DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÖMÜR UÇUCU KÜLLERİNDEN ZEOLİT SENTEZİ OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Ömer Emin SAYGILI

Haziran, 2012
İZMİR

KÖMÜR UÇUCU KÜLLERİNDEN ZEOLİT SENTEZİ OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı

Ömer Emin SAYGILI

Haziran, 2012

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ÖMER EMİN SAYGILI, tarafından **DOÇ. DR. ABDULLAH SEYRANKAYA** yönetiminde hazırlanan **"KÖMÜR UÇUCU KÜLLERİNDEN ZEOLİT SENTEZİ OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA

Yönetici

Prof. Dr. E. İlknur CÖCEN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Uğur MALAYOĞLU

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu günlere ulaşmamda çok büyük emekleri ve destekleri olan

Annem** ve **Babama…

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını bana öneren, çalışma esnasında her türlü desteği veren, bilgi ve deneyimlerini paylaşan aynı zamanda hiçbir desteği esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve kolaylığı sağlayan, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, her aşamada yapıcı ve yönlendirici katkılarından dolayı Sayın Dr. Erkan GÜLER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından 2008.KB.FEN.036 proje numarası ile desteklenmiştir; desteklerinden dolayı Dokuz Eylül Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen Sayın Araş. Gör. V. Taylan ENGİN'e teşekkür ederim.

SEM analizleri esnasında yardımcı olan Sayın Uzm. Dr. Hatice YILMAZ'a ve XRD analizleri yapılması ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarından dolayı Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Araş. Gör. Orkut SANCAKOĞLU ve Sayın Yrd. Doç. Dr Işıl BİRLİK'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince büyük sabır ve destek veren annem Müşerref SAYGILI, babam Ali İhsan SAYGILI ve kardeşim Elif UYAN'a sonsuz ve en içten teşekkürü borç bilirim.

Ömer Emin SAYGILI

KÖMÜR UÇUCU KÜLLERİNDEN ZEOLİT SENTEZİ OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Zeolitler, mikro boşluklara sahip alüminosilikat mineralleridir. Genellikle kafes yapılarında silisyum, aluminyum ve oksijen, kılcal boşluklarında ise katyonlar, su ve/veya diğer moleküller bulunur. Bilinen 170'in üzerinde sentetik zeolit, 40'ın üzerinde ise doğal zeolit minerali bulunmaktadır. Zeolitler petrokimya endüstrisi, iyon değişimi, gazların ve solventlerin ayrımı ve uzaklaştırılmasında, su arıtma işlemlerinde, yapı endüstrisinde, değerli taş olarak, tarımda, akvaryum filtrasyon sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolitler Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} gibi katyonların içine yerleştirilebildiği boşluklu bir yapıya sahiptir.

Bu çalışma uçucu kül gibi düşük maliyetli malzemelerden zeolit ve zeolitik malzeme sentezlemeyi konu almaktadır. Uçucu küller 2 farklı teknikle aktive edilmiş olup bunlar: bazik füzyonu takiben hidrotermal sentezleme ve klasik bazik hidrotermal sentezleme süreçleridir. Sentezleme prosesi, reaksiyon sıcaklığı, zamanı, baz konsantrasyonu ve katı/sıvı oranı gibi çok sayıda parametre denenerek optimize edilmiştir.

Türkiye'de bulunan termik santrallerinde yılda yaklaşık 15 milyon ton civarında uçucu kül açığa çıkmaktadır. Bu miktarda malzeme depolanma problemleri, çevreye olan olumsuz etkileri ve ekonomik sorunları da beraberinde getirmektedir.

Bu çalışmada, Ege Bölgesine bulunan bazı termik santral (TS) tesislerinde (1034 MW Soma TS; 630 MW Yatağan TS ve 630 MW Kemerköy TS) meydana gelen uçucu küllerden füzyon/hidrothermal işlemlerle sentetik zeolit üretim şartları ve elde edilen zeolitik ürünlerin katyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Uçucu kül, zeolit, zeolit sentezi, hidrotermal sentez

INVESTIGATION OF ZEOLITE SYNTHESIS CONDITIONS FROM COAL FLY ASH

ABSTRACT

Zeolites are microporous, aluminosilicateminerals. Generally they contain silicon, aluminium and oxygen in their framework and cations, water and/or other molecules within their pores. Zeolites are used in various applications in petrochemical industry, ion-exchange and separation and removal of gases and solvents, water treatment, nuclear industry, agriculture, human and animal health, heating and cooling, cleaning materials industry, construction industry, precious stones, fields, aquarium filtration. Zeolites have a porous structure that can accommodate a wide variety of cations, such as Na+, K+, Ca2+, Mg2+ and others.

One of the important processes used to carry out zeolite synthesis is sol-gel processing. The preparation of synthetic zeolites from chemical reagents is expensive. Therefore, in order to reduce costs, it is necessary to use cheaper aluminosilicate bearing raw materials, such as clay minerals, fly ash etc., to produce synthetic zeolites.

This research concerns the synthesis of zeolites and zeotypes derived from low-cost materials like fly ash. The raw materials were activated by two different routes: alkaline fusion prior to hydrothermal synthesis and classic alkaline hydrothermal synthesis. The process of synthesis was optimized by applying a wide range of experimental conditions with a wide range of reaction temperature, time, mineralizer concentration and solid/solution ratio.

Over fifteen million tonnes of fly ash are generated annually from coal combustion by Turkey thermal power plants and its disposal poses major challenges and serious environmental and economic problems.

In this study, conditions for synthetic zeolite production from fly ashes generated from some thermal power plants in Aegean Region (A thousand and thirty four MW Soma TPP; six hundred and thirty MW Yatağan TPP and six hundred and thirty MW Kemerköy TPP) by fusion/hydrothermal processes were investigated.

Keywords: Coal fly ash, zeolite, zeolite synthesis, hydrothermal synthesis

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ SINAV SONUÇ FORMU ..... **ii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
ÖZ ..... **v**
ABSTRACT ..... **vi**

BÖLÜM BİR-GİRİŞ VE AMAÇ 1

BÖLÜM İKİ-ZEOLİT VE UÇUCU KÜLLER 4

2.1 Zeolit 4
2.1.1 Zeolit Tarihçesi 4
2.1.2 Doğal Zeolitlerin Oluşumu 5
2.1.3 Sentetik Zeolit Üretimi 6
2.1.4 Zeolit Oluşumunda Si/Al Oranının Önemi 7
2.1.5 Zeolitik Malzeme Üretimi İçin Kaynaklar 9
2.1.5.1 Alüminyum Kaynakları 9
2.1.5.2 Silisyum Kaynakları 9
2.1.5.3 Katyon Kaynakları 9
2.1.6 Uçucu Küllerderden Zeolitik Malzeme Sentezi 10
2.1.7 Zeolit Karakterizasyonu 12
2.1.8 Zeolitlerin Kimyasal Bileşimleri ve Kristal Yapıları 14
2.1.9 Zeolitlerin Sınıflandırılması 16
2.1.10 Zeolitlerin Kullanım Alanları 19
2.1.10.1 Adsorbent Uygulamaları 20

2.1.10.2 Katalitik Uygulamalar 21
2.1.10.3 İyon Değişim Uygulamaları 23
2.2 Kömür Külleri 25
2.2.1 Kömür Kül Türleri 25
2.2.2 Uçucu Küller 26
2.2.2.1 Uçucu Küllerin Mineralojik Bileşimi 28
2.2.2.2 Uçucu Küllerin Morfolojik Bileşimi 29
2.2.2.3 Uçucu Küllerin Sınıflandırılması 32
2.2.2.3.1 ASTM C 618 Sınıflandırmasına Göre Uçucu Küller 32
2.2.2.3.2 TS EN 197-1 Sınıflandırmasına Göre Uçucu Küller 32
2.3 Uçucu Küllerden Zeolitik Malzeme Üretiminin Literatürdeki Yeri 33

BÖLÜM ÜÇ-DENEYSEL ÇALIŞMALAR 46

3.1 Malzeme ve Yöntem 46
3.1.1 Malzeme 46
3.1.2 Yöntem 58
3.1.2.1 Kimyasal Analiz Yöntemleri 58
3.1.2.2 Mineralojik Analiz Yöntemi 59
3.1.2.3 Morfolojik Analiz Yöntemi 60
3.1.2.4 Kömür Uçucu Küllerinden Zeolitik Malzeme Üretim Yöntemleri 60
3.1.2.4.1 Alkali Füzyon Sonrası Hidrotermal Yöntemi 61
3.1.2.4.2 Doğrudan Hidrotermal Yöntemi 61
3.1.2.5 Ön Hazırlama İşlemleri 65
3.1.2.5.1 HCl Liçi 65
3.1.2.5.2 Su Liçi 68

3.1.2.6 Su Adsorpsiyonu/Desorpsiyonu 71
3.1.2.7 Katyon Değişim Kapasitesi 72

BÖLÜM DÖRT-BULGULAR VE İRDELEME 75

4.1 Alkali Füzyon Sonrası Hidrotermal Sentez Deney Sonuçları 78
4.1.1 NaOH Oranının Etkisi 78
4.1.2 Sıcaklığın Etkisi 82
4.1.2.1 Düşük Sıcaklıklarda Alkali Füzyon Sonrası Hidrotermal Sentez Deney Sonuçları 82
4.1.2.2 Yüksek Sıcaklıklarda Alkali Füzyon Sonrası Hidrotermal Sentez Deney Sonuçları 105
4.1.3 Sürenin Etkisi 111
4.2 Doğrudan Hidrotermal Deney Sonuçları 117
4.2.1 NaOH Derişimin Etkisi 117
4.2.2 Sıcaklığın Etkisi 118
4.2.3 Süre Etkisi 120
4.3 Ön Hazırlama Deney Sonuçları 125
4.3.1 Ön Hazırlama İşlemleri 125
4.3.1.1 HCl Liçi 127
4.3.1.2 Su Liçi 140
4.3.2 Ön Hazırlama İşlemlerinin Zeolitik Malzeme Üretimine Etkileri 141
4.4 Zeolitik Malzeme Sentezi Sonrası Tane Boyut Dağılımı 159

BÖLÜM BEŞ-SONUÇLAR VE ÖNERİLER 162

KAYNAKLAR 169

BÖLÜM BİR

GİRİŞ VE AMAÇ

Zeolitler ana kullanım olarak adsorbent, iyon değiştirici ve katalitik reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Zeolit türlerinden fajasit (yapısal kodu FAU) 7,4A°'ne yaklaşan kanal açıklıkları ve 0,25 cm^3/g'a yaklaşan yüksek mikrogözenek miktarları ile dikkat çekmektedir (Marion, Michel, Philippe, Joel ve Isabelle, 2007).

Zeolitler, yapısal özellikleri sayesinde, çevre kirliliğinin temizlenmesi süreçlerinde geniş bir yelpazede kullanılmaktadır: su şartlandırma, atık su arıtma (amonyum iyonları, radyoaktif elementler, ağır metaller, petrol türevi kirleticilerin uzaklaştırılması gibi), su ve tarım alanında, gazların adsorpsiyonu ve diğer uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır (Adamczyk ve Bialecka, 2005).

Dünyanın birçok yerlerinde doğal zeolit madenciliği yapılmaktadır fakat endüstriyel seviyede kullanılan birçok zeolit farklı silisyum ve alüminyum bileşenli malzemelerden alkali ortamda sentezlenenlerdir. Hem doğal hem de sentetik zeolitler katalizör, sıvı ve katı adsorpsiyonu, iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır (Berck 1974 ve Molina2003). Bu yüzden zeolit üretimi uçucu kül kaynaklı olarak kullanılması uçucu kül atık yönetiminin temel nedenini oluşturmaktadır (Molina ve Poole, 2004).

Doğal zeolitler (KDK değerleri 2000-3000 $mmolC.kg^{-1}$), tarımda, su arıtımında, kâğıt üretiminde, gas adsorbenti ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Sentetik zeolitler ise önemli miktarda moleküler elek, katalizör ve deterjan üretiminde kullanılmaktadır (Amrhein ve ark., 1996).

Önceleri kömür uçucu külleri dolgu malzemesi olarak kullanılmaktayken, çevresel sorunlar ve depolama maliyetlerinin artması üzerine farklı kullanım alanları aranmaya başlanmıştır. Uçucu küller genel olarak, puzolanik özelliğinden dolayı çimento katkı maddesi olarak kullanılmışlardır. Fakat alternatif kullanım alanları

Araştırılması sonucunda, uçucu küllerin zeolit sentezinde kullanılabileceği üzerine odaklanılmıştır (Metta, Teerapong, Paisan ve Jumras, 2003).

Uçucu küllerde sentez süreci, volkanik kayalar ve kil mineralleri gibi jeolojik malzemelerden zeolit gelişmesi üzerine yoğun araştırmalar göz önüne alındığında, önemli bir geçmişe sahiptir. Uçucu külün kimyasal bileşiminin bazı volkanik kayalarla benzerlik göstermesi, uçucu külden zeolit sentezine yol göstermiştir. Uçucu küller, zeolit sentezi için içeriği yüksek alüminosilikat cam gibi reaktif fazları ve uçucu kül partiküllerinin yüksek özgül yüzey alanı göz önüne alındığında uygun bir başlangıç materyalidir (Querol ve ark., 1997).

Dünya üzerinde yüksek miktarlardaki uçucu küllerin geri dönüşümünü sağlamak amacıyla gerçekleştirilen alternatif uygulamaların olması gerekmektedir. Uçucu küllerden zeolit üretimi, çevre teknolojilerinde yüksek değerli ürünlerin kullanımı için en önemli potansiyel uygulamalarından biridir. Uçucu küllerden zeolit üretimi, volkanik kül kaynaklarından oluşan doğal zeolitler veya farklı yüksek Si-Al materyallerden oluşumları ile benzerlik göstermektedir. Hem volkanik kül hem de kömür uçucu külleri ince taneli ve yüksek miktarda camsı alüminyumsilikat içermektedir. Doğal zeolitlerin oluşum süreçlerinden biri, volkanik küllerin camsı yapısının yüksek sıcaklıktaki yer altı suyu etkisi ile dönüşümüdür. Bu dönüşüm doğal zeolitlerin oluşumunun binlerce yıllar sürmesine neden olmaktadır. Laboratuar koşullarında sentezleme işlemleri ise dönüşüm sürelerini düşürmektedir. Bu dönüşün süreleri binlerce yıllardan, günlere hatta saatler sürelerine düşürmektedir (Nikolaos, Charalampos, Grigoris S. ve Angeliki, 2009).

Kömür uçucu küllerinden sentetik zeolit elde edilmesine ilişkin ilk çalışmalar 1895 yıllarında Höller ve Wirchhing adlı araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar klasik hidrotermal yöntemi kullanarak farklı sıcaklık şartlarında, farklı derişimlerde aktivatörler kullanarak 8-40 gün arasında değişen kristallenme süreleri kullanmışlardır. Bu çalışmalar zeolit formasyonunun (dönüşüm oranı, morfoloji) reaksiyon şartlarına bağlı olduğunu göstermiştir (Xavier, Felicia, Andres ve Angel L.,1997).

Shigemoto ve Hayashi 1993 yılında, sentezleme işleminden önce füzyon aşaması yapmıştır. Buna göre sodyum hidroksitle füzyon edilen uçucu kül taneleri sodyum tuzları içerisinde silikat ve alumünat gibi yapılara dönüşmektedir. Bu yöntem ile, ticari değeri olan sentetik zeolit türünden olan zeolit X kristallenmesini %62 oranında başarmışlardır (Sutarno ve Arryanto, 2007).

Düşük SiO_2/Al_2O_3 oranlı uçucu küllerden yüksek porozite, yüksek katyon değişim kapasiteli ve polar moleküllerin seçimli adsorpsiyonu yapan zeolitlerinsentezlenebileceğini ifade etmiştir (Höller ve Wirsching, 1985).

BÖLÜM İKİ

ZEOLİT VE UÇUCU KÜLLER

2.1 Zeolit

Zeolitler, alkali metal katyonu içeren, kristal yapılı sulu aluminosilikat mineralleridir. Milyonlarca yıl önce, volkanların patlaması ile ortaya çıkan kül ve lavların, göl veya deniz suları ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşmuşlardır. Zeolitlerin oluşumu sırasındaki sıcaklık, jeolojik konum, su/kül oranı gibi değişiklikler, zeolitlerin bileşimlerine farklı özellikler katmaktadır. Zeolit; zeo "to boil" ve litos "stone" kelimelerinden oluşmuş, Yunanca bir kelimedir.

Zeolit kelimesi, ilk olarak, bir doğal zeolit örneğinin (stilbite) ısıtıldığında buhar açığa çıkardığını keşfeden İsveçli mineralog Axel Cronstedt tarafından kullanılmıştır. Bu malzemeler ısıtıldıklarında yapılarındaki suyu adeta kaynıyormuş gibi köpürterek yapıdan attıkları için "kaynayan taş" anlamına gelen, zeolit ismini verilmiştir (Flanigen, 2001).

2.1.1 Zeolit Tarihçesi

Damour, 1840 yılında, zeolit kristallerini susuzlaştırarak, morfolojilerini ve saydamlıklarını incelemiştir. Way ve Thompson 1850 yılında zeolitlerin toprağın doğal iyon değiştiricileri olduğunu bildirmişlerdir. Eichorn, 1858 yılında, zeolit minerallerinin iyon değiştirme özelliğini incelemiştir ve tersinir olduğunu keşfetmiştir. Weigel ve Steinholf, 1925 yılında zeolitlerin ilk moleküler elek özelliklerini incelemişlerdir. Bu iki araştırmacı, susuzlaştırılmış şabazit kristallerinin, hızlı bir şekilde suyu, metil alkolü ve formik asidi adsorpladığını, benzen, aseton ve eteri adsorplamadığı keşfetmişlerdir. Zeoilterin yapısal özelliklerini incelemeye yönelik çalışmalar, 1930 yılında Taylor ve Paulin tarafından yapılmıştır. Taylor ve Paulin ilk X ışını kırınım yöntemi ile zeolitlerin yapı tayinini yapmışlardır.

1932 yılında, McBain tarafından, zeolitler moleküler çapta elek gibi davranandığını, bu gözenekli katı malzemeleri, moleküler elek olarak tanımlanmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda 1930 yıllarda zeolitlerin iyon değişim, adsorpsiyon, moleküler elek ve yapısal özelliklerini büyük ölçüde belirlenmişti. Ancak o yıllarda zeolitlerin bulunmaları zor olması ve zeolitlerin endüstriyel uygulamaları için yeterli miktarda üretim sağlanamadığından yapay zeolitlere ihtiyaç doğmuştur (Flanigen, 2001).

2.1.2 Doğal Zeolitlerin Oluşumu

Zeolitler, milyonlarca yıl önce oluşan doğal minerallerdir. Volkanik küllerin sulu ortamda değişime uğraması sonucunda oluşmaktadırlar.

Milyonlarca yıl evvel, volkanların patlaması ile ortaya çıkan kül ve lavların, göl veya deniz suları ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşmuşlardır. 1950 yılından önce, zeolit oluşumlarının çoğunun volkanik kayaçların, özellikle bazaltların, boşluklarında ikincil olarak oluştuğu biliniyordu. Son yıllarda ise zeolitlerin, düşük dereceli metamorfik ve sedimanter kayaçların önemli mineralleri oldukları anlaşılmıştır. Sedimanter kayaçlar içerisindeki zeolitler çok ince kristalli olduklarından, sedimanter kayacı oluşturan diğer minerallerden ayırt edilemezler ve kaya görünümünde önemli bir değişiklik oluşturmazlar.

Sedimanter kayalardaki zeolitlerin çoğu, sedimanların gömülmesinden sonra alüminosilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşmaktadır. Volkanik camların çoğu zeolitlerin oluşmasına en uygun alüminasilikatlardır. Bunun dışında kil mineralleri, feldispatlar, feldispatoidler ve Al-Si jelleri uygun koşullarda zeolitlere dönüşmektedir.

Doğal zeolit yataklarının oluşumu, oluşum ortamlarına göre F. A. Mumpton tarafından altı grupta toplanmıştır;

- Kapalı, tuzlu su göllerinde biriken volkanik malzemenin göl suyu ile kimyasal tepkimesi sonucu oluşan zeolit yatakları,
- Açık tatlı veya tuzlu göllerde biriken volkanik malzemenin deniz suyu ile kimyasal tepkimesi sonucu oluşan zeolit yatakları,
- Kıyı veya derin denizel ortamlarda biriken volkanik malzemenin deniz suyu ile kimyasal tepkimesi sonucu oluşan zeolit yataklarıdır,
- Düşük ısı gömülme metamorfizması ile volkanik malzemeden veya kalın sedimanter dizilim içindeki diğer Al-Si'lu malzemeden oluşan zeolit yatakları,
- Hidrotermal suların veya sıcak kaynak sularının etkisi ile Al-Si'lu malzemenin bozunması sonucu oluşan zeolit yatakları.
- Gölsel ve denizel ortamlarda oluşmuş fakat köken kayacın volkanik malzemeden olduğu belirleyici kanıtları izlemeyen zeolit yataklarıdır. Bu zeolit oluşumları çoğunlukla ikinci zaman sedimanları içinde görülmektedirler.

2.1.3 Sentetik Zeolit Üretimi

Sentetik zeolit üretimine ait ilk, çalışma 1862 yılında St Clair Deville tarafından yapılmıştır. St. Claire Deville, 1862 yılında, doğal zeolit olan "Levynit"in ilk hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir Deneyde cam tüp içerisinde, potasyumsilikat (K_2SiO_3) ve alüminyumsilikatın (Al_2SiO_3) sulu çözeltisini 170°C civarındaki sıcaklığa ısıtarak levyinit üretilmiştir.

İngiltere'de Barrer, 1940'lı yıllarda, sentetik zeolit üretimi ve adsorpsiyonu üzerine birçok çalışma yapmıştır. Barer çalışmalarında, havanın safsızlıklarını giderilmesine yönelik çalışmıştır. Barrer'in bu çalışmaları, Union Carbide ve Mobil gibi büyük şirketlerin seçici katalizör sentezine olan ilgilerini artırmıştır.

1940'lı yıllarda faz yüzeylerinin özelliklerinin belirlenmesi için X-Ray ayırım tekniğinin kullanılması sentez çalışmalarındaki başarıyı arttırmıştır.

1950'lerde ve 1960'ların başında, Union Carbide firması, zeolitlerin ekonomik anlamlarının ve kullanımlarının çok büyük olduğunu ispatlayan pek çok çalışma yapmışlardır. Union Carbide firmasının Linde isimli bölümünde, R. M. Milton ve D. W. Breck isimli araştırmacılar, çalışmaları sonucunda üç yeni zeolit sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Linde A, X ve Y isimleri verilen bu zeolitler sentetik zeolitler içinde en yararlı ve en kararlı olanlarının başında gelmektedirler (Breck, 1974).

1962 yılında Mobil firması, sentetik zeolit x'i parçalanma katalizörü reaksiyonlarında kullanmıştır. 1969 yılında Grace ultrastabil olan ilk modifiye zeolit Y'yi tanımlamışlardır. 1974 yılında Henkel deterjanda kullanılan fosfat yerine daha çevrecil çözüm için zeolit A'yı kullanmıştır. 1977 yılında Union Carbide firması iyon değişim özelliği ile ayrımlar için kullanmışlardır (Flanigen, 2001).

Bugün farklı kullanım amacına göre sentezlenebilen çok sayıda sentetik zeolit bulunmaktadır.

2.1.4 Zeolit Oluşumunda Si/ Al Oranının Önemi

Zeolitlerin endüstriyel kullanımına doğrudan etki eden SiO_2/Al_2O_3 oranı 1-100 arasında değişmektedir. Si/Al oranına göre başlangıç malzemeri; Düşük, orta ve yüksek silikalı malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Tablo 2.1'de bu oranlar ve bu oranlara bağlı sentezi yapılan zeolitlerin özellikleri verilmektedir.

Tablo 2.1 Si/Al oranına göre sentezi yapılabilen zeolit türleri ve özellikleri (Flanigen, 2001).

Si/Al Oranı	Zeolit	Özellik
Düşük (1-1,5)	A ve X	İskelet yapısının sağlamlığı daha az, asit içerisinde kararsız, baz içerisinde kararlı, yüksek miktarda (orta kuvvette) asit grupları içeriyorlar.
Orta (2-5)	Erionit, Şabazit, Mordenit ve Y	-
Yüksek (10-∞)	ZSM-5, Erionit, Mordenit ve Y	İskelet yapısı oldukça kuvvetli, asit içersinde oldukça kararlı, baz içerisinde kararsız, az miktarda (yüksek asit kuvvetine sahip) asit grupları içeriyorlar.

Si/Al oranındaki azalma, artan alüminyum içeriği ve katyon miktarı ile orantılı olarak yer değiştirme kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle düşük Si/Al orana sahip zeoilitlerin maksimum yer değiştirme kapasitesine sahiptir. Düşük oranlı silika zeolitleri zeolit A ve X'in bilinen gözenekli maddeler içerisinde en yüksek hetorojen yüzeye sahip olmalarını sağlar. Polar ve su moleküllerine karşı seçici özellik gösterirler. Bu özelliği ile zeolitler kurutma ve saflaştırma süreçlerinde kullanılabilmelerini sağlar. Düşük Si/Al oranının zeolitlere sağladığı bir diğer önemli özellik de boşluk hacimlerinin yüksek değerlere ulaşmasını sağlamaktadır. Yüksek boşluk hacimleri zeolitleri toplu ayrımlarada kullanılmasını sağlamaktadır. Düşük oranlı silika zeolitlerin yapısal oluşumu ağırlıklı olarak tetrahedral yapının 4, 6 ve 8 halkalı oluştuğu durumlardır. Ancak Si/Al oranındaki azalma zeolitin stabilitesini yani asit ve su buharı etkilerine karşı gösterdiği dirençte azalmasına neden olmaktadır (Flanigen, 2001).

Orta Si/Al oranına sahip zeolitler genellikle doğal zeolitler olmakadır Bu zeolitler erionit, şabazit, klinoptilolit ve mordenit sentetik zeolitlerden zeolit Y, L ve zeolit omega dahil olmaktadır. Bu zeolitlerin yapısal oluşumu ağırlıklı olarak tetrahedral yapının 5 halkalı oluştuğu durumdur.

Si/Al 10-100 oranlı yüksek silika zeolitleri, ya termokimyasal iskelet değişimi yada direk sentezleme yoluyla üretilebilir. Zeolitlerin Si/Al oranı arttıkça sıcaklık ve asit etkilerine karşı dirençlerinde de artma ve asit içerisinde daha kararlı yapıları meydana getirir. Karalı yapılar, özellikle düşük pH değerlerinde yapılan iyon değiştirme reaksiyonları ve kataliz reaksiyonları için çok önemlidir. Parçalanma, hidrojenle parçalanma, izomerleşme gibi katalitik dönüşümler için katalizörlerin yüksek karalılık göstermeleri gerekir (Kurama, 1994).

Zeolit sentezi için kaynak malzemeler, silisyum, alüminyum katyon kaynağı ve sudur. Bu kaynak malzemelerle SiO_2/Al_2O_3 oranları değiştirilerek çok farklı zeolit türleri elde edilebilir. Bu kaynak malzemeler bir kil minerali olan kaolin, alüminyum içeren endüstriyel atıklar, volkanik tüfler, kuvars gibi malzemelerdir. Bahsedilen kaynak malzemeler kullanılarak sentetik çeşitli zeolitler elde edilebilir. Bunlara

ilaveten son yıllarda çok çeşitli çalışmalar yapılan kömür uçucu küllerinden zeolit eldesine göre de zeolit kaynak olarak kömür uçucu külü kullanılmaktadır.

2.1.5 Zeolitik Malzeme Üretimi İçin Kaynaklar

Zeolitik malzeme sentezinde en önemli iki bileşen alüminyum ve silisyum kaynağını oluşturan minerallerdir. Bu iki bileşik yüksek pH'larda silika ve alümina jeller oluşturarak zeolit kristallenmesini sağlamaktadır. Zeolit oluşumunda kullanılan kaynakları sınıflandırılması aşağıda kaynak malzemeleri ile birlikte verilmiştir.

2.1.5.1 Alüminyum Kaynakları

Laboratuar sentezleme çalışmalarında kullanılan yüksek saflıkta Al içeren alüminyum nitrat ($Al(NO_3)_3$) ve alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3 18H_2O$) gibi Al kaynakları kullanılabileceği gibi volkanik cam, feldispat ve alüminyumca zengin endüstriyel atıklar kullanılabilir.

2.1.5.2 Silisyum Kaynakları

Laboratuar sentezleme çalışmalarında kullanılan cam suyu adıyla bilinen sodyum silikat çözeltileri, volkanik tüfler, kolinit, kuvars gibi malzemelerden silisyum kaynağı olarak kullanılabilir.

2.1.5.3 Katyon Kaynakları

Zeolit kristallenmesi için çözeltide yüksek pH imkanı sağlayan alkali metal ve toprak alkali hidroksitleri ve alüminatları çözebilecek diğer oksit ve bazı tuzlar proseste katyon kaynağı olarak kullanılabilir. Kömür uçucu külü kullanılarak zeolit sentezinde toprak alkali hidroksitlerinden sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) katyon kaynağı olarak kullanılan iki ana bileşiktir.

Zeolit sentezinde ihtiyaç duyulan kimyasal kaynaklar ve işlevleri Tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.2 Zeolit sentezindeki kimyasal kaynaklar ve sentezdeki işlevleri (Jansen,2001).

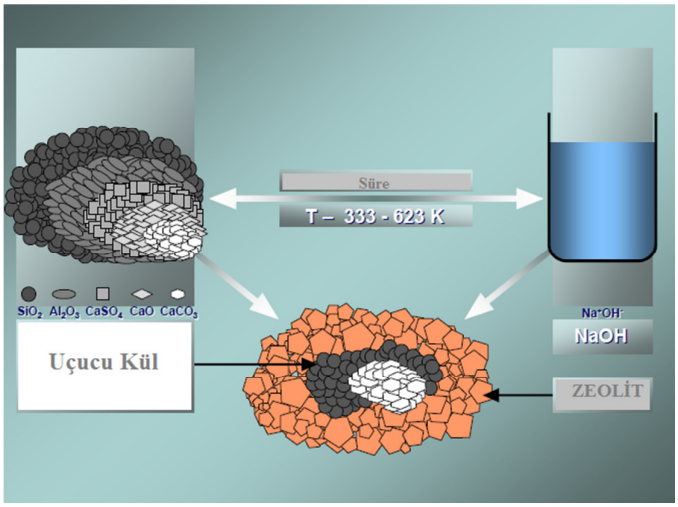
Kaynak	**İşlev(ler)**
SiO_2	İskelet sisteminin ana yapı ünitesi
AlO_2^-	İskelet sisteminin yük kaynağı
OH	Mineralleştirici, konuk molekül
Alkali katyon, kalıp	AlO_2^- karşıt yükü, konuk molekül
Su	Çözücü, konuk molekül

2.1.6 Uçucu Küllerderden Zeolitik Malzeme Sentezi

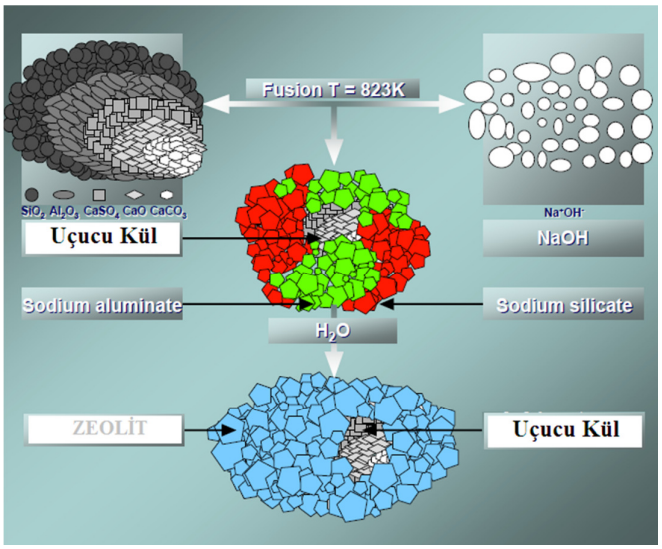
Zeolit oluşumunu sağlayan kaynakları barındıran kömür uçucu küllerinin bu alanda kullanılabilirliği birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sentezleme parametreleri olan aktivatör türü, uçucu kül/aktivatör oranı, aktivatör derişimi, sentezleme süresi ve sentezleme sıcaklığı değiştirilerek birçok farklı zeolit sentezi gerçekleştirilmiştir.

Kömür uçucu küllerinden temel prensip olarak iki yöntem ile zeolitik malzeme sentezlemesi vardır. Bunlar; "Doğrudan Hidrotermal Sentez Yöntemi" ve "Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi"dir. Yöntemlerin temel oluşum mekanizmları Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

Aşağıdaki şekillerde kömür uçucu küllerinden zeolit üretiminde kullanılan iki yöntemin temel mekanizması verilmektedir.



Şekil 2.1 Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi temel oluşum mekanizması.



Şekil 2.2 Alkali füzyon sonrası hidrotermal sentez yöntemi temel oluşum mekanizması.

Shigemoto ve Hayashi 1993 yılında sentezleme işleminden önce füzyon aşaması yapmıştır. Buna göre sodyum hidroksitle füzyon edilen uçucu kül taneleri sodyum tuzları içerisinde silikat ve alumünat gibi yapılara dönüşür. Bu yöntemle ticari değeri olan sentetik zeolit türün olan zeolit X kristallenmesini %62 oranında başarmışlardır.

Kömür uçucu küllerinde silisiyum kaynağı olarak uçucu küllerde amorf madde ve kuvarstır (SiO_2). Alüminyum kaynağı olarak mullit ($3H_2O_3{\cdot}2SiO_2$) bulunmaktadır.

Uçucu küllerde bulunan diğer bileşiklerin kaynakları ise demir için manyetit (Fe_3O_4), kalsiyum kaynağı için anhidrit ve kireç, magnezyum kaynağı için perilkaz (MgO)'dır.

Genellikle sentez süreci aşağıdaki anlatıldığı gibi özetlenebilir. Uçucu kül alkali solüsyonu ile karıştırılıp ısıtıldığında silisyum ve alüminyum bileşikleri karışım içerisinde bulunan OH^- anyonları ile tepkimeye girer ve böylece çözünme süreci başlar. Silisyum ve alüminyum zamanla uçucu kül bünyesinden ayrılarak SiO_4^{4-} ve AlO_4^{5-} düzgün dörtyüzlülerini oluşturur. Bu düzgün dörtyüzlüler zeolit kristallerinin ana yapı taşlarını oluştururlar. Alüminyun düzgün dörtyüzlülerinin elektrik yükü negatiftir ve ortamda katyonlar var ise (genellikle Na^+) silisyum ve alüminyum dörtyüzlüleri bu katyonların etrafına bağlanmaya başlar. Bu şekilde oluşan çekirdekler kısmen çözünmüş uçucu kül partiküllerinin yüzeyinde kristallenip çözünme yapar. Böyle üst üste meydana gelen çözünme ve kristallenme aşamaları hem zeolit kristalleri hem reaksiyona girmeyen başlangıç malzemesi içeren hem de reaksiyona girmeyecek malzemeleri içeren ürün oluşturur. Katyonların etrafına bağlı silisyum ve alüminyum düzgün dörtyüzlülerinin sayısı ve sırası belirli tür kanallara sahip çeşitli zeolitler için farklı olabilmektedir. Hem başlangıç malzemesinin bileşimi hem de sentezleme değişkenleri kristalizasyon sürecini etkiler. Zeolitin potansiyel kullanım alanlarını belirleyen kanal açıklık çapları 2,3 ile 7,5 A^o aralığında değişmektedir (Tomasz, Fumino, Qiwu ve Junya, 2007).

2.1.7 Zeolit Karakterizasyonu

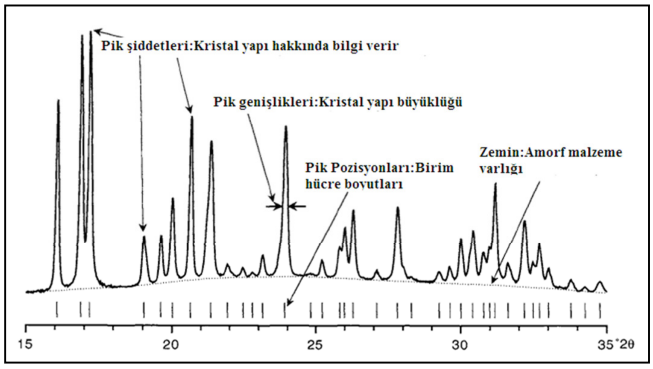
Ürün karakterizasyon işlemleri kristal yapıdaki ürünü tanımlar ve bu ürünün özelliklerinin bilinen standart malzemelerle kıyas edilmesini sağlar.

Zeolitik malzemelerin temel karakterizasyon yöntemleri ve malzemenin hangi özelliğinin belirlenmesine yönelik yapılan analizler Tablo 2.3'te verilmektedir.

Tablo 2.3 Zeolit karakterizasyonuna yönelik yapılan analizler ve yöntemleri(Jentys ve Lercher, 2001).

Teknik		Yapı	Gözenek Çapı	Kimyasal Bileşim	İşlevsel Grup
Electron Microscope (Elektron Mikroskobu)	HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) SEM (Scanning Electron Microscopy) EDX (Energy Dispersive X-ray analysis	·	·	·	
Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi) **(Magic angle spinning spectrometer)**	MAS-NMR (Magic angle spinning spectrometer)		·	·	·
Sorption of Probe Molecules			·		·
Model Reactions			·	·	·
Thermogravimetry, Differential Scaning Calorimetry (Isılağırlıklı Ölçüm, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)	TGA/DSC (Thermogravimetric Analyzer)/(Differential scanning calorimeter)		·	·	·
Temperature Programmed Desorption (Sıcaklık Programlı Desorpsiyon)	TPD (Temperature Programmed Desorption)			·	·
Vibrational Spectroscopy		·	·	·	·
X-Ray Absorption Spectroscopy (X-Işını Absorpsiyon Spektrometresi)	XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy)	·		·	
X-Ray Diffraction (X-Işını Saçılımı)	XRD (X-Ray Diffraction)	·		·	
X-Ray Fluorescence Spectroscopy (X ışını Floresans Spektrometresi)	XRF (X-Ray Fluorescence Spectroscopy)			·	
X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işını Fotoelektron Spektrometresi)	XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)			·	·

Kömür uçucu küllerinden sentetik zeolit eldesine yönelik çalışmalarda sıkça kullanılan temel analiz yöntemleri X-Işını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), ısıl ağırlıklı ölçümü (TGA) olarak sıralanabilir. Ayrıca zeolitik malzemelerin kimyasal analizleri için ise X ışını Floresans Spektrometresi(XRF) ve ICP-emisyon spektrometresi yöntemleri ile yapılabilmektedir.



Şekil 2.3 X Işını difraksiyonu ile elde edilebilecek bilgilerin XRD grafiğinde gösterimi (McCusker ve Baerlocher, 2001).

2.1.8 Zeolitlerin Kimyasal Bileşimleri ve Kristal Yapıları

Zeolit mineralleri, birbirlerine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan tetrahedral AlO_4 ve SiO_4'in sınırsız uzayabilen üç boyutlu ağından oluşan aluminasilikat yapıdadır.

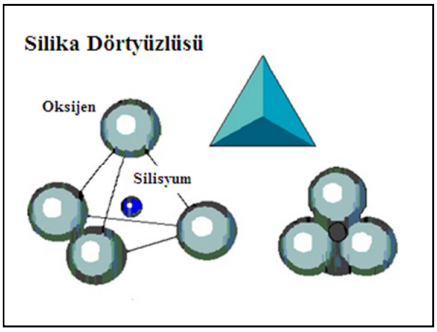
Zeolitler; alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapısına sahip sulu alümina silikatlardır.

Genel yapısal formülleri;

$M_{2/n}O \cdot A1_20_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_20$

Bu formülde n katyon değerliği; Na^+, K^+ yada Li gibi değerliği tek olan bir katyon veya Ca, Mg, Ba, Fe gibi değerliği iki olan bir katyondur. SiO_2/Al_2O_3 mol oranı zeolit türüne bağlı olarak değişmektedir.

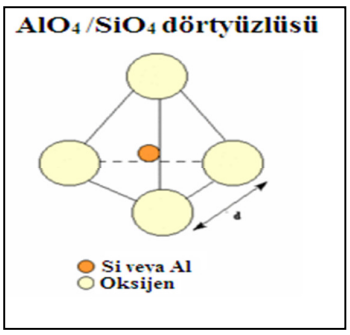
Bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsüdür (Şekil 2.4 ve Şekil 4.5). Bu dörtyüzlüler birleşerek zeolit kristalini oluşturmaktadır. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve köşelerde oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4 değerlikli,. alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerliklidir. Bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar.



Şekil 2.4 Silika dörtyüzlüsü.

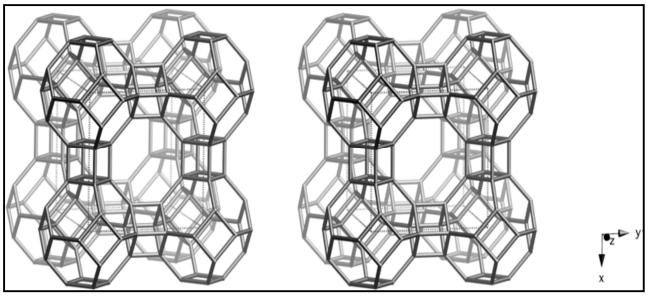
Böylece her oksijen iyonunu -1 değerliği almakta ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilmektedir. Birleşme ile oluşan bu düzgün dörtyüzlülerin farklı biçimde

birleşmelerinde zeolitlerin bal peteğine benzer kanal ve gözenekleri içeren kristal yapısı oluşturmaktadır. Silisyum ve alüminyum iyonlarının bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlarca sağlanır.

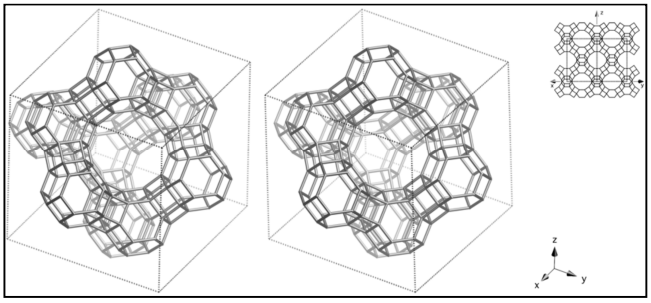


Şekil 2.5 AlO_4/SiO_4 dörtyüzlüsü.

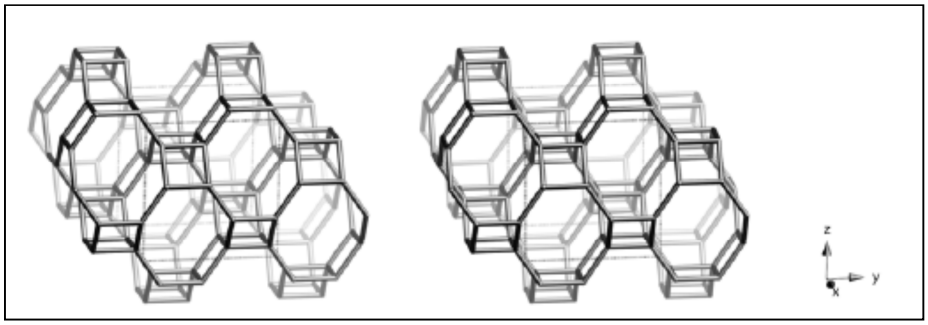
Dörtyüzlülerin oluşturduğu çokyüzlüler bazı zeolitlerin yapılarını daha iyi tanımlar. Bu çok yüzlülerin en önemlilerinden biri olan kesik kübik sekiz yüzlülerden oluşan sentetik A ve X zeolitlerinin kristal yapısı aşağıda gösterilmektedir.



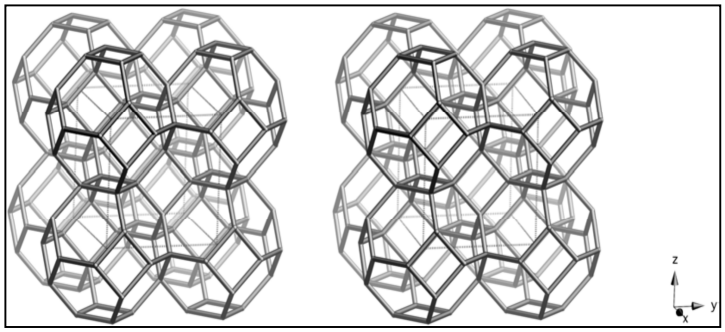
Şekil 2.6 LTA Zeolit A kristal yapısı (Baerlocher ve ark. 2007).



Şekil 2.7 FAU Zeolite Xkristal yapısı (Baerlocher ve ark., 2007).



Şekil 2.8 GIS Na P1 Zeolite kristal yapısı (Baerlocher ve ark., 2007).



Şekil 2.9 SOD Sodalitekristal yapısı (Baerlocher ve ark., 2007).

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarını meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşmaktadır. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır. Pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10, 12 elemanlı halkalardan meydana gelmektedir. Zeolitlerin 4 ya da 6 halkalı pencereli boyutları küçük olduğu için adsorblama bakımından pek önem taşımazlar. Bazı zeolitlerde ise gözenek yerine kanallar vardır. Örnek olarak, mordenit zeoliti gösterilebilir.

2.1.9 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolit minerallerin sınıflandırılmasında kristal yapı ünitesi, kafes sistemlerine göre sınıflandırma yapılmaktadır. Ancak, D. W. Breck (1974) tarafından yapılan ikincil yapı üniteleri ve iskelet yapılarına kombinasyonu temel alınarak yapılan sınıflandırma aşağıda Tablo 2.4'te gösterilmektedir.

Tablo 2.4 Zeolitlerin sınıflandırılması (Breck, 1974).

Grup	İkincil Yapı Ünitesi	Grup Mineralleri
1	Tek 4'lüHalka	Analsim
2	Tek 4'lüHalka	Harmotom
3	Çift 4'lüHalka	Filipsit
4	Çift 6'lıHalka	Gismondin
5	Kompleks 4-1	Zeolit-P
6	Kompleks 5-1	Paulingit
7	Kompleks 4-4-1	Lömontit
		Vugawaralit
		Erionit
		Offetit
		Zeolit-T
		Levynit, Omaga, Soladil, Zeolit-A, Zeolit-N-A, Zeolit-2K-A,
		Fajasit, Zeolit-X, Zeolit-Y, Sabazit, Gmelinit, Zeolit-2K-5, Zeolit-LH, Natrolit, Skolesit, Mezalit, Tomsonit, Gonnardit, Edingtonit, Mordenit, Dakhirorit, Ferrierit, Epistilbit, Bikitait, Hölandit, Klinoptilolit, Stilbit, Brevserit

Tablo 2.5'te önemli bazı sentetik zeolitler ve yapıları, Tablo 2.6'da ise doğal ve sentetik zeolitlerin sınıflandırılmasıverilmiştir.

Tablo 2.5 Önemli sentetik zeolitler.

Zeolit İsmi	Kimyasal Formülü
Zeolit A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$
Zeolit X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]\cdot 264H_2O$
Zeolit Y	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]\cdot 250H_2O$
Zeolit L	$K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}]\cdot 22H_2O$
Zeolit Omega	$Na_{6,8}(Tetrametilamonyum)_{1,6}[(AlO_2)_8(SiO_2)_{28}]\cdot 21H_2O$
ZK-5	$(Na_2,R)_{15}[(AlO_2)_{30}(SiO_2)_{66}]\cdot 98H_2O$
Zeolit W	$K_{42}[(AlO_2)_{42}(SiO_2)_{76}]\cdot 107H_2O$
Zeolit P-W	$K_{16}[(AlO_2)_{29}(SiO_2)_{25}(PO_2)_{10}]\cdot 55H_2O$
Zeolit T	$(Na_{1,2}K_{2,8})[(AlO_2)_4(SiO_2)_{14}]\cdot 14{,}4H_2O$
Zeolit P	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}]\cdot 15H_2O$
Zeolit F (Linde)	$K_{11}[(AlO_2)_{11}(SiO_2)_{11}]\cdot 16H_2O$

Tablo 2.6 Zeolitlerin sınıflandırılması.

Zeolit Grup Adı	Mineral Adı	Kimyasal Bileşimi
Analsim Grubu	Analsim	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96}\cdot 16H_2O$
	Wairakit	$Ca_8Al_{16}Si_{32}O_{96}\cdot 16H_2O$
	Viseit	$Na_2Ca_{10}Al_{20}Si_6P_{10}O_{60}(OH)_{36}\cdot 16H_2O$
Lamontit Grubu	Lamontit	$Ca_4Al_8O_{48}\cdot 16H_2O$
	Yugawaralit	$Ca_2Al_4Si_{12}O_{32}\cdot 8H_2O$
	Brewsterit	$(Sr, Ba, Ca)_2Al_4Si_{12}O_{32}\cdot 10H_2O$
	Goosecreekit	$Ca_2Al_4Si_{12}O_{32}\cdot 10H_2O$
Natrolit Grubu	Natrolit	$Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80}\cdot 16H_2O$
	Tetranatrolit	$Na_{14,4}Ca_{0,4}Al_{15,8}Si_{24,7}O_{80}\cdot 16H_2O$
	Mesolit	$Na_{14}CaAl_{16}Si_{24}O_{80}\cdot 16H_2O$
	Skolesit	$Ca_4Al_8O_{40}\cdot 12H_2O$
	Gonardit	$Na_5Ca_2Al_9Si_{11}O_{40}\cdot 12H_2O$
	Tomsonit	$Na_4Ca_8Al_{20}Si_{20}O_{80}\cdot 24H_2O$
	Edingtonit	$Ba_2Al_4Si_6O_{20}\cdot 8H_2O$
Mordenit Grubu	Mordenit	$(Na_2, Ca)_4Al_8Si_{40}O_{96}\cdot 28H_2O$
	Daşiardit	$(Na_2, K_2, Ca)_4Al_4Si_{20}O_{48}\cdot 12H_2O$
	Epistilbit	$Ca_3Al_6 Si_{18}O_{48}\cdot 16H_2O$
	Ferierit	$(Na_2, K_2, Ca, Mg)_3Al_3Si_{30}O_{72}\cdot 20H_2O$
	Bikitait	$Li_2Al_2Si_4O_{12}\cdot 2H_2O$
Hoylandit Grubu	Hoylandit	$Na, Ca_4, Al_9, Si_{27}O_{72}\cdot 24H_2O$
	Klinoptilo	$(K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72}\cdot 21H_2O$
	Lit	$Na_2Ca_4Al_{10}Si_{26}O_{72}\cdot 32H_2O$
	Stilbit	$Ca_8Al_{16}Si_{56}O_{144}\cdot 56\ H_2O$
	Stellerit	$Na_2Al_{16}Si_{56}O_{144}\cdot 52\ H_2O$
Filipsit Grubu	Filipsit	$K_2(Ca,Na_2)_2\ Al_6Si_{10}O_{32}\cdot 12H_2O$
	Harmotom	$Ba_2(Ca_{0,5},Na)\ Al_5Si_{11}O_{32}\cdot 12H_2O$
	Merlionit	$(K, Na)_5(Ba,Ca)_2\ Al_9Si_{23}O_{64}\cdot 24H_2O$
	Gismondin	$Ca_4\ Al_8Si_8O_{32}\cdot 16H_2O$
	Garronit	$Na\ Ca_{2,5}\ Al_6Si_{10}O_{32}\cdot 13H_2O$
	Gobbinsit	$Na_4\ (Ca,Mg,K)\ Al_6Si_{10}O_{32}\cdot 12H_2O$
	Amisit	$Na_4\ K_4\ Al_8Si_6O_{32}\cdot 10H_2O$
	Mazzit	$K_2Mg_2Ca_{2,5}\ Al_2Si_{27}O_{72}\cdot 28H_2O$
	Paulingit	
Eriyonit Grubu	Eriyonit	$(K_2\ Na_2\ Ca\ Mg)_4\ Al_8Si_{28}O_{73}\cdot 28\ H_2O$
	Ofretit	$(K_2\ Ca\ Mg)_{2,5}\ Al_5Si_{13}O_{36}\cdot 15\ H_2O$
	Levinit	$Na\ Ca_{2,5}Al_6Si_{12}O_{36}\cdot 18\ H_2O$
Şabazit Grubu	Sabazit	$(K_2\ Na_2\ K_2)_2\ Al_4Si_8O_{24}\cdot 12\ H_2O$
	Wilhendersonit	$Ca_2K_2Al_6Si_6O_{24}\cdot 10\ H_2O$
	Gmelinit	$(Na_2, Ca)_4Al_8Si_{16}O_{48}\cdot 22\ H_2O$
Fajasit Grubu	Fajasit	$(Na,Ca,Mg)_{29}Al_{58}Si_{134}O_{384}\cdot 240\ H_2O$
Bilinmeyen Yapılar	Partheit	$Ca_8Al_{16}Si_{16}O_{64}\cdot 16\ H_2O$
	Kovlesit	$Ca_6Al_{12}Si_{18}O_{60}\cdot 30\ H_2O$
	Perlialit	$K_9Na(Ca,Sr)Al_{12}Si_{24}O_{72}\cdot 15\ H_2O$

Doğal zeolitlerin özellikleri ve kullanılabilirliği sınırlı olması sentetik zeolitlerin istenilen özelliğe göre üretilebilmesi sentetik zeolitleri bir adım daha öne çıkarmaktadır. Doğal ile sentetik zeolitler arasındaki farkları Tablo 2.7'de verilmektedir.

Tablo 2.7 Doğal zeolitler ile sentetik zeolitlerin karşılaştırılması (Çetinel, 1993).

Özellik	Doğal Zeolitler	Sentetik Zeolitler
Elde Edilebilirlik	8-9 çeşitle sınırlı (Analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, eriyonit, şabazit, lamontit ve ferrierit)	Birçok çeşit elde edilebilir.
Saflık	Genelde saf değil, yüksek saflıkta zeolit rezervleri sınırlıdır. Katyon içerikleri karmaşıktır.	Oldukça saf olarak üretilebilmektedir. Katyon değişikliği ile birçok çeşit elde edilebilir.
Gözenek Boyutu	Sınırlıdır (şabazit ve eriyonit en geniş boşluk boyutuna sahiptir.	3-8 Angstoron arasında boşluk boyutunda elde edilir.
Boşluk, Gözenek Hacmi (Adsorblama Kapasitesi)	Kısıtlı	Hacmin %50'sine kadar
Katalitik Aktivite	Küçük gözenek boyutu ve safsızlıklar nedeni ile kısıtlı	Geniş uygulanabilirlik.

2.1.10 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel süreçlerde ilk kullanımları, zeolit kristallerinin moleküler elek davranışları ve bu özelliklerinin kullanıldığı ayrım işlemlerindeki yüksek performanslarına dayalı olarak 1940'lı yılların son dönemlerinde İngilter'de Barrer ve arkadaşları tarafından başlanmıştır. Devam eden yıllarda, kristal, yapı, içerik ve özellikleri iyi şekillendirilmiş sentetik zeolitlerin üretimi ile zeolitler, adsorpsiyon ve katalitik süreçlerde bilinen adsorbant ve katalitik malzemler yerine etkin bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu konudaki ilk örnekler arttırılmış kapasite ve daha büyük selektivite değerleri ile Zeolit A ve X'in kurutma ve safsızlaştırma işlemlerinde aktivite edilmiş alüminyum ve silika jel yerlerine kullanılmalarıdır. Sentetik zeolitlerin katalitik parçalama süreçlerinde akışkan veya hareketli yataklar şeklinde uygulamarı 1962 yılında başlamıştır. Bu uygulama zeolit X'in silika-alümina ile karşılaştırıldığında çatlama ve gazolin için yüksek seçimlilik daha yüksek aktivitenin keşfi izledi Gelişim daha yüksek aktiviteye sahip Zeolit Y'nin ve petrol

rafinasyonundaki spesifik reaksiyonlar için ZSM-5 üretilmesi ile devam etmiştir (Kurama, 1994 ve Flanigen, 1980)

Zeolitlerin uygulama alanları amaçlarına göre kullanımı aşağıda açıklanmaktadır.

2.1.10.1 Adsorbent Uygulamaları

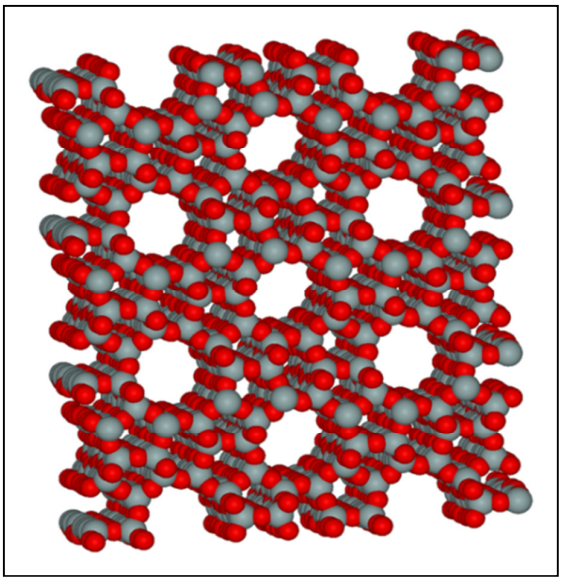
Zeolitlerin safsızlaştırma ve ayrma işlemlerinde seçimli adsorbent olarak tercih edilmelerinin nedeni; moleküler elek özelliklerinden, diğer absorbentlerde rastlanmayan sürekli dipol moment ve katyonlar ile moleküller arasındaki özel etkileşimden kaynaklanmaktadır. Ayırma işlemleri genel olarak moleküler elek özelliğini kullanırken, saflaştırma hem moleküler elek özelliğihemde katyonlar ile moleküller arasındaki özel etkileşimi özelliklerinin etkisi altındadır. Zeolit A, X, Y ve mordenit ticari absorbentler olarak kullanılan en yaygın zeolit türleridir. Zeolit A'nın gözenek boyutları içerdiği katyon türüne göre değişiklik gösterir. Sodyum (Na) iyonlarının Kalsiyum (Ca)iyonları ile yer değiştirdiği Ca-Zeolit A'nın gözenek açıklıkları Sodyumlu (Na) türüne oranla yaklaşık %30 daha büyüktür. Aralarındaki bu fark her iki türün farklı süreçlerde kullanılmasını sağlar. Normal parafin molekülleri 3A° yarıçapına sahip iken bağlı bulunduğu hidrokarbon zincir veya aromatik karbonlar için bu değer 5A°civarındadır. Ca5A zeoliti doğal gazolin ve gazyağı gibi değişik hidrokarbonlarda normal parafin ayrımı ve elde edilmesi için oldukça uygundur. İzomerik parafin cyclic hidrokarbonlar gözenek dışında kalır.

