

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KLİNOPTİLOLİTİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN KATI
SIVI EKSTRAKSİYONLA DEĞİŞİMLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kimya Mühendisi Koray AYDIN

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. İnci SALT (Y.T.Ü)

İSTANBUL, 2010

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KLİNOPTİLOLİTİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN KATI
SIVI EKSTRAKSİYONLA DEĞİŞİMLERİNİN
İNCELENMESİ**

Kimya Mühendisi Koray AYDIN

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. İnci SALT (Y.T.Ü)

Prof. Dr. Eşer Bolat (YTÜ) Bolat
Yrd. Doç. Dr. Sevgi Kocaoba (YTÜ) SKO →

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. ZEOLİTLER.....	3
2.1 Zeolitlerin Yapıları.....	3
2.2 Doğal Zeolitler.....	5
2.2.1 Doğal Zeolitlerin Gelişim Süreci.....	5
2.2.2 Türkiye'deki Doğal Zeolit Yatakları.....	6
2.2.3 Klinoptilolit.....	7
2.3 Sentetik Zeolitler.....	8
2.4 Zeolitlerin Özellikleri.....	8
2.5 Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	11
2.5.1 Klinoptilolitin Kullanım Alanları.....	11
2.6 Zeolitlerin Modifikasyonu.....	13
2.6.1 Asit Modifikasyonu.....	14
2.6.2 Baz Modifikasyonu.....	14
3. KATI SIVI EKSTRAKSİYON.....	16
3.1 Katı Sıvı Ekstraksiyona Etki Eden Faktörler.....	16
3.1.1 Çözücü Seçimi.....	16
3.1.2 Partikül Boyutu.....	17
3.1.3 Sıcaklık.....	17
3.1.4 Katı / Sıvı Reaktan Oranı.....	18
3.1.5 Akışkanın Karıştırılması.....	18
3.1.6 Temas Süresi.....	18
4. DENEYSEL TASARIM.....	19
4.1 Deneyin Amacı.....	19
4.2 Deneysel Tasarım.....	19
4.3 Deneysel Tasarım Parametreleri.....	21
4.4 Deneysel Tasarım Prensipleri.....	21
4.5 Deneysel Tasarım Aşamaları.....	23
4.6 Deneysel Tasarım Yöntemleri.....	26
4.6.1 Faktöriyel Tasarım.....	26
4.6.2 Kısmi Faktöriyel Tasarım.....	26

4.6.3	Merkezi Bileşik Tasarım.....	26
4.7	Cevap Yüzeylerine Yaklaşım	27
4.8	Regresyon Analizi.....	29
4.8.1	Model Denklemin Kontrolü.....	30
4.8.1.1	Kalanların Toplamı	30
4.8.1.2	Korelasyon Katsayısı	30
4.8.1.3	Varyans (ANOVA) Analizi	31
4.9	Model Denkleminin Yorumlanması	32
5.	ZEOLİTLERİN KATI SIVI EKSTRAKSİYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR...	33
6.	MATERYAL ve YÖNTEM	36
6.1	Kullanılan Kimyasallar	36
6.2	Kullanılan Cihazlar	36
6.3	Deneyel Tasarım Planı	37
6.4	Deneylerin Yapılışı	39
6.5	Alüminyum ve Silisyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometre Cihazında Elementel Analizi.....	40
7.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	41
7.1	Deneyel Veriler ve Deneyel Verilerin Değerlendirilmesi	41
7.1.1	NaOH Konsantrasyonunun Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi.....	41
7.1.2	Sıcaklığın Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi	42
7.1.3	Zamanın Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi	44
7.1.4	Katı/Sıvı Reaktan Oranının Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi	44
7.1.5	Partikül Boyutunun Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi.....	46
7.2	Karakterizasyon İçin Yapılan Analizler.....	48
7.2.1	XRF Analiz Sonuçları.....	48
7.2.2	XRD Analiz Sonuçları	49
7.2.3	BET Analiz Sonuçları	51
7.2.4	SEM Analiz Sonuçları	52
7.3	Verilerin Deneyel Tasarımı	52
7.3.1	Deneyel Tasarım Sonuçlarının Değerlendirilmesi	57
8.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	61
	KAYNAKLAR.....	63
	EKLER.....	68
	Ek 1 İstatistikte F çizelgesi.....	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	70

SİMGE LİSTESİ

E	Aktivasyon enerjisi
k	Reaksiyon hız sabiti
n	Gözlem sayısı
R	Korelasyon katsayısı
x	Kodlanmış katsayılar matrisi
x_i	Parametrenin kodlanmış değeri
x_{in}	i. parametrenin n. gözlemi
x_1	NaOH konsantrasyonu için kodlanmış seviye değeri
x_2	Sıcaklık için kodlanmış seviye değeri
x_3	Zaman için kodlanmış seviye değeri
x_4	Katı/sıvı reaktan oranı için kodlanmış seviye değeri
x_t	x matrisinin transpozesi
Y	Cevap yüzeyi
β_0	Polinom sabiti
β_{i1}	Polinomun katsayıları
ε	Deneysel hata
ε_n	n gözlemindeki deneysel hata
ε_i	Parametre için çalışma aralığındaki değer
ε_{i0}	Parametre için merkez nokta değeri
ϕ	Cevap yüzeyi fonksiyonu

KISALTIMA LİSTESİ

AAS Atomic Absorption Spectrometry

BET Brunauer-Emmet-Teller

SEM Scanning Electrone Microscope

XRD X-Ray Diffraction

XRF X-Ray Fluorescence

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü [2].....	4
Şekil 2.2	Zeolit A ve zeolit X'in kristal yapıları (Tümsek, 2001).....	4
Şekil 2.3	Tipik zeolit gözenek boyutları (Flanigen, 1991)	5
Şekil 2.4	Türkiye'deki zeolit yatakları haritası [3]	6
Şekil 2.5	Klinoptilolit mineralinin şematik ve SEM görüntüleri (Özkırım ve Yörükoğulları, 2005).....	8
Şekil 2.6	Zeolit mineraline bir örnek [2]	9
Şekil 4.1	Parametre Sınıfları [8]	21
Şekil 4.2	Üç faktörlü merkezi bileşik tasarım (●) faktöryel tasarım; (o) merkez nota; (x) eksenel noktalar (Lundstedt vd., 1998).....	27
Şekil 6.1	Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı	36
Şekil 6.2	Deney düzeneği. 1- soğutmalı su banyosu; 2- reaktör; 3- mikrofiltre; 4- mekanik karıştırıcı; 5- dijital termometre; 6- pipet; 7- vakum pompası	40
Şekil 7.1	Farklı NaOH konsantrasyonlarında klinoptilolit katı-sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (katı/sıvı reaktan oranı = 4g/L, sıcaklık = 65°C).....	41
Şekil 7.2	Farklı NaOH konsantrasyonlarında klinoptilolit katı-sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (katı/sıvı reaktan oranı = 4g/L, sıcaklık = 65°C).....	42
Şekil 7.3	Farklı sıcaklıklarda klinoptilolit NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu = 2M, katı/sıvı reaktan oranı = 4g/L).....	43
Şekil 7.4	Farklı sıcaklıklarda klinoptilolit NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu = 2M, katı/sıvı reaktan oranı = 4g/L).....	44
Şekil 7.5	Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında klinoptilolit NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu = 2M, sıcaklık = 65°C)	45
Şekil 7.6	Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında klinoptilolit NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu = 2M, sıcaklık = 65°C)	46
Şekil 7.7	Farklı partikül boyutlarında klinoptilolit NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu = 2M, sıcaklık = 65°C)	47
Şekil 7.8	Farklı partikül boyutlarında klinoptilolit NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu = 2M, sıcaklık = 65°C)	48
Şekil 7.9	Klinoptilolit mineralinin XRF grafiği.....	49
Şekil 7.10	Klinoptilolit mineralinin faz bileşenleri	50
Şekil 7.11	Katı sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş klinoptilolit faz bileşenleri (Sıcaklık = 65°C, NaOH konsantrasyonu = 0,5M, katı/sıvı reaktan oranı = 5 g/L, zaman = 3 saat, karıştırma hızı = 500 rpm)	50

- Şekil 7.12 Katı sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş klinoptilolit faz bileşenleri
(Sıcaklık = 65°C, NaOH konsantrasyonu = 3M,
katı/sıvı reaktan oranı = 5 g/L, zaman = 3 saat, karıştırma hızı = 500 rpm)51
- Şekil 7.13 a) Klinoptilolit b) Katı sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş klinoptilolit
(Sıcaklık = 65°C, NaOH konsantrasyonu = 3M,
katı/sıvı reaktan oranı = 5 g/L, zaman = 3 saat) (Büyütme oranı = 1/2000)52

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve tipleri (Köktürk,1995)	7
Çizelge 2.2	Klinoptilolitinin fiziksel özellikleri [4]	7
Çizelge 2.3	Bazı zeolitlerin bileşimleri, gözenek çapları ve bozunma sıcaklıkları (Tümsek, 2001)	9
Çizelge 2.4	Doğal zeolitlerin sentetik zeolitlerle karşılaştırılması (Richard,1983).....	10
Çizelge 4.1	Deney tasarım aşamaları (Şenyılmaz, 2006).....	23
Çizelge 6.1	Deneysel tasarımın parametre ve seviyeleri.....	37
Çizelge 6.2	Merkezi bileşik deneysel tasarım planı	38
Çizelge 7.1	Klinoptilolitinin elek analizi.....	46
Çizelge 7.2	BET analizi sonuçları	51
Çizelge 7.3	Klinoptilolitinin katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen Al için ANOVA analizi.....	53
Çizelge 7.4	Klinoptilolitinin katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen Si için ANOVA analizi	54
Çizelge 7.5	Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda elde edilen çözünen alüminyum miktarının deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması.....	55
Çizelge 7.6	Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda elde edilen çözünen silisyum miktarının deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması.....	56
Çizelge 7.7	Yapılan deneylerde hesaplanan Si/Al oranları	60

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan görüş ve önerileriyle beni yönlendiren, saygıdeğer danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. İnci SALT'a katkılarından dolayı içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmam boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen görüş ve önerileriyle çalışmama büyük katkıyı sağlayan değerli hocalarım Sayın Yrd.Doç.Dr. Yavuz SALT başta olmak üzere yardımlarını gördüğüm tüm hocalarıma, gösterdikleri ilgi ve sabırları için teşekkür ederim.

XRD ve XRF analizleri sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN'e, BET analizlerinin yapılmasını sağlayan Prof.Dr. Mualla ÖNER ve Arş.Gör. Bora AKIN'a ayrıca Y.T.Ü. Merkez Laboratuvarı ve Doç.Dr. Deniz Uzunsoy'a, tez çalışmamı destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (YTÜ-BAPK, Proje no: 2010-07-01-KAP03) teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam esnasında yanımda olan ve bana moral veren sevgili arkadaşlarım Serhan GALİP, Ersel ARÇEVİK, Çağrı ŞENOL ERDEMİR, Özge ARAS ve Esin AY'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmamda da beni destekleyen, bana güvenen ve her zaman yanımda olan, tüm özverileri ve sonsuz sevgileri için aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Eylül, 2010

Koray AYDIN

ÖZET

Doğal zeolitler, katyon değişimi, moleküler eleme, kataliz ve sorpsiyon gibi değerli fizikokimyasal özelliklere sahip gözenekli yapıda hidratlanmış aluminosilikat mineralleridir. Çevresel uygulamalar için doğal zeolitlerin kullanımı özellikleri ve dünya çapında önemleri nedeniyle yeni araştırma alanları kazanmaktadır.

Bu çalışmada, doğal bir zeolit olan klinoptilolit sodyum hidroksit ile katı sıvı ekstraksiyonu ile zeolitlerin yapısından silisyum ve alüminyum uzaklaştırılarak Si/Al oranları değiştirilmiştir. Si/Al oranı zeoliti karakterize eden önemli bir yapısal özelliktir. Merkezi bileşik tasarım yöntemi kullanılarak belirlenen koşullarda; sodyum hidroksit konsantrasyonu (1, 2 ve 3 M), sıcaklık (55, 65 ve 75°C), zaman (1, 2 ve 3 saat) ve katı/sıvı reaktan oranının (3, 4 ve 5 g/L) klinoptilolit sodyum hidroksit ile katı sıvı ekstraksiyonuna etkileri ve değişen yapısal özellikleri incelenmiştir. Zeolitin katı-sıvı ekstraksiyon uygulanmadan önceki ve sonraki yapısal özellikleri XRD, XRF, BET ve SEM ile belirlenmiştir.

Elde edilen veriler değerlendirilerek, zeolitin yapısından ayrılan alüminyum ve silisyum miktarları ve ilgili parametreler arasında etkileşim terimlerini içeren ikinci dereceden model denklemleri geliştirilmiştir.

Anahtar kelimeler : Klinoptilolit, katı sıvı ekstraksiyon, deneysel tasarım

ABSTRACT

Natural zeolites are hydrated aluminosilicate minerals of a porous structure with valuable physicochemical properties such as cation exchange, molecular sieving, catalysis and sorption. The use of natural zeolites for environmental applications is gaining new research interests mainly due to their properties and significant worldwide occurrence.

In this study, Si/Al ratio was changed by the leaching of silicium and aluminium from zeolite clinoptilolite with sodium hydroxide. Si/Al ratio is an important structural property that characterizes the zeolite. At conditions fixed by a central composite design method, the effects of sodium hydroxide concentration (1, 2 and 3 M), temperature (55, 65 and 75°C), time (1, 2 and 3 h) and solid/liquid reactant ratio (3, 4 and 5 g/L) on the leaching of clinoptilolite with sodium hydroxide were investigated. The structural properties of zeolite before and after leaching was determined by XRD, XRF, BET and SEM.

Evaluating the experimental results obtained, second-order models with interaction terms were developed between the aluminium and silicium amounts leached from the zeolite and relevant parameters.

Keywords : Clinoptilolite, leaching, experimental design

1. GİRİŞ

Zeolitler, 1756 yılında İsviçreli bir mineralog olan Cronstedt tarafından keşfedilmişlerdir. Ancak zeolitlerin ne işe yarayacakları ancak ilk zeolit mineralinin keşfinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, kimyacı Weigel ve Steinhoff'un araştırmalarında ortaya çıkmıştır. Suyu uçurulmuş zeolitlerin, küçük organik molekülleri adsorpladıkları, büyük molekülleri ise içlerine kabul etmedikleri gözlenmiştir. Zeolitler, molekülleri boyutlarına göre ayırma özelliklerinden dolayı 1932'de McBain tarafından "moleküler elek" olarak adlandırılmışlardır (Flanigen, 1991).

Zeolitler günümüzde geniş kullanım alanları ve kendine has özellikleri nedeniyle birçok araştırmanın kaynağı olmuştur. Zeolitler konusunda yapılan bilimsel çalışmalar oldukça eski bir tarihe sahip olmasına rağmen önemini asla kaybetmemiş, tersine gittikçe artan bir önem kazanmıştır. Bu durumun başlıca nedenleri; zeolitlerin malzeme olarak geniş bir çeşitlilik göstermesi, doğal ortamda bol miktarda bulunması, fizikokimyasal üstünlükleri ile sağladığı avantajlar ve farklı disiplinlerde geniş kullanım alanlarının bulunması gibi özellikleridir.

Zeolitlerdeki Si/Al oranı, zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Zeolit A ve X gibi silika bakımından fakir zeolitler 700°C'ye kadar dayanıklı hidrofilik bir yapıya sahiptirler. Buna karşın yüksek silika miktarı içeren ZSM-5 gibi zeolitler 1300°C'ye kadar dayanıklı olup hidrofobik bir yapıya sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Si/Al oranının artmasıyla, zeolitlerin aside karşı dayanıklılığının arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni yapılarında bulunan katyonlardan oluşan yüksek elektrostatik alan gradyeninin, zeolitlerin su, asit gibi polar moleküllere karşı yüksek seçicilik göstermesini sağlamasıdır. Diğer yandan, zeolitlerin Al miktarı arttıkça aside, suya ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azalır. Zeolitte adsorpsiyon gözenek boyutu (moleküler eleme) yanında, yüzey seçiciliği (polar moleküllerin hidrofilik zeolitler (düşük silika) tarafından ayrılması ve daha az polar moleküllerin hidrofobik zeolitler (yüksek silika) tarafından ayrılması) ile gerçekleştiğinden Si/Al oranı zeoliti karakterize eden önemli bir yapısal özelliktir (Flanigen, 1991).

Bu çalışmada, alüminyum ve silisyumun doğal bir zeolit olan klinoptilolitten sodyum hidroksit çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonu sonucu uzaklaştırılmasıyla değişen yapısal özellikleri ve Si/Al oranı, sıcaklık, sodyum hidroksit konsantrasyonu, katı/sıvı reaktan oranı ve zaman parametrelerinin katı sıvı ekstraksiyon üzerine etkileri merkezi bileşik deneysel tasarım planı temel alınarak incelenmiştir. Parametreler arasında etkileşim terimlerini içeren

model denklemler belirlenmiştir. Klinoptilolitin yapısal analizleri XRF, XRD, BET ve SEM ile gerçekleştirilmiştir.

2. ZEOLİTLER

Zeolitler, içinde sınırlı da olsa tersinir iyon değişimine ve hidratasyona izin veren alkali ve/veya toprak alkali katyonlarla, su moleküllerinin bulunduğu gözenekleri barındıran, üç boyutlu bir ağ örgüsüne sahip, aluminosilikat olarak tanımlanmaktadır [1].

Zeolitler son 30 yıldır katalizör, adsorban ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Uygulama yelpazesinin genişliği, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapısı, moleküler elek işlevi yapabilmesi, düzenli kristal yapısı, bünyesine su alabilmesi ve kurutulduğunda bu suyun örgü yüzey yapısındaki katyonları bırakarak uzaklaştırılabilmesi gibi özelliklerine bağlıdır. Bunlara ilave olarak zeolitlerin düşük yoğunluklu olmaları, adsorplayıcı olarak kullanılabilmeleri, silisyum bileşimine sahip olmaları özellikle çevre analitik kimyasında uygulama alanı bulmalarına olanak sağlamıştır (Sand ve Mumpton, 1976).

"Zeolit" genel adıyla tanınan sentetik ya da doğal zeolitler mevcuttur. Sentetik zeolitler katalizör, adsorban ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. A, X ve Y tipi zeolitler ticari bakımdan en çok önem taşıyan sentetik zeolitlerdir. Doğal zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları henüz sentetik zeolitler kadar gelişmiş olmamakla birlikte çimento katkı maddesi olarak inşaat sanayinde, katkı maddesi olarak kâğıt sanayinde, toprak düzenleyici ve gübre katkı maddesi olarak tarımda kullanım alanı bulurlar. Ayrıca doğal zeolitler atık suların arıtılmasında, havanın oksijen ve azotunun ayrılmasında, asit gazların kurutulması ve arıtılmasında kullanılmaktadır (Yücel ve Çulfaz, 1984).

2.1 Zeolitlerin Yapıları

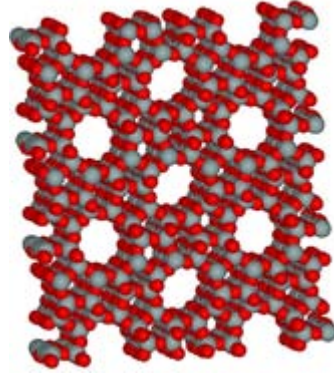
Alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olan zeolitlerin genel yapısal formülleri;



olarak verilebilir. Burada M^+ , Na^+ ya da K^+ gibi tek değerli bir katyon, M^{+2} ise Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} gibi iki değerli bir katyondur. SiO_2 / Al_2O_3 mol oranı (y / x) zeolit türüne bağlı olarak 1-5 arasında değişir, z ise zeolit mineralinin su molekül sayısını göstermektedir.

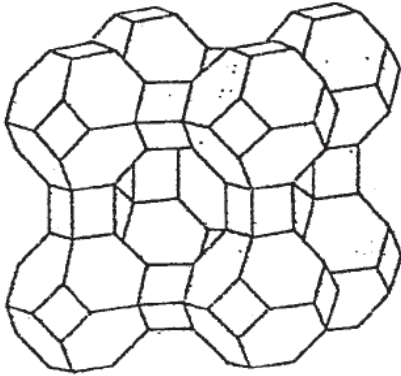
Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde silisyum ya da alüminyum iyonu, köşelerde de oksijen iyonları bulunur (Köktürk, 1995). Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitin bir

bal peteğine benzeyen (Şekil 2.1) değişebilir katyonlar, su, gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Bu özellik zeolitlerin seçimli adsorbsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım alanları gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar. Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük, değiştirilebilir katyonlarca sağlanır.

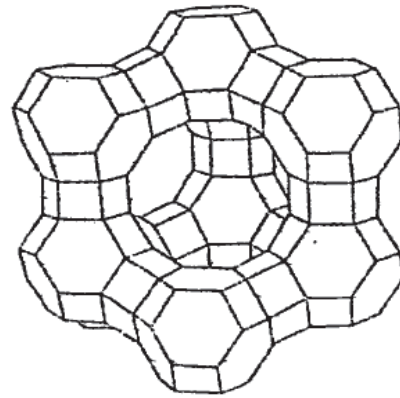


Şekil 2.1 Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü [2]

Bazı zeolitlerin yapıları dörtyüzlülerin oluşturduğu çokyüzlüler tarafından daha iyi tanımlanabilir. Bu çokyüzlerin en önemlilerinden biri olan kesik kübik sekizyüzlülerden oluşan sentetik A tipi ve X tipi zeolitlerin kristal yapıları Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Tümsek, 2001).



Şekil 2.2 (a). A tipi zeolit

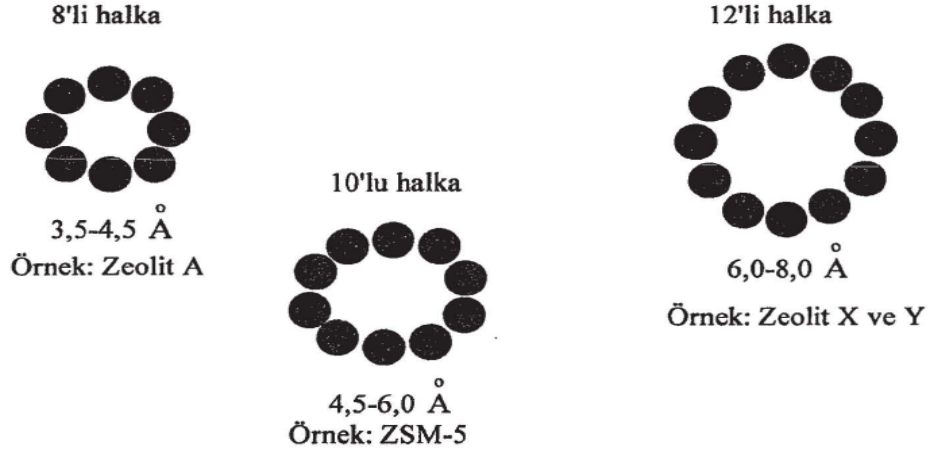


Şekil 2.2 (b). X tipi zeolit

Şekil 2.2 Zeolit A ve zeolit X’in kristal yapıları (Tümsek, 2001)

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçide pencere denir. Endüstriyel önemi

olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemandan meydana gelir (Şekil 2.3) (Flanigen, 1991).



Şekil 2.3 Tipik zeolit gözenek boyutları (Flanigen, 1991)

2.2 Doğal Zeolitler

2.2.1 Doğal Zeolitlerin Gelişim Süreci

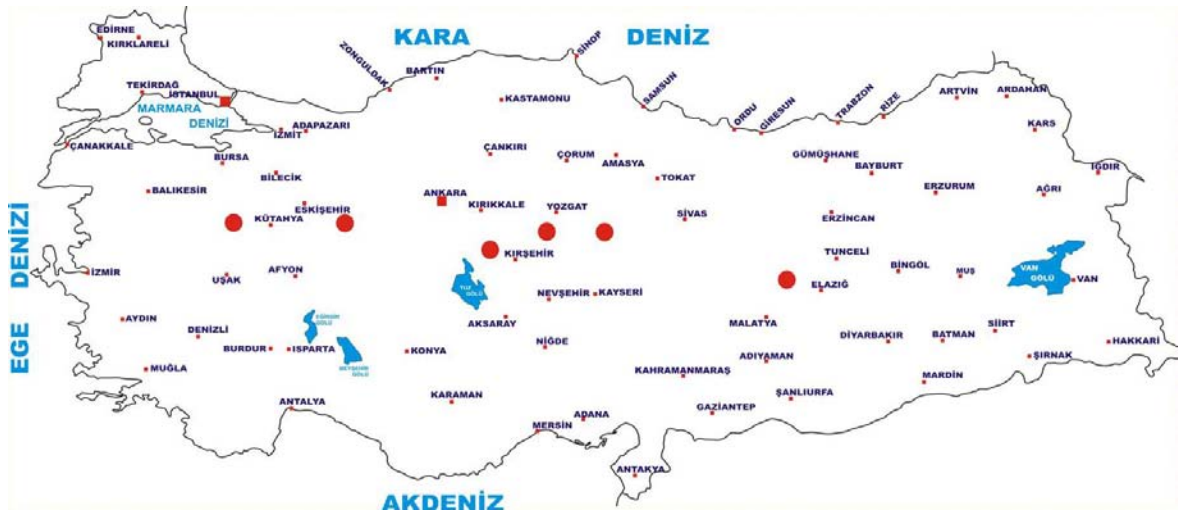
1948 yılının başlarında A.B.D'de Union Carbide firmasının Linde bölümünden Milton ve arkadaşları ilk sentetik zeolit sentezini gerçekleştirmişlerdir (Richard, 1983). Ticari olarak ancak, 1960'lardan sonra üretilip pazarlanmaya başlanan zeolitin, ülkemizdeki varlığı ilk defa 1971 yılında tespit edilmiştir. Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabildiği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra deniz ve göl tüflerinin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir. Bugün için 40'ı aşkın doğal zeolit minerali bilinmektedir. Dünya zeolit rezervlerini net rakamlarla vermek mümkün değildir. Rezervler 1950'lerden sonra belirlenmeye başlanmıştır. 1989 yılında 250.000 ton olan dünya doğal zeolit üretimi 1991 yılında 1.000.000 tona ulaşmıştır. Dünya üretiminin yaklaşık % 60'ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler Japonya, A.B.D., Güney Afrika Cumhuriyeti, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır (Köktürk, 1995). Dünya zeolit tüketimi yılda 750.000 ton olup, bu tüketimin %70'inin deterjan üretiminde, %10'unun katalizör ve adsorban üretiminde, %8'inin nem çekici üretiminde ve kalan %8'inin de diğer alanlarda olduğu belirtilmektedir (Ayan, 2002). Doğal zeolitlerin dokuz tanesi ticari önem taşımaktadır. Bunlar,

Klinoptilolit, Şabazit, Analsim, Erionit, Ferrierit, Holandit, Lamontit, Mordenit, and Filipsit'dir [1].

