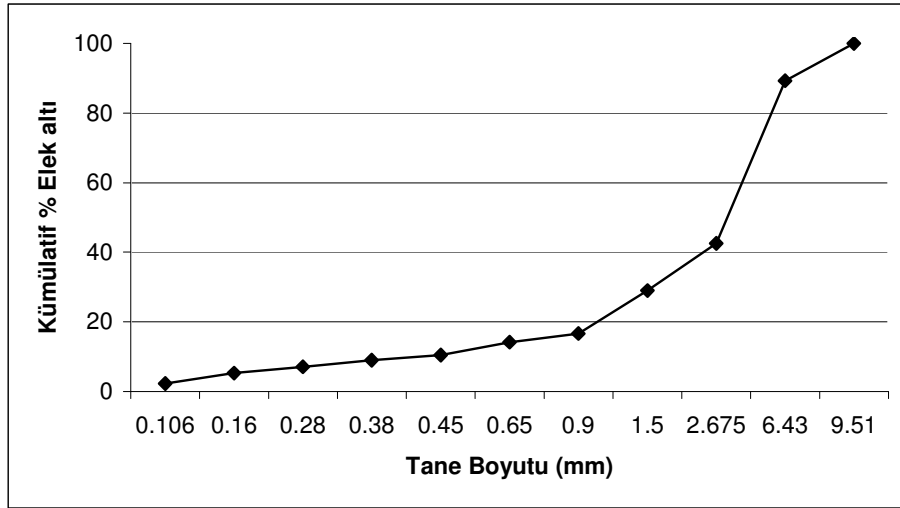


Şekil 3.4 Çeneli Kırıcı Çıkışı (-10mm) 1-2 numaralı örneğin Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.8 Çeneli Kırıcı Çıkışı (-10mm) 3-4 Numaralı örneğin Elek Analiz Sonuçları

Tane Boyut Aralığı (mm)	Ağ (gr)	% Ağ	Küm% E.A	Küm% E.Ü
+9,51	43,89	10,67	100	10,67
-9,51 + 3,35	192,3	46,77	89,33	57,44
-3,35+2	55,8	13,57	42,56	71,01
-2+1	50,9	12,38	28,99	83,39
-1+0,8	10,1	2,46	16,61	85,85
-0,8+0,5	15,3	3,72	14,15	89,57
-0,5+0,4	6,1	1,48	10,43	91,05
-0,4+0,355	7,8	1,89	8,95	92,94
-0,355+0,212	7,4	1,79	7,05	94,75
-0,212+0,106	12,2	2,97	5,25	97,71
-0,106	9,4	2,29	2,29	100
Toplam	411,19	100		

3-4 nolu numune için yapılan test sonunda ,çeneli kırıcı çıkışı malzemenin % 89,3' ü 9,51mm altına geçerken , % 16,6'sı 1mm nin altında, %2,3'ü ise -0,106 mm altında kalmıştır.



Şekil 3.5 Çeneli Kırıcı Çıkışı (-10mm) 3-4 numaralı örneğin Elek Analiz Grafiği

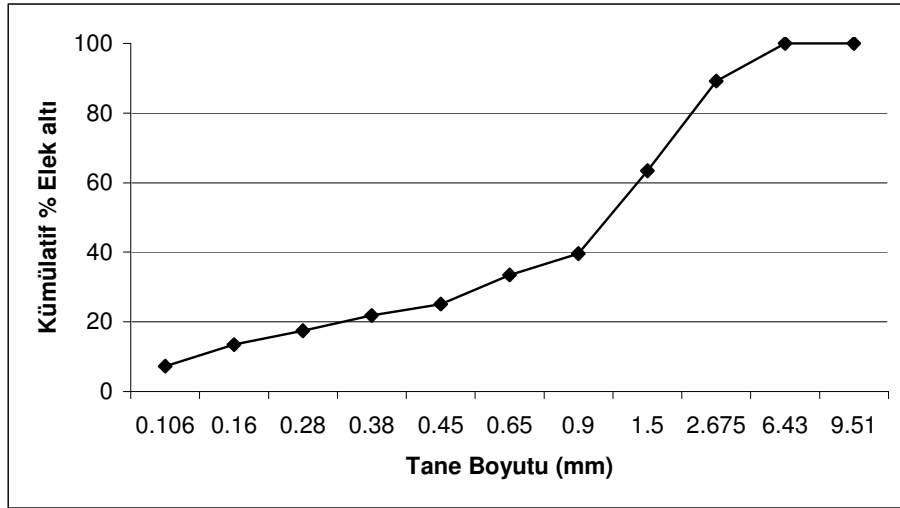
-10 mm boyutundaki çeneli kırıcı çıkışı malzeme ,çıkış açıklığı -5mm olarak değiştirilen ikincil kırmaya tabi tutulmuştur. Bu işleme ait elek analiz sonuçları tablo 3.9 , tablo 3.10.' de ve tablolara ait grafikler şekil 3.6 ve şekil 3.7 'de verilmiştir.

Tablo 3.9 Çeneli Kırıcı Çıkışı ( -5 mm) 1-2 Numaralı örneğin Elek Analiz Sonuçları

Tane Boyut Aralığı (mm)	Ağ (gr)	% Ağ	Küm% E.A	Küm% E.Ü
+9,51	0	0	100	0
-9,51 + 3,35	50,4	10,83	100	10,83
-3,35+2	120	25,78	89,17	36,61
-2+1	110,8	23,80	63,39	60,41
-1+0,8	28,3	6,08	39,59	66,49
-0,8+0,5	39,3	8,44	33,51	74,93
-0,5+0,4	15,1	3,24	25,07	78,17
-0,4+0,355	20,3	4,36	21,83	82,53
-0,355+0,212	18,5	3,97	17,47	86,51
-0,212+0,106	29	6,23	13,49	92,74
-0,106	33,8	7,26	7,26	100
Toplam	465,5	100		

1-2 nolu numune için yapılan ikincil kırma test sonunda ,çeneli kırıcı çıkışı malzemenin % 100' ü 9,51mm altına geçerken , % 39,6'sı 1mm nin altında, %7,3 'ü ise -0,106 mm altına inmiştir.



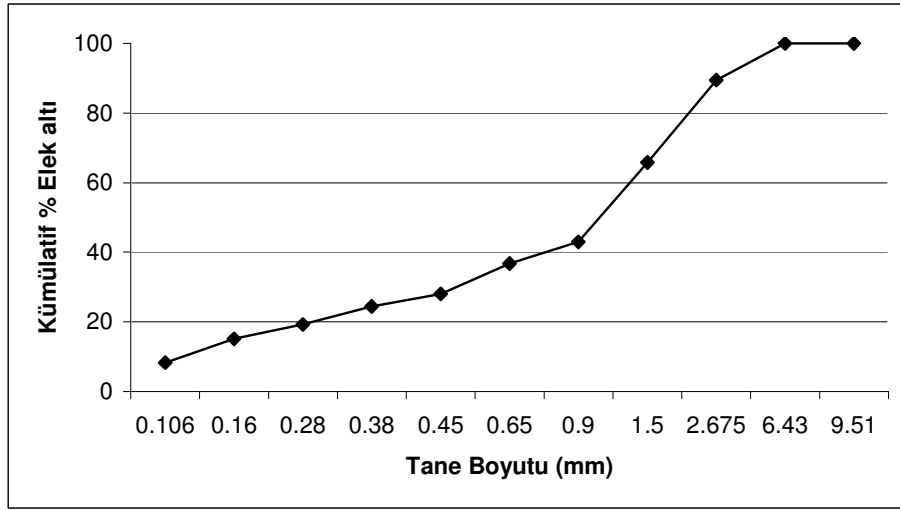


Şekil 3.6 Çeneli Kırıcı Çıkışı (-5 mm) 1-2 numaralı örneğin Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.10 Çeneli Kırıcı Çıkışı (-5 mm) 3-4 Numaralı örneğin Elek Analiz Sonuçları

Tane Boyut Aralığı (mm)	Ağ (gr)	% Ağ	Küm% E.A	Küm% E.Ü
+9,51	0	0	100	0
-9,51 + 3,35	41,85	10,55725	100	10,55725
-3,35+2	93,66	23,62705	89,44275	34,1843
-2+1	90,4	22,80467	65,8157	56,98898
-1+0,8	24,9	6,281375	43,01102	63,27035
-0,8+0,5	34,5	8,70311	36,72965	71,97346
-0,5+0,4	14,4	3,632603	28,02654	75,60606
-0,4+0,355	20,4	5,146187	24,39394	80,75225
-0,355+0,212	16,4	4,137131	19,24775	84,88938
-0,212+0,106	27,2	6,861583	15,11062	91,75096
-0,106	32,7	8,249035	8,249035	100
Toplam	396,41	100		

3-4 nolu numune için yapılan ikincil kırma test sonunda ,çeneli kırıcı çıkışı malzemenin % 100' ü 9,51mm altına geçerken , % 43'ü 1mm nin altında, %8,25 'i ise -0,106 mm altına inmiştir.



Şekil 3.7 Çeneli Kırıcı Çıkışı (-5 mm) 3-4 numaralı örneğin Elek Analiz Grafiği

İkincil kırıcı ile -5 mm boyutuna kırılmış olan örnekler bilyalı değirmende öğütme testlerine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi farklı öğütme sürelerinde ( 15,30,45,60,75 dakikalık zaman aralıklarında) (19x13) boyutlarında olan bilyalı değirmende yapılmış olup bu öğütme testlerinin 1-2 numaralı örneğe ait elek analiz sonuçları Tablo 3.11-3.12-3.13-3.14-3.15' de ve bu tablolara ait grafikler sırasıyla Şekil 3.8-3.9-3.10-3.11-3.12' de ve 3-4 numaralı örneğe ait elek analiz sonuçları ise Tablo 3.16-3.17-3.18-3.19-3.20 ' de ve bu tablolara ait grafikler sırasıyla Şekil 3.13-3.14-3.15-3.16-3.17' de verilmiştir. Tablo 3.20'de Bilyalı değirmende kullanılan bilyaların sayısı ,ağırlık ve çapları verilmiştir.

Deneylerde kullanılan seramik değirmen boyutları;

D (iç çap) : 13 cm

L (iç yükseklik) : 19 cm

Değirmen şarjı için toplam 88 adet seramik bilya kullanılmış, bilyalarla ilgili bilgiler aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.21 Bilyalı değirmende kullanılan bilyaların sayısı ,ağırlık ve çapları

Çap (cm)	Bilya sayısı	Bilya ağırlığı
2,0	45	22,07
1,8	24	16,49
1,5	19	10,85
<b>Toplam</b>	88	

Bilyalı değirmen 75 devir/dakika sabit hızla çalıştırılmıştır.