Soğutucuların kurutulmasında da zeolitlerin moleküler elek özelliğinden yararlanılır. Soğutucu molekül boyutlarının NaA tarafından adsorbe edilemeyecek kadar büyük olması kurutma işlemini gerçekleştirir (Kurama, 1994).

Tablo 2.8'de moleküler elek zeolitlerin absorbant uygulamaları verilmektedir.

Tablo 2.8 Moleküler elek zeolitlerin ticari absorbant uygulamaları(Flanigen, 1980).

A. SAFSIZLAŞTIRMA	
1. Kurutma	Doğalgaz (LNG İçerikli)
	Parçalamış Gaz (etilen tesisi)
	Yalıtkan Cam
	Soğutucu
2. CO_2 Uzaklaştırılması	Doğalgaz
	Kroyejenik Hava Ayırma Tesisi
3. Sülfür Bileşiklerinin Uzaklaştırılması	Doğalgaz ve Sıvılaştırılmış Petro gazının temizlenmesi
4. Kirlilik Önleme	Hg NO_2, SO_4'ün Uzaklaştırılması
	B. BULK AYIRMA
	1. Normal/izoparafin Ayırma
	2. Xclene Ayırma
	3. Olefin Ayırma
	4. Havadan O_2 Ayırma
	5. Şeker Rafinasyonu



Şekil 2.10 Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü.

2.1.10.2 Katalitik Uygulamaları

Katalitik reaksiyonlar, kristalin katalizörlerin boşluklarında gerçekleşir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılacak malzemelerin boyutları mutlaka reaksiyona girecek malzemelerin içeri girebileceği boyutta olmalıdır. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyutları dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygun olmamaları onların

katalitik reaksiyonlarda kullanımlarını sınırlamıştır. Bu nedenle sentetik zeolitin bu reaksiyonlarda kullanımı gerekli hale gelmiştir. Günümüzde yaygın kullanımına temel oluşturan ilk araştırmalar 1958 yılında Union Carbite, Mobil Oil Corp., ESSO şirketlerine ait laboratuar çalışmaları ile hidrojen iyonunun asidik özellikleri ve asidik stabilite, çok değerli metal katyonları, zolit x'in dekatiyonize yapısı, zeolit A'nın yeni şekil seçimlilik yapısının geliştirilmesi ile başlamıştır.

Plank ve Rosinski'nin 1962 yılındaki çalışmaları ile zeolitlerin hidrokarbon dönüşümleri içerisinde ilk kullanımı parçalanma sürecinde ham materyalden sıvı fuel-oil üretiminde katalizör olarak zeolit x'in kullanımı ile başlar. Hidrokarbon molekülleri ile zeolit katalizörler arasındaki çok yüksek hidrojen iyonu dağılımı, yüksek değerli moleküller arası hidrojen transferi hızı gibi özellikler parçalama reaksiyonlarında zeolitlerin kullanım yaygınlığını arttıran faktörlerdir.

Gelişen yıllarda zeoitlerin katalitik parçalama işlemlerindeki kullanımları yeni materyal ve proses uygulamaları şeklinde devam etmiştir. Zeolit X'e oranla daha stabil ve aktif olan zeolit y'nin zeolit x'in yerini almasıyla başlangıçtaki %5 ile %10 arasındaki zeolit katkı oranı giderek artarak %40'lara kadar yükselmiştir. Çevrenin korunmasına yönelik daha yüksek oktanlı kurşunsuz gazolinin üretimi yine zeolitlerin kullanımına yönelik son yıllardaki uygulamalarındandır (Kurama, 1994 ve Flanigen, 1980).

Tablo 2.9'da zeolitlerin katalizör olarak kullanımları verilmektedir.

Tablo 2.9 Zeolitlerin katalizör kullanımları(Flanigen, 1980).

Hidrokarbon Dönüşümü	Seçimli Şekillenme
Alkilleme	Dehidratasyon
Kraking	Metanolden Benzin Elde Edilmesi
Hidrokraking	Organik Kataliz
İzomerleşme	İnorganik Reaksiyonlar
	H_2S Oksidasyonu
Hidrojenasyon ve Dehidrojenasyon	NO_2İndirgenmesi
Metanlaşma	CO Oksidasyonu
	$H_2O \rightarrow O_2+H_2$ Dönüşümü

2.1.10.3 İyon Değişim Uygulamaları

Zeolitlerin iyon değişim uygulamalarından ilki Union Carbide laboratuarlarında Thomas tarafından gerçekleşmiştir. Çalışmada, zeolit A, B, X'in endüstriyel ve evrensel atık suların yumuşatılmasında yüksek kullanımları nedeni ile permütit tipi reçineler yerine kullanılmıştır. Ancak organik reçinelerin rejenerasyon sürecinde gösterdikleri teknik performans üstünlükleri 1970'li yıllara kadar sentetik zeolitin kullanımının sınırlı kullanılmasına neden olmuştur. 1970'lerin sonunda çevre kirlenme standartlarına getirilen yeni düzenlemeler, endüstrinin (artık süreçlerinde) iyon değişim uygulamalarına olan ilgisini arttırmıştır.

Sedimanter zeolit yataklarının bulunması ve doğal zeolit özelliklerinin tamamen belirlenmesinin ardından özel seçicilikleri ve süreç maliyetleri açısından genellikle modifiye edilmiş doğal zeolitlerin hakimiyetinin gözlendiği bu alanda sentetik zeolitler yaygın olarak en çok deterjan katkı maddesi şeklinde kullanılırlar.

Sentetik zeolitlerin fosfat yerine deterjan üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmasındaki ana avantajlar; deterjan bünyesindeki zeolitlerin su yumuşatma özelliği göstermesi ve çevre koruma kapsamı içerisinde fosfatlı deterjanların üretimindeki sınırlamadır. Göl veya nehirlerde fosfatın artan şarjının eutropehikasyonun oluşumuna neden olması deterjan üreticilerinin STPP (sodyumtripolifosfat) yerine zeolit A'yı kullanmalarına yol açmıştır. Zeolit A'nın yüksek teorik katyon değişim kapasitesi nedeni ile su içerisinde yapısındaki Na^{+} iyonları ile Ca^{++} iyonlarının yer değişim reaksiyonlarında oldukça aktiftir. Bu özellik co-builder olarak deterjan üretiminde tercihli kullanımını sağlar. Buna ek olarak zeolit A çok az miktarda kirlenmeye neden olabilen demir ve magnezyum iyonlarını ortamdan uzaklaştırarak deterjan katkılı kirlenmeyi en aza indirmektedir (Kurama, 1994 ve Flanigen, 1980).

Tablo 2.10'da zeolitlerin iyon değişim uygulamaları verilmektedir.

Tablo 2.10 İyon değişim uygulamaları(Flanigen, 1980).

KULLANIM	ÜSTÜNLÜKLERİ
CS^+ ve Sr^{++} Radyoizotoplarının Uzaklaştırılması Linde AW-500	Stabilite
	Düşük Çözünürlük
	Yüksek Seçicilik
	Boyutsal Stabilite
Atık sulardan NH_4^+ Uzaklaştırılması Linde F, Linde W	Yarışan İyonlar için NH_4^+ seçiciliği
Deterjan Katkı Maddesi Zeolit A, Zeolit X (ZB-100, ZB-300)	Ca^{++} ve $Mg(Mç)^{++}$ İyonlarının Selektif Yer değişimi
Radyoaktif Atık Depolama	Cs^+ ve Sr^{++} Uzaklaştırılması
Su Kültürü AW 500	NH_4^+ Seçiciliği
Kidney Diyaliz Çözeltisinin Rejenerasyonu	NH_4^+ Seçiciliği
Evcil Hayvanlar için NPN Kaynağı	Selektif İyon Değişimi ile NH_4^+ Miktarının Toksik Değerlerin Altına İndirilmesi
Metal Ayırımı ve Kazanımı	Değişik Metaller için Seçicilik
İyon Değişimi Gübre	NH_4^+ ve K^+Bitki Besinlerinin Düşük Bir Hızla Toprağa Verilmesi

Tablo 2.1'de bazı zeolitlerin kimyasal formülü ve katyon değişim kapasite değerleri (KDK) verilmektedir

Tablo 2.11 Bazı doğal ve sentetik zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri (KDK).

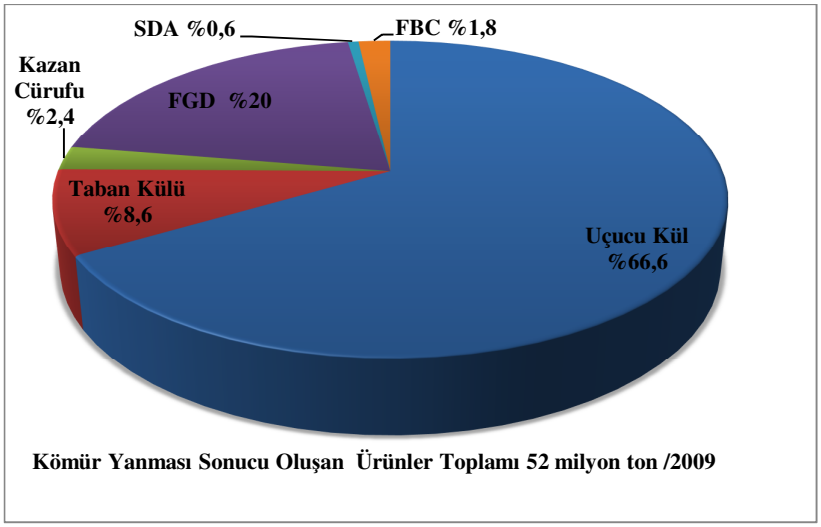
Zeolit Adı	Kimyasal Formülü	KDK (meq/100 g)
Klinoptililit	$(NaK_3)(Al_6Si_{40}O_{96})\cdot 24H_2O$	216
Mordenit	$(Na_8)(Al_8Si_{40}O_{96})\cdot 24H_20$	229
Erionit	$(Na_3Ca_3K_2)(Al_9Si_{27}O_{72})\cdot 27H_2O$	314
Şabazit	$(Na_6K_6)(Al_{12}Si_{24}O_{72})\cdot 40H_2O$	370
Filipsit	$(Na_5K_6)(Al_{10}Si_{22}O_{64})\cdot 20H_2O$	387
Analsim	$(Na_{16}(Al_{16}Si_{32})O_{96}\cdot 16H_2O$	454
Laumonit	$(Ca_4)(Al_8Si_{16}O_{48})\cdot 16H_2O$	425
Natrolit	$(Na_{16})(Al_{16}Si_{24}O_{80})\cdot 16H_2O$	625
Faujasit	$(Na_{58})(Al_{58}Si_{134}O_{384}\cdot 240H_2O$	339
Sentetik Zeolit A	$(Na_{12}(A1_{12}Si_{12}O_{48})\cdot 27H_2O$	548
Sentetik Zeolit X	$(Na_{86})(Al_{86}Si_{106}O_{384})\cdot 264H_20$	473

Kaynak: http://www.gsaresources.com/cationexchange.html

2.2 Kömür Külleri

2.2.1 Kömür Kül Türleri

Avrupa Kömür Yanma Ürünleri Birliği'nin (ECOBA (Europen Coal Combusion Products Association)) 2009 yılındaki istatistiğine göre üye ülkelerin termik santralleri yıllık 52 milyon ton kül üretimi yapılmıştır (Şekil 2.11). Bu miktardaki külün yaklaşık %66'lık kısmını uçucu küller oluşturmaktadır (yaklaşık 35 miyon ton).



Şekil 2.11 Avrupa Kömür Yanma Ürünleri Birliği'ne üye ülkelerdeki termik santrallerin 2009 yılındaki kül üretimi ve kül ürünlerine göre % dağılımı.

Kömürün yanması sonucu oluşan atıklara "**kül**" denir ve 3 çeşit kül vardır.

Taban Külü göreceli olarak iri taneli olup baca gazları ile taşınamayan ve kazan tabanına düşen küle denir. **Ham Kül** siklon tipi ocaklarda yakılan kömürün suda soğutularak uzaklaştırılması ile elde edilen küle ham kül denir. **Uçucu Kül** çok ince taneli olup baca gazları ile taşınan küle "uçucu kül" denir. Çevreyi olumsuz olarak etkiledikleri için uçucu küllerin santral bacasından havaya karışması önlenmektedir. Bu amaçla santral bacalarına mekanik veya elektrostatik kül tutucular kurulur. Kül tutucular ile tutulan uçucu küller depo veya silo içerisinde depolanır.

2.2.2 Uçucu Küller

Termik santrallerin bacalarından çıkan gazlarla birlikte çok ince boyutlarda(0,5-150 µm) küllerbulunmaktadır. Bu ince boyutlu malzemelere "uçucu kül" denir. Uçucu küller endüstriyel atık olarak geri kazanılmaya elverişli malzemelerdir Onların geri kazanım özelliği farklı sektörlerde kullanım olanakları yaratmaktadır. Örneğin inşaat, tarım, hayvancılık vb ama özellikle çevre kirliliğinin önlenmesi konusunda hem de sahip olduğu endüstriyel özellikleri ile ekonomiye katkıda bulunması sağlanabilir.

Türkiye'de elektrik enerjisinin önemli bir kısmı termik santrallerde yakılan (yaklaşık 45 milyon ton/yıl)kömürden elde etmektedir. Bunun sonucunda da 15 milyon ton/yıl kül elde edilmektedir.

Eğer herhangi bir filtre kullanılmazsa 100 MW gücünde kömürle çalısan bir termik santralınkirletici etkileri Tablo 2.12'de verilmektedir.

Tablo 2.12 Yüz megawatt gücünde kömürle çalısan bir termik santralın yıllık etkileri.

Etki	Miktar (ton/yıl)
Kükürt dioksit (SO_2)	45,000
Azot oksitler (NOx)	26,000
Karbonmonoksit (CO)	750
Katı partiküller (PM)	32,500
Hidrokarbonlar	250
Kül	5,660

Kaynak: Türkiye Çevre Sorunları Vakfı

Uçucu küller, kömürün termik santrallerde yakılması sonucu oluşan partikül çapları 20-150 µm olan çoğunlukla küresel şekile sahip malzemelerdir.

Termik santrallerde yakılan pulverize kömürler içerilerinde bulunan ana mineraller beş gruba ayrılırlar. Bunlar:Alüminyum silikatlar, karbonatlar, sülfitler, kloritler ve silika mineralleridir. Silika mineralleri dışında geriye kalan minerallerin büyük çoğunluğu yüksek sıcaklık (1500-1600°C) şartlarında kimyasal olarak bozulurlar. Kil mineralleri sularını kaybederler. Sularını kaybeden kil mineralleri

eriyerek camsı şekil alırlar. Soğuma sırasında değişik camsı ve kristalin alüminyum silikat bileşenleri oluşmaktadır.

Karbonatlat, CO_2 açığa çıkararak bozunurlar ve CaO, MgO ve karışık oksit bileşiklerini oluştururlar. Sülfitler büyük ölçüde oksitlenirken, metal oksitler (Manyetit, Spinel, Hematit gibi) ve SO_2 oluştururlar. Kloritler ise buharlaşmaya uğrarlar, HCl ve sülfatlara dönüşürler (Mattigod, Dhanpat, Eary, Ainsworth, 1990).

Türkiyedeki bazı termik santrallerin ürettiği kül miktarları ve üretilen küllerin kullanım miktarları Tablo 2.13'te verilmektedir.

Tablo 2.13 Türkiye'deki termik santrallerin ürettiği kül miktarları ve kullanım miktarları.

Santralin Adı	**Üretilen Kül Miktarı (bin ton)**	**Kullanılan Kül Miktarı (bin ton)**
Çatalağzı	800	250
Tunçbilek	500	400
Soma (2 tesis)	2500	400
Seyitömer (2 tesis)	2000	1000
Orhaneli	400	300
Yatağan	1000	500

Kaynak: http://www.enerjiplatformu.org

Uçucu kül yoğunlukları 1,59-4,0 g/cm^3 arasında değişmektedir. Yoğunluğun geniş aralıkta değişmesi içindeki partiküllerin yoğunluğuna ve kül içerisindeki miktarına bağlıdır. Uçucu külleri oluşturan bazı partiküllerin yoğunlukları ise manyetit-spinel 4,0 g/cm^3, kuvars 2,65 g/cm^3, mullit 3,03 g/cm^3, karbon 1,2-2,0 g/cm^3, alüminyum silikat ve camlar 2,50-2,70 g/cm^3'tür (Tablo 2.14).

Tablo 2.14 Uçucu kül bileşenlerinin yoğunluklarının gösterimi (Gökhan, Erhan, M. Serhat, İsmail, 2005).

Bileşen	**Yoğunluk (g/cm^3)**
SiO_2	2,65
Al_2O_3	3,4-3,6
CaO	3,3-3,4
Fe_2O_3	5,3-5,4
$Al_6Si_2O_{13}$	2,8-3,0
Fe_3O_4	5,1-5,2
Kömür	0,64-0,93

Uçucu külün fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerinin en belirgin ortak yanı buların bölgeden bölgeye değişiklik göstermesidir.

Bu değişkenlik;

- Uçucu külün kaynağını oluşturan kömürün türü ve değişkenliğine,
- Kömürün yakım önce öğütülme özelliğine,
- Kazan tipi (yakma yöntemi),
- Yakma sıcaklığına,
- Kül toplama ve uzaklaştırma sistemlerinin özellikleri ve işleyişi

gibi faktörlerden ve bu faktörlerin zaman zamandeğişebilmelerinden kaynaklanmaktadır.

2.2.2.1 Uçucu Küllerin Mineralojik Bileşimi

Uçucu külün mineralojik bileşimi kömürde bulunan minerallere süreç koşullarına bağlıdır. Uçucu kül minerolojik olarak üç ana gruba ayrılır. Cam, Mullit-Kuvars ve Ferrit Spinel. Uçucu küller çerdikleri kalsiyum miktarına göre küller yüksek kalsiyumlu ve düşük kalsiyumlu olarak isimlendirilir. Genel olarak düşük CaO içeren küller başta camsı faz ve minör olarak da kuvars mullit ($3Al_2O_32SiO_2$) manyetit, hematit içermektedir. Yüksek CaO içeren uçucu küller ise kuvars, hematit, anhidrit, serbest kireç, $C_3A(3CaOAl_2O_3)$, $CS(CaO+SiO_2)$, $C_2S(2CaOSiO_2)$, gehlenit($Ca_2Al_2Si_2O_7$), mellit ($Ca_2(MgAl)(AlSi_2O_7)$), merwinit ($Ca_3(Mg)(SiO_4)_2$) kalsiyum içerikli minerallerin fazı içermektedir. Bu bileşenlerin yanı sıra yüksek kireçli küllerde kalsit, portlandit, trisülfoalümainat ($4CaO3Al_2O_3{\cdot}32H_2O$) bulunabilmektedir. Uçucu külün mineralojik bileşimi külün puzolanik özelliklerini etkilemektedir. Özellikle camsı fazın durumu uçucu külün reaktivitesinde etkin olmaktadır. Düşük kireçli uçucu küldeki camsı fazın yapısı, SiO_2 açısından zengin oldukça polimerize silissi veya Alüminyum da içeren alüminosilikat bileşimindedir. Silisli veya alimünasilikat camsı fazı düşük kireçli külün reaktif bileşeni olup, su ve kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girerek küle puzolanik özellik kazandırmaktadır (Bayat, 1997). Kömürün yanma sırasında bazı minerallerin dönüşüm ürünleri Tablo 2.15'te verilmektedir.

Tablo 2.15 Kömürün yanması sonrasında oluşan esas inorganik dönüşümler (Mattigod ve ark,1990).

Kömür İçindeki Mineraller	Uçucu Küldeki Dönüşüm Ürünleri
Fillosilikatlar	Amorf madde, Mullit ($Al_6Si_2O_{13}$), Kuvars
Kuvars	Amorf madde, Kuvars (SiO_2)
Pirit (FeS_2), Siderit ($FeCO_3$),	
Demiroksitler	Hematit (Fe_2O_3), Manyetit (Fe_3O_4)
Kalsit ($CaCO_3$)	Kireç (CaO)
Dolomit Ca Mg $(CO_3)_2$	Kireç, Periklaz (MgO)
Jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	Anhidrit ($CaSO_4$)
Ankerit Ca (Mg Fe Mn) $(CO_3)_2$	Kalsiyum ferrit ($CaFe_2O_4$), Periklaz

Yüksek kireçli külde ise aktif bileşen içinde silisyum içeren kalsiyum alüminat camsı fazı aktif kristalize fazdadır. (Serbest kireç, anhidrit, kalsiyum alüminat). Yüksek kireçli külün camsı ve kristalize fazları, külün puzolanik özelliğinin yanı sıra kısmen kendiliğinden bağlayıcı özelliğine de sahip olmasını sağlamaktadır.

Düşük kireçli uçucu küldeki yüksek silisli camsı faz genellikle kalsiyum alkali ve hidroksit ilavesi halinde yavaş olarak reaksiyona girerken yüksek kireçli küldeki kalsiyum alüminosilikat camsı fazı su ile reaksiyona girerek bağlayıcı fazları oluşturur. Bu nedenle yüksek kireçli uçucu külün camsı fazının, düşük kireçliden daha az ancak daha reaktif olduğu bilinmektedir. Yüksek kireçli küllerde kristalize fazlar (anhidrit, serbest kireç) külün kendiliğinden bağlayıcı olmasına katkıda bulunmaktadır (Bayat, 1997).

2.2.2.2 Uçucu Küllerin Morfolojik Özellikleri

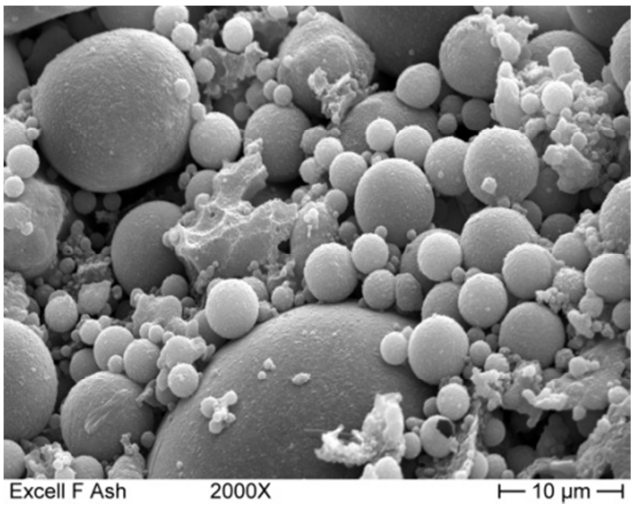
Kömür uçucu küllerin tane morfolojisi (şekli) ve büyüklük dağılımında kömürün sürekli aynı olması, yanma koşulları, yanmanın sürekli aynı olması ve toz toplama sistemi tipi gibi koşullara bağlıdır. SEM (Scaning Electron Microscope) ile yapılan morfolojik çalışmalar uçucu külün heterojen bir yapıya ve çok farklı tane şekillerine sahip olduğunu göstermiştir. Fischer ve Natusch (1978) uçucu kül içindeki taneleri morfolojik olarak aşağıdaki yapılarda olduğunu tanımlamışlardır.

- Şekilsiz saydam taneler,
- Şekilsiz opak taneler,
- Şekilsiz opak ve saydam taneler,
- Yuvarlak kabarcıklı saydam taneler,
- Yuvarlak, kabarcıklı, opak ve saydam karışık taneler,
- Köşeli, delikli opak taneler,
- Senosfer (içi boş küresel tanecikler)
- Plerosfer (içi dolu, iç içe geçmiş küresel taneler)
- Saydam, katı küresel taneler
- Yüzeylerinde veya içinde kristal oluşumlu küresel taneler (Fisher ve Natusch, 1978)

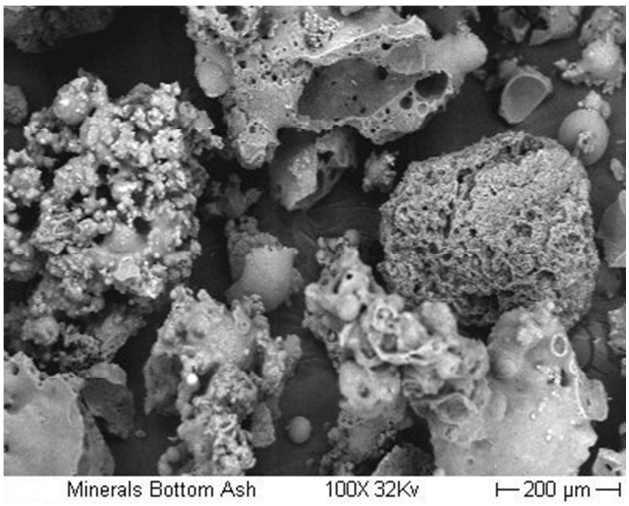
Uçucu külde büyüklükleri 0,5-150 μm arasında değişen hem camsı küresel hem de düzensiz şekilli tanecikler bulunmaktadır. Bu taneciklerin şekil ve büyüklük açısından farklılıkları uçucu külün tipinden (düşük veya yüksek kireçli) ve yanma sonrası sürecinden kaynaklanmaktadır. Yanma sonrası soğuma hızlı gerçekleşirse taneler daha küresel olmaktadır. Küresel olmayan tanecikler, kömürden gelen ve yanma reaksiyonlarına katılmamış minerallerden (kuvars, feldispat), düzensiz şekilli, gözenekli yapılardan (kil kalıntıları, yanmamış karbon gibi) oluşmaktadır. Düşük kireçli küllerden çoğunlukla camsı faza karşılık gelen içi boşluksuz tam küresel tanecikler ve bunun yanı sıra senosfer ve plerosfer bulunmaktadır. Morfolojik olarak küllerin büyük miktarını oluşturmaktadır. Uçucu küllerin büyük şekil dağılımı açısından genellikle homojen mikro yapıya sahip olmaktadırlar (Şekil 2.12). Yüksek kireçli küllerde mikro yapı içinde hem küresel hem de köşeli homojen olmayan şekil dağılımı bulunmaktadır.

Küllerde yüksek kireçli uçucu külün aktivasyonunda kristalize aktif fazlar (anhidrit, kireç) ve az camsı fazı rol oynamakta, düşük kireçlide ise taneciklerin şekli, büyüklük dağılımı ve camsı fazın fazlalığı önem taşımaktadır.

Şekil 2.12'de kömürün yanması sonucu oluşan uçucu kül örneğinin morfolojik görüntüsü verilmektedir. Şekil 2.13'te ise taban külüne ait görüntü verilmektedir.



Şekil 2.12 Kömürün yanması sonucu elde edilen uçucu kül örneğinin morfolojik görüntüsü. Kaynak:http://pmetlabservices.com/library/Fly%20Ash



Şekil 2.13 Kömürün yanması sonucu elde edilen taban kül örneğinin morfolojik görüntüsü. Kaynak:http://pmetlabservices.com/library/Fly%20Ash

Tablo 2.16'da uçucu ve taban küllerine ait fiziksel özellikler verilmektedir.

Tablo 2.16 Uçucu ve taban küllerinin fiziksel özellikleri (Mattigod ve ark.,1990).

Fiziksel Özellik	Uçucu Kül	Taban Külü
Partikül çapı (µm)	20-150	500-700
Özgül Ağırlık	1,59-3,1	2,17-278
Özgül Yüzey Alanı (m^2/kg)	200-1060	400
Permeabilite Katsayısı (m/s)	$5 \cdot 10^{-9}$-$1 \cdot 10^{-6}$	2,5-9,4$\cdot 10^{-4}$
Uniformity Katsayaısı	2-9,8	8,2-8,8

2.2.2.3 Uçucu Küllerin Sınıflandırılması

Uçucu küllerin sınıflandırması için çok farklı standartlar bulunmaktadır. ASTM (American Society for Testing and Materials) sınıflandırma sisteminin C 618 standardına göre ve TS EN (Türk Standartları Enstitüsü) sınıflandırma sisteminin 197-1 standardına göre uçucu küller aşağıda açıklanmıştır.

2.2.2.3.1 ASTM C 618 Sınıflandırmasına Göre Uçucu Küller. ASTM C 618 standardına göre uçucu küller F ve C olmak üzere iki sınıfa ayrılır. F sınıfına bitümlü kömürden üretilen ve toplam SiO2+Al2O3+Fe2O3 yüzdesi %70'den fazla olan uçucu küller girmektedir. Aynı zamanda bu küllerde CaO yüzdesi %10'un altında olduğu için düşük kireçli olarak da adlandırılır. F sınıfı uçucu küller puzolanik özelliğe sahiptirler.

C sınıfı uçucu küller ise, linyit veya yarı bitümlü külden üretilen ve toplam SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3 miktarı %50'den fazla olan küllerdir. Aynı zamanda C sınıfı küllerde CaO > %10 olduğu için bu küller yüksek kireçli uçucu külolarak da adlandırılır. C sınıfı uçucu küller, puzolanik özelliğin yanı sırabağlayıcı özelliğe de sahiptirler.

2.2.2.3.2 TS EN 197-1 Sınıflandırmasına Göre Uçucu Küller. TS EN 197-1 standardına göre küller silissi (V) ve kalkersi (W) olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

V sınıfı uçucu küller, çoğunluğu puzolanik özelliklere sahip küreseltaneciklerden oluşan ince bir toz olup; esas olarak reaktif silisyum dioksit (SiO_2) ve aliminyum

dioksitten (Al_2O_3) oluşan geri kalanı demir oksit vediğer bileşenleri içeren küllerdir. Bu küllerde, reaktif kireç (CaO) oranının %10'dan az, reaktif silis miktarının %25'ten fazla olması gerekmektedir.

W sınıfı uçucu küller ise, hidrolik ve/veya puzolanik özellikleri olan ince birtoz olup; esas olarak reaktif kireç (CaO), reaktif (SiO_2) ve (Al_2O_3)'den oluşangeri kalanı demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer bileşenleri içeren küllerdir. Buküllerde, reaktif kireç (CaO) oranının %10'dan fazla, reaktif silis miktarınında %25'ten fazla olması gerekmektedir.

2.3 Uçucu Küllerden Zeolitik Malzeme Üretiminin Literatürdeki Yeri

Çalışmada yapılan literatür özetinde, zeolit ve zeolitik malzeme sentez yöntemlerini, kömür uçucu külüne yapılan ön işlemler ve bu işlemlerin etkilerini ve son olarak elde edilen ürünlerin kullanım alanlarını içermektedir.

Genel olarak zeolit sentezi işlemleri, uçucu kül çamuruna daha yüksek sıcaklıklarda bir kostik ilavesiyle aktivasyon işleminden sonra hidrotermal (yüksek sıcaklık-yüksek basınç) işlem sürecini içermektedir. 1985'te Höller ve Wirsching, hidrotermal yöntemle zeolit sentezinde yeni bir malzeme olarak uçucu külü kullanmışlardır (Höller ve Wirsching, 1985). Daha sonra pek çok araştırmacı uçucu küllerden hidrotermal aktivasyonla farklı formda zeolitler elde etmişlerdir (Henmi 1987; Mondragon ve ark., 1990; Shigemotove ark., 1992; Shigemoto ve ark., 1993; Shigemoto ve ark., 1995; Lin ve His, 1995; Park ve Choi 1995; Chang ve Shih, 1998; Querol ve ark., 1997; Wu ve ark., 2006; Vucinic ve ark., 2003; Belardi ve ark., 1998; Molina ve Poole, 2004). Uçucu küllerin zeolitleştirilmesine yönelik temel araştırmalar 1990 yılından daha sonralara rastlamaktadır ve o zamandan bu yana konuyla ilgili olarak pek çok patent alınmıştır. Sentetik zeolitler kullanarak atık sulardan ağır metallerin giderilmesi, amonyağın temizlenmesi, asidik maden sularının nötralleştirilmesi ve içerdiği metallerin tutulması, baca gazlarının temizlenmesi konusunda pek çok araştırma yapılmıştır. Aşağıda bazı araştırmacıların çalışmaları ile ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

Henmi (1987) 80-90°C aralığında sıcaklıkta 3-24 saat süresinde hidrotermal yöntemle hidroksi sodalit sentezlemiş ve orijinal uçucu külün yaklaşık %30'unu orijinal uçucu külle karşılaştırıldığında daha yüksek katyon değişim kapasitesine sahip hidroksi sodalite dönüştürmeyi başarmıştır. Mondragon (1990), genel olarak kömür uçucu küllerinin kullanımı ve özellikle bunlardan zeolitik malzeme sentezi konularını araştırmıştır. Diğer birçok araştırmacı gibi hidrotermal yöntemi denemiş ve işlemden geçirilen uçucu külün ticari 13X zeolitine benzer adsorpsiyon özellikleri gösterdiği belirtilmiştir.

Lin ve His (1995), sıcaklık, kostik reaktiflerin molaritesi, reaksiyon zamanı gibi hidrotermal reaksiyon parametrelerinin işlemden geçirilmiş uçucu kül özellikleri üzerindeki etkilerini kapsamlı bir şekilde araştırmışlardır. Reaksiyon parametrelerini optimize ederek en iyi kalitede ürün elde etmeye çalışmışlardır. Atmosferik şartlarda elde ettikleri zeolitin kapalı sistemde (yüksek basınç ve sıcaklıkta) elde ettikleri kadar kaliteli olduğunu ifade etmişlerdir.

Querol ark., (1997) açık ve kapalı sistemlerde (150-200°C ve 0,48-1,55 MPa) zeolit sentezi yapmak için etkinleştirici madde olarak KOH ve NaOH kullanmışlar ve deneylerini farklı termik santrallerden sağladıkları çeşitli kimyasal bileşime sahip uçucu küller üzerinde uygulamışlardır. Sonuçlar, NaOH çözeltilerinin KOH çözeltilerinden daha yüksek dönüşüm verimine sahip olduğunu; hatta yüksek KOH konsantrasyonlarında (1.0 M ve 200°C) dahi kuvars ve mullitin uçucu kül içerisinde erimeyip değişmeden kaldığını göstermiştir. Çözeltinin pH'ının yüksek olması zeolit sentezinin verimini arttırdığını belirtmişlerdir.

Zeolit sentezinde değişkenler arasında bulunan aktivatör türü; yapılan birçok çalışmada aynı sıcaklık ve şartlarda yapılan sentez işlemlerinde NaOH aktivatörü KOH'e göre daha etkili olduğu gözlenmiştir. Femandez-Pereira ve ark. (2001) uçucu küllere aynı derişimde hazırlanan NaOH ve KOH çözeltileri ile muamele etmiştir. Sonuç olarak NaOH çözeltisi 15,6 g/L Si çözünmesi sağlarken aynı derişimli KOH çözeltisi sadece 8,8 g/L Si çözünmesi sağladığını görmüştür.

Querol ve ark. (1997) deki başka bir çalışmada kristallendirme süresini düşürmeye amaçlamışlardır ve çalışmalarında laboratuar koşullarında mikrodalga kullanarak zeolit dönüşümsüresini 30 dakikaya kadar düşürmüşlerdir.

Klasik hidrotermal yöntemi kullanılarak yapılan birçok çalışmada; genel olarak sıcaklık değişkeni (100-200°C), kristallendirme süreleri (3-48 saat), aktivatör değişkeni (KOH, NaOH), çözelti konsantrasyonu değişkeni (0,5-5 M), basınç (seçilen sıcaklıktaki buhar basıncı) ve katı sıvı oranı değişkeni (1-20 mlg^{-1}) kullanılarak araştırmalar yapılmaktadır (Querol ve ark., 2002). Bu anlamda Querol ve ark. (2002) deki çalışmalarında hidrotermal yöntemini kullanarak farklı aktivatörler (NaOH, KOH), farklı katı/sıvı oranları, farklı sıcaklık ve sürelerde değişik türlerde zeolit sentezlenebileceğini bildirmişlerdir. Bu amaçla farklı derişimlerde NaOH ve KOH kullanarak 80-100°C sıcaklıklarda 3-48 saat sentezleme sürelerinde ve atmosferik veya buhar basıncı altında 13 farklı türde zeolit sentezi gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalar sonucunda zeolit içeriği büyük oranda aktivatör çözeltisi/uçucu kül oranı ve reaksiyon süresine bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

Zeng ve ark.(2002) de Yüksek Si-Al sahip uçucu kül (SiO_2:48,7, Al_2O_3:40,7) olan Dou He termik santralinden alınan örnekle sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analiz sonucu Si/Al oranı 1,2 bulunmuş bu oran da yüksek katyon değişim kapasiteli sentetik zeolit eldesini mümkün olduğunu bildirmişleridir .

Yanxin ve ark.(2003) Orta Çin'de bulunan termik santralden temin edilen uçucu kül ile hidrotermal yöntem kullanarak NaP1 zeolit, analsim ve şabazit sentezleme gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarda manyetik karıştırmalı 10 MPa ve 400°C sıcaklığa çıkabilen otoklav kullanmışlardır. Katı sıvı oranı 1,25-2, NaOH derişiminin 1-2 mol/L^{-1}, kristallendirme süresinin 24-72 saat, sentez sıcaklığının 80-192°C olduğu deney setleri hazırlamış ve zeolit dönüşüm oranları belirlenmiş. Deneyin ikinci aşamasında yüksek dönüşüm oranlarının sağlandığı deney grubundaki zeolit örnekleri ile ağır metal içeren yapay atık sudan ağır metallerin uzaklaştırma testleri yapılmıştır.

Adamczyk ve ark. (2005), Polonya'da bulunan Opole termik santrali uçucu kül örneğinden NaP1 tip zeolit elde etmeye çalışmışlardır. Farklı derişimlerde (4:1-7:1 g/ml) ve 120°C sıcaklıkta sentezleme işlemleri gerçekleştirmişlerdir. NaP1 tip zeolit olan analcime 1,16 M NaOH, 6 saat kristallenme süresinde, 6:1 g/ml katı/sıvı oranında elde etmişlerdir. Elde edilen tip NaP1 zeolit asidik maden drenajında kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

Shingemoto ve ark. (1992) de farklı bir yöntem kullanarak sentetik zeolit üretmişlerdir. Bu yöntemde uçucu küllerden düşük silis içerikli Na-X tipi zeolit sentezlemek için hidrotermal işlemden önce bir alkalin füzyon aşaması denemişlerdir. (Shingemoto 1993). Alkali uçucu kül karışımının kaynaşması, suda kolayca çözülebilen ve zeolit oluşumunu geliştiren yüksek aktiviteye sahip Na-alüminat ve silikatların oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Araştırmacılar, kaynaşmayı takiben hidrotermal işlemi kullanarak düşük silis içerikli X-tipi zeoliti geliştirmişlerdir. Ayrıca kaynaşmadan önce uçucu küle sodyum alüminat ilavesiyle Na-A zeolitinin elde edilmesini sağlamıştır.

Chang ve Shih (1996), muhafaza sıcaklığı ve kimyasal bileşimin, düşük sıcaklıklarda (örneğin 311°K) F sınıfı uçucu külden elde edilen iki tip zeolit (A tipi ve faujasite) oluşumu üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Yine Chang ve Shih (1998) alkali füzyonu takiben uygulanan hidrotermal işlemi, farklı kaynaklardan elde edilen uçucu küllerden özel bir tip zeolit sentezlemede genel bir yöntem olarak benimsemişlerdir. Ayrıca elde ettikleri sonuçları basit hidrotermal yöntemdekilerle karşılaştırmış ve geniş bileşim aralıklarına sahip uçucu küllere uygulanabilen füzyon işleminin daha iyi bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır. 2000 yılında aynı araştırma grubu füzyon yöntemiyle X, Y ve A zeolitlerinin sentezini açıklayan başka bir bildiri daha yayımlamışlardır (Chang ve Shih, 2000). Bununla birlikte füzyon yönteminde reaksiyon parametrelerini değiştirerek özel bir zeolit tipinin seçici olarak sentezlenebildiğini de göstermişlerdir.

Yoshida ve Inoue (1986), 363°K sıcaklıkta benzer tip zeolit A sentezlemişler ve daha yüksek sıcaklıklarda zeolit A'nın kaybolup onun yerine zeolit P'nin oluşmaya başladığını gözlemlemişlerdir.

Rungsuk ve ark. (1996), Thailand'da bulunan termik santraline ait uçucu kül örneğini füzyon yöntemi ile sentezleme yapmıştır. Füzyon sıcaklığı, füzyon süresi ve NaOH/Uçucu kül oranlarını değiştirerek en ideal yüksek KDK'li sentezleme yapmayı amaçlamışlardır. Deneylerde 90°C sıcaklık 2 saat süre kristallendirme için kullanılmış; farklı oranlarda hazırlanan NaOH/uçucu kül (0-3 g/g) ile farklı sıcaklıklardaki füzyon (450-650°C) ve farklı sürelerdeki füzyon aşamasının KDK üzerine etkisi dolayısı ile zeolit sentezindeki değişim gözlenmiştir. Buna göre NaOH/uçucu kül oranı 2.25, füzyon sıcaklığı 450ºC've 2 saat füzyon süresi ile en yüksek Kdk olan 220 meq/100 g değerli x tipi zeolit elde etmişlerdir.

Rayalu ve ark. (2000), Korandi Termik Santrali uçucu kül örneği üzerinde uçucu kül/NaOH oranının 1/1,2 olduğu karışımları 500-600°C sıcaklıkta 1-2 saat füzyon işleminin ardından saf su ilavesi ile 8 saat boyunca çalkalamıştır. Ardından 90 ve 110°C sıcaklıklarda 2-24 saat kristallendirme süresinde sentez işlemi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda SiO_2/Al_2O_3 oranı 3,3-3,5 olan küllerin zeolit Y sentezine uygun uçucu kül olduğu ve uçucu kül/NaOH 1:1,2, füzyon sıcaklığının 600°C, 100°C sıcaklık kristallendirme sıcaklığında ve 10-12 saat sürelerinde zeolit Y elde etmişlerdir.

Park ve ark. (2000), erime koşulları altında, hiçbir su ilavesi olmaksızın zeolit senteziyle ilgili yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Ancak; işlenmemiş malzemenin NaOH ile yetersiz teması ve düşük sıcaklık nedeniyle erimiş tuz yönteminde uçucu küllerin tam zeolitleşmesi sağlanamamıştır. Erimiş tuz yönteminde elde edilen ürün, zeolitlerin karakteristik morfolojik şekilleriyle tanımlanamadıkları düzensiz bir morfolojiye sahiptir, öte yandan hidrotermal ürünlerde iyi gelişmiş polikristaller gözlenmiştir. Bu sonuçlar, hidrotermal yöntemle karşılaştırıldığında erimiş tuz yöntemiyle kristal büyütmenin bir bakıma sınırlı olduğunu göstermektedir.

Kömür uçucu küllerine birçok araştırmacı tarafından çeşitli ön işlemler yapılmıştır. Ön işlem ile uçucu külün içerdiği safsızlıkları uzaklaştırarak sentez dönüşüm oranını artırması amaçlanmıştır. Bu anlamda,

Yao ve ark. (1999) yılındaki çalışmalarında uçucu küllere ön işlemlerden geçirmiştir. Çalışmada uçucu küle klorid iyonu uzaklaşıncaya kadar su liçi yapmıştır. İşlem sonunda NaCl ve KCl miktarında düşüş gözlemişlerdir. Bu düşüşün nedeni ise bu bileşikler su ile çözülebilen bileşikler olmasından kaynaklanmaktadır. Devamında yıkanan uçucu külü 800°C fırında 120 dakika kavurmuştur. Kalsitin kavurma ardından arttığını belirlemiştir. Bu ön işlemler sentezde önemli bileşiklerin (SiO_2 ve Al_2O_3) artmasını sağlamıştır. Teflon giydirilmiş otoklavda 1/25 katı/sıvı oranlı, 80-180°C sıcaklıklarda, 10-48 saat kristallenme süreli ve 0,5-6,0 NaOH derişimli çözelti ile tobermorit sentezleme çalışmaları yapmışlardır. Sentez sonrası yapılan XRD sonuçlarına göre ana fazlar tobermorite, cancrinite, sodalit ve gehlenit fazlarını belirlemişlerdir.

Zeng ve ark. (2002), yüksek Si-Al sahip uçucu kül (SiO_2:48,7, Al_2O_3:40,7) olan Dou He termik santralinden alınan örnekle sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analiz sonucu Si/Al oranı 1,2 bulunmuş bu oran da yüksek katyon değişim kapasiteli sentetik zeolit eldesini mümkün olduğunu bildirmişleridir Sentez öncesi uçucu kül örneği $50cm^3g^{-1}$su/uçucu kül oranı sağlanarak oda sıcaklığında 24saat boyunca karıştırılarak serbest halde bulunan CaO (Lime) uzaklaştırılmıştır. Sentez yöntemi olarak hidrotermal sentez yöntemini kullanılmıştır. Sentezleme işlemi teflon reaktöre sahip otoklavda 150-200°C sıcaklık aralığında, 0,5-5 mol dm^{-3} NaOH ve KOH kullanılarak, 24-48 saat aralığında, $18cm^3g^{-1}$ çözelti/ uçucu kül oranı kullanılarak yapılmıştır. Sentezleme işlemsi sonrasında elde edilen yüksek katyon değişim kapasiteli (2,3 meq g^{-1}) NaP1, KM ve Linde-F zeolitler elde edilmiş.

Gönen ve ark., (2005) Seyitömer (Kütahya) linyitik kömür yanma yan ürünü uçucu külden Ca, Mg veFe iyonlarının, konsantrasyonu 0,1–2N aralığında değişen HCI çözeltilerinde çözünebilirlikmiktarının analizini yapmışlardır. Çözünürlük çalışmaları, uçucu külün ısıl işlenmemiş ve işlenmiş üç farklı örneğinde

gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, ısıl işlenmemiş kül HK, 650°C'ta 2 saat ısıl işlenmiş kül KK1 ve 950°C'ta 2 saat ısıl işlenmiş kül KK2 şeklinde simgelemişlerdir. Sulu karışıma çeşitlikonsantrasyonlarda analitik kalitede HCI asit (37%, Merck) ilave edilerek çözünürlükişlemi yapılmışlardır. Her bir çalışma için ~25°C ve 1 atm şartları, katı/sıvı oranı 1/25 vekarıştırma hızı 750 devir/dakika uygulanmıştır. Ca^{2+}, Mg^{2+} ve Fe^{3+}'in CaO, MgO ve Fe_2O_3 şeklindeki oksitleri cinsinden en yüksek çözünürlük değerleri 650°C'de 2 saat ısıl işlenmiş kül örneğin 2N HCI çözeltisinde 6 saat liçi ile elde edilmiştir. En yüksek çözünürlük sonucuna göre, uçucu kül kompozisyonundan CaO, MgO ve Fe_2O_3 sırasıyla ve ağırlıkça yüzde olarak ~ %75, 93 ve 50 miktarında azalmıştır.

Magnetit NaOH ve KOH aktivatörlerinden etkilenmemektedir. Manyetik ayırıcılarla demir oksit uzaklaştırılabilir böylece zeolit kristal dönüşümü verimli hale gelir. (Querol X. ve ark. 1996).

Sulaiman (2008), Sultan Abdul Aziz termik santralinden alınan uçucu kül örneği yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcıdan farklı manyetik alanlardan (2000, 4000, 6000, 8000, 10000 ve 11000 Gauss) farklı katı oranları (%10-%30) denenerek külde bulunan Fe içeriğini (%7,39 Fe_2O_3) azaltmaya çalışmıştır. Ön çalışma sonucunda %20 katı oranlı, 8000 gauss alan şiddetli yaş manyetik ayırıcıdan yaklaşık %61,6 Fe_2O_3 uzaklaştırmış. Manyetik ayırıcıdan geçirilen kül örnekleri NaOH çözeltisi hazırlanarak hidrotermal yöntem kullanılarak 70-100°C sıcaklık aralığında 24-72 saat süre aralığında zeolit P elde etmeyi amaçlamış ve 70°C sıcaklıkta 48 saat sürede başarmıştır.

Uçucu küllere yapılan ön işlemler ile safsızlıların uzaklaştırılmasının yanı sıra araştırmacılar Al/Si oranını değiştirerek daha yüksek katyon değişimli zeolitler elde etmeyi amaçlamışlardır. Bu anlamda yapılan çalışmalardan bazıları,

Hollman ve ark. (1999), iki aşamalı bir zeolit sentezleme yöntemi geliştirmişlerdir. Prosesin birinci aşaması uçucu küllerden silisin çözeltilerek uzaklaştırılmasını oluşturmaktadır. Bu amaçla 500 g uçucu kül ile 2 M NaOH

çözeltisi 90°C'de 6 saat reaktörde (otoklav) bekletilmiştir. İkinci aşamada ise Si/Al oranını ayarlamak için çözeltiye bir alüminat eklemişlerdir. Bu şekilde yine 90°C'de 24 saat rektörde malzemeyi bekletmişlerdir. Sentezledikleri zeolitin Na-P1 ve Na-A formunda yüksek derecede saf olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri ürünlerin katyon değişim kapasitelerini belirleyerek 3,6-4,3 meq/g arasında olduğunu tespit etmişlerdir.

Querol ve ark. (2002), Teruel, Narcea ve Meriama termik santrallerinden alınan örneklerle iki farklı yöntem ile yüksek katyon değişim kapasiteli zeolit elde çalışmaları yapmıştır. Birinci yöntemde hidrotermal sentezleme olup Teruel, Narcea termik santral kül örneği kullanılarak 150-200° C sıcaklık aralığında, 1-5 mol dm^{-3} NaOH ve KOH kullanılarak, 24-48 saat aralığında, $2cm^3g^{-1}$ ve $18cm^3g^{-1}$ çözelti/ uçucu kül oranları kullanılarak sentezleme yapılmıştır. Narcea uçucu külünden 125°C'de 3,0 mol dm^{-3} NaOH oranında, 9 saat süre diliminde ve $2cm^3g^{-1}$ katı/sıvı oranında %65 dönüşüm oranı sağlanan NaP1 zeolit türünü elde etmişlerdir. Teruel uçucu külünden ise 150°C'de 3,0 mol dm^{-3} KOH oranında, 24 saat süre diliminde ve $18cm^3g^{-1}$ katı/sıvı oranında Linde-F zeolit türünü elde etmişlerdir NaP1 asidik maden atığı olan ve Fe-S bakımından yüksek içerikli atık sudan adsorplamasına bakılmıştır.

İkinci yöntem Meriama uçucu kül örneği kullanılarak yüksek katyon değişim kapasiteli 4A-X zeolit türü elde edilmek için silika çözme yöntemi uygulanmış. 1 kg numune 2,0 moldm^{-3} NaOH 90°C'de 6 saat boyunca karıştırmalı olarak $5dm^3$ lük otoklav da yapılmış çözelti süzülerek 14,6 g Si dm^{-3} elde edilmiştir. Elde edilen Si, 57,6 g dm^{-3} Al ve 14,9 g dm^{-3} NaOH içeren atık su ile Na_2O/SiO_2 oranı 1,3, H_2O/Na_2O oranı 38,9 ve SiO_2/Al_2O_3oranı 2,1 oranı elde edilmiştir. 80°C'de 1 saatlik gelling aşaması ardından oda sıcaklığında 22saat aging aşaması ve 80°C'de 10 saat boyunca kristallendirme yapılmıştır. Elde edilen 4A-X tipi zeolit CO_2, SO_2, NH_3 adsorplamasına bakılmıştır. 4A-X tipi zeolit sırasıyla 74, 297 ve 111 mgg^{-1} adsorpladığı bulunmuştur.

Kömür uçucu külü kullanılarak elde edilen zeolitik malzemelerin endüstride kullanımı için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Moreno ve ark. (2001), yüksek oranda Na-P1 içeren zeoliti 3 M NaOH çözeltisi kullanarak 8 saatlik reaksiyon süresinde pilot tesiste üretmişlerdir. Elde ettikleri zeolitik malzemenin katyon değişim oranı 2,7 meq/g'dır. Moreno vd., aynı yıl içinde atık sulardan ağır metallerin ve amonyağın giderilmesi ile ilgili olarak detaylı bir çalışmaları da mevcuttur.

Juan ve ark. (2002), uçucu kül kullanarak çoğunluğu NaP1 formunda zeolitik malzeme üretmişlerdir. Bu malzemenin Pb, Zn, Cr ve NH_4 adsorpsiyonunu ticari olarak satılan zayıf asit iyon değiştirici Amberlite IRC-50 reçine ile karşılaştırmalı olarak test etmişlerdir. Zeolitik malzemenin katyon değişim oranlarının reçineden daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir. Aynı yazar topluluğunun 2007'de çıkan yayınlarında kireçle aglomera edilmiş uçucu küllerden sıcaklık, alkali derişimi, çözelti/uçucu kül oranı ve reaksiyon süresinin optimizasyonuyla Na-P1, K-F, K-philipsite, ve K-chabazite türde zeolitik malzeme üretmişlerdir. (Juan vd., 2007).

Murayama ve ark. (2002), uçucu kül kullanarak zeolitik malzeme elde etmek için alkali hidrotermal işlemlerde etken parametreleri (basınç, sıcaklık, süre alkali ilavesi, alkali konsantrasyonu, süre vb.) araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarla reaksiyon mekanizmalarını ortaya koymaya çalışmışlardır. Termik santral uçucu küllerden zeolitik malzeme içeren bir yapı elde edilmesine yönelik deneysel şartların belirlenmesi, ürünlerin karakterizasyonunun ortaya konması, birçok çalışmada katyon değişim oranlarının saptanması ve mekanizmaların açıklanmasında temel olarak XRD, XRF, SEM, SEM/EDXS, BET, ICP-OES, ICP-MS, AAS gibi analiz ve ölçüm cihazları kullanılmıştır. Füzyon ve hidrotermal işlemlerle alkali ilavesiyle farklı karakterdeki uçucu küllerden zeolitik malzeme içeren ürünlerin üretilmesi şartlarının optimizasyonda sıcaklık, süre, basınç gibi parametrelerin değişimi, farklı yapıda zeolitik malzeme üretilmesine olanak tanımaktadır ve elde edilen ürünler bir çok metal katyonun adsorplanmasında kullanılabilmektedir (Ojha vd., 2004; Temuujin vd., 2002; Moutsatsou vd., 2006; Somerset vd., 2004; Somerset vd., 2008; Wajima vd., 2004; Inada vd., 2005; Yaping vd., 2008; Querol vd., 2007; Mishra and Tiwari, 2006; Wang vd., 2006; Hequet vd., 2001; Derkowski vd., 2006; Penilla vd., 2006; Mouhtaris vd., 2003; Tanaka vd., 2002; Hui ve Chao, 2006; Fukui vd., 2006).

Somerset ark. (2005), yaptıkları çalışmada öncelikle uçucu küllerle asidik maden drenajını (AMD) birleşik tasfiye (co-disposal) işlemine tabi tutmuşlardır. Işlem sonrası katı-sıvı ayrımı ile elde edilen uçucu küllerin öncelikle XRF ile SiO_2 ve Al_2O_3 içerikleri tespit edilmiş ve daha sonra bu küllerden, bazik hidrotermal zeolit sentezi yöntemi kullanılarak sentetik zeolit elde edilmiştir. Farklı miktarlarda sentetik zeolit ve ayrıca ticari bir zeolit, asidik maden drenajının temizlenmesi testlerinde kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, uçucu küllerden elde edilen sentetik zeolit dozajının artmasının, asidik maden drenajında bulunan Ni, Zn, Cd ve Hg konsantrasyonlarını düşürdüğü tespit edilmiştir.

Somerset ark. (2008), bazik hidrotermal zeolit sentezi yöntemini kullanarak uçucu küllerden faujasit, sodalit ve zeolit A formunda sentetik zeolit elde etmişlerdir. Elde ettikleri sentetik zeolitleri, asidik maden drenajından Pb ve Hg iyonlarını temizlemek için kullanmışlardır. Çalışma sonucunda, uygulanan yöntemlerle AMD bünyesinde bulunan Pb iyonlarının %95'i, Hg iyonlarının ise %30'unun temizlendiği belirtilmektedir.

Rios ark. (2008), kömür uçucu külü, doğal klinker ve sentetik zeolit kullanarak asidik maden drenajından ağır metallerin uzaklaştırılmasına yönelik bir araştırma yapmışlardır. Çalışma sonucunda, metal iyonlarının adsopsiyon işlemlerinde pH'ın çok önemli bir rol oynadığı, metal iyonlarının uzaklaştırılmasında doğal klinker bazlı faujasitin Na-philipsite göre daha etkili olduğu, faujasitin iyonlar üzerindeki seçiciliğinin Fe>As>Pb>Zn>Cu>Ni>Cr şeklinde değiştiği tespit edilmiştir.

Motsi ark. (2009), doğal zeolit kullanarak AMD bünyesinde bulunan ağır metal iyonlarını temizlemeye çalıştıkları araştırmalarında, pH, iyon miktarı, zeolit miktarı ve termal modifikasyonun etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın sonucuna göre iyonların %80'inin ilk 40 dakikada tutulduğu, bu süreden sonra adsorpsiyon oranının azaldığı, kullanılan zeolitin iyon seçiciliğinin $Fe^{3+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Mn^{2+}$ şeklinde olduğu ve doğal zeolitlerin AMD temizleme işlemleri büyük potansiyele sahip için düşük maliyetli alternatif bir malzeme olduğu bildirilmiştir.

Kömür uçucu külü kullanılarak zeolit sentezi yapılan çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan bazı çalışmaların; Sentez yöntemi, ön işlemi, füzyon sıcaklığı ve sentezleme sıcaklıkları(°C), aktivatör kaynağı, aktivatör derişimleri(M), uçucu kül/aktivatör oranlarıve katı/sıvı oranlarının(g/ml) özeti Tablo 2.17'de verilmektedir.

Tablo 2.17 Çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan bazı çalışmaların deney değişkenleri ve sonuçları.