2.2.2 Türkiye'deki Doğal Zeolit Yatakları

Dünyada 1756 yılından bu yana bilinen zeolitlerin ülkemizdeki varlığı 1971 yılında belirlenmiştir. Ülkemizdeki zeolit oluşumları Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit ve Analsim minerallerinden oluşmaktadır (Çizelge 2.1). Diğer zeolit minerallerine daha az rastlanılmıştır [1].

Ülkemizde özellikle Balıkesir Bigadiç yöresinde yaklaşık 500 milyon ton rezerv bulunmaktadır (Çetinel, 1993). Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası ise Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır (DPT, 1996). Bu bölgede 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Bugüne kadar yapılan son derece kısıtlı gözlemlere göre Türkiye toplam zeolit rezervinin 50 milyar ton civarında olabileceği belirtilmektedir (Çetinel, 1993). Türkiye'deki zeolit yataklarının dağılımı Şekil 2.4'de görülmektedir. Zeolitler dünyada giderek artan pazar payına sahip olmaktadır.



Şekil 2.4 Türkiye'deki zeolit yatakları haritası [3]

Çizelge 2.1 Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve tipleri (Köktürk,1995)

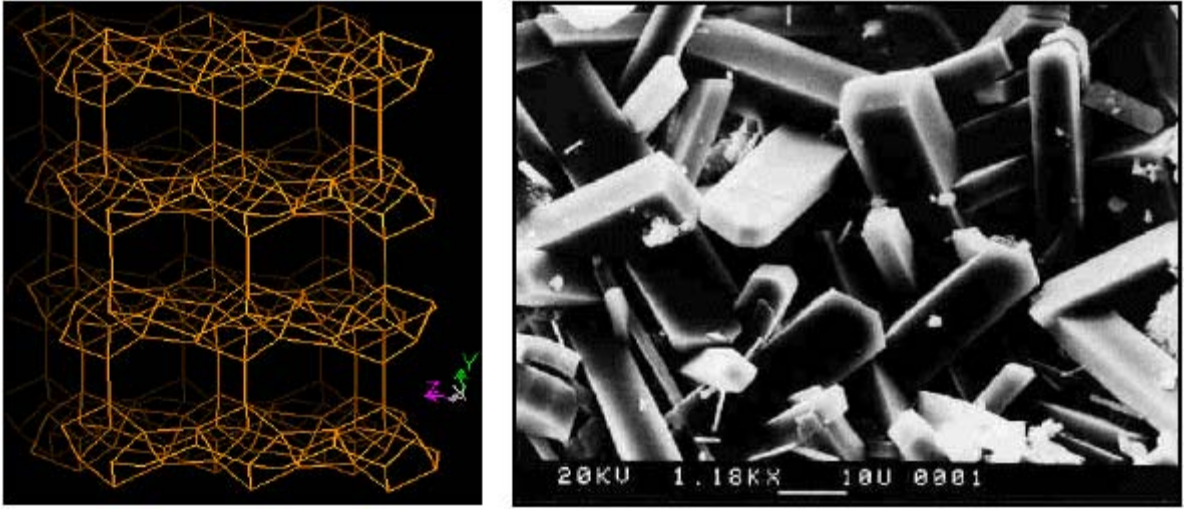
Zeolit Yatakları	Tipleri
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Avaş Mallıhan, Beypazarı, Mihaliççik	Analsim
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasavaz	Analsim
Balıkesir - Bigadiç	Klinoptilolit
Emel - Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit
Geniz, Hisarcık	Klinoptilolit
İzmir-Urla	Klinoptilolit
Gördes	Klinoptilolit
Kapadokya Yöresi	Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit

2.2.3 Klinoptilolit

Şu ana kadar tespit edilen 40 farklı doğal zeolit mineralinden biri olan ve klino olarak da bilinen klinoptilolit, dünyada rezerv olarak en çok bulunan ve teknolojik özellikleri en iyi olan zeolitlerden biridir [3]. Dünyadaki zeolit türleri arasında en yaygını olan klinoptilolit minerali yüksek oranda silisyum içermektedir. Klinoptilolit mineralinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Klinoptilolit yüksek adsorpsiyon, iyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon özelliklerine sahiptir. Klinoptilolit 750°C kadar sıcaklığa ve yüksek asit ve baz derişimlerine (Kararlı olduğu aralık: pH 1,5 - 11) karşı dayanıklıdır [4]. Klinoptilolit mineralinin şematik ve SEM görüntüleri Şekil 2.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Klinoptilolit'in fiziksel özellikleri [4]

Klinoptilolit	
Formül	$(\text{Na}_3.\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}).24\text{H}_2\text{O}$
Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (Å)	3,9 x 5,4
Isıl Kararlılık	Yüksek
İyon Değişirme Kapasitesi (meq/g)	2,16



Şekil 2.5 Klinoptilolit mineralinin şematik ve SEM görüntüleri (Özkırım ve Yörükoğulları, 2005)

2.3 Sentetik Zeolitler

Sentezleme yoluyla şimdiye kadar 150’yi aşkın yapay zeolit üretilmiştir ve her şirket kullandığı zeolitlere farklı isimler ve dolayısıyla da değişik kısaltmalar koyarak zeolit terminolojisinin oldukça karmaşık olmasına yol açmışlardır. Bu sorunun üstesinden gelmek için 3 ayaklı bir sistem geliştirilmiştir. Bu sistemde zeolitlerin kimyasal düzenlerinden bağımsız olarak sadece özel yapıları göz önüne alınarak bir sınıflandırma yapılmıştır [5]. Bunlar;

- LTA (Linde Type A)
- FAU (Fajosit)
- MFI (Mobil Five)

Bu gruplar bünyelerinde bir çok farklı türde zeolit barındırabilmektedirler: LTA zeolit A’yı ve FAU zeolit Y ve zeolit X’i MFI ise ZSM serisi zeolitleri kapsamaktadır.

2.4 Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitlerin gözenek boyutu kristal yapısına ve türüne göre belirli bir aralıkta değişim göstermektedir. Yaygın olan bazı zeolitler için birim hücre bileşimi, gözenek çapı ve ısıl bozunma sıcaklıkları Çizelge 2.3’de gösterilmiştir. (Tümsek, 2001).

Çizelge 2.3 Bazı zeolitlerin bileşimleri, gözenek çapları ve bozunma sıcaklıkları (Tümsek, 2001)

Tip	Birim Hücre Bileşimi	Boşluk Hacmi (ml/g)	Gözenek Çapı (Å)	Isıl Bozunma Sıcaklığı (°C)	Si/Al Oranı
Zeolit A	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	0,47	4,2	700	1
Zeolit X	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$	0,50	7,4	772	1,23
Zeolit Y	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$	0,48	7,4	793	2,43
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}$	0,28	6,7x7,0	1000	5
Klinoptilolit	$\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}$	0,34	8(3,3x4,6) 10(3,0x7,6)	-	5
Zeolit ZSM-5	$(\text{Li,Na})_2(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_{3,2m}$	0,53	-	-	>10
Silikalit-1	$\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4(\text{TPA})_4$	-	5,4	-	∞

Zeolitin içindeki kanallar, kimyasal reaksiyonların gerçekleşebileceği geniş alanlar sağlar. Zeolitler, iyonlar ya da gaz molekülleri gibi büyük miktarlarda maddeleri çekebilir ya da tutabilir. Bu da zeolitin belirli iyonlar arasında değişim sağlamak amacıyla kullanılabileceği anlamına gelir [1].



Şekil 2.6 Zeolit mineraline bir örnek [2]

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi saf haldeki zeolitler renksizdirler. Ancak küçük miktardaki safsızlıklar mineralin rengini etkileyebilir. Eğer sentetik zeolitlerde bulunan alkali ve toprak alkalilerle geçiş metal iyonları yer değiştirirse, zeolit bir renge sahip olur.

Doğal zeolitlerin önemli derecede nem çekme eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle, kolaylıkla su absorbe edebilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan absorbladıkları suyu geri verebilmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle, aktive edilmiş doğal zeolitler, nem çekici olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere özgü çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır [4].

Zeolit minerali filtrasyonda kullanıldığında 3 µm'ye kadar olan partiküller tutulabilmektedir. Zeolitlerin katyonları ve bazı organik kirlilikleri çekmesini sağlayan doğal negatif yükleri vardır [6]. Bundan ötürü pozitif iyonları yer değiştirme yaparak tutma ve verme özelliğine sahiptir. Bu özelliğe teknik olarak Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) denmektedir.

Sentetik zeolit kristalleri yüksek derişimlerde farklı bileşenleri içeren hidrojenlerin düşük sıcaklıklarda yeniden aktive edilmesiyle tipik sentez şartları altında oluşur. Sentetik zeolitlerin tane boyutu 1-10 µm arasında değişmektedir. Çoğu sentetik zeolitlerin çok küçük tanecik boyutları çoğu uygulamalarda kullanım için uygun değildir. Bunun bir sonucu olarak, kolon içerisine dolgulamak için kristaller polikristalin agrega halinde oluşturulmak zorundadır.

Doğal zeolitler spesifik özelliklerinin sınırlı olması, daha düşük etkin pencereye ve daha düşük adsorblama kapasitelerine sahip olmaları nedenleriyle sentetik zeolitlerle rekabet edememektedirler. Ancak doğal zeolitler sentetiklere göre daha ucuz malzeme olmaları nedeni ile birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmaktadırlar. Çizelge 2.4'de doğal ve sentetik zeolitlerin karşılaştırılması görülmektedir.

Çizelge 2.4 Doğal zeolitlerin sentetik zeolitlerle karşılaştırılması (Richard,1983)

Özellik	Doğal Zeolitler	Sentetik Zeolitler
Elde Edilebilirlik	8-9 çeşitle sınırlıdır.	Birçok çeşit elde edilebilir.
Saflık	-Genellikle saf değildir. -Yüksek saflıktaki zeolit rezervleri sınırlıdır. -Katyon içeriği karmaşıktır. -İstenmeyen safsızlıklar barındırabilir örneğin demir çok yaygındır.	-Saf çeşitler olarak imal edilir. -Diğer katyonik şekiller katyon değiştirmeyle elde edilir.
Gözenek Boyutu	-Sınırlıdır. -Şabazit ve Erionit'te en geniştir.	-3 A°'den 8 A°'e kadar elde edilebilir. -Katalizörde ve adsorplamada geniş molekülleri adsorbe eder ya da adsorptif ayırmada küçük molekülleri reddeder.
Gözenek Hacmi (Adsorplama Kapasitesi)	-Sınırlıdır -Sadece Şabazit ve Erionit iyi gözenek hacmine sahiptir.	Hacmin % 50'sine kadar.
Katalitik Aktivite	Küçük gözenek boyutu ve safsızlıklar yüzünden sınırlıdır.	Geniş uygulanabilirlik.

2.5 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler genel olarak adsorban, katalizör ve iyon değiştirici olarak uygulama alanı bulurlar.

Adsorpsiyon uygulamalarında, polar ya da polarize olabilen küçük moleküllerin uzaklaştırılması daha çok alüminyumca zengin zeolitler kullanılarak gerçekleştirilir. Ayrıca zeolitlerin moleküler elek özelliğinden faydalanarak yığınsal ayırma işlemi yapılır (Barthomeuf, 1996). Doğalgazın kurutulması, CO₂ uzaklaştırılması, kükürt bileşenlerinin uzaklaştırılması gibi saflaştırma işlemleri ve normal/iso-parafin ayırma, ksilen ayırma, olefin ayırma, şeker ayırma gibi yığınsal ayırma işlemlerinde zeolitler adsorban olarak kullanılmaktadırlar.

Kuvvetli asidik özelliklere sahip zeolitler hidrokarbon dönüşümlerinde (alkilleme, kriting, hidrokrating vs.) katalizör olarak kullanılmaktadır. Zeolitler iyon değiştirici olarak en çok deterjan endüstrisinde su yumuşatıcı ajan olarak veya fosfatların yerine kullanılır. Zeolit A'nın, kalsiyuma karşı gösterdiği seçicilik su yumuşatılmasında avantaj sağlar.

Doğal zeolitler ise radyoaktif atıklardan Cs⁺ ve Sr⁺² izotoplarını iyon değiştirme suretiyle uzaklaştırarak kullanım alanı bulurlar. Bunların dışında zeolitler atık sulardan NH₄⁺ uzaklaştırılmasında, metallerin uzaklaştırılması veya geri kazanımında ve iyon değiştirici gübrelerin üretiminde kullanılırlar.

Zeolitlerin gerek membran ve kompozit maddelerde kullanıldığı gerekse gelişmekte olan, kimyasal sensörler gibi geniş uygulama alanları da mevcuttur. Biyomedikal uygulamalar, antibakteriyel ajanların üretimi, kemik oluşumu, antitümör (adjuvants), hemodiyaliz, implant uygulamaları ise sağlık alanında gün geçtikçe gelişen ve farklılaşan dikkat çekici unsurlardır (Auerbach vd., 2003).

2.5.1 Klinoptilolitinin Kullanım Alanları

Dünya'da yılda yaklaşık olarak 750.000 ton zeolit kullanılmaktadır (Ayan, 2002). En yaygın olarak kullanılan zeolit grubu klinoptilolittir. Klinoptilolitlerin yüksek katyon değişimi, ağır metal adsorbsiyonu, su tutma kapasitesi ve yüzey alanı gibi önemli özelliklerinden dolayı birçok kullanım alanı vardır. Bunları dört ana sınıfa ayırarak inceleyebiliriz:

- Tarımsal alan

Tarımsal alanda, koku kontrolü, haşere kontrolü, hayvan altlığı ve besleme, tarımsal atıklar, toksin kontrol, gübre ve toprak düzenleme, golf, çim ve bahçelerin düzenlenmesinde kullanılır [7].

Yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle, gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla, amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem absorblama özelliğinden dolayı, gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşme de önlenmektedir.

- Atıkların arıtılması

Atıkların arıtılması alanında, tarımsal arıtma, içme suyu arıtma, endüstriyel arıtma ve su ürünleri işletmelerinde kullanılır [7].

Şehir ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yer altı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedirler. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{+2}) zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. A.B.D. ve Japonya'da pek çok şehirde endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir.

Organik atıkların muamelesinde kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkıların oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşullar yaratılmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile muamele edilen gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok daha kısa zamanda kullanılabilir ve daha zengin içerikli olmaktadır.

- Hayvancılıkta yem katkısı

Hayvancılıkta yem katkısı alanında, su ürünleri yetiştiriciliğinde, tavuk altlığı olarak ve yem katkısı olarak kullanılmaktadır [7].

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve mordenittir.

- Endüstriyel alanlar

Endüstriyel alanlarda, amonyum absorblanması, gaz temizlenmesi, endüstriyel gaz ayrıştırma, kağıt endüstrisi, radyoaktif alan atıkları, güneş enerjisi sistemleri, gaz depolanması, nitrojen ve oksijen üretiminde kullanılır [7].

Zeolitlerin sıcaklığa bağılı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değıştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir.

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliğı neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliğı, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağılığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortamlara oksijence zenginleştirilmiş hava sağılanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görülmektedir.

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2 , SO_2 ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorblayıcı özelliğı ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar verdiğı yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağılığı açısından tehlikeli olan Sr_{90} , Cs_{137} , Co_{60} , Ca_{45} gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.

2.6 Zeolitlerin Modifikasyonu

Zeolitlerin modifikasyonunda gözeneklerin genişletilmesi, yüzey asiditesinin artırılması, ya da her ikisinin gerçekleştirilmesi amaçlanır. Böylece zeolitin bir yandan moleküler elek özelliğı iyileştirilirken diğer yandan katyon değıştirme kapasitesi artırılabilir. Doğal zeolitlerin sahip olduğı özelliklerin amaca bağılı olarak, kimyasal, fiziksel, termal vb. yöntemlerle değıştirilmesi işlemine "Zeolitlerin modifikasyonu" denir. Modifikasyon işlemleriyle, üstün özelliklere sahip bir mikro gözenekli doğal madde olan zeolite aşağıdaki özellikler kazandırılabilir (Dyer ve Wiley, 1988):

- Çeşitli metallere karşı seçici hale getirilebilir.
- Moleküler elek olma özelliklerinden dolayı, modifikasyon ile gözenek boyutları değıştirilerek belli gazların sorpsiyonu için seçimli hale getirilebilir.
- Çevre kirliliğı açısından, bazı ağır metal ve radyoaktif elementleri adsorplama özellikleri artırılabilir.

- Katalizör olarak kullanımında farklı tepkimelere uygun hale getirilebilir.
- İstenmeyen, çevre kirliliğine neden olan birçok gaz, su buharı ve metale karşı sorpsiyon kapasiteleri artırılabilir.

2.6.1 Asit Modifikasyonu

Al bakımından zengin zeolitlerin asit ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azdır. Çünkü dörtyüzlülerde bulunan Al yerleri, su buharı, su ve aside karşı zayıftır. SiO₄/Al₂O₃ oranı arttıkça zeolitlerin asit ve sıcaklığa karşı dayanıklılıklarının arttığı gözlenmiştir. Asidik modifikasyonda, zeolitin H formunun elde edilmesi amacıyla bazı zeolitlerde Al'un bir kısmı HCl gibi mineral asitleri ile ya da etilendiamintetraasetikasit (H₄EDTA), silikon tetraklorür, florasilikatlar, organik asitler ve asetil aseton gibi Al ile sağlam kompleksler oluşturan maddelerle, yapıdan uzaklaştırılabilir. Klinoptilolit mineralinde de aynı yöntemlerle kristal yapıdaki Al azaltılabilir. Ama belli oranda Al çıkarılmasından sonra kristal yapıda bazı değişiklikler gözlenmiştir (Ponthieu ve Grange, 1992). Yapay bir zeolit türü olan HZSM-5 gibi bazı zeolit türleri ise asidik ortama karşı oldukça dayanıklıdır. Bu sayede zeolitler yüksek asitli ortamlarda da kullanılabilir (Kooyman vd., 1997). Zeolitlerin asitle aktive edildikten sonra sorpsiyon özelliklerinde iyileşme olduğu ve özellikle atmosfer kirlenici gazların giderilmesinde daha etkin rol oynadığı birçok çalışmada gözlenmiştir (Yörükoğulları, 1997). Ayrıca zeolitin asitle muamelesi etkin gözenek boyutunu değiştirerek zeolite bazı molekülleri sorpsiyonunda seçicilik özelliği kazandırmaktadır. Gözenek boyutunun değiştirilmesinde kullanılan asidin türü ve konsantrasyonu önemlidir (Sand ve Mumpton, 1976).

2.6.2 Baz Modifikasyonu

Zeolitin değişik konsantrasyonlarda kuvvetli baz çözeltileri ile muamelesiyle yapılır. Bunun için NaOH çözeltisi kullanılırsa zeolitin Na formu oluşur. Asitle modifikasyonun aksine, bazik modifikasyonda SiO₂ miktarı önemli derecede azalır ve Al₂O₃ miktarı artar. 4 M ve 6 M NaOH ile zeolitin modifiye edilmesi, yüzeysel, yapısal ve kimyasal değişimlere sebep olur (Földesova ve ark., 1999). Çünkü silikon çok düşük konsantrasyonlarda bile bazlarla reaksiyona girer:



Bu olayın çok düşük baz konsantrasyonlarında bile gerçekleşmesi 2. Denklemden görüldüğü gibi ortama sürekli yeni OH⁻ iyonlarının katılmasından kaynaklanmaktadır. XRD analizleri doğal zeolit ve NaOH modifiye zeolitin farklılaştığını ve NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak Na-P tipi yeni bir zeolit türü oluştuğunu göstermektedir. Baz modifikasyonu katyon tutma kapasitesini artırmaktadır. Katyon tutma kapasitesini arttıran faktör Si/Al oranının azalması ya da zeolit yapısındaki Al miktarının artmasıdır. Uygulanan baz çözelti konsantrasyonu arttıkça, katyon tutma kapasitesinin arttığı fakat belli bir sınır değerden sonra yüksek baz konsantrasyonunun zeolitin yapısı ve fiziksel özelliklerinde değişime sebep olduğu gözlenmiştir.

Bazla modifikasyonun zeolitte oluşturduğu değişim ve sonuçlar şu şekilde özetlenebilir (Dyer ve Wiley, 1988):

- Dealüminasyon ile yapı dışına çıkan Al tekrar zeolit içine alınır ve realüminasyon yapılarak Si/Al oranı azaltılır, katyon tutma kapasitesi böylece artırılır.
- Tekrar alümine edilmiş örneklerin kristal yapısı, uygulama uygun şartlarda yapılırsa yeniden eski haline döner.
- Yeniden alüminasyon işlemi zeolit içindeki Na miktarına, sıcaklığa, uygulama zamanına, baz çözelti konsantrasyonuna ve bazın cinsine bağlıdır. Uygulama süresi, baz kuvveti ve baz çözelti konsantrasyonunun artması, alüminasyon yüzdesini artırır. Sıcaklık bir sınır değere kadar artırıcı yönde etki eder.
- Yeniden alüminasyon yalnızca, yapı içinde uygun ve yeterli Si yüzeyleri varsa gerçekleşir.
- Baz ile muamele görmüş zeolitin tetrahedral yüzeyleri boyunca dağılımı, aynı Si/Al oranına sahip bazla muamele edilmemiş zeolitinkinden farklıdır.
- Zeolitlerin Al miktarları kalsinasyon, kızgın buhar ve asit modifikasyonu işlemleri uygulanarak düşürülebilmektedir. Ancak Al miktarını artırmak için bazla modifikasyon tek seçenek olarak görünmektedir.

3. KATI SIVI EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon, çözeltilerden veya katı karışımlardan bir maddeyi, grubu veya istenmeyen safsızlıkları ayırmak için uygulanan bir işlemdir. Çözeltilerden ayrılması istenen madde veya grubun çözücü yardımı ile alınması sıvı sıvı ekstraksiyon, katı materyalden herhangi bir madde veya grubun uygun bir çözücü kullanılarak ayrılması ise katı sıvı ekstraksiyon olarak adlandırılır. Katı sıvı ekstraksiyonda kullanılan çözücü, katı veya granül haldeki materyal ile temas ettiğinden, gözeneklerden içeri girerek, çözünebilir kısmı bünyesine alır ve difüzyonla hücreden dışarı çıkarır (Kalender, 2002).

Katı sıvı ekstraksiyonda itici güç, ekstraksiyon işlemine tabi tutulan maddenin içerisindeki ekstrakte edilecek madde konsantrasyonu ile bu maddenin çözelti içerisindeki konsantrasyonu arasındaki farktır. Bu fark ne kadar büyük olursa ekstraksiyon hızı da o kadar yüksek olur (Mc Cabe vd.,1993).

Çözünen madde, katı içinde homojen olarak dağıtılmışsa, yüzye yakın olan madde çözünür ve katı kalıntı gözenekli bir yapıda elde edilir. Çözücü daha iç taraftaki çözünen maddeye ulaşmadan önce bu dış tabakaya nüfuz etmelidir. Katı içinde çok büyük oranda çözünen madde mevcutsa; gözenekli yapı, çözünmeyen katı ince çökelti haline gelmek üzere hemen parçalanabilir. Genellikle proses üç kısımda düşünülebilir: Birincisi çözünen maddenin faz değişimi; ikincisi; katının gözeneklerindeki çözünün taneciğın dış yüzyeyine difüzyonu ve üçüncüsü taneciklerle temasta olan çözeltilerden ana çözelti yığına çözünen maddenin transferidir. Birinci proses genellikle çok hızlıdır ve toplam hız üzerine etkisi ihmal edilebilir. Buna rağmen bu üç prosesden biri ekstraksiyon hızının sınırlanmasında rol oynar.

Altının kaya içinde dağılmış halde bulunması gibi bazı olaylarda, çözünbilir madde, çözünüye geçirimsiz olan bir malzeme içinde izole haldeki küçük gediklerde dağılmış durumdadır. Bu tip durumlarda, çözünbilir maddenin tümünün çözünüye maruz kalmasını sağlayacak şekilde malzeme toz haline getirilir. Katı küresel bir yapıya sahipse hücre duvarları ek bir direnç getireceğinden, ekstraksiyon hızı nispeten daha küçük olacaktır (Uygun Salt, 2000).