Değirmen hacmi : 2522 cm<sup>3</sup>

2,0 cm lik bilya hacmi : 4,2 cm<sup>3</sup>

1,8 cm lik bilya hacmi : 3,05 cm<sup>3</sup>

1,5 cm lik bilya hacmi : 1,8 cm<sup>3</sup>

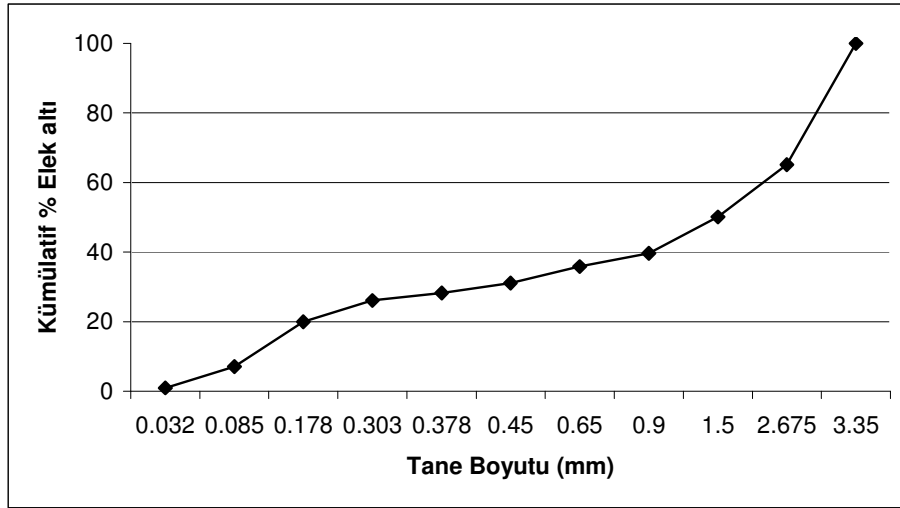
Toplam bilya hacmi : 296,4 cm<sup>3</sup>

Bilya Yoğunluğu : 2,95

Değirmen şarj oranı : %30

Tablo 3.11 1-2 Numaralı Örneğin 15 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

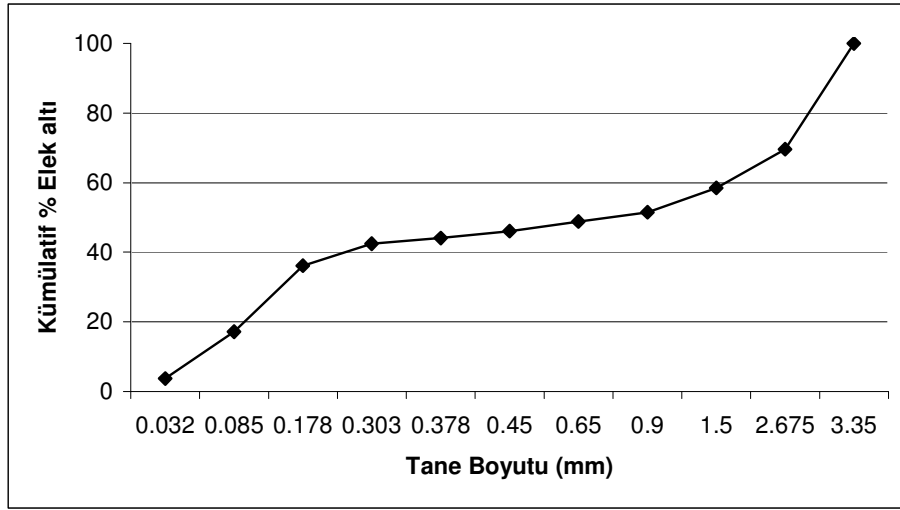
Tane boyutu		% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	173.5	34.8	100	34.8
-3,35+2	75.0	15.1	65.2	49.9
-2+1	52.3	10.5	50.1	60.3
-1+0,8	18.7	3.8	39.7	64.1
-0,8+0,5	23.7	4.8	35.9	68.9
-0,5+0,4	14.2	2.8	31.1	71.7
-0,4+0,355	10.9	2.2	28.3	73.9
-0,355+0,250	30.8	6.2	26.1	80.1
-0,250+0,106	63.8	12.8	19.9	92.9
-0,106+0,063	30.8	6.2	7.1	99.1
-0,063	4.7	0.9	0.9	100.0
<b>Toplam</b>	498.3			



Şekil 3.8. 1-2 Numaralı Örneğin 15 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.12 1-2 Numaralı Örneğin 30 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

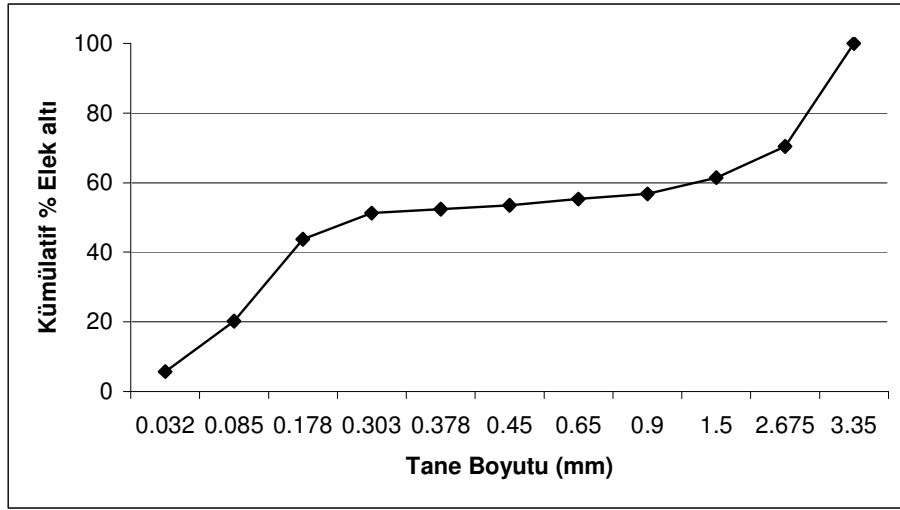
Tane boyutu	Ağırlık (gr)	% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	151.2	30.3	100	30.3
-3,35+2	55.6	11.2	69.7	41.5
-2+1	34.9	7.0	58.5	48.5
-1+0,8	13.1	2.6	51.5	51.1
-0,8+0,5	13.9	2.8	48.9	53.9
-0,5+0,4	10.1	2.0	46.1	55.9
-0,4+0,355	8.0	1.6	44.1	57.6
-0,355+0,250	31.3	6.3	42.4	63.8
-0,250+0,106	94.7	19.0	36.2	82.8
-0,106+0,063	66.8	13.4	17.2	96.3
-0,063	18.7	3.75	3.75	100.0
<b>Toplam</b>	498.2			



Şekil 3.9 1-2 Numaralı Örneğin 30 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.13 1-2 Numaralı Örneğin 45 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

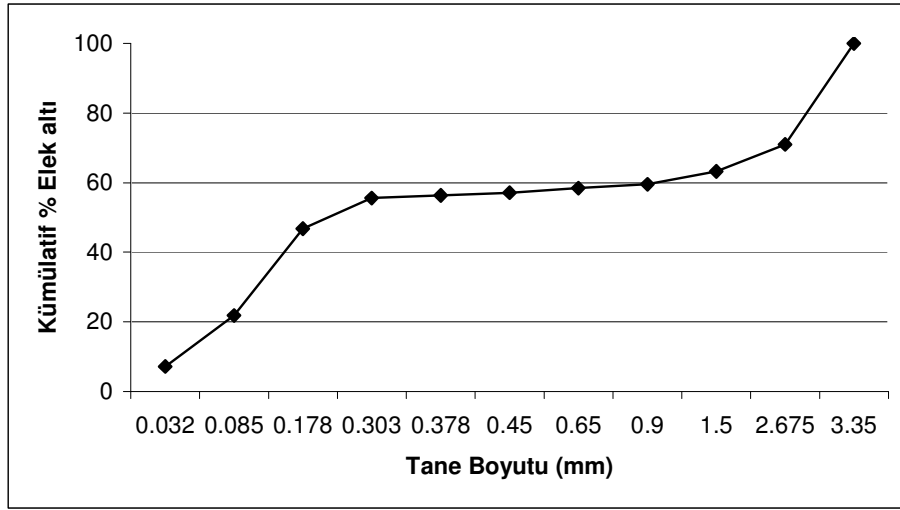
Tane boyutu	Ağırlık (gr)	% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	147.1	29.6	100	29.6
-3,35+2	44.9	9.0	70.4	38.6
-2+1	23.0	4.6	61.4	43.2
-1+0,8	7.6	1.5	56.8	44.7
-0,8+0,5	8.8	1.8	55.3	46.5
-0,5+0,4	5.5	1.1	53.5	47.6
-0,4+0,355	5.9	1.2	52.4	48.8
-0,355+0,250	37.3	7.5	51.2	56.3
-0,250+0,106	117.2	23.6	43.7	79.8
-0,106+0,063	71.8	14.4	20.2	94.3
-0,063	28.5	5.7	5.7	100.0
<b>Toplam</b>	497.6			



Şekil 3.10 1-2 Numaralı Örneğin 45 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.14 1-2 Numaralı Örneğin 60 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

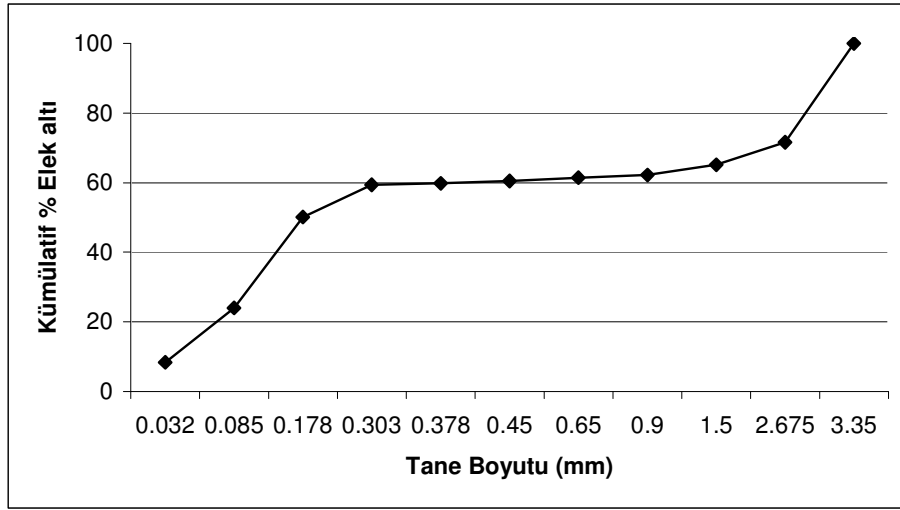
Tane boyutu	Ağırlık (gr)	% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	143.8	29.0	100	29.0
-3,35+2	38.6	7.8	71.0	36.7
-2+1	18.3	3.7	63.3	40.4
-1+0,8	5.9	1.2	59.6	41.6
-0,8+0,5	6.3	1.3	58.4	42.9
-0,5+0,4	4.1	0.8	57.1	43.7
-0,4+0,355	3.5	0.7	56.3	44.4
-0,355+0,250	43.8	8.8	55.6	53.2
-0,250+0,106	123.9	25.0	46.8	78.2
-0,106+0,063	72.9	14.7	21.8	92.9
-0,063	35.4	7.1	7.1	100.0
<b>Toplam</b>	496.4			



Şekil 3.11 1-2 Numaralı Örneğin 60 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.15 1-2 Numaralı Örneğin 75 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

Tane boyutu	Ağırlık (gr)	% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	140.7	28.4	100	28.4
-3,35+2	32.3	6.5	71.6	34.9
-2+1	14.3	2.9	65.1	37.8
-1+0,8	4.2	0.8	62.2	38.6
-0,8+0,5	4.4	0.9	61.4	39.5
-0,5+0,4	3.6	0.7	60.5	40.2
-0,4+0,355	2.1	0.4	59.8	40.6
-0,355+0,250	45.6	9.2	59.4	49.8
-0,250+0,106	129.8	26.2	50.2	76.0
-0,106+0,063	77.6	15.6	24.0	91.6
-0,063	41.4	8.4	8.4	100.0
<b>Toplam</b>	495.9			



Şekil 3.12 1-2 Numaralı Örneğin 75 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

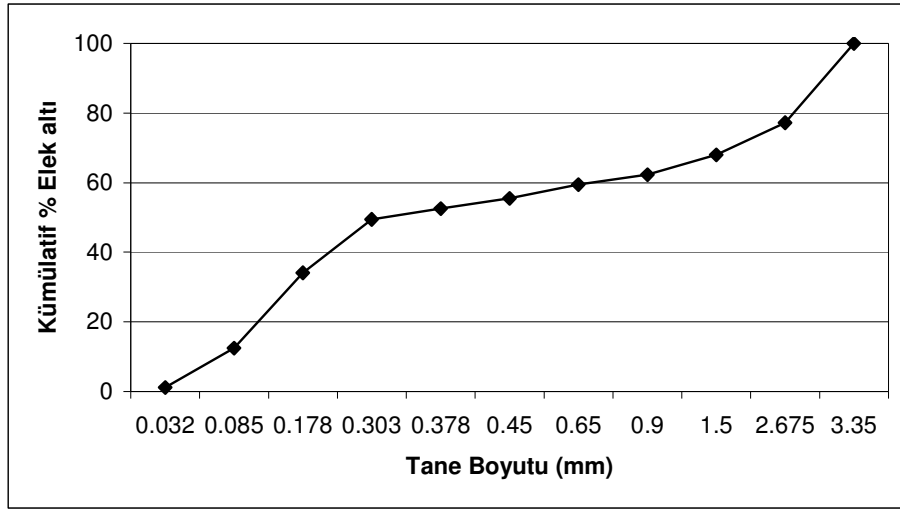
1-2 numaralı örneğin 15 dakikalık öğütme süresinde % 39.7 si -1 mm altına geçerken , 30 dakikada %51.5 i , 45 dakikada % 56.8 i, 60 dakikada 59.6 sı, 75 dakikada ise % 62.2 si -1 mm altına geçmiştir.