No	Sentez Yöntemi	Ön İşlem	Füzyon Sıcaklığı [Sentezleme Sıcaklığı] (°C)	Aktivatör Kaynağı	Aktivatör Derişimi, M [Uçucu Kül/Aktivatör Oranı]	Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	Füzyon Süresi [Kristallendirme Süresi] (saat)	Sentez Ürün	Referans
1	Doğrudan Hidrotermal Sentez		- [100-150]	NaOH	2-3 [-]	1/10	- [24-48]	**NaP1**, fajasit analsim, cancrinite, sodalit	Kimve ark., (1997).
			- [200]	KOH	0,5 [-]	1/18	- [48]	**Zeolit KM (Philipsite)**	Zeng ve ark., (2002).
			- [150]	NaOH	1 [-]	1/18	-/ [24]	**NaP1**, analsim	
2	Doğrudan Hidrotermal Sentez		- [200]	KOH	1 [-]	1/18	- [48]	**Zeolit KM (Philipsite)**	Querol ve ark., (2002).
			- [150]		3 [-]		- [24]	**Zeolit Linde F**	
			- [150]	NaOH	5 [-]	1/2	- [8]	**Na- Şabazit**	
			- [125]		3 [-]		- [9]	**NaP1**	
			- [200]		1 [-]	1/18	- [24]	**Analsim**	
			- [150]		3 [-]			**Sodalit**	
3	Doğrudan Hidrotermal Sentez	Yüksek Alan Şid. Yaş Manyetik Ayırıcı 9000 G	- [60]	NaOH	NaOH:Uç.Kül:Su (1,2)		- [24]	**Zeolite A,** zeolite X	Molina ve Poole, (2004)
	Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi		550 [90]	NaOH	- [1,2]	*	1 [2]	**Zeolite X**, zeolite P	

Tablo 2.17 devam ediyor

No	Sentez Yöntemi	Ön İşlem	Füzyon Sıcaklığı / Sentezleme Sıcaklığı(°C)	Aktivatör Kaynağı	Aktivatör Derişimi (M)/Uçucu Kül /Aktivatör Oranı	Katı/Sıvı Oranı (g/ml)	Füzyon Süresi/Kristallendirme Süresi (h)	Sentez Ürün	Referans
4	Doğrudan Hidrotermal Sentez		[-] [140-320]	NaOH	1,16 [-]	1/6	- [6]	**NaP1**	Adamczyk ve Bialecka, (2005).
			[-] [320]					**Analsim**	
5	Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi		600 [100]	NaOH	- [1:1,2]		1-2 [10-12]	**Zeolite Y**	Rayalu, Meshram, ve Hasan, (2000).
6	Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi		450 [90]	NaOH	- [1:2,25] (10 g kül:22,5 g NaOH)	*	2 [2]	**Zeolit X**	Doungmanee, Ronbanjob Varong ve Prasert, (2006).
7	Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi	HCl Liçi (1-9 M HCl) 5 M HCl	550 [100]	NaOH	- [1:1,2]	**	1 [72]	Fajasit	Sutarno ve Arryanto, (2007).
8	Doğrudan Hidrotermal Sentez	Su Yıkaması Kavurma	- [180]	NaOH	3,5 [-]	1/25	- [20]	**Tobermorit**, Gehlenit	Zhidong, Chikashi, Motohide ve Michihiro, (1999).
9	Doğrudan Hidrotermal Sentez		- [150]	NaOH	0,5 ve 1,0 [-]	0,055	- [48]	**NaP1**, analsim, nepheline hidrat, sodalit	Xavier, Felicia Andreas ve Angel, (1997).
			-/150-200	KOH			- [24]	**Zeolit KM (Philipsite)**	

*Füzyon Sonrasında 85 ml saf su ilave edilmiştir.
**Füzyon Sonrasında 100 ml saf su ilave edilmiştir.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Malzeme ve Yöntem

3.1.1 Malzeme

Çalışmada kullanılan uçucu kül örnekleri, Manisa Soma Termik Santrali, Muğla Yatağan Termik Santrali ve Muğla Kemerköy Termik Santralinden temsili alınmıştır. Şekil 3.1'de örnek alınan termik santrallerin konumu verilmektedir.



Şekil 3.1 Uçucu kül örneklerinin alındığı termik santrallerin Türkiye haritasındaki konumları.

Çalışmada, kullanılan kömür uçucu kül örneklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacı ile bir dizi testler yapılmıştır. Bu anlamda uçucu kül örneklerinin kimyasal analizleri, yoğunluk analizleri, tane boyut dağılımı analizleri, morfolojik ve mineralojik analizleri yapılmıştır.

Uçucu kül örneklerinin alındığı termik santraller, yakıt türleri, bulunduğu şehir, kurulu güçleri, ünitelerin işletmeye geçiş tarihleri Tablo 3.1'de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 3.1 Uçucu kül örneklerinin alındığı termik santrallerin künyesi.

Yakıt Türü	Santral İsmi	Şehir	Kurulu Güç (MW)	Ünite Numarası	İşletmeye Geçiş Tarihi
Linyit	Soma-B	Manisa	990	1	1984
				2	1983
				3	1985
				4	1986
				5	1992
				6	1992
	Yatağan	Muğla	630	1	1983
				2	1983
				3	1985
	Kemerköy	Muğla	630	1	1994
				2	1995
				3	1995

Kimyasal analiz için, alınan numunelerin, bileşimindeki element miktarının belirlenmesi için üç farklı yöntemle kullanılmıştır. Uçucu kül örnekleri Bölüm 3.1.2.1'de detaylı olarak anlatılacağı şekilde kimyasal analizleriyapılmıştır. Element miktarlarının belirlenmesinde Varian marka 710-ES model ICP-OES kullanılmıştır. Analiz sonuçları Tablo3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 Varian marka 710-ES model optik emisyon spektrometresi (ICP-OES).

Tablo 3.2 Uçucu kül örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.

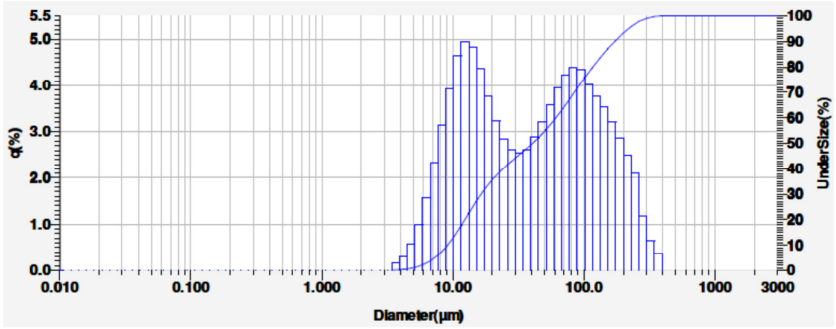
	Uçucu Kül Örnekleri		
Bileşikler	**Soma**	**Yatağan**	**Kemerköy**
SiO_2 (%)	32,42	44,65	11,95
Al_2O_3 (%)	18,09	22,06	6,77
CaO (%)	33,96	15,67	51,19
MgO (%)	1,98	2,24	1,77
K_2O (%)	3,48	7,13	1,80
Na_2O (%)	0,41	1,17	0,20
Fe_2O_3 (%)	3,47	3,12	3,31
MnO (%)	0,03	0,03	0,03
SO_3 (%)	3,47	2,13	16,76
Mo (ppm)	3,63	8,49	26,40
Sr (ppm)	203,15	192,13	708,71
Ba (ppm)	446,93	269,41	163,49
Co (ppm)	<0,1	<0,1	<0,1
Cd (ppm)	1,50	0,21	0,55
Cr (ppm)	48,94	44,05	75,15
Cu (ppm)	32,89	42,79	20,65
Ni (ppm)	34,85	40,30	45,97
Pb (ppm)	19,23	8,09	11,80
Zn (ppm)	86,42	50,58	69,20
Kızdırma Kaybı (%)	2,59	1,72	6,09
Toplam	100,00	100,00	100,00

Uçucu kül örneklerinin yoğunluk analizleri piknometre ile yapılmıştır. Ölçümler paralel olarak yapılmış ve beş adet ölçüm yapılmıştır. Ayrıca paralel ölçümler arasında maksimum hata sınırı %5 kabul edilmiştir ve bu değeri aşan ölçümler tekrar edilmiştir. Analizi yapılanorijinal küllerin yanında 800°C'de 120 dakika kavrulmuş küllerin de yoğunluk analizi yapılmıştır. Kavurma ile yanmamış karbonun uzaklaşması ve yoğunluğa etkisinin gözlenmesi amaçlanmıştır Buna göre sonuçlar Tablo 3.3'te verilmektedir.

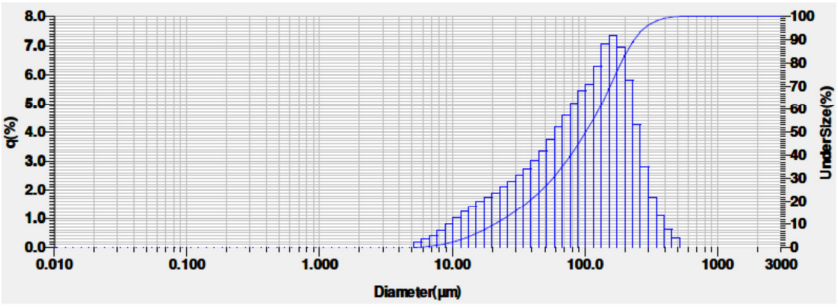
Tablo 3.3 Orijinal uçucu kül yoğunlukları ve kavurma sonrası yoğunluk sonuçları.

Numune	**Orijinal Malzeme (gr/cm^3)**	**Kavrulmuş Malzeme (gr/cm^3)**
Soma	2,37	2,61
Yatağan	2,07	2,55
Kemerköy	3,03	3,00

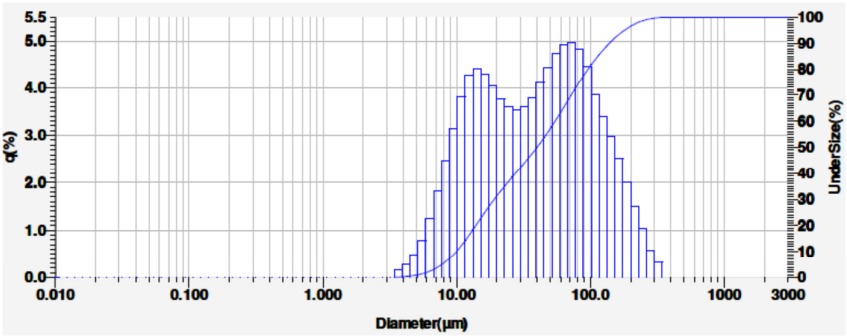
Sentetik zeolit elde edilmesinde kullanılan kömür uçucu küllerin tane boyut dağılımını, ortalama tane boyutunu belirlemek için orijinal küllere tane boyut dağılımı analizleri yapılmıştır. Aşağıdaki şekillerde orijinal külün tane boyut dağılımları verilmektedir. Analizler Horiba marka LA-950 model lazer saçınımlı tane boyut cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 3.3 Soma orijinal kül tane boyut dağılımı.



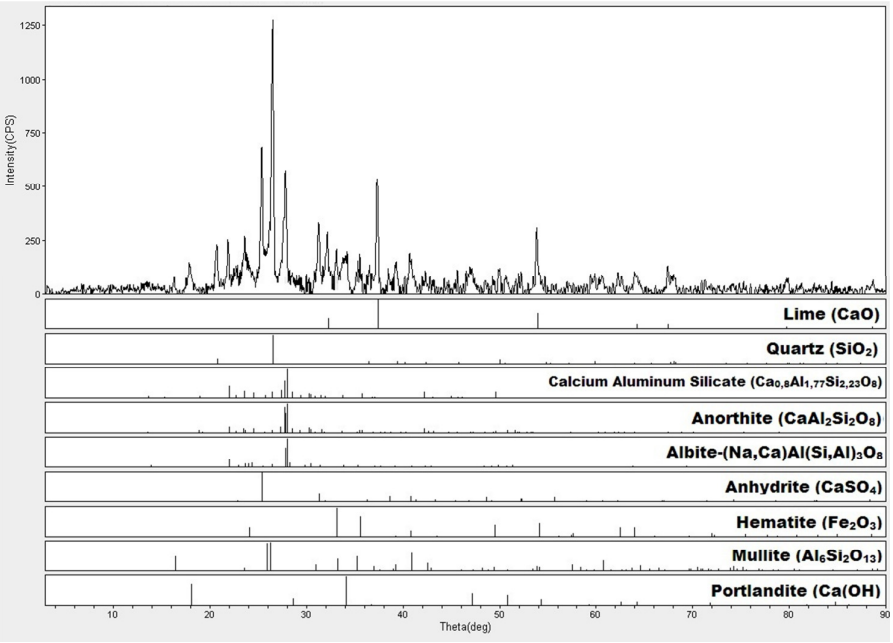
Şekil 3.4 Yatağan orijinal kül tane boyut dağılımı.



Şekil 3.5 Kemerköy orijinal kül tane boyut dağılımı.

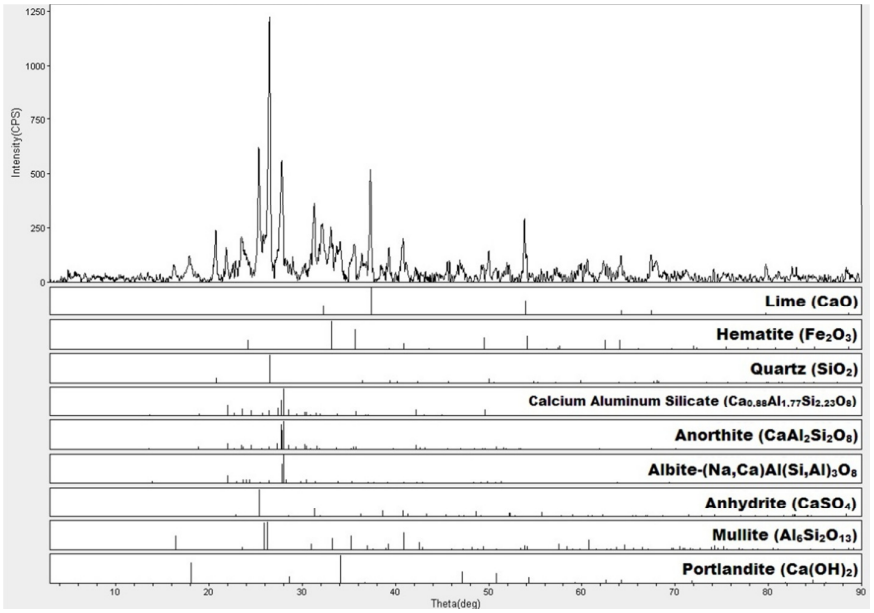
Analizleri yapılan Soma Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerinin ortalama tane boyutları ve %90'nın geçtiği elek açıklıkları sırası ile 67,94 µm, 171,92 µm (Şekil 3.3), 118,34 µm %90'ı 235,30 µm (Şekil 3.4), ve 59,17 µm %90'ı 138,70 µm altında bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 3.5).

Çalışmalarda kullanılan Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerinin orijinal ve 800°C'de 120 dakika kavurma sonucu elde edilen örneklerin Ridaku marka D-Max 2200 PC model X-Ray cihazında XRD analizleri yapılmıştır. Bu örneklere ait fazların grafikleri aşağıdaki şekillerde verilmektedir.



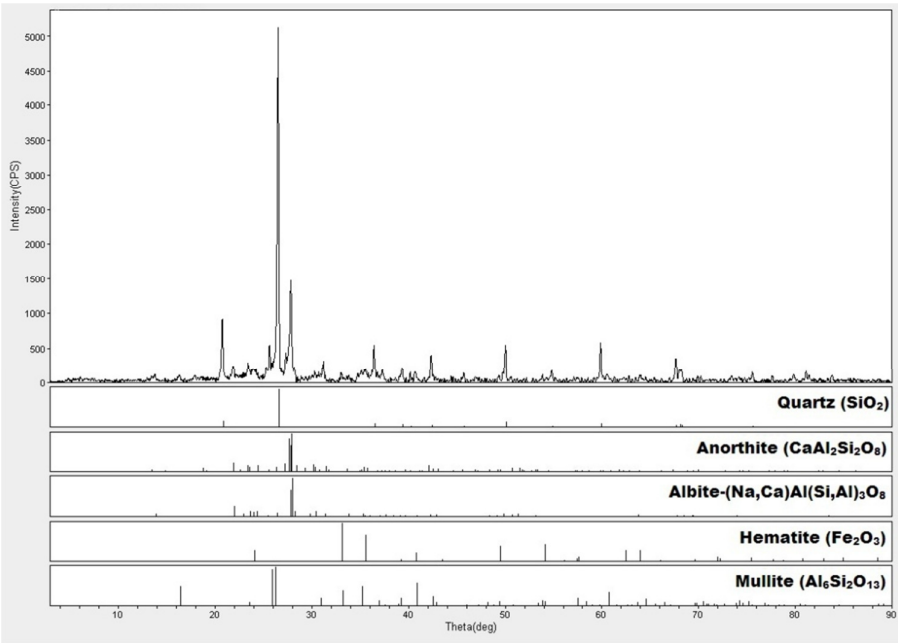
Şekil 3.6 Soma orijinal uçucu külü X-Ray difraksiyon sonuçları.

Buna göre Soma uçucu kül örneğinin ana fazları; Camsı alümünyum silikat **Mullit**($Al_6Si_2O_{13}$), **Kuvars** (SiO_2), **Kireç** (CaO), **Anortit** ($CaAl_2Si_2O_8$), **Hematit** (Fe_2O_3), **Anhidrit** ($CaSO_4$), **Albit** ($(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$), **Kalsiyum Alümünyum Silikat**($Ca_{0,88}Al_{1,77}Si2,23O_8$) ve **Portlandite** ($Ca(OH)_2$) olarak belirlenmiştir (Şekil 3.6).



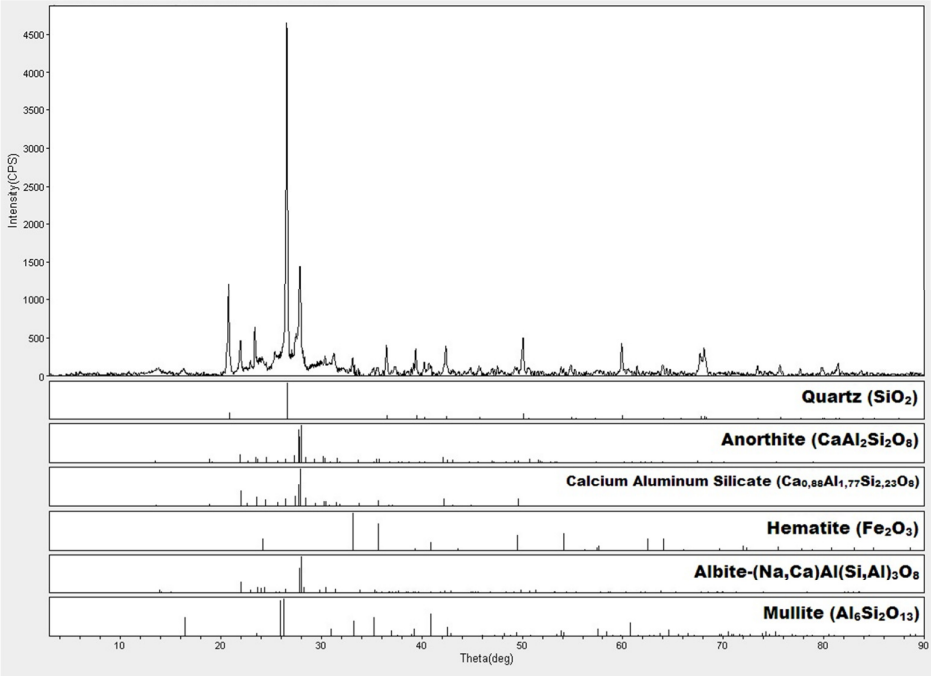
Şekil 3.7 Soma 800°C'de kavrulmuş uçucu kül X-Ray difraksiyon sonuçları.

Buna göre 120 dakika 800°C'de kavrulan Soma uçucu kül örneğinin ana fazları; Camsı alümünyum silikat **Mullit** ($Al_6Si_2O_{13}$), **Kuvars** (SiO_2), **Kireç** (CaO), **Anortit** ($CaAl_2Si_2O_8$), **Hematit** (Fe_2O_3), **Anhidrit** ($CaSO_4$), **Albit** ($(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$), **KalsiyumAlümünyumSilikat**($Ca_{0,88}Al_{1,77}Si_{2,23}O_8$) ve **Portlandite** ($Ca(OH)_2$) olarak belirlenmiştir.



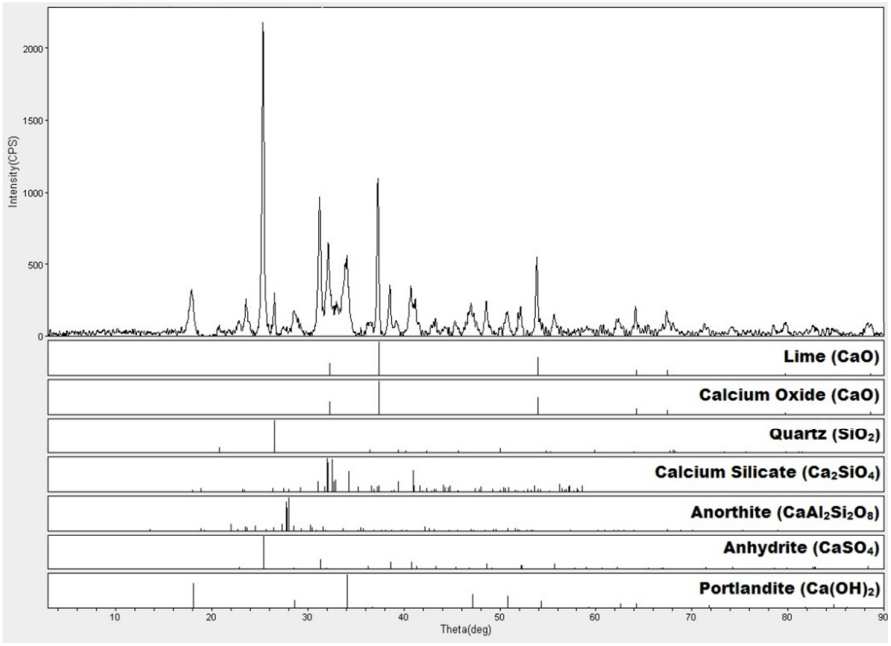
Şekil 3.8 Yatağan orijinal uçucu külü X-Ray difraksiyon sonuçları.

Buna göre Yatağan uçucu kül örneğinin ana fazları;Camsı alümünyum silikat **Mullit** ($Al_6Si_2O_{13}$), **Kuvars** (SiO_2), **Anortit** ($CaAl_2Si_2O_8$), **Hematit** (Fe_2O_3) ve **Albit** ($(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$) olarak belirlenmiştir (Şekil 3.8).



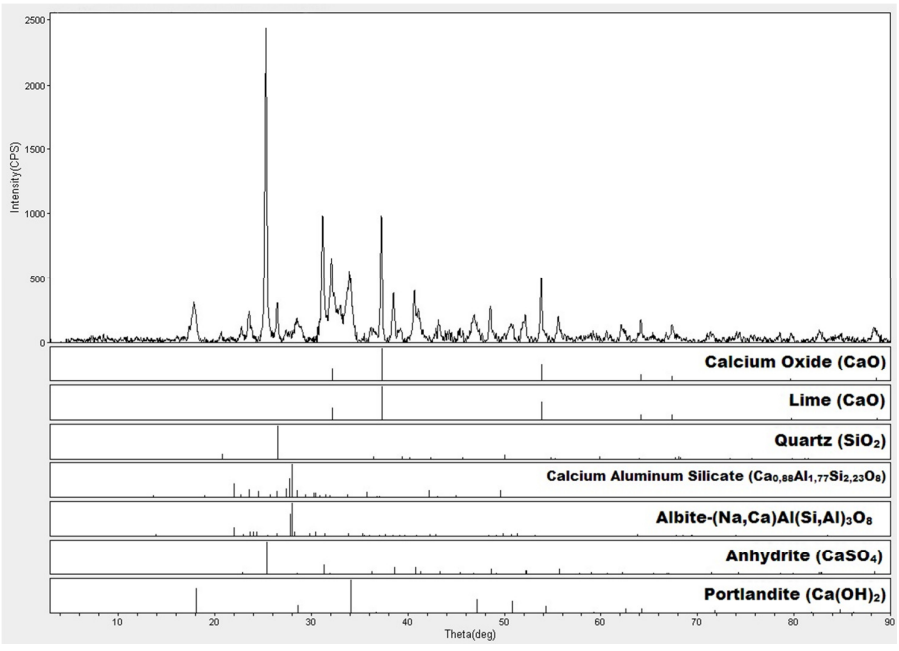
Şekil 3.9 Yatağan800°C'de kavrulmuş uçucu kül X-Ray difraksiyon sonuçları.

Buna göre 120 dakika 800°C'de kavrulan Yatağan uçucu kül örneğinin ana fazları; Camsı alümünyum silikat **Mullit** ($Al_6Si_2O_{13}$), **Kuvars** (SiO_2), **Anortit** ($CaAl_2Si_2O_8$), **Hematit** (Fe_2O_3), **Albit** ($(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$) ve **KalsiyumAlümünyumSilikat**($Ca_{0,88}Al_{1,77}Si_{2,23}O_8$) olarak belirlenmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.10 Kemerköy orijinal uçucu külü X-Ray difraksiyon sonuçları.

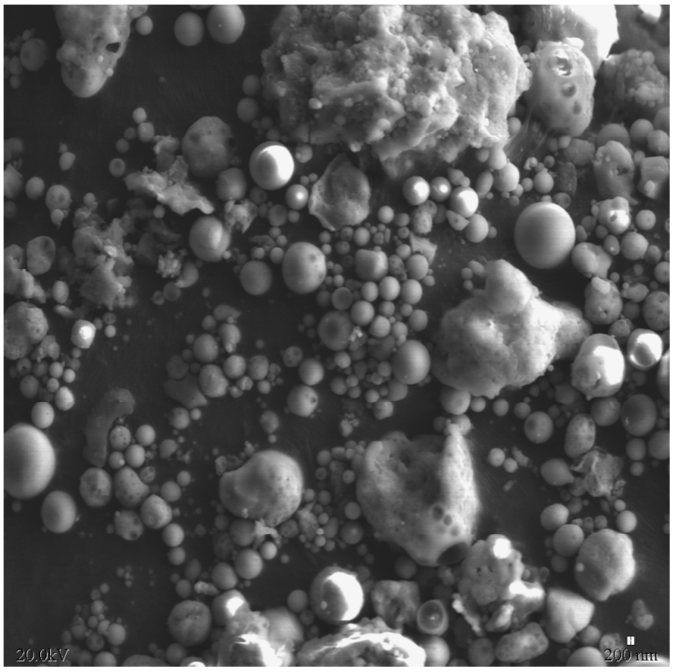
Buna göre Kemerköy uçucu kül örneğinin ana fazları;**Kuvars** (SiO_2), **Kireç** (CaO), **Anorthite** ($CaAl_2Si_2O_8$), **Anhidrit** ($CaSO_4$), **Kalsiyum Oksit** (CaO), **Calcium Silicate** (Ca_2SiO_4) ve **Portlandite** ($Ca(OH)_2$) olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.11 Kemerköy 800°C'de kavrulmuş uçucu kül X-Ray difraksiyon sonuçları.

Buna göre 120 dakika 800°C'de kavrulan Kemerköy uçucu kül örneğinin ana fazları**Kuvars** (SiO_2), **Kalsiyum Oksit** (CaO), **Lime** (CaO), **Albit** ($(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$), **Anhidrit** ($CaSO_4$), **Portlandite** ($Ca(OH)_2$) ve **Calcium Aluminum Silicate** ($Ca_{0,88}Al_{1,77}Si_{2,23}O_8$) olarak belirlenmiştir.

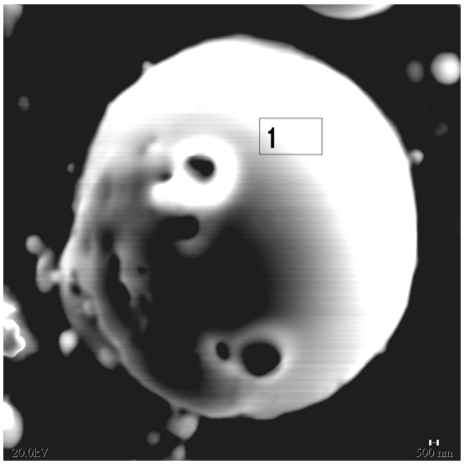
Ayrıca kömür uçucu küllerinin mineralojik ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olmak amacı ile, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Analizde Jeol marka JXA-733 Superprobe cihazı kullanılmıştır. Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerinin SEM ve EDS analiz sonuçları aşağıda verilmektedir (Şekil 3.12-Şekil 3.18).



Şekil 3.12 Soma uçucu külüne ait genel SEM görüntüsü(×1000).

Termik santrallerin kazan alevinde yüksek sıcaklık şartları altındaki uçucu kül partikülleri üzerinde bir dizi fizikokimyasal değişiklikler gerçekleşmektedir. Partiküller yüzey gerilim kuvvetlerinin etkisinde çok çabuk olarak küresel formlara dönüşebilmektedir.

Uçucu kül partikülleri genellikle küresel şekilli ve çok küçük tane boyutuna sahiptirler. Partikül çapları 20-150 µm arasında değişmektedir (Mattigod ve ark., 1990).

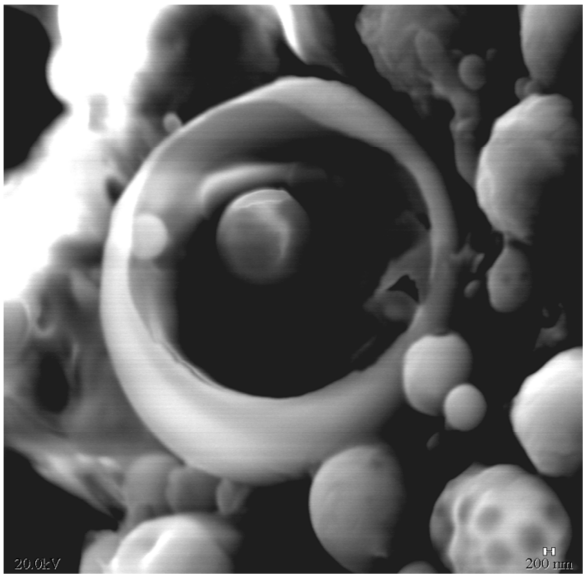


1

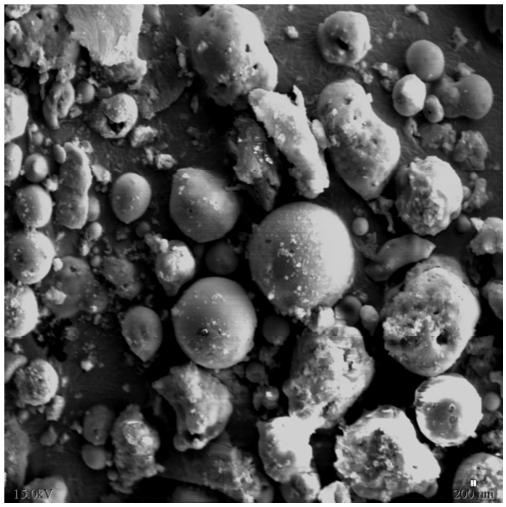
Component	Conc.	
Na	2.075	wt.%
Mg	0.329	wt.%
Al	12.694	wt.%
Si	41.859	wt.%
Ca	43.042	wt.%
O	0.000	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 3.13 Soma uçucu külüne ait küresel tanenin SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu (×2600).

Yanma sürecinin bitiminde çabuk soğuma sonucu uçucu kül partikülleri küresel formda şekillenmektedir. Soğuma şiddeti büyük ölçüde partikül boyutu ile ilgilidir. Büyük partiküller yavaş soğuma sonucu kristaller oluştururken, küçük partiküller ise hızlı soğuma sonucu camsı formda gelişmektedir.



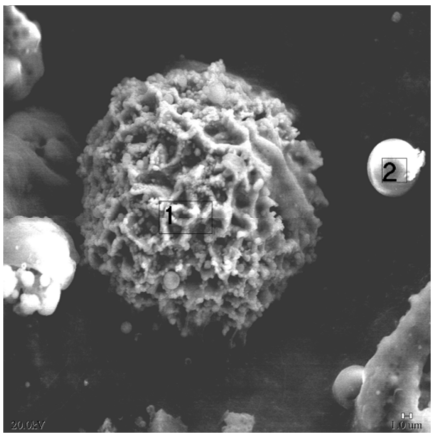
Şekil 3.14 Soma uçucu külüne ait küresel tanenin SEM görüntüsü (×5000).



Şekil 3.15 Yatağan uçucu külüne ait genel SEM görüntüsü(×1000).

İçi boş küresel partiküllere senosfer, daha küçük boyutlu, ince duvarlı ve içi daha küçük partiküllerle dolu (iç içe geçmiş) parçacıklara ise plerosfer ismi verilmektedir. Uçucu küllerin morfolojik incelenmesinde senosfer ve plerosfer gibi yapılara ek olarak küresel tanelerin yüzeyini kristaller ile kaplanmış gibi olan yapılar ve küresel tane yüzeyinde şekilsiz birikmeler olan yapılar da gözlenebilmektedir. Şekil 3.16 ve şekil 3.18'de bu yapılara örnek temsil edebilecek durum gözlenmektedir.

Senosfer (içi boş küresel taneler) ve plerosfer (içi içe geçmiş parçacıklar) uçucu küllerin %67-95'ini oluşturmaktadır (Mattigod ve diğer, 1990).



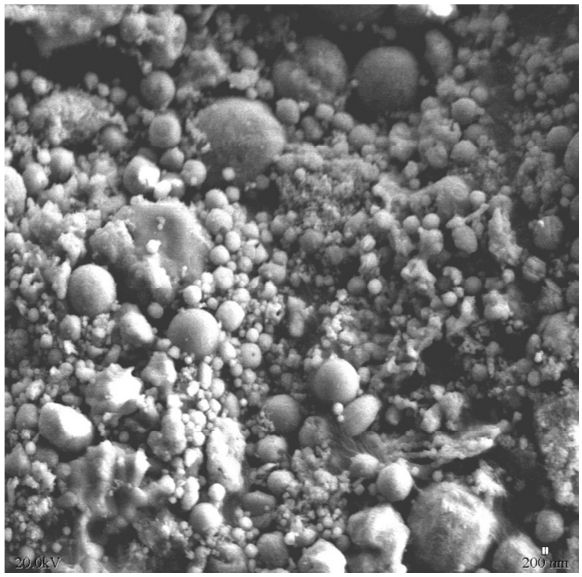
1

Component	Conc.	
Na	0.090	wt.%
Mg	2.845	wt.%
Al	18.832	wt.%
Si	31.400	wt.%
Ca	42.500	wt.%
O	0.000	wt.%
Fe	4.333	wt.%
	100.000	wt.%

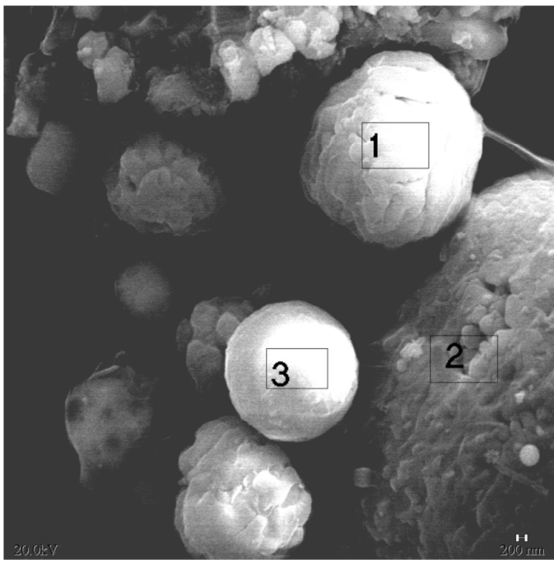
2

Component	Conc.	
Na	0.000	wt.%
Mg	0.000	wt.%
Al	0.000	wt.%
Si	0.000	wt.%
Ca	46.952	wt.%
Fe	53.048	wt.%
O	0.000	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 3.16 Yatağan uçucu külüne ait küresel tanenin SEM görüntüsüve EDS analiz sonuçları(×1500).



Şekil 3.17 Kemerköy uçucu külüne ait genel SEM görüntüsü (×1000).



1

Component		Conc.
Na2O	0.739	wt.%
MgO	1.795	wt.%
Al2O3	6.001	wt.%
SiO2	9.451	wt.%
CaO	60.712	wt.%
S	21.302	wt.%
	100.000	wt.%

2

Component		Conc.
Na2O	0.000	wt.%
MgO	0.000	wt.%
Al2O3	0.000	wt.%
SiO2	0.000	wt.%
CaO	100.000	wt.%
S	0.000	wt.%
	100.000	wt.%

3

Component		Conc.
Na2O	0.736	wt.%
MgO	0.956	wt.%
Al2O3	19.108	wt.%
SiO2	31.181	wt.%
CaO	45.311	wt.%
S	2.708	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 3.18 Kemerköy uçucu külüne ait küresel tanenin SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları (×6000).

3.1.2 Yöntem

3.1.2.1 Kimyasal Analiz Yöntemleri

Kimyasal analiz için numuneler, halkalı değirmen yardımıyla analiz boyutlarına öğütülmüştür. Cam vezinlere alınan numuneler 105°C sıcaklıktaki etüvde bir gece kurumaya bırakılmıştır. Desikatörde soğutulan kül örneklerininkimyasal analizleri belirlenmesi için dört farklı yöntemle analiz gerçekleştirilmiştir.

Metalik elementler (Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Cd, Ba, Sr, Zn, Pb, Cu ve Mo) için beherlere yaklaşık 1 g numune tartılır;üzerine 25 ml HCl ve 15 ml HNO_3 ilave edilir. Hot plate üzerinde yaklaşık 2 saat boyunca çözündürülür. Soğutulup vakum pompası ile katısından ayrılan çözelti balon jojeye alınarak üzerineultra saf su ile 250 ml'ye tamamlanır.

Diğer elementler için (Al, Ca, Na, K, Mg ve Si) Lityum tetraboratlı eritiş yöntemi uygulanmıştır. Yöntem; yaklaşık 0,25 g numune ve yaklaşık 2,5 g lityum tetraborat platin krozelere konularak 900°C sıcaklıktaki fırında 1 saat tutulur. Soğutulur ve behere alınarak manyetik karıştırıcıya konulur. Behere 5 ml HCl ve yaklaşık 100 ml saf su konularak platin krozeden çözünmesi sağlanır.

Varian marka 710-ES model ICP-OES kullanılarak element miktarları belirlenmiştir.

Kükürt tayini için yaklaşık 1 g numune 250 ml'lik behere alınmıştır ve üzerine 25 ml HCl ilave edilmiştir. Hot plate üzerinde on dakikalık kaynamadan sonra 75 ml saf su ilave edilip 30 dakika daha kaynatılır. Soğutmadan daha önce hazırlanmış olan 1/1 amonyak/su karışımı katı kısmı ayrılıncaya kadar ilave edilir. Soğutmadan sonra beyaz filtre kâğıdı ile katı ve sıvı kısım ayrılır. Filtre kâğıdındaki katı kısım sıcak saf su ile birkaç kez yıkanır. Süzülen berrak çözelti tekrar hot plate üzerine alınır ve 20 dakika kaynatılır. Hot plate'ten alınır içerisine birkaç damla metil orange inhibitörü ilave edilir cam pipet ile renk değişimi gözleninceye kadar HCl ilave edilir ve 20

dakika daha kaynatılır. Hot plate'den alınır üzerine 50 ml %10'luk $BaCl_2$ ilave edilir. Bir gece soğutulmaya bırakılır. Ertesi gün iki adet mavi bant filtreden çözelti süzülür birkaç kez yıkanır katlanarak daha önceden sabit tarıma getirilmiş platin krozelere alınarak 900°C'de 1 saat yakılır. Desikatörde soğutulur ve tartımı alınır. Aşağıdaki formül yardımıyla $\%SO_3$ hesaplanır.

$$\%SO = \frac{Fırından\ çıkmış\ platin\ kroze\ ağırlığı - Sabit\ tartıma\ getirilmiş\ platin\ kroze\ ağırlığı * 0{,}3433 * 100}{\text{Tartılan numune miktarı}}$$

$0{,}3433 = SO_3/BaSO_4$

Uçucu küllerin kızdırma kaybı miktarları belirlenirken platin krozeler sabit tartıma getirilmiştir. Bunun için krozeler 950°C'ye ayarlanan fırında 30 dakika bekletilmiş desikatörde soğutularak boş tartımı alınmıştır. Hassas terazi sıfırlanmadan kroze içerisine bir kaşık numune dökülür tartım not edilir. 950°C'de 120 dakika tutulan örnek desikatöre alınır soğutulur, tartımı alınarak not edilir. Aşağıdaki formüller yardımıyla kızdırma kayıpları hesaplanmıştır.

Malzeme miktarı (g)=Dolu kroze − Boş kroze

Kayıp miktarı (g)=$Fırın\ sonrası\ kroze - Dolu\ kroze$

% Kızdırma kaybı=$\frac{100 * kayıp\ miktarı}{malzeme\ miktarı}$

3.1.2.2 Mineralojik Analiz Yöntemi

Uçucu kül ve sentetik zeolit örneklerinin X-Ray difraksiyon analizleri Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan Ridaku marka D-Max 2200 PC model X-Ray cihazında yapılmıştır. Cihaz 200 VAC, 3-phase, 50/60 Hz güç kapasitesine ve Cu kaynaklı X ışını tüpü sahiptir. Cihazda monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan Grafit Monokromatör

kullanılmaktadır. Maddenin X-Işını Kırınım Deseni verileri Jade 7 yazılım programında bulunmaktadır.

3.1.2.3 Morfolojik Analiz Yöntemi

Uçucu kül ve sentetik zeolit örneklerinin mikromorfolojik incelemeleri Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Jeol marka JXA-733 Superprobe cihazı ile yapılmıştır.

Mikro analiz cihazında tungsten flamandan çıkan elektronlar uygulanan 20 kV'luk hızlandırma gerilimi ile hedef üzerine çarpar, hedefe çarpan elektronlar, hedeften ikincil elektronların (Secondary Electron), geri saçılan elektronların (Back Scatter Electron) ve X ışınlarının oluşmasına neden olur. Bu elektron ve X ışınları uygun detektörler ile algılanarak SEI (Secondary Electron Image), BEI (Back Scatter Elektron Image) görüntüleri ve EDS (Energy Dispersive Spectrum) spektrumları elde edilir.

50-300 µm tane boyutuna sahip toz örnekler karbon bant üzerine yapıştırılarak buharlaştırma cihazında altın ile kaplama işlemi yapılmıştır. Altın kaplanmış bu örneklerin genel görüntüleri (SEI) ile iyi kristalize olmuş bölgelerin görüntüleri ve bu görüntüler üzerindeki elementlerin dağılımları (EDS) elde edilmiştir.

3.1.2.4 Kömür Uçucu Küllerinden Zeolitik Malzeme Üretim Yöntemleri

Uçucu küllerden zeolitik malzeme üretimi için iki farklı yöntem kullanılmıştır Füzyon ve Hidrotermal yöntemi testlerin yapıldığı koşullar nedeni ile ikiye ayrılmıştır. Bunlar;

1. Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi
   1.a. Düşük Sıcaklıklarda Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi
   1.b. Yüksek Sıcaklıklarda Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi
2. Doğrudan Hidrotermal Sentez Yöntemi

3.1.2.4.1 Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi. Füzyon yöntemi hidrotermal sentezlemenin bir ön işlemi olup; farklı oranlarda uçucu kül ve NaOH'in birlikte öğütülüp 500-600°C sıcaklıkta reaksiyon yapması esasına dayanır. Füzyon işlemi için uçucu kül örnekleri 105°C'de nem uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Desikatörde soğutulup belirlenen küller oranlarda (1/1, 1/1,2, 1/1,4, 1/1,6 ve 1/1,8) NaOH ile öğütülmüş nikel krozelerde 550°C'de füzyon işlemine tabi tutulmuştur. Tartım ve öğütme esnasında NaOH ve uçucu külün hızlı nem almasından dolayı bu işlemler mümkün olduğunca hızlı yapılmıştır. 550°C'de 1 saat füzyon sonrası ürünlerin tartımlarının alınabilmesi için desikatörde bir süre soğuması beklenmiştir.

Düşük Sıcaklıklarda Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi: Düşük sıcaklıklardaki sentezleme (70, 80, 90 ve 100°C) Heraus marka etüv, numuneler için ise 250 ml ve 500 ml'lik PE-HD plastik numune kapları kullanılmıştır. Katı sıvı oranı %40 olacak şekilde saf su eklenmiştir. Kötterman marka çalkalayıcı ile 18 saat çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda, daha önceden test sıcaklığına ayarlanmış etüvde, belirlen sürelerde (24, 72, 120 ve 168 saat) kristallendirme işlemi yapılmıştır.

Yüksek Sıcaklıklarda Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Yöntemi: Yüksek sıcaklıklardaki sentezleme için (120, 140, 160, 180 ve 200°C), Parr marka 4823 model otoklav kullanılmıştır. Numuneler için 250 ml'lik teflon plastik beher kullanılmıştır. Katı sıvı oranı %40 olacak şekilde saf su eklenmiştir. Teflon baget yardımı ile füzyon malzeme su içinde tamamen dağılıncaya kadar karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda daha önceden belirlen sürelerde (4 ve 8 saat) kristallendirme yapılmıştır.

3.1.2.4.2 Doğrudan Hidrotermal Sentez Yöntemi. Hidrotermal yöntemi füzyon aşaması olmadan farklı derişimlerde (0,5, 1,0 ve 2,0 M) hazırlanan NaOH çözeltisi ile uçucu külün karıştırılması, farklı sıcaklıkta (120, 160, 200 ve 240°C) ve farklı sürelerde (6 ve 12 saat) kristallendirme şeklinde yapılmıştır. Kristallendirme işlemlerinde Parr marka 4823 model otoklav kullanılmış numuneler doğrudan otoklav titanyum haznesine beslenmiştir.



Şekil 3.19 Sentez çalışmalarındakullanılan titanyum hazneli Parr marka 4823 model otoklav

Kristallendime süresi sonunda alınan sentetik ürünler 2000 ml'lik behere alınmıştır ve behere 2000 ml sınırına kadar saf su ilave edilmiştir. Heidolph marka RZ2102 model mekanik karıştırıcı ile 500 dev/dak'da 5 dakika boyunca karıştırılmıştır.



Şekil 3.20 Süzme ve pH düşürme çalışmalarında kullanılan karıştırma düzeneği.

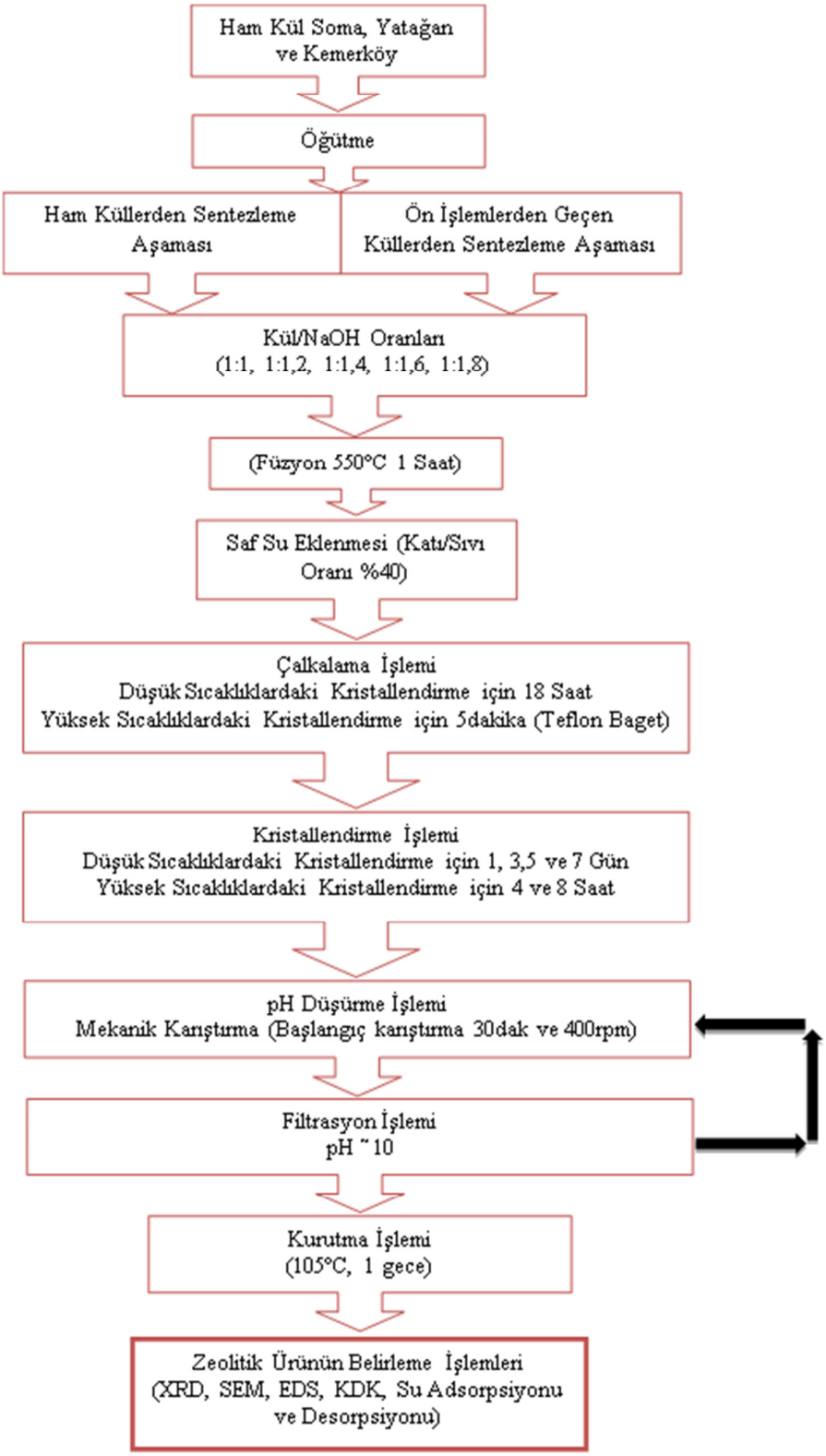


Şekil 3.21 Süzme ve pH düşürme çalışmalarında kullanılan süzme düzeneği.

Karıştırma işleminden sonra KNF marka N022AN.18 Model vakum pompası ve filtrasyon sistemi ile süspansiyondan katı ve sıvı ayrılmıştır. Filtrasyon Reeve Angel marka siyah bant filtre kâğıdı kullanılarak yapılmıştır. WTW marka 3110 model el pH metresi ile süzülen berrak kısımdan pH ölçülmüştür. Bu işlem pH istenilen değere gelinceye kadar tekrar edilmiştir. Çözeltiden ölçülen ve istenilen pH değerine gelen katı ayrı bir cam kaba alınarak, etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Farklı sıcaklık, farklı uçucu kül/NaOH oranları ve farklı sürelerde kristallendirme yapılan ürünlerin pH değerleri ve yıkama suyu miktarları birbirlerinden farklılık göstermektedir.

Belirlenen yöntem ve şartlar altında sentezleme işlemi tamamlanan numuneler, pH düşürme işleminden sonra etüvde kurutulmuştur. Kurutulan ürünler, sonraki analizleri yapılmak üzere hazırlanmıştır.

Aşağıdakişekilde füzyon hidrotemal yöntemi kullanılarak sentezleme işleminin genel akım şeması verilmektedir.



Şekil 3.22 Alkali füzyon sonrası hidrotemal yöntem kullanılarak sentezleme işleminin genel akım şeması.

Yıkama ve pH düşürme çalışmalarından sonra cam kaba alınan ve etüvde kurutulan sentez ürünler topaklı yapıları nedeni ile kuru tartımları alındıktan sonra bir miktar örnek agat havanda topaklık giderilinceye kadar öğütülmüştür.

Agat havanda öğütülmemiş numunlerin bazılarının tane boyut analizi yapılmıştır. Tane boyut dağılımı yaş yöntem kullanılarak belirlenmiştir. Karıştırma kabına yaklaşık 1 g numune alınmakta ve %96'lık analiz saflıkta etanol ilave edilmektedir. Etanol dağıtıcı olarak kullanılmıştır. Tanelerin etanol içerisinde bağlı olmaması için hızla çalkalanarak cihazın besleme ünitesine dökülmüştür.

Tane boyut dağılımları Horiba marka LA-950 model Lazer SaçınımlıTane Boyut Dağılımı cihazı ile belirlenmiştir.

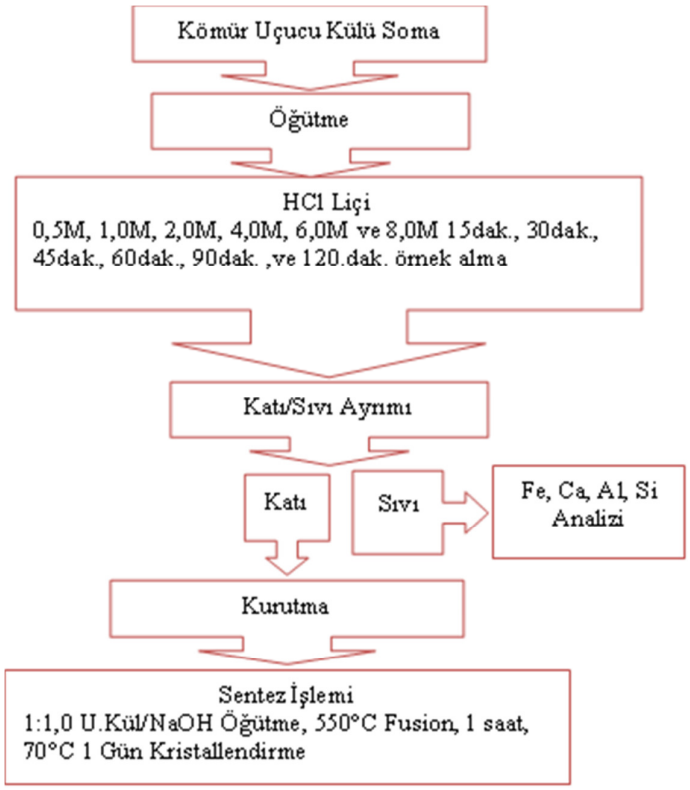
3.1.2.5 Ön Hazırlama İşlemleri

Uçucu küllerin içerdiği yüksek orandaki Ca ve empürite olan Fe'i uzaklaştırmak üzere küller HCl ve Su Liçine tabi tutulmuştur. Uzaklaştırma miktarlarına bağlı olarak liç ürünlerinefüzyon ve hidrotermal yöntemi ile sentezleme yapılmış ve Ca etkisi gözlenmiştir.

3.1.2.5.1 HCl Liçi. 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 ve 8,0 M HCl çözeltileri %37 saflıkta olan Merck HCl ile hazırlanmıştır. Katı/sıvı oranı %20 olarak hazırlanmış; 40 g uçucu kül 160 ml çözelti kullanılmıştır. KarışımHeidolph marka RZ2102 model mekanik karıştırıcı ile 200 dev/dk'da 120 dakika boyunca karıştırılarak liç işlemi yapılmıştır (Atmosferik şartlarda, karıştırma liçi). Karışımdan 15, 30, 45, 60, 90 ve 120. dakikalarda örnekler alınıp enjektör filtresi kullanılarak katı ve çözelti ayrılmıştır. Gerekli seyreltmeler yapılarak Varian marka 710-ES model ICP-OES kullanılarak Ca, Al, Fe ve Si miktarları belirlenmiştir.

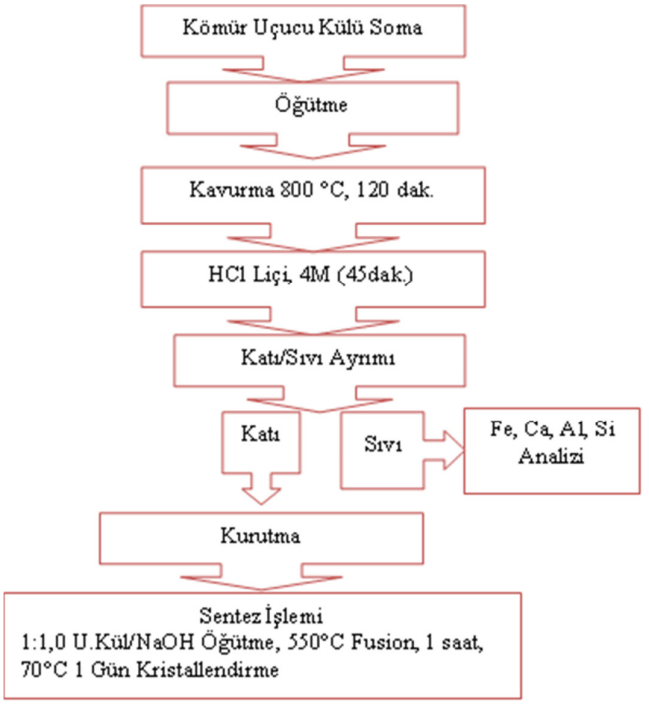
HCl liçinden geçen uçucu kül'ün pH değeri asitlikten nötr değere gelinceye kadar saf su ile yıkanmıştır. Etüve alınan kül örnekleri 105°C sıcaklıkta bir gece

kurutulmuştur. Desikatörde soğutulan örneğin kuru tartımı alınarak sonraki işlem için hazırlanmıştır. Aşağıdaki akım şemalarında yapılan çalışmalar özetlenmektedir.

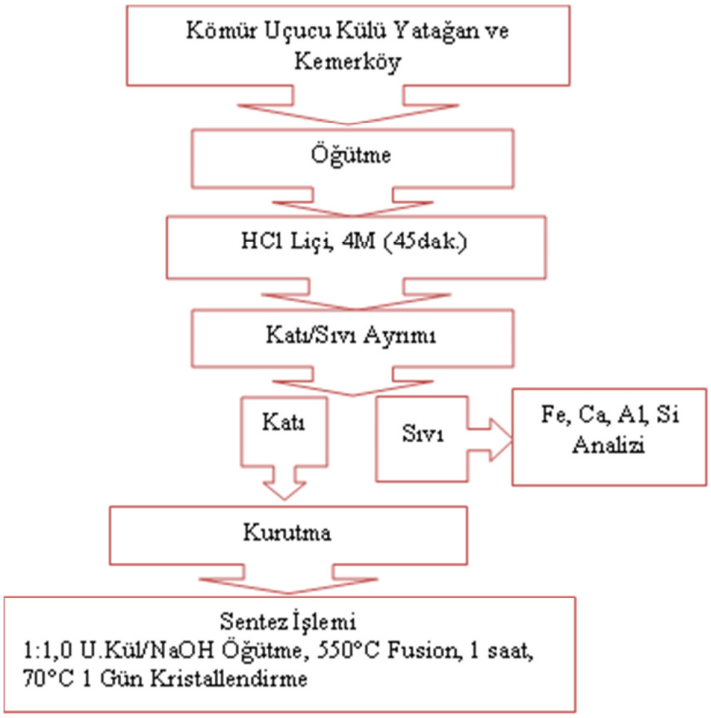


Şekil 3.23 Soma uçucu kül örneği için yapılan detaylı HCl liçi ve liç sonrasında sentez akım şeması.

Ayrıca Soma Termik Santrali'ne ait uçucu kül örneği HCl liçi öncesinde 800°C fırında 120 dakika boyunca kavrulmuştur. Böylece kavurmanın uçucu küller üzerinde etkisi araştırılmıştır. Şekil 3.24'te bu sürecin akım şeması verilmiştir.