3.1 Katı Sıvı Ekstraksiyona Etki Eden Faktörler

3.1.1 Çözücü Seçimi

Katı sıvı ekstraksiyonda kullanılan çözücülerin aşağıdaki özellikleri taşıması gerekir;

- Kaynama noktası, yoğunluk, viskozite, yüzey gerilim katsayısı ve buharlaşma ısısı gibi fiziksel özellikleri uygun olmalı,
- Ekstraksiyonu istenen etken madde ya da maddeler için seçici olmalı,
- Kolay bulunabilir ve ucuz olmalı,
- Çözeltideki diğer maddelerle kimyasal reaksiyona girmemeli,
- Toksik, sağlığa ve çevreye zararlı, yanıcı ve patlayıcı olmamalı,
- İstenilen maddeleri çözme hızı ve kapasitesi yüksek olmalıdır.

Çözücünün bu özellikleri ekstraktör kapasitesini, işletme giderlerini, çözücü geri kazanımı ve ürün kalitesini doğrudan etkileyecektir. Yukarıda sıralanan özelliklerin tamamına sahip olan ideal çözücüyü bulmak hemen hemen imkansız olduğu için genellikle yapılacak kıyaslama ile en uygun çözücü seçilebilir (Çakal, 1994).

3.1.2 Partikül Boyutu

Hammadde ile çözücü temas ettirildiğinde çözücü ile hammaddenin ekstrakte edilecek madde cinsinden konsantrasyonları farklı olduğundan ekstrakte edilecek madde bu konsantrasyon farkını giderecek yönde ortam değiştirir. Küçük partikül boyutlu hammaddeler ile çözücünün teması ekstraksiyonun ilk anlarında çabuk olacak ve kısa zamanda çözünen madde miktarı artacaktır (Shing ve Rizvi, 1995).

3.1.3 Sıcaklık

Sıcaklık arttıkça katı sıvı ekstraksiyon verimi genellikle artar. Sıcaklığın artışı, ekstrakte edilecek madde ve çözücünün viskozitesini azaltıcı etkisinin yanında çözünürlüğün artmasına neden olur.

Herhangi bir ekstraksiyon ortam sıcaklığının kullanılan çözücünün kaynama sıcaklığına bağımlı bir üst sınırı bulunmaktadır. Çünkü ekstraksiyon ortamının sıcaklığı, çözücünün kaynama sıcaklığına yaklaştıkça çözücü buharlaşması artacağından ekstraksiyon için yararlı çözücü miktarı azalır. Bunun için uygulamada ekstraksiyon ortamının sıcaklığı çözücünün kaynama sıcaklığından 10-12°C daha düşük tutulur (Kalender, 2002).

3.1.4 Katı / Sıvı Reaktan Oranı

Katı - sıvı ekstraksiyonda çözücü miktarının artırılması, başka bir deyimle katı/sıvı reaktan oranının azaltılması, ekstraksiyon verimini artıracak ve çözünebilen bütün maddelerin çözeltiye geçmesini sağlayacaktır (Çakal,1994).

3.1.5 Akışkanın Karıştırılması

Çözücünün karıştırılması eddy difüzyonunu ve bundan dolayı taneciklerin yüzeyinden çözelti yığımına madde transferini artırdığı için önemli bir konudur. Ayrıca çok küçük partiküllerden oluşan süspansiyonların karıştırılması sedimantasyonu önler ve ortak ara yüzeyde daha etkin kullanım gerçekleştirilir (Uygun Salt, 2000).

3.1.6 Temas Süresi

Madde taneciklerinin çözücü ile temas ettikleri süredir. Tanecik içindeki çözücü ile dışındaki çözücünün dengeye ulaşması için tanecik ile her bir kademedeki çözücü arasındaki yeterli temas süresi sağlanmalıdır (Won ve Wakelyn, 1997).

4. DENEYSSEL TASARIM

4.1 Deneyin Amacı

Deney, deney birimine (insan, deney hayvanı, preparatlar, cansız varlıklar vb.) evrendeki doğal yaşamdan farklı olarak bir etkide bulunarak bir ya da birkaç parametrenin değişik seviyelerdeki etkilerini ortaya koyma; bir olaya maruz bırakma ya da ondan koruma vb. biçimlerde düzenlenmiş olan yapay ortam çalışmalarıdır. Deneyler aracılığı ile veri toplama yöntemine çoğunlukla deneysel çalışma ya da deneysel araştırma adı verilmektedir. İleri sürülen varsayımları denetlemek amacıyla bu varsayımda yer alan olayların evrende gerçekleşmesini beklemek mümkün olmayabilir. Bu nedenle, sorunlara erken ve güncel çözümler üretebilmek için tasarlanan koşulları yapay olarak oluşturmak gerekebilir. Bilimsel olarak ifade edilecek olursa; deneyler, bağımlı değişken ile bu bağımlı değişkenin değişimi üzerinde etkide bulunduğu varsayılan bağımsız (açıklayıcı, faktör) değişkenlerin sebep-sonuç ilişkilerini ortaya koymak amacıyla düzenlenmiş yapay düzenlerdir (Şenyılmaz, 2006).

4.2 Deneysel Tasarım

Deneysel tasarım; istatistik verilerden sonuç çıkarma şeklinde tanımlanır. İstatistiksel çalışmalarda, nümerik ölçümlere dayalı yöntemler teorik olarak geliştirilir ve uygulanır. İstatistiksel yöntemler, gözlemlerden bilgi edinmek ve temsil eden sayılardan doğru anlamlar çıkarmak amacıyla, bir araya getirilen verilerin analizinde kullanılır. Bu yöntemler, ayrıca, araştırma amaçlı çalışmalarda deneylerin planlanması ve tasarlanmasında da uygulanır. Yapılan deneylerde zaman, para ve malzemenin minimum düzeyde kullanılması ve sonuçların minimum hata payı ile elde edilmesi önem taşıdığından, çalışmalarda istatistik yöntemlere sıklıkla başvurulmaktadır (Karaca, 2000; Açıklım, 2003).

İstatistikte ilk ve en önemli adım deneylerin tasarlanmasıdır. Deneysel tasarımda, etkili olacağı düşünülen parametreler belirli bir plan çerçevesinde değiştirilerek, bir proses hakkında pek çok bilgi edinilebilir. Ayrıca, bu parametrelerin etkisine göre, proste yapılması gereken değişikliklerin nasıl yapılacağı araştırılır (Hogg ve Ledolter, 1989).

Deneysel tasarımda, deneyin sonucunu etkileyen ve birbirlerinden bağımsız olarak değiştirilebilen değişkenlere parametre (faktör, bağımsız değişken) denir. Sıcaklık gibi metrik ölçekli parametreler kantitatif parametre, farklı tür ve sınıflandırmaları belirten parametreler ise kalitatif parametre olarak adlandırılmaktadır (Lundstedt vd., 1998; Kuehl, 2000).

Deneysel tasarım, herhangi bir model yaklaşımı için parametrelerin belirlenmesine; aynı zamanda, gereken tüm parametreler için kestirimler yapılmasına, mümkün olduğunca az deney yapılmasına ve modelin uygunluğunun test edilmesine izin verir. Deneysel tasarımların başlangıç noktası, daha sonraki çalışmalara temel oluşturacak verilerin önceki gözlemlerden sağlanmasıdır (Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991).

Deneysel tasarım, 1920'lerde, istatistik biliminin babası sayılan İngiliz istatistikçi Sir Ronald Fisher tarafından, tarım alanında araştırmalar yaparken bulunmuş ve geliştirilmiştir. Fisher, ayrıca, deneysel verilerin analizi için bugün klasik sayılan "varyans analizi" yöntemini de geliştirmiştir. Yöntem, kısa bir süre içinde, A.B.D.'de tarım sektöründe üretimin geliştirilmesi için yoğun olarak uygulanmış ve A.B.D.'nin bu alanda dünya lideri konumuna gelmesine büyük katkıda bulunmuştur. Tarım alanında, çeşitli gübre ve dozlar ile iklim koşullarının ve sulama seviyelerinin çeşitli ürünlere olan etkilerini belirlemek üzere uygulanmıştır.

Deneysel tasarım daha sonra kimya ve ilaç sektöründe de uygulanmış olmasına rağmen, imalat sektöründeki uygulamaları, 1970'lere kadar son derece kısıtlı kalmıştır. A.B.D.'de imalat sektörü, 1980'lerin başında Japon ürünlerinin kalitesinin nedenlerini araştırırken deneysel tasarımı yeniden keşfetmiştir. Deneysel tasarım, o tarihlerde Japonya'da Profesör Genichi Taguchi'nin önderliğinde yoğun ve etkili olarak uygulanmıştır. Taguchi, deneysel tasarıma kuramsal yenilikler getirmemiş; ancak, üretimdeki uygulamalarda yenilikler yapmış ve başarılı uygulamalarla yöntemin imalat sektöründe kabul görmesini sağlamıştır (Şirvancı, 1997).

Deneysel tasarım literatüründe adı önemle vurgulanan diğer bilim adamları arasında F. Yates, R. C. Bose, O. Kempthorne, W. G. Cochran, R. H. Myers, J. S. Hunter, W. G. Hunter ve G.E.P. Box sayılabilir (Şirvancı, 1997).

Deneysel tasarım bir sürecin performansını iyileştirmek amacıyla, süreci etkileyen parametreler üzerinde değişiklikler yaparak, sürecin çıktısı üzerindeki değişikliklerin gözlenmesi ve yorumlanmasıdır.

Deneysel tasarım yöntemlerinde sistemi etkileyen tüm parametreler ele alındığı için normalde sistemdeki bir parametreyi düzeltmekle elde edilebilecek fayda yerine, birkaç parametrede küçük değişiklikler yaparak toplamda daha çok fayda sağlanabilir (Şenyılmaz, 2006).

4.3 Deneysel Tasarım Parametreleri

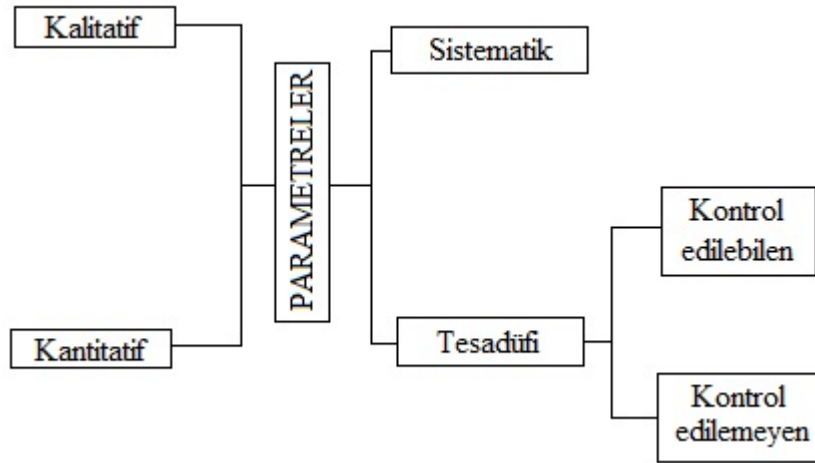
Deneysel tasarım yönteminin ana hedefi; zaman ve maliyet gerektiren optimizasyon problemlerine etki eden parametreler ile ilgili bilgilerin istatistiksel teknikler kullanılarak minimize edilmesidir. Deneysel tasarım yönteminde söz konusu olan parametreler, herhangi bir ürün veya prosesin kalitesine etki eden değişkenlerdir [8]. Parametreler;

- Sıcaklık, basınç vb. gibi kantitatif,
- Farklı malzemeler, renkler vb. gibi kalitatif

Olarak sınıflandırılabilenleri gibi;

- Ürün ve proses spesifik parametreleri (örneğin ölçü veya kesme hızı)
- Parazit faktörler (örneğin çevre etkileri)

gibi de sınıflandırılabilir [8]. Deneysel tasarım parametreleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Parametre Sınıfları [8]

4.4 Deneysel Tasarım Prensipleri

İyi bir deney için gerekli olan deneysel tasarım prensipleri şunlardır:

Tekrarlama: Tekrarlama, temel deneyin tekrarlanması anlamına gelir. Örneğin, alüminyum alaşımının soğutulması deneyinde, bir örneğin yağ ile soğutulması ve bir örneğin su ile soğutulması ile bir tekrar yapılmış olur. Böylece her bir soğutma yöntemi için beşer adet örnek kullanıldığında, beş adet tekrar yapılmış olur. İki önemli özelliği vardır: Birincisi tekrar ile deney sahibi, deneysel hataları tahmin etme şansını yakalar. Hata tahmini, toplanan veriler arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olup olmadığını belirlemede temel noktadır. İkinci olarak, veriler hakkında daha kesin bilginin elde edilmesini sağlar. n tekrar sayısı arttıkça, örnek ortalamasının varyansı azalır, daha kesin sonuç elde edilir.

Karşı tesirlerin olmaması: Deney için göz önüne alınan belli bir tasarımda, eğer deney büyük sayıda deneysel birim kullanılarak yapılıyor ise, etüt altındaki parametrelerin her birinin etkisini doğru tahmin etmek için bu şart kesin olarak gereklidir. Bu şart karşılanamıyor olabilir, örneğin eğer deney şartı 1 daima sabah kullanılıyor ve deney şartı 2 daima akşam kullanılıyor ise, günün zamanı ile ilgili hesaba alınmamış bazı faktörlerin sonucu karıştırdığından emin olunamaz. Bu olasılığı elimine etmek için blok yapma ve tesadüfleştirme teknikleri kullanılmalıdır.

Bloklama: Deneyin kesinliğini arttırmak amacıyla kullanılan tekniktir. Bir deneyde, deneysel malzeme bütününden farklılık gösteren ancak birbiri içinde homojen olarak dağılmış verilere sahip olan deneysel malzeme parçası, bir blok oluşturur.

Uygun duyarlılık: Eğer aynı şartlar altındaki bir deneyden her zaman tamamen aynı sonuç elde ediliyorsa, etüt altındaki faktörlerin her birinin etkisini bilmek için, her şartta bir defa çalıştırmak yeterli olacaktır. Maalesef bu şekilde tekrarlayan çalışmalardan elde edilen sonuçlar farklı olmaya meyillidir ve etüt altındaki faktörlerin etkileri sadece tahmin edilebilir. İyi bir deneysel tasarımın şartlarından biri, bu etkilerden iyi tahminler sağlamaktır; iyi tahmin faktörün gerçek etkisine yakın olacaktır. Basit tasarımlarda tahminin duyarlılığı örnek sayısının karekökü ile orantılıdır. Bu nedenle duyarlılığı arttırmanın bir yolu numune büyüklüğünü arttırmaktır, ancak bu genellikle masraflı hatta imkansızdır ve yukarıdaki belirtilerin ilişkileri azalan verim verir. Bazı zamanlar blok yapma tekniğini kullanarak çok çarpıcı gelişmeler elde etmek mümkündür.

Randomize: Randomize, deney bireysel koşullarında hem deneysel materyallerin hem de sıralamanın rastsal olarak dağıtılmasıdır. İstatistiksel yöntemler, gözlemlerin ve hataların bağımsız dağılmış rastgele değişkenler olmasını gerektirir. Randomize, çoğunlukla bu varsayımı geçerli kılar. Deneyleri doğru şekilde randomize etmek ile var olabilecek dışsal faktörlerin deney sonuçlarına etkileri de yok edilmiş olur. Örneğin, alüminyum sertleştirilmesi deneyinde, örneklerin farklı kalınlıkta olduklarını ve soğutma aracı üzerinde kalınlığın etkisi olduğunu varsayalım. Eğer, yağ ile soğutmada kullanılan örneklerin tümü, su ile soğutmada kullanılan örneklerden daha kalınsa, bir soğutma yöntemini diğerine tercih ederken yanılığa düşmemek olası değildir. Oysa örnekleri soğutma araçlarına rastsal dağıtma, bu problemi yok edecektir.

Geçerlilik aralığı: Bir deneyden elde edilen herhangi bir sonuç tam anlamıyla sadece deneyde kullanılan gerçek deneysel birimlere uygulanabilir. Ancak bu sonuçlardan daima, deneysel

şartlardan farklı şartlardaki diğer deneysel birimler tahmin edilmek istenir. İyi tanımlanmış bir birim nüfusundan uygun örneklenmiş deneysel birimler önemlidir ve eğer şartlar izin verirse deneyin kendisi içindeki geniş bir şart aralığı dikkatle gözden geçirilmelidir. Genellikle bir prototip özel dikkat gösterilirse mükemmel çalışır, ancak normal üretime aktarıldığı zaman başarısız olur.

Basitlik: Özellikle eğer deneyin kendisi bir üretim çevresi içinde yönetilecekse basit tasarımlar tercih edilir. Daha önceki deneylerin sonucunun aydınlattığı birçok küçük ölçekli deney, büyük ölçekli her şeyi kapsayan deneylerden daha iyidir. Basit bir tasarım genellikle basit bir analize götürür. Bununla birlikte karmaşık bir tasarımın kullanılmasını haklı çıkaran bazı durumlar vardır.

Kararsızlığın hesaplanması: Daha önce de ifade edildiği gibi deney sonuçlarında kararsızlık doğaldır; deneyin gereksinimlerinden biri bu kararsızlığın miktarını belirtmek ve ölçmektir. Bunu tam olarak yapmak için bu şartlardan en azından bazılarını tekrarlamaya ihtiyaç duyulur. Örneğin bazı deneysel şartlar altında çalışan bir set deneysel birime ihtiyaç duyulur. Bu sadece aynı deneysel birim üzerindeki tekrarlayan ölçümler almak değil temel deneysel birimlerin kendilerini tekrarlamaktır (Şenyılmaz, 2006).

4.5 Deneysel Tasarım Aşamaları

Deneysel tasarım ve analiz aşamalarında istatistik yaklaşımını kullanabilmek için, üzerinde çalışılacak konunun açıkça ifade edilmesi ve anlaşılması, verilerin toplanma şekli ve bu verilerin nasıl analiz edileceğinin belirlenmesi gerekmektedir. Deneysel tasarım aşamaları, Çizelge 4.1’de özetlenmiştir. Her bir maddenin temel noktaları sırasıyla açıklanmıştır.

Çizelge 4.1 Deney tasarım aşamaları (Şenyılmaz, 2006)

1. Problem seçme ve tanımlama
2. Parametreleri, seviyelerini ve aralıklarını seçme
3. Çıktı değişkeninin seçilmesi
4. Deneysel tasarımı seçme
5. Deneyleri gerçekleştirme
6. Verilerin istatistiksel analizlerini yapma
7. Sonuç ve öneriler

1. Problem seçme ve tanımlama: Deney gerektirecek bir problemi fark etmek pratikte çok kolay değildir. Bir deney gerçekleştirileceği zaman, amaç ile ilgili tüm detaylar göz önünde bulundurulmalıdır. Probleme net bir çözüm getirmek için problemin iyi belirlenmesi ve anlaşılması gerekmektedir.

2. Parametreleri, seviyelerini ve aralıklarını seçme: (2. ve 3. adımlar eş zamanlı veya sıraları değiştirilerek yapılabilir.) Deneyde değiştirilecek parametreler seçilmeli, bu parametrelerin değişim aralıkları ve denemelerde hangi seviyelerde tutulacağı belirlenmelidir. Bu parametrelerin istenilen seviyelerde nasıl kontrol altında tutulacağı ve nasıl ölçümleri gerektiği de üzerinde düşünülmesi gerekli konulardan biridir. Bunun için de proses bilgisi gerekli olacaktır. Bu proses bilgisi, pratik deneyim ve teorik bilgilerin kombinasyonlarından oluşabilir.

Deneyin amacı parametre inceleme olduğu zaman, parametre seviyelerini az sayıda tutmakta fayda vardır. Genelde iki seviye seçme, bu tür çalışmalarda iyi sonuçlar vermektedir. Aralık seçme de önemli bir konudur. Parametre incelemede ilgilenilen aralığın geniş seçilmesi yine verimli sonuçlar çıkaracaktır. Daha sonra, hangi değişkenlerin önemli olduğunu ve hangi seviyelerde iyi sonuçlar verdiğini öğrendikçe, ilgilenilen aralık daha çok daraltılabilir.

3. Çıktı değişkeninin seçilmesi: Çıktı değişkeninin seçilmesinde dikkat edilecek nokta, üzerinde çalışılan proses hakkında gerekli bilgiyi sağlamasıdır. Birden fazla çıktı değişkeni seçilmesi de mümkündür.

1, 2 ve 3. adımlar **deney öncesi planlama** adı altında toplanırlar.

4. Deneysel tasarımı seçme: Yukarıdaki deney öncesi planlama aktiviteleri doğru bir şekilde yapıldıktan sonra, bu aşama daha kolay hale gelir. Örnek sayısının seçilmesi, her bir deney koşulunun deneme sırasının ve tekrarlanma sayısının belirlenmesi, blok veya daha başka kısıtlayıcı şartların bulunup bulunmadığının saptanması gibi kriterler deneysel tasarımı oluşturur.

Bu adımı destekleyecek istatistiksel paket programları da mevcuttur. Bu programa; parametre sayıları, seviyeler, aralık (minimum değer – maksimum değer) girilir ve istenilen tasarıma göre analizler yapılır.

Tasarımı seçerken, deney amaçlarını da göz önünde tutmak gereklidir. Hangi parametrelerin çıktıda farklılık oluşturduğu ve ne derece etkili olduklarını, bu amaç çerçevesinde inceleriz. Bu durumda hangi parametrelerin farkı oluşturduğu ve çıktı üzerinde ne derece etkili olduğunu bulmak isteriz. Bizim için benzerliğin/eşitliğin önemli olduğu durumlar da ortaya

çıkabilir. Örneğin, A standart ve B daha maliyetli yöntem olmak üzere, iki farklı üretim yönteminin karşılaştırılması ile ilgilenilebilir. Bu durumda, iki yöntemin çıktı üzerinde fark oluşturmadığını ispatlamaya yönelik bir deney de olabilir.

5. Deneyleri gerçekleştirme: Deneyleri gerçekleştirirken, her şeyin planlandığı gibi yapıldığından emin olmak için prosesi takip etmek çok önemlidir. Deney prosedüründeki hatalar, deney geçerliliğini yok edecektir.

6. Verilerin istatistiksel analizlerini yapma: Veri analizlerini destekleyecek pek çok yazılım paketleri bulunmaktadır. Özellikle basit grafiksel yöntemleri, sapma / hata analizleri ve model uygunluk kontrolleri önemli analiz teknikleridir.

Unutulmamalıdır ki istatistiksel yöntem, parametre veya parametrelerin etkilerini kanıtlayamaz. Sadece sonuçların güvenilirliği veya geçerliliği üzerine yol göstericidir. Yerinde kullanımında, istatistiksel yöntem hiçbir şeyi ispatlamaya yönelmez, ancak oluşan farklılıkları ölçmemize ve belirlenen bir güven aralığı atamamıza yarar. İstatistiksel yöntemlerin en önemli avantajı, karar verme sürecine nesnellik katmasıdır.

7. Sonuç ve öneriler: Veri analizlerinden sonra, deney sahibi, sonuçlara göre çıkarımlar yapmalı, nasıl hareket edileceğini belirlemelidir. Bu safhada grafiksel gösterimlerden sıkça faydalanılmaktadır.

Tüm bu proses boyunca, unutulmamalıdır ki deney öğrenme sürecinin bir parçasıdır. Sistem ile ilgili hipotezler formüle edilir, bu hipotezlerin geçerliliğini araştırmak için deneyler yapılır, çıkan sonuçlara göre yeni hipotezler formüle edilir ve böylece devam eder. Görülmektedir ki, deney, iteratif bir çalışmadır. Çalışmanın başlangıcında çok büyük, kapsamlı, tek bir deney yapmak hatalı bir davranıştır. Başarılı bir deney için, ilgili parametreleri, bu parametrelerin değişeceği aralığı, doğru seviye sayılarını ve bu değişkenlerin doğru ölçüm ünitelerini bilmek gerekmektedir. Genellikle, bu soruların cevabı tam olarak başlangıçta bilinmez, ancak deney prosesi süresince öğrenilir. Deneyde ilerledikçe, bazı değişkenler ilave edilir, bazıları çıkarılır, bazı parametreler için aralık değiştirilir veya farklı çıktı değişkeni üzerinde durulmaya başlanır. Genel bir kural olarak, mevcut kaynakların %25'inden fazlası ilk deney için kullanılmaz. Böylece deney süresince, diğer aşamalar için de yeterli kaynak kalması sağlanmış olur.

4.6 Deneysel Tasarım Yöntemleri

Deneysel tasarım yöntemleri, çok sayıda olmalarına rağmen, temel olarak üç grup altında toplanabilirler (Abacıoğlu, 2007):

- Faktöriyel tasarım
- Kısmi faktöriyel tasarım
- Merkezi bileşik tasarım

4.6.1 Faktöriyel Tasarım

Faktöriyel tasarımda tüm deneysel parametrelerin ve etkileşimlerin cevap üzerindeki etkileri incelenir. Parametrelerin seviyeleri “-”, “+”, ve “0” olmak üzere üç şekilde belirtilir. “-” işareti en düşük seviyeyi, “+” işareti en yüksek seviyeyi ve “0” ise orta seviyeyi (merkez) belirtmektedir. “0” seviyesinde yapılan deneyler merkez deneyleri olarak adlandırılır; çalışma aralığının merkezindeki doğrusal olmayan ilişkilerin belirlenememe riski merkez deneylerin tekrarlanması ile minimuma indirgenir (Lundstedt vd., 1998).