1-2 numaralı örneğin 15 dakikalık öğütme süresinde % 0.9 u -0,063 mm altına geçerken, 30 dakikada %3.75 i, 45 dakikada %5.7 si, 60 dakikada 7.1 i, 75 dakikada 8.4 i -0,063 mm altına geçmiştir.

Tablo 3.16. 3-4 Numaralı Örneğin 15 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

Tane boyutu	15 dk	% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	116.9	22.8	100	22.8
-3,35+2	47.0	9.2	77.2	32.0
-2+1	29.2	5.7	68.0	37.7
-1+0,8	14.5	2.8	62.3	40.5
-0,8+0,5	20.8	4.0	59.5	44.6
-0,5+0,4	14.7	2.9	55.4	47.4
-0,4+0,355	16.3	3.2	52.6	50.6
-0,355+0,250	78.7	15.4	49.4	66.0
-0,250+0,106	110.8	21.6	34.0	87.6
-0,106+0,063	57.8	11.3	12.4	98.9
-0,063	5.9	1.15	1.15	100.0
<b>Toplam</b>	512.5			

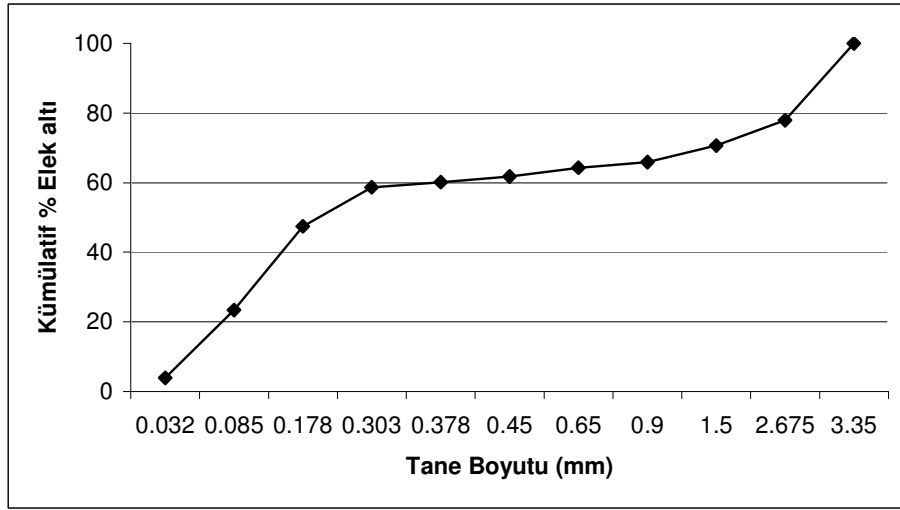




Şekil 3.13 3-4 Numaralı Örneğin 15 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.17 3-4 Numaralı Örneğin 30 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

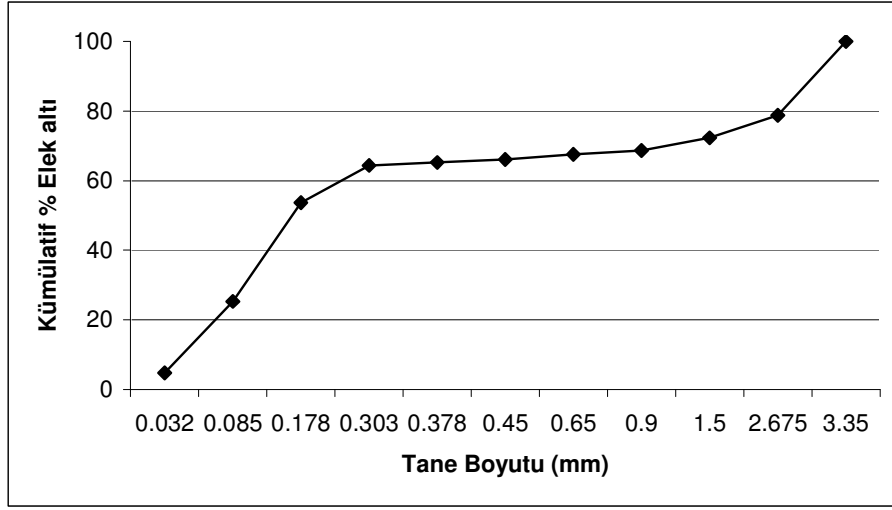
Tane boyutu	30 dk	% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	112.7	22.1	100	22.1
-3,35+2	37.2	7.3	77.9	29.4
-2+1	23.8	4.7	70.6	34.0
-1+0,8	8.5	1.7	66.0	35.7
-0,8+0,5	12.9	2.5	64.3	38.2
-0,5+0,4	8.5	1.7	61.8	39.9
-0,4+0,355	7.3	1.4	60.1	41.3
-0,355+0,250	57.4	11.2	58.7	52.6
-0,250+0,106	122.8	24.1	47.4	76.6
-0,106+0,063	99.2	19.4	23.4	96.1
-0,063	20.0	3.92	3.92	100.0
<b>Toplam</b>	510.3			



Şekil 3.14 3-4 Numaralı Örneğin 30 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.18 3-4 Numaralı Örneğin 45 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

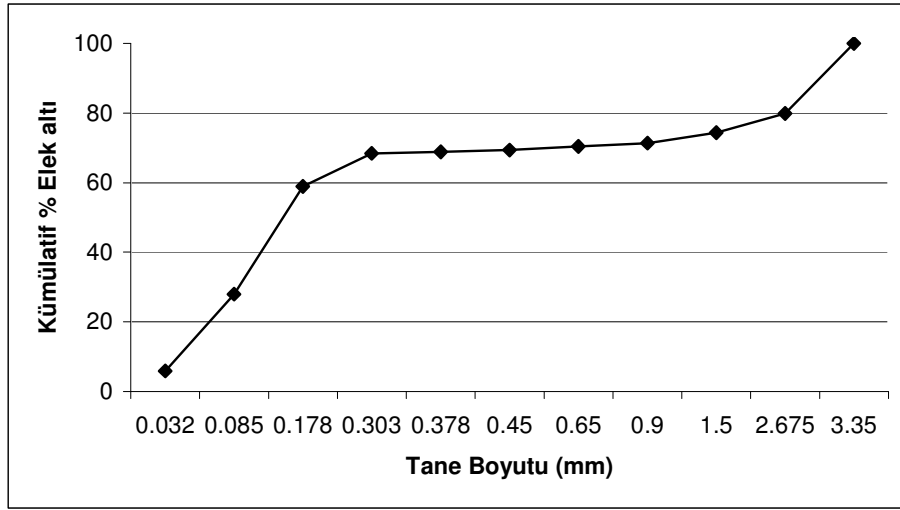
Tane boyutu	45 dk	% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	108.2	21.2	100	21.2
-3,35+2	32.7	6.4	78.8	27.7
-2+1	18.7	3.7	72.3	31.3
-1+0,8	5.9	1.2	68.7	32.5
-0,8+0,5	7.4	1.4	67.5	33.9
-0,5+0,4	4.1	0.8	66.1	34.7
-0,4+0,355	4.7	0.9	65.3	35.7
-0,355+0,250	54.5	10.7	64.3	46.4
-0,250+0,106	144.2	28.3	53.6	74.7
-0,106+0,063	104.5	20.5	25.3	95.2
-0,063	24.4	4.8	4.8	100.0
<b>Toplam</b>	509.1			



Şekil 3.15 3-4 Numaralı Örneğin 45 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.19 3-4 Numaralı Örneğin 60 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

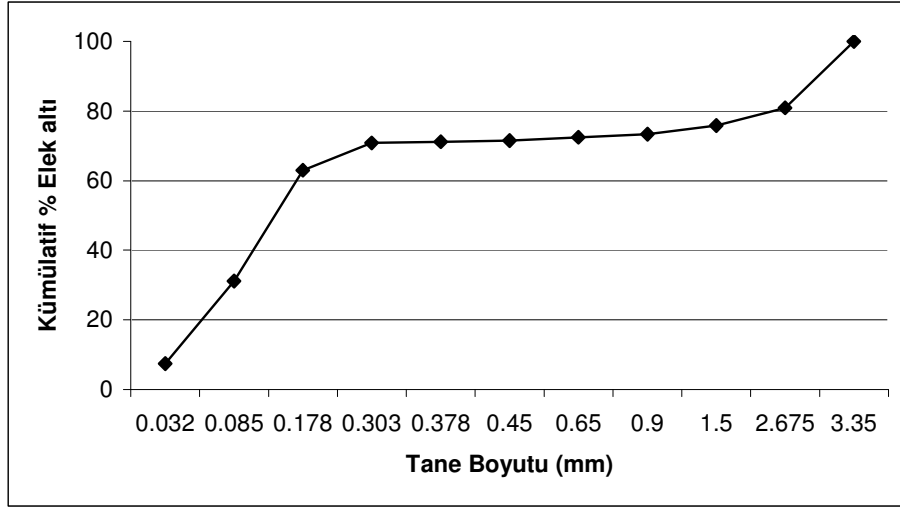
Tane boyutu	60 dk	% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	102.4	20.1	100	20.1
-3,35+2	28.2	5.5	79.9	25.7
-2+1	15.1	3.0	74.3	28.6
-1+0,8	5.0	1.0	71.4	29.6
-0,8+0,5	5.2	1.0	70.4	30.6
-0,5+0,4	2.4	0.5	69.4	31.1
-0,4+0,355	2.4	0.5	68.9	31.6
-0,355+0,250	48.5	9.5	68.4	41.1
-0,250+0,106	157.4	30.9	58.9	72.0
-0,106+0,063	112.4	22.1	28.0	94.1
-0,063	29.8	5.9	5.9	100.0
<b>Toplam</b>	508.8			



Şekil 3.16 3-4 Numaralı Örneğin 60 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

Tablo 3.20 3-4 Numaralı Örneğin 75 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Sonuçları

Tane boyutu	75 dk	% Ağ.	Küm.%EA	Küm.%EÜ
+ 3,35	96.6	19.0	100	19.0
-3,35+2	26.1	5.1	81.0	24.2
-2+1	12.6	2.5	75.8	26.7
-1+0,8	4.1	0.8	73.3	27.5
-0,8+0,5	4.8	1.0	72.5	28.4
-0,5+0,4	1.7	0.3	71.6	28.8
-0,4+0,355	1.9	0.4	71.2	29.2
-0,355+0,250	39.8	7.9	70.8	37.0
-0,250+0,106	161.4	31.8	63.0	68.8
-0,106+0,063	120.6	23.8	31.2	92.6
-0,063	37.4	7.4	7.4	100.0
<b>Toplam</b>	507.1			



Şekil 3.17 3-4 Numaralı Örneğin 75 Dakikalık Öğütme Elek Analiz Grafiği

3-4 numaralı örneğin 15 dakikalık öğütme süresinde % 62.3 ü -1 mm altına geçerken , 30 dakikada % 66.0 sı, 45 dakikada % 68.7i, 60 dakikada 71.4ü, 75 dakikada ise % 73.3 ü -1 mm altına geçmiştir.