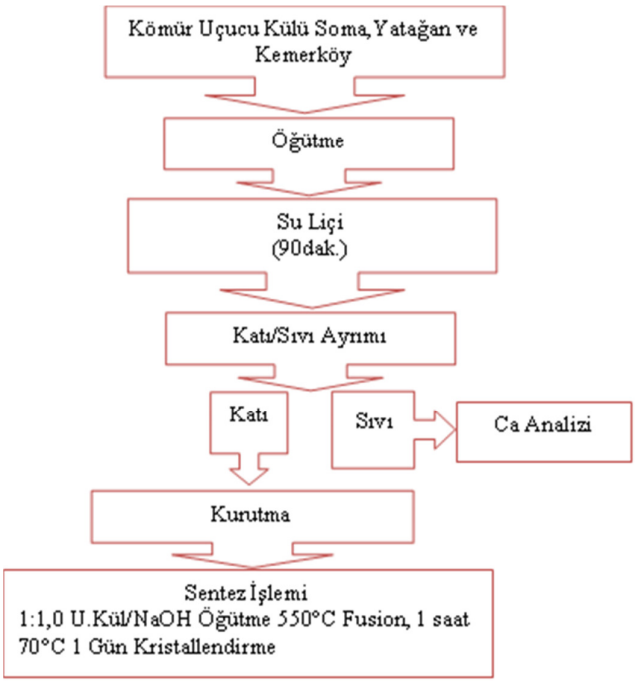
Şekil 3.24 Soma uçucu kül örneği için yapılan kavurma, HCl liçi ve sonrasında sentez akım şeması.



Şekil 3.25 Yatağan ve Kemerköy örnekleri için yapılan HCl liçi ve liç sonrası sentez şartları akım şeması.

Soma uçucu kül örneği için yapılan HCl çalışmaları, Yatağan ve Kemerköy Termik Santrallerinden alınan örnekler için de yapılmıştır. Soma uçucu kül örneğindeki deneylerde sağlanan ve yeterli olduğu belirlenen uzaklaştırma oranlarının sağlandığı 4,0 M derişimindeki HCl liçi baz alınarak yapılmıştır Şekil 3.25'te bu sürecin akım şeması verilmiştir.

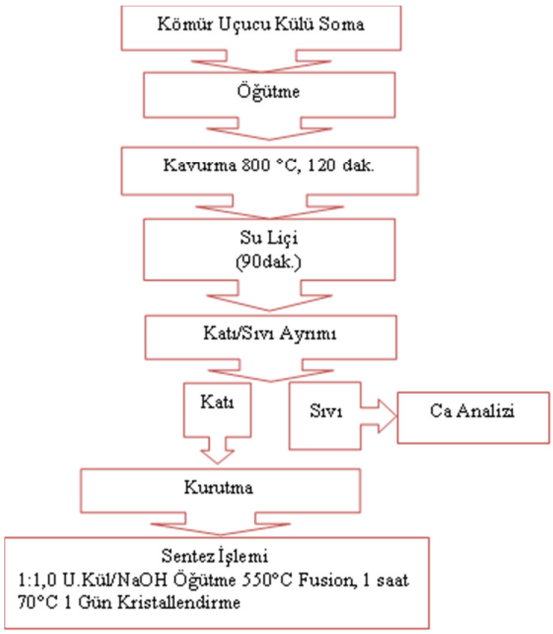
3.5.2.5.2 Su Liçi. Katı/sıvı oranı %20 olarak hazırlanmış; 20 g uçucu kül, 80 ml saf su kullanılmıştır. Liç işlemi Heidolph marka RZ2102 model mekanik karıştırıcı ile 200 dev/dk'da 90 dakika boyunca karıştırılarak yapılmıştır. Karışımdan 90. dakikada örnek alınıp enjektör filtresi kullanılarak katı ve sıvı ayrılmıştır. Gerekli seyreltmeler yapılarak Varian marka 710-ES model ICP-OES kullanılarak Ca miktarı belirlenmiştir. Şekil 3.26'da bu sürecin akım şeması verilmektedir.



Şekil 3.26 Soma, Yatağan, Kemerköy uçucu kül örnekleri için yapılan su liçi sonrası sentez şartları akım şeması.

Ayrıca Soma Termik Santraline ait uçucu kül örneği, su liçi öncesinde 800°C'ye ayarlı fırında 120 dakika kavrulmuştur. Burada amaç kavurma ile birlikte su liçinin

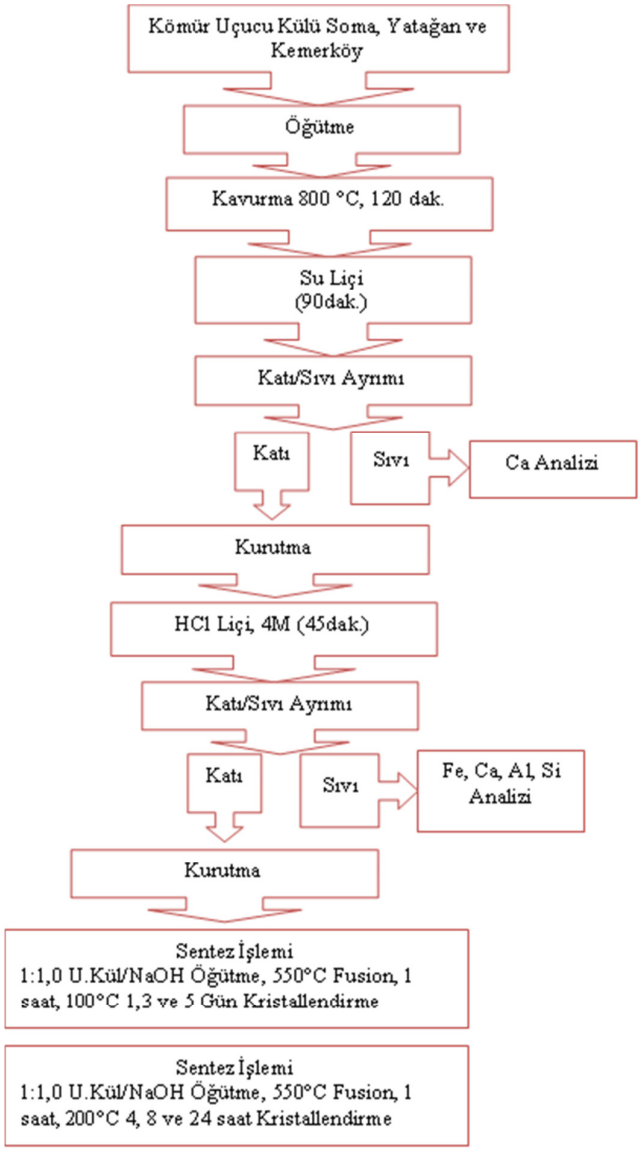
zeolitik malzeme üretiminde etkisi araştırılmak amaçlanmıştır. Şekil 3.27'de bu sürecin akım şeması verilmektedir.



Şekil 3.27 Soma uçucu kül örneği için kavurma ve su liçi sonrası sentez şartları akım şeması.

Diğer bir deney süreci için Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örnekleri önce kavurma işlemi, devamında su liçi yapılarak serbest halde bulunan Ca'un uzaklaştırılması, daha sonra da HCl liçi ile kalan Ca ve empüritelerin uzaklaştırılmasına yönelik çalışma yapılmıştır Şekil 3.28'de bu sürecin akım şeması verilmektedir.

Su liçi içinkatı/sıvı oranı %20 olarak hazırlanmıştır. Buna göre 100 g uçucu kül ve 400 ml saf su kullanılmıştır. Liç işlemi Heidolph marka RZ2102 model mekanik karıştırıcı ile 200dev/dak'da 90 dakika boyunca karıştırılarak yapılmıştır. Karışımdan 90. dakikada örnek alınıp enjektör filtresi kullanılarak katı ve ayrılmıştır. Gerekli seyreltmeler yapılarak Varian marka 710-ES model ICP-OES kullanılarak Ca miktarı belirlenmiştir. Etüve alınan kül örnekleri 105°C sıcaklıkta bir gece kurutulmuştur. Desikatörde soğutulan örneğin kuru tartımı alınarak HCl liçi için hazırlanmıştır.



Şekil 3.28 Soma, Yatağan ve Kemerköy numuneleri için yapılan kavurma, su liçi ve HCl liçi ve ön işlemler sonrası sentez şartları akım şeması.

Su liçi yapılan ve etüvde kurutulan kül numuneleri, HCl liçi işlemine tabi tutulmuştur. HCl çözeltileri, %37'lik analiz saflıkta olan Merck HCl ile hazırlanmıştır. Katı/sıvı oranı %20 olarak hazırlanmıştır. Karışım Heidolph marka RZ2102 model mekanik karıştırıcı ile 200dev/dak'da karıştırılmış ve 45. dakikada örnek alınıp enjektör filtresi kullanılarak katı ve çözelti ayrılmıştır. Gerekli

seyreltmeler yapılarak Varian marka 710-ES model ICP-OES kullanılarak Ca, Al, Fe, Si miktarları belirlenmiştir.

HCl liçinden geçen uçucu külün pH değeri nötr değere gelinceye kadar saf su ile yıkanmıştır. Etüve alınan kül örnekleri 105°C sıcaklıkta bir gece kurutulmuştur. Desikatörde soğutulan örneğin kuru tartımı alınarak sonraki işlem için hazırlanmıştır.

3.1.2.6 Su Adsorpsiyonu/Desorpsiyonu

Zeolit mineralleri kristalografik yapıları nedeni ile boşluk ve kanalcıklarına kolayca su ve etanol buharını alabilmektedir. Bu sebeple sentetik zeolit çalışmalarında oluşan ürünün zeolit minerali olup olmadığına veya kristallenme miktarı tespitine yönelik çalışmalardan biri olmaktadır. Bu amaçla uçucu küller ve sentez ürünler su adsorpsiyon ve desorpsiyon testleri yapılmıştır.

Su adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarında ortam sıcaklığı 30°C ve belirli süre aralığında (adsorpsiyon 168 saat, desorpsiyon 72 saat) dır. Agat havanda öğütülen sentetik zeolitler sabit tartıma getirilmiş vezinlere yaklaşık 2-3 g konularak, 300 mm çaplı desikatöre alınmıştır. Aynı anda 15 numunenin adsorpsiyon/desorpsiyon testleri yapılmıştır. Desikatör etüv içerisine 105°C'de ağzı açık şekilde tutularak bünyesindeki nemin tamamen uzaklaşması için bir gece bekletilmiştir. Ortam sıcaklığı 30°C'ye düşürülen etüv bu sıcaklığa geldiği ilk an tartım alınarak t=0 olarak not edilmiştir. İçerisine 400 ml saf su bulunan beher konulmuştur, desikatör ağzı kapatılıp düzenli aralıklarla tartım yapılmıştır. %Su adsorpsiyonu ve %Su desorpsiyonu aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%\text{Su Adsorpsiyon}=\frac{(t{:}1\ anındaki\ ağırlık,g)-(t{:}0\ anındaki\ ağırlık,g)}{(t{:}0\ anındaki\ ağırlık,g)-(sabit\ tartıma\ getirilmiş\ vezin\ ağırlığı,g)}$$

ve

$$\%\text{Su Desorpsiyon}=\frac{(-t{:}1\ anındaki\ ağırlık,g)+(t{:}0\ anındaki\ ağırlık,g)}{(t{:}0\ anındaki\ ağırlık,g)-(sabit\ tartıma\ getirilmiş\ vezin\ ağırlığı,g)}$$

3.1.2.7 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Katyon değişim kapasitesi analizlerinde toprakta katyon değişim yöntemi kullanılmıştır. Yöntem şöyledir;

Belirli bir toprak kütlesi tarafından tutulan değişebilir katyonların miktarı olarak tanımlanmaktadır. Katyon değişiminde her bir pozitif yük bir negatif tarafından notralize edilmektedir. Pozitif yüklü olan her element katyon olarak isimlendirilir. Kalsiyum, magnezyum, potasyum, sodyum ve asidik özellikteki hidrojen, alüminyum gibi katyonlar örnek olarak verilebilir. Katyonlar topraklardaki değişim yerlerinde tutulurlar ve bir katyon bir diğer katyon ile ancak eş değerlilikli olduğunda yer değiştirebilir. KDK genellikle meq/100 g toprak olarak ifade edilir. Bu değer ne kadar büyük ise toprak o kadar fazla miktarda katyon tutabilir demektir. Genel olarak killi topraklar ve organik topraklar kumlu topraklara göre daha fazla miktarda KDK'ya sahiptir. Killi topraklar içerinde dahi kaolinitin KDK'sı (3-15 meq 100 g^{-1}), Smentit'in KDK'sından (80-100 meq 100 g^{-1}) daha düşüktür.



Şekil 3.29 Katyon değişim kapasitesi testlerinde kullanılan Rotina marka R420 model santrifüj cihazı.

Katyonların toprak koloitlerine bağlanma güçleri eşit değildir. Sırası ile Al^{3+}> Ca^{2+}> Mg^{2+}> K^{+} = NH_4^{+}> Na^{+}Bu katyonların toprak çözeltisi içerisindeki göreceli

oranları absorbe olma miktarlarını etkilemektedir. Asitliği çok yüksek olan toprakların H^+ ve Al^{3+} içerikleri de yüksek olacaktır. Nötr ve hafif alkali toprakların kalsiyum ve magnezyum içerikleri yüksek olur. Zayıf direne olmuş kurak bölgelerin topraklarında ise çok yüksek miktarda Na^+ absorbe olmuş durumundadır.

1,0 Normal amonyum asetatı pH'ı 7,0 olacak şekilde ayarlanmıştır Amonyum asetatın pH'nı 7,0'a ayarlamak için sodyum hidroksit veya asetik asit kullanılmıştır.1 Normal amonyum asetat çözeltisi hazırlamak için amonyum asetattan ne kadar alması gerektiğini aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$N=a\times1000/b \times F.A$

$1=a\times1000/1000\times77,08$

$a=77$ g (amonyum asetattan almamız gereken miktar)

Alınan 77 g amonyum asetat 1000 ml saf suya eklenmekte ve karıştırarak homojen hala gelmesi sağlanmaktadır. Amonyum asetat iyice çözüldükten sonra pH metrede pH'ı 7,00'a ayarlanır. Amonyum asetatın pH'ını 7,00'a ayarlamak için farklı derişimlerde hazırlanan asetik asit veya sodyum hikroksit kullanılmıştır.

$N=a\times1000/b\times F.A$

$1=a\times1000/136,08\times1000$

$a=136,08$ g(CH_3COONa almamız gereken miktar)

Orta veya ince kül ve sentezlenen zeolitik malzeme örnekleri, sartorius marka hassas terazi yardımıyla yaklaşık 4 g olarak tartıldıktan sonra, santrifüj tüpüne konulmuştur. Üzerine pH'ı 8,20 olan sodyum asetattan 33 ml ilave edilir. Santrifüj tüpünün kapağını kapatıp, örneğimizbeş dakika süre Ika marka KS400 iç kontrol model çalkalayıcı ile çalkalanmıştır. Daha sonra çalkalayıcıdan çıkartılan örnekRotina marka R420 model santrifüj cihazında beş dakika santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. Beş dakika sonunda örnek santrifüjden dikkatli bir şekilde çıkartılır. Çözeltininkatı kısmı dibe çökmüş bir durumdayken sıvı kısmı dökülür. Bu arada sıvı çözeltiye geçen Ca, Mg, K ve H gibi katyonları da çözeltiden uzaklaştırmış olunur. Bu işlemleri aynı şekilde üç defa daha tekrarlanır.



Şekil 3.30 Ika marka KS400 iç kontrol model çalkalayıcı.

Çözelti sodyum asetattan sonra 33 ml etil alkolle yuvarlak tabanlı santrifüj tüpü içerisinde karıştırılıp, beş dakika çalkalanmıştır. Ardından beş dakika boyunca santrifüjeleme yapılmıştır. Bu işlemleri de yaptıktan sonra çözeltinin katı sıvı ayırması sağlanmış olan çözeltinin sıvı kısmı dökülmüştür. Sıvı kısmın dökülmesindeki amaç ise; çözeltidekiCa ve Mg katyonları varsa uzaklaştırmaktır. Bu işlem de yine üç defa tekrarlanmıştır.

Bu işlemleri de yaptıktan sonra yine yuvarlak tabanlı santrifüj tüpü içerisinde kalan örneğin içerisine, pH'ı 7,00 olan amonyum asetattan 33 ml ilave edilip, beş dakika çalkalanıp ve beş dakika santrifüj işlemi yapılmıştır. Santrifüj işlemi bittikten sonra, çözeltimizin sıvı kısmını 100 ml'lik balon jojeye alınmıştır. Amonyum asetatla yapılan bu işlemler de üç defa tekrar edilmiştir Her seferinde elde edilen çözeltinin sıvı kısmı 100 ml'lik balon jojeye alınmıştır. Balon joje içerisindeki toplam çözeltinin 100 ml olması gerektiğinden üzerine gerekirse amonyum asetattan ilave edilmiştir. Hesaplama işlemleri aşağıdaki formül ile yapılmıştır.

$$\text{KDK (me/100g)}=\frac{Na\left(\frac{me}{L}\right)*10}{AlınanÖrnekMiktarı} \quad , \quad \text{Na (me/L)}=\frac{Okunan\ Na\ (\frac{mg}{L})}{23}$$

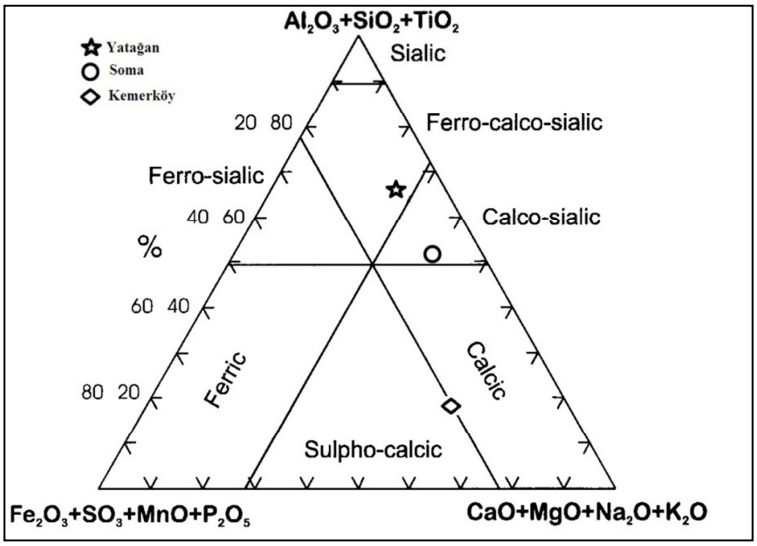
Varian marka 710-ES model optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile çözeltideki Na^+ ölçümü yapılmıştır.

BÖLÜM DÖRT

BULGULAR VE İRDELEME

Sentezleme esnasında tane boyutunun bir değişken olmaması amacıyla bu üç kül örneği için benzer dağılım gösteren öğütme süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Uçucu küllerin %90'ı 50-60 µm aralığına ulaşıncaya kadar öğütme çalışmaları yapılmıştır.

Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu küllerinin kimyasal analiz sonuçları Bölüm 3'te verilmiştir. Uçucu küllerin içerdikleri oksitli bileşiklere göre sınıflandırılması aşağıdaki şekilde verilmektedir.



Şekil 4.1 Uçucu kül örneklerinin içerdiği oksitli bileşiklere göre sınıflandırılması.

Şekil 4.1'e göre Soma uçucu kül örneği, içerdiği oksitli bileşikler ile kalko sialik gruba girmektedir. İçerdiği yüksek kalsiyum ve silisyum bileşikleri ile bu gruba girmektedir. Yatağan uçucu kül örneği ise içerdiği yüksek alüminyum ve silisyum bileşikleri ile ferro kalko sialik gruba girmektedir. Kemerköy uçucu kül örneği ise içerdiği yüksek kalsiyum içeriği ile kalsik grubuna girmektedir.

Tablo 4.1 Uçucu kül örneklerinin kimyasal analiz sonucu belirlenen oksitli bileşikleri.

	Uçucu Kül Örnekleri		
Bileşikler	**Soma**	**Yatağan**	**Kemerköy**
SiO_2 (%)	32,42	44,65	11,95
Al_2O_3 (%)	18,09	22,06	6,77
TiO_2 (%)	-	-	-
TOPLAM	**50,51**	**66,71**	**18,72**
CaO (%)	33,96	15,67	51,19
MgO (%)	1,98	2,24	1,77
K_2O (%)	3,48	7,13	1,80
Na_2O (%)	0,41	1,17	0,20
TOPLAM	**39,83**	**26,21**	**54,96**
Fe_2O_3 (%)	3,47	3,12	3,31
SO_3 (%)	3,47	2,13	16,76
MnO (%)	0,03	0,03	0,03
P_2O_5(%)	-	-	-
TOPLAM	**6,97**	**5,28**	**20,10**

Çalışmada kullanılan uçucu kül örneklerinin ASTM C 618 standardına göre sınıflandırılması için kullanılan oksitli bileşiklerin oranları aşağıdaki Tablo 4.2'de verilmektedir. Buna göre Soma uçucu kül örneği C sınıfı küle girmektedir (%53,98>%50) ve (33,96>%10). Yatağan uçucu kül örneği C sınıfına girmektedir (%69,83>%50) ve (15,67>%10). Kemerköy uçucu kül örneği yine C sınıfında olmaktadır.(%22,03>%50) ve (%51,19>%10). Çalışmada kullanılan küller yüksek kireçli uçucu küller olarak adlandırılmaktadır.

Tablo 4.2 Çalışmada kullanılan küllerin ASTM C 618 standartına göre sınıflandırmada kullanılan bileşikler ve miktarları.

	Uçucu Kül Örnekleri		
Bileşikler	**Soma**	**Yatağan**	**Kemerköy**
SiO_2 (%)	32,42	44,65	11,95
Al_2O_3 (%)	18,09	22,06	6,77
Fe_2O_3 (%)	3,47	3,12	3,31
TOPLAM	**53,98**	**69,83**	**22,03**
CaO (%)	33,96	15,67	51,19

Herhangi bir ön işlem görmemiş uçucu kül örneklerine katyon değişim kapasitesi testleri yapılmıştır. Katyon değişim kapasite değerleri ile çözeltide belirlenen Ca^+, Na^+ değerleri Tablo 4.3'te verilmektedir.

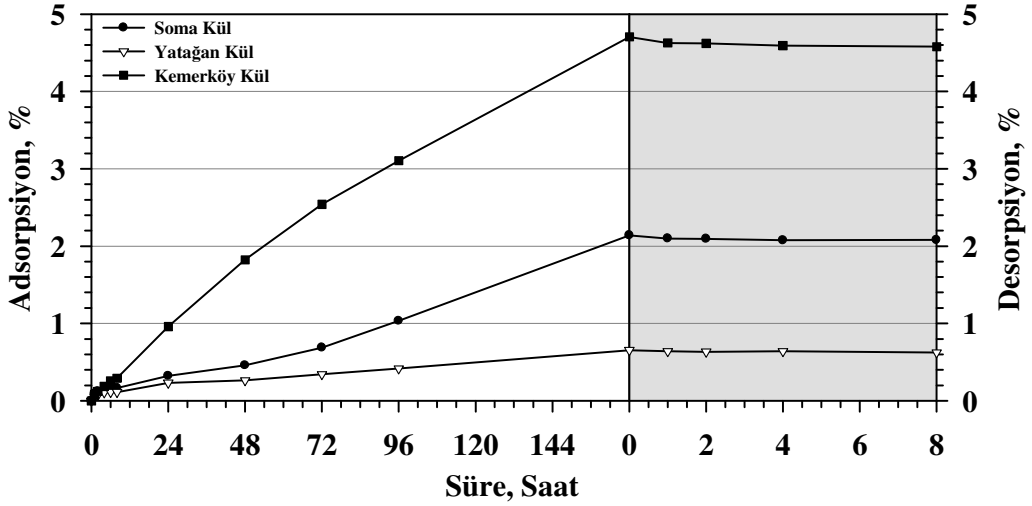
Tablo 4.3 Uçucu kül örneklerinin katyon değişim kapasitesi (KDK) değerleri.

	Katyon Değişim Analizi		
Uçucu Kül Örneği	**Na+**	**Ca+**	**KDK (me/100 g)**
Soma	9,78	379,46	2,12
Yatağan	5,13	131,57	1,10
Kemerköy	16,41	523,03	3,44

Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerine ait orijinal durumda ve orijinal uçucu külün 120 dakika 800°C'de kavrulmuş durumdaki XRD grafikleri Bölüm 3'te verilmiştir.

Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerinin morfolojik incelenmesi kapsamında SEM ve EDS analiz sonuçları Bölüm 3'te verilmiştir.

Sentetik zeolitlere ve orijinal kül numunelerine Bölüm 3.1.2.6'da detaylı anlatıldığı şekilde adsorpsiyon ve desorpsiyon testleri yapılmıştır. Aşağıdaki şekillerde verilen grafiklere göre orijinal numunelerin adsorpsiyonu/desorpsiyonu irdelenmiştir.



Şekil 4.2 Soma, Yatağan, Kemerköy uçucu kül örneklerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Soma Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerine 30°C'de 168 saat su adsorpsiyonu ve 48 saat su desorpsiyonu testi yapılmıştır. Kemerköy örneğinin diğer

örneklere göre daha fazla su adsorpladığı görülmektedir (%4,71). Soma uçucu kül örneği %2,14 su adsorpsiyonu yaparken Yatağan uçucu kül örneği %0,65 oranında su adsorplaması yapmıştır. Adsorpsiyon testinin 6. saat sonrası Kemerköy uçucu kül örneğinin diğer örneklere hızla artan su tutması gözlenmektedir (Şekil 4.2).

Desorpsiyon testinin 8. saatine kadar tüm örnekler çok az miktarda su desoprsiyonu gerçekleştirmektedir fakat bu süre sonunda bünyelerinde bir miktar su bulunmaktadır (Şekil 4.2).

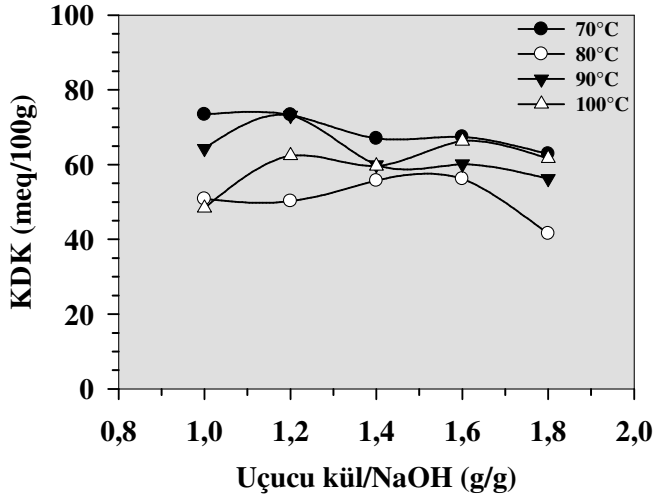
4.1 Alkali Füzyon Sonrası Hidrotermal Sentez Deney Sonuçları

Alkali füzyon; hidrotermal sentezleme işleminin bir ön işlemi olup; farklı oranlarda uçucu kül ve NaOH'in birlikte öğütülmesi sonucu oluşan karışımın 550°C sıcaklıkta reaksiyon yapması esasına dayanmaktadır. Yöntemde uçucukül/NaOH oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin zeolitik malzeme sentezindeki etkileri araştırılmıştır. Bu yöntemin değişkenleri NaOH oranı, sentezleme sıcaklık ve kristallendirme sürelerinin etkileri aşağıda başlıklar altında sonuçları ile irdelenmektedir. Bu değişkenlerin etkileri katyon değişim kapasitesi (KDK) test sonuçları ve su adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçları kullanılarak aynı zamanda XRD, SEM ve EDS analizleri ile desteklenerek irdelenmiştir.

4.1.1 NaOH Oranının Etkisi

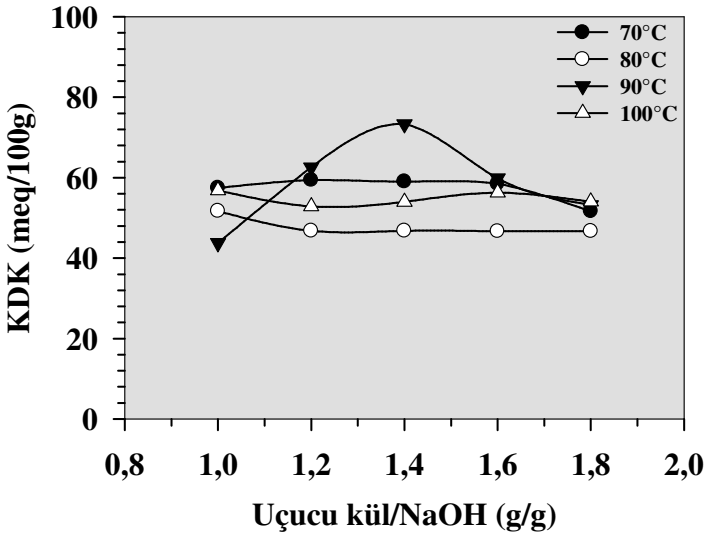
Çalışmada kullanılan uçucu kül/NaOH ağırlıkça oranları düşük sıcaklıklarda alkali füzyon sonrası hidrotermal sentez yöntemi için 1/1, 1/1,2, 1/1,4, 1/1,6 ve 1/1,8 olacak şekilde hazırlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda alkali füzyon sonrası hidrotermal sentezi için ise uçucu kül/NaOH ağırlıkça oranları sırası ile 1/1, 1/1,4 ve 1/1,8 olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu oranların zeolitik malzeme üretime etkisi araştırılmıştır.

Değişkenin etkileri katyon değişim kapasitesi (meq/100 g) test sonuçları ve su adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçları kullanılarak irdelenmiştir.



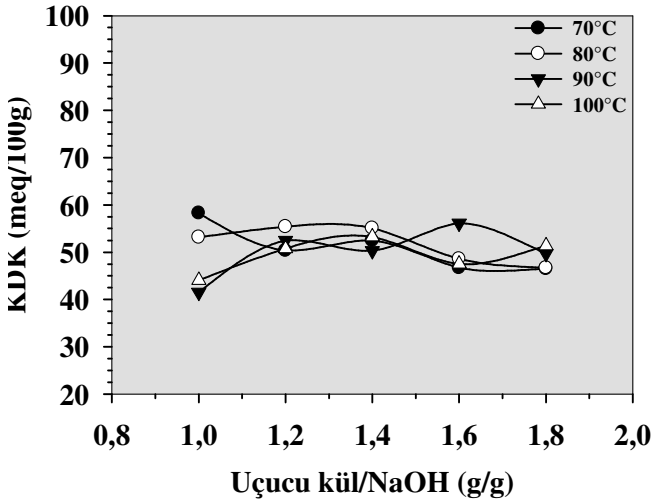
Şekil 4.3 Soma uçucu külü kullanılarak 24 saat kristallenme süresinde uçucu kül/NaOH oranlarının KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak 24 saat kristallenme süresinde değişen uçucu kül/NaOH oranlarının katyon değişim kapasite değerleri ile kıyaslanarak 1/1,2 oranından sonra oranın artmasıyla azaldığı görülmektedir.



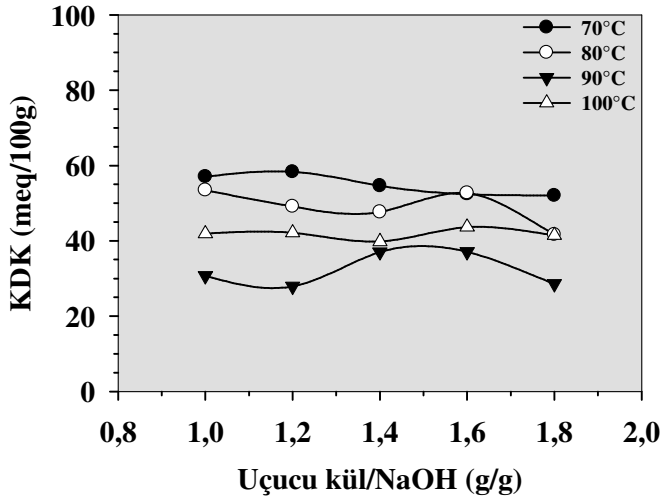
Şekil 4.4 Soma uçucu külü kullanılarak 72 saat kristallenme süresinde uçucu kül/NaOH oranlarının KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak 72 saat kristallenme süresinde değişen uçucu kül/NaOH oranlarının katyon değişim kapasite değerleri 90°C dışında oranınların artması ile büyük bir değişim göstermemektedir.



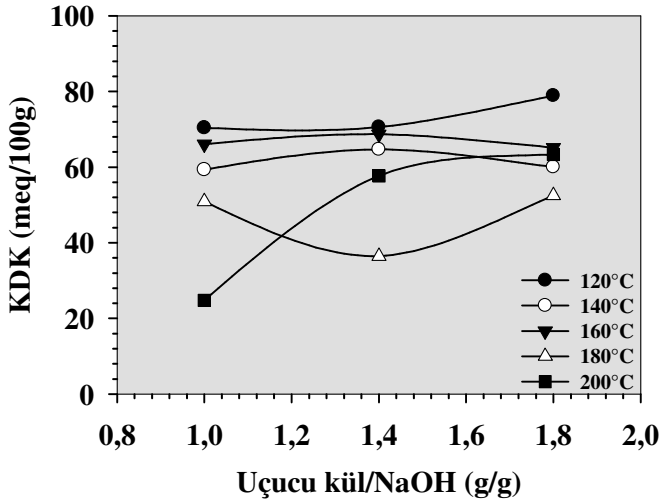
Şekil 4.5 Soma uçucu külü kullanılarak 120 saat kristallenme süresinde uçucu kül/NaOH oranlarının KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak 120 saat kristallenme süresinde değişen uçucu kül/NaOH oranlarının katyon değişim kapasite değerleri oranınların değişmesi ile büyük bir değişim göstermemektedir.



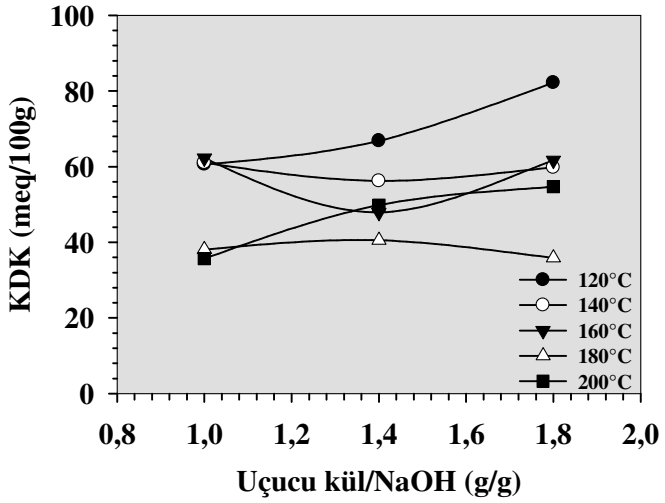
Şekil 4.6 Soma uçucu külü kullanılarak 168 saat kristallenme süresinde uçucu kül/NaOH oranlarının KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak 168 saat kristallenme süresinde değişen uçucu kül/NaOH oranlarının katyon değişim kapasite değerleri 90°C dışında oranınların artması ile büyük bir değişim göstermemektedir.



Şekil 4.7 Soma uçucu külü kullanılarak 4 saat kristallenme süresinde uçucu kül/NaOH oranlarının KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak otoklavda 4 saat kristallenme süresinde artan uçucu kül/NaOH oranlarının katyon değişim kapasite değerlerinde kısmen artış gözlenmektedir.



Şekil 4.8 Soma uçucu külü kullanılarak 8 saat kristallenme süresinde uçucu kül/NaOH oranlarının KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak otoklavda 8 saat kristallenme süresinde artan uçucu kül/NaOH oranlarının katyon değişim kapasite değerlerinde kısmen artış gözlenmektedir. Bazı sıcaklıklarda oranın 1/1,4 olduğu ürünlerin katyon değişim kapasite değerlerinde düşüş gözlenmekte; fakat artan uçucu kül/NaOH oranı ile tekrar artış gözlenmektedir.

4.1.2 Sıcaklığın Etkisi

Füzyon Hidrotermal yöntemi için füzyon aşaması hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda aynı olup kristallendirme aşamasındaki kullanılan sıcaklık ve testin yapıldığı ortam farklılık göstermektedir. Bu sebepten dolayı sıcaklığın etkisi iki başlık altında incelenmiştir.

Değişkenin etkileri katyon değişim kapasitesi (KDK) test sonuçları ve su adsorpsiyon/ desorpsiyon sonuçları kullanılarak irdelenmiştir.

4.1.2.1 Düşük Sıcaklıklarda Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Sonuçları

Çalışmada kullanılan düşük sıcaklıklarda füzyon hidrotermal yöntemi için 70, 80, 90 ve 100°C sıcaklıklarda kristallendirme işlemi yapılmıştır. Etüvde yapılan bu kristallendirme sıcaklıklarının zeolitik malzeme üretimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Soma uçucu kül örneği kullanılarak düşük sıcaklıkta sentezleri yapılan örneklerin katyon değişim kapasite değerleri Tablo 4.4– 4.7 detayları ile birlikte verilmektedir.

Tablo 4.4 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası 70°C sıcaklıkta hidrotermal sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK(me/100 g)**
70	1:1	24	338,82	775,30	73,41
	1:1,2		338,31	774,08	73,30
	1:1,4		309,24	714,93	66,99
	1:1,6		310,77	733,11	67,42
	1:1,8		289,53	690,23	62,85
	1:1	72	264,41	711,04	57,42
	1:1,2		273,77	682,24	59,40
	1:1,4		271,97	683,95	59,03
	1:1,6		269,55	640,07	58,48
	1:1,8		237,75	680,79	51,65
	1:1	120	536,33	713,33	58,26
	1:1,2		232,07	622,88	50,38
	1:1,4		241,49	591,61	52,47
	1:1,6		215,20	519,17	46,71
	1:1,8		214,20	498,45	46,54
	1:1	168	526,25	746,47	57,01
	1:1,2		537,78	701,13	58,32
	1:1,4		503,19	663,77	54,63
	1:1,6		482,49	671,39	52,39
	1:1,8		479,52	661,73	52,06

Tablo 4.5 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası 80°C sıcaklıkta hidrotermal sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK(me/100 g)**
80	1:1	24	234,40	691,59	50,84
	1:1,2		231,55	602,25	50,25
	1:1,4		257,00	645,00	55,73
	1:1,6		259,00	648,00	56,21
	1:1,8		191,35	586,75	41,56
	1:1	72	238,38	638,73	51,69
	1:1,2		215,51	496,44	46,78
	1:1,4		215,51	496,44	46,78
	1:1,6		215,51	496,44	46,66
	1:1,8		215,51	496,44	46,69
	1:1	120	245,07	605,55	53,17
	1:1,2		255,77	627,64	55,40
	1:1,4		253,83	570,72	55,08
	1:1,6		224,03	562,79	48,61
	1:1,8		215,51	496,44	46,72
	1:1	168	247,45	559,82	53,47
	1:1,2		227,53	537,99	49,16
	1:1,4		220,11	496,90	47,66
	1:1,6		242,81	430,33	52,74
	1:1,8		191,82	417,72	41,64

Tablo 4.6 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası 90°C sıcaklıkta hidrotermal sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK(me/100 g)**
90	1:1	24	296,25	484,75	64,31
	1:1,2		337,50	555,75	73,15
	1:1,4		277,75	577,75	59,95
	1:1,6		277,75	607,50	60,12
	1:1,8		259,50	551,50	56,24
	1:1	72	201,43	335,50	43,75
	1:1,2		288,00	415,25	62,57
	1:1,4		340,00	381,00	73,32
	1:1,6		276,75	360,50	59,84
	1:1,8		245,50	349,00	53,19
	1:1	120	191,20	395,75	41,47
	1:1,2		242,10	376,25	52,47
	1:1,4		232,00	293,00	50,33
	1:1,6		259,50	345,00	56,13
	1:1,8		229,75	268,00	49,72
	1:1	168	141,73	503,50	30,75
	1:1,2		128,80	533,75	27,90
	1:1,4		170,60	460,75	37,05
	1:1,6		171,33	383,00	37,10
	1:1,8		131,98	315,50	28,57

Tablo 4.7 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası 100°C sıcaklıkta hidrotermal sentez KDK değerleri.

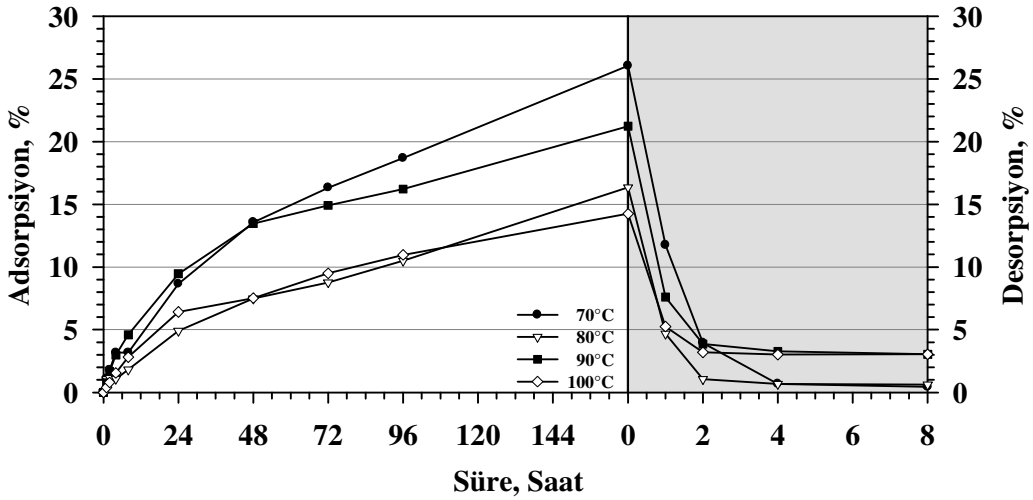
Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK(me/100 g)**
100	1:1	24	223,88	477,25	48,39
	1:1,2		287,00	646,00	62,38
	1:1,4		274,50	607,50	59,64
	1:1,6		306,75	594,50	66,32
	1:1,8		284,75	617,00	61,70
	1:1	72	262,50	564,25	56,85
	1:1,2		243,45	595,00	52,87
	1:1,4		250,75	512,00	53,98
	1:1,6		261,00	494,25	56,26
	1:1,8		249,60	479,25	54,04
	1:1	120	203,35	434,00	44,05
	1:1,2		233,68	546,00	50,75
	1:1,4		246,38	515,50	53,25
	1:1,6		218,93	469,75	47,51
	1:1,8		237,35	460,75	51,41
	1:1	168	193,15	445,00	41,91
	1:1,2		195,68	465,50	42,14
	1:1,4		183,65	415,00	39,82
	1:1,6		202,10	424,50	43,68
	1:1,8		191,58	413,25	41,45

Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örnekleri için Soma uçucu kül örneğinin detaylı sentezleme çalışmları sonunda katyon değişim kapasitesi en yüksek olan sentez şartında sentezleme yapılmıştır. Buna göre Soma uçucu kül örneği füzyon ve hidrotermel yöntemi kullanılarak 70°C'de uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristalendirme şartları altında sentezleme işlemi yapılmıştır (Tablo 4.8).

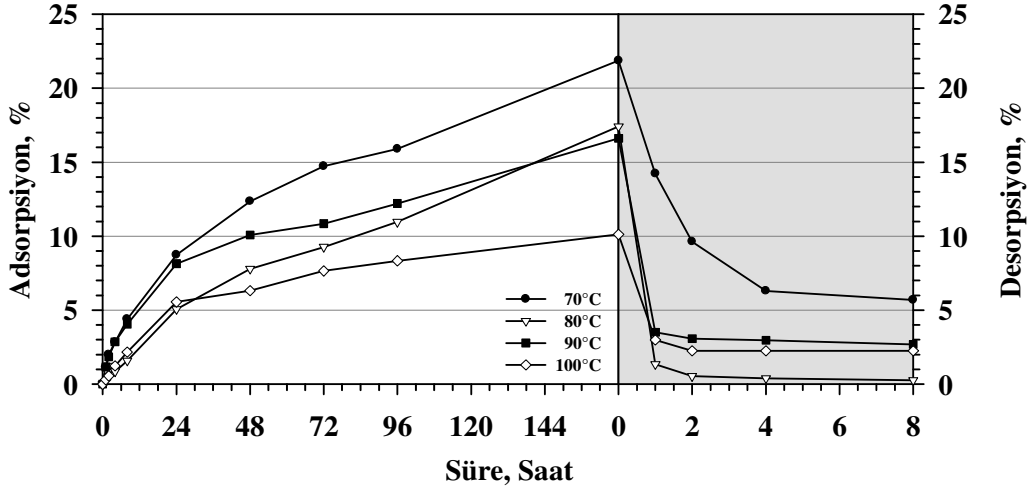
Tablo 4.8 Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneği kullanılarak düşük sıcaklıkta füzyon ve hidrotermal yöntemiyle sentezlenen ürünün KDK değerleri.

Sentez Şartları				**Katyon Değişim Analizi**		
Numune	**Sıcaklık (°C)**	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
Yatağan	70	1:1,0	24	1.073,27	98,35	225,10
Kemerköy				225,07	1.281,98	46,99

Soma uçucu külü kullanılarak düşük sıcaklıklarda alkali füzyon yöntemi ile zeolitik malzeme üretiminden su adsorpsiyon ve desorpsiyon testleri yapılmıştır. Aşağıdaki şekillerde kristallenme süreleri ve uçucu kül/NaOH oranları sabit tutularak sıcaklığın etkisini gözlenmiştir.



Şekil 4.9 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.



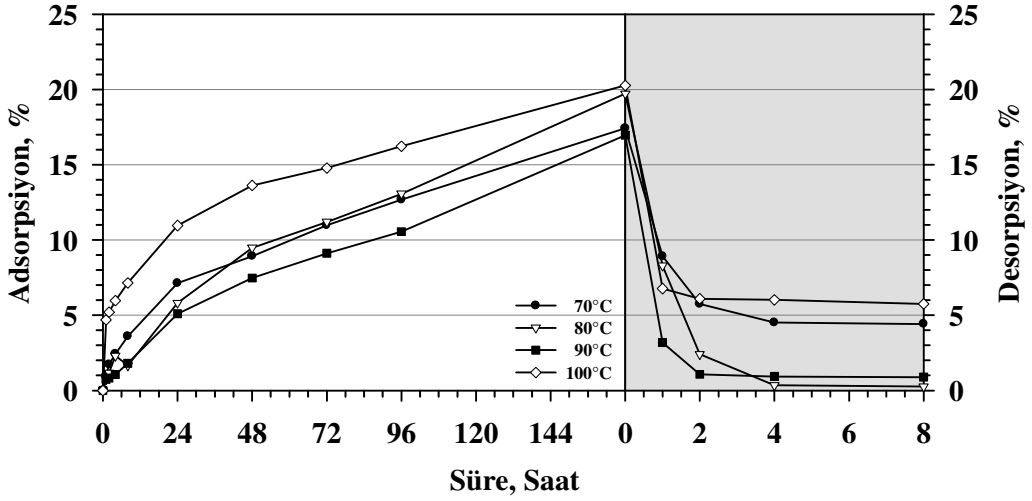
Şekil 4.10 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.9'da verilmektedir. Buna göre 1/1,0 ve 24 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 70, 80, 90 ve 100°C sıcaklıklarda sırası ile %26,05, %16,35, %21,23 ve %14,23 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9).

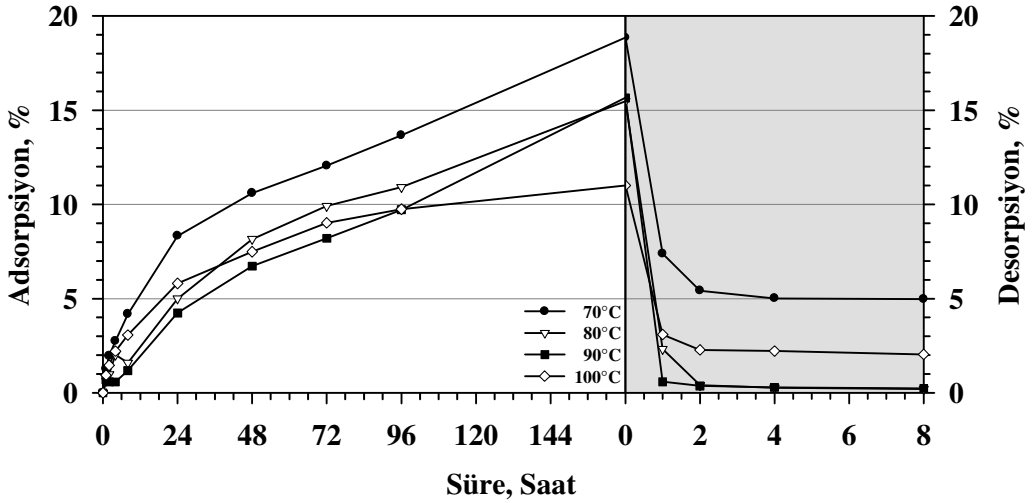
Desorpsiyon testinde tüm örnekler 4. saatin sonunda bünyelerindeki suyun büyük miktarını desorplamıştır, 80 ve 90°C'de sentezlenen numuneler bünyelerindeki suyu 8. saat sonunda neredeyse tamamını desorplarken diğer örnekler ise bu süre sonunda bünyelerinde yaklaşık %3 su bulunmaktadır.(Şekil 4.9).

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.10'da verilmektedir. Buna göre 1/1,0 ve 72 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 70, 80, 90 ve 100°C sıcaklıklarda sırası ile %21,86, %17,41, %16,62 ve %10,12 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.10).

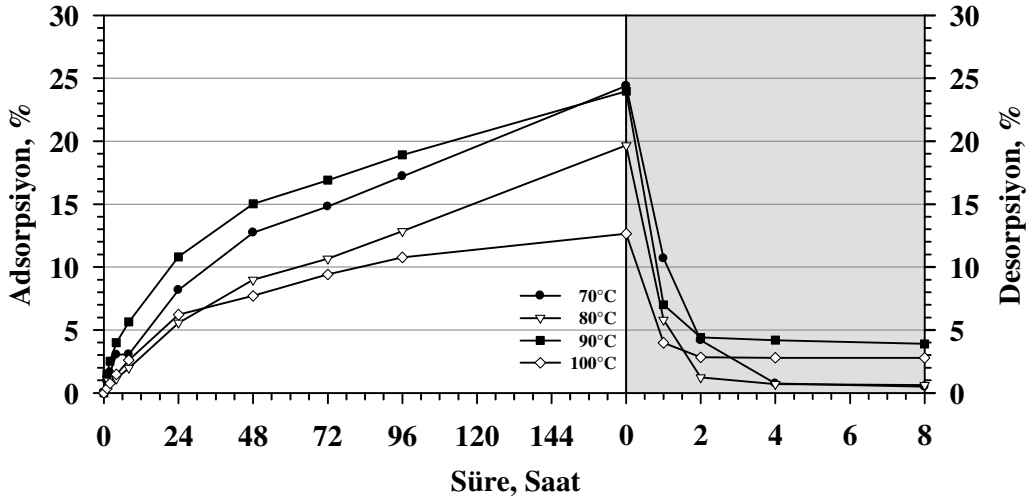
Desorpsiyon testinde tüm örnekler 4. saatin sonunda bünyelerindeki suyun büyük miktarını desorplamıştır, 80°C'de sentezlenen numune bünyelerindeki suyu 8. saat sonunda neredeyse tamamını desorplarken diğer örnekler ise bu süre sonunda bünyelerinde %3-6 su bulunmaktadır(Şekil 4.10).



Şekil 4.11 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.



Şekil 4.12 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

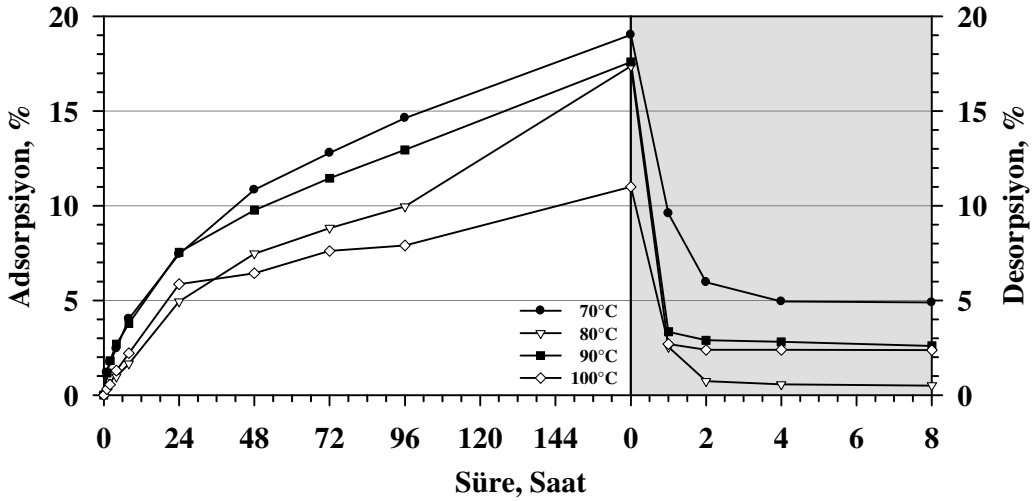


Şekil 4.13 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,2 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları

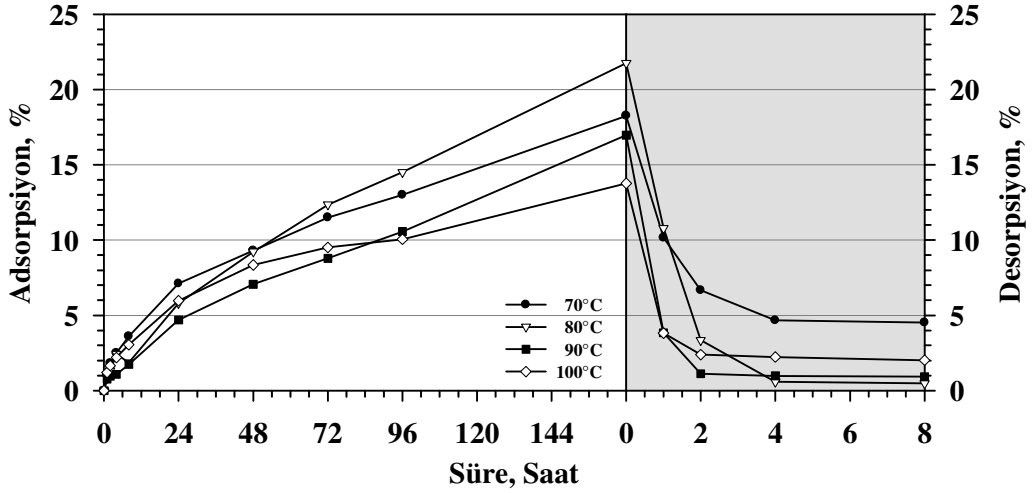
Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon değerleri sıcaklığın artışına göre sırası ile %17,42, %19,72, %16,97 ve %20,26 olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi 120 saat kristallendirme süresinde 100°C'de sentezlenen ürün daha fazla adsorpsiyon yapmaktadır. (Şekil 4.11).

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon / desorpsiyon grafikleri Şekil 4.12'de verilmektedir. Buna göre 1/1,0 ve 168 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 70, 80, 90 ve 100°C sıcaklıklarda sırası ile %18,85, %15,48, %15,65 ve %11,01 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.12).

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,2 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklık değişimine göre adsorpsiyon değerleri sıcaklığın artışına göre sırası ile %24,40, %19,66, %23,97 ve %12,65 olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi 24 saat süresinde 70°C'de sentezlenen ürün daha fazla adsorpsiyon yapmaktadır. Fakat 90°C'de sentezlenen ürün de yakın adsorp değerine sahiptir (Şekil 4.13).



Şekil 4.14 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,2 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

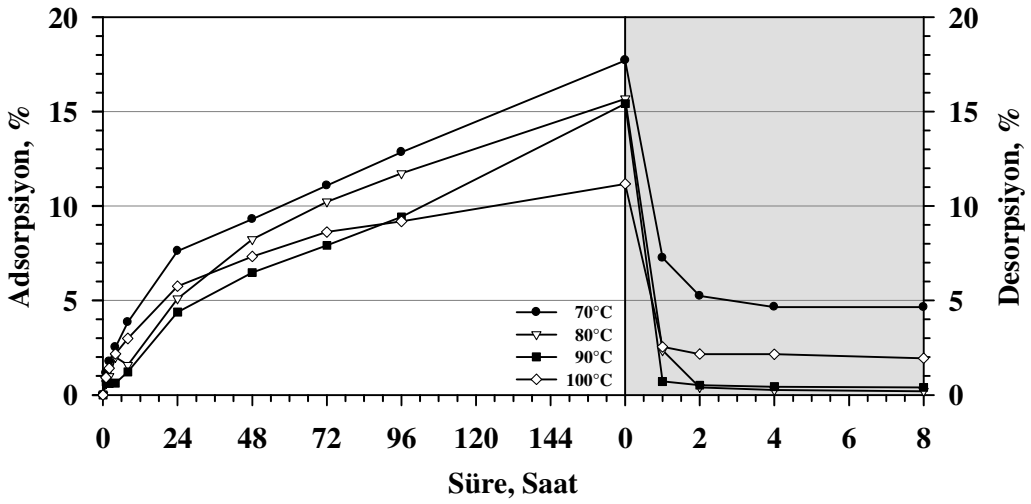


Şekil 4.15 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,2 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,2 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.14'te verilmektedir. Buna göre 72 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin

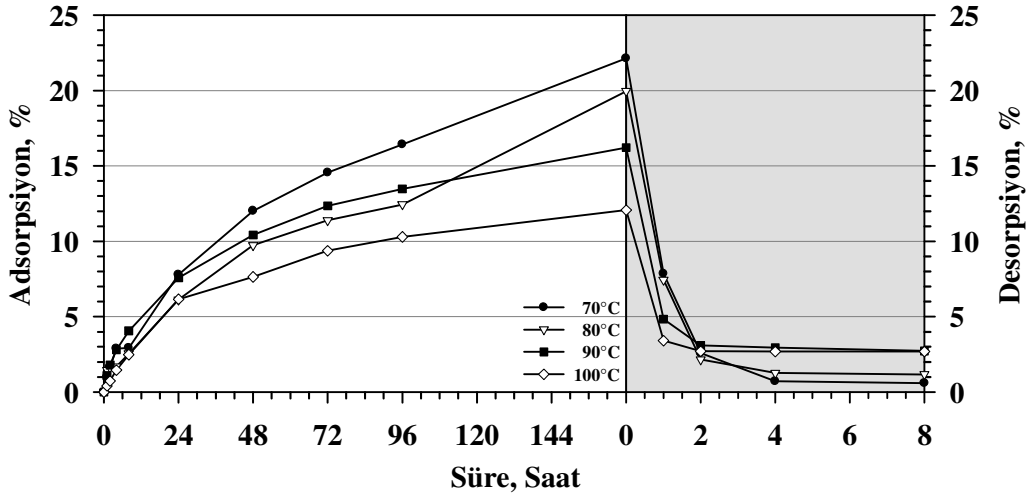
168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 70, 80, 90 ve 100°C sıcaklıklarda sırası ile %19,02, %17,37, %17,59 ve %11,00 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.14).