4.6.2 Kısmi Faktöriyel Tasarım

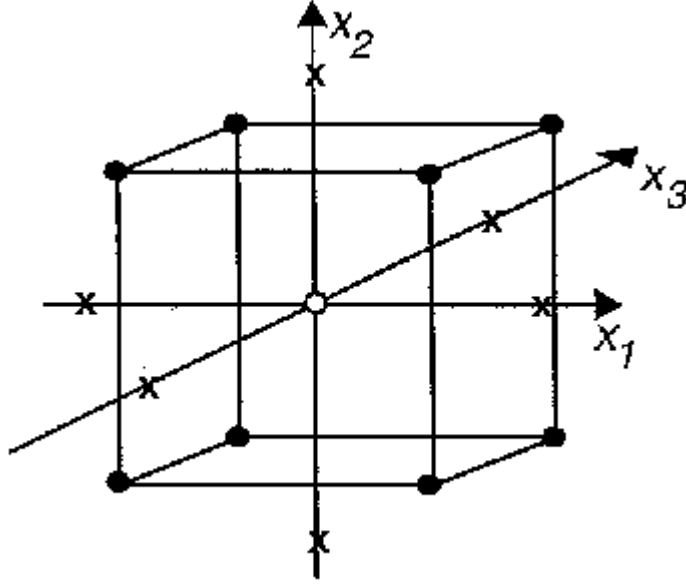
2k faktöriyel tasarımlar etkileşimlerin ve cevap üzerinde hangi parametrelerin önemli etkiye sahip olduğunu belirlemede yararlı tasarımlardır; fakat parametre sayısı arttıkça, deney sayısı geometrik olarak artmaktadır. Kısmi faktöriyel tasarım faktöriyel tasarımın yarısı, çeyreği ya da daha küçük fraksiyonudur. Başlıca kullanım sebepleri şunlardır:

- Yapılması gereken deneylerde karşılaşılan kaynak yetersizliği,
- Sadece ana etkiler ve düşük seviyeli etkileşimler ile ilgili bilgi gereksinimi,
- Birçok faktörün incelenme gereksinimi,
- Az sayıda etkinin belirlenmesine dair bir varsayımın yapılması.

4.6.3 Merkezi Bileşik Tasarım

Merkezi bileşik tasarım, Box ve Wilson tarafından 3k faktöriyel tasarımlara alternatif olarak önerilen ve daha az deney gerektiren, yüzey cevap denkliklerinin oluşturulmasında kullanılan tasarımdır (Kuehl, 2000). Bu tasarımlar, faktöriyel ya da kısmi faktöriyel tasarıma ek olarak merkezi ve aksel noktalarda yapılan deneyleri kapsar (Lundstedt vd., 1998). Faktöriyel noktalar ara seviyedeki, merkezi noktalar orta seviyedeki, aksel noktalar ise bir faktör için

en yüksek ve en düşük seviyedeki değerlerdir. Şekil 4.2’de üç faktörlü (x_1, x_2, x_3) merkezi bileşik tasarım için temsili şekil gösterilmektedir.



Şekil 4.2 Üç faktörlü merkezi bileşik tasarım (•) faktöryel tasarım; (o) merkez nota; (x) aksenal noktalar (Lundstedt vd., 1998)

Merkezi bileşik tasarımda, iki seviyeli tam faktöryel tasarımlar ele alındığından, k parametre sayısı ve n_1 merkez noktada tekrarlanan deney sayısı olmak üzere, $2^k + 2k + n_1$ deney gerektirmektedir. Örneğin, tek merkez deneyi içeren 2, 3 ve 4 parametrelili merkezi bileşik tasarım için, sırasıyla 9, 15 ve 25 deney gerekmektedir (Cochran ve Cox, 1957).

İki veya daha fazla faktörün cevap yüzeyi üzerindeki etkilerini aynı zamanda araştırabilen merkezi bileşik tasarımlar, dönebilirlik özelliğine sahiptirler. Dönebilirlik özelliği sayesinde standart hata, merkezi noktadan eşit uzaklıklarda, aynı olmaktadır (Cochran ve Cox, 1957; Kuehl, 2000).

4.7 Cevap Yüzeylerine Yaklaşım

Fiziksel, kimyasal ya da biyolojik sistemler incelenirken, bir ürünün verimi ya da verim %'si, saflığı, viskozitesi gibi bir Y cevabının beklenen ortalama değeri, sıcaklık (ϵ_1), basınç (ϵ_2), zaman (ϵ_3), konsantrasyon (ϵ_4) gibi k nicel değişken ile ilişkilendirilen ve cevap yüzeyi olarak tanımlanan, $E(y) = f(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \dots, \epsilon_k)$ şeklinde fonksiyonel bağıntılarla açıklanır. Bu parametrelerin gerçek nümerik ölçümleri yapılırken bunların kodlanmasıyla işlem kolaylaştırılır. Merkez noktalar temel alınarak, belirli aralıkta gerçekleştirilecek denemeler

için, kodlama işlemi aşağıdaki gibi yapılır (Box ve Draper, 1987; Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991);

$$x_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i0}}{s_i} \quad (4.1)$$

Burada,

x_i : parametrenin kodlanmış değeri

ε_i : parametre için çalışma aralığındaki değer

ε_{i0} : parametre için merkez nokta değeri

s_i : parametrenin çalışma aralığının seviyelere eşit olarak bölünmesi sonucunda iki değer arasındaki fark

olarak tanımlanmıştır.

Sıcaklık, basınç, zaman gibi nicel değişken olan parametrelerin seviyelerinin fonksiyonu (Y cevap yüzeyi) polinomal ifadelerle kolaylıkla oturtulabilir. Herhangi bir n gözlemi için cevap yüzeyi aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$Y_n = \phi(x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{kn}) + \varepsilon_n \quad (4.2)$$

Burada;

n : gözlem sayısı,

x_{in} : i. parametrenin n. gözlemi

ϕ : cevap yüzeyi fonksiyonu

ε_n : n gözlemindeki deneysel hatadır.

ϕ , cevap yüzeyi fonksiyonunun matematiksel yapısı bilinmiyorsa, deneysel bölge içinde polinom modelleri deneyerek istenen şekilde yaklaşımlar sağlanabilir (Karaca, 2000). Örneğin, iki faktörlü bir cevap yüzeyi eşitliği, ikinci dereceden bir polinom ile aşağıdaki gibi verilmektedir (Lundstedt vd., 1998):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (4.3)$$

Burada, y cevabı, x_1 ve x_2 faktörleri, β_0 , β_1 , β_2 , β_{11} , β_{22} ve β_{12} bilinmeyen katsayıları ve ε artanı belirtmektedir. Bilinmeyen katsayıların belirlenmesi regresyon analizi ile yapılmaktadır.

Merkezi bileşik tasarımıyla ikinci dereceden cevap yüzeyi eşitliği elde edilebilmesi için, her bir parametrenin en az üç farklı seviyesi kullanılmalıdır (Açıkalın, 2003).

4.8 Regresyon Analizi

İstatistiksel analiz, özellikle regresyon analizi, araştırma alanı ne olursa olsun hemen her araştırmacı tarafından kullanılan bir araçtır. Regresyon analizleri, elde edilen verilerin olaylara katılım şeklini araştırma yöntemi olarak tanımlanmıştır. Araştırmacı önce regresyon denkleminde ulaşmaya çalışır, sonra bu denklemi çeşitli yönlerden incelemeye tabi tutar.

Deneysel verilerin yorumlanması amacıyla geliştirilen modellere, riskler yok edilerek matematiksel yaklaşımlar yapılır. Nicel ya da nitel deneysel sonuçların ortaya çıkmasında birçok etkenler rol oynar. Herhangi bir bağımlı değişken (y), pek çok bağımsız değişkenlerin (x) fonksiyonu olarak $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ şeklinde ifade edilebilir. Değişkenler arasında bir ilişkinin olduğu tahmin edildiğinde, bu ilişkiyi en iyi biçimde ifade edebilen matematiksel denklemler kurulabilir. Bu matematiksel denklemler iki değişkenli doğrusal bir denklem olabileceği gibi, iki ya da daha çok sayıda değişken içeren polinomal fonksiyonlar şeklinde de olabilir. İlişkinin matematiksel bir fonksiyonla ifade edilmesi, değişkenlerin bağımlı veya bağımsız değişkenler olarak kabul edilmesi ile mümkündür. Sonuç niteliğinde olan değişken bağımlı değişken, bağımlı değişkendeki değişikliklerin sebeplerini saptamak için ilişki kurulan değişken ise bağımsız değişken olarak kabul edilir (Miller ve Fellows, 1985; Siegel, 1988). Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiler araştırılırken, öncelikle bu ilişkinin gerçekten var olup olmadığı, daha sonra biçimi ve gücü değerlendirilir.

Regresyon analizinde, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade eden; bu ilişkinin gücünü ve biçimini gösteren bir denklem sistemi oluşturulur. Ancak regresyon analizi, ilişkinin kuvveti ve derecesi hakkında kesin bir bilgi sağlayamamaktadır (Miller ve Fellows, 1985). Örneğin, m tane faktör için n tane deney yapıldığı kabul edilirse, elde edilen gözlemler, y_1, y_2, \dots, y_n olmak üzere;

$$y_1 = \beta_1 x_{11} + \beta_2 x_{21} \dots \beta_m x_{m1} + \varepsilon_1$$

$$y_2 = \beta_1 x_{12} + \beta_2 x_{22} \dots \beta_m x_{m2} + \varepsilon_2$$

...

$$y_n = \beta_1 x_{1n} + \beta_2 x_{2n} \dots \beta_m x_{mn} + \varepsilon_n \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemler matris halinde yazılırsa,

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad x = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} & \dots & x_{m1} \\ x_{12} & x_{22} & \dots & x_{m2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{mn} \end{bmatrix}_{n \times m} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_m \end{bmatrix}_{m \times 1} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad (4.5)$$

elde edilir. Bu matrislerden hareketle model denklemin katsayıları,

$$\beta = (x^t \cdot x)^{-1} \cdot x^t \cdot y \quad (4.6)$$

şeklinde bir ifadeden elde edilir (Miller ve Fellows, 1985; Box ve Draper, 1987; Morgan, 1991).

Burada,

x = kodlanmış katsayılar matrisi,

x^t = x matrisinin transpozesi.

4.8.1 Model Denklemin Kontrolü

Elde edilen regresyon model denkleminin ne kadar uygun olduğunu anlamak için, aşağıda açıklanan bazı analizlerin uygulanması gereklidir (Cochran ve Cox, 1957; Box vd., 1978; Miller ve Fellows, 1985; Hogg ve Ledolter, 1989).

4.8.1.1 Kalanların Toplamı

Kalanların toplamı, deneylerde gözlenen değer y_j ile model denkleminde elde edilen y_{jm} değerleri arasındaki farkların toplamıdır ve sıfır olması gerekir. Matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\sum e_j = \sum (y_j - y_{jm}) = 0 \quad (4.7)$$

4.8.1.2 Korelasyon Katsayısı

Korelasyon katsayısı, değişkenlerin yönü ve etkileşimlerinin nasıl olduğu hakkında bilgi verir. Değişkenler arasında etkileşimin olup olmadığı, varsa etkileşimin kuvvetli olup olmadığı gözlenebilir. Diğer yandan; korelasyon katsayısıyla sebep-sonuç ilişkisi saptanamaz. Korelasyon katsayısı (R), modelden elde edilen değerlerin (y_{jm}) ve deneysel değerlerin (y_j), deneysel sonuçların ortalama değerinden (\bar{y}) uzaklaşma derecesini verir ve aşağıdaki ifadeden bulunur.

$$R^2 = \frac{\sum (y_{jm} - \bar{y})^2}{\sum (y_j - \bar{y})^2} \quad (4.8)$$

R değeri +1 ile -1 arasında değişmektedir. R'nin +1 olması değişkenler arasında pozitif tam doğrusal ilişkinin varlığını ortaya koyar; -1 olması durumunda ise negatif tam doğrusal ilişki söz konusudur. R'nin sıfıra yaklaşması doğrusal bir ilişkinin olmadığını gösterir. Korelasyon katsayısı, özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modeller için her zaman istenilen hassasiyeti veremeyebilir (Karaca, 2000).

4.8.1.3 Varyans (ANOVA) Analizi

Varyans analizi özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modellerde kullanılan bir analizdir ve deney sonuçlarının tamamının toplu olarak yorumlanmasını sağlar. Kısaca ANOVA analizi olarak da bilinen varyans analizi, istatistiksel tekniklerin genel toplamıdır; nicel ölçümleri kapsayan deneysel verilerin analizi ve elde edilen model hakkında karar vermek için geliştirilmiş bir tekniktir (Karaca, 2000; Kuehl, 2000).

Varyans analizlerinden elde edilen önem seviyesi (anlamlılık düzeyi), testler sonucunda verilen kararın doğruluğunun ne kadar olasılıkla güvenli olduğunu belirler. Genellikle ile gösterilen bu ihtimal, çoğu zaman numunelerin alınmasından önce tayin edilir. Böylece, elde edilen sonuçların yapılan seçimden etkilenmemesi sağlanmış olur. Uygulamada daha çok 0,05 ve 0,01 önem seviyeleri kullanılır. Bir hipotez testinde örneğin 0,05 (veya % 5) önem seviyesi esas alındığında, hipotezin kabul edilebileceği halde reddedilme olasılığı %5 civarındadır. Yani test sonunda verilen kararın doğruluğu % 95 güvenli bulunabilir. Bu halde hipotezin % 5 önem seviyesinde reddedildiğinden bahsedilir. Bunun anlamı, hata yapma olasılığının % 5 olduğudur.

Varyans analizinde, kurulan modele ait keyfi bir anlamlılık düzeyi seçilir ve anlamlılık düzeylerine göre hazırlanmış F çizelgelerinde serbestlik derecelerinin kesişim noktasında bulunan F oranı değerleri ile kıyaslanır. F oranı, ANOVA çizelgesinde model varyansının hata varyansına oranını ifade eder. Modelin geçerli olabilmesi için $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartını sağlaması gerekir. $F_{\text{hesaplanan}} < F_{\text{çizelge}}$ ise anlamlılık düzeyi değiştirilir veya model denklemindeki bazı parametrelerin çıkarılmasıyla, $F_{\text{hesaplanan}}$ 'ın değeri arttırılabilir. Ancak, $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı hala sağlanamıyorsa, model denklemi değiştirilir (Ek 1).

4.9 Model Denkleminin Yorumlanması

İki değişkenli ikinci dereceden bir model denklemi, katsayı değerlerine bağlı olarak, aşağıdaki gibi verilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (4.9)$$

Model denkleminde, cevap yüzeyi üzerinde kritik noktadan herhangi bir yönde uzaklaşmanın artış ya da azalış şeklindeki etkisi araştırılır. Bunun için yukarıdaki ifadenin türevi alınarak 0'a eşitlenir:

$$\frac{\partial Y}{\partial x_1} = \beta_1 + 2\beta_{11} x_1 + \beta_{12} x_2 = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x_2} = \beta_2 + 2\beta_{22} x_2 + \beta_{12} x_1 = 0 \quad (4.10)$$

Yüzeyin dönüm noktasındaki doğasına karar vermek için, ikinci dereceden türevler araştırılır:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x_1^2} = 2\beta_{11}$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x_1 \partial x_2} = \beta_{12} \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x_2^2} = 2\beta_{22}$$

Bir fonksiyonun iki çözümü olduğunda; her ikisi de negatif değerli ise bir maksimum noktaya, her ikisi pozitif değerli ise bir minimum noktaya, biri pozitif diğeri negatif değerli ise semer noktasına sahip olduğu bilgisi temelinde, model denkleminin optimum noktası aranır (Karaca, 2000).

5. ZEOLİTLERİN KATI SIVI EKSTRAKSİYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Rakoczy ve Traa (2003)'nin çalışmasında, zeolit A'nın dealüminasyonu için öncelikle ultrasonik banyoda 2 gr örnek 1 M'lık 70 cm³ amonyum nitrat çözeltisi ile 60°C'de 1 saat muamele edilmiş ve daha sonra süzülüp yıkanarak oda sıcaklığında yapının bozulmaması için kurutulmuştur. Sonrasında yine ultrasonik banyoda bu örnekten 1 gr alarak 1 M'lık 70 cm³ amonyum asetat ile geri yoğunlaştırıcı bir sistemde muamele edilirken 0,25 gr amonyum hekzaflorosilikat katı olarak eklenmiş ve 60-80°C arasında 1-17 saat karıştırılarak dealüminasyonun gerçekleşmesi beklenmiştir. Bu işlem sonunda uygulanan amonyum iyon değişiminin yapıyı bozmadığı görülmüş ve elemental analiz sonuçlarına göre Si/Al mol oranı 1,5 çıkmıştır. Dealüminasyonun en etkin gerçekleştiği şartların 60°C ve 1 saat olduğu bulunmuştur. 80°C ve 17 saatte gerçekleşen işlemde ise bir miktar daha alüminyum azalması olduğu belirtilmiştir.

Klinoptilolit'in iyon değiştirme kapasitesinin incelendiği bir çalışmada (Rozic vd., 2005) H⁺ iyonları ile en iyi yer değiştiren katyonların sırasıyla Na⁺, Mg⁺², Ca⁺² ve K⁺ olduğu bulunmuş ve HCl ile muamele edilen klinoptilolit örneklerinde edilmeyenlere oranla daha az amonyum iyon değişimi gözlenmiştir.

Çakıcıoğlu-Özkan ve Ülkü (2005) yaptıkları çalışmada, klinoptilolit ve modifiye edilmiş klinoptilolit su buharı adsorpsiyonu özelliklerini incelemiştir. Klinoptilolit modifiye formları HCl (0,032, 0,16, 0,32, 1,6 ve 5 M) ile 25°, 40°, 65° ve 80°C'de 3 saatte oluşturulmuştur. Değişik sıcaklıklar ve konsantrasyonlarda yapılan modifiye çalışmaları incelendiğinde yüksek sıcaklıklarda Al gideriminin HCl konsantrasyonu artımına bağlı olarak ciddi bir şekilde arttığı gözlenmiştir. 5 M HCl ile 100°C'de muamele edilen klinoptilolitte %Al₂O₃ miktarı 10,91'den 2,58'e kadar düşmektedir.

Hernandez-Beltran vd. (2008), çalışmaları sırasında klinoptilolit dealüminasyon kinetiğini incelemek amacıyla fosforik asit ile muamele etmişlerdir. Klinoptilolit (0,25, 0,50, 0,75, 1, 1,25, 1,50 gr) pH = 0'da 70°C'de fosforik asit ile 3, 9, 18 ve 24 saat muamele edilmiş ve bulunan sonuca göre asit ile temas süresi arttıkça alüminyumun azaldığı gözlenmiştir. Asit ile muameleden önce % 5,3 (ağ.) olan Al içeriği 24 saat muameleden sonra % 3,5 (ağ.)'e düşmüştür. Aynı işlem pH = 2 ile 6 arasında gerçekleştirildiğinde Al miktarının değişmediği belirtilmiştir.

Abello vd. (2009), çalışmalarında ZSM-5 zeolitinin NaOH ile katı sıvı ekstraksiyonunu incelemiştir. Silisyumun OH ile kontrollü ekstraksiyonu sonucunda, zeolitteki difüzyonu

kolaylaştıran kristalin içi mezo gözenekler oluştuğu gözlemlenmiş ve bu modifikasyonun, yüksek aktivite, seçicilik ve/veya uzun ömür ile ilişkili kataliz işlemlerine önemli yararlar sağlamakta olduğu belirtilmiştir. Silisyum çözünme kinetiğinin hızlı oluşunun, çalışmalar sırasında zaman zaman mezo gözenek yapısının oluşum sürecinin düzgün bir şekilde kontrol altında tutulmasını zorlaştırdığı bildirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan ZSM-5 zeolitinin Si/Al oranı başlangıçta 42 olup tetrapropilamonyumhidroksit (TPAOH) ve tetrabutilamonyumhidroksit (TBAOH) ile muamele sonucu bu oranın 38'e, NaOH ile muamele sonucunda ise bu oranın 26'ya düştüğü görülmüştür. Buna ek olarak, NaOH kullanıldığında mezo gözeneklerin çoğunun muamelenin ilk 15 dakikasında ortaya çıktığı gözlemlenmiş ve organik hidroksitlerle yapılan desilikasyon prosesinin mekanizması ve kinetiğinin daha ayrıntılı incelenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Cizmek vd. (1991), zeolit A'nın farklı sıcaklıklarda 1 ve 2 M NaOH çözeltileri içerisindeki çözünme kinetiğini incelemişler, bu kinetiğin mekanizmasını ve zeolit çözünmesine etki eden parametreleri belirlemeye çalışmışlardır. Daha önce 105°C' de 24 saat boyunca kurutulmuş 5 gram zeolit A (Linde 4A) daha önceden çözünme sıcaklığına (65, 70, 75, 80°C) ısıtılmış ve karıştırılmış 200 ml 1 veya 2 M NaOH çözelti içeren paslanmaz çelik bir reaktöre dökülmüştür. Reaktör, termostatlı bir ceket ve su soğutmalı geri yoğuşturucu ve termometre ile donatılmıştır. Reaksiyon karışımı teflon kaplı bir manyetik çubuk ile (Boy: 5 cm, çap: 0,95 cm) manyetik karıştırıcıyla 510 rpm hızında karıştırılmıştır. Zeolit A'nın önceden ısıtılmış NaOH çözeltisine atıldığı an çözünme prosesinin 0.dakikası olarak kabul edilmiştir. 25 g/L zeolit A'nın 1 ve 2 M NaOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (65, 70, 75, 80°C) çözünmesinin sonuçları analiz edildiğinde; 1 M NaOH' e oranla 2 M NaOH' te silisyum ve alüminyumun denge konsantrasyonlarının % 50 oranında arttığı görülmüştür. Çözünme sırasında sıvı fazdaki molar Si/Al oranının sabit olup zeolit A'nın molar Si/Al oranına eşit olduğu ve tüm çözünmüş silisyum ve alüminyum türlerinin genelde baskın olarak monomerik formda olduğu gözlenmiştir.

Abello vd. (2008), çalışmalarında zeolit beta kristallerini (Si/Al= 35) 25 – 65°C sıcaklık ve 10 – 60 dakikalık zaman aralığında 0,2 M NaOH ile 500 rpm karıştırma hızında muamele etmişlerdir. Bu çalışmanın sonucu olarak zeolit beta için optimum koşullar 65°C ve 30 dakika olarak belirlenmiştir.

NH₄-ZSM-5 zeolitinin 0,2 M NaOH ile 80°C' de 30 ve 120 dakika olarak iki farklı katı sıvı ekstraksiyon süresinde muamele edildiği çalışmada (Melian-Cabrera vd., 2006) Si/Al oranının sadece 120 dakikalık muamele sonucunda azaldığı sonucuna varılmıştır. 30 dakikalık işlemde

en zayıf ve amorf kısımların yapıdan ayrıldığı belirtilmiştir. 120 dakikalık işlemde mezo gözenek oluşumu gözlenmiş ve gözenek boyutu dağılımı 5-50 nm arasında görülmüştür.

Watanabe vd. (2005), doğal zeolitlerin hidrotermal koşullarda amonyum iyon değişimi etkinliğini arttırmak için 30 cm³ 0,1, 0,3, 1 ve 3 M NaOH ile 2 gr zeoliti 25 – 150°C sıcaklık aralığında muamele etmişlerdir. Kullanılan klinoptilolitin başlangıç Si/Al oranı 4,94 olarak belirtilmiştir. 0,1 M NaOH ile 150°C altında muamelenin yapıda bir değişikliğe sebep olmadığı, aynı şekilde 0,3 M ile 25, 50 ve 100°C’de de yapıda değişiklik olmadığı belirtilmiştir. Ancak 0,3 M NaOH ile 150°C’de işlem gerçekleştirildiğinde yapıda klinoptilolitin azaldığı ve analsimin oluştuğu, 1 M NaOH ile 50°C’ de yapıda filipsit oluştuğu gözlenmiştir. 1 ve 3 M NaOH çözeltilerinde 50°C’ nin üzerine çıkıldığında ise yapıda feldspar, analsim, filipsit ve sodalit oluşumları gözlemlendiği belirtilmiştir.

6. MATERYAL ve YÖNTEM

6.1 Kullanılan Kimyasallar

Klinoptilolitın yapısal özelliklerinin katı sıvı ekstraksiyon ile değişiminin incelenmesinde kullanılan kimyasal maddeler şöyle sıralanabilir: Nitrik asit (Merck, %65 saflıkta), potasyum klorür (Riedel-deHaen, %99,9 saflıkta), sodyum hidroksit (Merck, %97 saflıkta), 1000 mg/L'lik alüminyum ve silisyum stok çözeltileri (Fluka). Deneylerde kullanılan klinoptilolit ise Incal A.Ş.'den temin edilmiştir.