3-4 numaralı örneğin 15 dakikalık öğütme süresinde % 1.15 i -0,06 3mm altına geçerken, 30 dakikada % 3.92 si, 45 dakikada % 4.8si, 60 dakikada % 5.9 ü, 75 dakikada % 7.4ü -0,063mm altına geçmiştir.

### 3.2.2 Elek-Metal Analizi

Elek –metal analizi, cevher içinde tane iriliğine göre zenginleştirme işleminin olup olmadığını anlamak, cevherdeki elementlerin tane iriliğine göre dağılımını saptayabilmek ve cevher içinde bulunan elementlerin tane iriliğine bağlı olarak elementler arasındaki ilişkiyi saptayabilmek amacı ile yapılmıştır. -10 mm boyutundaki 1-2 ve 3-4 nolu numulere ait Elek – metal analiz sonuçları tablo 3.24-3.25-3.26-3.27-3.28-3.29-3.30-3.31-3.32-3.33-3.34-3.35-3.36-3.37’de ve bu elek-metal analizlerine ait grafikler şekil 3.18-3.19-3.20-3.21-3.22-3.23-3.24-3.25-3.26-3.27-3.28-3.29-3.30-3.31’de verilmiştir. tablo 3.22 ve tablo 3.23’ da da Besleme Malı Kimyasal Analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.22 1-2 nolu numuneye ait kimyasal analiz sonuçları

Tane Boyutu (mm)	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	Kızdırma Kaybı %
+9,51	63,872	7,943	1,490	10,910	0,653	1,163	3,229	10,72
-9,51+3,35	61,495	8,922	0,970	11,610	0,639	1,194	3,120	12,01
-3,35 + 2	63,559	7,834	1,080	10,730	0,720	1,022	3,025	12,00
-2 + 1	63,540	8,215	1,180	10,080	0,841	1,092	2,992	12,02
-1 + 0,8	61,182	8,051	0,90	13,430	1,218	0,960	2,669	11,56
-0,8 + 0,5	63,579	10,130	1,150	8,780	0,956	1,099	2,766	11,52
-0,5 + 0,4	61,406	10,445	1,520	10,400	0,982	1,030	2,777	11,41
-0,4 +0,355	64,668	9,501	1,600	7,850	1,023	1,092	2,766	11,46
-0,355 + 0,212	63,522	8,650	1,690	10,220	0,969	1,077	2,852	10,98
-0,212 + 0,106	64,340	10,389	1,690	7,190	1,009	1,208	2,734	11,42
-0,106	65,551	8,704	1,600	8,440	1,057	1,116	2,842	10,66

1-2 nolu ham cevher için yapılmış olan kimyasal analiz sonuçlarına göre SiO<sub>2</sub> homojen bir dağılım göstererek tüm fraksiyonlarda % 61,82 ile % 65,551 arasında değiştiği gözlenmiştir.

Benzer şekilde ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O oranlarında tüm fraksiyonlarda homojen dağılım göstermektedir.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +9,51-0,8 mm boyutuna kadar yaklaşık olarak birbirinin aynı değerler göstermiş, -0,8 mm de nispeten artarak % 8,7 ile % 10,4 arasında değişim göstermektedir.

CaO için +1 mm tane iriliğinde % 10-11 civarında eşit dağılım gözlemlenmiş olup, -1 mm de % 7,190 ile % 13,430 aralığında değişmiştir.

3-4 nolu ham cevher için yapılmış olan kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde SiO<sub>2</sub> oranının -3,35 mm altında homojen bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Aynı şekilde ;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O oranlarında tüm fraksiyonlarda homojen dağılım göstermektedir.

Tablo 3.23. 3-4 nolu numuneye ait kimyasal analiz sonuçları

Tane Boyutu	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	Kızdırma Kaybı %
+9,51	56,011	7,888	0,860	15,810	1,063	1,077	2,691	14,58
-9,51+3,35	55,433	8,823	0,950	15,660	0,935	1,777	2,702	13,68
-3,35 + 2	63,900	8,770	1,010	9,540	1,393	1,092	2,745	11,52
-2 + 1	61,950	8,813	1,310	9,940	0,875	1,014	2,938	13,12
-1 + 0,8	63,722	9,845	1,100	9,330	1,413	1,100	2,820	10,65
-0,8 + 0,5	67,461	8,875	1,120	7,100	1,393	1,139	2,852	10,03
-0,5 + 0,4	66,850	8,867	1,190	7,570	1,380	1,186	3,057	9,86
-0,4 +0,355	66,334	10,227	1,190	7,260	1,319	1,131	2,949	9,57
-0,355 + 0,212	68,038	8,595	1,260	7,180	1,211	1,131	3,035	9,52
-0,212 + 0,106	65,989	10,064	1,320	8,010	1,265	1,170	2,992	9,15
-0,106	66,780	9,762	1,460	7,400	1,272	1,115	2,831	9,36

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı %7,88 ile %10,22 arasında değişim göstermekte olup, CaO oranları ise +3,35mm boyutunda en yüksek değerler gösterirken -3,35 mm altındaki değerlerde %7,10 ile %9,94 arasında düşme görülmüştür.

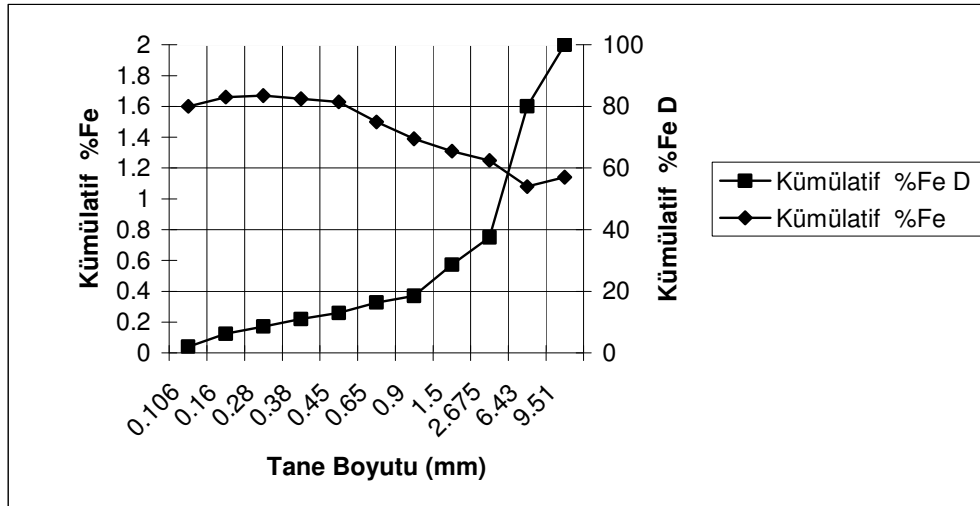
Zeolitin tane fraksiyonlarındaki ağırlık oranları ve % mineral oranlarından faydalanılarak elde edilen elek –metal değerleri tablo 47-60 .ve bu tablolara ait garfikler şekil 31-44 verilmiştir. bu sonuçlar sayesinde elek altına geçmiş kümülatif tenörler hakkında yorumlar yapılabilmektedir. Mesala ; 1-2 numaralı örneğin -0,106 mm altında kümülatif Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dağılımı % 21.99, kümülatif Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dağılımı %15.48, kümülatif MgO dağılımı %15.85'dir.

3-4 numaralı örneğin -0,106 mm altında kümülatif Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dağılımı %12.04, kümülatif Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dağılımı %12.07 , kümülatif MgO dağılımı %13.34 dür.

Her iki örnekte de Tane iriliğine bağlı olarak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dağılımı iri tanede % ağırlığın fazla olması sebebi ile tenör ince taneden çok farklı olmamasına rağmen içeriğin ince fraksiyonlara göre yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 3.24. 1-2 Nolu numunenin (-10mm) Küm % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Küm % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dağılımı sonuçları

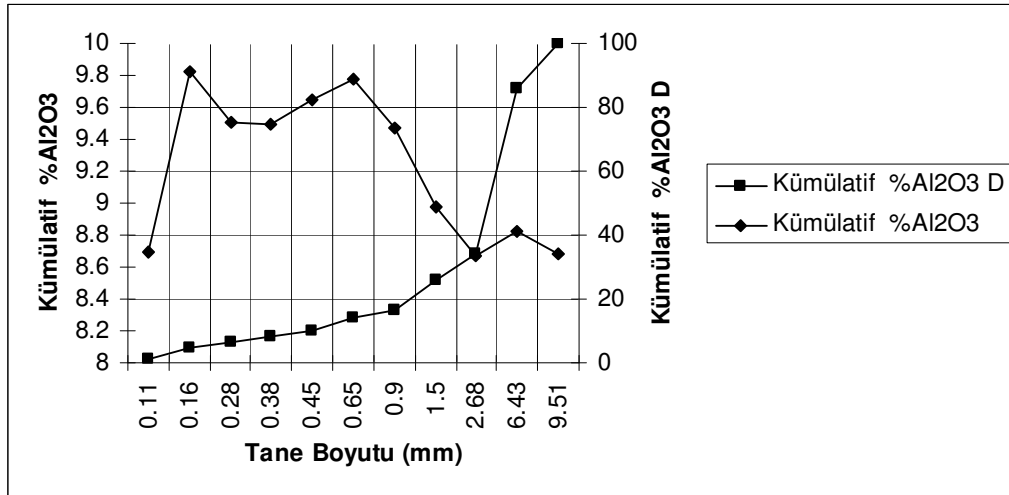
Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	İçerik	Dağılım Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+9,51	74.42	15.32	100	1.49	22.83	19.94	100	1.14
-9,51+3,35	244	50.25	84.68	0.97	48.74	42.57	80.06	1.08
-3,35+2	45.5	9.37	34.43	1.08	10.12	8.84	37.49	1.25
-2+1	47.9	9.86	25.06	1.18	11.64	10.17	28.65	1.31
-1+0,8	13.3	2.74	15.19	0.9	2.46	2.15	18.49	1.39
-0,8+0,5	16.4	3.38	12.46	1.15	3.88	3.39	16.33	1.50
-0,5+0,4	6.9	1.42	9.081	1.52	2.16	1.89	12.94	1.63
-0,4+0,355	8.5	1.75	7.66	1.6	2.80	2.45	11.05	1.65
-0,355+0,212	7.7	1.59	5.91	1.69	2.68	2.34	8.61	1.67
-0,212+0,106	13.9	2.86	4.32	1.69	4.84	4.22	6.27	1.66
-106	7.1	1.46	1.46	1.6	2.34	2.04	2.04	1.60
Toplam	485.62	100			114.49			

Şekil 3.18 1-2 Nolu numunenin (-10mm) Küm % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Küm % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dağılımı Eğrileri