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,2 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon / desorpsiyon grafikleri Şekil 4.15'te verilmektedir. Buna göre 1/1,2 ve 120 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 70, 80, 90 ve 100°C sıcaklıklarda sırası ile %18,27, %21,77, %16,98 ve %13,77 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.15).

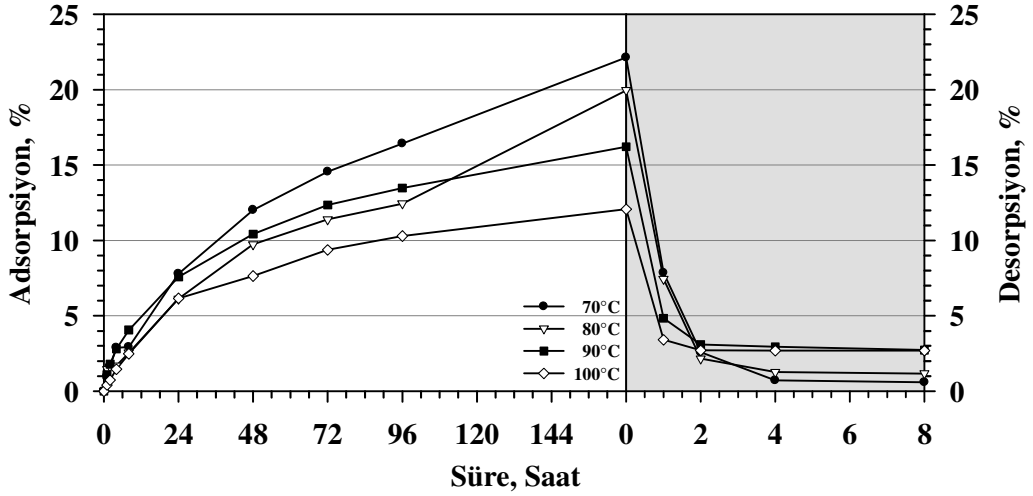


Şekil 4.16 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,2 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

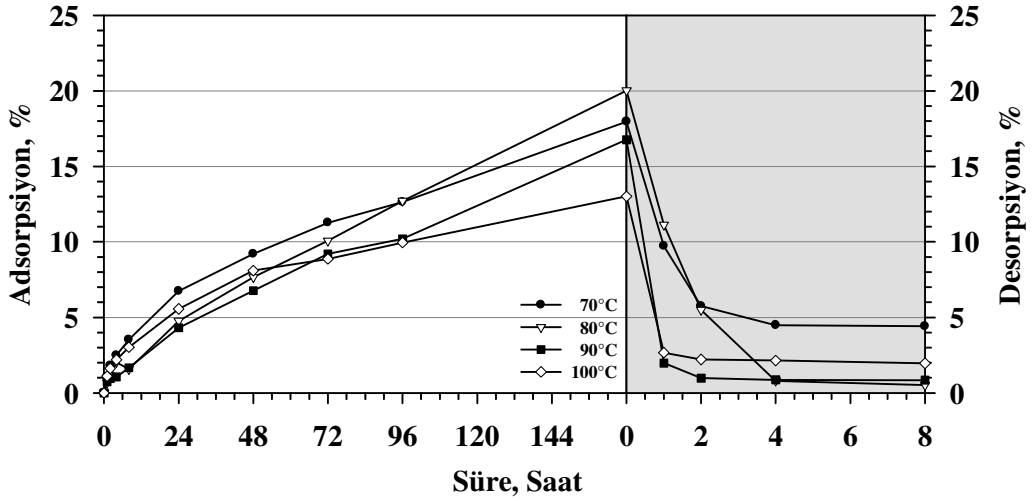
Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,2 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon değerleri sıcaklığın artışına göre sırası ile %17,71, %15,68, %15,42 ve %11,17 olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi 168 saat kristallendirme süresinde 70°C'de sentezlenen ürün daha fazla adsorpsiyon yapmaktadır (Şekil 4.16).



Şekil 4.17 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,4 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.



Şekil 4.18 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,4 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.



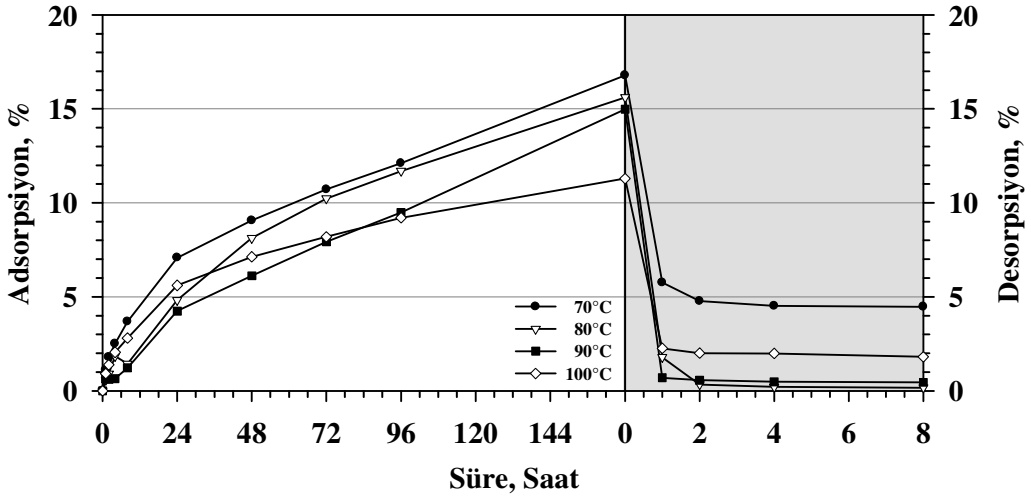
Şekil 4.19 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,4 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,4 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.17'de verilmektedir. Buna göre 1/1,4 ve 24 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri artan sıcaklıkla birlikte düşmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon değerleri sırası ile birlikte %22,13, %19,96, %16,22 ve %12,07'dir (Şekil 4.17).

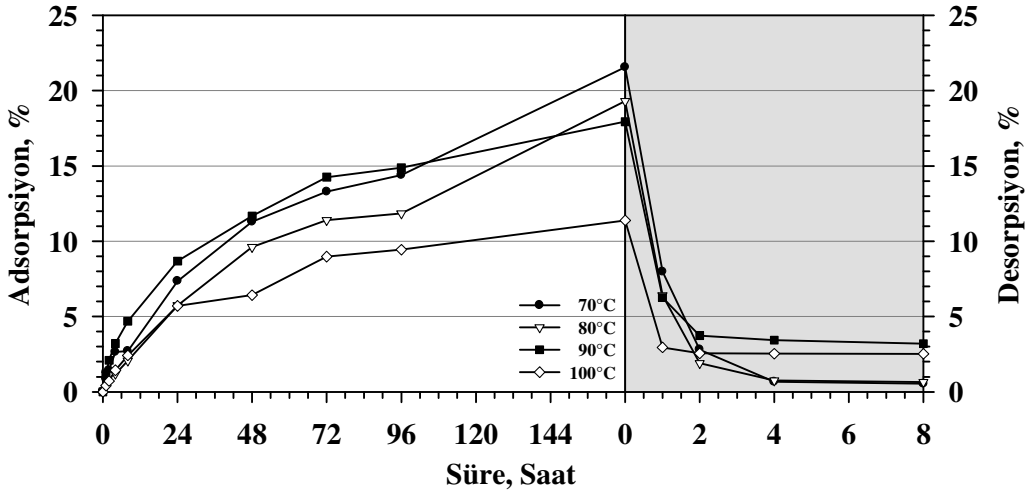
Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,4 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon / desorpsiyon grafikleri Şekil 4.18'de verilmektedir. Buna göre 1/1,4 ve 72 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 70, 80, 90 ve 100°C sıcaklıklarda sırası ile %17,79, %16,04, %17,72 ve %10,68 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.18).

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,4 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.19'da verilmektedir. Buna göre 1/1,4 ve 120 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 70, 80, 90 ve

100°C sıcaklıklarda sırası ile %17,97, %20,02, %16,77 ve %13,01 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.19).



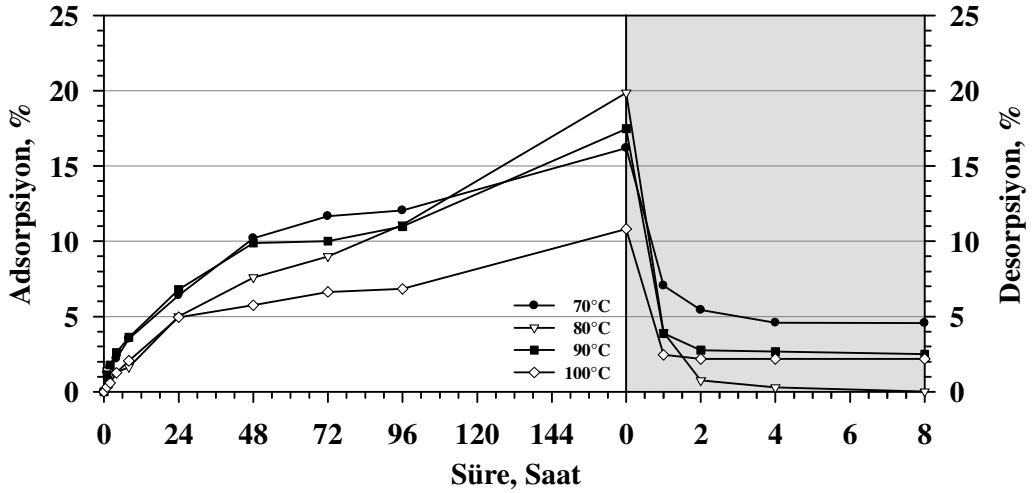
Şekil 4.20 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,4 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.



Şekil 4.21 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,6 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,4 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.20'de verilmektedir. Buna göre 1/1,4 ve 168 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 70, 80, 90 ve 100°C sıcaklıklarda sırası ile %16,79, %15,61, %14,98 ve %11,29 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.20).

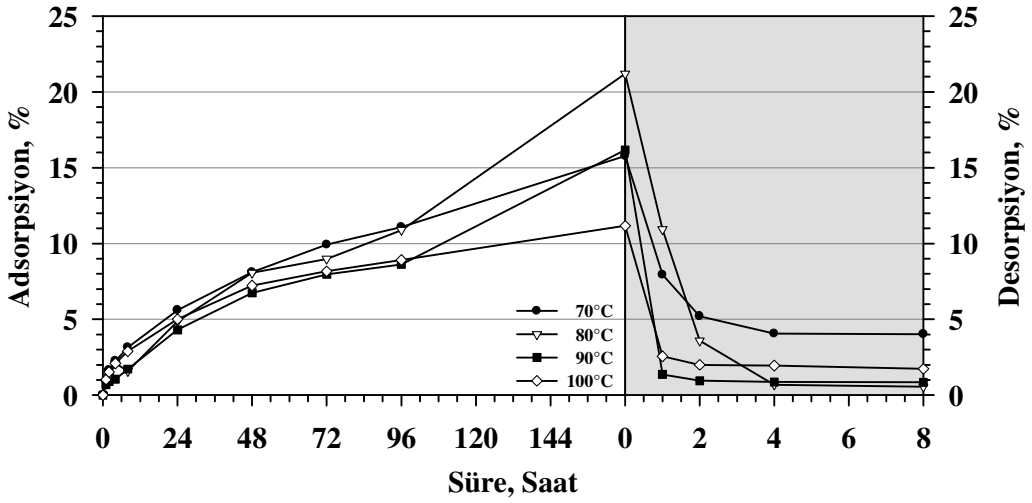
Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,6 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.21'de verilmektedir. Buna göre 1/1,6 ve 24 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri artan sıcaklıkla birlikte düşmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon değerleri sırası ile birlikte %21,56, %19,30, %17,94 ve %11,39'dir (Şekil 4.21).



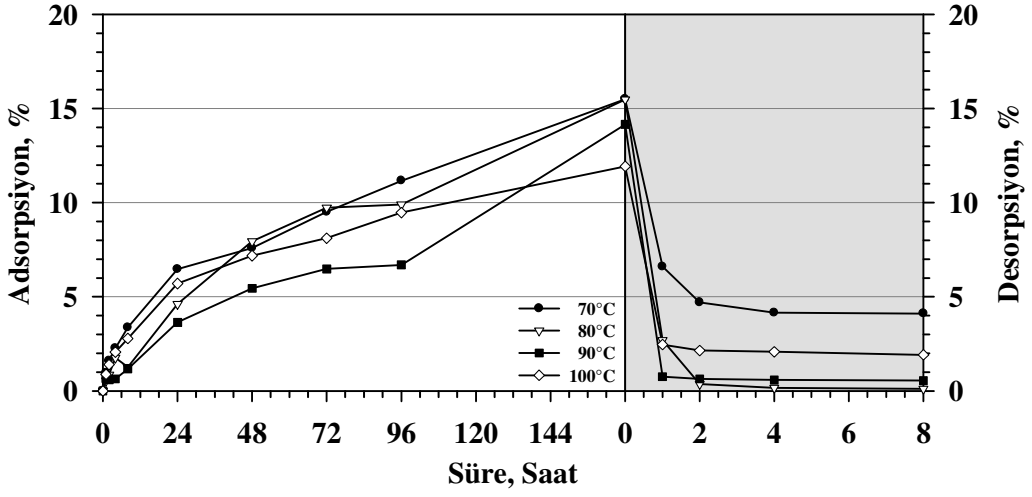
Şekil 4.22 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,6 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,6 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon / desorpsiyon Şekil 4.22'de verilmektedir. Bu verilere göre1/1,6 ve 72 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri en yüksek sıcaklıkta (100°C) en düşük iken

diğer sıcaklıklarda birbirine yakın adsorplama değerleri gözlenmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon değerleri sırası ile birlikte %16,20, %19,87, %17,48 ve %10,82'dir (Şekil 4.22).



Şekil 4.23 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,6 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

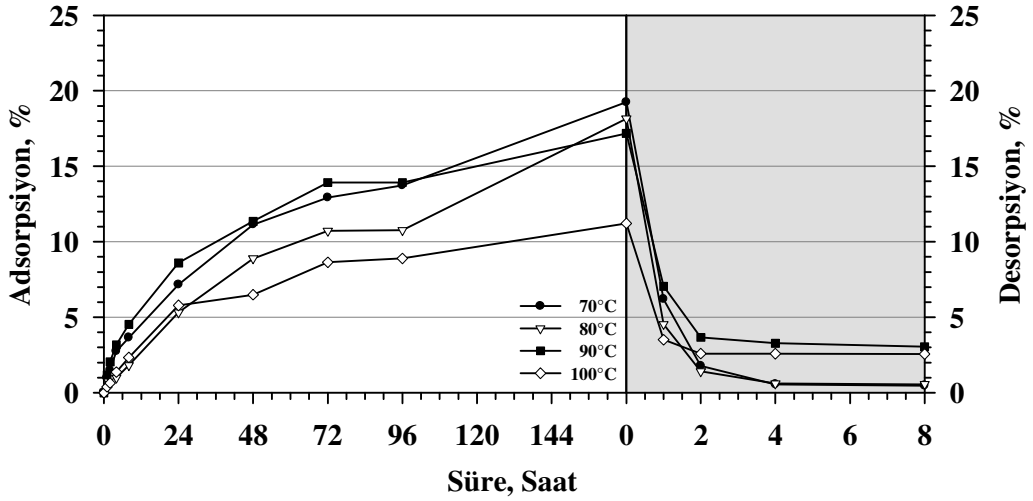


Şekil 4.24 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,6 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,6 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.23'te verilmektedir. Bu verilere göre 1/1,6 ve 120 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri en yüksek su adsorplama 80°C'de sentezlenen ürün iken en düşük adsorplama 100°C'de sentezlenen üründür. Diğer sıcaklıklarda birbirine yakın adsorplama değerleri göstermektedir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon değerleri sırası ile birlikte %15,78, %21,20, %16,18 ve %11,17'dir (Şekil 4.23).

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,6 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.24'te verilmektedir. Bu verilere göre 1/1,6 ve 168 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin su adsorpsiyon değerleri birbirlerine yakın değerlerdedir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon değerleri sırası ile birlikte, %15,51, %15,48, %14,16 ve %11,93'tür (Şekil 4.24).

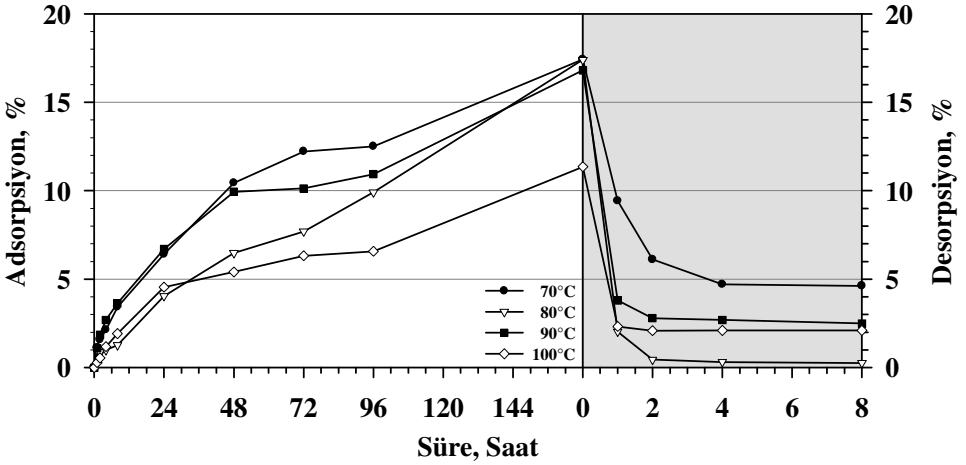
Desorpsiyon testinde örnekler adsorpsiyon testindeki gibi davranmamaktadır 70°C'de sentezlenen ürün dışında bünyelerindeki suyun büyük kısmını desorplarken 70°C'de sentezlenen ürün ise bu süre sonunda bünyesinde yaklaşık %4 su bulunmaktadır (Şekil 4.24).



Şekil 4.25 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,8 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

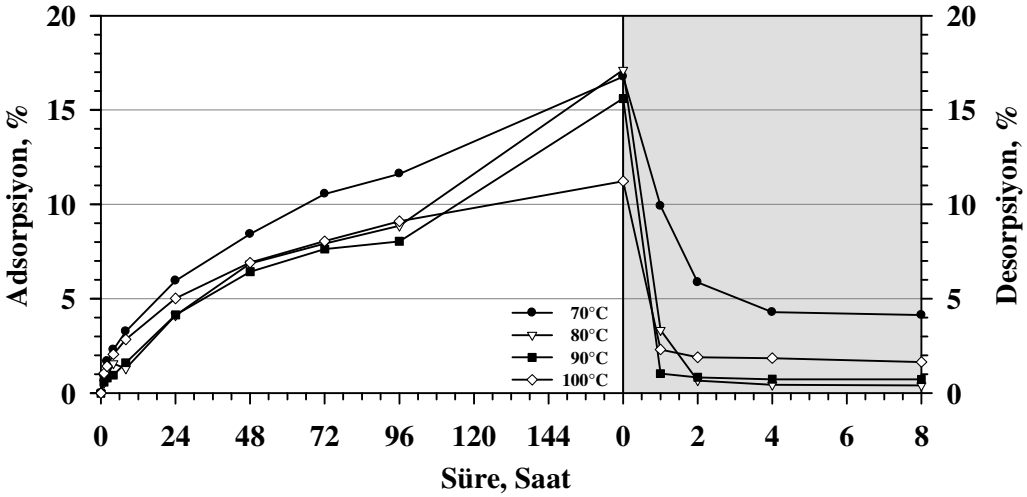
Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,8 ve 24 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.25'te verilmektedir. Bu verilere göre 1/1,8 ve 24 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 100°C'de sentezlenen ürün dışında birbirlerine yakın değerlerdedir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon değerleri sırası ile birlikte, %19,34, %18,15, %17,18 ve %11,23'tür (Şekil 4.25).

Desorpsiyon testinde örnekler 8. saat sonunda bünyelerindeki suyun büyük kısmını desorplarken bu süre sonunda bünyelerinde yaklaşık %1-4 su bulunmaktadır (Şekil 4.25).



Şekil 4.26 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,8 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,8 ve 72 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.26'da verilmektedir.

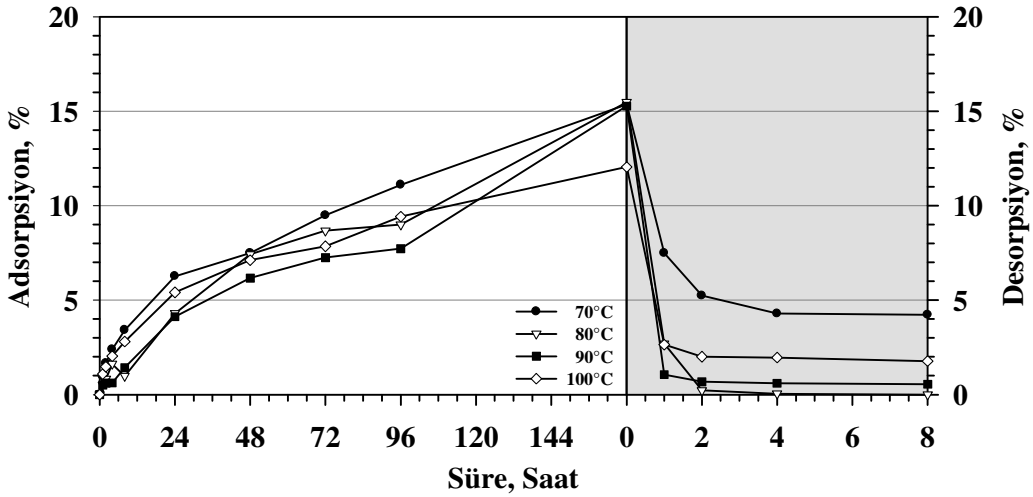


Şekil 4.27 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,8 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin süreye bağlı kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,8 ve 120 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil

4.27'de verilmektedir. Bu verilere göre 1/1,8 ve 120 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saat sonunda su adsorpsiyon değerleri 100°C'de sentezlenen ürün dışında birbirlerine yakın değerlerdir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon değerleri sırası ile birlikte, %16,77, %17,12, %15,61 ve %11,23'tür (Şekil 4.27).

Desorpsiyon testinde örnekler 8. saat sonunda bünyelerindeki suyun büyük kısmını desorplarken 70°C'de sentezlenen ürün bünyesinde yaklaşık %4 su bulundurmaktadır (Şekil 4.27).



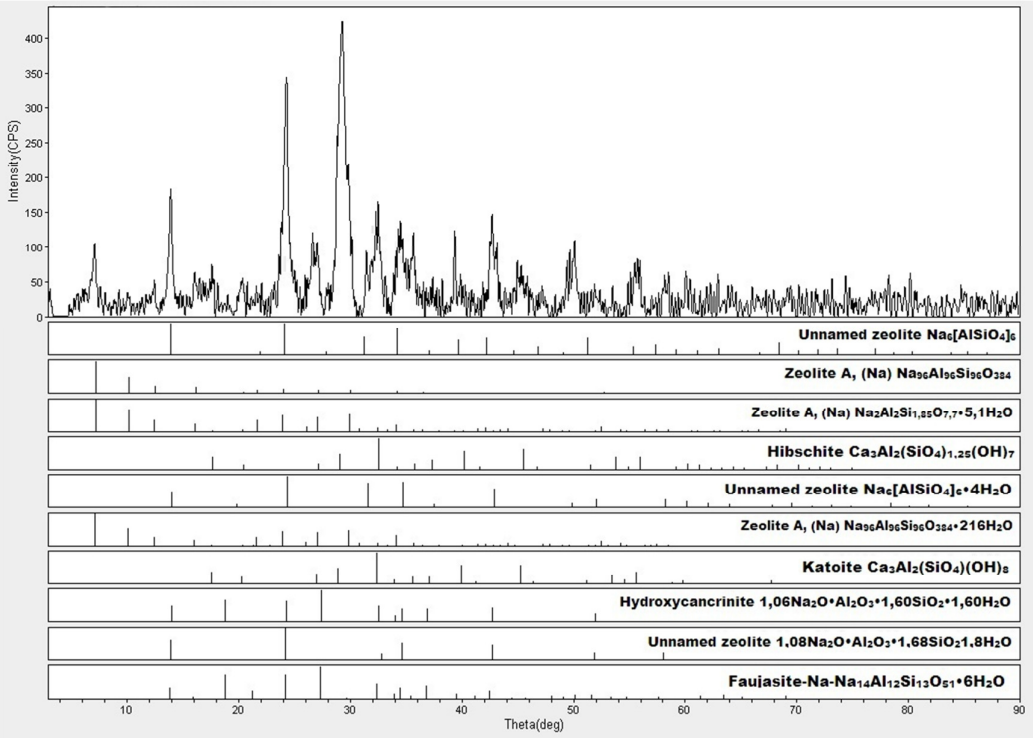
Şekil 4.28 Soma uçucu külü ile farklı sıcaklıklardaki, uçucu kül/NaOH oranı 1/1,8 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında elde edilen sentez ürünlerinin kinetik su adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları.

Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,8 ve 168 saat kristallenme süresi şartlarında sentezlenen örneklerin sıcaklığa göre adsorpsiyon/desorpsiyon grafikleri Şekil 4.28'de verilmektedir

Soma uçucu kül örneği kullanılarak elde edilen en yüksek katyon değişim kapasitesinin sağlandığı sentezleme şartlarında elde edilen ürünün XRD grafiği verilmiştir.

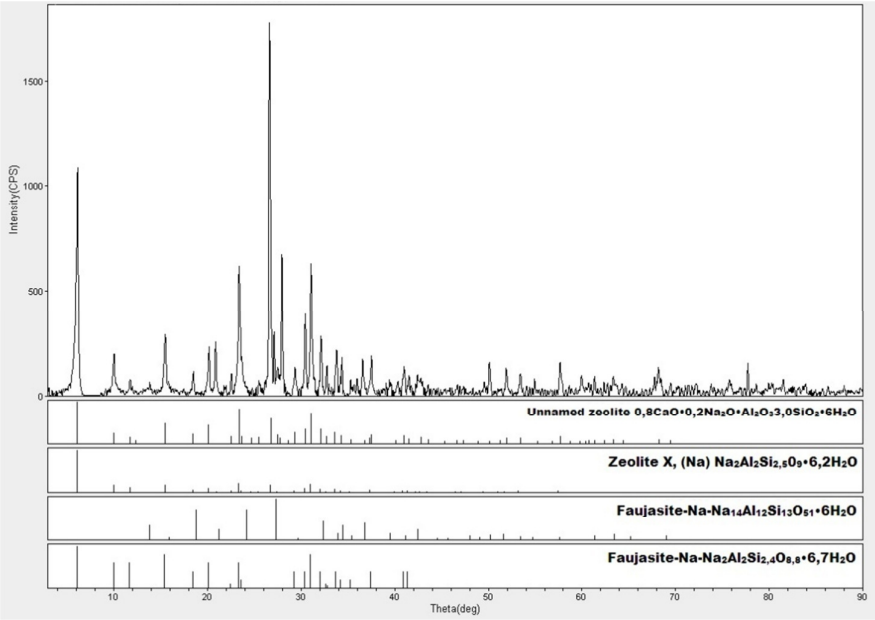
Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örnekleri ise Soma uçucu kül kullanılarak elde edilen en yüksek katyon değişim kapasitesinin sağlandığı sentezleme şartlarında elde edilen ürünün XRD grafiği verilmiştir.

70°C sıcaklık 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat kristallendirme süresi şartları altında sentezlenen ürünlerin XRD grafikleri aşağıda verilmiştir.



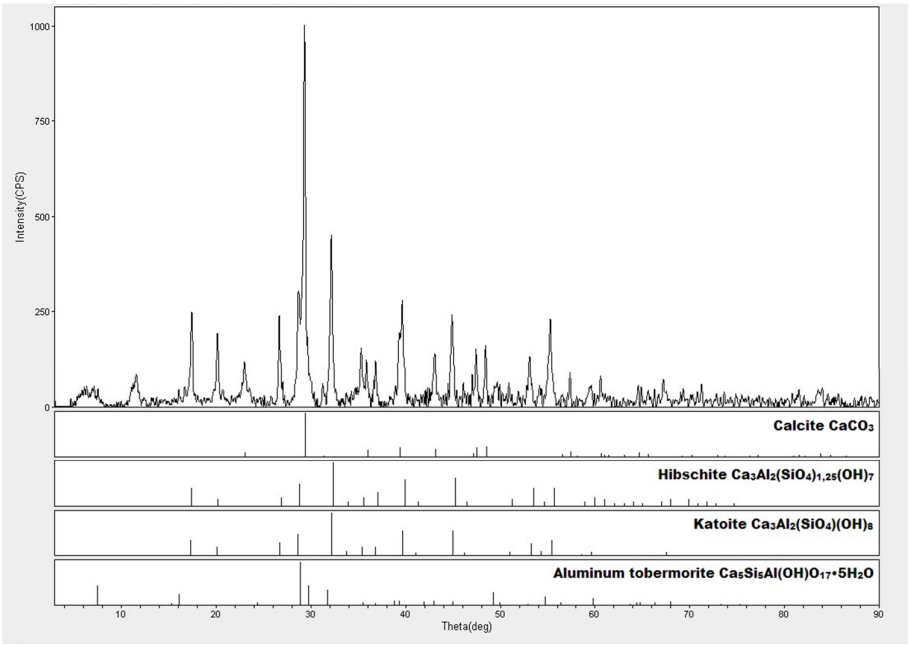
Şekil 4.29 Soma 70°C 1:1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD grafiği.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD grafiğinin ana fazları **İsimlendirilmemiş zeolit** ($Na_6[AlSiO_4]_6$), **Zeolit A** ($Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}$), **Zeolit A** ($Na_2Al_2Si_{1,85}O_{7,7}\cdot 5,1H_2O$), **Hibschite** ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,25}(OH)_7$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($Na_6[AlSiO_4]_6\cdot 4H_2O$), **Zeolit A**, ($Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}\cdot 216H_2O$), **Katoit** ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$), **Hydroxycancrinite** ($1,06Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 1,60SiO_2\cdot 1,60H_2O$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($1,08Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 1,68SiO_2 1,8H_2O$) ve **Fajasit** ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}\cdot 6H_2O$) dir.



Şekil 4.30 Yatağan 70°C 1:1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD grafiği.

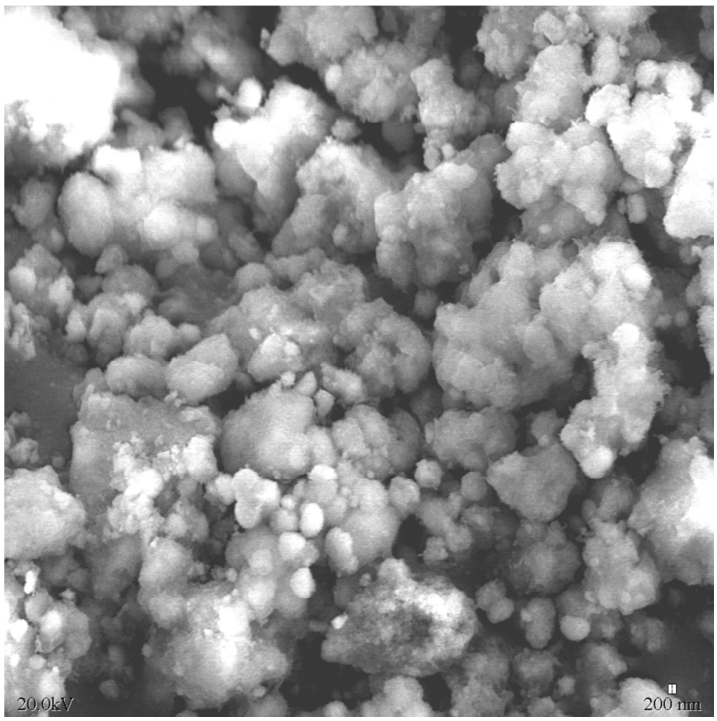
Yatağan uçucu kül örneği kullanılarak 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD grafiğinin ana fazları **İsimlendirilmemiş zeolit** ($0,8CaO{\cdot}0,2Na_2O{\cdot}Al_2O_3 3,0SiO_2{\cdot}6H_2O$), **Zeolit X**, ($Na_2Al_2Si_{2,5}0_9{\cdot}6,2H_2O$), **Fajasit** ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$) ve **Fajasit** ($Na_2Al_2Si_{2,4}O_{8,8}{\cdot}6,7H_2O$) dir.



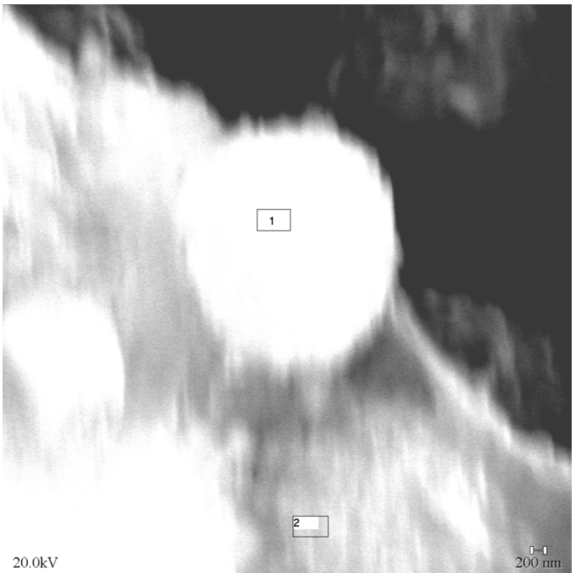
Şekil 4.31 Kemerköy 70°C 1:1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD grafiği

Kemerköy uçucu kül örneği kullanılarak 70°C 1:1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD grafiğinin ana fazları **Kalsit** ($CaCO_3$), **Hibschite** ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,25}(OH)_7$), **Katoit** ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$) ve **Alüminyum tobermorit** ($Ca_5Si_5Al(OH)O_{17}\cdot 5H_2O$) dir.

Zeolitik malzeme sentezinden sonra yapılan incelemerden biri de SEM ve EDS incelemeleridir. Bu anlamda örneğe ait genel görüntüler ve EDS noktaları ile sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.32 Soma 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait genel SEM görüntüsü(×1000).



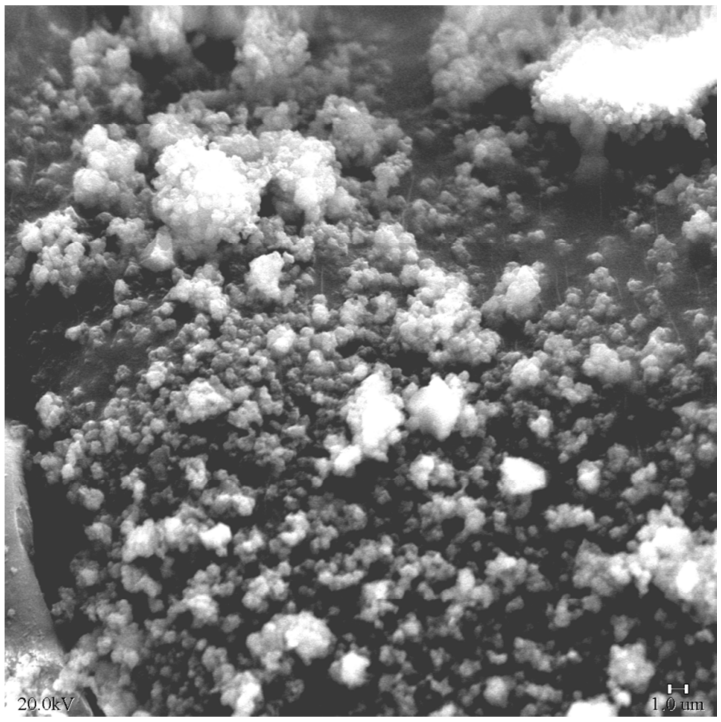
1

Component		Conc.
Na2O	12.941	wt.%
MgO	0.177	wt.%
Al2O3	30.787	wt.%
SiO2	44.081	wt.%
ZrO2	6.287	wt.%
CaO	5.728	wt.%
	100.000	wt.%

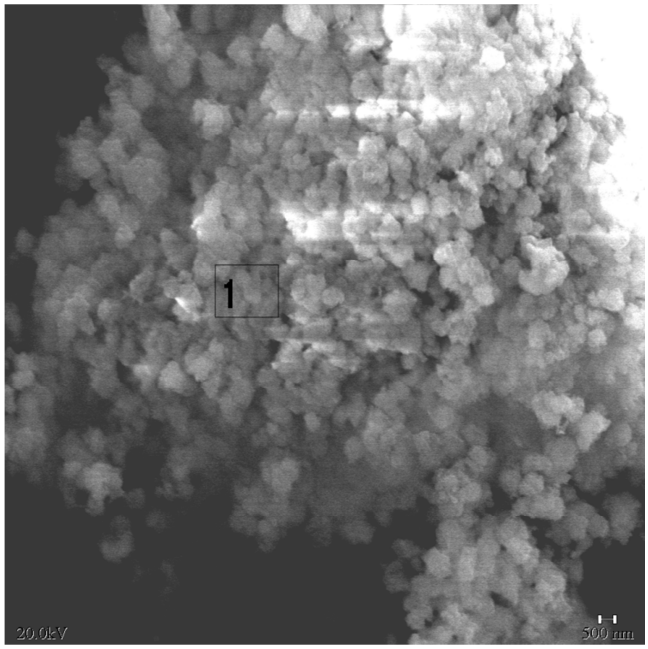
2

Component		Conc.
Na2O	1.972	wt.%
MgO	0.241	wt.%
Al2O3	13.167	wt.%
SiO2	48.432	wt.%
ZrO2	4.805	wt.%
CaO	31.384	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.33 Soma 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait SEM görüntüsüve EDS analiz sonuçları (×10000).



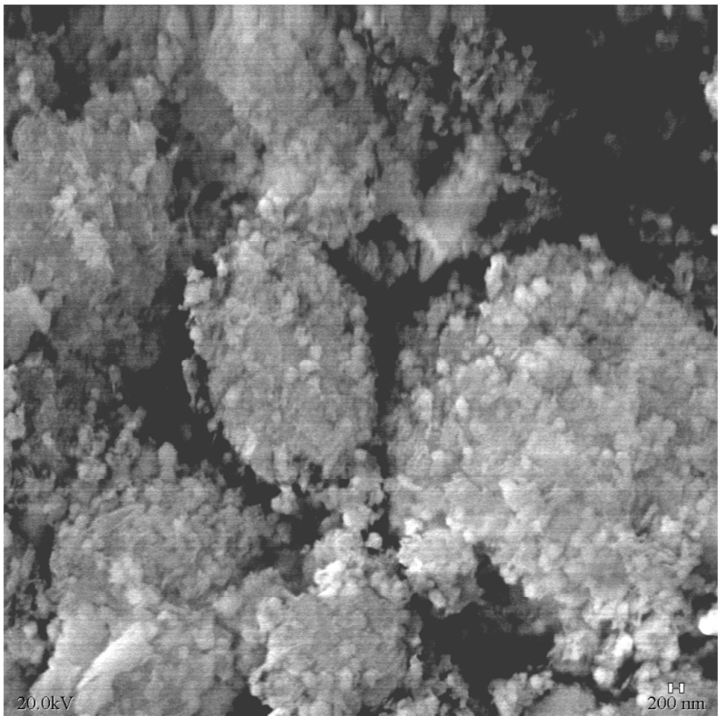
Şekil 4.34 Yatağan 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait genel SEM görüntüsü(×2000).



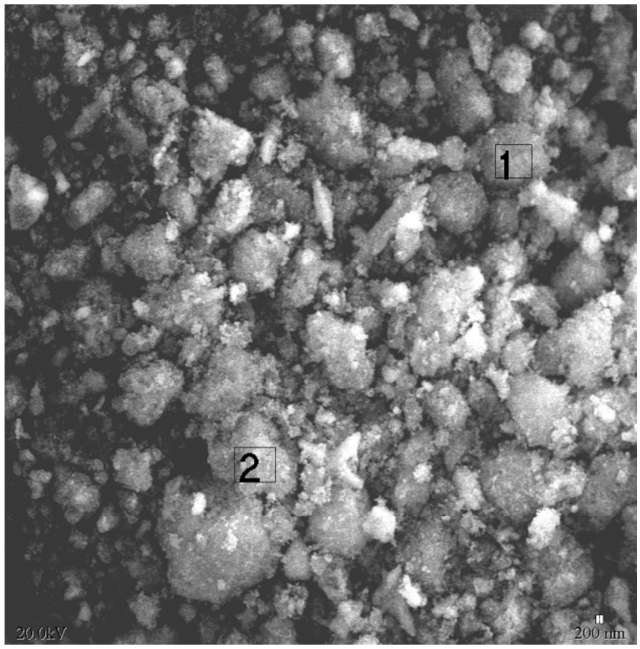
1

Component	Conc.	
Na2O	2.714	wt.%
MgO	0.000	wt.%
Al2O3	24.324	wt.%
SiO2	50.484	wt.%
CaO	18.908	wt.%
Fe	3.570	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.35 Yatağan 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait SEM görüntüsüve EDS analiz sonucu (×4000).



Şekil 4.36 Kemerköy 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait genel SEM görüntüsü(×6000).



1

Component	Conc.	
Na2O	1.224	wt.%
MgO	1.364	wt.%
Al2O3	8.749	wt.%
SiO2	43.199	wt.%
CaO	41.541	wt.%
Fe	3.922	wt.%
	100.000	wt.%

2

Component	Conc.	
Na2O	0.000	wt.%
MgO	0.000	wt.%
Al2O3	17.901	wt.%
SiO2	34.276	wt.%
CaO	40.605	wt.%
Fe	7.218	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.37 Kemerköy 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait SEM görüntüsüve EDS analiz sonuçları(×1000).

4.1.2.2 Yüksek Sıcaklıklarda Alkali Füzyon sonrası Hidrotermal Sentez Sonuçları

Çalışmada kullanılan yüksek sıcaklıklardaki Füzyon Hidrotermal yöntemi için ise 120, 140, 160, 180 ve 200°C sıcaklıklarda kristallendirme işlemleri yapılmıştır (Tablo 4.9-Tablo 4.13). Titanyum hazneli otoklavda yapılan bu çalışmalarda, yüksek sıcaklıkların zeolitik malzeme üretimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Tablo 4.9 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası 120°C sıcaklıkta hidrotermal sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			**Katyon Değişim Analizi**		
Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
120	1:1	4	325,50	567,00	70,37
		8	279,75	536,75	60,62
	1:1,4	4	325,00	564,75	70,56
		8	307,50	569,50	66,82
	1:1,8	4	363,75	757,75	78,88
		8	380,75	790,50	82,19

Tablo 4.10 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası 140°C sıcaklıkta hidrotermal sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
140	1:1	4	273,00	482,00	59,30
		8	281,00	489,25	61,05
	1:1,4	4	298,00	547,25	64,69
		8	258,75	494,75	56,23
	1:1,8	4	276,50	561,50	60,02
		8	275,50	645,25	59,80

Tablo 4.11 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası 160°C sıcaklıkta hidrotermal sentez KDK değerleri.

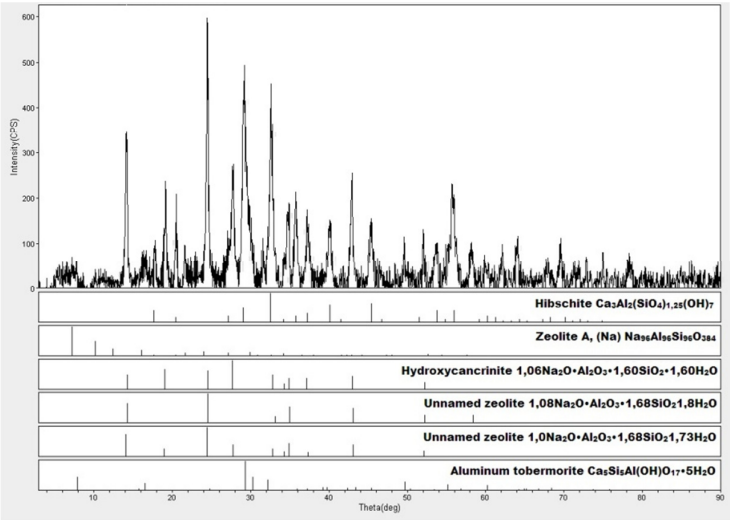
Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
160	1:1	4	304,50	465,75	66,09
		8	286,50	439,00	62,26
	1:1,4	4	317,00	533,25	68,69
		8	220,63	390,25	47,87
	1:1,8	4	301,50	683,50	65,17
		8	285,00	782,25	61,70

Tablo 4.12 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası 180°C sıcaklıkta hidrotermal sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
180	1:1	4	235,15	660,50	50,90
		8	175,50	388,75	38,08
	1:1,4	4	168,08	372,25	36,46
		8	186,90	606,00	40,55
	1:1,8	4	242,60	833,75	52,48
		8	166,00	600,00	35,90

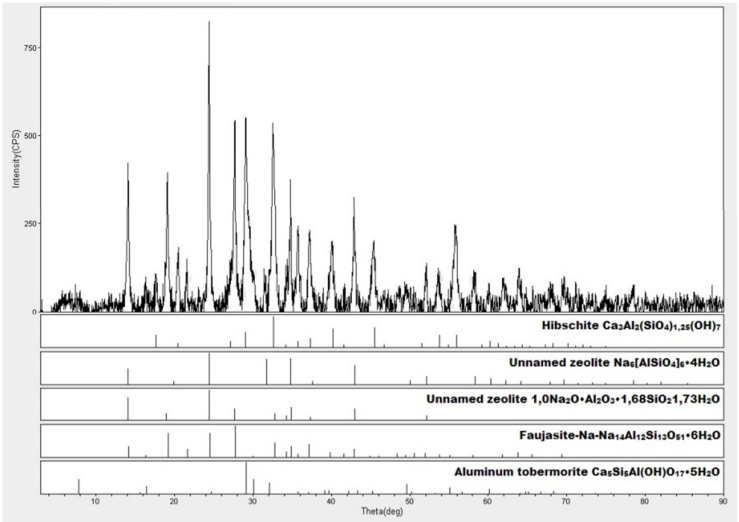
Tablo 4.13 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası 200°C sıcaklıkta hidrotermal sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
200	1:1	4	114,15	229,58	24,80
		8	164,55	332,87	35,68
	1:1,4	4	265,55	634,18	57,71
		8	230,16	513,07	49,83
	1:1,8	4	291,63	688,40	63,39
		8	252,64	640,29	54,70



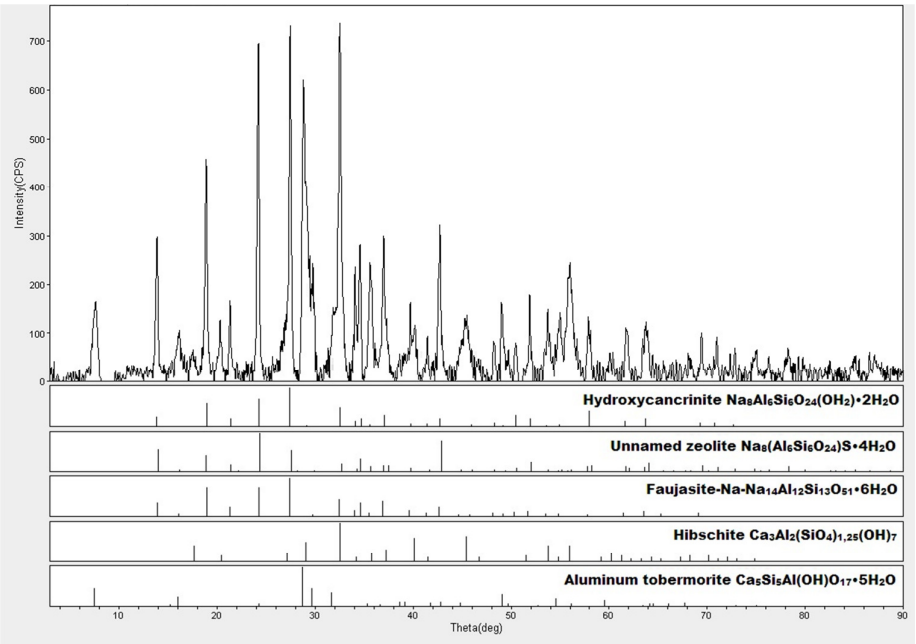
Şekil 4.38 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası hidrotermal sentez yöntemiyle 120°C 1/1,8 U.Kül/NaOH oranlı 4 saat senteze ait XRD grafiği.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak 120°C 1:1,8 U.Kül/NaOH oranlı 4 saat Senteze ait XRD grafiğinin ana fazları **Hibschite** ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,25}(OH)_7$), **Zeolit A** ($Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}$), **Hydroxycancrinite** ($1,06Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1,60SiO_2{\cdot}1,60H_2O$) **İsimlendirilmemiş zeolit** ($1,08Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1,68SiO_21,8H_2O$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($1,0Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1,68SiO_21,73H_2O$) ve **Alüminyum tobermorit** ($Ca_5Si_5Al(OH)O_{17}{\cdot}5H_2O$) dir.



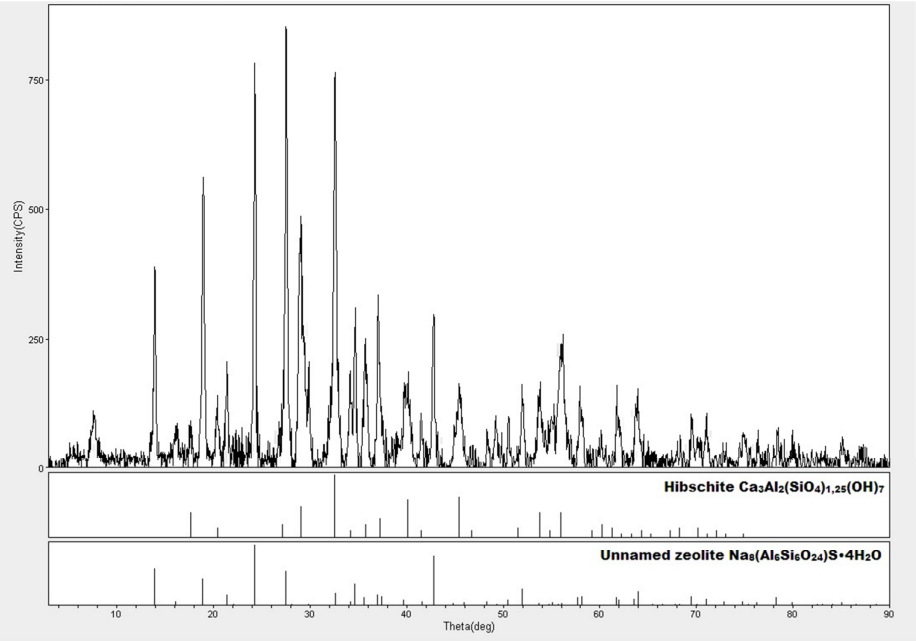
Şekil 4.39 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası hidrotermal sentez yöntemiyle 120°C 1/1,8 U.Kül/NaOH Oranlı 8 saat senteze ait XRD grafiği.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak 120°C 1:1,8 U.Kül/NaOH oranlı 8 saat Senteze ait XRD grafiğinin ana fazları **Hibschite** ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,25}(OH)_7$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($Na_6[AlSiO_4]_6{\cdot}4H_2O$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($1{,}0Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1{,}68SiO_2 1{,}73H_2O$), **Fajasit** ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$) ve **Alüminyum tobermorit** ($Ca_5Si_5Al(OH)O_{17}{\cdot}5H_2O$) dir.



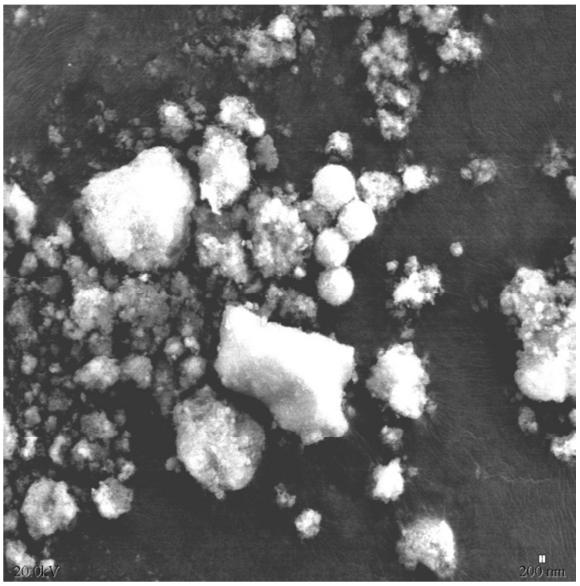
Şekil 4.40 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası hidrotermal sentez yöntemiyle 200°C 1/1,0 U.Kül/NaOH Oranlı 4 saat Senteze Ait XRD grafiği.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak 200°C 1:1,0 U.Kül/NaOH oranlı 4 saat Senteze ait XRD grafiğinin ana fazları, **Hydroxycancrinite** ($Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH_2){\cdot}2H_2O$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($Na_8(Al_6Si_6O_{24})S{\cdot}4H_2O$), **Fajasit** ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$), **Hibschite** ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,25}(OH)_7$) ve **Alüminyum tobermorit** ($Ca_5Si_5Al(OH)O_{17}{\cdot}5H_2O$) dir.

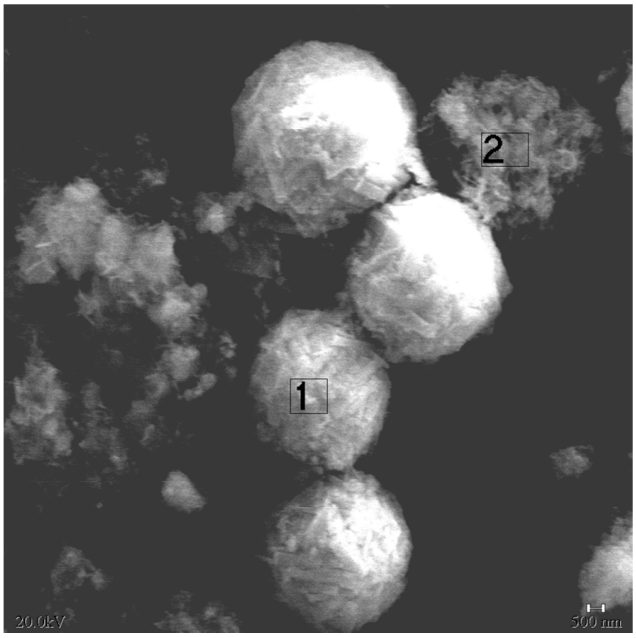


Şekil 4.41 Soma uçucu kül örneği kullanılarak alkali füzyon sonrası hidrotermal sentez yöntemiyle 200°C 1/1,0 U.Kül/NaOH Oranlı 8 saat senteze ait XRD grafiği.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak 200°C 1:1,0 U.Kül/NaOH oranlı 8 saat senteze ait XRD grafiğinin ana fazları, **Hibschite** ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,25}(OH)_7$) ve **İsimlendirilmemiş zeolit**($Na_8(Al_6Si_6O_{24})S{\cdot}4H_2O$) dir.



Şekil 4.42 Soma 120°C 1/1,8 U.Kül/NaOH oranlı 4 saat senteze ait genel SEM görüntüsü(×2000).



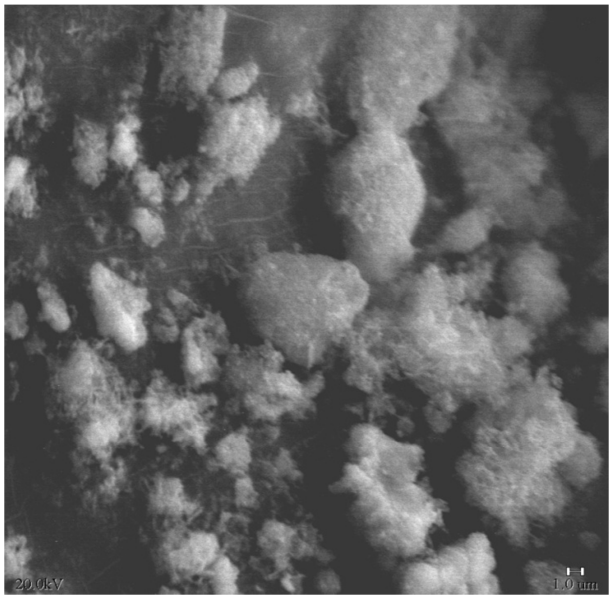
1

Component	Conc.	
Na	15.175	wt.%
Mg	0.249	wt.%
Al	30.754	wt.%
Si	44.685	wt.%
Ca	4.303	wt.%
O	0.000	wt.%
S	4.709	wt.%
K	0.127	wt.%
	100.000	wt.%

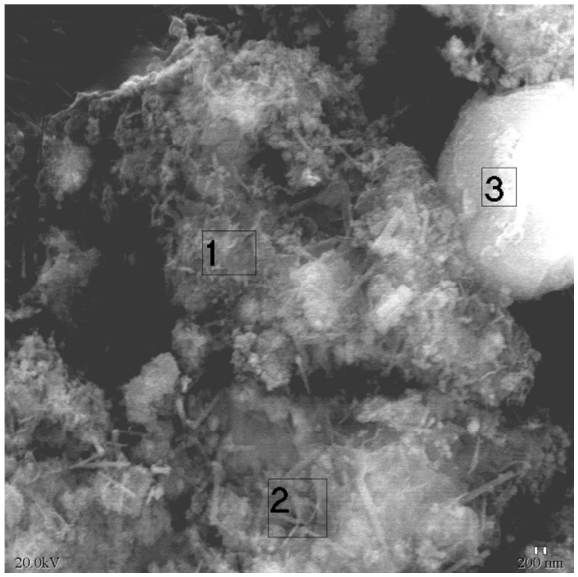
2

Component	Conc.	
Na	13.409	wt.%
Mg	2.161	wt.%
Al	24.235	wt.%
Si	43.256	wt.%
Ca	14.280	wt.%
O	0.000	wt.%
K	0.641	wt.%
Fe	2.017	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.43 Soma 120°C 1/1,8 U.Kül/NaOH oranlı 4 saat senteze ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları(×4000).