6.2 Kullanılan Cihazlar

Katı sıvı ekstraksiyon deneyleri sırasında sabit sıcaklık koşullarında çalışmak için Polyscience marka ısıtmalı-soğutmalı su banyosu, reaktör içerisindeki sıcaklığın her an ölçülebilmesi için dijital termometre ve reaktör içerisinde karışmayı sağlamak için IKA Works RW20 mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. BET analizleri Quantachrome Instruments marka Quadrasorb SI cihazı ve ayrıca Costech marka Sorptometer 1042 cihazı ile yapılmıştır. Jeol marka JSM-5410LV cihazı ile SEM fotoğrafları çekilmiştir. XRF karakterizasyon işlemi Panalytical marka MiniPal 4 cihazı; XRD karakterizasyonu Philips Panalytical X'Pert Pro cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Klinoptilolitın sodyum hidroksit ile katı sıvı ekstraksiyonu sırasında karışımdan alınan ve hacmi bilinen numunelerdeki alüminyum ve silisyumun elementel analizi Perkin Elmer marka Aanalyst 200 model atomik absorpsiyon spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizlerde kullanılan atomik absorpsiyon spektrometre cihazının genel görünümü Şekil 6.1'te verilmiştir.



Şekil 6.1 Atomik absorpsiyon spektrometre cihazı

6.3 Deneysel Tasarım Planı

Bu çalışmada, deneysel tasarım yöntemi olarak, çalışma sınırları arasında seviyelerin istenildiği gibi değiştirilebilmesine ve elde edilen model denkleminin istatistiksel olarak incelenebilmesine olanak sağlayan “merkezi bileşik tasarım” yöntemi uygulanmıştır. Burada sodyum hidroksit konsantrasyonu, sıcaklık, zaman ve katı/sıvı reaktan oranı parametrelerinin katı sıvı ekstraksiyon prosesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tasarım dört parametrenin üç farklı seviyede (+1, 0, -1) incelenmesi sonucu elde edilmiştir. Çizelge 6.1’de deneysel tasarım parametreleri ve seviyeleri her bir değişken parametre için verilmiştir.

Çizelge 6.1 Deneysel tasarımın parametre ve seviyeleri

Parametreler	Seviye değeri (-1)	Merkez değer (0)	Seviye değeri (+1)
NaOH (M)	1	2	3
Sıcaklık (°C)	55	65	75
Zaman (saat)	1	2	3
Katı/Sıvı Reaktan Oranı (g/L)	2	3	4

Bu parametrelerin çalışma aralıkları literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir (Abello vd.,2009; Cizmek vd., 1991; Çakıcıoğlu-Özkan ve Ülkü, 2005). Deneysel tasarım sayesinde yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, parametrelerin bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Model denklemin oluşturulması için ikinci dereceden ya da daha yüksek dereceli polinom modeller kullanılmaktadır. Bu polinomlar, elde edilen sistem cevabının, parametre değerleri ile aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir (Box ve Draper, 1987; Rafiqul vd., 2000). Bu çalışmada modellerin oluşturulması için ikinci derece etkileşimleri de gösteren eşitlik (6.1)’deki polinom kullanılmıştır.

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_4 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{44}x_4^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{14}x_1x_4 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{24}x_2x_4 + \beta_{34}x_3x_4 \quad (6.1)$$

Model oluşturmak için gerekli katsayıların hesaplanması amacıyla, regresyon analizi, Design-Expert 8.1 programı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada, deneysel parametreler olarak NaOH (x_1), sıcaklık (x_2), zaman (x_3) ve katı/sıvı reaktan oranının (x_4), katı sıvı ekstraksiyon üzerine etkileri incelenmiş ve model denkleminin araştırılmıştır. Deneysel tasarım planı Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Merkezi bileşik deneysel tasarım planı

Deney No	x_1	x_2	x_3	x_4
1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	0,0	0,0
5	0,0	0,0	0,0	0,0
6	0,0	0,0	0,0	0,0
7	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0
8	1,0	-1,0	-1,0	-1,0
9	-1,0	-1,0	-1,0	1,0
10	1,0	-1,0	-1,0	1,0
11	-1,0	1,0	-1,0	-1,0
12	1,0	1,0	-1,0	-1,0
13	-1,0	1,0	-1,0	1,0
14	1,0	1,0	-1,0	1,0
15	-1,0	-1,0	1,0	-1,0
16	1,0	-1,0	1,0	-1,0
17	-1,0	-1,0	1,0	1,0
18	1,0	-1,0	1,0	1,0
19	-1,0	1,0	1,0	-1,0
20	1,0	1,0	1,0	-1,0
21	-1,0	1,0	1,0	1,0
22	1,0	1,0	1,0	1,0
23	-1,0	0,0	0,0	0,0
24	1,0	0,0	0,0	0,0
25	0,0	0,0	0,0	-1,0
26	0,0	0,0	0,0	1,0
27	0,0	-1,0	0,0	0,0
28	0,0	1,0	0,0	0,0
29	0,0	0,0	-1,0	0,0
30	0,0	0,0	1,0	0,0

6.4 Deneylerin Yapılışı

Bu çalışmada klinoptilolit sodyum hidroksit çözeltisi ile katı sıvı ekstraksiyonunun kinetiği farklı sodyum hidroksit konsantrasyonu, sıcaklık, zaman, katı/sıvı reaktan oranı ve partikül boyutu şartlarında çözeltideki alüminyum ve silisyum miktarlarının değişimi izlenerek incelenmiştir.

Klinoptilolit elenerek farklı partikül boyutlarına ayrılmıştır. Elek analizi sonucu partikül boyutunun katı sıvı ekstraksiyona etkisi bölümünde verilmiştir.

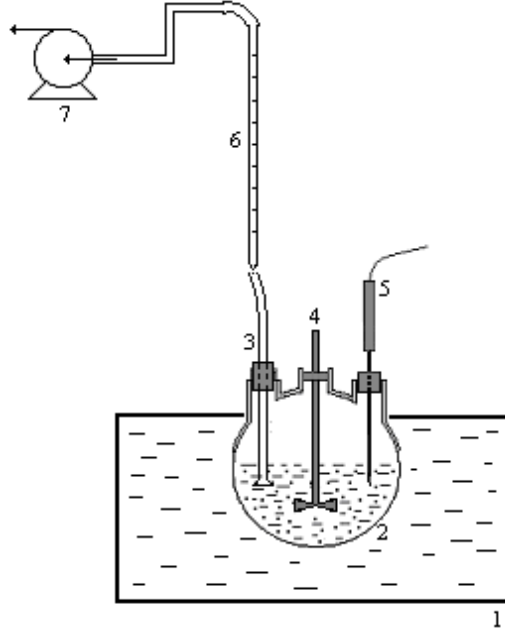
Deneyler 55, 65 ve 75°C sıcaklıklarda, 1, 2 ve 3 M konsantrasyonlarında sodyum hidroksit çözeltilerinde yapılmıştır. Bunlara ilaveten çözelti içerisine katılan klinoptilolit katı/sıvı reaktan oranı 3, 4, 5 g/L olacak şekilde üç farklı miktarda seçilmiştir. Klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyonuna yönelik olarak farklı partikül boyutu ile yapılan ön çalışmalarda, partikül boyutunun katı sıvı ekstraksiyona çok fazla bir etkisinin olmadığı gözlenmiş ve bunun sonucunda deneyler 38µm'den küçük olmak üzere tek bir partikül boyutunda gerçekleştirilmiştir. Ancak yine de partikül boyutunun katı sıvı ekstraksiyonu hızını nasıl etkilediğini belirlemek için tasarım dışı ek çalışmalar yapılmıştır.

Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 6.2'de gösterilmektedir. Alüminyum ve silisyumun klinoptilolit mineralinden katı sıvı ekstraksiyonu, sabit sıcaklıktaki sirkülasyonlu bir su banyosuna yerleştirilmiş 1000 mL kapasiteli üç boyunlu cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği; su banyosu, reaktör, mekanik bir karıştırıcı, dijital bir termometre ve reaktörden numune alınmasını sağlayan pipet ve mikrofiltre ile bir vakum pompasından oluşmaktadır.

Tüm deneyler atmosfere açık koşullarda gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön çalışmalar doğrultusunda; deneylerde 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak klinoptilolit reaksiyon karışımında süspansiyonu sağlanmıştır.

Isıtmalı-soğutmalı su banyosuna yerleştirilen kesikli cam reaktöre 500 mL hacminde sodyum hidroksit çözeltisi konmuş ve su banyosu istenilen çalışma sıcaklığına ayarlanmıştır. Reaktördeki çözelti karıştırılmaya başlanmıştır. Çözeltinin sıcaklığı çalışma sıcaklığına ulaştığında, klinoptilolitten belirli bir miktar çok kısa sürede çözeltiye eklenerek katı sıvı ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Belirli zamanlarda mikrofiltreden vakum uygulanarak reaktörden numuneler (yaklaşık 1-2 mL) çekilmiş ve 50 mL'lik polipropilen balon jöjelere alınmıştır. Numunelerdeki alüminyum ve silisyum konsantrasyonları, atomik absorpsiyon spektrometre cihazında ölçülmüştür. Deneysel tasarımda parametre olarak sodyum hidroksit

konsantrasyonu, sıcaklık, zaman ve katı/sıvı reaktan oranı seçilmiş ve katı sıvı ekstraksiyona etkileri incelenmiştir.



Şekil 6.2 Deney düzeneği. 1- soğutmalı su banyosu; 2- reaktör; 3- mikrofiltre; 4- mekanik karıştırıcı; 5- dijital termometre; 6- pipet; 7- vakum pompası

6.5 Alüminyum ve Silisyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometre Cihazında Elementel Analizi

Alüminyum ve silisyumun klinoptilolitten sodyum hidrokisit çözeltisi ile katı sıvı ekstraksiyonu sırasında belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerdeki alüminyum ve silisyum analizleri atomik absorpsiyon spektrometre cihazında yapılmıştır. Standart çözeltileri spektrometrik saflıktaki 1000 mg/L'lik stok metal çözeltilerinden uygun konsantrasyonlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Blank olarak 10 mL/L'lik HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır. Alüminyum ve silisyum elementlerinin analizi WinLab32 yazılımında belirtilen cihaz ayarlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Analizler azot oksit-asetilen alevinde gerçekleştirilmiştir. Alüminyum ve silisyum hollow katod lambaları kullanılmıştır.

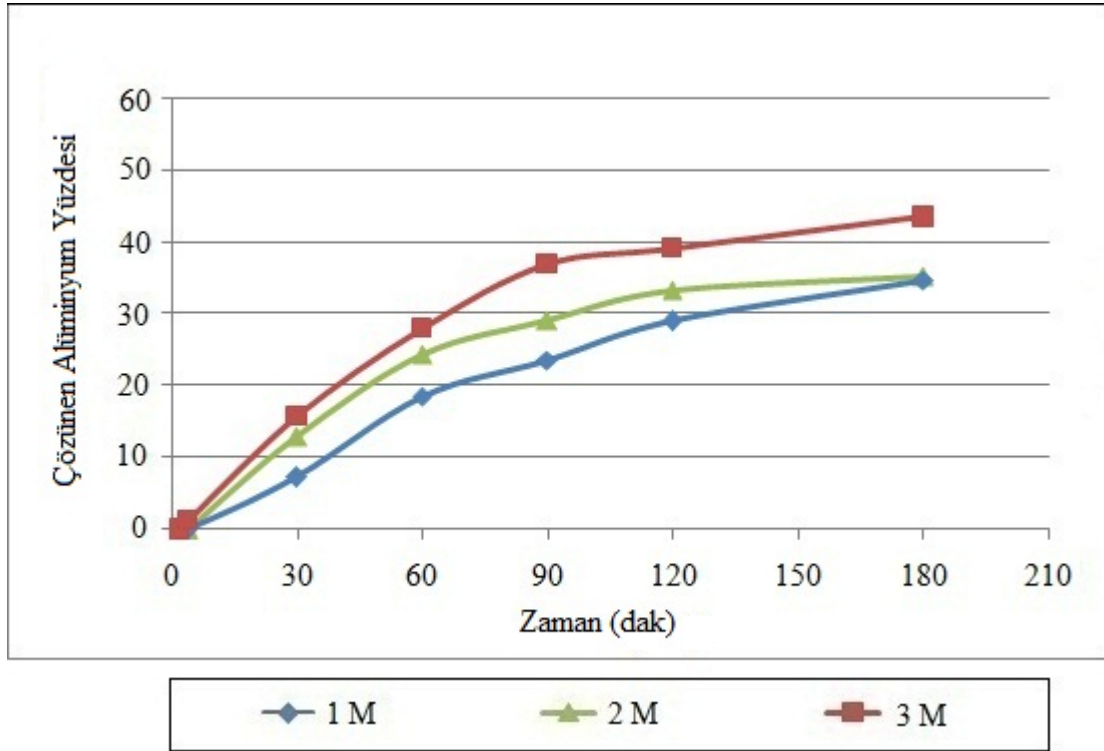
Alüminyum analizi için 50 mL'lik numunelere 1 mL KCl çözeltisi ilave edilerek, blank ile 50 mL'e seyreltilmiştir. KCl çözeltisi, 250g KCl'ü saf suda çözerek 1000 mL'ye saf su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır (Eaton vd., 2005). Alüminyum kalibrasyon grafiğinin çizimi için 5, 10, 20, 40 ve 60 mg/L konsantrasyonlardaki Al standart çözeltileri ve silisyum kalibrasyon grafiğinin çizimi için 5, 10, 20, 30, 40 ve 60 mg/L Si standart çözeltileri kullanılmıştır.

7. ARAŞTIRMA BULGULARI

7.1 Deneysel Veriler ve Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

7.1.1 NaOH Konsantrasyonunun Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi

Bu çalışmada, NaOH konsantrasyonunun katı sıvı ekstraksiyon üzerindeki etkisini incelemek için, 1, 2 ve 3 M olmak üzere üç farklı konsantrasyonda çalışılmıştır. 38 μm 'den küçük patikül boyutunda ve 500 rpm karıştırma hızında, klinoptilolitin NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonuna NaOH konsantrasyonunun etkisini gösteren grafikler Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de verilmiştir.

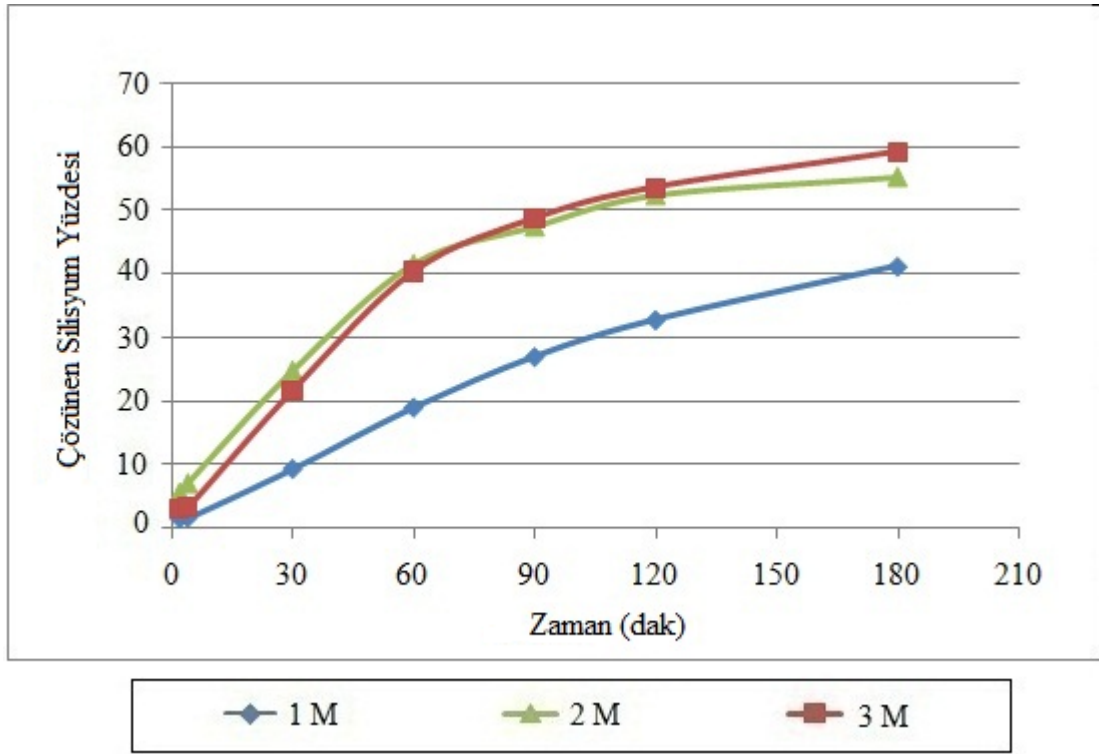


Şekil 7.1 Farklı NaOH konsantrasyonlarında klinoptilolitin katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (katı/sıvı reaktan oranı = 4g/L, sıcaklık = 65°C)

Şekil 7.1'de görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonu arttıkça çözünen alüminyum yüzdesi artmaktadır. Tüm konsantrasyonlarda genel olarak çözünen alüminyum yüzdesi birbirine yakın görünmektedir. Çözünme süreci tüm konsantrasyonlarda reaksiyon süresinin sonuna kadar artan bir eğimle devam etmektedir. En yüksek konsantrasyon olan 3 M değerinde ulaşılan alüminyum dönüşüm yüzdesi % 44 civarındadır.

Şekil 7.2’de görüldüğü üzere genel olarak NaOH konsantrasyonu arttıkça çözünen silisyum yüzdesi artmaktadır. En düşük dönüşüm yüzdeleri 1 M NaOH konsantrasyonunda elde edilmektedir. NaOH konsantrasyonları arttıkça dönüşüm yüzdeleri artmaktadır. Birinci saat sonuna kadar 2 M NaOH konsantrasyonunda daha yüksek dönüşüm oranı elde edilmektedir. Fakat bu durum birinci saatten sonra değişmektedir. Üç saatin sonunda en yüksek dönüşüm yüzdesine 3 M NaOH konsantrasyonunda ulaşılmaktadır. 2 M NaOH konsantrasyonunda ulaşılan en yüksek silisyum dönüşüm yüzdesi % 55 iken, 3 M NaOH konsantrasyonunda ulaşılan en yüksek silisyum dönüşüm yüzdesi % 59 civarındadır.

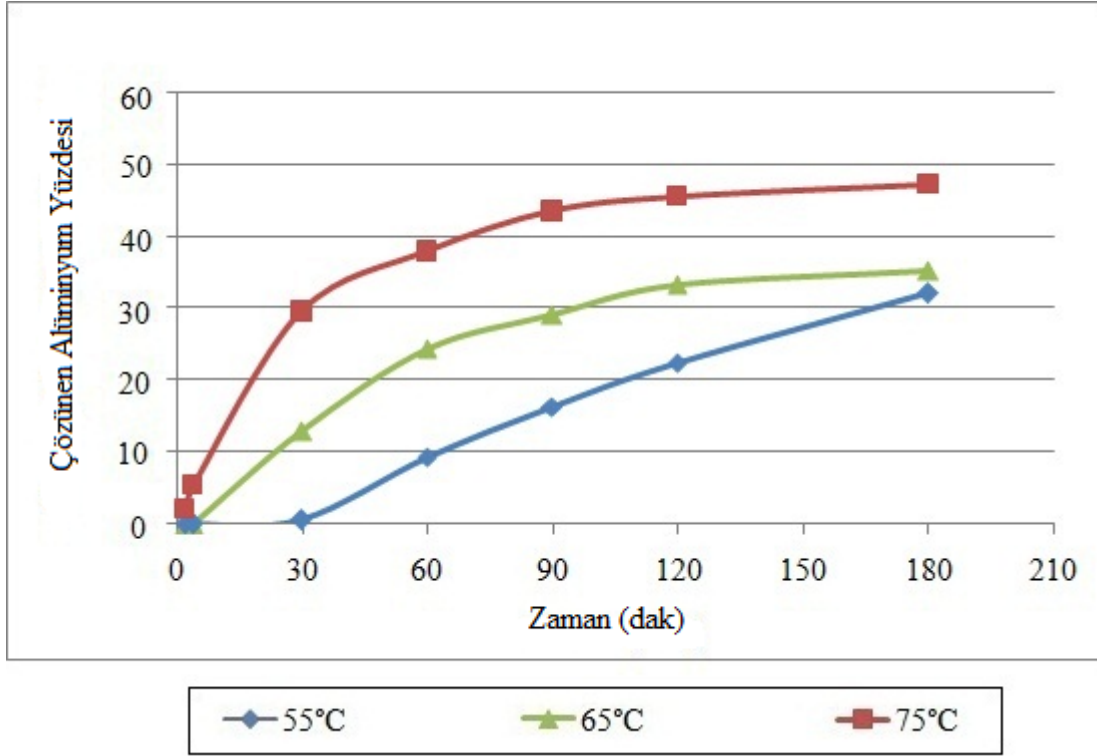
Sonuç olarak, klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyonunda NaOH konsantrasyonu arttıkça alüminyum ve silisyumun çözünmesi artmaktadır. Verilerin Deneysel Tasarımı bölümünde görüleceği gibi NaOH konsantrasyonunun çözünme yüzdesine etkisinin pozitif olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.2 Farklı NaOH konsantrasyonlarında klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (katı/sıvı reaktan oranı= 4g/L, sıcaklık= 65°C)

7.1.2 Sıcaklığın Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi

Sıcaklığın katı sıvı ekstraksiyon üzerindeki etkisini incelemek için 38 µm’den küçük patikül boyutunda ve 500 rpm karıştırma hızında üç farklı sıcaklıkta (55, 65 ve 75°C) çalışmalar yapılmıştır. Klinoptilolit NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisini gösteren grafikler Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’te verilmiştir.

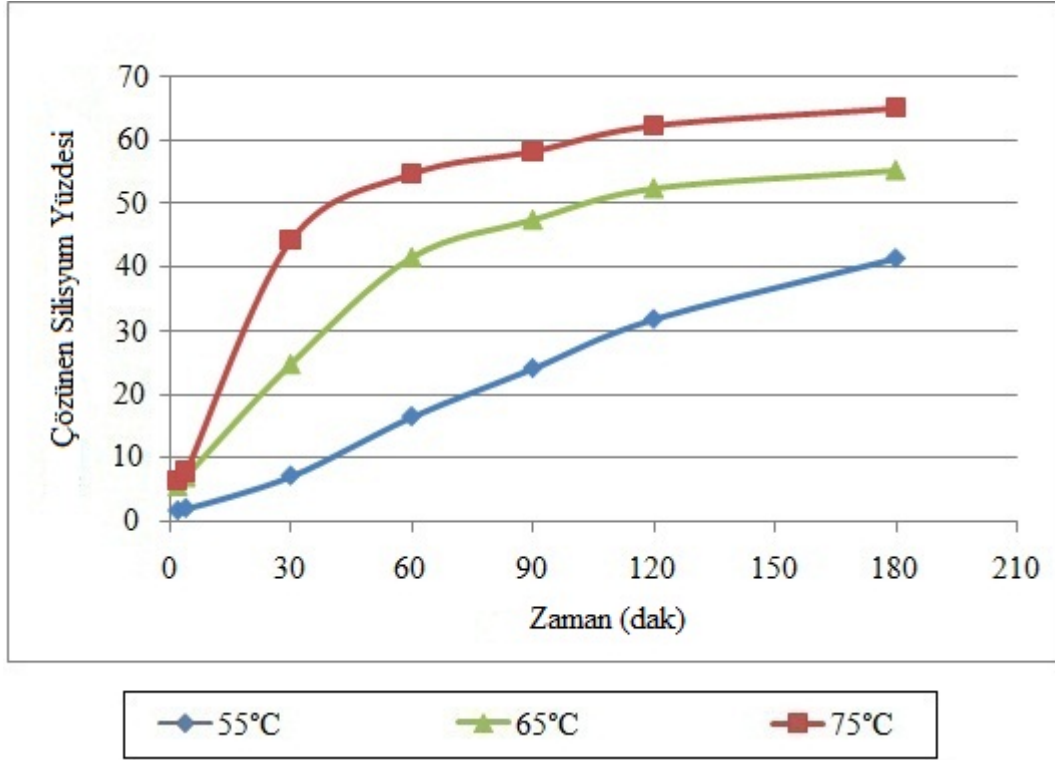


Şekil 7.3 Farklı sıcaklıklarda klinoptilolit in NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu = 2M, katı/sıvı reaktan oranı = 4g/L)

Şekil 7.3’de görüldüğü üzere sıcaklık yükseldikçe çözünen alüminyumun yüzdesi artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çözünme ilk 60 dakikada hızlı gerçekleşmekte ve sonra hız yavaşlamaktadır. Düşük sıcaklıkta ise çözünme daha yavaş gerçekleşmesine karşın, reaksiyon süresinin sonuna kadar sürekli artan bir eğimle devam etmektedir. 75°C’de maksimum değerine ulaşan yüzde çözünen alüminyum yaklaşık % 48’dir.

Şekil 7.4’te sıcaklık yükseldikçe çözünen silisyum yüzdesinin arttığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda çözünme hızlı gerçekleşmesine rağmen 75°C’de 30 dakikadan sonra, 65°C’de ise 60.dakikadan sonra çözünme hızı yavaşlamaktadır. Düşük sıcaklıkta çözünme daha yavaş gerçekleşmesine rağmen reaksiyon süresinin sonuna kadar sürekli artan bir eğimle devam etmektedir. 75°C’de maksimum değerine ulaşan çözünen silisyum yüzdesi yaklaşık % 65’dir.

Sonuç olarak, sıcaklığın katı sıvı ekstraksiyon hızına pozitif etkisi özellikle reaksiyonun ilk dakikalarında açık bir şekilde gözlenmektedir. Verilerin Deneysel Tasarımı bölümünde de belirtildiği gibi deneysel tasarım çalışmaları da bu sonucu destekler niteliktedir.