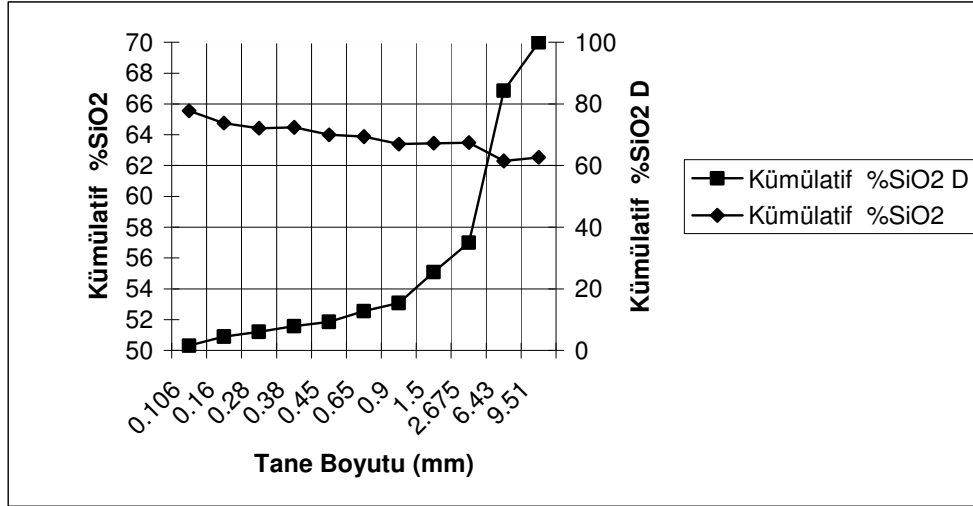
Tablo 3.25. 1-2 numunenin (-10 mm) Küm % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Küm % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dağılımı sonuçları

Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	İçerik	Dağılım Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+9,51	74.42	15.32	100	7.94	121.72	14.018	100	8.68
-9,51+3,35	244	50.25	84.68	8.92	448.29	51.63	85.98	8.82
-3,35+2	45.5	9.37	34.43	7.83	73.40	8.45	34.36	8.67
-2+1	47.9	9.86	25.06	8.22	81.03	9.33	25.90	8.98
-1+0,8	13.3	2.74	15.19	8.05	22.05	2.54	16.57	9.47
-0,8+0,5	16.4	3.38	12.46	10.13	34.21	3.94	14.03	9.78
-0,5+0,4	6.9	1.42	9.081	10.45	14.84	1.71	10.09	9.65
-0,4+0,355	8.5	1.75	7.66	9.50	16.63	1.92	8.38	9.50
-0,355+0,212	7.7	1.59	5.91	8.65	13.72	1.58	6.47	9.51
-0,212+0,106	13.9	2.86	4.32	10.39	29.74	3.42	4.89	9.82
-106	7.1	1.46	1.46	8.70	12.73	1.47	1.47	8.70
Toplam	485.62	100			868.35			

Şekil 3.19 1-2 Nolu numunenin (-10mm) Küm % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Küm % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dağılımı sonuçları

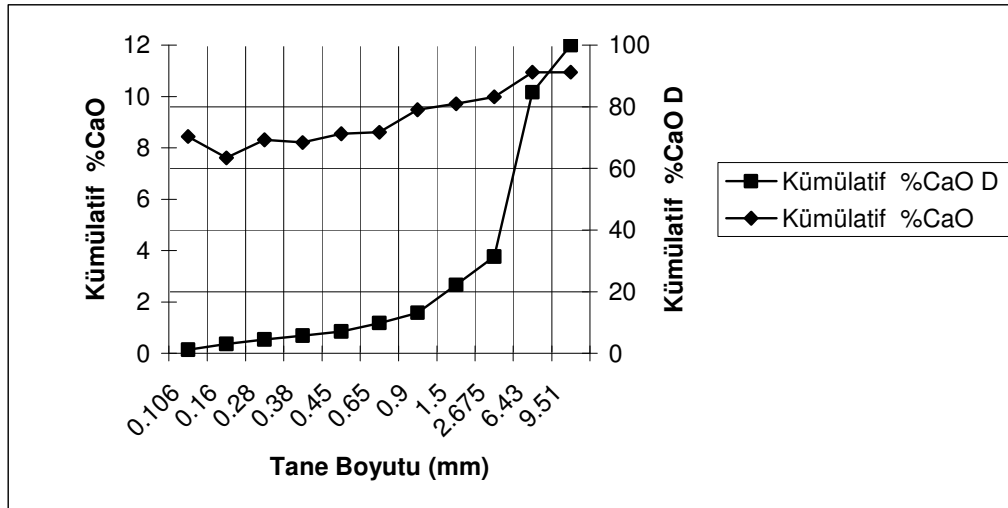
Tablo 3.26 1-2 numunenin (-10 mm) Küm % SiO<sub>2</sub> ve Küm % SiO<sub>2</sub> Dağılımı sonuçları

Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% SiO <sub>2</sub>	İçerik	Dağılım SiO <sub>2</sub> % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. %SiO <sub>2</sub>
+9,51	74.42	15.32	100	63.9	978.82	15.65	100	62.54
-9,51+3,35	244	50.25	84.68	61.5	3089.82	49.40	84.35	62.30
-3,35+2	45.5	9.37	34.43	63.6	595.51	9.52	34.95	63.48
-2+1	47.9	9.86	25.06	63.5	626.74	10.02	25.43	63.45
-1+0,8	13.3	2.74	15.19	61.2	167.56	2.68	15.40	63.40
-0,8+0,5	16.4	3.38	12.46	63.6	214.71	3.43	12.73	63.88
-0,5+0,4	6.9	1.42	9.08	61.4	87.25	1.40	9.29	64.00
-0,4+0,355	8.5	1.75	7.66	64.7	113.19	1.81	7.89	64.48
-0,355+0,212	7.7	1.59	5.91	63.5	100.72	1.61	6.09	64.42
-0,212+0,106	13.9	2.86	4.32	64.3	184.16	2.94	4.48	64.75
-106	7.1	1.46	1.46	65.6	95.84	1.53	1.53	65.55
Toplam	485.62	100			6254.33			

Şekil 3.20 1-2 numunenin (-10 mm) Küm % SiO<sub>2</sub> ve Küm % SiO<sub>2</sub> Dağılım Eğrileri

Tablo 3.27 1-2 numuneninin ( -10 mm) Küm % CaO ve Küm % CaO Dağılımı sonuçları

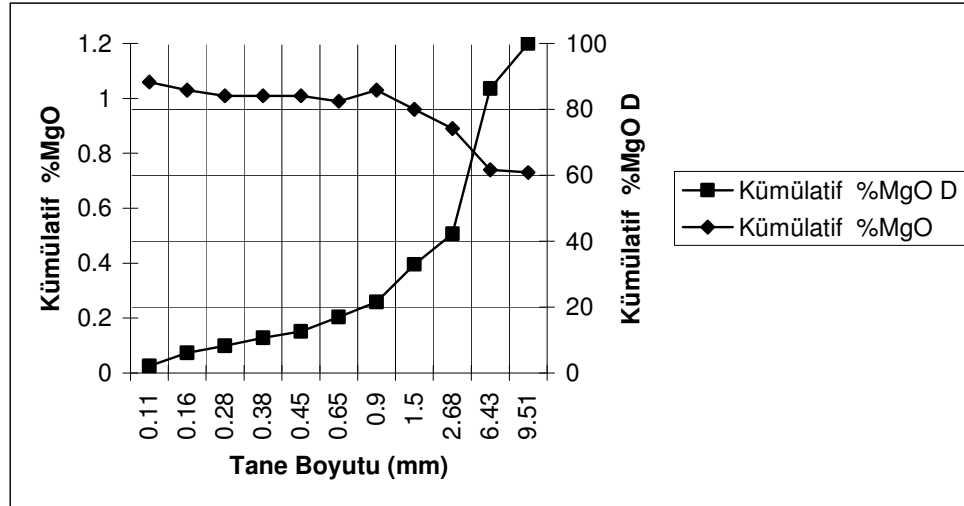
Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% CaO	İçerik	Dağılım CaO % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. %CaO
+9,51	74.42	15.32	100	10.91	167.19	15.27	100	10.95
-9,51+3,35	244	50.25	84.68	11.61	583.35	53.29	84.73	10.95
-3,35+2	45.5	9.37	34.43	10.73	100.53	9.18	31.43	9.99
-2+1	47.9	9.86	25.06	10.08	99.43	9.08	22.25	9.72
-1+0,8	13.3	2.74	15.19	13.43	36.78	3.36	13.16	9.48
-0,8+0,5	16.4	3.38	12.46	8.78	29.65	2.71	9.80	8.61
-0,5+0,4	6.9	1.42	9.081	10.4	14.78	1.35	7.09	8.55
-0,4+0,355	8.5	1.75	7.66	7.85	13.74	1.26	5.74	8.21
-0,355+0,212	7.7	1.59	5.91	10.22	16.20	1.48	4.49	8.31
-0,212+0,106	13.9	2.86	4.32	7.19	20.58	1.88	3.01	7.61
-106	7.1	1.46	1.46	8.44	12.34	1.13	1.13	8.44
Toplam	485.62	100			1094.57			



Şekil 3.21 1-2 numuneninin ( -10 mm) Küm % CaO ve Küm % CaO Dağılım Eğrileri

Tablo 3.28 1-2 numunenin (-10 mm) Küm % MgO ve Küm % MgO Dağılımı sonuçları

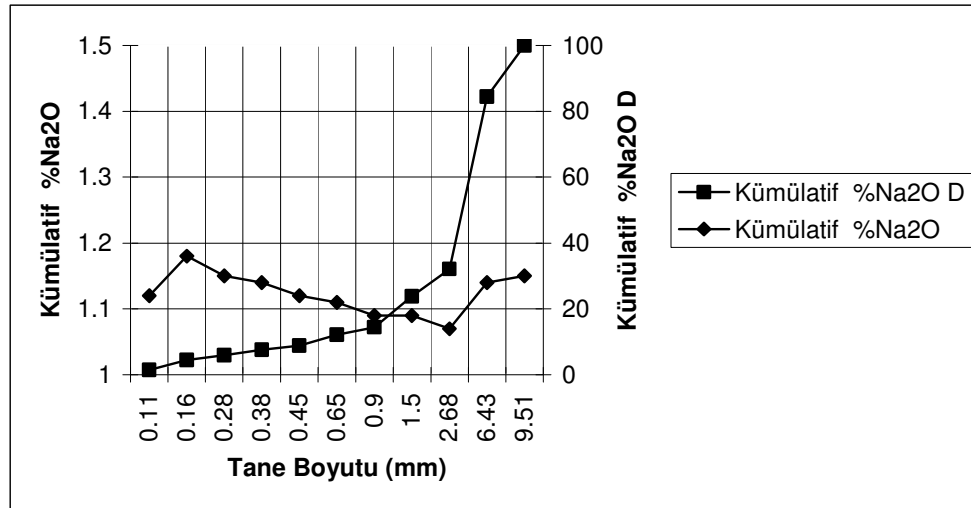
Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% MgO	İçerik	Dağılım MgO % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % MgO
+9,51	74.42	15.32	100	0.65	10.01	13.73	100	0.73
-9,51+3,35	244	50.25	84.68	0.64	32.11	44.06	86.27	0.74
-3,35+2	45.5	9.37	34.43	0.72	6.75	9.26	42.21	0.89
-2+1	47.9	9.86	25.06	0.84	8.30	11.38	32.95	0.96
-1+0,8	13.3	2.74	15.19	1.22	3.34	4.58	21.57	1.03
-0,8+0,5	16.4	3.38	12.46	0.96	3.23	4.43	16.99	0.99
-0,5+0,4	6.9	1.42	9.081	0.98	1.40	1.91	12.56	1.01
-0,4+0,355	8.5	1.75	7.66	1.02	1.79	2.46	10.65	1.01
-0,355+0,212	7.7	1.59	5.91	0.97	1.54	2.11	8.19	1.01
-0,212+0,106	13.9	2.86	4.32	1.01	2.89	3.96	6.08	1.03
-106	7.1	1.46	1.46	1.06	1.55	2.12	2.12	1.06
Toplam	485.62	100			72.88			