Şekil 4.44 Soma 120°C 1/1,8 U.Kül/NaOH oranlı 8 saat senteze aitSEM görüntüsü(×2000).



1

Component	Conc.	
Na2O	9.140	wt.%
MgO	0.164	wt.%
Al2O3	20.350	wt.%
SiO2	44.927	wt.%
CaO	23.559	wt.%
Fe	1.860	wt.%
	100.000	wt.%

2

Component	Conc.	
Na2O	9.169	wt.%
MgO	0.444	wt.%
Al2O3	16.480	wt.%
SiO2	40.087	wt.%
CaO	31.043	wt.%
Fe	2.778	wt.%
	100.000	wt.%

3

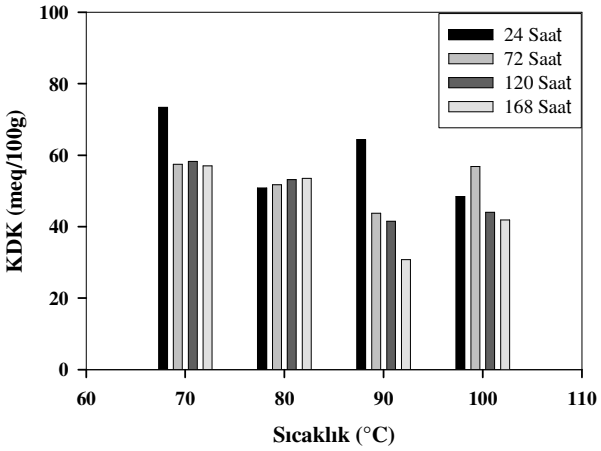
Component	Conc.	
Na2O	16.819	wt.%
MgO	0.000	wt.%
Al2O3	32.895	wt.%
SiO2	46.465	wt.%
CaO	1.627	wt.%
Fe	0.430	wt.%
S	1.764	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.45 Soma 120°C 1/1,8 U.Kül/NaOH oranlı 8 saat senteze ait SEM görüntüsü ve EDS Analiz Sonuçları (×6000).

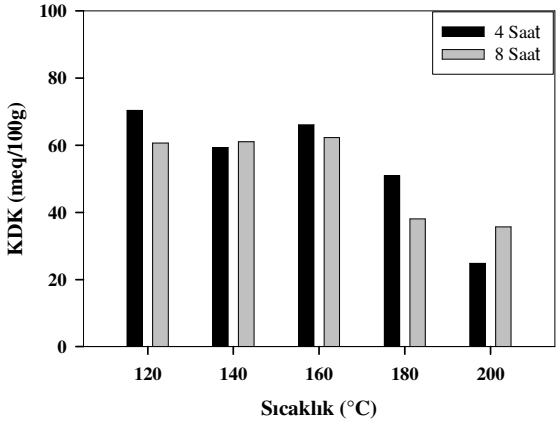
4.1.3 Sürenin Etkisi

Füzyon Hidrotermal yöntemi için kristallendirme süreleri düşük sıcaklıklar (70, 80, 90 ve 100°C) için 24, 72, 120 ve 168 saat; yüksek sıcaklıklar (120, 140, 160, 180 ve 200°C) için 4 ve 8 saat olarak yapılmış, kristallenme sürelerinin zeolitik malzeme üzerine etkisi araştırılmıştır.

Değişkenin etkileri katyon değişim kapasitesi (KDK) test sonuçları ve su adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçları kullanılarak irdelenmiştir.



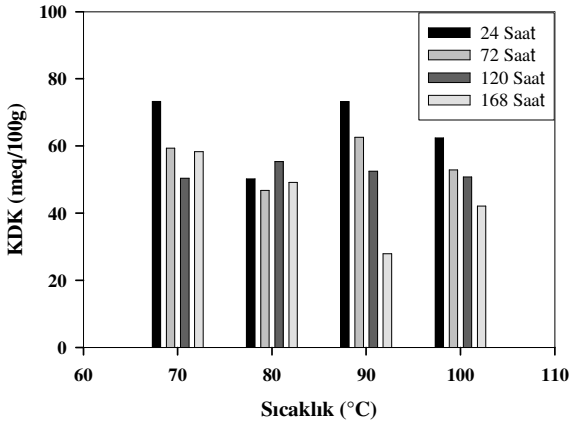
Şekil 4.46 Soma uçucu külü kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.



Şekil 4.47 Soma uçucu külü kullanılarak otoklavda gerçekleştirilen uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.

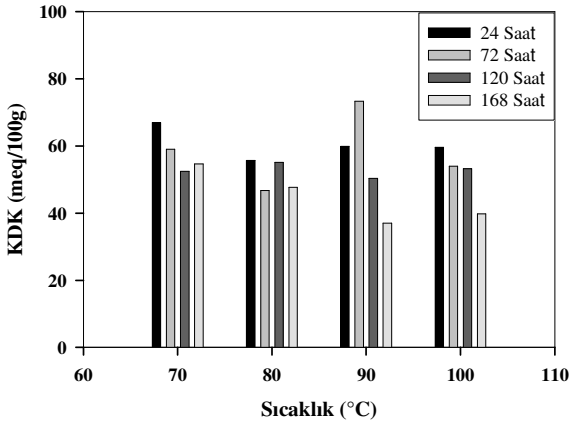
Soma uçucu külü kullanılarak alkali füzyon hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi, yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranlı ürünlerin katyon değişim kapasite değerinde büyük fark yaratan süre 70 ve 90°C sıcaklık grubu için 24 saat kristallendirme süresi yüksek katyon değişim kapasitesinin yüksek olduğu süredir (Şekil 4.46).

Soma uçucu külü kullanılarak alkali füzyon hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak otoklavda gerçekleştirilen ve uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranlı ürünlerin katyon değişim kapasite değerinde büyük fark yaratan kristallendirme süre gözlenmemektedir (Şekil 4.47).



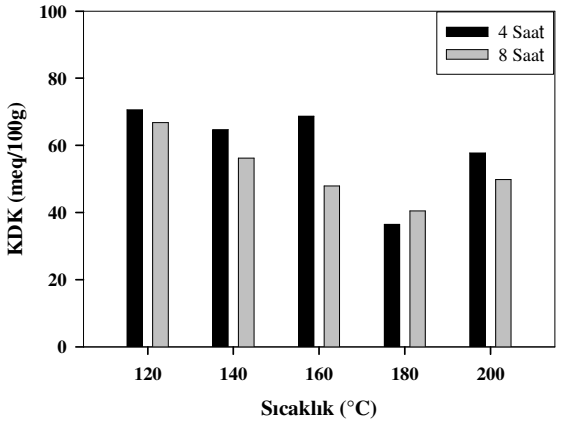
Şekil 4.48 Soma uçucu külü kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,2 olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak alkali füzyon hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,2 olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 1/1,2 uçucu kül/NaOH oranlı ürünlerin katyon değişim kapasite değerinde büyük fark yaratan süre tüm sıcaklık grubu için 24 saat kristallendirme süresinde yüksek katyon değişim kapasite değerleri elde edilmektedir (Şekil 4.48).



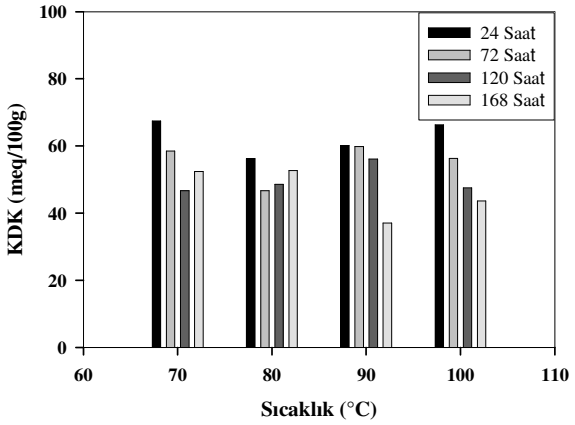
Şekil 4.49 Soma uçucu külü kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,4 olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak alkali füzyon hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,4 olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 1/1,4 uçucu kül/NaOH oranlı ürünlerin katyon değişim kapasite değerinde büyük fark yaratan süre sıcaklık gruplarına göre değişiklik göstermektedir (Şekil 4.49).



Şekil 4.50 Soma uçucu külü kullanılarak otoklavda gerçekleştirilen uçucu kül/NaOH oranının 1/1,4 olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.

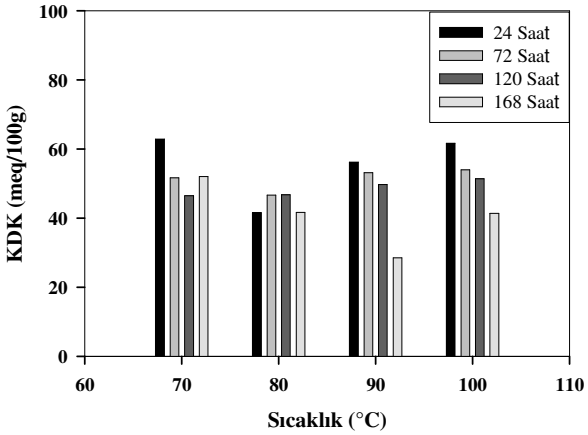
Soma uçucu külü kullanılarak alkali füzyon hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak otoklavda gerçekleştirilen ve uçucu kül/NaOH oranının 1/1,4 olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 1/1,4 uçucu kül/NaOH oranlı ürünlerin katyon değişim kapasite değerinde kısa süreli kristallendirme (4saat) daha yüksek olmaktadır (Şekil 4,50).



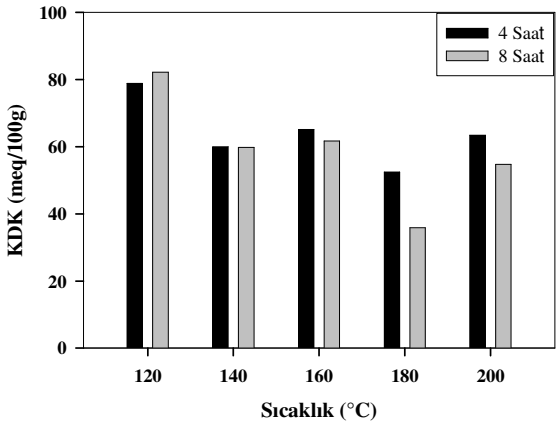
Şekil 4.51 Soma uçucu külü kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,6 olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak alkali füzyon hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,6 olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 1/1,6 uçucu kül/NaOH oranlı ürünlerin katyon değişim kapasite değerinde genel olarak artan kristallendirme süreleri ile azalmaktadır (Şekil 4.51).

Soma uçucu külü kullanılarak alkali füzyon hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,8 olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranlı ürünlerin katyon değişim kapasite değerinde 80°C grubu dışında genel olarak artan kristallendirme süreleri ile azalmaktadır (Şekil 4.52).



Şekil 4.52 Soma uçucu külü kullanılarak uçucu kül/NaOH oranının 1/1,8 olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.



Şekil 4.53 Soma uçucu külü kullanılarak otoklavda gerçekleştirilen uçucu kül/NaOH oranının 1/1,8 olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak alkali füzyon hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak otoklavda gerçekleştirilen ve uçucu kül/NaOH oranının 1/1,8 olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranlı ürünlerin katyon değişim kapasite değerinde kısa süreli kristallendirme (4saat) daha yüksek olmaktadır. Fakat 120°C deney grubu için 8 saat kristallendirme süresi 140°C deney

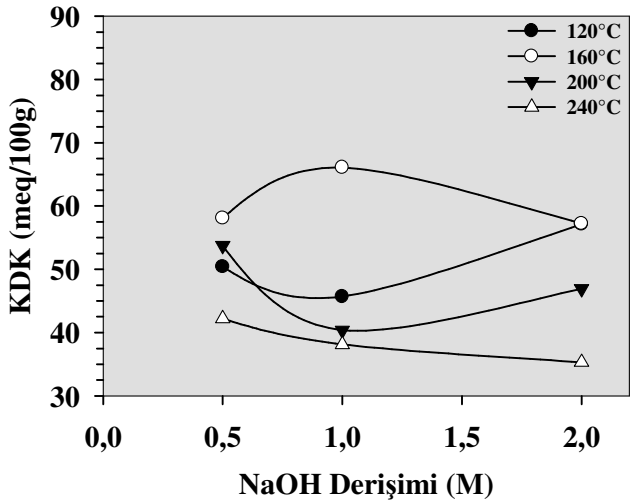
grubu için 4 ve 8 saat benzer katyon değişim kapasite değerlerine sahiptir (Şekil 4.53).

4.2 Doğrudan Hidrotermal Deney Sonuçları

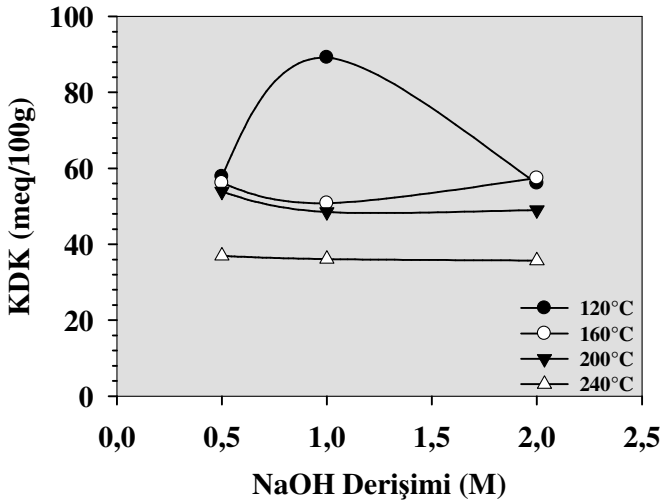
Soma uçucu kül örneği hidrotermal yöntemi kullanılarak yüksek sıcaklıkta sentezleri yapılmıştır. Yöntem bazik çözeltinin otoklavda yüksek sıcaklıkta ve belirlenen sürelerde uçucu küllerin zeolitik malzemeye dönüşmesini kapsar. Yöntemde NaOH derişimi, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin zeolitik malzeme sentezindeki etkileri araştırılmıştır. Sıcaklığın 120, 160, 200 ve 240°C; NaOH derişiminin 0,5, 1,0 ve 2,0 M olduğu, 6 ve 12 saat kristallendirme sürelerin kombinasyonu ile testler yapılmıştır. Bu değişkenlerin etkileri katyon değişim kapasitesi (KDK) test sonuçları ve su adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçları kullanılarak aynı zamanda XRD, SEM ve EDS analizleri ile desteklenerek irdelenmiştir.

4.2.1 NaOH Derişimin Etkisi

Çalışmada kullanılan NaOH derişimi Doğrudan Hidrotermal Sentez yöntemi için 0,5, 1,0 ve 2,0 M derişimli olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu derişimlerin zeolitik malzeme üretime etkisi araştırılmıştır.



Şekil 4.54 Soma uçucu külü kullanılarak 6 saat kristallenme süresinde uçucu kül/NaOH derişiminin KDK'ne göre değişimi.



Şekil 4.55 Soma uçucu külü kullanılarak 12 saat kristallenme süresinde uçucu kül/NaOH derişiminin KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak 6 saat kristallenme süresinde değişen NaOH derişimlerin katyon değişim kapasite değerleri üzerinde etkisi yukarıdaki grafikte verilmektedir. Buna göre 120°C ve 200°C deney grupları için 2,0 M NaOH, 160°C deney grubu için 1,0 M NaOH, 240°C deney grubu için 0,5 M NaOH uygun derişim olarak belirlenmektedir (Şekil 4.54).

Soma uçucu külü kullanılarak 12 saat kristallenme süresinde değişen NaOH derişimlerin katyon değişim kapasite değerleri üzerinde etkisi yukarıdaki grafikte verilmektedir. Bu kristallendirme süresinde 120°C sıcaklık grubu dışında derişimin değişkeninin önemli bir etkisi olamamaktadır (Şekil 4.55).

4.2.2 Sıcaklığın Etkisi

Doğrudan hidrotermal deneyler sonucu elde edilen ürünlerin sıcaklığa göre değişmleri katyon değişim kapasitesi değerleri ile Tablo 4.14-4.17'de verilmektedir.

Tablo 4.14 Soma uçucu kül örneği kullanılarak doğrudan hidrotermal yöntemi ile 120°C sıcaklıkta sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**NaOH Derişim (M)**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
120	0,5	6	233,58	638,85	50,41
		12	267,62	573,95	57,86
	1,0	6	211,02	483,26	45,69
		12	410,95	483,26	89,23
	2,0	6	264,32	343,95	57,12
		12	258,51	285,97	56,06

Tablo 4.15 Soma uçucu kül örneği kullanılarak doğrudan hidrotermal yöntemi ile 160°C sıcaklıkta sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**NaOH Derişim (M)**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
160	0,5	6	268,75	212,23	58,10
		12	259,42	119,69	56,21
	1,0	6	305,59	212,02	66,09
		12	234,59	180,13	50,81
	2,0	6	264,13	206,90	57,24
		12	264,48	194,78	57,42

Tablo 4.16 Soma uçucu kül örneği kullanılarak doğrudan hidrotermal yöntemi ile 200°C sıcaklıkta sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**NaOH Derişim (M)**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
200	0,5	6	247,79	92,20	53,73
		12	248,19	82,12	53,91
	1,0	6	185,87	105,62	40,38
		12	223,67	123,00	48,51
	2,0	6	216,59	168,02	46,94
		12	226,43	146,92	49,04

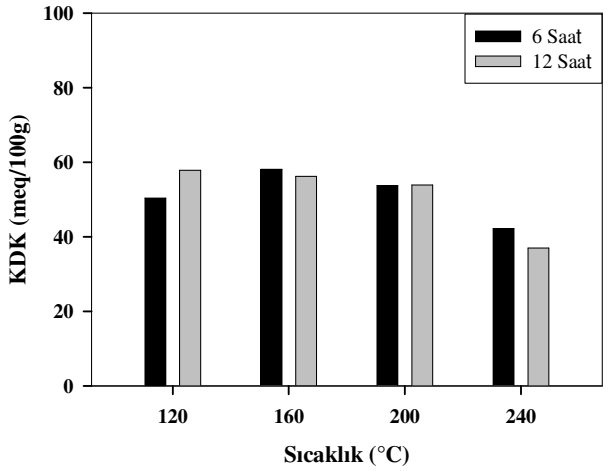
Tablo 4.17 Soma uçucu kül örneği kullanılarak doğrudan hidrotermal yöntemi ile 240°C sıcaklıkta sentez KDK değerleri.

Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Sıcaklık (°C)	**NaOH Derişim (M)**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
240	0,5	6	194,87	113,40	42,21
		12	170,26	99,49	36,96
	1,0	6	176,18	110,99	38,15
		12	166,42	96,08	36,12
	2,0	6	162,44	107,58	35,30
		12	165,00	75,87	35,72

4.2.3 Süre Etkisi

Doğrudan Hidrotermal yöntemi için kristallendirme süreleri 6 ve 12 saat olarak yapılmış kristallenme sürelerinin zeolitik malzeme üzerine etkisi araştırılmıştır.

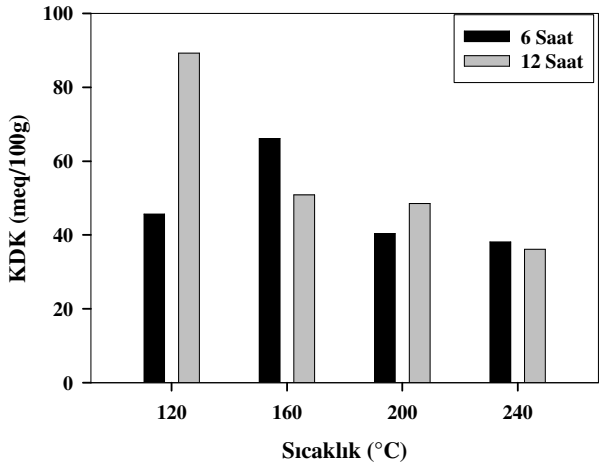
Değişkenin etkileri katyon değişim kapasitesi (KDK) test sonuçları kullanılarak irdelenmiştir.



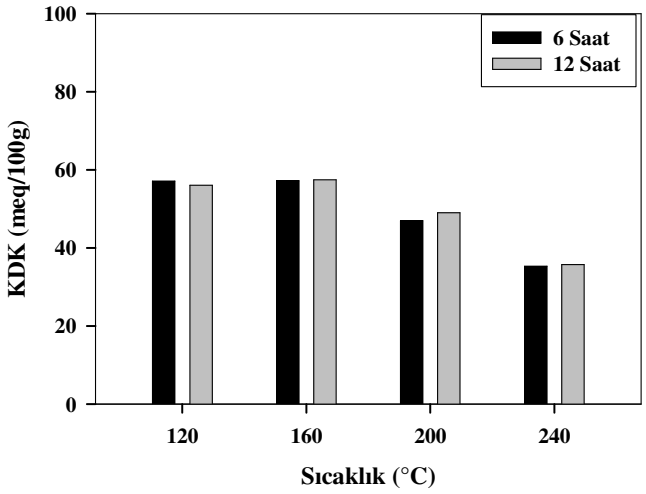
Şekil 4.56 Soma uçucu külü kullanılarak otoklavda gerçekleştirilen NaOH derişiminin 0,5 M olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak doğrudan hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak NaOH derişiminin 0,5 M olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 120°C deney grubu artan süre ile KDK değerinde artış, 160 ve 240°C deney gruplarında düşüş ve 200°C'de süre ile bir değişim belirlenememiştir (Şekil 4.56).

Soma uçucu külü kullanılarak doğrudan hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak NaOH derişiminin 1,0 M olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna göre 120 ve 200°C deney grupları için artan süre ile KDK değerinde artış, 160 ve 240°C deney gruplarında düşüş belirlenmiştir (Şekil 4.57).

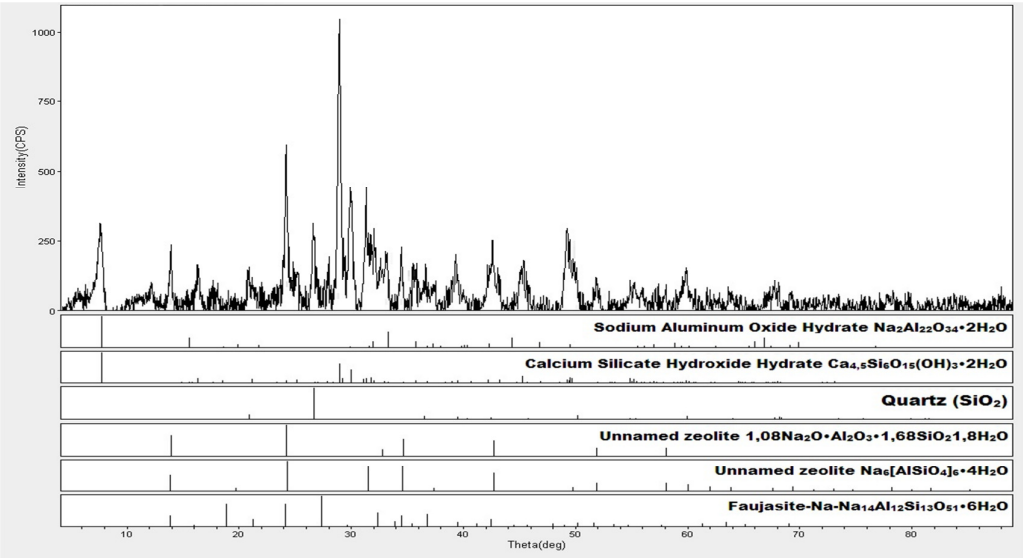


Şekil 4.57 Soma uçucu külü kullanılarak otoklavda gerçekleştirilen NaOH derişiminin 1,0 M olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.



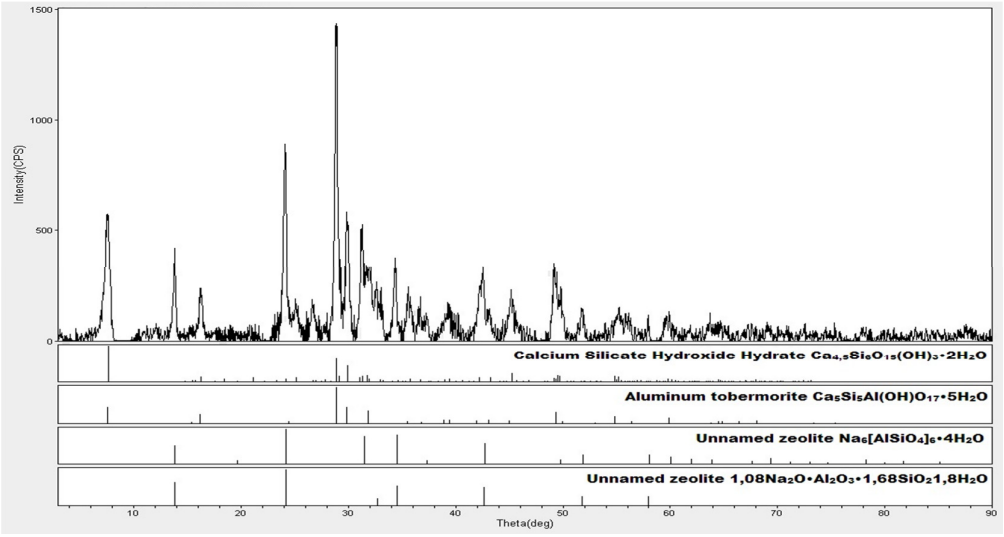
Şekil 4.58 Soma uçucu külü kullanılarak otoklavda gerçekleştirilen NaOH derişiminin 2,0 M olduğu ürünlerin kristallenme sürelerinin KDK'ne göre değişimi.

Soma uçucu külü kullanılarak doğrudan hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılarak NaOH derişiminin 2,0 M olduğu sıcaklık gruplarının katyon değişim kapasite değerlerinin sürelere göre değişimi yukarıdaki şekilde verilmektedir. Buna tüm sıcaklık gruplarında bu derişim için süre değişkeni önemli bir fark yaratmamaktadır (Şekil 4.58).



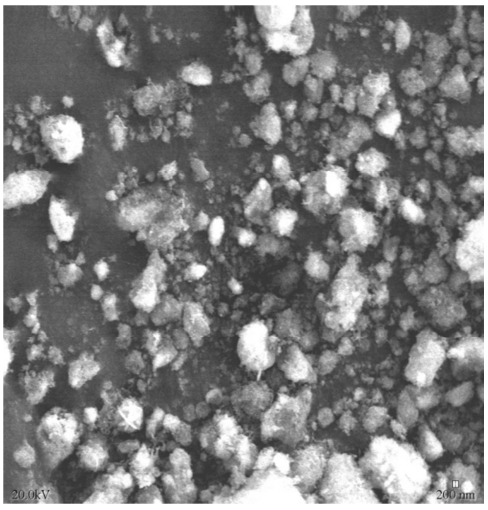
Şekil 4.59 Soma uçucu kül örneği kullanılarak doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle 120°C 1 M NaOH 12 saat senteze ait XRD grafiği.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak 120°C 1,0 M NaOH Oranlı 12 saat Senteze ait XRD grafiğinin ana fazları, **Sodyum Alüminyum Oksit Hidrat** ($Na_2Al_{22}O_{34}{\cdot}2H_2O$), **Kalsiyum Silikat Hidroksit Hidrat** ($Ca_{4,5}Si_6O_{15}(OH)_3{\cdot}2H_2O$), **Kuvars** ($SiO_2$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($1{,}08Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1{,}68SiO_21{,}8H_2O$), **Fajasit** ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$) dir (Şekil 4.59).

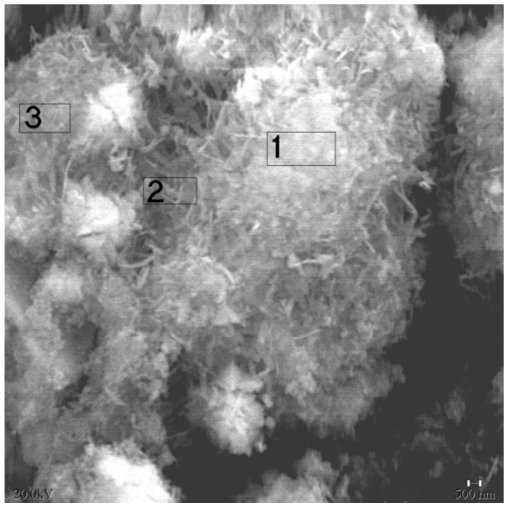


Şekil 4.60 Soma uçucu kül örneği kullanılarak doğrudan hidrotermal sentez yöntemiyle 160°C 1 M NaOH 6 saat senteze ait XRD grafiği.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak 160°C 1,0 M NaOH Oranlı 6 saat Senteze ait XRD grafiğinin ana fazları, **Kalsiyum Silikat Hidroksit Hidrat** ($Ca_{4,5}Si_6O_{15}(OH)_3{\cdot}2H_2O$), **Alüminyum tobermorit** ($Ca_5Si_5Al(OH)O_{17}{\cdot}5H_2O$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($Na_6[AlSiO_4]_6$) ve **İsimlendirilmemiş zeolit** ($1{,}08Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1{,}68SiO_2 1{,}8H_2O$) dir (Şekil 4.60).



Şekil 4.61 Soma 120°C 1 M NaOH 12 saat senteze ait genel SEM görüntüsü(×1000).



1

Component	Conc.	
Na2O	3.426	wt.%
MgO	1.018	wt.%
Al2O3	16.886	wt.%
SiO2	52.413	wt.%
CaO	24.764	wt.%
K	0.181	wt.%
Fe	1.312	wt.%
	100.000	wt.%

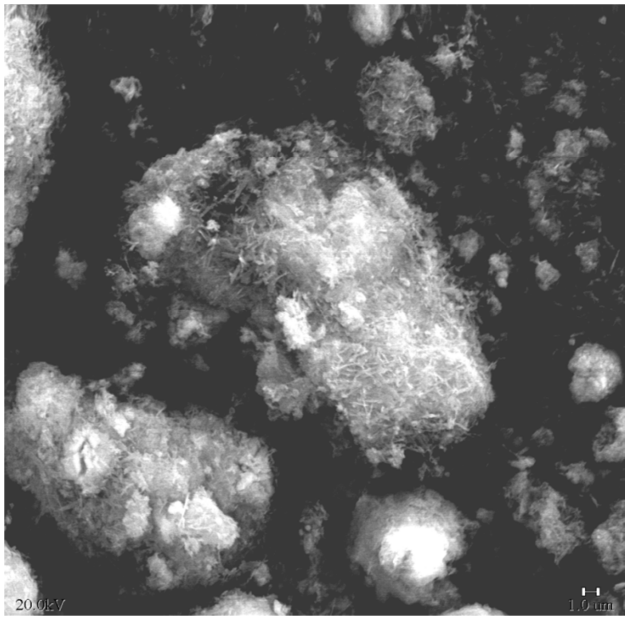
2

Component	Conc.	
Na2O	1.285	wt.%
Al2O3	14.351	wt.%
SiO2	56.532	wt.%
CaO	25.620	wt.%
Mg	0.273	wt.%
Fe	1.940	wt.%
	100.000	wt.%

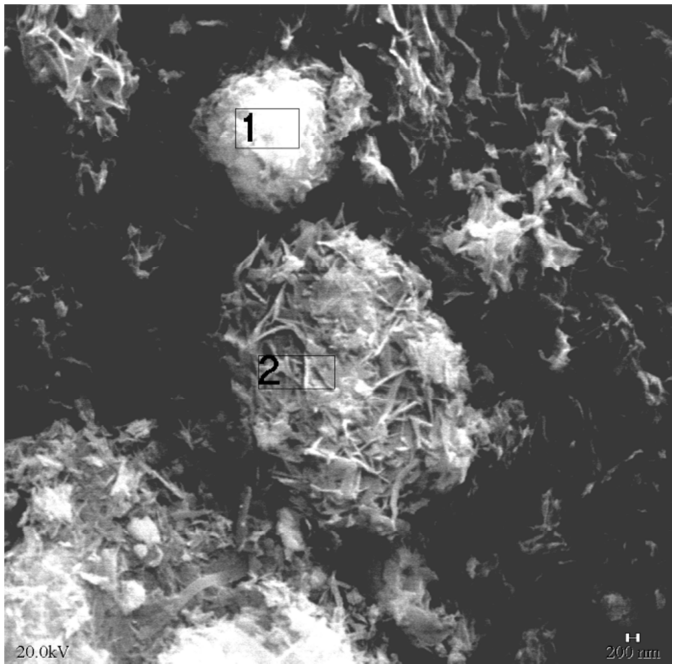
3

Component	Conc.	
Na2O	3.000	wt.%
Al2O3	11.882	wt.%
SiO2	52.722	wt.%
CaO	29.456	wt.%
Mg	0.490	wt.%
Fe	2.451	wt.%
K	0.000	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.62 Soma 120°C 1 M NaOH 12 saat senteze ait genel SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları (×4000).



Şekil 4.63 Soma 160°C 1 M NaOH 6 saat senteze ait genel SEM görüntüsü(×2000).



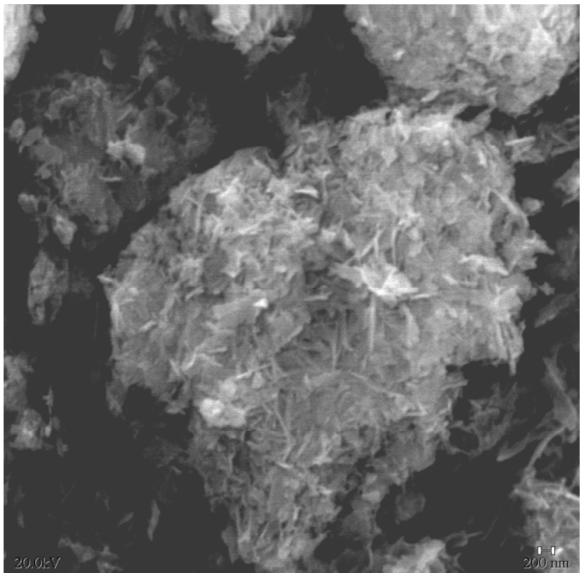
1

Component	Conc.	
Na2O	0.794	wt.%
MgO	1.075	wt.%
Al2O3	10.586	wt.%
SiO2	42.929	wt.%
CaO	37.229	wt.%
Fe	7.387	wt.%
	100.000	wt.%

2

Component	Conc.	
Na2O	1.347	wt.%
MgO	1.851	wt.%
Al2O3	9.576	wt.%
SiO2	57.997	wt.%
CaO	27.490	wt.%
Fe	1.740	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.64 Soma 160°C 1 M NaOH 6 saat senteze ait genel SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları(×6000).



Şekil 4.65 Soma 160°C 1 M NaOH 6 saat senteze ait genel SEM görüntüsü(×10000).

4.3 Ön Hazırlama İşlemleri Deney Sonuçları

Uçucu küllerin içerdiği yüksek Ca ve empürite olan Fe uzaklaştırmak üzere küller HCl ve Su Liçi Bölüm 3.1.2.5'te detaylı anlatıldığı gibi bu işlemlere tabi tutulmuştur.

Ön hazırlama işlemleri yapılan uçucu küllerden zeolitik malzeme üretimi denenmiştir. Böylece ön hazırlama işlemlerinin zeolitik malzeme üretime etkisi araştırılmıştır.

Katyon değişim kapasite gözenekliğin belirleyicisi bir test olduğu düşünülerek uçucu küller üzerinde bu test yapılmıştır. Orijinal küllerin ve ön işlemden geçen küllerin katyon değişim kapasite değerleri belirlenmiş ve uygun ön hazırlama işlemi belirlenmek amaçlanmıştır.

4.3.1 Ön Hazırlama İşlemleri

Uçucu külerin ön işlemleri farklı derişim ve sürelerde HCl liçi, su liçi, kavurma ve bunların kombinasyonu şeklinde yapılan çalışmalar yapılmıştır.

Küllerin orjinal ve ön işlemden geçmiş durumlarının; çözeltiden belirlenen Na^+ ve Ca^+ değerleri ile katyon değişim kapasite değerleri verilmiştir (Tablo 4.18, Tablo 4.19 ve Tablo 4.20).

Tablo 4.18 Soma uçucu külü orijinal ve ön işlemlerden geçen külün katyon değişim kapasitesi değerleri.

Numune	**Katyon Değişim Analizi**		
	Na+	**Ca+**	**KDK (me/100 g)**
Orijinal	9,78	379,46	2,12
Su Liçi	20,66	393,04	4,33
4,0 M HCL	56,86	0,00	12,19
Kavurma	53,84	893,40	11,20
Kavurma+Su Liçi	19,18	391,70	4,08
Kavurma+4,0 M HCL	39,94	0,00	8,49
Kavurma+Su Liçi+4,0 M HCl	121,22	1,60	25,42

Tablo 4.19 Yatağan uçucu külü orijinal ve ön işlemlerden geçen külün katyon değişim kapasitesi değerleri.

Numune	**Katyon Değişim Analizi**		
	Na+	**Ca+**	**KDK (me/100 g)**
Orijinal	5,13	131,57	1,10
Su Liçi	8,44	186,44	1,83
4,0 M HCL	47,36	0,00	10,16
Kavurma	53,94	104,87	11,54
Kavurma+Su Liçi+4,0 M HCl	48,43	1,55	10,15

Tablo 4.20 Kemerköy uçucu külü orijinal ve ön işlemlerden geçen külün katyon değişim kapasitesi değerleri

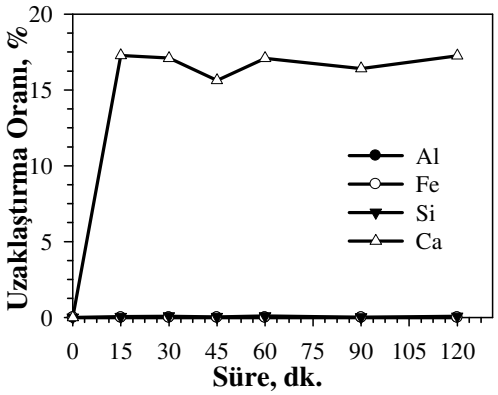
Numune	**Katyon Değişim Analizi**		
	Na+	**Ca+**	**KDK (me/100 g)**
Orijinal	16,41	523,03	3,44
Su Liçi	26,48	516,36	5,62
4,0 M HCL	301,69	0,00	64,00
Kavurma	68,67	2.693,67	14,35
Kavurma+Su Liçi+4,0 M HCl	206,21	91,35	50,21

4.3.1.1 HCl Liçi

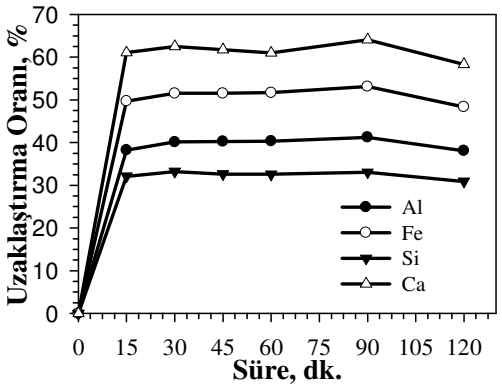
Soma uçucu kül örneği için detaylı HCl liçi yapılmıştır. Şekil 4.66-Şekil 4.71 liç işlemi sonucu Al, Fe, Si ve Ca elementleri çözeltiden belirlenen değerleri ile Soma ham uçucu külden uzaklaştırma miktarları verilmiştir.

Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örnekleri için ise Soma uçucu kül örneği için yapılan detaylı liç çalışmaları sonucu yeterli uzaklaştırma sağlandığı düşünülen 4,0 M HCl derişiminde 45 dakika şartları altında liç işlemi yapılmıştır. Tablo 4.21'de liç işlemi sonucu Al, Fe, Si ve Ca elementleri çözeltiden belirlenen değerleri ile ham küllerden uzaklaştırma miktarları verilmiştir.

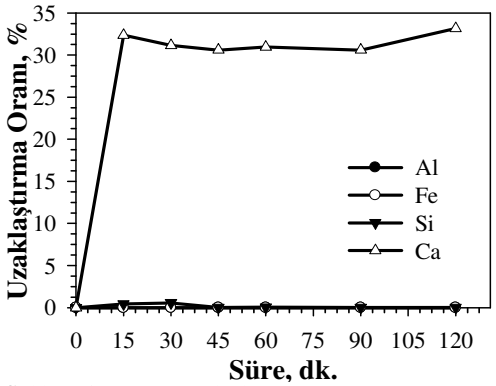
Ayrıca Soma uçucu kül örneği için 800°C'de 120 dakika kavrulması sonrasında 4,0 M HCl derişiminde 45 dakika liç yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları Tablo 4,22'de Al, Fe, Si ve Ca elementleri çözeltiden belirlenen değerleri ile ham külden uzaklaştırma miktarları verilmiştir.



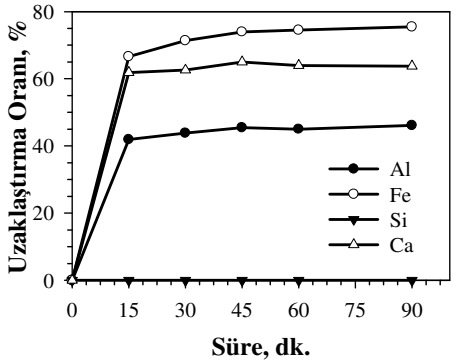
Şekil 4.66 0,5 M HCl Liç Yapılan Soma Uçucu Kül Örneğine Ait Süreye Göre %Al, %Fe, %Si, %Ca Uzaklaşma Oranları.



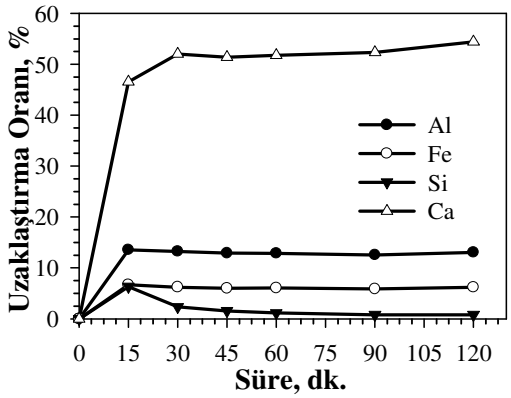
Şekil 4.69 4,0 M HCL Liç Yapılan Soma Uçucu Kül Örneğine Ait Süreye Göre %Al, %Fe, %Si, %Ca Uzaklaşma Oranları.



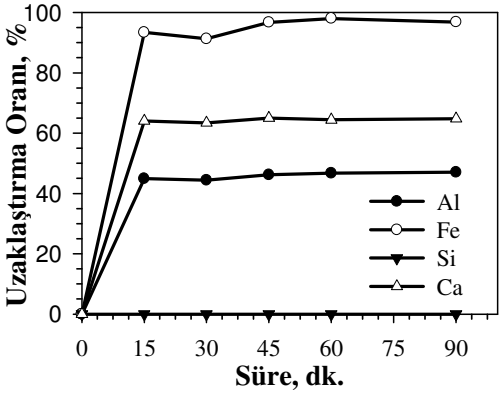
Şekil 4.67 1,0 M HCl Liç Yapılan Soma Uçucu Kül Örneğine Ait Süreye Göre %Al, %Fe, %Si, %Ca Uzaklaşma Oranları.



Şekil 4.70 6,0 M HCl Liç Yapılan Soma Uçucu Kül Örneğine Ait Süreye Göre %Al, %Fe, %Si, %Ca Uzaklaşma Oranları.



Şekil 4.68 2,0 M HCl Liç Yapılan Soma Uçucu Kül Örneğine Ait Süreye Göre %Al, %Fe, %Si, %Ca Uzaklaşma Oranları.



Şekil 4.71 8,0 M HCL Liç Yapılan Soma Uçucu Kül Örneğine Ait Süreye Göre %Al, %Fe, %Si, %Ca Uzaklaşma Oranları.

Soma uçucu kül örneği için yukarıda şekilde verilen grafikte 0,5 M derişimindeki HCL liçi sonrasında orijinal külden uzaklaşan element oranlarının süreye göre değişimi belirlenmiştir. Buna göre;Kalsiyum içeriğin uzaklaşması testin ilk 15 dakikasında maksimum değere ulaşmış ve bu dakikadan sonraki değişimi önemli ölçüde değişmemektedir. Kalsiyum içeriğin bu derişimde sağlanan en yüksek uzaklaşma oranı %17,27 Ca olarak belirlenmiştir. Alüminyum ve demir çözünmesi herhangi bir süre zarfında görülmemektedir. Silisyum içeriğinin uzaklaşması çok küçük oranda sağlanmış bu oran ortalama %0,5 civarında belirlenmiştir (Şekil 4.66).

Soma uçucu kül örneği için yukarıda şekilde verilen grafikte 1,0 M derişimindeki HCL liçi sonrasında orijinal külden uzaklaşan element oranlarının süreye göre değişimi belirlenmiştir. Buna göre;Kalsiyum içeriğin uzaklaşması testin 120. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%33,15 Ca). Fakat kalsiyum içeriğin testin ilk 15 dakikasında uzaklaşma oranı %32,36 Ca olarak belirlenmiştir. Bu iki önemli süre arasında uzaklaşma miktarı önemli ölçüde değişmemektedir. Alüminyum ve demir çözünmesi herhangi bir süre zarfında görülmemektedir. Silisyum içeriğinin uzaklaşması çok küçük oranda sağlanmış bu oran ortalama %0,5 civarında belirlenmiştir (Şekil 4.67).

Soma uçucu kül örneği için yukarıda şekilde verilen grafikte 2,0 M derişimindeki HCL liçi sonrasında orijinal külden uzaklaşan element oranlarının süreye göre değişimi belirlenmiştir. Buna göre;Kalsiyum içeriğin uzaklaşması testin 120. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%54,38 Ca). Fakat kalsiyum içeriğin testin 45. dakikasında uzaklaşma oranı %51 civarında belirlenmiştir. Alüminyum içeriğin uzaklaşması testin 15. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%13,56 Al). Bu süreden sonrasında önemli bir uzaklaşma oranı belirlenmemiş çözünme sabit kalmıştır. Demir içeriğinin uzaklaşması testin 15. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%6,70 Fe). Bu süreden sonrasında önemli bir uzaklaşma oranı belirlenmemiş çözünme sabit kalmıştır. Silisyum içeriğinin uzaklaşması testin 15. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%6,32 Si). Bu süreden sonra çözünme durmuş uzaklaşma oranı azalarak 120. dakika sonrasında %0,80 civarına düşmüştür (Şekil.4.68).

Soma uçucu kül örneği için yukarıda şekilde verilen grafikte 4,0 M derişimindeki HCL liçi sonrasında orijinal külden uzaklaşan element oranlarının süreye göre değişimi belirlenmiştir. Buna göre;Kalsiyum içeriğin uzaklaşması testin 90. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%64,11 Ca). Fakat kalsiyum içeriğin testin 45. dakikasında uzaklaşma oranı %62 civarında belirlenmiştir. Testin 120. dakikasında uzaklaşma oranında düşüş belirlenmiştir (%58,32 Ca). Alüminyum içeriğin uzaklaşması testin 90. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%41,25 Al). Fakat testin 15. dakikasındaki uzaklaşma oranı %38 civarında belirlenmiş test süresinin değişimi çok fazla etkili olmadığı belirlenmiştir. Demir içeriğinin uzaklaşması testin 90. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%53,11 Fe). Fakat testin 15. dakikasındaki uzaklaşma oranı %50 civarında belirlenmiş test süresinin değişimi çok fazla etkili olmadığı belirlenmiştir. Silisyum içeriğinin uzaklaşması testin 30. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%33,22 Si). Fakat testin her örnekleme süresinde uzaklaşan silisyum değeri %30 civarında olduğu belirlenmiştir (Şekil.4.69).

Soma uçucu kül örneği için yukarıda şekilde verilen grafikte 6,0 M derişimindeki HCL liçi sonrasında orijinal külden uzaklaşan element oranlarının süreye göre değişimi belirlenmiştir. Buna göre;Kalsiyum içeriğin uzaklaşması testin 45. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%65,00 Ca). Fakat kalsiyum içeriğin testin 15 dakikasında uzaklaşma oranı %63 civarında belirlenmiştir. Testin 90. dakikasında uzaklaşma oranında düşüş belirlenmiştir (%63,78 Ca). Alüminyum içeriğin uzaklaşması testin 90. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%46,12 Al). Fakat testin 15. dakikasındaki uzaklaşma oranı %42 civarında belirlenmiş test süresinin değişimi çok fazla etkili olmadığı belirlenmiştir. Demir içeriğinin uzaklaşması testin 90. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%75,48 Fe). Testin 30. dakikasından sonra uzaklaşma oranı nerdeyse sabitlenmiş %71 Fe ile %75 Fe aralığında değişmiştir. Testin 15. dakikasındaki uzaklaşma oranı %67 civarında belirlenmiştir. Silisyum önceki derişimlerden farklı olarak 6,0 M derişimindeki HCL liçi sonrasında çözünmesi herhangi bir süre zarfında belirlenememiştir (Şekil.4.70).

Soma uçucu kül örneği için yukarıda şekilde verilen grafikte 8,0 M derişimindeki HCL liçi sonrasında orijinal külden uzaklaşan element oranlarının süreye göre değişimi belirlenmiştir. Buna göre;Kalsiyum içeriğin uzaklaşması testin 45. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%65,00 Ca). Fakat kalsiyum içeriğin testin 15 dakikasında uzaklaşma oranı %64 civarında belirlenmiştir. Testin 90. dakikasında uzaklaşma oranında düşüş belirlenmiştir (%64,83 Ca). Alüminyum içeriğin uzaklaşması testin 90. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%47,04 Al). Fakat testin 15. dakikasındaki uzaklaşma oranı %45 civarında belirlenmiş test süresinin değişimi çok fazla etkili olmadığı belirlenmiştir. Demir içeriğinin uzaklaşması testin 60. dakikasında maksimum değere ulaşmıştır (%98,05 Fe). Bu sürede demir içeriği neredeyse tamamen uzaklaşmıştır. Testin 15. dakikasından sonra uzaklaşma oranı nerdeyse sabitlenmiş %91 Fe ile %98 Fe aralığında değişmiştir. Testin 90. dakikasındaki uzaklaşma oranı %97 civarında belirlenmiştir. Silisyum 6,0 M derişimindeki HCL liçi sonrasında olduğu gibi 8,0 M derişimde de çözünmesi herhangi bir süre zarfında belirlenememiştir (Şekil.4.71).

Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örnekleri için detaylı HCl liçi yapılmamıştır. Soma uçucu kül örneğinde yapılan detaylı HCl liçi sonrasında yeterli görülen 4,0 M HCl derişimli ve 45 dakika liç süresi bu iki uçucu kül örneği için de uygulanmıştır.

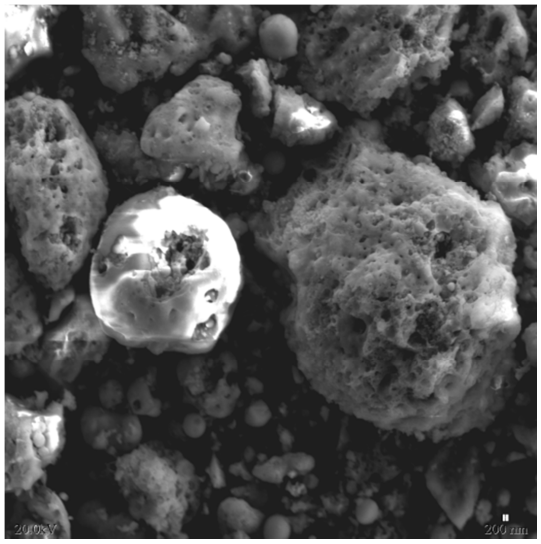
Tablo 4.21 Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerinin 45 dakikalık 4,0 M HCl liçi sonrasında çözeltide belirlenen değerler ve uçucu külerden uzaklaşma oranları.

			Çözeltiden Belirlenen Değerler				**Uçucu Külden Uzaklaştırma Miktarları**			
Kül Örneği	**Derişim HCL (M)**	**Süre (dk.)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**
Yatağan	4,0	45	2,44	1,13	1,41	6,18	20,89	52,06	6,75	55,15
Kemerköy			2,00	0,41	0,07	28,89	55,76	18,06	1,21	78,97

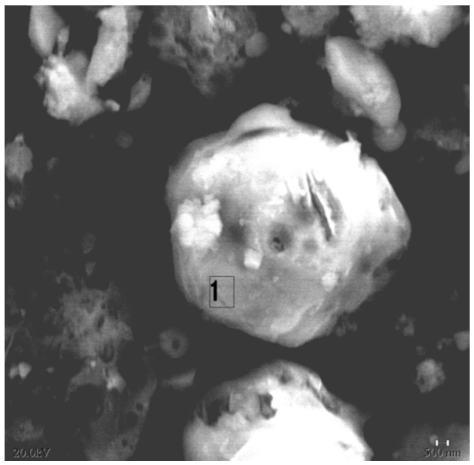
Buna göre 45 dakika 4,0 M derişimdeki HCl liçi sonrasında alınan örneklerden yapılan analizler sonrasında orijinal Yatağan kül örneğinden %20,89 oranında Alüminyum elementi uzaklaştırılırken Kemerköy uçucu kül örneğinden uzaklaştırılan değer %55,76'dır (Tablo 4.21).

Demir elementinin orijinal küllerden uzaklaşma oranı ise Yatağan için %52,06 Kemerköy için %18,06'dır. Silisyum elementi için bu değerler Yatağan için %6,75 ve Kemerköy için %1,21 olarak belirlenmiştir (Tablo 4.21).

Yüksek kalsiyum elementi sentezleme için bir sorun olmaktadır. Bunun için mümkün olduğunca yüksek uzaklaştırma amaçlanmıştır. Yatağan orijinal uçucu kül örneğinden uzaklaşan kalsiyum oranı %55,15 iken Kemerköy orijinal uçucu kül örneğinden uzaklaşan oran %78,97 olarak bulunmuştur (Tablo 4.21).



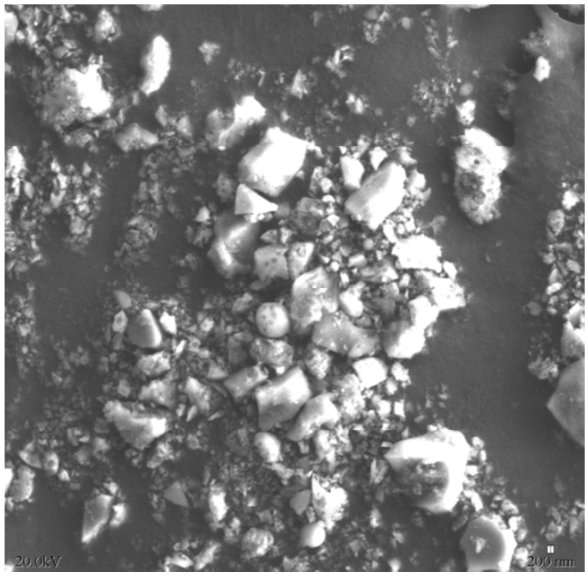
Şekil 4.72 Soma 4.0 M HCl liç sonrası uçucu külüne ait genel SEM görüntüsü(×1000).



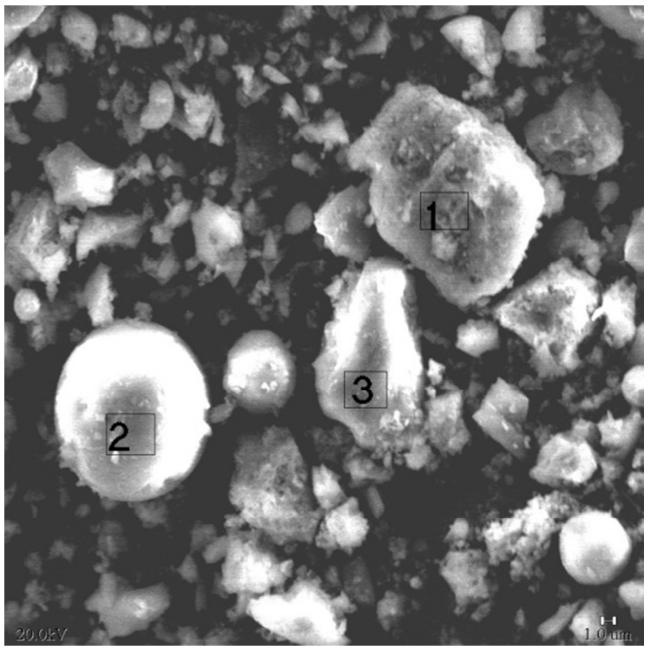
1

Component	Conc.	
Na2O	0.116	wt.%
MgO	1.152	wt.%
Al2O3	17.645	wt.%
SiO2	62.073	wt.%
CaO	13.596	wt.%
S	0.072	wt.%
Fe	3.758	wt.%
K	1.587	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.73 Soma 4.0 M HCl liç sonrası uçucu külüne ait küresel tanenin SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu (×4000).



Şekil 4.74 Yatağan 4.0 M HCl liç sonrası uçucu külüne ait genel SEM görüntüsü(×1000).