Şekil 7.4 Farklı sıcaklıklarda klinoptilolitinin NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu = 2M, katı/sıvı reaktan oranı = 4g/L)

7.1.3 Zamanın Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi

Şekil 7.1-7.6'da görüldüğü gibi hem alüminyum hem de silisyumun çözünmeleri zamanla artmaktadır. Zamanın klinoptilolitinin NaOH ile katı sıvı ekstraksiyonuna pozitif bir etkisi vardır.

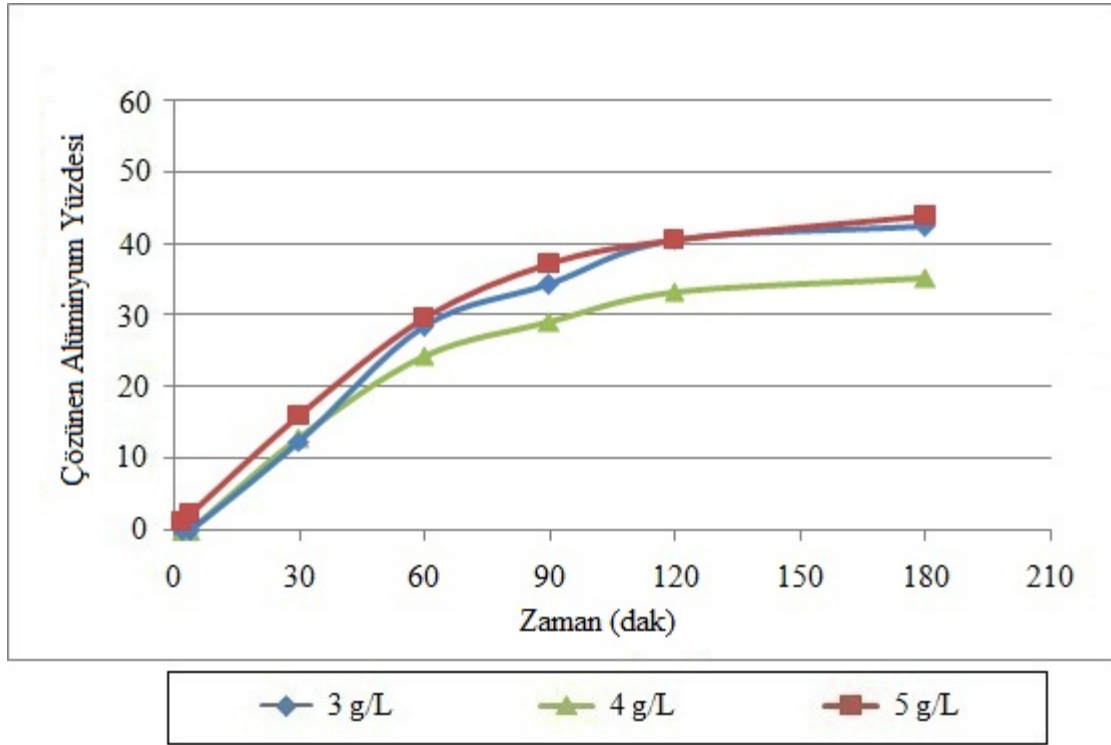
Şekil 7.1-7.6 incelendiğinde hepsinin ortak noktasının zamanla çözünen alüminyum/silisyum artışının devam etmesine karşın özellikle 120.dakikadan sonra artış hızının oldukça düşmesi, hatta bazen yüzde değerlerinin 120.dakikadan sonra değişmemesidir. Deneysel tasarım ile elde edilen denklemlerde de zamanın pozitif etkisi açıkça görülmektedir.

7.1.4 Katı/Sıvı Reaktan Oranının Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi

Katı/sıvı reaktan oranının katı sıvı ekstraksiyon üzerindeki etkisini incelemek için 38 µm'den küçük patikül boyutunda ve 500 rpm karıştırma hızında, 65°C ve 2 M NaOH konsantrasyonunda 3, 4 ve 5 g/L katı/sıvı reaktan oranlarında çalışılmıştır. Farklı katı/sıvı reaktan oranları için elde edilen sonuçlar Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da verilmiştir.

Şekil 7.5'de farklı katı/sıvı reaktan oranlarının çözünen alüminyum yüzdesi üzerindeki etkisi görülmektedir. Çözünen alüminyum yüzdesi ilk 30 dakikada 3 ve 4 g/L katı/sıvı reaktan

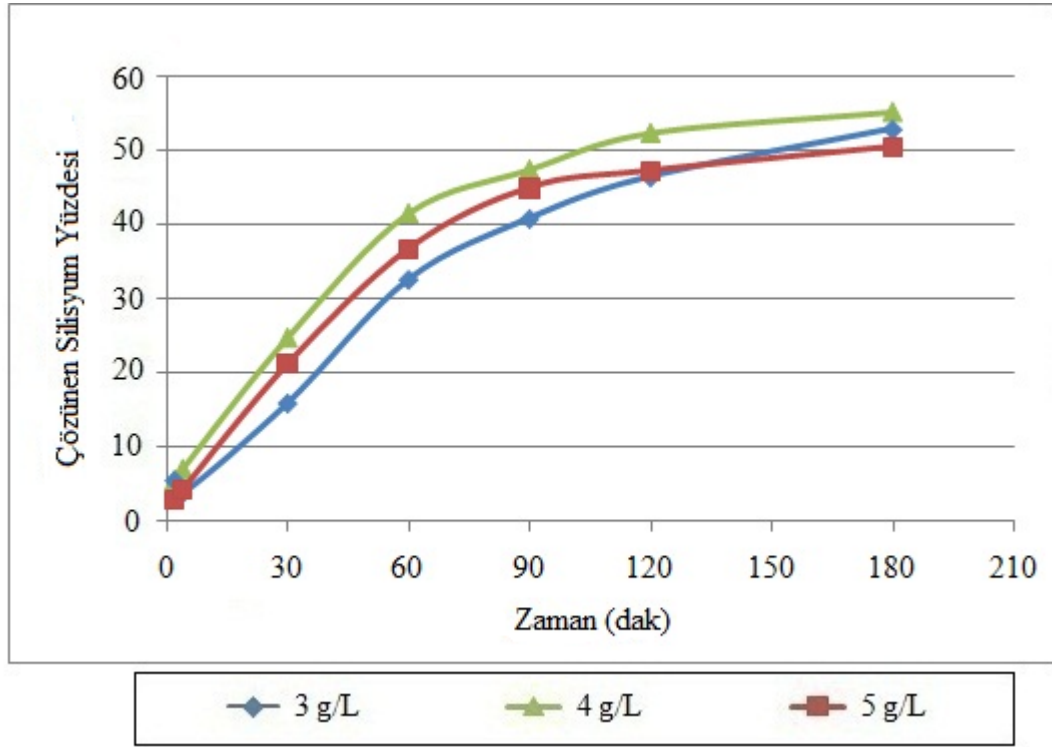
oranlarında birbirine eşitken 120.dakikadan sonra 3 ve 5 g/L katı/sıvı reaktan oranlarında eşit olarak gözlenmektedir. 180 dakika sonunda ise 3 ve 5 g/L katı/sıvı reaktan oranlarında çözünen alüminyum yüzdesi değerleri birbirine çok yakın değerler olarak görülmektedir. Bu değerler sırasıyla %42 ve %44'tür. 4 g/L katı/sıvı reaktan oranında da en düşük çözünen alüminyum yüzdesi elde edilmektedir. Sonuç olarak katı/sıvı reaktan oranının alüminyum dönüşümüne önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.5 Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında klinoptilolitin NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu=2M, sıcaklık=65°C)

Zamanla çözünen silisyum yüzdesinin değişimini gösteren Şekil 7.6'da katı/sıvı reaktan oranının katı sıvı ekstraksiyona etkisi görülmektedir. Alüminyumdan farklı olarak silisyumda en yüksek dönüşüm oranına 4 g/L'lik katı/sıvı reaktan oranında ulaşılmıştır. 120 dakika sonunda 3 ve 5 g/L katı/sıvı reaktan oranlarında çözünen silisyum yüzdeleri birbirine eşit olup %48 civarındadır. 180 dakikanın sonunda çözünen silisyum yüzdesi büyükten küçüğe sırasıyla 4, 3 ve 5 g/L katı/sıvı reaktan oranlarında görülmüştür.

Şekiller 7.5 ve 7.6'ya genel olarak bakıldığında, katı/sıvı reaktan oranının kendi içerisinde belirleyici bir etkisi olmamakla birlikte tüm yüzde değerlerinde zamanla artış gözlenmektedir. Katı/sıvı reaktan oranı genel olarak katı-sıvı ekstraksiyona pozitif yönde etki etmektedir.



Şekil 7.6 Farklı katı/sıvı reaktan oranlarında klinoptilolit NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu=2M, sıcaklık=65°C)

7.1.5 Partikül Boyutunun Katı Sıvı Ekstraksiyona Etkisi

Klinoptilolit elenerek uygun görülen üç partikül boyutunda deneysel tasarım planı dışında deneyler yapılarak partikül boyutunun da katı sıvı ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Klinoptilolit elek analizi sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

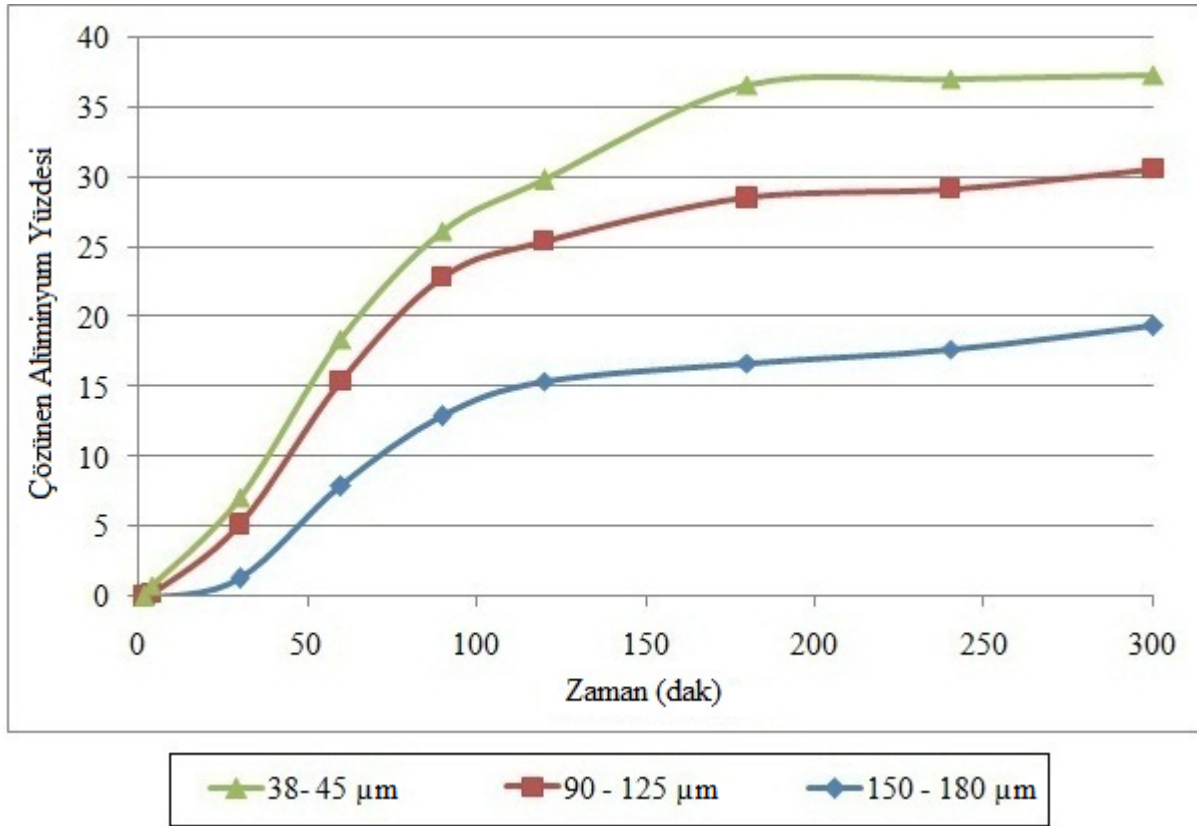
Çizelge 7.1 Klinoptilolit elek analizi

Elekler (µ)	Miktar (g)	%
212	11,62	2,2
180	5,4	1,02
150	13,68	2,6
125	21,3	4,04
90	37,97	7,2
75	17,96	3,41
63	52,3	9,92
53	47,03	8,92
45	41,01	7,78
38	43,16	8,19
Tepsi	235,67	44,7
Toplam	527,1	99,98

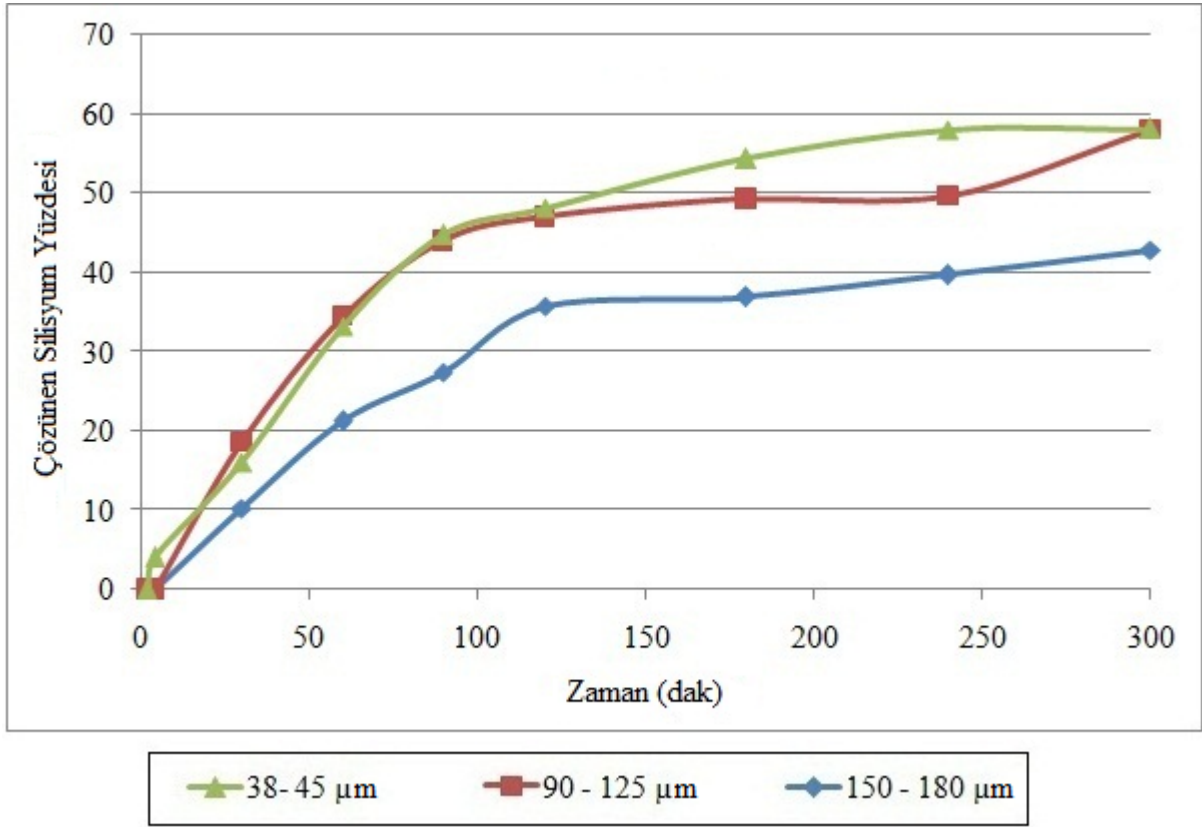
Şekil 7.7’de partikül boyutunun çözünen alüminyum yüzdesine etkisi görülmektedir. Küçük partikül boyutlarının daha yüksek dönüşüm yüzdelere verdiği görülmektedir. Partikül boyutu büyüdükçe alüminyumun dönüşümü azalmaktadır.

Şekil 7.8’de ise yüzde çözünen silisyum değerlerinin farklı partikül boyutları ile değişimi gösterilmektedir. En büyük partikül boyutu olan 150-180 μm ’de en düşük dönüşüm yüzdesinin ölçüldüğü gözlenmektedir. Alüminyumdan farklı olarak daha küçük olan iki partikül boyutu aralığında birbirine yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir. İlk 90 dakikada 38-45 μm ve 90-125 μm aralığındaki partiküllerde aynı çözünme yüzdelere ulaşılmaktadır. 120.dakikadan sonra daha küçük olan 38-45 μm aralığındaki partiküllerin 90-125 μm aralığındakilere oranla daha yüksek dönüşüm oranlarına ulaştığı görülmekle birlikte, 180.dakikanın sonunda ulaştıkları maksimum yüzde değer birbirine eşit olup %59 civarındadır.

Şekil 7.7 ve 7.8 birlikte değerlendirildiğinde 38-45 μm aralığındaki en küçük partikül boyutundaki klinoptilolitin katı sıvı ekstraksiyonunda dönüşüm hızı diğer partikül boyut aralıklarına oranla oldukça hızlıdır.



Şekil 7.7 Farklı partikül boyutlarında klinoptilolitin NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu=2M, sıcaklık=65°C)



Şekil 7.8 Farklı partikül boyutlarında klinoptilolitın NaOH çözeltisiyle katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (NaOH konsantrasyonu=2M, sıcaklık=65°C)

7.2 Karakterizasyon İçin Yapılan Analizler

7.2.1 XRF Analiz Sonuçları

Klinoptilolit mineralinin XRF grafiği Şekil 7.14'te görülmektedir. Yapılan XRF analizine göre klinoptilolit mineralinin % içeriği ağırlıkça belirlenmiştir.

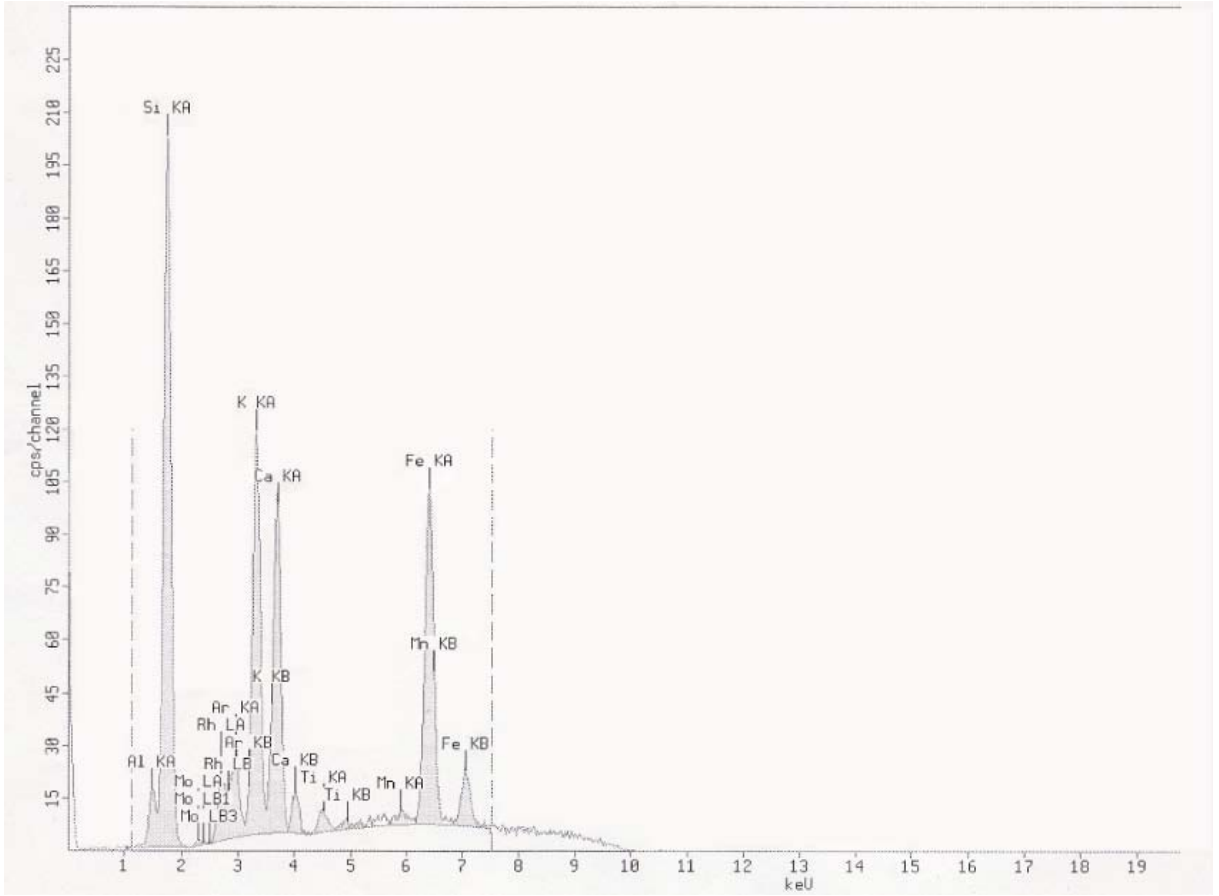
%76,4 SiO₂

%16 Al₂O₃

%3,12 K₂O

%2,3 CaO

%2 Fe₂O₃



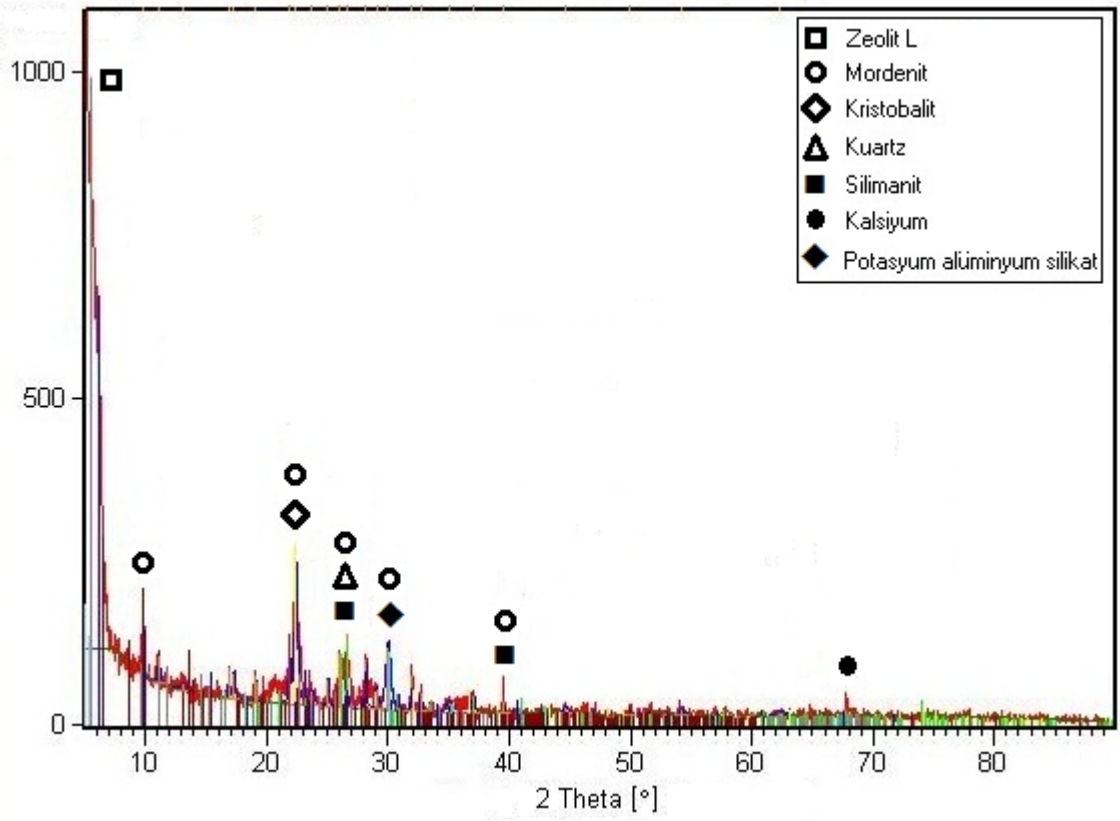
Şekil 7.9 Klinoptilolit mineralinin XRF grafiği

7.2.2 XRD Analiz Sonuçları

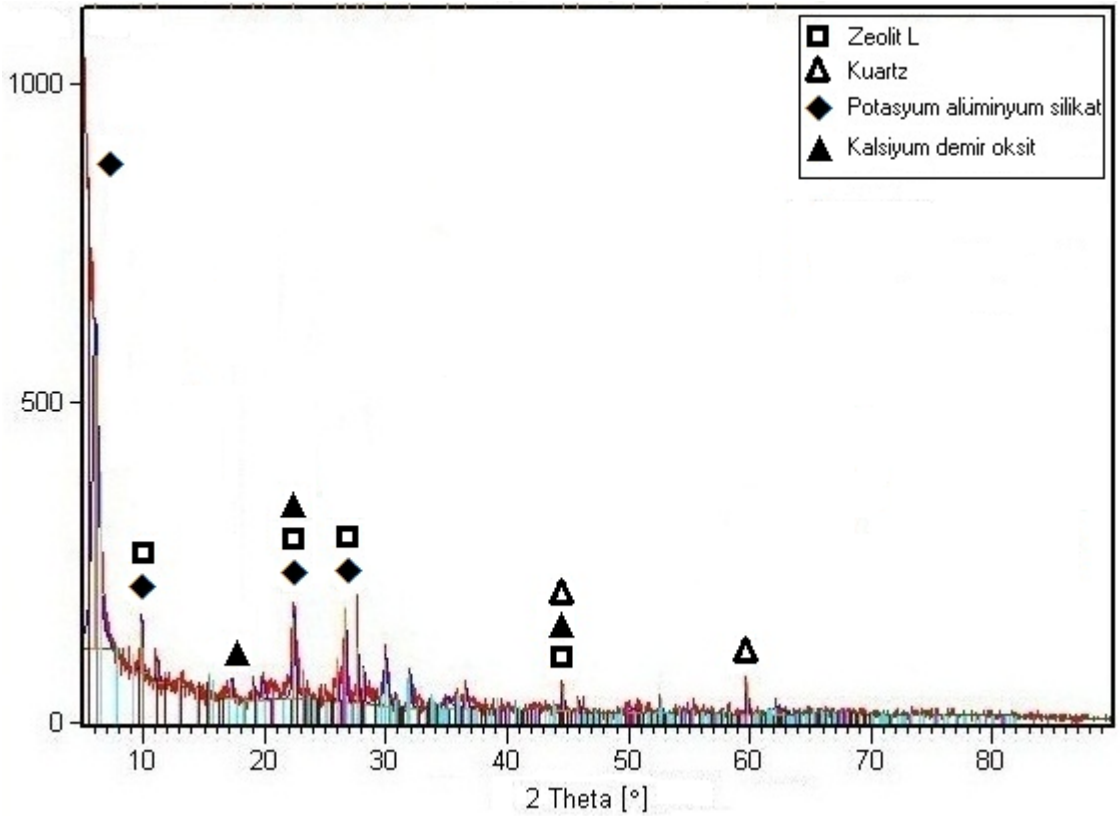
Yapılan analizler sonucunda ekstraksiyon öncesi ve sonrasındaki numunelerden elde edilen sonuçlar Şekil 7.11, 7.12 ve 7.13'te gösterilmiştir.