Şekil 3.22 1-2 numunenin (-10 mm) Küm % MgO ve Küm % MgO DağılımEğrileri

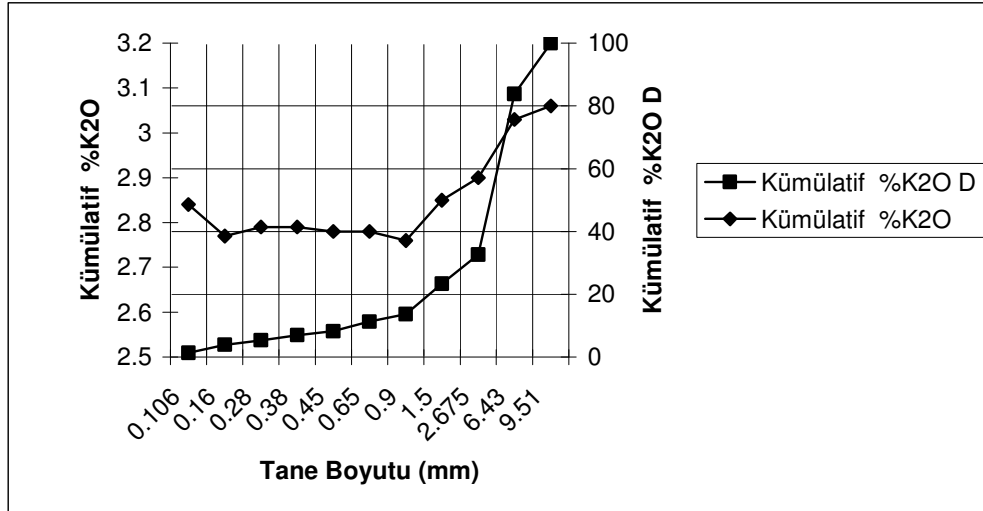
Tablo 3.29 1-2 numunenin (-10 mm) Küm % Na<sub>2</sub>O ve Küm % Na<sub>2</sub>O Dağılımı sonuçları

Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% Na <sub>2</sub> O	İçerik	Dağılım Na <sub>2</sub> O % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % Na <sub>2</sub> O
+9,51	74.42	15.32	100	1.2	17.82	15.54	100	1.15
-9,51+3,35	244	50.25	84.68	1.2	59.99	52.32	84.46	1.14
-3,35+2	45.5	9.37	34.43	1.0	9.58	8.35	32.14	1.07
-2+1	47.9	9.86	25.06	1.1	10.77	9.39	23.79	1.09
-1+0,8	13.3	2.74	15.19	1.0	2.63	2.29	14.40	1.09
-0,8+0,5	16.4	3.38	12.46	1.1	3.71	3.24	12.11	1.11
-0,5+0,4	6.9	1.42	9.081	1.0	1.46	1.28	8.87	1.12
-0,4+0,355	8.5	1.75	7.66	1.1	1.91	1.67	7.59	1.14
-0,355+0,212	7.7	1.59	5.91	1.1	1.71	1.49	5.93	1.15
-0,212+0,106	13.9	2.86	4.32	1.2	3.46	3.02	4.44	1.18
-106	7.1	1.46	1.46	1.1	1.63	1.42	1.42	1.12
Toplam	485.62	100			114.67			

Şekil 3.23 1-2 numunenin (-10 mm) Küm % Na<sub>2</sub>O ve Küm % Na<sub>2</sub>O Dağılım Eğrileri

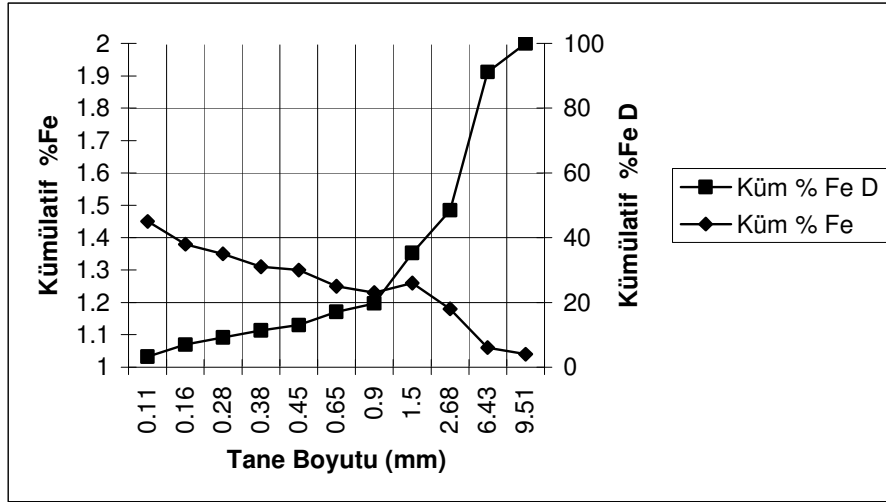
Tablo 3.30 1-2 numunenin (-10 mm) Küm % K<sub>2</sub>O ve Küm % K<sub>2</sub>O Dağılımı sonuçları

Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% K <sub>2</sub> O	İçerik	Dağılım K <sub>2</sub> O % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % K <sub>2</sub> O
+9,51	74.42	15.32	100	3.23	49.48	16.17	100	3.06
-9,51+3,35	244	50.25	84.68	3.12	156.76	51.22	83.83	3.03
-3,35+2	45.5	9.37	34.43	3.03	28.34	9.26	32.61	2.90
-2+1	47.9	9.86	25.06	2.99	29.51	9.64	23.35	2.85
-1+0,8	13.3	2.74	15.19	2.67	7.31	2.39	13.70	2.76
-0,8+0,5	16.4	3.38	12.46	2.77	9.34	3.05	11.32	2.78
-0,5+0,4	6.9	1.42	9.081	2.78	3.95	1.29	8.26	2.78
-0,4+0,355	8.5	1.75	7.66	2.77	4.84	1.58	6.97	2.79
-0,355+0,212	7.7	1.59	5.91	2.85	4.52	1.48	5.39	2.79
-0,212+0,106	13.9	2.86	4.32	2.73	7.83	2.56	3.91	2.77
-106	7.1	1.46	1.46	2.84	4.16	1.36	1.36	2.84
Toplam	485.62	100			306.04			

Şekil 3.24 1-2 numunenin (-10 mm) Küm % K<sub>2</sub>O ve Küm % K<sub>2</sub>O Dağılım Eğrileri

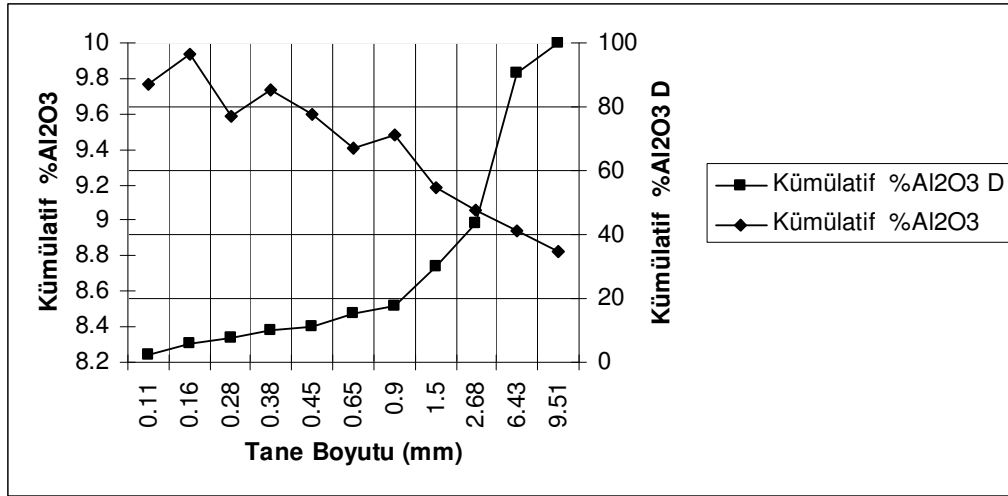
Tablo 3.31 3-4 numuneninin ( -10 mm) Küm % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Küm % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dağılımı sonuçları

Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	İçerik	Dağılım Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+9,51	43,89	10.67	100	0.86	9.18	8.83	100	1.04
-9,51+3,35	192,3	46.77	89.33	0.95	44.43	42.74	91.17	1.06
-3,35+2	55,8	13.57	42.56	1.01	13.71	13.19	48.43	1.18
-2,0+1,0	50,9	12.38	28.99	1.31	16.22	15.60	35.24	1.26
-1+0,8	10,1	2.46	16.61	1.1	2.70	2.60	19.64	1.23
-0,8+0,5	15,3	3.72	14.15	1.12	4.17	4.01	17.04	1.25
-0,5+0,4	6,1	1.48	10.43	1.19	1.77	1.70	13.03	1.30
-0,4+0,355	7,8	1.89	8.949	1.19	2.26	2.17	11.33	1.31
-0,355+0,212	7,4	1.80	7.05	1.26	2.27	2.18	9.16	1.35
-0,212+0,106	12,2	2.97	5.25	1.32	3.92	3.77	6.98	1.38
-0,106	9,4	2.29	2.29	1.46	3.34	3.21	3.21	1.45
Toplam	411,19	100			103.94			

Şekil 3.25 3-4 numuneninin ( -10 mm) Küm % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Küm % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dağılım Eğrileri

Tablo 3.32 3-4 numunenin (-10 mm) Küm % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Küm % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dağılımı sonuçları

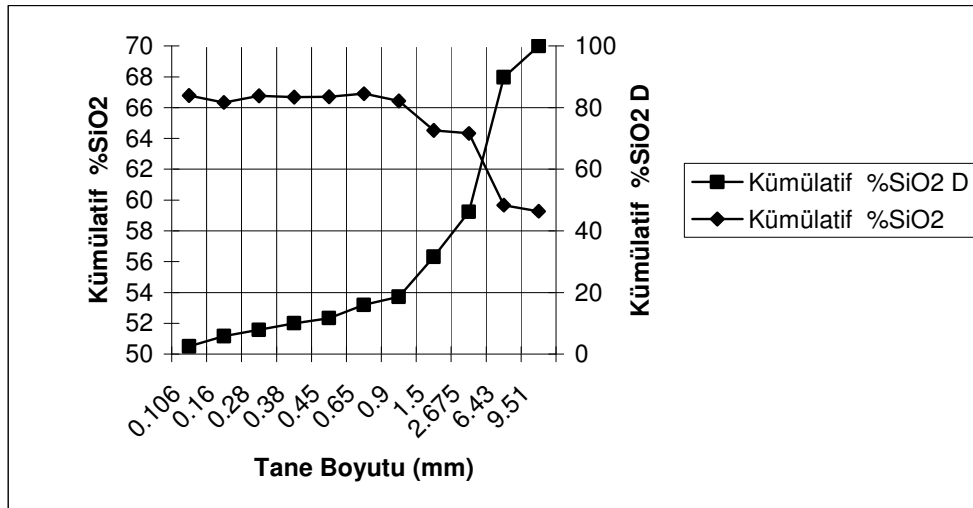
Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	İçerik	Dağılım Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
+9,51	43,89	10.67	100	7.9	84.20	9.54	100	8.82
-9,51+3,35	192,3	46.77	89.33	8.8	412.62	46.77	90.46	8.94
-3,35+2	55,8	13.57	42.56	8.8	119.01	13.49	43.69	9.06
-2,0+1,0	50,9	12.38	28.99	8.8	109.09	12.36	30.20	9.19
-1+0,8	10,1	2.46	16.61	9.8	24.18	2.74	17.84	9.48
-0,8+0,5	15,3	3.72	14.15	8.9	33.02	3.74	15.10	9.41
-0,5+0,4	6,1	1.48	10.43	8.9	13.15	1.49	11.36	9.60
-0,4+0,355	7,8	1.89	8.949	10.2	19.40	2.20	9.87	9.73
-0,355+0,212	7,4	1.80	7.05	8.6	15.47	1.75	7.67	9.59
-0,212+0,106	12,2	2.97	5.25	10.1	29.86	3.38	5.91	9.94
-0,106	9,4	2.29	2.29	9.8	22.32	2.53	2.53	9.77
Toplam	411,19	100			882.33			