1

Component	Conc.	
Na	0.000	wt.%
Mg	0.612	wt.%
Al	26.824	wt.%
Si	50.084	wt.%
Ca	7.124	wt.%
O	0.000	wt.%
Fe	9.935	wt.%
K	5.421	wt.%
	100.000	wt.%

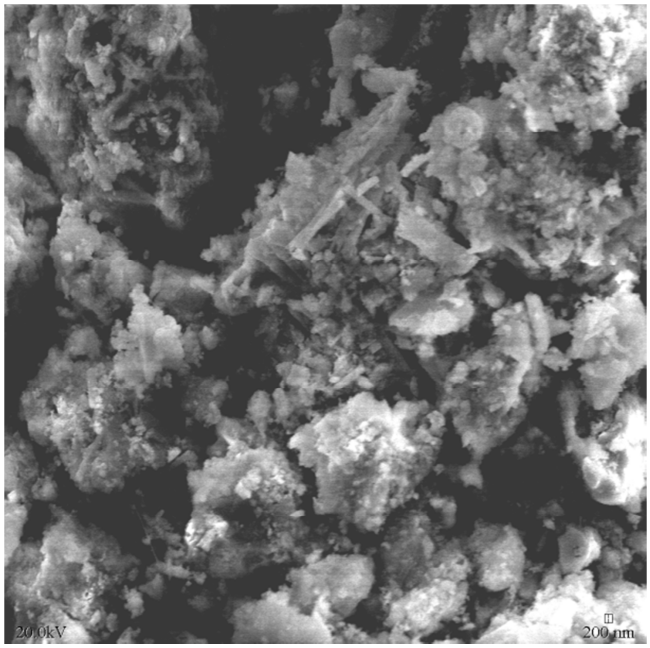
2

Component	Conc.	
Na	0.088	wt.%
Mg	1.708	wt.%
Al	28.841	wt.%
Si	51.829	wt.%
Ca	5.918	wt.%
O	0.000	wt.%
Fe	4.653	wt.%
K	6.964	wt.%
	100.000	wt.%

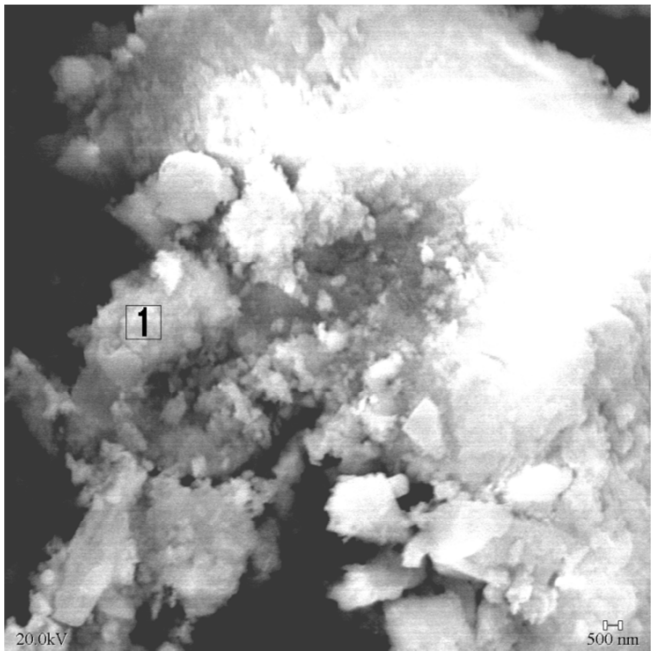
3

Component	Conc.	
Na	0.171	wt.%
Mg	0.168	wt.%
Al	15.947	wt.%
Si	57.931	wt.%
Ca	0.314	wt.%
O	0.000	wt.%
Fe	0.683	wt.%
K	24.786	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.75 Yatağan 4.0 M HCl liç sonrası uçucu külüne küresel tanenin SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları (×1500).



Şekil 4.76 Kemerköy 4.0 M HCl liç sonrası uçucu külüne ait genel SEM görüntüsü(×1000).



1

Component	Conc.	
Na2O	0.663	wt.%
MgO	0.204	wt.%
Al2O3	9.733	wt.%
SiO2	48.027	wt.%
CaO	21.935	wt.%
S	14.184	wt.%
Fe	5.254	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.77 Kemerköy 4.0 M HCl Liç Sonrası uçucu külüne ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu (×4000).

Tablo 4.22 Soma uçucu kül örneği 800°C'de 120 dakika kavurma işlemi ardından 4,0 M HCl liç işlemi sonrasında çözeltide belirlenen değerler ve uçucu külden uzaklaşma oranları.

			Çözeltiden Belirlenen Değerler				**Uçucu Külden Uzaklaştırma Miktarları**			
Kül Örneği	**Derişim HCL (M)**	**Süre (dk.)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**
Soma Kav.	4,0	45	3,82	0,87	0,30	14,33	39,92	35,85	1,97	59,06

Soma uçucu kül örneği kavurma ön işleminden sonra 4,0 M derişimdeki HCl liçine tabi tutulmuş; kavurma ön işleminin sentezleme sonrası yapılan katyon değişim kapasitesi değeri üzerine etkisi belirlenmeye amaçlanmıştır.

Buna göre 800°C'de 120 dakika kavurma sonrası 4,0 M HCl liçi sonrasında Soma orijinal kül örneğinden uzaklaşma miktarları %39,92 Al, %35,85 Fe, %1,97 Si ve %59,06 Ca olarak belirlenmiştir (Tablo 4.22).

Buna göre kavurma ön işleminin belirgin olarak uzaklaşma üzerine etkisi silisyum elementinde görünmektedir Kavurma ön işlemi yapılamadan HCl liçi yapıldığında %32,63 iken kavurma sonrası HCl liçinde %1,97 ye düşmüştür. Demir uzaklaşma oranı %51,54'ten %35,85'e düştüğü görülmektedir. Kalsiyum elementi için durum demir elementi gibi benzerlik göstermekte kavurma ön işlemi öncesinde uzaklaşma oranı %61,77 iken kavurma sonrası %59,06 Ca olarak belirlenmiştir. Alüminyum için durum pek farlı olmamakta ön işlem öncesi %40,24 olan uzaklaşma değeri kavurma ön işlemi sonrasında %39,92 Al olarak bulunmuştur.

Son deney grubu olarak Soma, Yatağan ve Kemerköy örnekleri 800°C'de 120 dakika kavrulmuş, 30 dakika su liçi yapıldıktan sonra 4,0 M HCl derişiminde 45 dakika liç yapılmıştır. Tablo 4.23'te liç işlemi sonucu Al, Fe, Si ve Ca elementleri çözeltiden belirlenen değerleri ile ham külden uzaklaştırma miktarları verilmiştir.

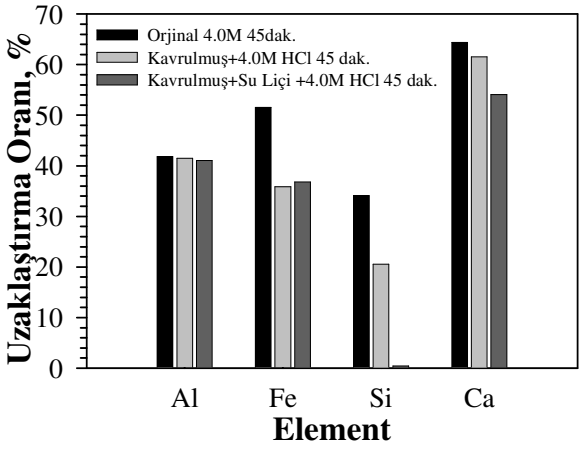
Tablo 4.23 Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerinin kavurma sonrasında 30 dakikalık su liçi ve ardından 45 dakikalık 4,0 M HCl liç işlemi sonrasında çözeltide belirlenen değerler ve uçucu küllerden uzaklaşma oranları.

			Çözeltiden Belirlenen Değerler				**Uçucu Külden Uzaklaştırma Miktarları**			
Kül Örneği	**Derişim HCL (M)**	**Süre (dak.)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**
Soma Kav.+Su Liçi	4,0	45	3,93	0,89	0,07	13,12	41,08	36,79	0,46	54,05
Yatağan Kav.+Su Liçi			2,11	0,52	0,81	10,29	18,06	23,67	3,89	91,86
Kemerköy Kav.+Su Liçi			3,18	0,54	0,07	25,41	88,71	23,90	1,34	69,45

Soma, Yatağan, Kemerköy uçucu kül örnekleri kavurma ön işleminden sonra 30 dakikalık su liçi yapılmış ardından 4,0 M derişimdeki HCl liçine tabi tutulmuş; kavurma su liçi ön işlemlerinin sentezleme sonrası yapılan katyon değişim kapasitesi değeri üzerine etkisi belirlenmeye amaçlanmıştır (Tablo 4.23).

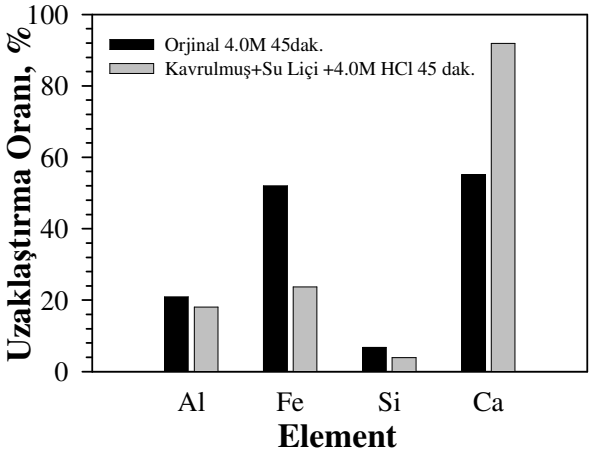
Buna göre Soma uçucu kül örneğinden uzaklaşan elementler %41,08 Al, %36,79 Fe, %0,46 Si ve %54,05 Ca, Yatağan uçucu kül örneğinden uzaklaşan elementler %18,06 Al, %23,67 Fe, %3,89 Si ve %91,86 Ca, Kemerköy uçucu kül örneğinden uzaklaşan elementler %88,71 Al, %23,90 Fe, %1,34 Si ve %69,45 Ca olarak belirlenmiştir.

Aşağıdaki şekillerde uçucu küllerin geçtiği HCl liçli ön işlemler ve elementel olarak kıyaslamalı sonuçları verilmiştir.



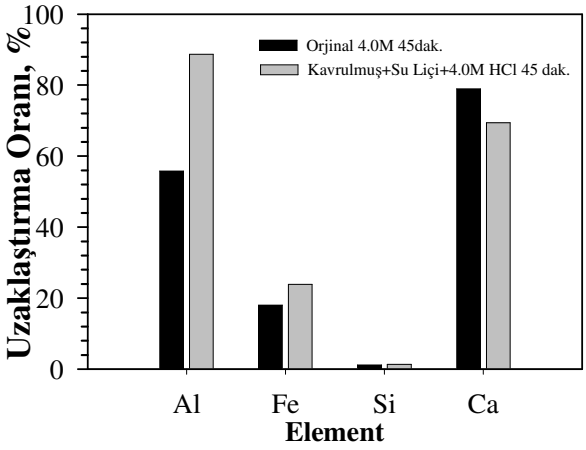
Şekil 4.78 Soma uçucu kül örneğinin HCl işlemlerindeki element uzaklaştırma oranları.

Soma uçucu kül örneği 4,0 M HCl liçi sonrasındaki elementlerin uzaklaşma oranları yapılan ön işlemleri ile birlikte yukarıdaki şekilde verilen grafikte verilmiştir. Buna göre;Alüminyum içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları ön işlem şartlarından önemli ölçüde etkilenmemekte %40 civarında uzaklaşmaktadır. Demir içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları; kavurma sonrası 4,0 M HCl liçi ile kavurma ve su liçi sonrası 4,0 M HCl liçi ile benzerlik göstermekte ve bu oranın da %35 civarında olduğu belirlenmiştir. Orijinal külü 4,0 M HCl liç işlemine tabi tutulduğunda Fe uzaklaşma oranın %50 civarına geldiği belirlenmiştir. Silisyum içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları; orijinal küle 4,0 M HCl liçi yapıldığında yüksek olmaktadır (%34 Si). Kavurma sonrası 4,0 M HCl liçi yapıldığında bu oran %20 civarında olduğu belirlenmiştir. Kavurma ve su liçi sonrasında yapılan 4,0 M HCl liçi sonrasında ise %0,46 uzaklaştırma oranının sağlandığı belirlenmiştir. Kalsiyum içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları diğer elementlere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Buna göre orijinal küle 4,0 M HCl liçi yapıldığında %64 civarında uzaklaşma sağlanmış, kavurma sonrası 4,0 M HCl liçi yapıldığında bu oran %61 civarında düştüğü ve kavurma ve su liçi sonrasında yapılan 4,0 M HCl liçi sonrasında ise %54 civarında uzaklaştırma oranının sağlandığı belirlenmiştir (Şekil 4.78).



Şekil 4.79 Yatağan uçucu kül örneğinin HCl işlemlerindeki element uzaklaştırma oranları.

Yatağan uçucu kül örneği 4,0 M HCl liçi sonrasındaki elementlerin uzaklaşma oranları yapılan ön işlemler ile birlikte yukarıdaki şekilde verilen grafikte verilmiştir. Buna göre;Alüminyum içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları aynı soma uçucu kül örneğinde olduğu gibi ön işlem şartlarından önemli ölçüde etkilenmemekte %20 civarında uzaklaşmaktadır. Demir içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları; orijinal küle 4,0 M HCl liç yapıldığında kavurma ve su liçi sonrası 4,0 M HCl liçi ile yaklaşık %50'lik fark göstermektedir. Orijinal küle 4,0 M HCl liç yapıldığında %52 civarında uzaklaşma sağlanırken bu oran kavurma ve su liçi ön işlemleri sonrasında %24 civarına düşmektedir. Silisyum içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları; orijinal küle 4,0 M HCl liçi yapıldığında yüksek olmaktadır (%6,75 Si). Fakat bu oran Soma uçucu kül örneğindeki gibi yüksek olmamaktadır. Kavurma ve su liçi sonrası 4,0 M HCl liçi yapıldığında bu oran %4 civarına gerilediği belirlenmiştir. Kalsiyum içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları diğer elementlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Fakat diğer elementlerin uzaklaşma oranların aksine ön işlem sonrası 4,0 M HCl liçi yapılan külden daha yüksek kalsiyum uzaklaştığı belirlenmiştir (%91,86 Ca). Orijinal küle 4,0 M HCl liç yapıldığında %55 civarında uzaklaşma sağlanmıştır (Şekil 4.79).



Şekil 4.80 Kemerköy uçucu kül örneğinin HCl işlemlerindeki element uzaklaştırma oranları.

Kemerköy uçucu kül örneği 4,0 M HCl liçi sonrasındaki elementlerin uzaklaşma oranları yapılan ön işlemler ile birlikte yukarıdaki şekilde verilen grafikte verilmiştir. Buna göre;Alüminyum içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları analizleri yapılan diğer uçucu kül örneklerine göre çok yüksek uzaklaşma oranı belirlenmiştir. Orijinal Kemerköy uçucu kül örneğine yapılan 4,0 M HCl liçi sonrasında %55 civarında uzaklaşma gerçekleşmiş bu oran kavurma ve su liçi sonrasında yapılan 4,0 M HCl liçi sonrasında %88 civarına yükselmiştir. Demir içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları; orijinal küle 4,0 M HCl liç yapıldığında %18 civarında belirlenirken kavurma ve su liçi sonrası 4,0 M HCl liç yapıldığında %24 civarında belirlenmiştir. Silisyum içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları ön işlemli ve orijinal küle yapılan HCl liçi işlemi önemli miktarda değiştirmediği belirlenmiştir. Orijinal küle yapılan 4,0 M'lık HCl liçi sonrasında %1 civarında uzaklaşma sağlanırken bu oran kavurma ve su liçi sonrası 4,0 M HCl liçi sonrasında %2 civarına yükseldiği belirlenmiştir. Kemerköy örneğinin kalsiyum içeriğinin orijinal külden uzaklaşma oranları diğer kül örneklerinde görüldüğü gibi en yüksek oranda uzaklaşma sağlanan element değildir. Orijinal küle yapılan 4,0 M HCl liçi sonrası uzaklaşan kalsiyum oranı ön işlemden geçen küle göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Orijinal küle HCl liç yapıldığında %79 civarında uzaklaşma sağlanırken ön işlem sonrası yapılan HCl liçi sonrası bu oran %69 civarına düşmüştür (Şekil 4.80).

4.3.1.2 Su Liçi

Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örnekleri HCl liçi dışında su liçi işlemi yapılarak içerdikleri yüksek miktardaki Ca elentinin uzaklaştırma oranları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çalışılan üç kül örneğinin 90 dakikalık su liçi sonrası çözeltiden belirlenen değerler ile kül örneklerinden uzaklaşma oranları Tablo 4.24'te verilmektedir.

Tablo 4.24 Soma, Yatağan, Kemerköy uçucu kül örneklerinin 90 dakika su liçi sonrası çözeltide belirlenen Ca oranları ile uçucu küllerden uzaklaşma oranları.

			Çözeltiden Belirlenen Değerler				**Uçucu Külden Uzaklaştırma Miktarları**			
Kül Örneği	**Derişim**	**Süre (dak.)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**
Soma	-	90	0	0	0,00	0,65	0,00	0,00	0,02	2,67
Yatağan			0	0	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	4,41
Kemerköy			0	0	0,00	0,88	0,00	0,00	0,00	2,41

Ayrıca Soma uçucu kül örneği için HCl liç çalışmalarında olduğu gibi 800°C'de 120 dakika kavrulması sonrasında 90 dakika su liçi yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları Tablo 4.25'te Ca elementinin çözeltiden belirlenen değeri ile ham külden uzaklaştırma miktarı verilmektedir.

Tablo 4.25 Soma uçucu kül örneği kavurma işlemi sonrasında su liç işleminde belirlenen değerler ve uçucu kül örneğinden uzaklaşma oranı.

			Çözeltiden Belirlenen Değerler				**Uçucu Külden Uzaklaştırma Miktarları**			
Kül Örneği	**Derişim HCL (M)**	**Süre (dk.)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**	**Al (%)**	**Fe (%)**	**Si (%)**	**Ca (%)**
Soma Kav.	-	90	0,00	0,00	0,00	0,69	0,00	0,00	0,00	2,84

4.3.2 Ön Hazırlama İşlemlerinin Zeolitik Malzeme Üretimine Etkileri

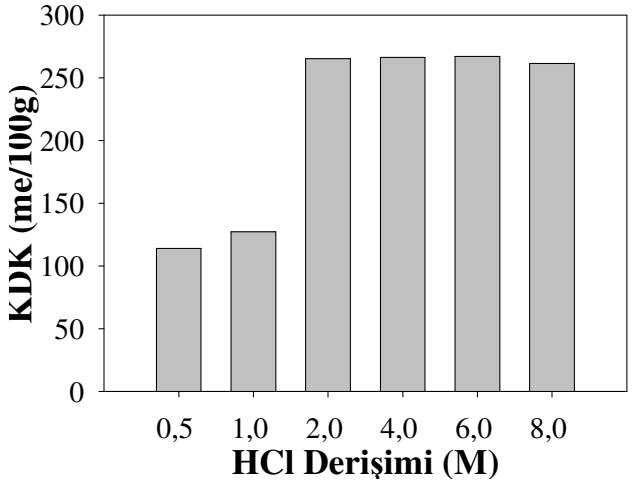
Soma uçucu kül örneği üzerinde detaylı HCl liçi çalışmları yapılmıştır. Farklı derişimlerde hazırlanan HCl uçucu kül ile liç edilmiştir (Bölüm 4.3.1.1).

Liç edilen kül örnekleri orjinal külde en yüksek katyon değişim kapasitesi sağlanan sentezleme şartları olan 70°C sıcaklık, uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresinde yeniden sentezleme işlemi yapılmıştır. Uçucu kül örneğinin liç edildiği HCl derişimi ve derişimler sonrası sentezlenen ürünün katyon değişim kapasitesi değerleri Tablo 4.26'da verilmiştir.

Tablo 4.26 Soma uçucu külünün farklı derişimlerdeki HCl liçi sonrası füzyon ve hidrotermal yöntemiyle sentezlenen KDK değerleri.

Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**HCl Derişimi (M)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
70	1:1,0	24	0,5	525,70	758,78	114,03
			1	586,60	89,31	127,30
			2	1221,42	89,31	265,34
			4	1226,33	20,52	266,31
			6	1229,63	0,00	267,02
			8	1203,94	0,00	261,62

Soma uçucu kül örneği farklı derişimlerde hazırlanan HCl ile liç işleminden sonra sentezlenen 70°C sıcaklık, uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresinin kullanıldığı ürünlerin katyon değişim kapasitesi grafikleri aşağıda verilmektedir.

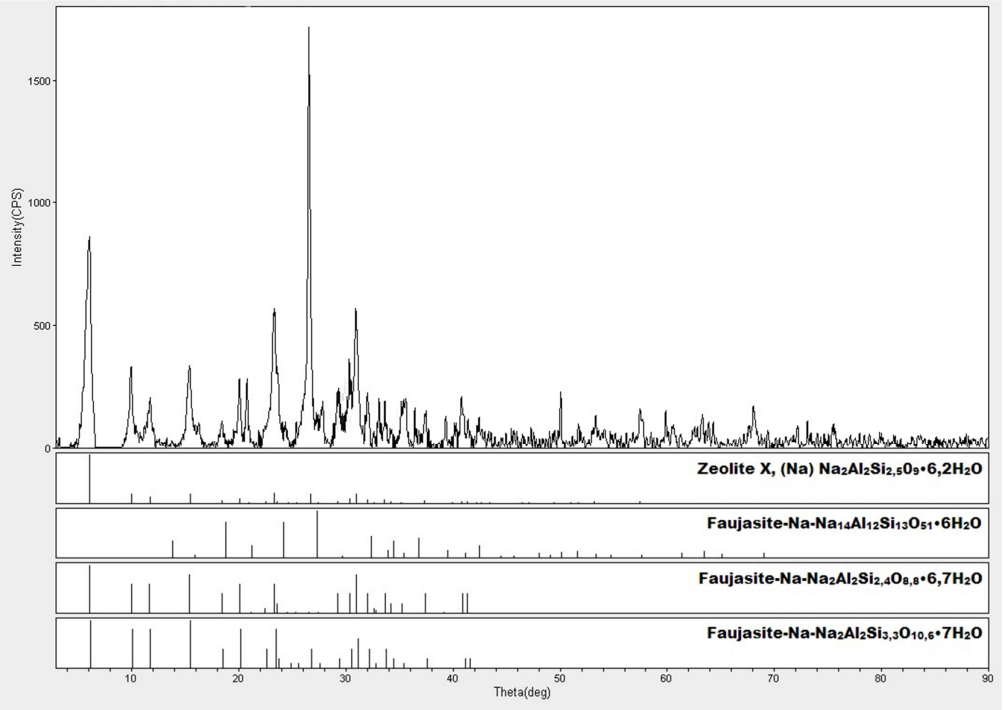


Şekil 4.81 Soma uçucu külünün farklı derişimlerdeki HCl liçi sonrası füzyon ve hidrotermal yöntemiyle 70°C sıcaklık, uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresinin kullanıldığı ürünlerin KDK değerleri.

Şekil 4.81 ve Tablo 4.26'da görülebileceği gibi katyon değişim kapasitesi 1,0 M derişimli HCl liçinden sonra yükselmektedir. Liç derişimin 0,5 M HCl olduğu ve bu derişimden geçen kül örneğinden sentezlenen ürünün katyon değişim kapasitesi 114,3 me/100 g iken bu değer 1,0 M derişimden geçen külden sentezlenen üründe 127,30 me/100 g olmuştur. Liç derişimin 2,0, 4,0, 6.0 ve 8,0 M olduğu küllerden sentez ürünün katyon değişim kapasitesi değerleri sırası ile 265,34 me/100 g, 266,41 me/100 g, 267,02 me/100 g ve 261,62 me/100 g olarak belirlenmiştir.

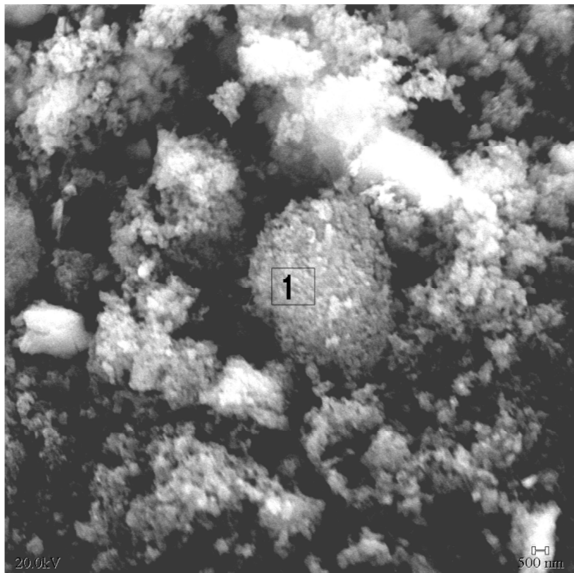
Derişimin 2,0 M HCl ve daha yüksek derişimlerden geçen külden sentezlenen ürünlerin katyon değişim kapasitesi değerlerinin birbirlerine yakın olmasının nedeni bu derişimlerde uzaklaştırılan Ca elementi oranının biribirlerine yakın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Soma uçucu kül örneğinden 2,0, 4,0, 6,0 ve 8,0 M HCl derişimli çözeltiden sırası ile %54,38, %58,32, %63,68 ve %64,83 Ca olarak belirlenmiştir. Bu değerler 0,5 ve 1,0 M HCl derişimi için sırası ile %17,26 ve %33,15 Ca olarak belirlenmiştir.

Ön işlemden geçen uçucu küllerden zeolitik malzeme sentezinden sonra ürünlerin XRD grafikleri, SEM görüntüleri ve EDS sonuçları aşağıda verilmektedir.



Şekil 4.82 Soma uçucu külünün 4,0 M HCl liçi sonrasında alkali füzyon ve hidrotermal yöntem ile 70°C sıcaklıkta uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresince üretilen zeolitik malzemenin XRD grafiği.

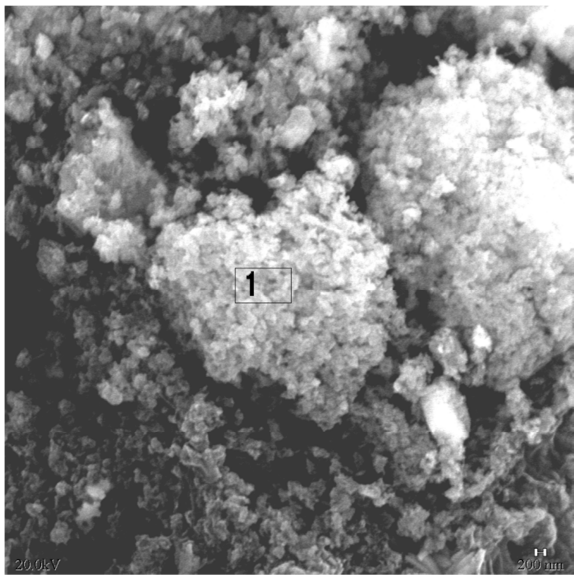
Soma uçucu kül örneği 45 dakika 4 M HCl liç işlemi yapıldıktan sonra bu ön işlemli malzeme kullanılarak 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat Senteze ait XRD grafiğinin ana fazları **Zeolit X** ($Na_2Al_2Si_{2,5}0_9 \cdot 6,2H_2O$), **Fajasit** ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51} \cdot 6H_2O$), **Fajasit** ($Na_2Al_2Si_{2,4}O_{8,8} \cdot 6,7H_2O$) ve **Fajasit** ($Na_2Al_2Si_{3,3}O_{10,6} \cdot 7H_2O$)'dir.



1

Component		Conc.
Na2O	8.799	wt.%
MgO	0.115	wt.%
Al2O3	27.821	wt.%
SiO2	53.846	wt.%
ZrO2	6.470	wt.%
CaO	2.948	wt.%
	100.000	wt.%

Şekil 4.83 Soma 4,0 M HCl liçi sonrası 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu (×4000).



1

Component		Conc.
Na2O	7.265	wt.%
MgO	0.573	wt.%
Al2O3	28.750	wt.%
SiO2	53.444	wt.%
ZrO2	5.646	wt.%
CaO	4.320	wt.%
	100.000	wt.%

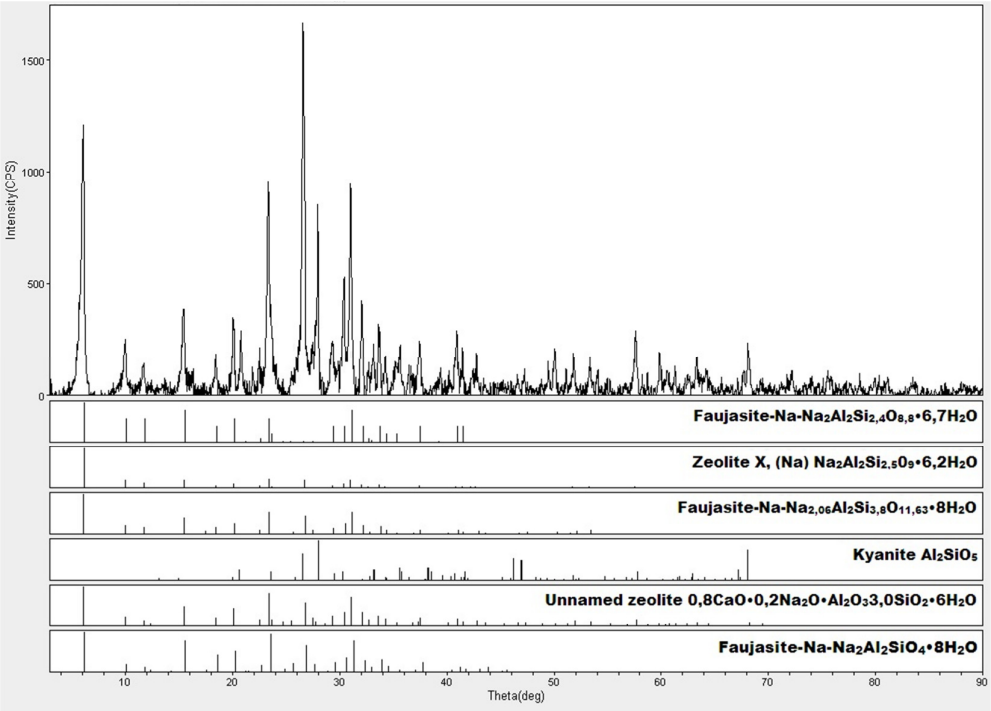
Şekil 4.84 Soma 4,0 M HCl Liçi sonrası 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait SEM görüntüsüve EDS analiz sonucu (×6000).

Soma uçucu kül örneği 800°C'de 120 dakika kavurma işlemi yapıldıktan sonra 45 dakika 4,0 M HCl liçi yapılmıştır. Kavurma sonrası 4,0 M HCl liçi yapılan külden uzaklaşan Al, Si, Fe ve Ca oranlarıTablo 4.22'de verilmektedir. HCl liçi işleminden geçen kül örnekleri yine Soma uçucu kül örneğinin ön işlem yapılmadan sentezlenen

ve en yüksek katyon değişim kapasitesi değeri elde edilen sentezleme şartları altında sentezleme işlemi yapılmıştır. Sentez şartları, çözeltide belirlenen Na, Ca ve katyon değişim kapasitesi değerleri Tablo 4.27'de verilmektedir.

Tablo 4.27 Soma uçucu kül örneği kavurma ve 4,0 M HCl liçi ön işlemlerinden sonra 70°C sıcaklıkta 24 saat kristalendirme süresinde ve uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 şartları altında sentezi yapılan zeolitin katyon değişim kapasitesi değeri.

Numune	Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
	Sıcaklık (°C)	Uçucu kül/NaOH oranı	Süre (Saat)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	KDK (me/100 g)
Soma Kav.+ 4,0 M HCl Liçi	70	1:1,0	24	1.091,16	44,03	229,61



Şekil 4.85 Soma uçucu külünün kavurma ve 4,0 M HCl liçi sonrasında alkali füzyon ve hidrotermal yöntem ile 70°C sıcaklıkta uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresince üretilen zeolitik malzemenin XRD grafiği.

Soma uçucu kül örneği 120 dakika 800°C'de kavurma ardından 45 dakika 4 M HCl liç işlemi yapıldıktan sonra bu ön işlemli malzeme kullanılarak 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat Senteze ait XRD grafiğinin ana fazları **Fajasit**

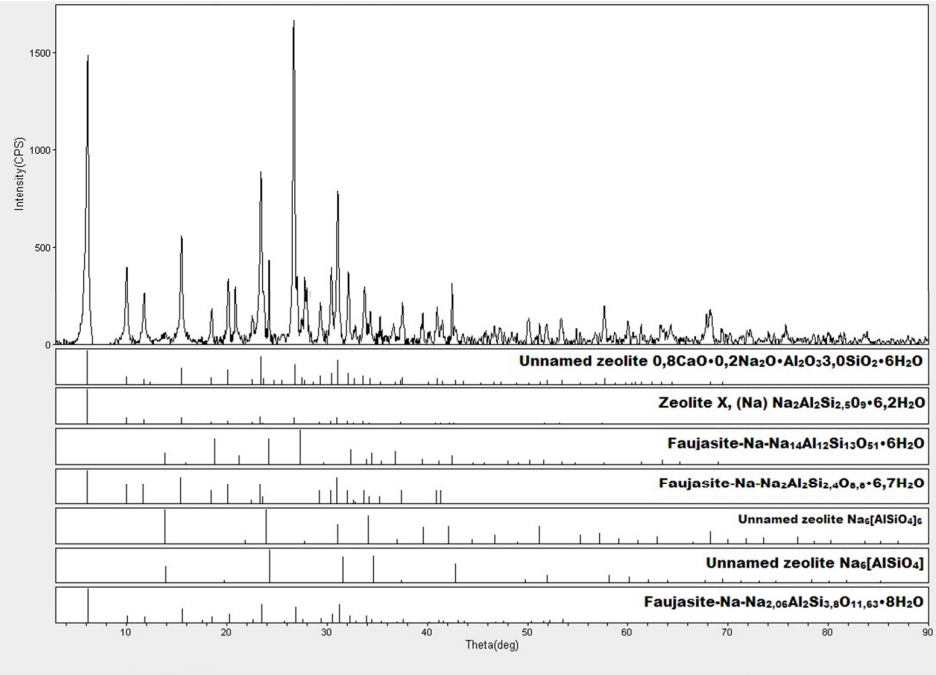
($Na_2Al_2Si_{2,4}O_{8,8}\cdot 6,7H_2O$), **Zeolit X**($Na_2Al_2Si_{2,5}0_9\cdot 6,2H_2O$), **Fajasit** (**$Na_{2,06}Al_2Si_{3,8}O_{11,63}\cdot 8H_2O$**), **Kyanite** ($Al_2SiO_5$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($0,8CaO\cdot 0,2Na_2O\cdot Al_2O_3 3,0SiO_2\cdot 6H_2O$) ve **Fajasit** ($Na_{2,06}Al_2Si_{3,8}O_{11,63}\cdot 8H_2O$)'dir.

Daha önce belirtildiği gibi Soma uçucu kül için detaylı HCl liçi araştırılması yapılmıştır. Yatağan ve Kemerköy külleri için Soma HCl liçinde belirlenen 4,0 M HCl derişimli çözeltide 45 dakika liç sonunda yine Soma uçucu kül örneğinin ön işlem yapılmaksızın sentezlenen ürünün en yüksek katyon değişim kapasitesine sahip sentezleme şartlarında Yatağan ve Kemerköy kül örneklerinin sentezleme işlemi yapılmıştır.

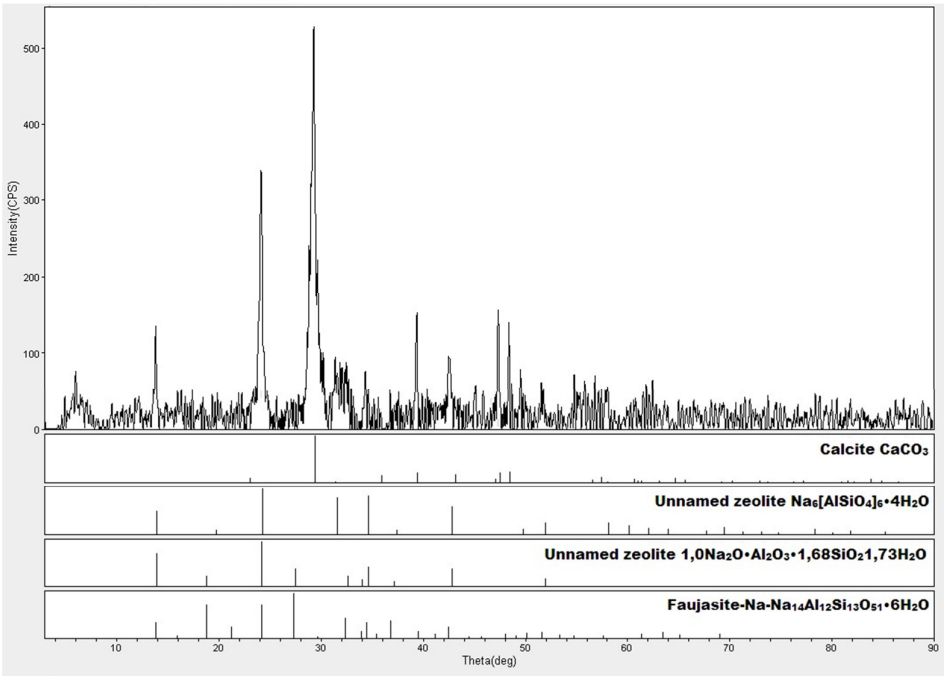
Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerinin 4,0 M HCl liçi sonrasında 70°C sıcaklıkta 24 saat kristalendirme süresinde ve uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 şartları altında yapılan zeolitik malzemelerin katyon değişim miktarları (KDK) Tablo 4.28'de verilmektedir. Devam eden sayfalarda ise bu iki ürünün sırasıyla XRD grafikleri, SEM ve EDS analiz sonuçları verilmektedir.

Tablo 4.28 Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerinin 4,0 M HCl liçi sonrasında 70°C sıcaklıkta 24 saat kristalendirme süresinde ve uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 şartları altında sentezi yapılan zeolitik malzmenin katyon değişim kapasitesi değerleri.

Numune	**Sentez Şartları**			**Katyon Değişim Analizi**		
	Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
Yatağan	70	1:1,0	24	1292,00	2,69	278,72
Kemerköy				583,15	934,04	124,94



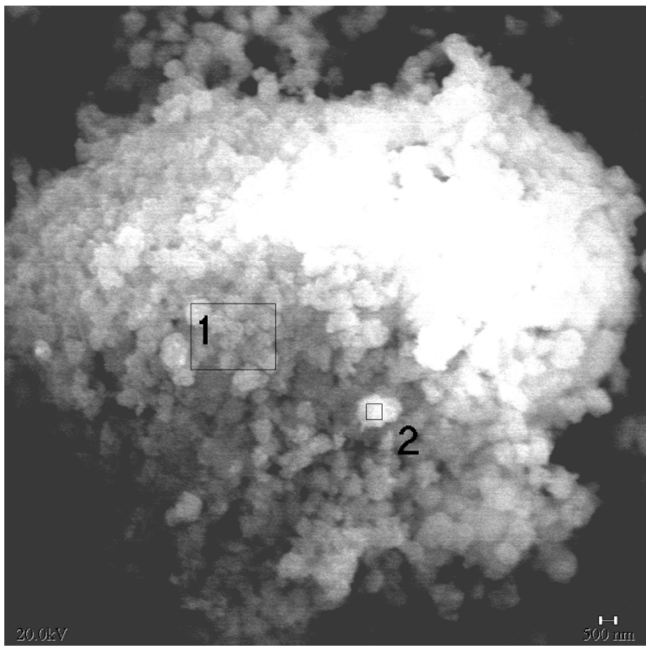
Şekil 4.86 Yatağan uçucu külünün 4,0 M HCl liçi sonrasında alkali füzyon ve hidrotermal yöntem ile 70°C sıcaklıkta uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresince üretilen zeolitik malzemenin XRD grafiği.



Şekil 4.87 Kemerköy uçucu külünün 4,0 M HCl liçi sonrasında alkali füzyon ve hidrotermal yöntem ile 70°C sıcaklıkta uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresince üretilen zeolitik malzemenin XRD grafiği.

Yatağan uçucu kül örneği 45 dakika 4 M HCl liç işlemi yapıldıktan sonra bu ön işlemli malzeme kullanılarak 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD grafiğinin ana fazları, **İsimlendirilmemiş zeolit** ($0{,}8CaO{\cdot}0{,}2Na_2O{\cdot}Al_2O_3 3{,}0SiO_2{\cdot}6H_2O$), **Zeolit X** ($Na_2Al_2Si_{2,5}0_9{\cdot}6{,}2H_2O$), **Fajasit** ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$) , **Fajasit** ($Na_2Al_2Si_{2,4}O_{8,8}{\cdot}6{,}7H_2O$), **İsimlendirilmemiş zeolit** $Na_6[AlSiO_4]_6$, **Fajasit** ($Na_2Al_2SiO_4{\cdot}8H_2O$)'dir (Şekil 4.86).

Kemerköy uçucu kül örneği 45 dakika 4 M HCl liç işlemi yapıldıktan sonra bu ön işlemli malzeme kullanılarak 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD grafiğinin ana fazları, **Kalsit** ($CaCO_3$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($Na_6[AlSiO_4]_6{\cdot}4H_2O$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($1{,}0Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1{,}68SiO_2 1{,}73H_2O$) ve **Fajasit** ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$)'dir (Şekil 4.87).



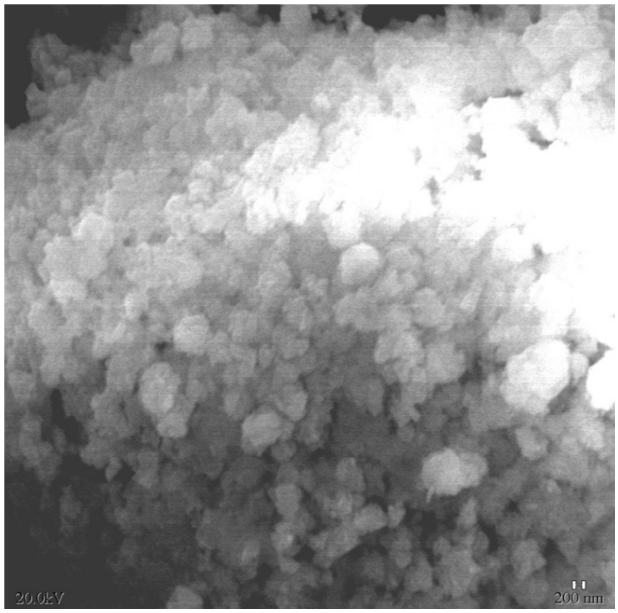
1

Component	Conc.	
Na2O	10.074	wt.%
MgO	0.000	wt.%
Al2O3	25.624	wt.%
SiO2	57.736	wt.%
CaO	3.587	wt.%
Fe	2.979	wt.%
	100.000	wt.%

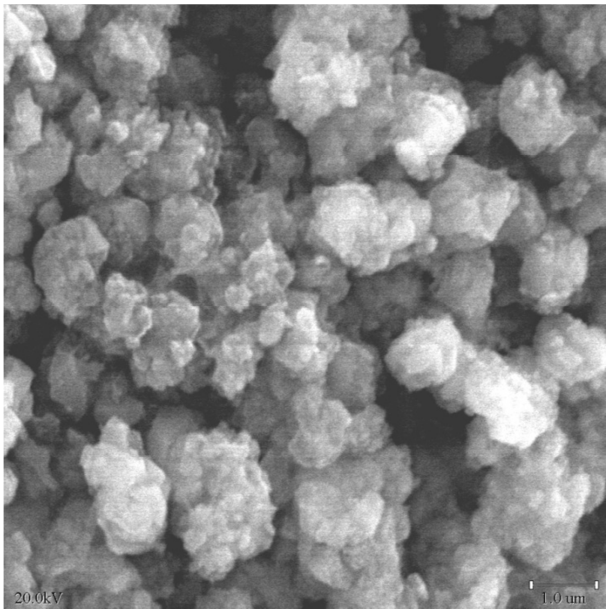
2

Component	Conc.	
Na2O	12.640	wt.%
MgO	0.000	wt.%
Al2O3	25.087	wt.%
SiO2	55.119	wt.%
CaO	4.556	wt.%
Fe	2.598	wt.%
	100.000	wt.%

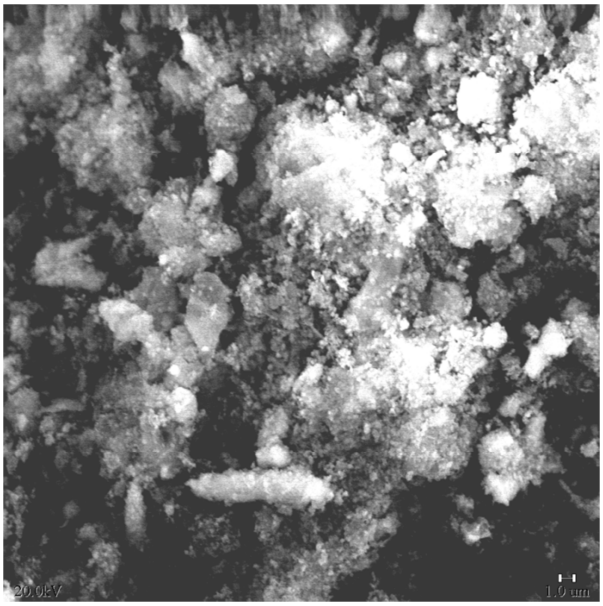
Şekil 4.88 Yatağan 4,0 M HCl liçi sonrası 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları(×4000).



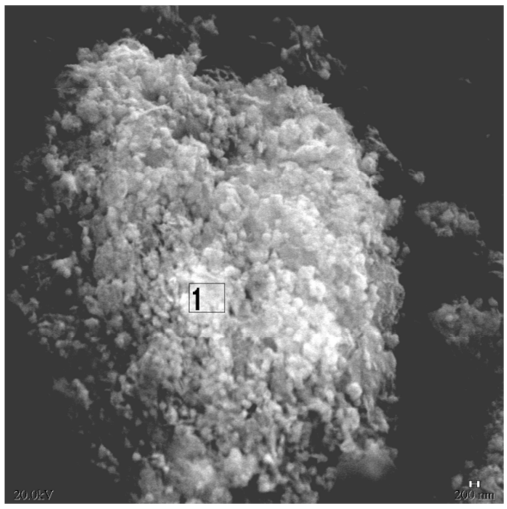
Şekil 4.89 Yatağan 4,0 M HCl liçi sonrası 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait genel SEM görüntüsü(×6000).



Şekil 4.90 Yatağan 4,0 M HCl liçi sonrası 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait genel görüntü (×11000).



Şekil 4.91 Kemerköy 4,0 M HCl liçi sonrası 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait genel SEM görüntüsü (×2000).



1

Component	Conc.	
Al2O3	9.726	wt.%
SiO2	42.523	wt.%
CaO	45.018	wt.%
Fe	1.989	wt.%
Mg	0.370	wt.%
K	0.172	wt.%
Na	0.203	wt.%
	100.000	wt.%

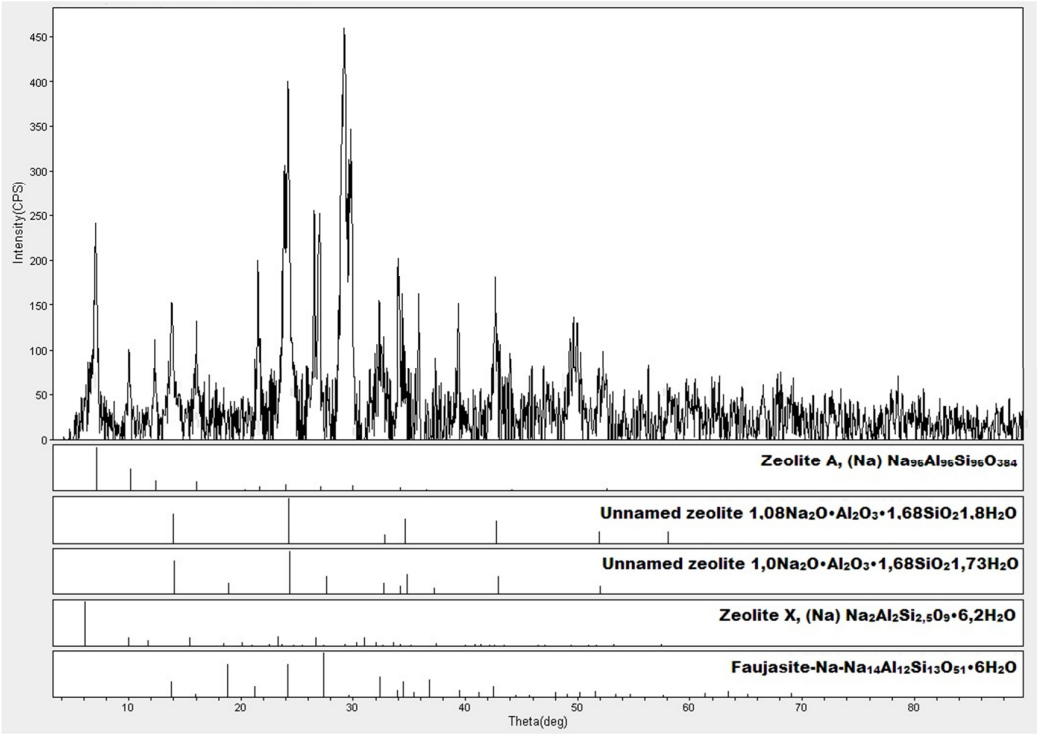
Şekil 4.92 Kemerköy 4,0 M HCl liçi sonrası 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu (×6000).

Kömür uçucu küllerine yapılan su liçi işleminin detayları Bölüm 3.1.2.5.2'de verilmiştir. Su liçi yapılan küllerden uzaklaşan Ca oranları ise Tablo 4.24'te verilmektedir. Su liçi işleminden geçen kül örnekleri yine Soma uçucu kül örneğinin ön işlem yapılmadan sentezlenen ve en yüksek katyon değişim kapasitesi değeri elde

edilen sentezleme şartları altında sentezleme işlemi yapılmıştır. Sentez şartları, çözeltide belirlenen Na, Ca ve katyon değişim kapasitesi değerleri Tablo 4.29'da verilmektedir.

Tablo 4.29 Su liçi yapılan uçucu kül örneklerinden 70°C sıcaklıkta 24 saat kristalendirme süresinde ve uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 şartları altında sentezi yapılan zeolitin katyon değişim kapasitesi değerleri.

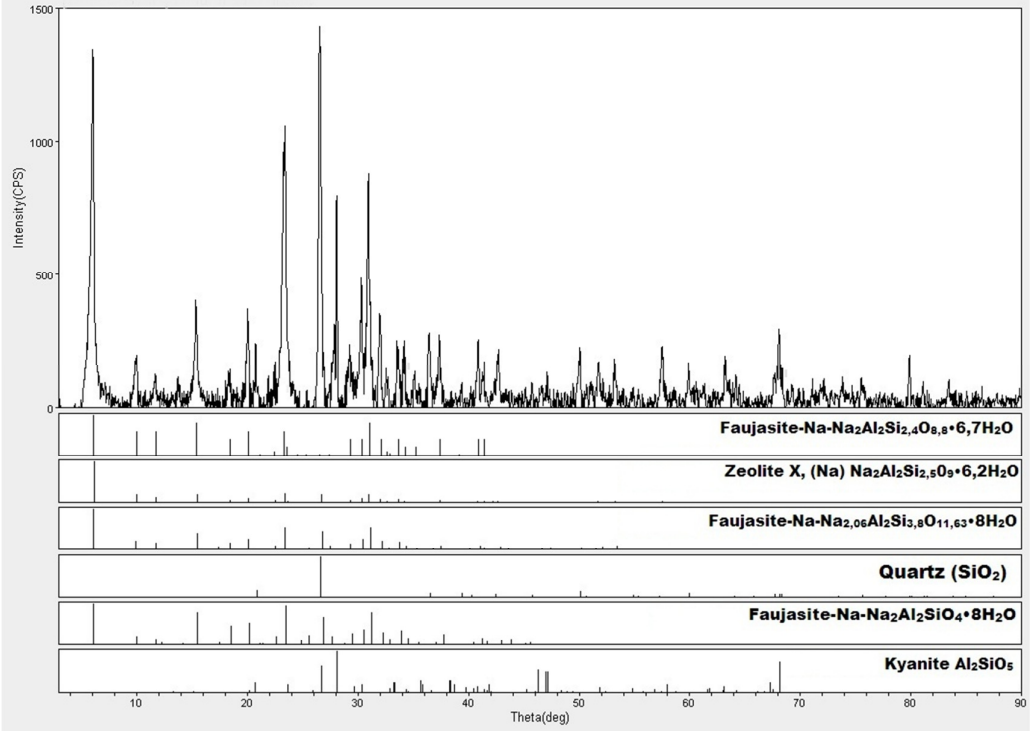
Numune	Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
	Sıcaklık (°C)	Uçucu kül/NaOH oranı	Süre (Saat)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	KDK (me/100 g)
Soma	70	1:1,0	24	613,68	857,19	127,30
Yatağan				1168,24	118,23	245,58
Kemerköy				182,18	1345,19	38,24



Şekil 4.93 Soma uçucu külünün su liçi sonrasında alkali füzyon ve hidrotermal yöntem ile 70°C sıcaklıkta uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresince üretilen zeolitik malzemenin XRD grafiği.

Soma uçucu kül örneği 90 dakika su liçi işlemi yapıldıktan sonra bu ön işlemli malzeme kullanılarak 70°C 1/1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD

grafiğinin ana fazları **Zeolit A** ($Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($1{,}08Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1{,}68SiO_2 1{,}8H_2O$), **İsimlendirilmemiş zeolit** ($1{,}0Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1{,}68SiO_2 1{,}73H_2O$), **Zeolit X** ($Na_2Al_2Si_{2,5}0_9{\cdot}6{,}2H_2O$) ve **Fajasit** ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$)'dir (Şekil 4.93).



Şekil 4.94 Yatağan uçucu külünün su liçi sonrasında alkali füzyon ve hidrotermal yöntem ile 70°C sıcaklıkta uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresince üretilen zeolitik malzemenin XRD grafiği.

Yatağan uçucu kül örneği 90 dakika su liçi işlemi yapıldıktan sonra bu ön işlemli malzeme kullanılarak 70°C 1:1,0 U.Kül/NaOH oranlı 24 saat senteze ait XRD grafiğinin ana fazları **Fajasit** ($Na_2Al_2Si_{2,4}O_{8,8}{\cdot}6{,}7H_2O$), **Zeolit X** ($Na_2Al_2Si_{2,5}0_9{\cdot}6{,}2H_2O$), **Fajasit** ($Na_{2,06}Al_2Si_{3,8}O_{11,63}{\cdot}8H_2O$), **Kuvars** ($SiO_2$), **Fajasit** ($Na_2Al_2SiO_4{\cdot}8H_2O$) ve **Kyanite** ($Al_2SiO_5$)'dir (Şekil 4.94).

Kemerköy uçucu külünün su liçi sonrasında alkali füzyon ve hidrotermal yöntem ile 70°C sıcaklıkta uçucu kül/NaOH oranının 1/1,0 olduğu ve 24 saat kristallendirme süresince üretilen zeolitik malzemenin katyon değişim kapasitesinin düşük olması nedeni ile XRD analizi yapılmamıştır.

Ayrıca Soma uçucu kül örneği 800°C'de 120 dakika kavurma işlemi yapıldıktan sonra 90 dakika su liçi işlemi yapılmıştır.

Kavurma sonrası su liçi yapılan Soma külünden uzaklaşan Ca oranı Tablo 4.25'te verilmektedir. Su liçi işleminden geçen kül örnekleri yine Soma uçucu kül örneğinin ön işlem yapılmadan sentezlenen ve en yüksek katyon değişim kapasitesi değeri elde edilen sentezleme şartları altında sentezleme işlemi yapılmıştır. Sentez şartları, çözeltide belirlenen Na, Ca ve katyon değişim kapasitesi değeri Tablo 4.30'da verilmektedir.

Tablo 4.30 Soma uçucu kül örneği kavurma ve su liçi ön işleminden sonra 70°C sıcaklıkta 24 saat kristalendirme süresinde ve uçucu kül/NaOH oranı 1/ 1,0 şartları altında sentezi yapılan zeolitin katyon değişim kapasitesi değeri.

Numune	**Sentez Şartları**			**Katyon Değişim Analizi**		
	Sıcaklık (°C)	**Uçucu kül/NaOH oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
Soma Kav.+Su Liçi	70	1:1,0	24	672,41	1.006,34	141,73

Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örnekeleri 800°C'de 120 dakika kavurma işlemi sonrasında sırası ile 30 dakika su liçi ve 45 dakika 4,0 M HCl liç işlemlerine tabi tutulmuştur. Kavurma sonrası su liçi yapılan ve ardından 4,0 M HCl liçi yapılan küllerden uzaklaşan Al, Si, Fe ve Ca oranları ise Tablo 4.23'te verilmektedir.

Ön işlemden geçen küller düşük ve yüksek sıcaklık olmak üzere iki farklı sıcaklıkta sentezleme işlemine tabi tutulmuştur. Uçucu kül/NaOH oranı 1/1,0 olarak hazırlanan karışım 550°C sıcaklıktaki fırında füzyon yapılmıştır.

Kristallendirme sıcaklıkları 100°C olan grup etüvde yapılmıştır. Kristallendirme süresi sırası ile 24, 72 ve 120 saat olarak yapılmış, sonrasında katyon değişim kapasitesi değerleri belirlenmiştir. Katyon değişim kapasitesi sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.31'de verilmektedir.

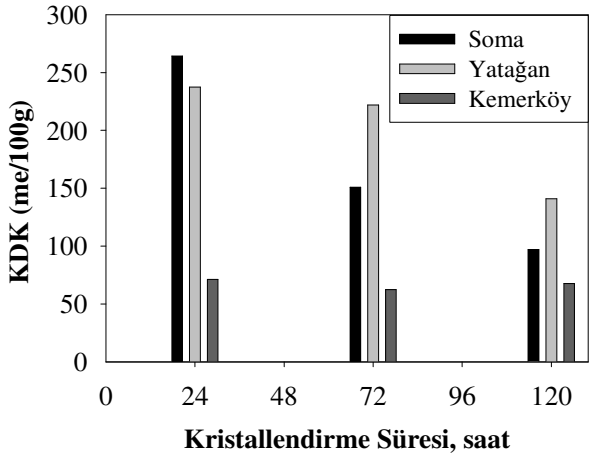
Kristallendirme sıcaklıkları 200°C olan deney grubu otoklavda yapılmıştır. Kristallendirme süresi sırası ile 4, 8 ve 24 saat olarak yapılmış, sonrasında katyon değişim kapasitesi değerleri belirlenmiştir. Katyon değişim kapasitesi sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 4.32'de verilmektedir.

Tablo 4.31 Kavurma, su liçi ve 4,0 M HCl liçi yapılan uçucu kül örneklerinin 100°C'de 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında sürelere bağlı katyon değişim değerleri.

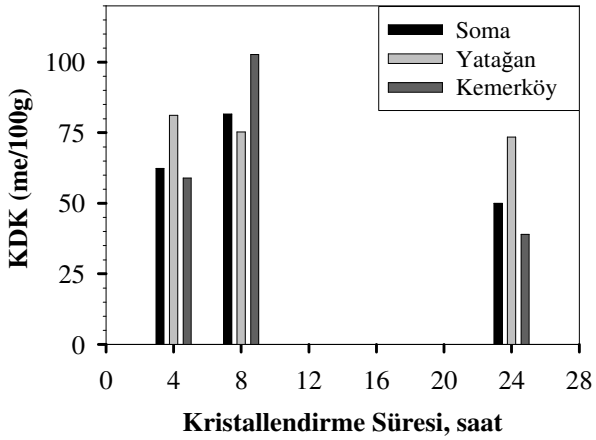
	Sentez Şartları		Katyon Değişim Analizi			
Numune	**Sıcaklık (°C)**	**Uçucu kül/NaOH Oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
Soma	100	1:1,0	24	1255,29	96,62	264,26
			72	586,84	84,30	150,72
			120	433,71	114,17	97,10
Yatağan			24	1115,00	70,66	237,46
			72	1025,12	36,91	221,79
			120	650,96	539,15	140,82
Kemerköy			24	335,11	888,88	71,14
			72	289,11	541,36	62,41
			120	315,79	539,15	67,72

Tablo 4.32 Kavurma, su liçi ve 4,0 M HCl liçi yapılan uçucu kül örneklerinin 200°C'de 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında sürelere bağlı katyon değişim değerleri.

	Sentez Şartları			Katyon Değişim Analizi		
Numune	**Sıcaklık (°C)**	**Uçucu kül/NaOH Oranı**	**Süre (Saat)**	**Na (mg/L)**	**Ca (mg/L)**	**KDK (me/100 g)**
Soma	200	1:1,0	4	396,13	0	62,36
			8	377,80	0	81,69
			24	232,68	0	49,99
Yatağan			4	374,20	0	81,16
			8	346,93	0	75,29
			24	341,64	0	73,49
Kemerköy			4	272,18	232,54	59,03
			8	475,27	854,50	102,73
			24	181,21	92,79	38,98



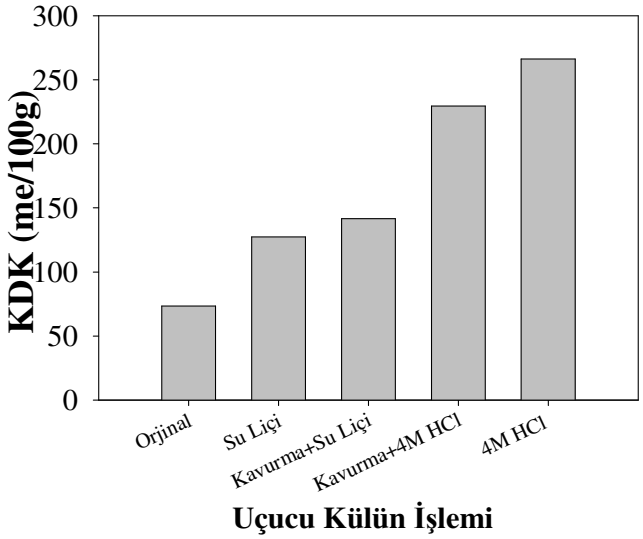
Şekil 4.95 Kavurma, su liçi ve 4,0 M HCl liçi yapılan uçucu kül örneklerinin 100°C'de 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında sürelere bağlı katyon değişim değerleri.



Şekil 4.96 Kavurma, su liçi ve 4,0 M HCl liçi yapılan uçucu kül örneklerinin 200°C'de 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında sürelere bağlı katyon değişim değerleri.

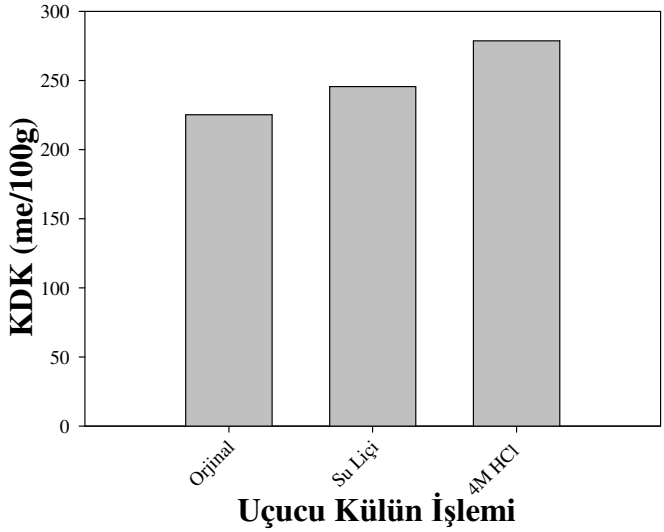
Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu küllerinden herhangibir ön işlem yapılmaksızın ve ön işlem yapılarak sentezlenen zeolitik malzemerin katyon değişim kapasite değerleri ön işlemlere göre kıyaslamalı olarak verilmektedir.

Şekil 4.99'da Soma uçucu külünün ön işlemleri ve bu ön işlemler sonrasında 70°C sıcaklıkta 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat süresinde sentezlenen zeolitlerin katyon değişim kapasite değerleri verilmektedir.



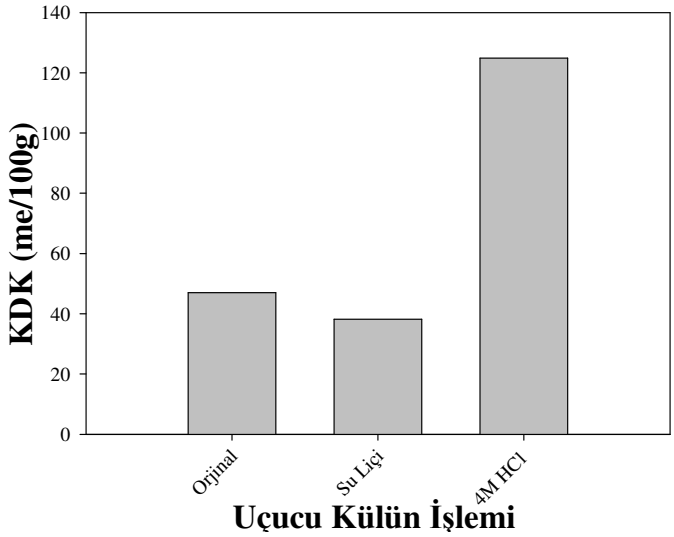
Şekil 4.97 Soma uçucu kül örneğinin orijinal ve ön işlemden geçmiş durumda 70°C sıcaklıkta 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat süresinde sentezlenen zeolitlerin katyon değişim kapasite değerleri.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak orijinal kül ile çalışılması sonucu elde edilen en yüksek KDK değerine sahip 70°C sıcaklıkta 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat kristallenme süresi şartlarının uçucu küle yapılan ön işlem sonrası değişimi yukarıda ki şekilde bulunan grafikte verilmektedir. Buna göre; orijinal külden yapılan sentezde 73,41 me/100 g olan katyon değişim kapasitesi uçucu kül örneğinin su liçi yapılması sonrası sentez ürünün katyon değişim kapasitesini 127,30 me/100 g değerine getirmiştir. Kavurma sonrası su liçi yapılan külde sentezlenen ürünün katyon değişim kapasitesi değerini 141,73 me/100 g olarak belirlenmiştir. Su liçi yapılan külde kavurma ön işlemi katyon değişim kapasitesi değerini olumlu şekilde arttırırken HCl liçinde durum ters bir hal almaktadır. Zira orijinal küle yapılan 4,0 M derişimindeki HCl liçi sonrası sentezlenen ürünün katyon değişim kapasitesi değeri 266,32 me/100 g olarak belirlenirken; HCl liçi öncesi kavurma ön işlemi yapılan külden sentezlenen ürünün katyon değişim kapasitesi değeri 229,61 me/100 g olarak belirlenmiştir. En yüksek sentez ürünün katyon değişim kapasitesi değeri orijinal külden sentez ürününe göre %362,78 oranında artış sağlanmıştır (Şekil 4.97).



Şekil 4.98 Yatağan uçucu kül örneğinin orijinal ve ön işlemden geçmiş durumda 70°C sıcaklıkta 1/1,0 uçucukül/NaOH oranında 24 saat süresinde sentezlenen zeolitlerin katyon değişim kapasite değerleri.

Yatağan uçucu kül örneği için daha öncede bahsedildiği gibi Soma uçucu kül örneğinin en yüksek katyon değişim kapasitesine sahip sentez şartları kullanılmıştır. Soma örneği orijinal kül ile çalışılması sonucu elde edilen en yüksek KDK değerine sahip 70°C sıcaklıkta 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat kristallenme süresi şartlarının yatağan uçucu küle yapılan ön işlem sonrası değişimi yukarıdaki şekilde bulunan grafikte verilmektedir. Buna göre; yatağan uçucu külü orijinal halde kullanıldığında katyon değişim kapasitesi değeri 225,10 me/100 g olarak belirlenmiştir ki bu değer neredeyse soma örneğinin kavurma ve 4,0 M HCl liçi sonrası elde edilen sentezin katyon değişim kapasitesi değerine denk gelmektedir. Su liçi yapılan yatağan uçucu kül örneğinden sentezlenen ürünün katyon değişim kapasitesi değeri 245,56 me/100 g, bu değer orijinal küle 4,0 M derişimindeki HCl liçi yapımından sonra sentezlenen üründe 278,72 me/100 g erişmektedir. En yüksek sentez ürünün katyon değişim kapasitesi değeri orijinal külden sentez ürününe göre %23,82 oranında artış sağlanmıştır (Şekil 4.99).



Şekil 4.99 Kemerköy uçucu kül örneğinin orijinal ve ön işlemden geçmiş durumda 70°C sıcaklıkta 1/1,0 uçucukül/NaOH oranında 24 saat süresinde sentezlenen zeolitlerin katyon değişim kapasite değerleri.

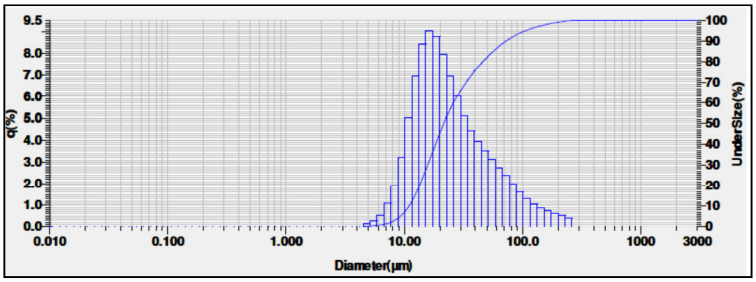
Kemerköy uçucu kül örneği için daha öncede bahsedildiği gibi Soma uçucu kül örneğinin en yüksek katyon değişim kapasitesine sahip sentez şartları kullanılmıştır. Soma örneği orijinal kül ile çalışılması sonucu elde edilen en yüksek KDK değerine sahip 70°C sıcaklıkta 1/1,0 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat kristallenme süresi şartlarının kemerköy uçucu küle yapılan ön işlem sonrası değişimi yukarıdaki şekilde bulunan grafikte verilmektedir. Buna göre; orjinal kemerköy uçucu külden sentezlen ürünün katyon değişim kapasitesi değeri 46,99 me/100 g olarak belirlenmekte bu değer diğer iki kül örneğine göre en düşük değer olarak belirlenmiştir. Kemerköy uçucu kül örneğine su liçi sonrası sentezleme yapıldığında orijinal haldeki senteze göre diğer iki kül örneğinin aksine katyon değişim kapasitesi değerinin düştüğü belirlenmiştir. Kemerköy uçucu kül örneğine su liçi sonrası sentez ürünün katyon değişim kapasitesi değeri 38,24 me/100 g olarak belirlenmiştir. Küle yapılan 4,0 M HCl liçi sonrası sentezlenen üründe katyon değişim kapasitesi değeri hem orjinalden senteze hem de su liçi sonrası senteze göre büyük artış göstermiştir ve 124,94 me/100 g olarak belirlenmiştir. En yüksek sentez ürünün katyon değişim kapasitesi değeri orijinal külden sentez ürününe göre %265,89 oranında artış sağlanmıştır (Şekil 4.99).

4.4 Zeolitik Malzeme Sentezi Sonrası Tane Boyut Dağılımı

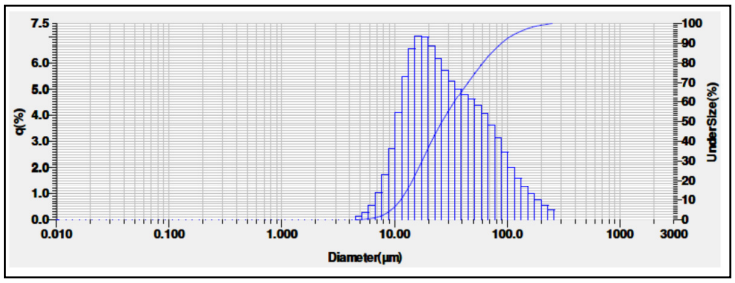
Sentez işlemi sonrasında zeolit örneklerine tane boyut dağılımı yapılmıştır. Ürünlerin tane boyut dağılımlarının sentez işlemi sonrası değişimi gözlenmek amacı ile Soma uçucu kül örneği kullanılarak sentezlenen ürünlerin tane boyut dağılımları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

Örneklerin tümünün tane boyut dağılım ölçümleri yapılmamıştır. Düşük sıcaklıkta sentezlenen ürünlerin uçucu kül/NaOH oranının değişimi, yüksek sıcaklıklarda da sıcaklık değişimin kristallenme etkisi irdelenmiştir.

Soma uçucu kül örneğinin orijinal haldeki tane boyut dağılımı Bölüm 3.1.1'de verilmiştir. Öğütme sonrası tane boyut dağılımı da Bölüm 4'de verilmektedir. Buna göre öğütme öncesi %90'nı 171,92 µm olarak bulunmuştur. Öğütme sonrası %90'nı 58,62 µm olarak bulunmuştur.

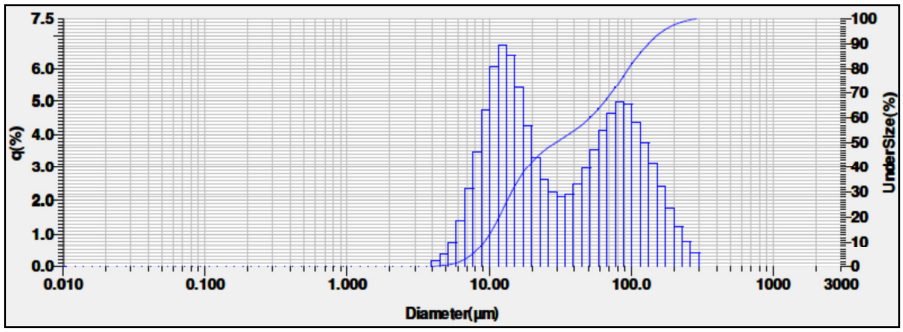


Şekil 4.100 Soma uçucu kül örneği kullanılarak 100°C'de 1/1,2 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat sentezi yapılan ürünün tane boyut dağılımı.

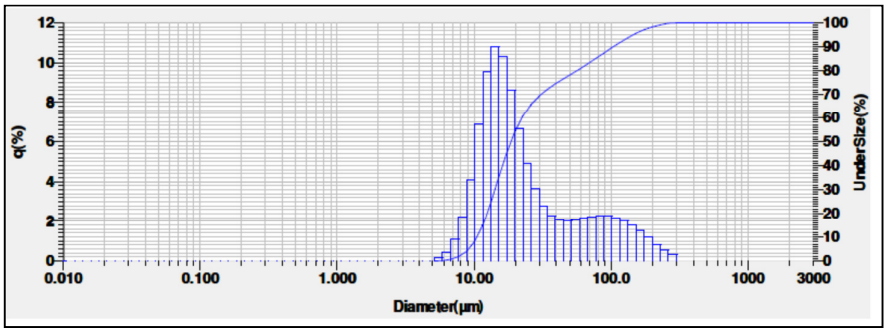


Şekil 4.101 Soma uçucu kül örneği kullanılarak 100°C'de 1/1,2 uçucu kül/NaOH oranında 72 saat sentezi yapılan ürünün tane boyut dağılımı.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak düşük sıcaklıkta füzyon hidrotermal yöntemi kullanılarak 100°C'de 1/1,2 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 72,84 µm ortalama tane boyutu ise 34,38 µm, 100°C'de 1/1,2 uçucu kül/NaOH oranında 72 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 82,89 µm ve ortalama tane boyutu 40,90 µm olarak bulunmuştur. Buna göre aynı sıcaklıkta aynı oranlı ürünlerin süre ile tane boyut dağılımı arasında bir ilişki bulunmaktadır.

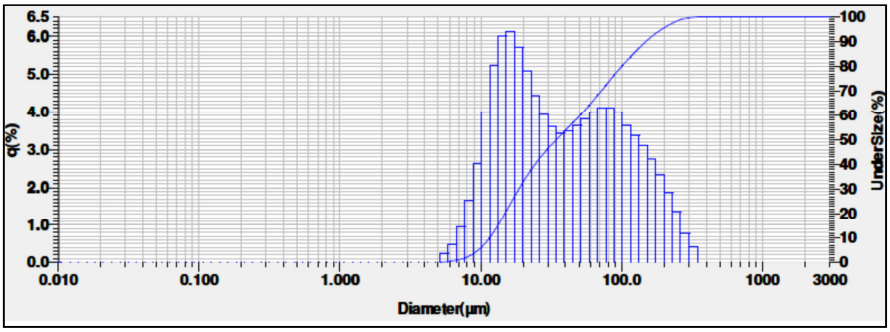


Şekil 4.102 Soma uçucu kül örneği kullanılarak 100°C'de 1/1,6 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat sentezi yapılan ürünün tane boyut dağılımı.

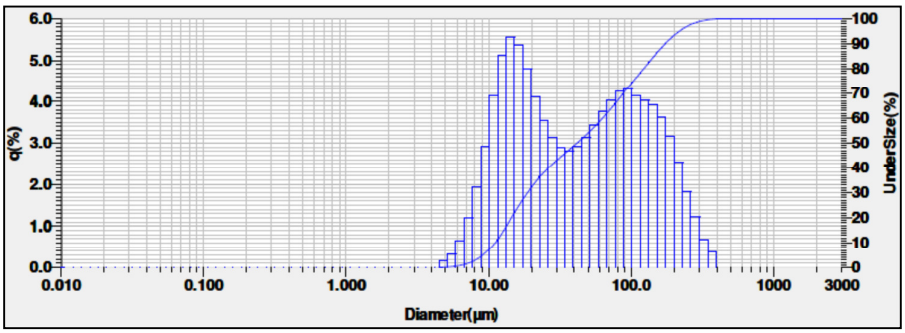


Şekil 4.103 Soma uçucu kül örneği kullanılarak 100°C'de 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat sentezi yapılan ürünün tane boyut dağılımı.

Soma uçucu kül örneği kullanılarak düşük sıcaklıkta füzyon hidrotermal yöntemi kullanılarak 100°C'de 1/1,6 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 131,80 µm ortalama tane boyutu ise 54,47 µm, 100°C'de 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 103,95 µm ve ortalama tane boyutu 46,41 µm olarak bulunmuştur. Buna göre aynı sıcaklıkta aynı süreli ürünlerin uçucu kül/NaOH oranı ile tane boyut dağılımı arasında bir ilişki bulunmaktadır.



Şekil 4.104 Soma uçucu kül örneği kullanılarak 160°C'de 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında 4 saat sentezi yapılan ürünün tane boyut dağılımı.



Şekil 4.105 Soma uçucu kül örneği kullanılarak 180°C'de 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında 4 saat sentezi yapılan ürünün tane boyut dağılımı.

Yine Soma uçucu kül örneği kullanılarak yüksek sıcaklıkta füzyon hidrotermal yöntemi kullanılarak 160°C'de 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında 4 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 148,69 µm ortalama tane boyutu ise 60,15 µm, 180°C'de 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında 4 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 173,32 µm ve ortalama tane boyutu 70,13 µm olarak bulunmuştur. Buna göre aynı oranlı ve süreli ürünlerin sıcaklık ile tane boyut dağılımı arasında bir ilişki bulunmaktadır.

BÖLÜM BEŞ

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sentez çalışmaları için Soma, Yatağan ve Kemerköy Termik Santral Müdürlükleri tarafından gönderilen uçucu kül örnekleri kullanılmıştır. Kül örnekleri ve sentez ürünlerinde, XRD, SEM-EDS ve katyon değişim kapasiteleri (KDK) ile su adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. XRD çalışmaları ile uçucu küllerde amorf maddenin en önemli kısmı oluşturduğu belirlenmiştir. Ege Bölgesi kömürle çalışan termik santrallerde atık olarak oluşan uçucu küllerden laboratuvarda ve pilot tesiste sentetik zeolit elde edilmesini ve gelecekte endüstri bazında üretim için önerilerde bulunulmasını amaçlayan bu tez çalışmasında elde edilen genel sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

- XRD incelemeleri ilk örneklenen uçucu küller ve tez çalışması kapsamında örneklenen uçucu küllerin genelde benzer bileşime sahip olduğunu göstermiştir. XRD çalışmaları ile incelenen tüm uçucu küllerde amorf maddenin en önemli kısmı oluşturduğu belirlenmiştir. Soma uçucu külünün faz yapısı, camsı alümünyum silikat Mullit ($Al_6Si_2O_{13}$), Kuvars (SiO_2), Kireç (CaO), Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), Hematit (Fe_2O_3), Anhidrit ($CaSO_4$), Albit ($(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$), Kalsiyum Alümünyum Silikat ($Ca_{0,88}Al_{1,77}Si_{2,23}O_8$) ve Portlandite ($Ca(OH)_2$) olarak; Yatağan uçucu kül örneğinin ana fazları Camsı alümünyum silikat Mullit ($Al_6Si_2O_{13}$), Kuvars (SiO_2), Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), Hematit (Fe_2O_3) ve Albit ($(Ca,Na)(Al,Si)_4O_8$) olarak; Kemerköy uçucu kül örneğinin ana fazları Kuvars (SiO_2), Kireç (CaO), Anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$), Anhidrit ($CaSO_4$), Kalsiyum Oksit (CaO), Calcium Silicate (Ca_2SiO_4) ve Portlandite ($Ca(OH)_2$) olarak belirlenmiştir.

- Analizleri yapılan Soma, Yatağan ve Kemerköy uçucu kül örneklerinin ortalama tane boyutları ve %90'nın geçtiği elek açıklıkları sırası ile 67,94 µm, 171,92 µm, 118,34 µm %90'ı 235,30 µm, ve 59,17 µm %90'ı 138,70 µm altında bulunduğu belirlenmiştir.

- Tez çalışması kapsamında uçucu kül örneklerinden hazırlanan parlatma briketleri üzerinde SEM-EDS çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında, uçucu küllerde XRD çalışmalarıyla tanımlanan mineraller tespit edilmiştir. Ayrıca, uçucu küllerdeki minerallerin, amorf maddenin ve mikron büyüklüğündeki minerallerin kimyasal bileşimi de saptanmıştır. Çalışmada kullanılan uçucu kül örneklerinin ASTM C 618 standardına göre sınıflandırılması için kullanılan oksitli bileşiklerin toplamı ve CaO miktarına göre C sınıfında yer almakta ve yüksek miktarda kireç içermektedir. Soma külünün CaO içeriği yaklaşık %34, Yatağan'ın %16 ve Kemerköyü'ün ise %51 civarındadır.

- Soma, Yatağan ve Kemerköy kül örneklerinin katyon değişim kapasitesi (KDK) sırasıyla 2,12, 1,10 ve 3,44 meq/100 g olarak tespit edilmiş olup orijinal küllerin su adsorpsiyonu yine sırasıyla %2,2, %0,6 ve %4,6 civarında olmuştur.

- Çalışmada NaOH miktarının, sıcaklığın ve kristalizasyon süresinin etkisi hem alkali füzyon sonrası hidrotermal sentez yönteminde hem de doğrudan hidrotermal sentez yönteminde araştırılmış olup en yüksek KDK değerlerine sahip ürünler alkali füzyon sonrası hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilmiştir. Deneyler 70-100^{o}C'de aralığında çeşitli sıcaklıklarda, kristalizasyon sürelerinde ve uçucu kül/NaOH oranlarında yapılan testlerin sonucunda en yüksek KDK değerine sahip ürün 70°C'de 24 saatlik kristalizasyon süresi sonunda ve uçucu kül/NaOH oranının 1/1 olduğu şartlarda elde edilmiştir. Bu şartlarda Soma külünden elde edilen zeolitik malzemenin KDK yaklaşık olarak 73,41 meq/100 g, Yatağan külünden elde edilenin 225,10 meq/100 g ve Kemerköy külünden elde edilenin 46,99 meq/100 g olarak tespit edilmiştir. Genel olarak sıcaklıkla birlikte kristalizasyon süresi attırıldığında ürünlerin KDK'nde bir düşüş meydana gelmektedir.

- Yukarıdaki deneysel şartlar kullanılarak (70^{o}C, 1/1 uçucu kül/NaOH ve 24 saat süre) Soma külünden elde edilen ürünün faz yapısı İsimlendirilmemiş zeolit ($Na_6[AlSiO_4]_6$), Zeolit A ($Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}$), Zeolit A ($Na_2Al_2Si_{1,85}O_{7,7}\cdot 5,1H_2O$),

Hibschite ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,25}(OH)_7$), İsimlendirilmemiş zeolit ($Na_6[AlSiO_4]_6{\cdot}4H_2O$), Zeolit A, ($Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}{\cdot}216H_2O$), Katoit ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$), Hydroxycancrinite ($1{,}06Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1{,}60SiO_2{\cdot}1{,}60H_2O$), İsimlendirilmemiş zeolit ($1{,}08Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}1{,}68SiO_2 1{,}8H_2O$) ve Fajasit ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$) şeklinde tespit edilmiştir. Sentez işlemlerinde Yatağan uçucu kül örneği kullanıldığında ana fazlar İsimlendirilmemiş zeolit ($0{,}8CaO{\cdot}0{,}2Na_2O{\cdot}Al_2O_3 3{,}0SiO_2{\cdot}6H_2O$), Zeolit X, ($Na_2Al_2Si_{2,5}0_9{\cdot}6{,}2H_2O$), Fajasit ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}{\cdot}6H_2O$) ve Fajasit ($Na_2Al_2Si_{2,4}O_{8,8}{\cdot}6{,}7H_2O$) ; Kemerköy uçucu külü kullanıldığında Kalsit ($CaCO_3$), Hibschite ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,25}(OH)_7$), Katoit ($Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$) ve Alüminyum tobermorit ($Ca_5Si_5Al(OH)O_{17}{\cdot}5H_2O$) şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu şartlarda en yüksek KDK sahip ürün Yatağan külünden elde edilmiştir. Diğer taraftan, düşük KDK değerlerine sahip Soma ve Kemerköy sentez ürünlerinde katoit ve hibschite oluşumları görülmektedir. Yüksek Ca içeriğinin zeolit dönüşümünü azaltması ve/veya engellemesi ile kalsiyumlu silikat yapılarının gelişmesine neden olmasıyla ilgili olduğu ortaya çıkmıştır.

- 120-200^oC aralığında çeşitli sıcaklıklarda yapılan sentez işlemleri sonucunda düşük KDK değerlerinde ürünler elde edilmiştir (25-82 meq/100 g). En yüksek KDK'ne sahip ürün 120^oC'de uçucu kül/NaOH oranının 1/1,8 olduğu ve 8 saatlik kristalizasyon işlemi sonunda elde edilmiştir (82,19 meq/100 g). Soma külünün bu sentez işlemlerinde KDK değerlerinin düşük olması, bir taraftan tobermoritin varlığı, diğer taraftan yüksek Ca içeriğinin zeolit dönüşümünü azaltması ve/veya engellemesi ile kalsiyumlu silikat yapılarının (katoit, hibschite gibi) gelişmesine neden olmasıyla ilgili olduğu ortaya çıkmıştır.

- Uçucu küllerden sentetik zeolit elde edilmesindeki en büyük problem, yukarıda da açıklandığı gibi, Ca içeren mineraller ve yüksek oranda Ca içeren amorf madde oluşturmaktadır. Bu nedenle yüksek KDK değerlerine sahip ürünler elde edilmesine yönelik olarak çeşitli ön hazırlama işlemleri (Kavurma, Su liçi, HCl liçi ve bunların kombinasyonları) sonrası sentezleme testleri yapılmıştır. Aşağıdaki tabloda orijinal ve çeşitli işlemlerden geçmiş malzemelerin katyon

değişim kapasiteleri verilmektedir. Kalsiyumun uzaklaştırılması için uygulanan HCl liçi aşamasında liç işlemine etki eden çeşitli parametreler optimize edilmiş olup en uygun şartlar 4,0 M HCl ve 45 dakika liç süresi uygulandığında elde edilmiştir.

İŞLEMLER	**Katyon Değişim Analizi KDK (me/100 g)**		
	SOMA	**YATAĞAN**	**KEMERKÖY**
Orijinal kül	2,12	1,10	3,44
Su Liçi	4,33	1,83	5,62
4,0 M HCL	12,19	10,16	64,00
Kavurma	11,20	11,54	14,35
Kavurma+Su Liçi	4,08	-	-
Kavurma+4,0 M HCL	8,49	-	-
Kavurma+Su Liçi+4,0 M HCl	25,42	10,15	50,21
Doğrudan Sentez (ön işlemsiz) (70^{o}C, 24 saat kristalizasyon, 1/1 kül/NaOH)	73,41	225,10	46,99
Ön işlem (su liçi) + Sentez (70^{o}C, 24 saat kristalizasyon, 1/1 kül/NaOH)	127,30	245,58	38,24
Ön İşlem (HCL liçi)+Sentez (70 ^{o}C, 24 saat kristalizasyon, 1/1 kül/NaOH)	266,31	278,72	124,94
Ön işlem (kavurma+HCl liçi) + Sentez (70^{o}C, 24 saat kristalizasyon, 1/1 kül/NaOH)	229,61	-	-
Ön işlem (kavurma+su liçi+HCl liçi) + Sentez (100^{o}C, 24 saat kristalizasyon, 1/1 kül/NaOH)	264,26	237,46	71,14
Ön işlem (kavurma+su liçi+HCl liçi) + Sentez (200^{o}C, 8 saat kristalizasyon, 1/1 kül/NaOH)	81,69	75,29	102,73

- Tablodan da görüldüğü üzere Soma külüne yıkandıktan sonra sentezleme işlemi yapıldığında KDK değeri oldukça artmış durumdadır. Külün bünyesindeki kalsiyumu uzaklaştırmak için HCl liçi yapılmış olup bu aşamadan sonra yapılan sentez sonucunda yaklaşık 266 meq/100 g KDK değerine sahip zeolitik malzeme üretilmiş olup faz yapısı Zeolit X ve Fajasit yapılarından oluşmaktadır. Saf fajasit in katyon değişim kapasitesi 339 meq/100 g civarında olup bu şartlar altında üretilen malzemenin yaklaşık olarak %68'i zeolitik malzemeden oluştuğu söylenebilir.

- Yine tablodan da görüldüğü üzere ön işlemden geçirilmiş (HCl liçi) Yatağan ve Kemerköy küllerinin sentez işlemi sonrasında katyon değişim kapasiteleri

sırasıyla yaklaşık olarak 279 meq/100 g ve 125 meq/100 g civarında olmuştur. Aynı küllerin herhangi bir işlemden geçmeden doğrudan sentez işlemi (70^oC, 1/1 Uçucu kül/NaOH oranı, 24 saat kristalizasyon) sonrasında Yatağan uçcucu külünden elde edilen malzemenin KDK değeri 225 meq/100 g, Kemerköy'ünkü ise 47 meq/100 g civarında bulunmuştur. Yatağan uçucu kül örneği 45 dakika 4,0 M HCl liç işlemi yapıldıktan sonra bu ön işlemli malzeme kullanılarak 70°C 1/1 Kül/NaOH oranında 24 saat kristalizasyon sonunda elde edilen ürünün ana faz yapısının İsimlendirilmemiş zeolit ($0,8CaO{\cdot}0,2Na_2O{\cdot}Al_2O_3 3,0SiO_2{\cdot}6H_2O$), Zeolit X ve Fajasit yapılarından oluştuğu belirlenmiştir. Kemerköy külünün ön işlemi (HCl liçi) sonrasında elde edilen sentez ürününün ise Kalsit ($CaCO_3$), İsimlendirilmemiş zeolit ve Fajasit oluştuğu saptanmıştır. Elde edilen bu düşük miktarda zeolitik malzeme içeren ürünün (yaklaşık %35) nispeten düşük düzeydeki KDK değerinin sebebi yüksek miktarda içerdiği kalsiyumdan geldiği bu kalsiyumun zeolit oluşumunu engellediği söylenebilir. Sentez ürününde faujasite tespit edilmesi uçucu küldeki yüksek Ca içeriğinin zeolit dönüşümünü azaltmasının külün 4,0 M HCl ile yıkanması ve böylece yüksek Ca içeriğinin sentezleme sırasında kalsiyumlu silikat yapılarının (katoit, hibschite) gelişmesinin engellenmesi ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır.

- Asit liçi ile ön işlemden geçirme Soma uçucu külün sentezlenmiş ürününün KDK değerinde yaklaşık 3,6, Yatağan külünden elde edilende 1,2 ve Kemerköy külünden elde edilende ise 2,7 oranında bir artış sağlanmıştır.

- Zeolit mineralleri kristalografik yapıları nedeniyle boşluk ve kanallarına su buharını kolaylıkla alabilmekte ve zeolitik malzeme hakkında bir ön bilgi vermektedir. Bu nedenle orijinal küllere, her bir işlem sonunda elde edilen malzemelere ve üretilen zeoitik ürünlere su buharı tutma (adsorpsiyon) ve normal koşullarda aldığı suyu kaybetme (desorpsiyon) testleri yapılmıştır. 70°C'de 24 saat kristalizasyon sonrasında farklı uçucu kül/NaOH oranları (1/1, 1/1,2; 1/1,4, 1/1,6 ve 1/1,8) kullanılarak sentezlene malzemenin su adsorplaması sırasıyla %26,05, %24,40, %22,13, %21,56 ve %19,24 olarak belirlenmiştir.

Uçucu kül/NaOH oranının düşmesiyle aynı KDK değerlerinde olduğu gibi benzer sonuçlar elde edilmiş su adsorpsiyon değerleri düşmüştür.

- 120-200°C aralığında üretilen zeolitik malzemenin su adsorpsiyon testleri sonucunda, en yüksek değere 120°C'de 8 saatlik kristalizasyon işlemi sonrasında ve 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında ulaşılmıştır. 200°C'de ise (aynı süre ve oranda) malzeme yaklaşık olarak %13 civarında su buharı adsorbe etmiştir. 120°C'de kül/NaOH oranı azaldıkça örneklerin adsorbe ettiği su miktarında azalma meydana gelmiştir. 140-200°C'de denenen bütün şartlarda su adsorpsiyonu %9-16 aralığında değişmektedir. Buna göre 120, 140, 160, 180 ve 200°C sıcaklıklarda 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında ve 8 saat kristallenme süresi şartında sentezlenen örneklerin 168 saatlik adsorpsiyon testleri sonunda su adsorpsiyon değerleri sırası ile %19,04, %12,05, %14,27, %13,42 ve %13,12 olarak belirlenmiştir.

- Zeolitik malzeme sentezi sonrasında yapılan, Soma uçucu kül örneği kullanılarak düşük sıcaklıkta füzyon hidrotermal yöntemi kullanılarak 100°C'de 1/1,2 uçucu kül/NaOH oranında 24 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 72,84 µm ortalama tane boyutu ise 34,38 µm, 100°C'de 1/1,2 uçucu kül/NaOH oranında 72 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 82,89 µm ve ortalama tane boyutu 40,90 µm olarak bulunmuştur altında bulunduğu belirlenmiştir.

- Yine Soma uçucu kül örneği kullanılarak yüksek sıcaklıkta füzyon hidrotermal yöntemi kullanılarak 160°C'de 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında 4 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 148,69 µm ortalama tane boyutu ise 60,15 µm, 180°C'de 1/1,8 uçucu kül/NaOH oranında 4 saat sentezi yapılan ürünün %90'nı 173,32 µm ve ortalama tane boyutu 70,13 µm olarak bulunmuştur.

- Çalışmada doğrudan hidrotermal yöntemi kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda NaOH derişimi, sıcaklığın ve kristalizasyon süresinin etkisi araştırılmış olup en yüksek KDK değerlerine sahip ürün 120^{o}C'de 1 M NaOH derişiminde 12 saat kristallendirme süresinde elde edilmiştir. Deneyler 120-

240^{o}C'de aralığında çeşitli sıcaklıklarda, kristalizasyon sürelerinde (6 ve 12 saat) ve NaOH derişimlerinde (0,5, 1,0 ve 2,0 M NaOH) yapılmıştır. Bu şartlarda Soma külünden elde edilen zeolitik malzemenin KDK yaklaşık olarak 89,23 meq/100 g'dır.

- Yukarıdaki deneysel şartlar kullanılarak elde edilen en yüksek KDK'li ürünün (120^{o}C, 1,0 M NaOH ve 12 saat süre) faz yapısı Sodyum Alüminyum Oksit Hidrat ($Na_2Al_{22}O_{34}\cdot 2H_2O$), Kalsiyum Silikat Hidroksit Hidrat ($Ca_{4,5}Si_6O_{15}(OH)_3\cdot 2H_2O$), Kuvars ($SiO_2$), İsimlendirilmemiş zeolit ($1{,}08Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 1{,}68SiO_2 1{,}8H_2O$), Fajasit ($Na_{14}Al_{12}Si_{13}O_{51}\cdot 6H_2O$).

- Zeolitik malzemelerin kullanım alanlarından biri sıvı atık sulardan veya asidik maden suyu drenajlarından ağır metallerin uzaklaştırılması ve bu asidik sıvıların nötralizasyonu şeklindedir. Elde edilen sonuçlar ışığında Yatağan uçucu külünün doğrudan sentezlenerek zeolitik malzeme üretimi diğer iki termik santral külünden daha avantajlıdır. Soma ve Kemerköy küllerinden yüksek katyon değişim kapasitesine sahip ürün elde edebilmek için mutlaka ön işlemden geçmesi gerekiyor. İçerdikleri yüksek kalsiyumu uzaklaştırmada en etkin yöntem asit liçi olup bu da üretim maliyetini oldukça artıracaktır. Ancak bu ön işlemden sonra Soma külünden oldukça yüksek KDK değerine sahip zeolitik malzeme elde edilebilmiştir. Sonuç olarak Yatağan külüne herhangi bir ön işlem yapmadan, Soma külüne ise HCl liçi işlemi uyguladıktan sonra alkali füzyon hidrotermal sentez yöntemi ile yüksek KDK değerlerinde zeolitik ürünler üretmek mümkün olmakta ve bu ürünler ancak o zaman atık sıvı veya asidik maden drenaj sularından metal iyonların uzaklaştırılmasında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Adamczyk, Z., Bialecka, B., (2005). Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Polish Coal Fly Ash. *Polish Journal of Environmental Studies*, *14*, *6*, 713-719.

Alvarez-Ayuso, E., Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Moreno, N., Izquierdo, M., Font, O., Moreno, T., Diez, S., Vazquez, E., Barra, M.,(2007). Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes. *Journal of Hazardous Materials*, *154*, 1-3, pp. 175-183.

Amoros, D.,(2002). Application of Zeolitic Material Synthesised from Fly Ash to the Decontamination of Waste Water and Flue Gas, *Journal of Chemical Technology and Biotechbology*, *77*, 292-298

Andini, S., Cioffi, R., Colangelo, F., Grieco, T., Montagnaro, F., Santoro, L., (2008). Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Management, 28*, 416–423.

Apiratikul, R., Pavasant, P., (2008). Sorption of Cu^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash. *Chemical Engineering Journal, 144,* 2, Pages 245‑258

Amrhein, A., Haghnia, G, Kim, T, Mosher, M., Gagajena R. C., Amanios, T., Torre, L., (1996). Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. *American Chemical Society, 30*, No 3, 735-742

ASTM C 618-08, (2008). *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete*, American Society for Testing and Materials.

Baerlocher, C. H., McCusker, L. B. ve Olson, D. H. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types (sixth revised edition)*. Structure Commission of the ınternational Zeolite Association.

Barrer, R. M., (1978). *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves London* ; New York : Academic Press.

Barrer, R. M., (1982). *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, England Chapter 5.

Barrett, P. A., Huo, Q. S., Stephenson, N. A.(2007). Recent advances in low silica zeolite synthesis. From Zeolites to Porous MOF Materials–the 40th Anniversary of International Zeolite Conference. *Elsevier B. V.*, pp.250-257.

Bayat, O., (1998). Characterisation of Turkish Fly Ashes. *Fuel 77*, No. 900, 1059-1066.

Belardi, G., Massimilla, S., Piga, L., (1998). Crystallization of K–L and K–W zeolites from fly-ash. *Resources, Conservation and Recycling, 24*, 167–181.

Belviso, C., Cavalcante, F., Fiore, S., (2007). Synthesis of zeolites from coal fly ash by hydrothermal process with salt and distilled water. Potential utilization to the reduce amount of heavy metals in contaminated areas. *Geophysical Research Abstracts, 9*, 02233.

Berkgaut, V., Singer, A. (1995). Selectivity For Different Cations Of Zeolite-Containing Hydrothermally Treated Fly Ash. H. G. Karge and J. Weitkamp (Ed.). Zeolite Science 1994: Recent Progress and DiscussionsStudies in Surface Science and Catalysis, 98. *Elsevier Science B. V.*, pp.211-212.

Breck, D. W., (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure*, Chemistry and Uses, Wiley, New York Chapters 1–4.

Catalfamo, P., Di Pasquale, S., Corigliano, F. (1997). Influence of the calcium content on the coal fly ash features in some innovative applications. Goumans/Senden/van der Sloot, (Ed.). *Waste Materials in Construction: Putting Theory into Practice*. Elsevier Science B. V. pp.599-602.

Chang, H. L., Shih, W. H., (1995). Conversion of fly ash to zeolites for waste treatment. *Ceram. Trans., 61*, 81–88.

Chareonpanich, M., Namto, T., Kongkachuichay P., Limtrakul, J.,(2004). Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Lignite Fly Ash and Rice Husk Ash. *Fuel Processing Technology, 85*, 1623-1634.

Chen, J., Kong, H., Wu, D., Hu, Z., Wang, Z., Wang, Y., (2006). Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science, 300*, 491–497.

Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S. and Filipan, T., (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *War. Res., 31*, No. 6, pp., 1379-1382.

Çetinel, G., Esenli, F. ve Baş, H.,(1996). *Diğer Endüstri Mineralleri 1, Yeni 5 yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyon Raporu*, DPT No:2421, Ankara

Çetinel, G., (1993). *Dünya'da ve Türkiye'de Zeolit*, Maden Teknik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara

Derkowski, A., Franus, W., Beran, E., Czímerová, A., (2006). Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology, 166*, 47–54.

Fan, Y., Zhang, F. S., Zhu, J., Liu, Z., (2008). Effective utilization of waste ash from MSW and coal co-combustion power plant Zeolite synthesis. *Journal of Hazardous Materials, 153*, 382–388.

Fisher, G. L, Natusch, D., In: Clarence, K., (Ed). (1979). *Analytical Methods for Coal and Coal Products III*, Academic Press, USA.

Fischer, G. L., Natusch, D. F. S., (1978). Size Depence of the Physical and Chemical Properties of Coal Flyash, *Anal. Methods Coal Prod, 3*, 489-541.

Flanigen, E. M., (1980). Molecular sieve zeolite technology-the first twenty five years, *Pure&Appl. Chem., 52*, 2191-2211

Flanigen, E. M., (2001). *Zeolites and Moleculer Sieves: An Historical Perspective, Introduction to Zeolite Science and Practice*. H. V Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (Ed.), Elsevier, New York, p 13-33

Fukui, K., Nishimoto, T., Takiguchi, M. and Yoshida, H., (2006). Effects of NaOH Concentration on Zeolite Synthesis from Fly Ash with a Hydrothermal Treatment Method. *Kona No.24*, 183-191.

Görhan, G., Kahraman, E., Başpınar, M. S. ve Demir, İ., (2009). Uçucu Kül Bölüm II: Kimyasal, Mineralojik ve Morfolojik Özellikler, *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi 5, 2*, 33-42

Gören, R., Aslankaya, E. and Avşar, Y., (2005). Solubility of Ca, Mg and Fe From Fly Ash In HCI Solutions. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.*

Gross, M., Soulard, M., Caullet, P., Patarin, J., Saude, I., (2007). Synthesis of Faujasite from Coal Fly Ashes Under Smooth Temperature and Pressure Conditions: A Cost Saving Process. *Microporous and Mesoporous Materials, 104*, 67-76.

Grutzeck, M. W., (1997). Zeolites Synthesized from Class F Fly Ash and Sodium Aluminate Slurry. *J. Am. Ceram. Soc.,80* [9] 2449–2453.

Hemni, T., (1987). Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from waste coal ash. *Soil Sci. Plant Nutr. Tokyo*, *33* (3), 517– 521.

Hèquet, V., Ricou, P., Lecuyer, I., Le Cloirec P., (2001). Removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} in aqueous solutions by sorption onto mixed fly ash. *Fuel, 80*, 851-856.

Hollman, G. G., Steenbruggen, G., Janssen-Jurkovicova, M., (1999). A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash. *Fuel, 78*, 1225–1230.

Höller, H., Wirsching, U., (1985). Zeolites formation from fly ash. *Fortschr. Mineral., 63*, 21– 43.

Hsu, T. C., Yu, C. C., Yeh, C. M., (2008). Adsorption of Cu^{2+} from water using raw and modified coal fly ashes. *Fuel, 87*, 1355–1359.

Hui, K. S., Chao, C. Y. H., (2006). Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials, 88*, 145–151.

Hui, K. S., Chao, C. Y. H., Kot, S. C., (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials B, 127*, 89–101.

Inada, M., Eguchi, Y., Enomoto, N., Hojo, J., (2005). Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica–alumina composition. *Fuel, 84*, 299–304.

Jentys, A., Lercher, J. A, (2001). *Techniques of Zeolite CharacterizationIntroduction to Zeolite Science and Practice*, H. V Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (Ed.), Elsevier, New York, p:345-386

Jha, V. K., Matsuda, M. and Miyake, M., (2008). Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+}. *Journal of Hazardous Materials, 160,* (1), pp. 148-53.

Juan, R., Hernández, S., Andrés, J. M., Ruiz, C., (2007). Synthesis of granular zeolitic materials with high cation exchange capacity from agglomerated coal fly ash. *Fuel*, *86*, 1811–1821.

Juan, R., Hernandez, S., Querol, X., Andres, J. M. and Moreno, N., (2002). Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, *77*, pp. 299-304.

Kantiranis, N., Filippidis, A., Mouhtaris, Th., Paraskevopoulos, K. M., Zorba, T. Squires, C., Charistos, D., (2006). EPI-type zeolite synthesis from Greek sulphocalcic fly ashes promoted by H_2O_2 solutions. *Fuel, 85*, 360–366.

Kim, W., Jung, S. H., Ahn, B. J. (1997). Synthesis of Na-P1 Zeolite from coal fly ash. *Journal of Ind. and Eng. Chemistry,* 3, pp.185-190.

Komnitsas, K., Zaharaki, D., (2007). Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering, 20*, 1261–1277.

Koukouzas, N., Vasilates, C., Itskos, G. S., Mautsatsou, A., (2009). Characterization of Zeolitic Materials and Their Potential Use in Wastewater Treatment. USA, 2009 World of Coal Ash Conference.

Kumar, P., Mal, N., Oumi, Y., Yamana, K., Sano, T., (2001). Mesoporous materials prepared using coal fly ash as the silicon and aluminium source. *J. Mater. Chem., 11*, 3285–3290.

Kurama, H. (1994). *Doğal Zeolit (Klinoptiolit) ile Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması*. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Lin, C. F., His, H. C., (1995). Resource recovery of waste fly ash: Synthesis of zeolite-like materials. *Environ. Sci. Technol., 29*, 4, 1109– 1117.

Mattigod, S. V., Dhanpat, R., Eary, L. E., Ainsworth, C., (1990). Geochemical factor controlling the mobilization of inorganic constituents from fosil fuel combustion residues: 175 review of the major elements. *Journal of Environ. Qual., 19*, 188-201.

McCusker, L. B., Baerlocher, C., (2001). *Zeolite Structure Introduction to Zeolite Science and Practice*, H. V Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (Ed.), Elsevier, New York, p 37-67.

Mishra, T. Tiwari, S. K., (2006). Studies on sorption properties of zeolite derived from Indian fly ash. *Journal of Hazardous Materials B, 137*, 299–303.

Miyake, M., Tamura, C., Matsuda, M., (2002). Resource Recovery of Waste Incineration Fly Ash: Synthesis of Zeolites A and P. *J. Am. Ceram. Soc.,85* [7] 1873–75.

Molina, A., Poole, C., (2004). A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. *Minerals Engineering, 17*, 167–173.

Mondragon, F., Rincon, F., Sierra, L., Escobar, C., Ramirez, J., Fernandez, J., (1990). New perspectives for coal ash utilization: synthesis of zeolitic materials. *Fuel, 69*, 263– 266.

Moriyama, R., Takeda, S., Onozaki, M., Katayama, Y., Shiota, K., Fukuda, T., Sugihara, H., Tani, Y., (2005). Large-scale synthesis of artificial zeolite from coal fly ash with a small charge of alkaline solution. *Fuel, 84*, 1455–1461.

Mouhtaris, Th., Charistos, D., Kantiranis, N., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Tsirambidis, A., (2003). GIS-type zeolite synthesis from Greek lignite sulphocalcic fly ashes promoted by NaOH solutions. *Microporous and Mesoporous Materials, 61*, 57–67.

Moutsatsou, A., Protonotarios, V., (2006). Remediation of polluted soils by utilizing hydrothermally treated calcareous fly ashes. *China Particuology, 4*, No. 2, 65-69.

Moutsatsou, A., Stamatakis, E., Hatzitzotzia, K., Protonotarios, V., (2006). The utilization of Ca-rich and Ca–Si-rich fly ashes in zeolites production. *Fuel, 85*, 657–663.

Murayama, N., Takahashi, T., Shuku, K., Lee, H., Shibata, J., (2008). Effect of reaction temperature on hydrothermal synthesis of potassium type zeolites from coal fly ash. *International Journal of Mineral Processing*, *87*, No. 3-4, pp. 129–133.

Murayama, N., Yamamoto, H. and Shibata, J., (2002). Zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal reaction using various alkali sources. *J. Chem. Technol. Biotechnol, 77*, pp.280-286.

Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J., (2002). Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process., 64*, 1–17.

Ngamcharussrivichai, C., Chatratananon, C., Nuntang, S., Prasassarakich, P., (2007). Adsorptive removal of thiophene and benzothiophene over zeolites from Mae Moh coal fly ash. *Fuel, 87*, Issues 10‑11, pp. 2347‑2351

Ojha, K., Pradhan, N. C., Samanta, A. N., (2004). Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bull. Mater. Sci., 27*, No. 6, pp. 555–564.

Otal, E., Vilches, L. F., Moreno, N., Querol, X., Valea, J., Fernandez-Pereiraa, C., (2005). Application of zeolitised coal fly ashes to the depuration of liquid wastes. *Fuel, 84*, 1440–1446.

Park, M., Choi, J., (1995). Synthesis of phillipsite from fly ash. *Clay Sci., 9*, 4, 219–229.

Penilla, R. P., Bustos, A. G., Elizalde, S. G., (2006). Immobilization of Cs, Cd, Pb and Cr by synthetic zeolites from Spanish low-calcium coal fly ash. *Fuel, 85*, 823–832.

Perić, J., Trgo, M., Vukojević Medvidović, N., (2004). Removal of zinc, copper and lead bynatural zeolite A comparison of adsorption isotherms. *Water Research, 38*, 1893–1899.

Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andrés, J. M., López-Soler, A., Ayora, C., Medinaceli, A. and Valero, A., (2007). Synthesis of high ion exchange zeolites from coal fly ash. *Geologica Acta, 5*, No:1, 49-57.

Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simon, M., (2006). Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere, 62*, 171–180.

Querol, X., Moreno, N., Umaňa, J. C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., Plana, F., (2002). Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology, 50*, 413– 423.

Querol, X., Moreno, N., Umaňa, J. C., Juan, R., Hernández, S., Fernandez-Pereira, C., Janssen, M., Garcia-Martinez, J., Linares-Solano, A., Carloza-Amoros, D. (2002). Application of zeolitic material synthesis from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77*, 292-298

Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., López-Soler A., (1997). Snthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel, 76*, No. 8, pp. 793-799.

Querol, X., Stuey, A., Lopez, Soler, A., Plana, F., (1997). A fast method for recycling fly ash: Microwave assisted zeolite synthesis. *Environ. Sci. Tecnol, 31*, 2527-2533

Querol, X., Umaňa, J. C., Plana, F., Alastuey, A., López-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M. J., Garcia-Rojo, E., (1999). Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. *Fuel, 80*, 857-865.

Rayalu, S., Meshram, S. U., Hasan, M. Z., (2000). Highly Cristalline Faujasitic Zeolites from Flyash. *Journal of Hazardous Materials, B77*, 123-131.

Ricou-Hoeffer, P., Lecuyer, I. and Le Cloirec, P., (2001). Experımental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash. *Wat. Res,. 35*, No. 4, pp. 965-976.

Rios, C. A., Williams, C. D., Roberts, C. L., (2008). Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, *156*, pp. 23-35.

Rungsuk, D., Apiratikul, R., Pavarajarn, V., Pavasant, P., (2006). Zeolite Synthesis from fly ash from coal-fired power plant by fusion method. *The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment* (SEE 2006)"

S. Wang, M. Soudi, L. Li, Z. H. Zhu (2006). Coal ash conversion into effective adsorbents for removal of heavy metals and dyes from wastewater. *Journal of Hazardous Materials B, 133*, 243–251.

Scott, J., Guang, D., Naeramitmarnsuk, K., Thabuot, M., Amal, R., (2001). Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol, 77*, pp.63-69.

Shawabkeh, R., Al-Harahsheh, A., Hami, M., Khlaifat, A., (2004). Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater. *Fuel, 83*, 981–985.

Shigemoto, N., Shirakami, S., Hirano, S., Hayashi, H., (1992). Preparation and characterisation of zeolites from coal fly ash. *Nippon Kagaku Kaishi, 5*, 484– 492.

Shigemoto, N., Hayashi, H., Miyaura, K., (1993). Selective formation of Na-X, zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *J. Mater. Sci., 28*, 4781– 4786.

Shigemoto, N., Sugiyama, S., Hayashi, H., (1995). Characterization of Na-X, Na-A, and coal fly ash zeolites and their amorphous precursors by IR, MAS NMR and XPS. *J. Mater. Sci., 30*, 5777– 5783.

Somerset, V., Petrik, L., Iwuoha, E., (2008). Alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites 3: The removal of mercury and lead ions from wastewater. *Journal of Environmental Management, 87*, 125–131.

Somerset, V. S., Petrik, L. F., White, R. A., Klink, M. J., Key, D., Iwuoha E. I., (2005). Alkaline hydrothermal zeolites synthesized from high SiO2 and Al2O3 co-disposal fly ash filtrates. *Fuel, 84*, 2324–2329.

Somerset, V. S., Petrik, L. F., White, R. A., Klink, M. J., Key, D., Iwuoha, E., (2004). The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites. *Talanta, 64*, 109–114.

Steenbruggen, G., Hollman, G. G., (1998). The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products. *Journal of Geochemical Exploration, 62*, 305–309.

Sutarno., Arryanto, Y., (2007). Synthesis of Faujasite from Fly Ash and its Applications for Hydrocracking of Petroleum Distillates. *Bulltein of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2* 2-3, 45-51.

Tanaka, H., Sakai, Y., Hino, R., (2002). Formation of Na-Z and –X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolite. *Material Research Bulletin, 37*, 1873-1884.

Temuujin, J., Okada, K., MacKenzie, K. J. D., (2002). Zeolite formation by hydrothermal treatment of waste solution from selectively leached kaolinite. *Materials Letters, 52*, 91–95.

Terzano, R., Spagnuolo, M,. Medici, L., Tateo, F,. Ruggiero, P., (2005). Zeolite synthesis from pre-treated coal fly ash in presence of soil as a tool for soil remediation. *Applied Clay Science, 29*, 99–110.

TS EN 197-1, (2002). *Çimento-Bölüm 1: Genel Çimentolar-Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri*, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Vucinic, D., Miljanovic, I., Rosic, A., Lazic, P., (2003). Effect of Na2O/SiO2 mole ratio on the crystal type of zeolite synthesized from coal fly ash. *J. Serb. Chem. Soc. 68*, (6), 471–478 JSCS-3063.

Wajima, T., Kuzawa, K., Ishimoto, H., Tamada, O. and Nishiyama, T., (2004). The synthesis of zeolite-P, Linde Type A, and hydroxysodalite zeolites from paper sludge ash at low temperature (80°C): Optimal ash-leaching condition for zeolite synthesis. *American Mineralogist, Volume 89*, pp. 1694.1700.

Wang, C. F., Li, J. S., Wang, L. J., Sun, X. Y., (2007). Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. *Journal of Hazardous Materials, 155*, Issues 1‑2, pp. 58‑64

Wang, S., Li, L., Zhu, Z. H., (2007). Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials B139*, 254–259.

Wang, Y. F., Lin, F., Pang W. Q.,(2007). Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials, 142*, 160–164.

Walek, T., Saito, F., Zhang, Q., Kano, J., (2007). Zeolite Synthesis from Fly Ash: Current Processes and Their Benefits and Drawbacks. *Bull. Inst. Adv. Process*, Japan, 86-95.

Weller, M. T., Dann, S. E., (1998). Hydrothermal synthesis of zeolites. Current Opinion in Solid State. *Materials Science, 3*,137-l43.

Wu, D., Sui, Y., Chen, X., He, S., Wang, X., Kong, H., (2007). Changes of mineralogical–chemical composition, cation exchange capacity, and phosphate immobilization capacity during the hydrothermal conversion process of coal fly ash into zeolite. *Fuel, 87*, Issues 10‑11, pp. 2194‑2200

Wu, D., Sui, Y., He, S., Wang, X., Li, C., Kong, H., (2008). Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, *155*, Issue 3, pp. 415-423

Wu, D., Zhang, B., Yan, L., Kong, H., Wang, X., (2006). Effect of some additives on synthesis of zeolite from coal fly ash. *Int. J. Miner. Process 80*, 266–272.

Yankin, W., Yonglog, G., Zhihua, Y., Hesheng, C. and Querol, X., (2003). Synthesis of Zeolites Using Fly Ash and Their Application in Removing Heavy Metals from Waters. *Science in China (Series D), 46*, No.9.

Yao, Z., Tamura, C., Matsuda, M., Miyake, M., (1999). Resource recovery of waste incineration fly ash: Synthesis of tobermorite as ion exchanger. *J. Mater. Res.,14*, No. 11, 4437-4442.

Yaping, Y., Xiaoqiang, Z., Weilan, Q., Mingwen, W., (2008). Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash. *Fuel, 87*, Issues 10‑11, pp. 1880‑1886.

Zeng, R., Umaňa, J. C., Querol, X., Lopez-Soler, A., Plana, F., Zhuang, X., (2002). Zeolite synthesis from a high Si–Al fly ash from East China. *J. Chem. Technol. Biotechnol, 77*, pp.267-273.