Elde edilen XRD analiz sonuçları arasında dikkat çekici bir farklılık; ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış klinoptilolit mineralinde ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş klinoptilolit numunelerine göre daha çok sayıda faz olmasıdır.

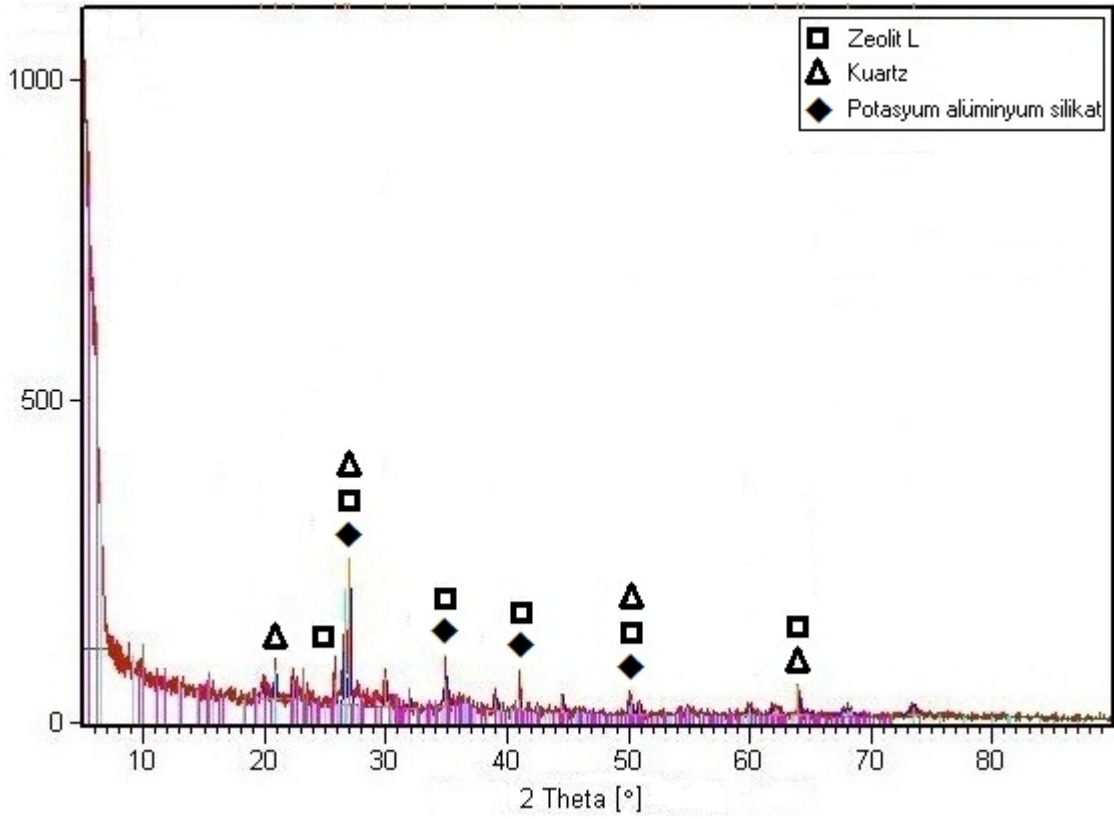
Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış klinoptilolit numunesinde kuartz, kristobalit, kalsiyum, mordenit, potasyum alüminyum silikat, zeolit L ve silimanit fazları 0,5 M konsantrasyonda ekstraksiyona tabi tutulan numunede potasyum alüminyum silikat, zeolit L, kuartz ve kalsiyum demir oksit fazları, 3 M konsantrasyonda ekstraksiyona tabi tutulan numunede ise kuartz, potasyum alüminyum silikat ve zeolit L fazları görülmektedir.



Şekil 7.10 Klinoptilolit mineralinin faz bileşenleri



Şekil 7.11 Katı sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş klinoptilolitinin faz bileşenleri (Sıcaklık= 65°C, NaOH konsantrasyonu= 0,5M, katı/sıvı reaktan oranı= 5 g/L, zaman= 3 saat, karıştırma hızı= 500 rpm)



Şekil 7.12 Katı sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş klinoptilolitin faz bileşenleri (Sıcaklık= 65°C, NaOH konsantrasyonu= 3M, katı/sıvı reaktan oranı= 5 g/L, zaman= 3 saat, karıştırma hızı= 500 rpm)

7.2.3 BET Analiz Sonuçları

Klinoptilolit ve katı sıvı ekstraksiyona tabi tutulmuş klinoptilolitin BET analizi sonuçları Çizelge 7.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.2 BET analizi sonuçları

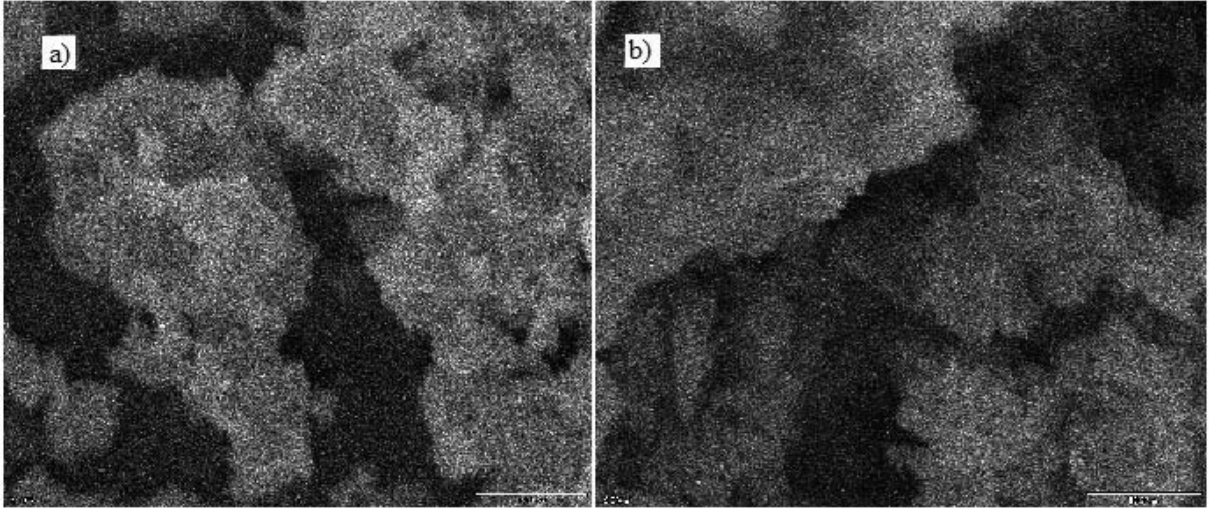
Numune adı	Sıcaklık (°C)	NaOH (M)	Katı/sıvı reaktan oranı (g/L)	Zaman (saat)	BET yüzey alanı (m ² /g)
Klinoptilolit	-	-	-	-	23,491
2	55	1	5	4	22,410
3	75	1	5	4	40,676
4	75	3	5	4	41,516
Klinoptilolit*	-	-	-	-	23,43
1*	65	2	5	3	26,96
2*	65	3	5	3	15,41
3*	65	1	5	3	30,73
4*	65	2	5	1	25,18
5*	65	3	5	1	20,97
6*	65	3	5	5	29,77
7*	80	2	5	5	42,74

* Klinoptilolit elenmeden yapılan ön denemelerde Costech marka Sorptometer 1042 model cihaz ile yapılan ölçümler

Çizelge 7.2 incelendiğinde BET yüzey alanına etki eden en önemli parametrenin sıcaklık olduğu gözlenmektedir. Katı sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış klinoptilolit ile 2 numaralı numunenin yüzey alanlarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. 3 numaralı numunede ise sıcaklık 75°C olup BET yüzey alanı önemli ölçüde artmış, yaklaşık olarak iki katına çıkmıştır. Bununla birlikte aynı sıcaklıkta olup NaOH konsantrasyonları farklı olan 3 ve 4 numaralı numuneler arasında BET yüzey alanı değerinde çok küçük miktarda bir değişiklik gözlenmiştir. BET yüzey alanında farklılık yaratan parametrenin sıcaklık olduğu ortaya çıkmaktadır. Klinoptilolit elenmeden yapılan ön denemelerde BET yüzey alanında ulaşılan en büyük değere yine en yüksek sıcaklık olan 80°C’de ulaşıldığı görülmüştür.

7.2.4 SEM Analiz Sonuçları

Klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyon öncesi ve sonrasında elde edilen görüntüler Şekil 7.13’de gösterilmiştir.



Şekil 7.13 a) Klinoptilolit b) Katı sıvı ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuş klinoptilolit (Sıcaklık= 65°C, NaOH konsantrasyonu= 3M, katı/sıvı reaktan oranı= 5 g/L, zaman= 3 saat) (Büyütme oranı = 1/2000)

Ekstraksiyon işlemine tabi tutulmamış klinoptilolit ile işleme tabi tutulmuş olan klinoptilolit numunesi karşılaştırıldığında yüzey görünümünde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.

7.3 Verilerin Deneysel Tasarımı

Merkezi bileşik deneysel tasarım koşullarında yapılan deneylerden elde edilen deneysel sonuçlara ait model denklemler aşağıdaki gibidir.

$$Y_{Al} = 120,65 + 22,11x_1 + 34,46x_2 + 22,44x_3 + 27,22x_4 - 3,19x_1x_2 + 2,48x_1x_3 + 5,27x_1x_4 - 7,84x_2x_3 + 1,13x_2x_4 + 4,65x_3x_4 - 6,26x_1^2 - 6,35x_2^2 - 20,49x_3^2 + 15,70x_4^2 \quad (7.1)$$

$$X_{Al} = 35,42 + 6,55x_1 + 10,69x_2 + 6,7x_3 + 0,15x_4 - 0,86x_1x_2 + 0,71x_1x_3 - 0,13x_1x_4 - 2,21x_2x_3 - 2,31x_2x_4 - 0,34x_3x_4 - 1,8x_1^2 - 1,83x_2^2 - 6x_3^2 + 4,66x_4^2 \quad (7.2)$$

Elde edilen 7.1 numaralı model denklem klinoptilolit katı-sıvı ekstraksiyonunda deney süresi boyunca, deneysel parametrelerin çözünen alüminyum ile arasındaki ilişkiyi, 7.2 numaralı model denklem ise çözünen alüminyum yüzdesi ile arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

$$Y_{Si} = 704,29 + 166,27x_1 + 226,50x_2 + 120,15x_3 + 81,71x_4 + 30,93x_1x_2 + 22,44x_1x_3 + 23,21x_1x_4 - 37,21x_2x_3 + 39,04x_2x_4 + 22,40x_3x_4 - 81,86x_1^2 - 27,26x_2^2 - 7,86x_3^2 - 28,26x_4^2 \quad (7.3)$$

$$X_{Si} = 48,85 + 11,55x_1 + 16,18x_2 + 8,57x_3 - 4,74x_4 + 1,99x_1x_2 + 1,6x_1x_3 - 1,41x_1x_4 - 2,43x_2x_3 - 1,34x_2x_4 - 0,62x_3x_4 - 8,50x_1^2 - 0,81x_2^2 + 0,55x_3^2 + 0,34x_4^2 \quad (7.4)$$

Elde edilen 7.3 numaralı denklem klinoptilolit katı-sıvı ekstraksiyonu sırasında deneysel parametrelerin çözünen silisyum ile arasındaki ilişkiyi, 7.4 numaralı denklem ise çözünen silisyum yüzdesini ile arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Deneysel elde edilen sonuçlar ile model denklemleri olarak elde edilen polinomlar arasındaki uygunluk derecesini anlayabilmek için kalanların toplamına ve korelasyon katsayılarına bakılmıştır. Kalanların toplamının 0'a, korelasyon katsayısının (R) ise 1'e yakınlık derecesi, elde edilen model denklemin sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki yakınlık derecesini göstermektedir. Ayrıca elde edilen bütün model denklemler, istatistiksel anlam açısından uygunluklarının test edilmesi amacıyla, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur.

Çizelge 7.3 Klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen Al için ANOVA analizi

Kaynak	Serbestlik derecesi (V)	Karelerin toplamı (SS)		Ortalama kare (MS)		F Oranı	
		(7.1)	(7.2)	(7.1)	(7.2)	(7.1)	(7.2)
Model	14	57704,11	4078,72	4121,72	291,34	42,50	51,18
Kalan	15	1454,79	85,39	96,99	5,69		
Toplam	29	59158,90	4164,11				

Çizelge 7.4 Klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen Si için ANOVA analizi

Kaynak	Serbestlik derecesi (V)	Karelerin toplamı (SS)		Ortalama kare (MS)		F Oranı	
		(7.3)	(7.4)	(7.3)	(7.4)	(7.3)	(7.4)
Model	14	2,014x10 ⁶	9618,65	1,439x10 ⁵	687,05	26,33	29,39
Kalan	15	81951,01	350,66	5463,40	23,38		
Toplam	29	2,096x10 ⁶	9969,31				

Çözünen alüminyum (Y_{Al}) belirten 7.1 ve model denkleminin korelasyon katsayısı 0,98 çözünen silisyumu (Y_{Si}) belirten 7.3 model denkleminin korelasyon katsayısı 0,96 olarak bulunmuştur. İstatistiksel anlam açısından uygunluğun test edildiği ANOVA analizi sonuçları Çizelge 7.3 ve 7.4'te verilmiştir. 7.2 ve 7.4 numaralı denklemlerin korelasyon katsayıları da sırası ile 0,98 ve 0,97 olup F oranları sırasıyla 51,18 ve 29,39'dur.

%99,9 önem seviyesi için, Ek 1'den $F_{\text{çizelge}}$ 'nin değeri 5,6151 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi sonucunda elde edilen $F_{\text{hesaplanan}}$ 'ın değeri ise Al için 42,50 ve 51,18, Si için 26,33 ve 29,39 olup $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ olduğundan, elde edilen model denklemler yapılan klinoptilolit NaOH çözeltilisinin katı-sıvı ekstraksiyon kinetiği deneylerini %99,9 anlamlılık düzeyinde tanımlamaktadır.

Çizelge 7.5 ve 7.6'da parametre seviye değerleri ve bu şartlarda elde edilen çözünen alüminyum ve silisyum miktarlarının deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 7.5 Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda elde edilen çözünen alüminyum miktarının deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması

Deney No	NaOH (M) x1	Sıcaklık (°C) x2	Zaman (saat) x3	Kati/sıvı reaktan oranı (g/L) x4	Çözünen Al (mg/L)		Çözünen Al yüzdesi (% ağı)	
					Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan
1	0,0	0,0	0,0	0,0	135,7	120,65	40,05	35,42
2	0,0	0,0	0,0	0,0	122,6	120,65	36,18	35,42
3	0,0	0,0	0,0	0,0	116,10	120,65	34,26	35,42
4	0,0	0,0	0,0	0,0	120,50	120,65	35,56	35,42
5	0,0	0,0	0,0	0,0	111,10	120,65	32,79	35,42
6	0,0	0,0	0,0	0,0	112,49	120,65	33,2	35,42
7	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	3,115	-0,48	1,23	1,22
8	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	39,36	34,62	15,49	14,88
9	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	34,36	31,86	8,11	7,08
10	1,0	-1,0	-1,0	1,0	77,14	88,04	18,21	20,22
11	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	82,21	88,24	32,35	33,36
12	1,0	1,0	-1,0	-1,0	109,6	110,58	43,13	43,58
13	-1,0	1,0	-1,0	1,0	120,3	125,1	28,4	29,98
14	1,0	1,0	-1,0	1,0	175,7	168,52	41,48	39,68
15	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	47,54	45,82	18,71	18,3
16	1,0	-1,0	1,0	-1,0	86,35	90,84	33,98	34,8
17	-1,0	-1,0	1,0	1,0	88,46	96,76	20,88	22,8
18	1,0	-1,0	1,0	1,0	177,80	162,86	41,98	38,78
19	-1,0	1,0	1,0	-1,0	104,8	103,18	41,24	41,6
20	1,0	1,0	1,0	-1,0	141,8	135,44	55,8	54,66
21	-1,0	1,0	1,0	1,0	162,8	158,64	38,44	36,86
22	1,0	1,0	1,0	1,0	199,1	211,98	47,01	49,9
23	-1,0	0,0	0,0	0,0	97,96	92,28	28,91	27,07
24	1,0	0,0	0,0	0,0	132,64	136,5	39,14	40,17
25	0,0	0,0	0,0	-1,0	102,72	109,13	40,42	39,93
26	0,0	0,0	0,0	1,0	171,8	163,57	40,56	40,23
27	0,0	-1,0	0,0	0,0	76,12	79,84	22,46	22,9
28	0,0	1,0	0,0	0,0	154,3	148,76	45,54	44,28
29	0,0	0,0	-1,0	0,0	82,50	77,72	24,35	22,72
30	0,0	0,0	1,0	0,0	119,64	122,6	35,31	36,12
Toplam					3306,61	3306,3	975,17	973,64

Çizelge 7.6 Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda elde edilen çözünen silisyum miktarının deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması

Deneysel No	NaOH (M) x1	Sıcaklık (°C) x2	Zaman (saat) x3	Kati/sıvı reaktan oranı (g/L) x4	Çözünen Si (mg/L)		Çözünen Si yüzdesi (% ağı)	
					Deneysel	Hesaplanan	Deneysel	Hesaplanan
1	0,0	0,0	0,0	0,0	798,7	704,29	56,03	48,85
2	0,0	0,0	0,0	0,0	787,7	704,29	55,25	48,85
3	0,0	0,0	0,0	0,0	601,9	704,29	42,22	48,85
4	0,0	0,0	0,0	0,0	715,7	704,29	50,2	48,85
5	0,0	0,0	0,0	0,0	604,2	704,29	42,38	48,85
6	0,0	0,0	0,0	0,0	748,3	704,29	52,49	48,85
7	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	66,05	65,23	6,18	6,66
8	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	297,9	244,61	27,86	25,4
9	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	82,93	59,35	4,65	3,92
10	1,0	-1,0	-1,0	1,0	240,5	331,57	13,49	17,02
11	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	458	452,71	42,84	42,58
12	1,0	1,0	-1,0	-1,0	733,4	755,81	68,59	69,28
13	-1,0	1,0	-1,0	1,0	556	602,99	31,19	34,48
14	1,0	1,0	-1,0	1,0	1059	998,93	59,41	55,54
15	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	272,4	290,27	25,48	26,7
16	1,0	-1,0	1,0	-1,0	566,7	559,41	53	51,84
17	-1,0	-1,0	1,0	1,0	356,7	373,99	20,01	21,48
18	1,0	-1,0	1,0	1,0	772,9	735,97	43,36	40,98
19	-1,0	1,0	1,0	-1,0	580,3	528,91	54,27	52,9
20	1,0	1,0	1,0	-1,0	940,4	921,77	87,95	86
21	-1,0	1,0	1,0	1,0	757,7	768,79	42,51	42,32
22	1,0	1,0	1,0	1,0	1214	1254	68,11	69,78
23	-1,0	0,0	0,0	0,0	468,2	456,16	32,84	28,8
24	1,0	0,0	0,0	0,0	766,4	788,7	53,76	51,9
25	0,0	0,0	0,0	-1,0	497,8	594,32	46,56	53,93
26	0,0	0,0	0,0	1,0	844	757,74	47,35	44,45
27	0,0	-1,0	0,0	0,0	454,8	450,53	31,9	31,86
28	0,0	1,0	0,0	0,0	889	903,53	62,36	64,22
29	0,0	0,0	-1,0	0,0	593,6	576,28	41,64	40,83
30	0,0	0,0	1,0	0,0	789	816,58	55,34	57,97
Toplam					18514,18	18513,89	1319,22	1313,94

7.3.1 Deneysel Tasarım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çözünen alüminyum miktarı ile ilgili olarak model denklemin katsayıları incelendiğinde; sıcaklığın (x_2) en etkili parametre olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra sırasıyla katı/sıvı reaktan oranı (x_4), zaman (x_3) ve sodyum hidroksit konsantrasyonunun (x_1) etkili parametreler olduğu görülmüştür. Sıcaklık için bulunan x_2 katsayısının 34,46 gibi pozitif bir değer olması, sıcaklığın artması ile birlikte çözünen alüminyum miktarının da artacağını göstermektedir. Bununla birlikte katı/sıvı reaktan oranı için bulunan x_4 katsayısının 27,22 gibi pozitif değerde olması zeolit miktarının sıcaklığa oranla daha az etkili bir parametre olduğu ve çözünen alüminyum miktarının daha az artacağı anlaşılmaktadır. NaOH konsantrasyonu için x_1 katsayısının 22,11 ve zaman için x_3 katsayısının 22,44 gibi değerlerde olması ise bu iki parametrenin de yine çözünen alüminyum üzerinde pozitif bir etkisi olduğunu fakat bu parametrelerin sıcaklık ya da katı/sıvı reaktan oranı kadar etkili olmadığını göstermektedir.

Ayrıca bu parametreler ikili olarak incelendiğinde; en etkili parametrelerin NaOH konsantrasyonu ve katı/sıvı reaktan oranı (x_1, x_4) olduğu, daha sonra ise zaman ile katı/sıvı reaktan oranının (x_3, x_4), son olarak da sıcaklık ve katı/sıvı reaktan oranının (x_2, x_4) etkili parametreler olduğu anlaşılmaktadır. Bu ikili parametrelerin katsayılarının pozitif olması bunların sistemi pozitif yönde etkilediğine işaretler. Sıcaklık ve zaman parametreleri ikili olarak (x_2, x_3) çözünme üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir.

Çözünen alüminyum yüzdesi ile ilgili olarak model denklemin katsayıları incelendiğinde; sıcaklığın (x_2) en etkili parametre olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra sırasıyla zaman (x_3), sodyum hidroksit konsantrasyonu (x_1) ve katı/sıvı reaktan oranının (x_4) etkili parametreler olduğu görülmüştür. Sıcaklık için bulunan x_2 katsayısının 10,69 gibi pozitif bir değer olması, sıcaklığın artması ile birlikte çözünen alüminyum miktarının da artacağını göstermektedir. Bununla birlikte katı/sıvı reaktan oranı için bulunan x_4 katsayısının 0,15 gibi bir değerde olması zeolit miktarının diğer tüm parametrelere oranla daha az etkili bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. NaOH konsantrasyonu için x_1 katsayısının 6,55 ve zaman için x_3 katsayısının 6,7 gibi değerlerde olması ise bu iki parametrenin de yine çözünen alüminyum üzerinde pozitif bir etkisi olduğunu fakat bu parametrelerin sıcaklık kadar etkili olmadığını göstermektedir.

Ayrıca bu parametreler ikili olarak incelendiğinde; pozitif yönde en etkili parametrelerin NaOH konsantrasyonu ve zaman (x_1, x_3) olduğu, diğer parametrelerin ise negatif etki yaptığı görülmüştür.

Ayrıca, alüminyum için elde edilen model denklemlerinin korelasyon katsayıları 0,98'dir ve 1'e yakın bir değerdir. Hesaplanan F değerlerinin (42,50, 51,18) çizelge F değerinden (5,6151) daha büyük olmaları da denklemlerin %99,9 oranında anlamlı olduğunu gösterir.