Şekil 3.26 3-4 numunenin (-10 mm) Küm % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Küm % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dağılım Eğrileri



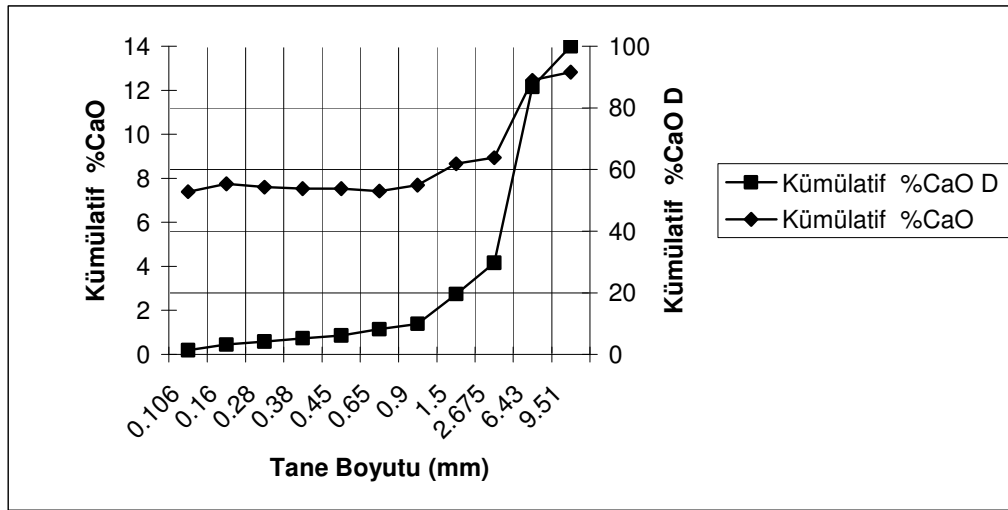
Tablo 3.33 3-4 numunenin (-10 mm) Küm % SiO<sub>2</sub> ve Küm % SiO<sub>2</sub> Dağılımı sonuçları

Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% SiO <sub>2</sub>	İçerik	Dağılım SiO <sub>2</sub> % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % SiO <sub>2</sub>
+9,51	43,89	10.67	100	56.0	597.86	10.086	100	59.28
-9,51+3,35	192,3	46.77	89.33	55.4	2592.42	43.73	89.91	59.67
-3,35+2	55,8	13.57	42.56	63.9	867.15	14.63	46.18	64.32
-2,0+1,0	50,9	12.38	28.99	62.0	766.86	12.94	31.55	64.52
-1+0,8	10,1	2.46	16.61	63.7	156.52	2.64	18.61	66.43
-0,8+0,5	15,3	3.72	14.15	67.5	251.02	4.23	15.97	66.90
-0,5+0,4	6,1	1.48	10.43	66.9	99.17	1.67	11.74	66.70
-0,4+0,355	7,8	1.89	8.949	66.3	125.83	2.12	10.07	66.68
-0,355+0,212	7,4	1.80	7.05	68.0	122.44	2.07	7.94	66.77
-0,212+0,106	12,2	2.97	5.25	66.0	195.79	3.30	5.88	66.33
-0,106	9,4	2.29	2.29	66.8	152.66	2.58	2.58	66.78
Toplam	411,19	100			5927.72			

Şekil 3.27 3-4 numunenin (-10 mm) Küm % SiO<sub>2</sub> ve Küm % SiO<sub>2</sub> Dağılım Eğrileri

Tablo 3.34 3-4 numunenin ( -10 mm) Küm % CaO ve Küm % CaO Dağılımı sonuçları

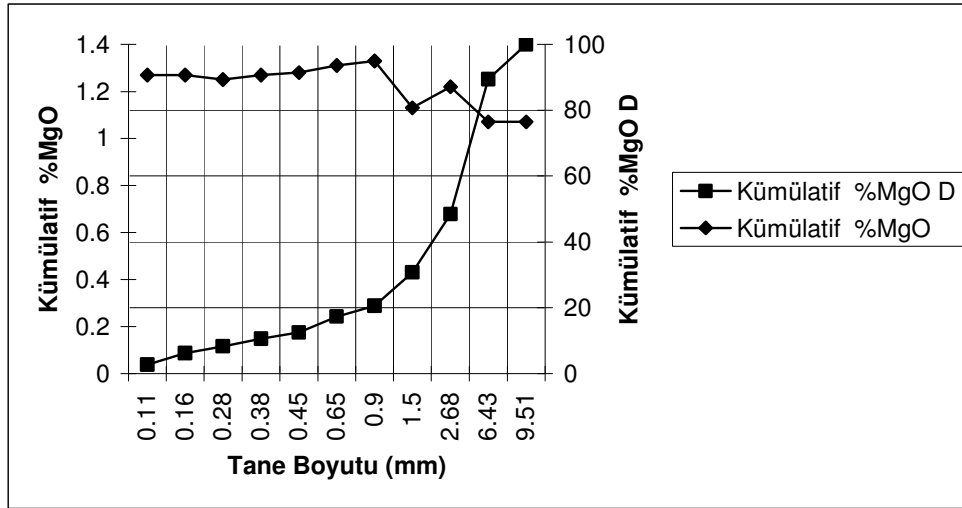
Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% CaO	İçerik	Dağılım CaO % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % CaO
+9,51	43,89	10.67	100	15.8	168.75	13.17	100	12.82
-9,51+3,35	192,3	46.77	89.33	15.7	732.37	57.15	86.83	12.46
-3,35+2	55,8	13.57	42.56	9.5	129.46	10.10	29.69	8.94
-2,0+1,0	50,9	12.38	28.99	9.9	123.04	9.60	19.58	8.66
-1+0,8	10,1	2.46	16.61	9.3	22.92	1.79	9.98	7.70
-0,8+0,5	15,3	3.72	14.15	7.1	26.42	2.06	8.19	7.42
-0,5+0,4	6,1	1.48	10.43	7.6	11.23	0.88	6.13	7.53
-0,4+0,355	7,8	1.89	8.949	7.3	13.77	1.07	5.26	7.53
-0,355+0,212	7,4	1.80	7.05	7.2	12.92	1.01	4.18	7.60
-0,212+0,106	12,2	2.97	5.25	8.0	23.77	1.85	3.17	7.75
-0,106	9,4	2.29	2.29	7.4	16.92	1.32	1.32	7.40
Toplam	411,19	100			1281.57			



Şekil 3.28 3-4 numunenin ( -10 mm) Küm % CaO ve Küm % CaO Dağılım Eğrileri

Tablo 3.35 3-4 numunenin (-10 mm) Küm % MgO ve Küm % MgO Dağılımı sonuçları

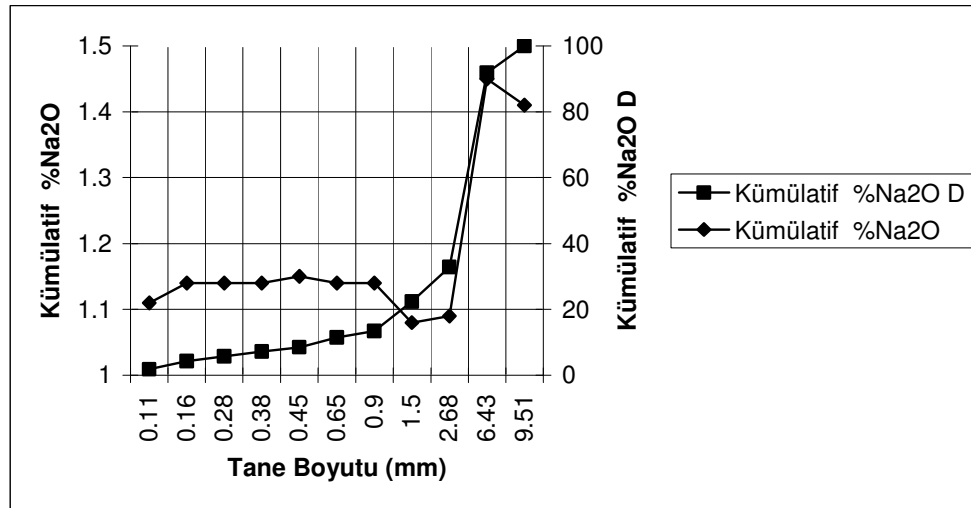
Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% MgO	İçerik	Dağılım MgO % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % MgO
+9,51	43,89	10.67	100	1.1	11.35	10.62	100	1.07
-9,51+3,35	192,3	46.77	89.33	0.9	43.73	40.92	89.38	1.07
-3,35+2	55,8	13.57	42.56	1.4	18.90	17.69	48.46	1.22
-2,0+1,0	50,9	12.38	28.99	0.9	10.83	10.14	30.77	1.13
-1+0,8	10,1	2.46	16.61	1.4	3.47	3.25	20.63	1.33
-0,8+0,5	15,3	3.72	14.15	1.4	5.18	4.85	17.38	1.31
-0,5+0,4	6,1	1.48	10.43	1.4	2.05	1.92	12.53	1.28
-0,4+0,355	7,8	1.89	8.949	1.3	2.50	2.34	10.62	1.27
-0,355+0,212	7,4	1.80	7.05	1.2	2.18	2.04	8.27	1.25
-0,212+0,106	12,2	2.97	5.25	1.3	3.75	3.51	6.23	1.27
-0,106	9,4	2.29	2.29	1.3	2.91	2.72	2.72	1.27
Toplam	411,19	100			106.85			



Şekil 3.29 3-4 numunenin (-10 mm) Küm % MgO ve Küm % MgO Dağılım Eğrileri

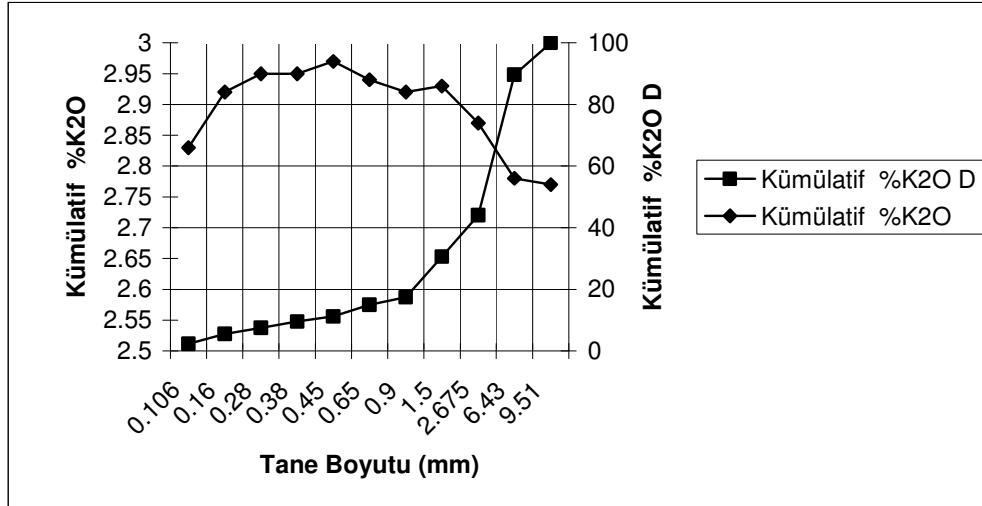
Tablo 3.36 3-4 numunenin ( -10 mm ) Küm % Na<sub>2</sub>O ve Küm % Na<sub>2</sub>O Dağılımı sonuçları

Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% Na <sub>2</sub> O	İçerik	Dağılım Na <sub>2</sub> O % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % Na <sub>2</sub> O
+9,51	43,89	10.67	100	1.1	11.50	8.16	100	1.41
-9,51+3,35	192,3	46.77	89.33	1.8	83.10	58.99	91.84	1.45
-3,35+2	55,8	13.57	42.56	1.1	14.82	10.52	32.85	1.09
-2,0+1,0	50,9	12.38	28.99	1.0	12.55	8.91	22.33	1.08
-1+0,8	10,1	2.46	16.61	1.1	2.70	1.92	13.42	1.14
-0,8+0,5	15,3	3.72	14.15	1.1	4.24	3.01	11.50	1.14
-0,5+0,4	6,1	1.48	10.43	1.2	1.76	1.25	8.49	1.15
-0,4+0,355	7,8	1.89	8.949	1.1	2.15	1.52	7.24	1.14
-0,355+0,212	7,4	1.80	7.05	1.1	2.04	1.44	5.72	1.14
-0,212+0,106	12,2	2.97	5.25	1.2	3.47	2.46	4.27	1.14
-0,106	9,4	2.29	2.29	1.1	2.55	1.81	1.81	1.11
Toplam	411,19	100			140.87			

Şekil 3.30 3-4 numunenin ( -10 mm ) Küm % Na<sub>2</sub>O ve Küm % Na<sub>2</sub>O Dağılım Eğrileri

Tablo 3.37 3-4 numunenin (-10 mm) Küm % K<sub>2</sub>O ve Küm % K<sub>2</sub>O Dağılımı sonuçları

Tane boyu mm	Ağırlık (gr)	% Ağırlık	Kümülatif % Elek Altı	% K <sub>2</sub> O	İçerik	Dağılım K <sub>2</sub> O % D	Küm.E.A. %D	Küm.E.A. % K <sub>2</sub> O
+9,51	43,89	10.67	100	2.7	28.72	10.36	100	2.77
-9,51+3,35	192,3	46.77	89.33	2.7	126.36	45.59	89.64	2.78
-3,35+2	55,8	13.57	42.56	2.7	37.25	13.44	44.05	2.87
-2,0+1,0	50,9	12.38	28.99	2.9	36.37	13.12	30.61	2.93
-1+0,8	10,1	2.46	16.61	2.8	6.93	2.50	17.49	2.92
-0,8+0,5	15,3	3.72	14.15	2.9	10.61	3.83	14.99	2.94
-0,5+0,4	6,1	1.48	10.43	3.1	4.54	1.64	11.16	2.97
-0,4+0,355	7,8	1.89	8.949	2.9	5.59	2.02	9.53	2.95
-0,355+0,212	7,4	1.80	7.05	3.0	5.46	1.97	7.51	2.95
-0,212+0,106	12,2	2.97	5.25	3.0	8.88	3.20	5.54	2.92
-0,106	9,4	2.29	2.29	2.8	6.47	2.33	2.33	2.83
Toplam	411,19	100			277.19			

Şekil 3.31 3-4 numunenin (-10 mm) Küm % K<sub>2</sub>O ve Küm % K<sub>2</sub>O Dağılımı Eğrileri

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Çeşme alaçatı yöresinden alınmış olan numunelerin hammaddesel özelliklerini belirlemek amacı ile yapılmış olan çalışmalarda; X-Ray difraksiyon çalışmaları sonucunda, 1-2 ve 3-4 numaralı örneklerde zeolit minerallerinden, Mordenit, klinoptilolit-höylandit minerallerine rastlanılmıştır. Bu mineraller arasında en yüksek oranda (%25-30) mordenit mineralinin olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra numunelerde kil minerallerinden montmorillonit mineralinin varlığı tespit edilmiştir.

1-2 ve 3-4 örnekleri için KDK ve DK değerleri incelendiğinde, sonuçlardan 3-4 nolu örneğin 1-2 nolu örneğe göre daha yüksek KDK- DK değerlerine sahip olduğu görülmüş ve değişebilir  $Ca^{2+}$  ve  $Na^+$  değerlerinin hemen hemen birbirlerine eşit olduğu ve bu katyonların diğer katyonlara göre ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) yüksek olmasından dolayı değişebilir baskın katyonların  $Ca^{2+}$  ve  $Na^+$  olduğu belirlenmiştir. Yağ ağartma testleri sonucunda, elde edilen değerler ile ham yağ arasında kıyaslama yapıldığında Zeolitin renk açma işleminin 1-2 numaralı örnek de % 1; 1,5 ; 2 adsorbant miktarı ile kırmızı renk pigmentini uzaklaştırdığı ve yağın rengini açtığı , % 2,5 adsorbant miktarında ise bu renk açma işlemi gerçekleşemediği görülmüştür. 3-4 numaralı örnek de ise ham yağ ile kıyaslama yapıldığında %1 ve %1,5 adsorbant miktarı ile kırmızı renk pigmentini uzaklaştırdığı ve yağın rengini açtığı görülmüştür. %2 ve % 2,5 adsorbant miktarlarında renk açma işleminin gerçekleşmediği görülmüştür.

Yapılan bu çalışma Alaçatı yöresi zeolitlerinin temel bazı özelliklerinin tespitine yöneliktir. Çalışmalar sonucunda ; Çeşme Alaçatı yöresinden alınan örneklerin mineral içerikleri , katyon değiştirme kapasitesi ( KDK) , değişebilir katyon kapasitesi( DKK) ve yağ ağartma özellikleri ortaya konmuştur. Çıkan değerlerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliği , o sektörlere ait uygun özellikler temel alınarak, bahsi geçen hammaddesel özellikler üzerinde daha kapsamlı ve detaylı çalışmalar yapılması ile belirlenmelidir.

## Kaynaklar

- Altınbaş, Ü. ve ark., (2004). *Toprak Bilimi* . Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi yayınları No:557
- Ataman, G.,(1977) *Batı Anadolu (Ege Bölgesi) Zeolit Oluşumlarının Saptanması*, TBTAk, TBAK - 197 Projesi,
- Ataman, G., Gündoğdu, N., (1980) Kuzey Orta Anadolu Sedimanter Serilerinde Zeolit Oluşumlarının Araştırılması, *Doğa Bilim Dergisi*,Seri-A,4,15-20,.
- Atılğan , Doğan K., (2002), *Zeolit Madenciligi ve Ekonomisi*, D.E.Ü. Maden Müh. Bölümü, Yılıçi Projesi, İzmir.
- Barrer, R.M.\_Coughlan, B., (1968).Molecular sieves derived from clinoptilolite: Molecular Sieves, *Soc. Of Chem. Ind.*, London, pp.141-148.
- Berkün , S. , (1981) *Nevşehir- Ürgüp- Karain Köyü Civarının Jeoloji Raporu* , MTA .
- Breck D. W., (1974a). *Zeolite molecular sieves*. John Wiley & Sons, New York, pp.593-723.
- Breck D.W., (1974b). *Zeolite molecular sieves. structure, chemistry and uses*, Wiley, New York.
- Breck D.W., (1974c)*Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York
- Çalış,N. , (2003), *Manisa-gördes bölgesi zeolitlerinin zenginleştirilmesinde yapısal özelliklerin etkisi, Yüksek Lisans Tezi*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama A.B.D. , İzmir

- Çetinel, G, (1993), Dünya’da ve Türkiye’de zeolit, MTA Genel Müd. Fizibilite Etüdleri Dairesi, *Maden Ekonomisi Birimi*, Ankara.
- Chon, H., Woo, S.I. (Eds). (1996). Recent advances and new horizons in zeolite science and technology, Park, S.E., *Elsevier Science*,
- Doğan, H., (2003). *Doğal ve Sentetik Zeolitler ve Uygulama Alanları, Bor Teknolojileri ve Mineraller Grubu*. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi
- DPT, (1996). *Madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu, diğer endüstri mineralleri çalışma grubu raporu*, Yayın No: DPT 2421-ÖİK 480.
- DPT, (2001) Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri II çalışma grubu raporu , *Yayın No: DPT 2619 - ÖİK: 630*
- Dyer, A. Wiley, J., (1988).An introduction to zeolite molecular sieves, *Sons Inc., U.K.*
- Dyer, A., Amini, S., Enemy, H., El-Naggar H.A., (1993). Cation exchange in synthetic zeolite I: The exchange of hydronium and ammonium ions by alkaline earth cations, *Zeolites*, 13, 281-290.
- Gottardi, G.; (1985). Natural zeolites, Galli, E., *Springer*, Berlin
- Greek S. J. Sing K.S.W., (1982). Adsorption, surface area and porosity. *Academic Press*, London, pp,195-247.
- Helfferich, F., (1995).Ion exchange. New York: *Dover publications Inc.*
- İleri, S., (Şubat, 1978) Zeolitler, *Yeryuvarı ve İnsan*, 40 - 45,.



- Kanno, T. \_Mimura, H., (1985). Ion exchange properties of zeolites and their application to processing of high level liquid waste, *IAEA-TEC-DOC-337*.
- Köktürk, U.,( 1995 ) *Zeolit Madenciliği ve Çevre Sağlığına Etkileri Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*. Köse ve Kail (Eds) . İzmir / Türkiye
- Öter, Ö., (2002). *Zeolitin Asit – Baz Modifikasyonu ve Modifiye Zeolitin Çevre koruma Uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi. D.E.Ü. F.B.E. Kimya A.B.D. İzmir
- Richard, H. (1983) Zeolites in Industrial Minerals and Rocks, *Metalurgical and Petroleum Engineers Inc. , Vol 2, New York*
- RSC (Royal Society of Chemistry),(1988).*Properties and applications of zeolites*, CRC-Press,
- Sand,L.B. \_Mumpton, (1976). F.A.; *Natural zeolites occurrence, properties, use*, Pergamon Press.
- Weitkamp, J., (1994). Advanced zeolite science and applications, Ed: Karge, H.G.; Jansen, J.C., *Elsevier*.
- Weitkamp, J., (1999). Catalysis and zeolites fundamentals and application, *Springer- Verlag, NewYork*, Ed: L.,Puppe.
- Yılmaz,H. , (1998), *Cevher örneklerinde kil minerallerinin miktarının x ışını difraksiyon yöntemi ile belirlenmesi ve örnek bir cevhere uygulama*, *Yüksek Lisans Tezi*. DEÜ F.B.E. Maden Müh. Bölümü Cevher Hazırlama A.B.D. , İzmir
- Yücel, H. , Çulfaz, A. (1984) Dogal ve Yapay Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları, *O.D.T.Ü. Uygulamaları Araştırma Dergisi Eki, C.3*
- Zeolit ( CLİNOPTİLOLİT) mineralinin kimyasal içeriği ve fiziksel özellikleri,  
(bt) <http://www.enlimining.com.tr/tr/zeolite.asp>