Çözünen silisyum miktarı ile ilgili olarak model denklemin katsayıları incelendiğinde; yine sıcaklığın (x_2) en etkili parametre olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra sırasıyla sodyum hidroksit konsantrasyonu (x_1), zaman (x_3) ve katı/sıvı reaktan oranının (x_4) etkili parametreler olduğu görülmüştür. Sıcaklık için bulunan x_2 katsayısının 226,50 gibi pozitif bir değer olması, sıcaklığın artması ile birlikte çözünen silisyum miktarının da artacağını göstermektedir. Bununla birlikte NaOH konsantrasyonu için bulunan x_1 katsayısının 166,27 gibi pozitif değerde olması NaOH konsantrasyonunun sıcaklığa oranla daha az etkili bir parametre olduğunu ve çözünen silisyum miktarını daha az arttırdığı anlaşılmaktadır. Zaman için x_3 katsayısının 120,15 ve katı/sıvı reaktan oranı için x_4 katsayısının 81,71 gibi değerlerde olması ise bu iki parametrenin de yine çözünen silisyum üzerinde pozitif bir etkisi olmakla birlikte bu parametrelerin sıcaklık ya da NaOH konsantrasyonu kadar etkili olmadığını göstermektedir.

Parametreler ikili olarak incelendiğinde; en etkili parametrelerin sıcaklık ve katı/sıvı reaktan oranının (x_2, x_4), daha sonra ise NaOH konsantrasyonu ile sıcaklığın (x_1, x_2), son olarak da NaOH konsantrasyonu ve katı/sıvı reaktan oranının (x_1, x_4) etkili parametreler olduğu anlaşılmaktadır. Bu ikili parametrelerin katsayılarının pozitif olması bunların sistemi pozitif yönde etkilediğine işarettir. Sıcaklık ve zaman parametreleri ikili olarak (x_2, x_3) çözünme üzerinde negatif bir etkiye sahiptir.

Çözünen silisyum yüzdesi ile ilgili olarak model denklemin katsayıları incelendiğinde; yine sıcaklığın (x_2) en etkili parametre olduğu anlaşılmıştır. Daha sonra sırasıyla sodyum hidroksit konsantrasyonu (x_1), zaman (x_3) ve katı/sıvı reaktan oranının (x_4) etkili parametreler olduğu görülmüştür. Sıcaklık için bulunan x_2 katsayısının 16,18 gibi pozitif bir değer olması, sıcaklığın artması ile birlikte çözünen silisyum miktarının da artacağını göstermektedir. Bununla birlikte NaOH konsantrasyonu için bulunan x_1 katsayısının 11,55 gibi pozitif değerde olması NaOH konsantrasyonunun sıcaklığa oranla daha az etkili bir parametre olduğunu ve çözünen silisyum yüzdesini daha az arttırdığı anlaşılmaktadır. Zaman için x_3 katsayısının 8,57 olması zamanın yine çözünen silisyum yüzdesi üzerinde pozitif bir etkisi olduğunu göstermektedir. Katı/sıvı reaktan oranı için x_4 katsayısı -4,74 gibi negatif bir değerde olduğundan katı/sıvı reaktan oranının çözünen silisyum yüzdesi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Parametreler ikili olarak incelendiğinde; pozitif yönde en etkili parametrelerin NaOH konsantrasyonu ile sıcaklığın (x_1, x_2), daha sonra ise NaOH konsantrasyonu ile zamanın (x_1, x_3) olduğu görülmektedir. Diğer tüm ikili parametreler ise çözünen silisyum yüzdesi üzerinde negatif bir etkiye sahiptir.

Ayrıca, silisyum için elde edilen model denklemlerinin korelasyon katsayıları 0,96 ve 0,97 olup 1'e yakın bir değerdir. Hesaplanan F değerlerinin (26,33, 29,39) çizelge F değerinden (5,6151) daha büyük olması da denklemlerin %99,9 oranında anlamlı olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, deneysel koşullarda elde edilen çözünmüş alüminyum miktarı ile model denklemde her bir deney için ayrı olarak hesaplanan alüminyum miktarlarının karşılaştırılması Çizelge 7.5'de, çözünmüş silisyum miktarı ile model denklemde her bir deney için ayrı olarak hesaplanan silisyum miktarlarının karşılaştırılması Çizelge 7.6'da gösterilmiştir. Hesaplanan ve elde edilen değerlerin toplamına bakıldığında deneysel tasarım kapsamındaki otuz tane deney için alüminyum da 0,31 mg/L'lik silisyumda ise 0,29 mg/L'lik bir fark görülmektedir. Bu ise her bir deney için hesaplanan ve elde edilen alüminyum miktarları arasındaki farkın 0,01 mg/L ve her bir deney için hesaplanan ve elde edilen silisyum miktarları arasındaki farkın 0,009 mg/L olduğu anlamını taşımaktadır.

Alüminyum için 110,22 mg/L ortalama bir değer için 0,01 mg/L yaklaşık 1/10000 oranında bir hataya karşılık gelmektedir. Silisyum için 617,14 mg/L ortalama bir değer için 0,009 mg/L yaklaşık 1/100000 oranında bir hataya karşılık gelmektedir.

Çözünen alüminyum/silisyum yüzdelerine göre elde edilen 7.2 ve 7.4 numaralı model denklemlere bakıldığında deneysel tasarım kapsamındaki otuz tane deney için alüminyum da %1,53'lük silisyumda ise %5,28'lik bir fark görülmektedir. Bu ise her bir deney için hesaplanan ve elde edilen çözünen alüminyum yüzdeleri arasındaki farkın %0,051 ve her bir deney için hesaplanan ve elde edilen çözünen silisyum yüzdeleri arasındaki farkın %0,176 olduğu anlamını taşımaktadır.

Alüminyum için %32,5 ortalama bir değer için %0,051 mg/L yaklaşık 1/1000 oranında bir hataya karşılık gelmektedir. Silisyum için %43,97 ortalama bir değer için %0,176 yaklaşık 4/1000 oranında bir hataya karşılık gelmektedir.

Bu verilerden görüldüğü üzere çözünen alüminyum/silisyum miktarları göz önünde bulundurularak elde edilmiş 7.1 ve 7.3 model denklemleri daha doğru bir sonuç vermektedir.

Yapılan deneysel tasarım çalışmasında elde edilen veriler ışığında Çizelge 7.7’de her deney için hesaplanan Si/Al oranları verilmiştir. Bu çizelgeye göre 30 deneyin 28’inde Si/Al oranı azalmıştır. Si/Al oranındaki en büyük azalışlar 75°C’de yapılan deneylerde görülmüş olup yakalanan en düşük oran 1,14 olmuştur. Klinoptilolit başlangıçtaki Si/Al oranı 4,2085 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.7 Yapılan deneylerde hesaplanan Si/Al oranları

Deney No	NaOH (M) x_1	Sıcaklık (°C) x_2	Zaman (saat) x_3	Katı/sıvı reaktan oranı (g/L) x_4	Si/Al Oranı
1	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0863
2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9501
3	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6983
4	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2516
5	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6070
6	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9924
7	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	3,9965
8	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	3,5914
9	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	4,3670
10	1,0	-1,0	-1,0	1,0	4,4515
11	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	3,5553
12	1,0	1,0	-1,0	-1,0	2,3234
13	-1,0	1,0	-1,0	1,0	4,0446
14	1,0	1,0	-1,0	1,0	2,9191
15	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	3,8571
16	1,0	-1,0	1,0	-1,0	2,9951
17	-1,0	-1,0	1,0	1,0	3,9054
18	1,0	-1,0	1,0	1,0	3,6614
19	-1,0	1,0	1,0	-1,0	3,2741
20	1,0	1,0	1,0	-1,0	1,1465
21	-1,0	1,0	1,0	1,0	3,9303
22	1,0	1,0	1,0	1,0	2,5328
23	-1,0	0,0	0,0	0,0	3,9749
24	1,0	0,0	0,0	0,0	3,1971
25	0,0	0,0	0,0	-1,0	3,7741
26	0,0	0,0	0,0	1,0	3,7280
27	0,0	-1,0	0,0	0,0	3,6954
28	0,0	1,0	0,0	0,0	2,9080
29	0,0	0,0	-1,0	0,0	3,2458
30	0,0	0,0	1,0	0,0	2,8906
Orijinal değeri					4,2085

8. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada klinoptilolitten alüminyum ve silisyumun sodyum hidroksit çözeltisi ile katı sıvı ekstraksiyonunun ilerleyişi, çözeltideki alüminyum ve silisyum miktarlarının artışı izlenerek incelenmiş ve katı sıvı ekstraksiyon kinetiğine uygun bir model denklemi belirlenmiştir.

Parametrelerden birinin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulması ile saptanan bireysel etkiler, tüm parametrelerin aynı anda etkili olduğu katı sıvı ekstraksiyon ortamındaki gerçek etkileşimleri yansıtmaktan uzak olduğu için deneysel tasarım yöntemine ihtiyaç duyulmuştur. Deneysel tasarım yöntemi olarak merkezi bileşik tasarım seçilmiştir. Üç seviye üzerinden yapılan deneysel tasarım çerçevesinde, deneysel parametrelerin katı sıvı ekstraksiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Aynı deneysel şartlar altında sabit sodyum hidroksit konsantrasyonu ve katı/sıvı reaktan oranı varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen veriler, sıcaklığın artmasının katı sıvı ekstraksiyona pozitif yönde etki ettiğini göstermiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda ekstraksiyon işlemi ilk dakikalarda düşük sıcaklıklara oranla daha hızlı gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresinin sonunda hem alüminyum hem de silisyum için düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru çıkıldıkça dönüşüm oranlarının arttığı Şekil 7.3 ve 7.4'te görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızı daha yavaş olmasına karşın reaksiyon süresinin sonuna kadar dönüşüm oranı artan bir şekilde devam etmiştir.

Sabit sıcaklık ve katı/sıvı reaktan oranı varlığında yapılan çalışmalarda, değişen sodyum hidroksit konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde konsantrasyonun artmasıyla çözünen alüminyum ve silisyumun da arttığı gözlenmiştir. Silisyum için 2 ve 3 M konsantrasyonlarında dönüşüm oranının birbirine çok yakın olduğu da Şekil 7.2'de görülmektedir.

Sabit sıcaklık ve sodyum hidroksit konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda, değişen katı/sıvı reaktan oranının etkisi belirgin bir şekilde gözlenmemiştir. Ekstraksiyon süresinin sonunda alüminyum için bakıldığında 3 ve 5 g/L katı/sıvı reaktan oranlarının değerleri hemen hemen aynı olup 4 g/L'nin bu değerlerin altında kaldığı görülmektedir. Silisyum için ekstraksiyon süresinin sonundaki değerlere bakıldığında ise üç değer de birbirine çok yakın olmakla beraber en yüksek dönüşüme alüminyumun aksine 4 g/L katı/sıvı reaktan oranında ulaşıldığı Şekil 7.6'da görülmektedir.

Deneysel tasarım dışı yapılan ek çalışmalarda incelenen partikül boyutunun etkisine bakıldığında alüminyum için sırasıyla 38-45 µm, 90-125 µm ve 150-180 µm'lik partikül boyutlarının büyümesiyle alüminyum dönüşümünün azaldığı Şekil 7.7'de görülmektedir. Silisyum dönüşümü için de benzer bir etki görülmekle birlikte 38-45 µm ve 90-125 µm'lik partikül boyutları ekstraksiyon süresi sonunda aynı dönüşüm oranına ulaştıkları görülmektedir.

Deneysel tasarım neticesinde elde edilen model denklemlere göre katı sıvı ekstraksiyonu etkileyen en önemli parametre hem alüminyum hem de silisyum dönüşümleri için sıcaklık olarak göze çarpmıştır.

Farklı sıcaklık ve sodyum hidroksit konsantrasyonlarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen klinoptilolit BET yüzey alanının sadece sıcaklıkla ciddi bir şekilde arttığı gözlenmiş olup BET yüzey alanı analizi de yukarıda yapılan yorumu destekler niteliktedir.

Deneysel tasarım sonucunda elde edilen model denklemlerde her bir deney için ayrı olarak hesaplanan alüminyum ve silisyum miktarları ile deneysel şartlarda elde edilen çözünmüş alüminyum ve silisyum miktarları karşılaştırıldığında, her bir deney için sırasıyla 0,01 mg/L ve 0,009 mg/L hata payı görülmektedir. Bu da alüminyum için 0,0001, silisyum için ise 0,00001 oranında hata payı oluşturmaktadır. Yine deneysel tasarım sonucunda elde edilen model denklemlerde her bir deney için ayrı olarak hesaplanan çözünen alüminyum ve silisyum yüzdeleri ile deneysel şartlarda elde edilen çözünen alüminyum ve silisyum yüzdeleri karşılaştırıldığında, her bir deney için sırasıyla %1,53 ve %5,28 hata payı görülmektedir. Bu da alüminyum için 0,001, silisyum için ise 0,004 oranında hata payı oluşturmaktadır Model denklemler ANOVA analizleri sonucunda %99,9 oranında anlamlı olarak tanımlanmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında yapılan deneyler sonucunda en düşük Si/Al oranlarına (izelge 7.7) 75°C'de yapılan deneyler sonucunda ulaşıldığı görülmüştür. Bu oranı daha aşağılara çekmek için daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmasının faydalı olacağı düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- Abacıoğlu, K. (2007), Raney-Kobalt Tipi Katalzörlerin Hazırlanmasında Katı-Sıvı Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Abello, S., Bonilla, A. ve Perez-Ramirez, J., (2009), “Mesoporous ZSM-5 Zeolite Catalysts Prepared by Desilication with Organic Hydroxides and Comparison with NaOH Leaching”, *Applied Catalysis A: General*, 364: 191-198
- Abello, S., Groen, J.C., Villaescusa, L.A. ve Perez-Ramirez, J., (2008), “Mesoporous Beta Zeolite Obtained by Desilication”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114: 93-102
- Açıkalin, K., (2003), Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Arısoy, Ç., (2005), Karboksilli Asitlerin Ekstraksiyonunda Çözücü Seçimi ve Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Auerbach, S.M., Carrano, K.A. ve Dutta, P.K., (2003), *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Ayan, S., (2002), “Fidan Yetiştiriciliği ve Ağaçlandırma Çalışmalarında Zeolit Mineralinin Kullanımı”, *G. Ü. Orman Fak. Dergisi*, 2(1): 78–88, Kastamonu.
- Barthomeuf, D., (1996), “Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis”, *Catalysis Reviews*, 38(4): 521 - 612
- Box, G.E.P ve Draper, N.R., (1987), *Emprical Model Building and Response Surfaces*, John Wiley & Sons, New York.
- Box, G.E.P., Hunter W.G. ve Hunter J.S., (1978), *Statistics for Experiments: An Introduction to Design Data Analysis and Model Building*, John Wiley and Sons, New York.
- Breck, D.W., (1974), *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York, 593-723.
- Choudhary, V.R ve Chaudhari, S.K., (1983), “Leaching of Raney Ni-Al Alloy with Alkali: Kinetics of Hydrogen Evolution”, *Journal of Chem. Tech. Biotech.*, 33A:339-349.
- Cizmek, A., Komunjer, L. ve Subotic, B., (1991), “Kinetics of Zeolite Dissolution: Part I. Dissolution of Zeolite A in Hot Sodium Hydroxide”, *Microporous and Mesoporous Materials* 11:3, 201-302

Cochran, W.G. ve Cox, G.M., (1957), *Experimental Design*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York.

Çakal, E., (1994), *Silybum Marianum'tin Ekstraksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Çakıcıoğlu-Özkan, F. ve Ülkü, S., (2005), "The Effect of HCl Treatment on Water Vapor Adsorption Characteristics of Clinoptilolite Rich Natural Zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials* 77: 47-53.

Çetinel, G., (1993), "Dünya'da ve Türkiye'de Zeolit", MTA Genel Müd. Fizibilite Etüdleri Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, Ankara

DPT, (1996), "Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu", Yayın no: DPT 24211-ÖİK 480

Dyer, A. ve Wiley, J., (1988), *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Sons Inc., U.K.

Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg, A.E., Franson, M.A.H., (2005), *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA

Ersoy, B., Demir, C. ve Çelik, M.S., (2001), "Klinoptilolitin HTAB Adsorpsiyonuna Farklı Katyon Formlarının ve Farklı Değerlikli Tuzların Etkisi", 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu: 118.

Flanigen, E.M., (1991), *Zeolites and Molecular Sieves An Historical Perspective*, *Introduction to Zeolite Science and Practice* 13-34.

Földesova, M., Dillinger, P. ve Lukac, P., (1999), "Properties of NaOH-treated Slovak Zeolitic Tuff and Its Sorption Ability Towards Some Cations", *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, 303-318.

Hernandez-Beltran, N.A., Olguin, M.T. ve Rosas-Aburto, A., (2008), "Effect of Acid Phosphate Media on The Stability of Clinoptilolite-rich Tuff", *J.Incl. Phenom. Macrocycle Chem.* 61: 93-100.

Hogg, R.V. ve Ledolter, J., (1989), *Engineering Statistics*, Macmillan Publishing Company, New York.

- Kalender, Ö.B., (2002), Haşhaş (Papaver Somniferum L.) Tohum Yağı Ekstraksiyonu ve Yağın Kompozisyonunun Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karaca, F., (2000), Soma Linyitinin Biyokütlesel Bir Atıkla Ortak Beslenmesi ve Sıvılaştırma Verimlerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kooyman, P.J., Van der Waal, P. ve Van Bekkum, H., (1997), “Acid Dealumination of ZSM-5”, Zeolites 18: 50-53
- Köktürk, U., (1995), “Zeolit Madenciligi ve Çevre Sağlığına Etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu”, 21-22 Nisan
- Kuehl, R.O., (2000), Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and Analysis, 2nd Edition, Duxbury, New York.
- Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, I., Pettersen, J. ve Bergman, R., (1998), “Experimental Design and Optimization”, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 42:3-40.
- McCabe, L.W., Smith, J.C. ve Harriot, P., (1993), Unit Operation of Chemical Engineering, New York
- Melian-Cabrera, I., Espinosa, S., Groen, J.C., Linden, B., Kapteijn, F. ve Moulijn, J.A., (2006), “Utilizing Full-exchange Capacity of Zeolites by Alkaline Leaching: Preparation of Fe-ZSM5 and Application in N₂O Decomposition”, Journal of Catalysis 238: 250-259
- Miller, I.J. ve Fellows, S.K., (1985), “Catalytic Effect During Cellulose Liquefaction”, Fuel, 64:1246-1250
- Montgomery, D.C., (1991), Design and Analysis of Experiments, John Wiley Sons.
- Morgan, E., (1991), Chemometrics: Experimental Design, John Wiley & Sons, New York.
- Özkırım, İ. ve Yörükoğulları, E., (2005), Manisa-Gördes Doğal Zeolitinin (Klinoptilolit) BET İzoterm Karakteristikleri
- Ponthieu, E. ve Grange, P., (1992), Modification of Offretite and Omega Zeolites: Part II. An X.P.S. Characterization
- Rakoczy, R.A. ve Traa, Y., (2003), “Nanocrystalline Zeolite A: Synthesis, Ion Exchange and Dealumination”, Microporous and Mesoporous Materials 60: 69–78

Richard, H., (1983), *Zeolites in Industrial Minerals and Rocks, Metalurgical and Petroleum Engineers Inc. , Vol 2, New York.*

Rozic, M., Cerjan-Stefanovic, S., Kurajica, S., Rožmaric Maeefat, M., Margeta, K. ve Farkaš A., (2005), “Decationization and Dealumination of Clinoptilolite Tuff and Ammonium Exchange on Acid-modified Tuff”, *Journal of Colloid and Interface Science* 284: 48–56

Sand, L.B. ve Mumpton, F.A., (1976), *Natural Zeolites Occurence, Properties, Use, Pergamon Press.*

Shing, R.K. ve Rizvi, S.H., (1995), *Bioseperation Process In Foods, Basic Symposium Series, Marcel Dekker Inc.*

Şenyılmaz, A., (2006), *Kanban Üretim Kontrol Sisteminin Deneysel Tasarım Teknikleri ile Analizi ve Bir İşletmeye Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Şirvancı, M., (1997), *Kalite İçin Deney Tasarımı: Taguchi Yaklaşımı, Literatür Yayınları, İstanbul.*

Tümsek, F., (2001), *Doymuş Hidrokarbonların A Tipi Zeolitlerde Adsorpsiyonunda Termodinamik Parametrelerin Gaz-Katı Kromatografisi ile Belirlenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Uygun Salt, İ., (2000), *Raney-Gümüş Katalizörün Hazırlanmasında Ekstraksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.*

Watanabe, Y., Yamada, H., Tanaka, J. ve Moriyoshi, Y., (2005), “Hydrothermal Modification of Natural Zeolites to Improve Uptake of Ammonium Ions”, *J.Chem. Technol. Biotechnol* 80:376–380

Won, P.J. ve Wakelyn, P.J., (1997), *Techonology and Solvents For Extracting Oilseed and Nonpetroleum Oils, AOCS Pres.*

Yörükoğulları, E., (1997), “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”, *Anadolu Üniversitesi Yayınları* 58: 988, Eskişehir

Yücel, H. ve Çulfaz, A., (1984), “Doğal ve Yapay Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları”, *ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki*, 3:10: 1-20.

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.zeolite.info.tr.tc
- [2] en.wikipedia.org/wiki/Zeolite
- [3] www.mta.gov.tr/v1.0/daire_baskanliklari/metut/maden_yataklari_hrt/zeolit.jpg
- [4] 209.85.129.132/search?q=cache:XJ_kI5JX2q4J:w3.gazi.edu.tr/~sezginay/yayinlar/zeo
- [5] www.iza-structure.org/databases
- [6] www.rotamadencilik.com/cevre.html
- [7] www.clinoptilolit.com/turkce/kullanim.htm
- [8] www.inoteconline.com

EKLER

Ek 1 İstatistikte F çizelgesi

Ek 1 İstatistikte F çizelgesi

Bu çizelgeden, seçilen önem seviyesinde regresyona (model) ait serbestlik derecesi ile (V_1) kalana (hata) ait serbestlik derecesinin (V_2) kesişiminden, F çizelge değeri bulunur (Box ve Draper, 1987).

Çizelge 1 F dağılımı (%0,1)

$V_1 \backslash V_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24
1	4053*	5000*	5404*	5625*	5764*	5859*	5929*	5981*	6023*	6056*	6107*	6158*	6209*	6235*
2	998.5	999.0	999.2	999.2	999.3	999.3	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.5
3	167.0	148.5	141.1	137.1	134.6	132.8	131.6	130.6	129.9	129.2	128.3	127.4	126.4	125.9
4	74.14	61.25	56.18	53.44	51.71	50.53	49.66	49.00	48.47	48.05	47.41	46.76	46.10	45.77
5	47.18	37.12	33.20	31.09	29.75	28.84	28.16	27.64	27.24	26.92	26.42	25.91	25.39	25.14
6	35.51	27.00	23.70	21.92	20.81	20.03	19.46	19.03	18.69	18.41	17.99	17.56	17.12	16.89
7	29.25	21.69	18.77	17.19	16.21	15.52	15.02	14.63	14.33	14.08	13.71	13.32	12.93	12.73
8	25.42	18.49	15.83	14.39	13.49	12.86	12.40	12.04	11.77	11.54	11.19	10.84	10.48	10.30
9	22.86	16.39	13.90	12.56	11.71	11.13	10.70	10.37	10.11	9.89	9.57	9.24	8.90	8.72
10	21.04	14.91	12.55	11.28	10.48	9.92	9.52	9.20	8.96	8.75	8.45	8.13	7.80	7.64
11	19.69	13.81	11.56	10.35	9.58	9.05	8.66	8.35	8.12	7.92	7.63	7.32	7.01	6.85
12	18.64	12.97	10.80	9.63	8.89	8.38	8.00	7.71	7.48	7.29	7.00	6.71	6.40	6.25
13	17.81	12.31	10.21	9.07	8.35	7.86	7.49	7.21	6.98	6.80	6.52	6.23	5.93	5.78
14	17.14	11.78	9.73	8.62	7.92	7.43	7.08	6.80	6.58	6.40	6.13	5.85	5.56	5.41
15	16.59	11.34	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.47	6.26	6.08	5.81	5.54	5.25	5.10
16	16.12	10.97	9.00	7.94	7.27	6.81	6.46	6.19	5.98	5.81	5.55	5.27	4.99	4.85
17	15.72	10.66	8.73	7.68	7.02	6.56	6.22	5.96	5.75	5.58	5.32	5.05	4.78	4.63
18	15.38	10.39	8.49	7.46	6.81	6.35	6.02	5.76	5.56	5.39	5.13	4.87	4.59	4.45
19	15.08	10.16	8.28	7.26	6.62	6.18	5.85	5.59	5.39	5.22	4.97	4.70	4.43	4.29
20	14.82	9.95	8.10	7.10	6.46	6.02	5.69	5.44	5.24	5.08	4.82	4.56	4.29	4.15
21	14.59	9.77	7.94	6.95	6.32	5.88	5.56	5.31	5.11	4.95	4.70	4.44	4.17	4.03
22	14.38	9.61	7.80	6.81	6.19	5.76	5.44	5.19	4.99	4.83	4.58	4.33	4.06	3.92
23	14.19	9.47	7.67	6.69	6.08	5.65	5.33	5.09	4.89	4.73	4.48	4.23	3.96	3.82
24	14.03	9.34	7.55	6.59	5.98	5.55	5.23	4.99	4.80	4.64	4.39	4.14	3.87	3.74

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	29.04.1985	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1999 – 2003	Cent Koleji
Lisans	2003 – 2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2008 – 2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı