

**DOĞAL ZEOLİTLERDE
AZOT ADSORPSİYONU**

İLKNUR ÖZKIRIM
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Haziran – 2002

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İlknur Özkırım'ın "Doğal Zeolitlerde Azot Adsorpsiyonu" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **28.09.**2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
Üye : Prof. Dr. Önder ORHUN
Üye : Yrd. Doç. Dr. Tefik ÜNALDI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **11.09.**.....2002 tarih ve **...31/13**..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
MÜDÜRÜ

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ADSORPTION OF NITROGEN ON NATURAL ZEOLITES

İLKNUR ÖZKIRIM

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2002, 72 pages

Gas adsorption is an important method for the characterisation of porous materials. Adsorption of nitrogen is the method generally used for the determination of porous solids. The adsorption of various gases by natural and modified natural zeolites stems from the layers they have in their structures. Zeolites having different channel dimension, behaving like molecular sieves adsorb various gases selectively. Because of these features, they are used in the process of industrial gas separation.

In this study, nitrogen adsorption characteristics of the natural zeolites of Manisa-Gördes were examined. The modified forms of natural zeolites from Manisa-Gördes, were prepared in three different normalites (0,1, 0,5, and 1 N) Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^{+} , K^{+} and Na^{+} by using basic solution with the method of Batch. The density, specific surface area and pore diameters of these forms were characterised by determining the nitrogen adsorption.

In order to increase the consumption level and the market share of the natural zeolites, it is suggested that emphasis should be given to zeolite characterisation studies, well characterised samples need to be used in research oriented applications and market improvement studies need to be focus on application areas where the material cost of natural zeolites would be exploited.

Keywords: Adsorption of Nitrogen, Clinoptilolite, Natural Zeolite, Adsorption Isotherms

TEŞEKKÜR

Gerek Yüksek Lisans eğitimim esnasında, gerekse laboratuvar ve tez aşamasında yardımlarını benden esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na teşekkürlerimi sunarım.

Deney aşamasında yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Meryem SAKIZCI'ya, Arş. Gör. Sedef DİKMEN'e ve çalışmalarım esnasında bana destek olan sayın Robert VIRT'A'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, yaşamım boyunca hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, beni her zaman destekleyen aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	4
2.1. Giriş	4
2.2. Adsorpsiyon Tipleri	6
2.3. Adsorpsiyon İzotermi	7
2.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi	7
2.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi	7
2.3.3. BET adsorpsiyon izotermi.....	10
3. ZEOLİTLER	13
3.1. Giriş	13
3.2. Zeolitlerin Temel Yapı ve Özellikleri	14
3.3. Klinoptilolit.....	18
3.4. Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları İle İlgili Olarak Yararlanılan Fonksiyonel Özellikleri	21
3.4.1. Gaz adsorpsiyonu	21
3.4.2. Nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu	22
3.4.3. İyon değiştirme özelliği	23
3.4.4. Doğal zeolitlerin katalitik özellikleri	24
3.5. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları	24
3.5.1. Kirlilik kontrolü	24
3.5.1.1. Radyoaktif atıkların temizlenmesi	24

3.5.1.2. Atık suların temizlenmesi	25
3.5.1.3. Baca gazlarının temizlenmesi	25
3.5.1.4. Petrol sızıntılarının temizlenmesi	25
3.5.1.5. Oksijen üretimi	26
3.5.2. Enerji	26
3.5.2.1. Kömür	26
3.5.2.2. Doğal gazların saflaştırılması	26
3.5.2.3. Güneş enerjisinden faydalanma	26
3.5.2.4. Petrol ürünleri üretimi.....	27
3.5.3. Tarım ve hayvancılık	27
3.5.3.1. Gübreleme ve toprak hazırlanması	27
3.5.3.2. Tarımsal mücadele	28
3.5.3.3. Toprak kirliliğinin kontrolü	29
3.5.3.4. Besicilik	29
3.5.3.5. Organik atıkların muamelesi	29
3.5.3.6. Su kültürü	29
3.5.4. Madencilik	30
3.5.4.1. Maden yataklarının aranması	30
3.5.5. Diğer kullanım alanları	30
3.5.5.1. Kağıt endüstrisi	30
3.5.5.2. İnşaat sektörü	30
3.5.5.3. Sağlık sektörü	30
3.5.5.4. Deterjan sektörü	31
3.6. Zeolit Rezervleri	31
3.6.1. Dünyadaki Zeolit Rezervleri	31
3.6.2. Türkiye'deki Zeolit Rezervleri	31
4. AZOT	34
4.1. Doğada Bulunuşu	34
4.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	35
4.3. Elementer Azot (N ₂) Eldesi ve Kullanım Alanları	36
4.4. Azot Gazının Çevreye Etkileri	37

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
5.1. Doğal Zeolitin İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması	39
5.2. Doğal Zeolitlerin İyon Değiştirilmiş Formlarının Yoğunluk Tayini	40
5.3. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analiz Cihazı	40
5.4. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Tekli ve Çoklu Nokta BET ile Langmuir Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri	43
5.5. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Ortalama Gözenek Çaplarının bulunması	45
6. DENEY SONUÇLARI.....	46
6.1. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Yoğunlukları	46
6.2. Tekli ve Çoklu Nokta BET ile Langmuir Özgül Yüzey Alanları ve İzoterm Eğrileri	46
6.3. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Ortalama Gözenek Çapları	48
7. TARTIŞMA VE SONUÇ	49
KAYNAKLAR.....	51
EKLER.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi	11
3.1. SiO ₄ veya AlO ₄ dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi	13
3.2. Klinoptilolit'in şematik görünümü	20
3.3. Klinoptilolit mineralinin şematik görünümleri	20
3.4. Klinoptilolit mineralinin SEM görüntüleri	21
3.5. Desikantların ve zeolitlerin nem çekme özellikleri	23
3.6. Zeolitlerin katyon değiştirme kapasitelerinin (KDK), bazı toprak türleri ile kıyaslanması	27
3.7. Yıkama ve yağmur suları ile değişik toprak türlerinde NH ₄ ⁺ iyonlarının uzaklaştırılmasının zamanla değişimi	28
4.1. Doğada azot çevrimi	34
5.1. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı iyon değişim Sistemi	39
5.2. Nova 2200 yüksek hızlı sorpsiyon analiz cihazı	41
E.1. 0,1 N Na ⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	58
E.2. 0,5 N Na ⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	59
E.3. 1 N Na ⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	60
E.4. 0,1 N Li ⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	61
E.5. 0,5 N Li ⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	62
E.6. 1 N Li ⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	63
E.7. 0,1 N Ca ²⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	64
E.8. 0,5 N Ca ²⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	65
E.9. 1 N Ca ²⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	66
E.10. 0,1 N K ⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	67
E.11. 0,5 N K ⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	68
E.12. 1 N K ⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	69
E.13. 0,1 N Mg ²⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	70
E.14. 0,5 N Mg ²⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	71
E.15. 1 N Mg ²⁺ iyonik formunun izoterm eğrisi	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları	8
3.1. Zeolitlerin sınıflandırılması	15
3.2. Zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri	18
3.3. Klinoptilolit e ait bazı bilgiler	19
3.4. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri	32
4.1. Azotun fiziksel özellikleri	35
6.1. Doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formlarının yoğunlukları	46
6.2. Doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formlarının yüzey alanları	47
6.3. Doğal zeolit ve iyonik formlarının ortalama gözenek çapları	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

BET	: Brunauer, Emmet ve Teller
HC	: Hidrokarbonlar
NO _x	: Azotoksitler
Eş	: Eşitlik
İDK	: İyon değiştirme kapasitesi
LZC	: Light Zeolite Concrete
PSA	: Basınç-Salınım-Adsorpsiyon

1. GİRİŞ

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır [1]. Hava kirliliği, çeşitli boyutlarda katı tanecikler içeren ve istenmeyen kimyasal bileşimdeki gazın atmosfere salınması olarak tanımlanmaktadır. Hava kirliliğine neden olan üç ana kaynak ulaşım, ısınma ve endüstri tesisleridir.

Hava kirliliğini azaltmak için bir takım çalışmalar yapılmıştır. 1947'den bu yana alüminasilikat yapıları zeolitler ve sentetik moleküler elekler katalizör olarak bulunarak geliştirilmişlerdir [2].

Egzoz gazlarının temizlenmesi için yapılan bir başka çalışma ise; Ba, Cs, Na ve Li formundaki Y zeoliti üzerinde NO_x adsorpsiyonudur. Bu çalışma sonucunda NO_x adsorpsiyon kapasiteleri $\text{BaY} > \text{CsY} > \text{NaY} > \text{LiY}$ olarak bulunmuştur [3].

Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorplama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir [1].

Zeolitler adsorbent olarak arıtma ve ayırma işlemlerinde kullanılırlar. Arıtma, gaz yada sıvı bir akım içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulmasıdır. Arıtma uygulamaları, zeolitlerin polar yada polarize olabilen moleküllere karşı gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesi ve seçicilik özelliğine, ayırma işlemleri ise zeolitlerin molekül eleme özelliğine, gözenek boyutuna ve zeolit yüzeyin seçiciliğine dayanır.

Havadan oksijen eldesi PSA (Basınç-Salınım-Adsorpsiyon) ilkesi ile gerçekleştirilir. Zeolit kullanılarak havanın bileşenlere ayrılması zeolit yüzeyinin azotu, oksijene göre seçici olmasına dayanır. Hava içerisindeki oksijen ile azotun birbirlerinden ayrılması, bu moleküllerin boyutları arasındaki farklılıktan değil, azotun kuadropol momentinin zeolit içindeki katyonlarla etkileşmesi sonucu zeolit azota karşı seçici olmasını sağlar. PSA işlemiyle %50-93 arasındaki saflıkta oksijen ile %99,5-%99,9 saflıkta azot üretilebilmektedir [4]. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal

zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle, şabazit de kullanılabilir görülmektedir [1].

Tarımsal uygulamalarda azotlu gübreler kullanıldığında, yüzey ve yer altı sularında azot kirlenmesine yol açar ve kullanılmaları sakıncalıdır. Azotlu gübreler doğal zeolitlerle (Klinoptilolit) kullanıldığında azot kirliliği önemli ölçüde azalır ve toprağın katyon değişim kapasitesini artırır. Eğer azot kapasiteli doğal zeolitler tarım alanında kullanılırsa, maliyetler düşer ve azot kullanım miktarı azalır [5].

Zeolitler'in tarım alanında kullanılması ile,

Besin maddeleri olan potasyum ve amonyumun kontrollü olarak ve yavaş yavaş toprağa verilmesi sağlanabilmektedir.

Fazla gübre kullanımından kaynaklanan NH_4^+ zehirlenmesi ve bitkilerin yanması önlenabilmektedir.

Gübre olarak toprağa verilen NH_4^+ 'ün suyla yıkanarak topraktan alınıp başka yerlere taşınması önlenerek toprakta kalması sağlanabilmektedir. Böylece; NH_4^+ iyonunun istenmeyen yerlere özellikle çevre sularına (nehirler, göller, yer altı suları) taşınarak çevre kirlenmesine neden olması, zamanla bu kirliliğin istenmeyen sonuçlar vermesi ve bu sulardan NH_4^+ 'ün temizlenmesi için yeni yatırımlar yapılması önlenabilmektedir [1].

Gaz adsorpsiyonu gözenekli malzemelerin geniş bir aralıktaki karakterizasyonu için çok önemlidir. Doğal ve modifiye doğal zeolit numuneleri adsorpsiyonundan elde edilen izotermeler yardımı ile malzeme hakkında bilgi edinilebilir. Günümüzde kalite kontrol ve yeni malzemelerin keşfi için 77 K deki azot adsorpsiyonu kullanılır. Yapılan bir çalışmada gözenekli malzemelerin karakterizasyonu için azot adsorpsiyonu kullanılmıştır ve diğer adsorplayıcıların hiçbirinin gözenekli katıların karakterizasyonu için azot kadar uygun olmadığı sonucuna varılmıştır [6].

Yapılan bir çalışmada; 87 K de Argon adsorpsiyon izotermeleri mezogözenekli malzemeler için elde edilmiş ve Argon izoterm verilerinden hesaplanan mezogözenek boyut dağılımı azot adsorpsiyon izotermelerinden hesaplananlar ile benzer olduğu bulunmuştur. 87 K deki Argon verileri 77 K deki azot ile çok benzer olduğu görülmüştür [7].

Doğal zeolitler ile ilgili yapılacak araştırmalarda iyi karakterize edilmiş doğal zeolit örneklerinin kullanılması önemlidir. *Karakterizasyon* teriminden anlaşılması gereken, malzemenin önerildiği kullanım için önemli olan mineralojik, fiziksel, kimyasal, ısı vb. özelliklerinin tayinidir. Özellikle uygulamaya ve pazar geliştirmeye yönelik girişimlerin araştırma aşamasında, kullanılacak zeolitin gerekli olabilecek miktarlarda ve eş nitelikte sağlanabilecek bir kaynaktan alınması da önem taşır. Aynı mineral adını taşıyan doğal zeolitlerle yapılan çalışmaların gerek tekrarlanabilirliğinde karşılaşılan güçlükler, gerekse araştırma aşamasında ulaşılan sonuçların uygulamaya geçildiğinde benzer ölçüde sağlanamaması, çoğu kez iyi tanımlanmamış doğal zeolit örnekleriyle çalışılmış olmasından kaynaklanmaktadır [8].

Doğal zeolitlerin özellikleriyle, kullanım alanları arasındaki ilişkiler üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Doğal zeolitlerin potansiyel kullanım alanları çok çeşitlidir. Ancak aynı mineral adı ile anılan doğal zeolitlerin bile, farklı kaynaklardan sağlananlarının jeolojik oluşumlarına bağlı olarak farklı özellikler gösterebildiği görülmüştür. Bu farklılıklar doğal zeolitlerin doğrudan kullanımını güçleştirmekte ve önemli rezervi olan zeolit yataklarının öngörülen kullanım alanlarına yönelik olarak seçilmiş özelliklerinin ayrı ayrı incelenmesini gerektirmektedir. Rezervlerin büyüklüğu ve kullanım potansiyeli açasından Türkiye'nin en önemli zeolit kaynağı Batı-Anadolu klinoptilolitleridir.

Bu çalışmada, doğal zeolitler arasında, en geniş ticari uygulama alanına ve rezervlere sahip olan klinoptilolit'in (Manisa-Gördes) modifiye formları hazırlanmıştır. Numunelerin azot adsorpsiyon izoterm eğrileri, Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analiz Cihazı (Quantochrome Nova 2200) ile belirlenmiş, gözenek çapları ve özgül yüzey alanları tayin edilmiştir. Elde edilen verilerden 0,1 N Li⁺ formundaki doğal zeolitin azot gazını diğer formlara göre daha iyi adsorpladığı sonucuna varılmıştır.

2. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

2.1. Giriş

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk araştırmalar 1814'de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında Kayser "*adsorpsiyon*" terimini ileri sürmüştür.

Sabit basınçta bir gazın veya buharın aktiflenmiş bir katı ile teması sonucunda gazın veya buharın hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncın düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay; ya gaz veya buharın katı içinde çözünmesi ya da katı yüzeyine tutunması şeklinde gerçekleşebilir. Bir gaz veya buharın katı ile temas ettirildiği takdirde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına *absorbsiyon* (soğurma), katı yüzey üzerinde tutunması olayına *adsorpsiyon* (yüze tutunma) denir. Absorbsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez sorbsiyon olayından söz edilir. Gaz veya buharı tutan katıya *adsorplayıcı* (adsorbent), katının yüzeyine tutulan gaz veya buhara da *adsorplanan* adı verilir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin yüzeyden ayrılması olayına da *desorpsiyon* olayı denir [4].

En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizlerini verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır [9].

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz ve ya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doyumluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır [10].

Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı adsorpsiyon ısı meydana gelmektedir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimini yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz yada sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

Adsorpsiyon ısı da denilen Adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması Adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı;

$$\frac{\delta \ln P}{\delta T} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.2)$$

şeklinde verilen Clasius-Clapeyron denkleminde hesaplanabilir [9, 11].

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak "gözenek" adı verilir. Genişliği 2 nm den küçük olanlara "mikrogözenek", 2 nm ile 50 nm arasında olanlara "mezogözenek", 50 nm'den büyük olanlara ise "makrogözenek" denir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi "özümlü gözenek hacmi", bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise "özümlü yüzey alanı" adı verilir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özümlü yüzey alanında artacaktır. Bir başka deyişle, özümlü yüzey alanının büyüklüğü özümlü gözenek hacminin ve gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının "gözenek boyut dağılımı" denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özümlü yüzey alanı, özümlü gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [4].

2.2. Adsorpsiyon Tipleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler neticesinde "*kapiler kondenzasyon*" adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona "*fiziksel adsorpsiyon*" veya "*Van der Waals adsorpsiyonu*" denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona "*kimyasal adsorpsiyon*" veya "*aktiflenmiş adsorpsiyon*" adı verilir.

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon şu şekilde kıyaslanabilir;

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyona ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.
2. Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük oranındadır.
3. Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikili sistemin türüne bağlıdır.
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
5. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllu şeklinde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllu veya çok moleküllu tabaka şeklinde gerçekleşebilir.
7. Fiziksel dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan

arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplananın tekrar kazanılması için bazı sistemlerde tercih edilmektedir [4].

2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıklarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basınca ve konsantrasyonu arasındaki bağıntıya "*Adsorpsiyon İzotermi*" adı verilir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi izotermiyle anlaşılır.

2.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (2.3)$$

ampirik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x; m kütlesinin adsorladığı gaz miktarı, P; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Eş.(2.3) ün logaritması alınır;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (2.4)$$

bulunur. Eğer yataya log P, ordinata da $\log \frac{x}{m}$ değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'yi, ordinatı kestiği nokta log k'yı verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k sabitleri belirlenebilir [12].

2.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir'in 1915-1918 yıllarında yayınladığı makale, yüzey biliminde köklü değişikliklere öncülük etti. Langmuir eğer herhangi bir molekül yüzeye çarptığında yoğunlaşıyorsa, buharlaşmadan önce belli bir süre geçmesi gerektiğini ileri sürdü. Bu zaman gecikmesi moleküllerin yüzey katmanında yoğunlaşmasına sebep olur. Bu da adsorpsiyonun sebebi olarak düşünülebilir. Ayrıca Langmuir,

moleküller arasındaki ikinci katta bulunan kuvvetlerin kristal yüzeyinde ve moleküllerin ilk katında bulunan kuvvetlerden daha az olduğunu öne sürmüştür [13].

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak üretilmiştir.

Fiziksel adsorplamada moleküller, yüzeyde fiziksel kuvvetler tarafından tutulur. Bu adsorpsiyonlarda, adsorplanma ısıları düşük değerlerdedir. Adsorplanma sırasında yayılan bu ısılar, gazların yoğunlaşma ısılarına yakın değerlerdedir. Fiziksel adsorplanma ısılarının ölçülmesi ile yüzey alanları ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir. Aşağıdaki çizelgede karbon üzerinde adsorbe olan bazı gazların fiziksel adsorplanma ısıları görülmektedir.

Çizelge 2.1. Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları [14]

Gaz	Karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısısı k.cal/mol
Hidrojen	0.91
Döteryum	0.95
Azot	2.80

Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden çok fazladır. Her iki adsorplama için de birçok çok adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek molekül tabaka halinde olduğunu düşünmüş ve yüzeydeki dinamik denge halini gözönüne alarak kendi adı ile bilinen ünlü denklemini türetmiştir. Langmuir'e göre P basıncındaki bir gazın yüzey ile adsorpsiyon dengesinde olduğu durumda yüzeyin bu gazla örtülü kesri θ ise, yüzeyin çıplak kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Denge durumunda, v_1 adsorplanma hızı sistemdeki gazın basıncı ve yüzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Çünkü gaz molekülleri ancak çıplak yüzeye çarparak adsorbe olabilmektedir. Öyle ise bu durumda adsorplanma hızı

$$v_1 = k_1P(1-\theta) \quad (2.5)$$

bağıntısı ile gösterilmelidir. Burada v_1 adsorplanma hızı, P gazın basıncı, k_1 de bir sabittir. Yüzeyde tutulmuş gazın desorplanma hızı ise birim yüzeyin gaz molekülleri ile örtülü miktarı, yani θ ile orantılı olacağından;

$$v_{-1} = k_2\theta \quad (2.6)$$

yazılır. Bu denklemde görülen v_{-1} desorplanma hızı, k_2 ise desorplanma ile ilgili hız sabitidir. Denge halinde $v_1=v_{-1}$ olacağından yukarıdaki bağıntılar birbirlerine eşitlenirse;

$$k_1(1-\theta)P = k_2\theta \quad (2.7)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_1/k_2=b$ olmak üzere,

$$\theta = \frac{bP}{(1+bP)} \quad (2.8)$$

olur [14, 15].

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m\theta = \frac{V_m bP}{(1+bP)} \quad (2.9)$$

olarak elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak;

$$V = V_m bP = k_1 P \quad (2.10)$$

Henry yasasına indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2.11)$$

elde edilir. P/V nin P ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ yi, ordinatı kestiği nokta ise $1/(bV_m)$ yi verir. Eş.(2.8) ile Eş.(2.10) dan;

$$V_m = \frac{a}{b} \quad (2.12)$$

olacaktır, buradan ise Lagmuir sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir.

Langmuir izotermelerinden elde edilen V_m ; molar hacim, N ; Avagadro sayısı, S_0 ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı;

$$\sigma = \frac{N_A S_0 V_m}{22400} \quad (2.13)$$

ifadesi ile bulunabilir [4, 9, 11].

2.3.3. BET adsorpsiyon izotermi

Sorpsiyon tarihindeki diğer önemli adım Brunauer, Emmett ve Teller'in çalışmalarıdır. Bu altı farklı gazın (N_2 , Ar, O_2 , CO, CO_2 ve C_4H_{10}) kaynama noktası ve civarındaki yüzey alanı hesaplanması ve izotermelerinin bulunmasında gaz adsorpsiyonu kullanılan ilk sistematik çalışmadır.

Adsorpsiyon izotermeleri üç farklı durum ile S şeklinde bulundu. Bu izotermeler, alçak basınç durumunda basınç ekseninde konkav, yüksek basınç durumunda konveks, orta basınçlarda ise yaklaşık lineerdir. Yüzey alanı A, B noktasındaki adsorplanmış miktardan hesaplanır. BET Teorisi'nde B noktasının seçimi, tek tabaka durumundan çok tabakaya geçişin gözlenmeye başladığı durumdur. BET, Langmuir'in tek tabaka adsorpsiyon modelini genişletmiştir. Denge durumunda, yoğunlaşma ve buharlaşma hızı herbir adsorplanmış tabaka için eşitlenmiş ve hız sabitlerinin birinci kattan sonra bütün tabakalar için adsorpsiyon enerjisinin yoğunlaşma enerjisine eşit olduğu gözönüne alınmıştır [13].

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için;

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (2.14)$$

şeklinde verilmiş olup C sabiti;

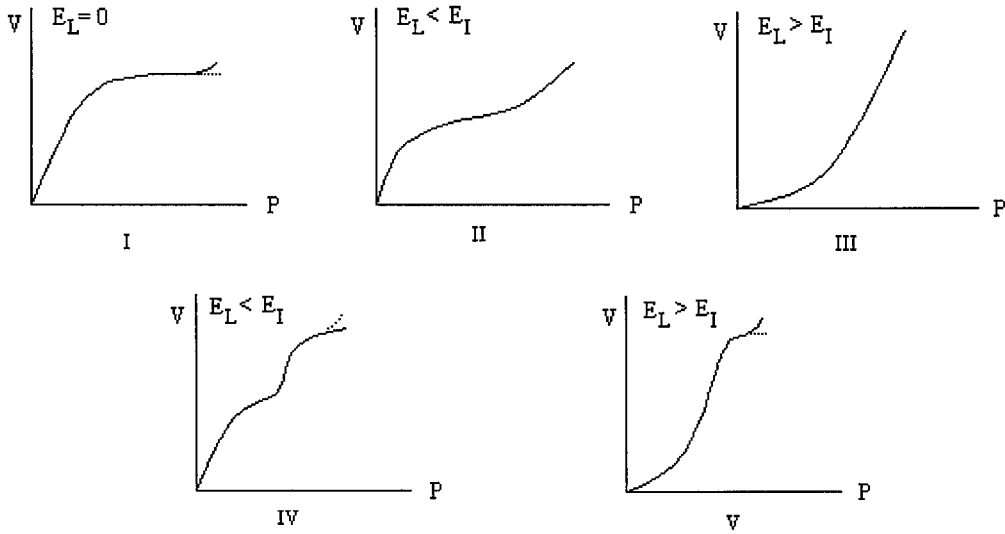
$$C \approx \exp(E_1 - E_L)/RT \quad (2.15)$$

olarak verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi, E_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T ; mutlak sıcaklıktır. (P/P_0) değerine karşı $\frac{P}{V(P_0-P)}$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $[\frac{(C-1)}{V_m C}]$ doğrunun eğimi, $\frac{1}{V_m C}$ doğrunun kaymasıdır [4].

Bet izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir Denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uygulanmasıdır. Brunauer, bilinen örneklere göre 5 tür izoterm ileri sürmüştür.

Tip I

Langmuir izotermidir. Çok ince ve gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermiler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir [4].



Şekil 2.1. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi [4]

Tip II

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı E_1 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler ($E_1 = E_2 = \dots = E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün

tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izoterminden hesaplanabilir [4].

Tip III

Adsorpsiyon ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0.05-0.35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz. Tip IV ve Tip V izotermi kapiler kondenzasyonun oluşması ile meydana gelmektedir [4, 15].

3. ZEOLİTLER

3.1. Giriş

Zeolitler 1756 yılında İsveç'li mineralog Frederich Cronstedt tarafından bulunmuştur. Bu kristaller, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca "*Kaynayan Taş*" anlamına gelen zeolit adını almıştır [1].

Damour, 1840 yılında, zeolit kristalleri susuzlaştırarak, morfolojilerini ve saydamlıklarını incelemiş ve susuzlaştırmanın tersinir şekilde olduğunu keşfetmiştir. Eichorn, 1854 yılında, zeolitlerde iyon değişim özelliğini incelemiş ve tersinir olduğunu keşfetmiştir. St. Claire Deville, 1862 yılında, doğal zeolit olan Levynit'in ilk hidrotermal sentezini gerçekleştirmiştir [16]. G. Friedel, 1896 yılında dehidrate zeolitler üzerinde gazların, alkolün ve bazı maddelerin adsorplandığını göstermiştir [1]. Weigel ve Steinhoff, 1925 yılında zeolitlerin ilk moleküler elek özelliğini incelemiştir. Susuzlaştırılmış şabazit kristallerinin, hızlı bir şekilde suyu, metil alkolü ve formik asidi adsorpladığını, benzen, aseton ve eteri adsorplamadığını keşfetmişlerdir. Zeolitlerin ilk x-ışını kırınım yöntemiyle yapı tayini, 1930 yılında Taylor ve Pauling tarafından yapılmıştır [16].

Zeolitler 1932 yılında McBain tarafından büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı "*Molekül Elek*" olarak adlandırılmıştır [4].

1940-1945 yıllarında şabazit ve mordenit üzerinde yapılan çalışmalarla zeolitlerin seçimli yüze soğurma ve gaz ayrımları için olağanüstü potansiyelleri ortaya konularak önemli endüstriyel uygulama alanları ve ticari potansiyelleri belirlenmiştir. Ancak endüstriyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmiştir. Bu amaçla, 1948 yılında Union Carbide Corporation tarafından başlatılan zeolit sentezine yönelik araştırmalar olumlu sonuçlanmış ve doğal zeolitlerden çok daha iyi özelliklere sahip yapay zeolit kristali (Linda A) üretilmiştir [17].

1949-1954 yılları arasında ticari değeri olan, zeolit A ile birlikte, zeolit Y ve X i de keşfetmişlerdir. Son yıllarda sentetik zeolitlerin geliştirilmesi çalışmaları

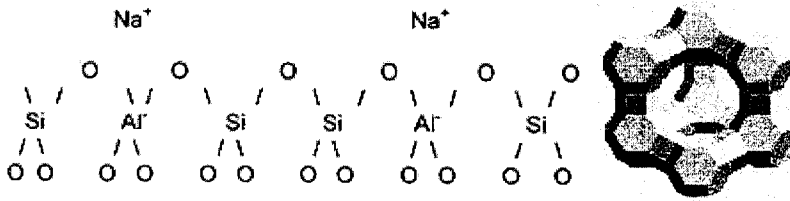
artarak devam ettirilmiştir [17]. Bugün 150'den fazla yapay zeolit sentezlenmiş, 40 a yakın da doğal zeolit bulunmuştur [18].

Yapay zeolitlerin birden bu kadar geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkmasına karşın üretim maliyetlerinin pahalı olması, büyük miktarlarda üretim yapılabilecek doğal zeolitlerin arama çalışmalarını hızlandırmıştır. Yine Union Carbide yer bilimcileri tarafından, 1958 yılında ticari olarak kullanılabilir tortul kayalar içindeki ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur [17].

3.2. Zeolitlerin Temel Yapı ve Özellikleri

Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır [19]. Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir [17].

Bütün zeolitlerin üç boyutlu yapıları $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dörtyüzlülerinin birleşmesi ile oluşan iskeletlere sahiptir. Her bir dört yüzlü köşesindeki oksijen özdeş Si yada Al içeren dörtyüzlüler tarafından paylaşılacak şekilde dörtyüzlüler bir araya gelirler [19].



Şekil 3.1. SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinin kimyasal formülleri ve zeolit yapısında temel yapı birimi [1].

Bu dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzleşmeleri sonucu "ikincil yapı birimi" denilen tek veya çift dörtlü, beşli ve altılı dörtyüzlülerden meydana gelmiş birimler oluşur. Zeolit minerallerinin sınıflandırılmasında bu birimler esas alınmaktadır. Doğal zeolitlerin yapılarına göre sınıflandırılması, boşluk hacmi ve iyon değişim kapasitesi Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Zeolitlerin sınıflandırılması [1]

Zeolit	Birim Hücre İçeriği	Boşluk Hacmi (%)	İyon Değişimi (meq/g)
Grup 1: [Tek 4-halkalı]*			
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	4.54
Flipsit	$(\text{K},\text{Na})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	31	3.87
Laumontit (Yugavaralit, Gismondin, Harmatom, Leonhardit, Roggianit, Wairakit)	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	34	4.25
Grup 2: [Tek 6-halkalı]*			
Eriyonit (Offretit, Omega, Levynit)	$\text{Ca}_{4.5}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2$	35	3.12
Grup 3: [Çift 4-halkalı]*			
Zeolit A (Paulingit, Mazzit, Merlionit)	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{O}_{24}) \cdot 27\text{H}_2$	47	5.48
Grup 4: [Çift 6- halkalı]*			
Şabazit	$\text{Na}_{56}(\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}) \cdot 250\text{H}_2$	48	3.81
Zeolit X	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{O}_{24}) \cdot 27\text{H}_2$	47	
Zeolit (Gmelinit, Wilhendersonit, Zeolit L, Faujasit)	$\text{Na}_{86}(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2$	50	4.73
Grup 5: [Kompleks 4-1]*			
T_5O_{10} Birimi Natrolit (Tomsonit, Edingtonit, Mesolit, Skolesit, Gonnardit)	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2$	23	5.26
Grup 6: [Kompleks 5-1]*			
T_8O_{16} Birimi Mordenit (Ferrierit, Epistilbit, Bikitait, Dakiardit)	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2$	28	2.29
Grup 7: [Kompleks 4-4-1]*			
$\text{T}_{10}\text{O}_{20}$ Birimi Hölandit Klinoptilolit (Stilbit, Brevsterit, Barrerit)	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2$	39	
	$(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2$	34	2.54

*İkincil Yapı Birimleri

İkincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli çokyüzlüler (polihedral) ve sonuçta bu çok yüzlülerin bileşimi ile, zeolitlerin üç boyutlu boşluklu, iskelet yapıları ortaya çıkar.

Dörtüzlülerin oluşturduğu iskelet, katyonlar ve su molekülleri hep birlikte aşağıdaki formülde görüldüğü şekilde bir genel zeolit birim hücresi kimyasal formülünü oluştururlar.



Burada M^+ genellikle Na, K, Li, M^{++} ise genellikle Ca, Mg, Fe, Ba, Sr'dir.

Si ile değişebilen Al kadar eşdeğeri katyon bulunur. İskelet yapıda genellikle Al'un 2-5 katı değişebilen Si vardır. Si ve Al'un toplamının iki katı kadar oksijen atomu yer alır. Dolayısı ile Si/Al oranları farklı olan ve değişik katyonlar içeren doğal zeolit mineralleri vardır [1].

Zeolitlerin yapıları boşluklar içermekte olup, bal peteği veya kafes görünümündedirler. Bu boşluklarda çeşitli katyonlar ve su bulunabilmektedir. Katyonlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerdir. Zeolitlerin bal peteği veya kafes yapısı, 2-12 Å arasında kanal veya boşluk boyutuna sahiptir [1]. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır [17].

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çok yüzlülerin arasındaki boşluklardır. Yapı içinde tek tip kanal olabileceği gibi, farklı boyutlu birkaç tip kanal da bulunabilir. Katyonların zeolit yapısındaki yerleri bellidir. Ancak, zeolit mineral türleri arasında farklılık gösterirler. Bazı katyonlar ise kolay değiştirilemeyen yerlerde, yani çok yüzlü yapı içindedir ve bunlar iyon değişiminde rol almazlar. Katyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından iyonlarını kolaylıkla değiştirebilmektedirler. Bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilirler [1].

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermesidir. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişim olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutulan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Susuzlaştırma (*dehidrasyon*) adı verilen bu işlem sonucunda zeolit kristal yapısı bir, iki ve üç

boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Zeolit 100-300 C aralığında birkaç saat ısıtıldığında kanallardan geçebilecek büyüklükteki su (H_2O), amonyak (NH_3), civa buharı (Hg) vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Zeolitler, bu özelliklerinden dolayı "*moleküler elekler*" olarak adlandırılırlar [4, 20].

Zeolitler, düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu durum toplam hacimlerinin %50'sini boşlukların ve toplam yüzey alanının yaklaşık %90'ını geniş iç yüzey alanları ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) oluşturması ile açıklanabilir. Ayrıca uniform gözenek boyutları ve seçicilik özelliği nedeniyle diğer ticari adsorplayıcılar (aktif aliminyum, silika jel, aktif karbon) arasında en önemli yeri tutmaktadır. Silika jel ve aktif karbon gibi adsorplayıcıların gözenek boyutları 10 \AA ile 100 \AA gibi çok geniş aralıkta değişirken zeolit kristal yapısına bağlı olarak 3 \AA ile 10 \AA arasında tek bir kanal çapına sahiptir [21].

Sulu çözeltilerde zeolitlerin kararlılığı pH'nın fonksiyonu olup yapının Si/Al oranıyla kontrol edilir. Mordenit, Ferrierit ve Klinoptilolit asit kararlı zeolitler olup, Si/Al oranı 5-6 olmaktadır. Zeolitlerin gözenek çapları, dışarıdan yapıya sokulabilecek katyonlar vasıtasıyla değiştirilebilir. Bu tür zeolitlere "*modifiye zeolitler*" adı verilir [4]. Zeolitlerin başka bir önemli özellikleri de diğer adsorplayıcılara kıyasla adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla değişmemesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır. Zeolitlerdeki SiO_2/AlO_2 mol oranının yüksek olması onların ısıya karşı dayanıklı olduklarını göstermektedir. Zeolitlerin yapılarında bulunan suyu 150°C - 200°C de, kristal suyunu ise yaklaşık 700°C de, kristal suyunu ise yaklaşık 700°C de atabilmektedir. Aynı zamanda asit ile muamele edildiklerinde iç gözeneklerinin büyümesi yanı sıra gözenekler daha homojen bir şekil alabilirler [22].

Zeolitlerin kullanımında mineral tipi, kimyası, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, tane boyutu ve bunlara bağlı olarak iyon değişimi ve adsorpsiyon kapasiteleri gibi nitelikler önemlidir. Doğal zeolitlerin bazılarının fiziksel özellikleri **Çizelge 3.2.** de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri [17, 23]

İsim	Formül	Boşluk Kısım (%)	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (A)	Isıl Kararlılık	İyon Değiştirme Kapasitesi (meq/g)	Özgül Ağırlık	Çerçeve Yoğunluğu (g/cc)
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})$ $16\text{H}_2\text{O}$	18	2.6	Yüksek	4.54	2.24-2.29	1.85
Şabazit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8]$ $18\text{H}_2\text{O}$	47	3.7x4.2	Yüksek	3.84	2.05-2.10	1.45
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3.\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})$ $24\text{H}_2\text{O}$	34	3.9x5.4	Yüksek	2.16	2.16	-
Erionit	$(\text{Na},\text{Ca},\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})$ $27\text{H}_2\text{O}$	35	3.6x5.2	Yüksek	3.12	2.02-2.08	1.51
Fojasit	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384})$ $24\text{H}_2\text{O}$	47	7.4	Yüksek	3.39	-	1.27
Ferrierit	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})$ $18\text{H}_2\text{O}$	28	4.3x5.5 3.4x4.8	Yüksek	2.33	-	-
Hölandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72})$ $24\text{H}_2\text{O}$	39	4.0x5.5 4.4x7.2 4.1x4.7	Düşük	2.91	2.18-2.20	1.69
Lamontit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})$ $16\text{H}_2\text{O}$	34	4.6x6.3	Düşük	4.25	2.20-2.30	-
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})$ $24\text{H}_2\text{O}$	28	2.9x5.7 6.7x7.0	Yüksek	2.29	2.12-2.15	1.70
Filipsit	$(\text{NaK})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64})$ $20\text{H}_2\text{O}$	31	4.2x4.4 2.8x4.8 3.3	Orta	3.31	2.15-2.20	1.58
Natrolit	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80})$ $16\text{H}_2\text{O}$	23	2.6x3.9	Düşük	5.26	2.20-2.26	1.76
Stilbit	$\text{Ca}_5(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72})$ $28\text{H}_2\text{O}$	39	4.1x6.2	Düşük	-	2.10-2.20	1.64
Linda A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})$ $27\text{H}_2\text{O}$	47	4.2	Yüksek	5.48	1.99	1.27

3.3. Klinoptilolit

Stilbite aynı özellikleri taşıdığı düşünülen ve önceden bilinen minerallere Brooke (1822) tarafından Hölandit adı verilirdi. Bu malzeme stilbite göre çok monoklinik, hölandit göre daha fazla ortorombiktir. Wyoming'de Hoodoo dağlarında bulunan bir minerale Schaller (1932) klinoptilolit adını vermiştir. Mason ve Sand'den sonra klinoptilolit'in iki tanımı önerildi. Mason ve Sand'e göre klinoptilolite (Na^+K) Ca olan hölandit grubu bir zeolittir. Mumpton'a göre ise, hölandit grubu zeolitlerden kristal yapısının sürekliliği bir gece boyunca 450°C sıcaklık karşısında bozulmuyorsa klinoptilolit, bozuluyorsa hölandittir. Minerolojik literatürdeki terimlendirmeye göre ilk tanım daha uygun olmasına rağmen günümüzde çoğu araştırmacı Mumpton'ın tanımını kabul etmektedir.

Alietti ve Boles (1972) klinoptilolit'in kimyasal bileşimini ve termal özelliklerini inceleyerek iki farklı tanımın ortak yönlerini bulmaya çalıştılar. Sonuçta $Si/Al > 4$ olan zeolitlere klinoptilolit $Si/Al < 4$ olan zeolitlere hölandit adını verdiler [24].

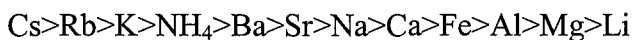
Klinoptilolit'e ait bazı bilgiler Çizelge 3.3. de verilmektedir.

Çizelge 3.3. Klinoptilolit e ait bazı bilgiler [1]

Kimyası	$(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}.12H_2O$ s Hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum alüminosilikat
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tekno silikat
Grubu	Zeolit (Hölandit)
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarısaydam
Kristal sistemi	Monoklinik 2 / m
Sertliği	3.5 – 4 (yüzeyde daha yumuşak)
Özgül ağırlığı	2.2 (çok hafif)
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma
Birlikte olduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit, hektorit, kuvarst apofilite, opal, kil, pirit, halit, mordenit, hölandit, şabazit, analsim, erionit, terrerit, harmotome, dachiardite, filipsit ve çeşitli borat mineralleri
Bulunduğu yerler	Arizona, Nevada, Washington, Kaliforniya, Avusturya, Bulgaristan, Kolombiya, Kanada, Almanya, İtalya, Japonya, Yeni Zelanda, Çin, Hindistan

Klinoptilolit'in latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir [1].

Klinoptilolit'in değişebilir katyonları Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} dir. 1960 yılında Ames ve Chelishchev ve arkadaşları tarafından klinoptilolit'in katyon seçiciliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ames, radyoaktif sezyum (Cs^{137}) ve alkali ve toprak alkali tuz çözeltileri hazırlayarak klinoptilolitte iyon değişimi üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmalar sonucunda klinoptilolit'in katyon seçiciliğinin,



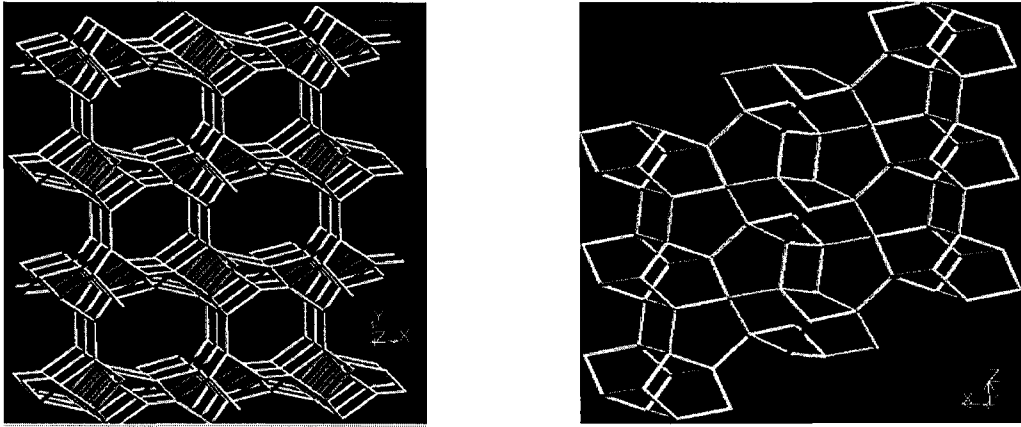
şeklinde olduğunu gözlemiştir [25].

Chelishchev ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda da kation seçiciliğinin aşağıdaki şekilde olduğu gözlenmiştir.

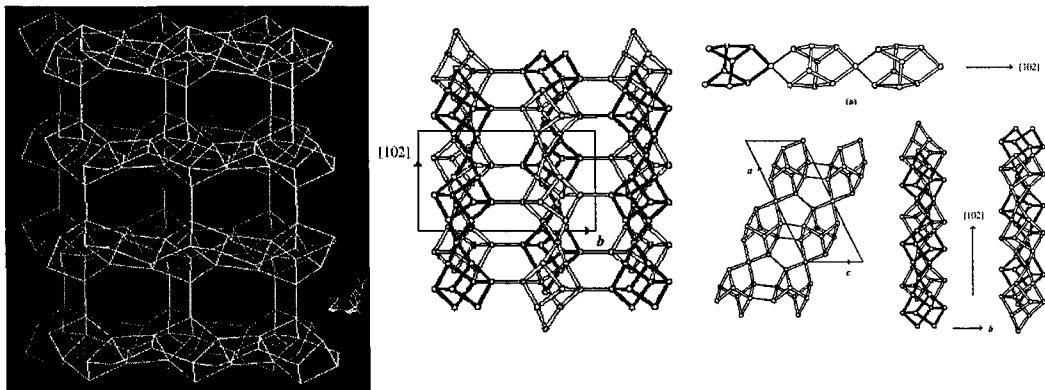


Klinoptilolitte serbest su, hafifçe bağlı su ve sıkıca bağlı su olmak üzere üç tip su bulunur. Knowlton ve White yaptıkları çalışmalarda, serbest suyun 65-85°C’ de, hafifçe bağlı suyun yaklaşık 171°C’de ve sıkıca bağlı suyun ise yaklaşık 271°C’de yapıdan uzaklaştırılabildiğini göstermişlerdir. Kristal yapıda herhangi bir bozulma olmaz. Çünkü klinoptilolitın ısıl kararlılığı yaklaşık 700 °C’ dir [16].

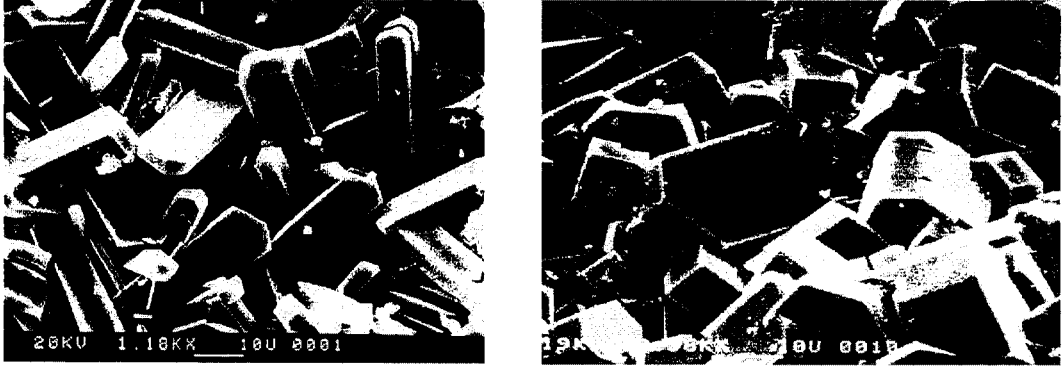
Klinoptilolit, amonyak ve diğer toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplamaktadır.



Şekil 3.2. Klinoptilolit'in şematik görünümü [1]



Şekil 3.3. Klinoptilolit mineralinin şematik görünümleri [1]



Şekil 3.4. Klinoptilolit mineralinin SEM görüntüleri [1]

3.4. Doğal Zeolitlerin Kullanım Alanları İle İlgili Olarak Yararlanılan Fonksiyonel Özellikleri

Yüksek iç yüzey alanları ($1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), uniform gözenek boyutları ve seçicilik özelliği nedeniyle zeolitler diğer ticari adsorbentler arasında en önemli yeri tutmaktadır. Adsorbent olarak kullanımına ilaveten katalizör, iyon değiştirici, enerji geri kazanma, depolama ve dolgu maddesi olarak potansiyel kullanımları, özellikle son kırk yılda sanayide geniş çapta yerlerini almışlardır [21].

3.4.1 Gaz adsorpsiyonu

Aktif alüminyum, silikajel, aktif karbon ve zeolit ticari adsorbentler arasında en yaygın kullanılanlardır. Adsorbent iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha fazla alan gözenekli katılar olup adsorbentleri gözenek boyutlarına göre üç ana grup altında toplayabiliriz;

Gözenek Adı	Gözenek Boyutu
Micropores	$< 20 \text{ \AA}$
Mesopores	$\approx 20 \text{ \AA} - 500 \text{ \AA}$
Macropores	$> 500 \text{ \AA}$

Zeolit kristalinin dış yüzeyinde tutulan molekül miktarı, kristal yapısı boşlukların içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarına göre çok düşük olduğundan, zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil, bir boşluğu doldurmak şeklinde değerlendirmek daha doğru olacaktır. Bir gaz ya

da sıvı ile temas ettirilen kuru zeolitin gözenekleri bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorplama olayı durur [21].

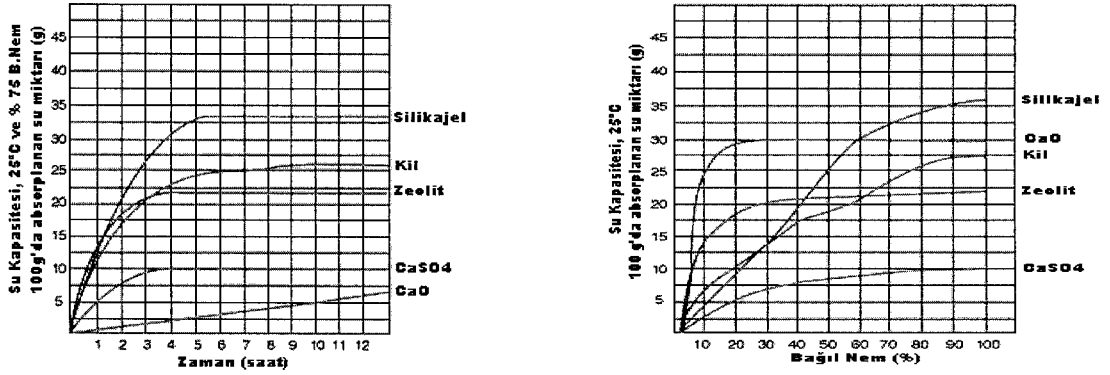
Aktive edilmiş doğal zeolitlerin çeşitli gazları adsorplayabilme özellikleri, büyüklükleri zeolit türüne göre 2.5-4.3 Å arasında değişen, yapılarındaki kanallardan kaynaklanmaktadır. Bir zeolit türünden diğerine değişen bu spesifik kanal boyutu, zeolitlerin moleküler elek gibi davranarak çeşitli gazları seçici olarak adsorplamasına yol açmaktadır. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin bazılarında, zeolitin % 47'si bu kanallardan oluşan gözenekler oluşturabilmekte ve bu zeolitlerin yüzey alanları 500 m²/g değerine kadar ulaşabilmektedir. Böylece oldukça yüksek gaz adsorplama değerleri elde edilebilmektedir. Doğal zeolitlerce adsorplanabilen gazlara örnekler aşağıda verilmektedir [1].

CO	CO ₂	SO ₂	H ₂ S
NH ₃	HCHO	Ar	O ₂
N ₂	H ₂ O	He	H ₂
Kr	Xe	CH ₃ OH	Freon

Gaz karışımlarından belirli bir gazın seçici olarak adsorplanması işlemi iyi tasarlanmış özel sistemler aracılığı ile yapılmaktadır. Yukarıda belirtilen gazların gaz karışımlarından seçici olarak ayrılmaları en yaygın uygulamalar arasında yer almaktadır. Bu amaçla kurulan "*Basınç-Salınım-Adsorpsiyon*" (PSA) ünitelerinde aktive edilmiş doğal zeolitler adsorban olarak kullanılarak doğal gaz ve metan istenmeyen safsızlıklardan temizlenmektedir [1].

3.4.2. Nem adsorpsiyonu ve desorpsiyonu

Doğal zeolitlerin önemli boyutlarda bir nem çekme eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle kolaylıkla su adsorplayabilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu geri verebilmektedirler (desorpsiyon). Bu özellikleri nedeni ile aktive edilmiş doğal zeolitler *desikant* (nem çekici) olarak yaygın olarak kullanılabilir. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere has çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır [1].



Şekil 3.5. Desikantların ve zeolitlerin nem çekme özellikleri [1].

Doğal zeolitler, kristal yapılarını bozmadan su adsorplamaları ve desorplamaları ve su adsorplama ısılarının yüksek olması nedeni ile, daha sonra kullanılmak üzere ısının efektif ve yüksek verimli bir biçimde depolanmasında da kullanılabilir. Zeolitler dışında bu amaçla kullanılma potansiyeli olan maddelerin verimlerinin düşük olması ve pahalı olmaları, zeolitlerin bu alandaki önemini daha da arttırmaktadır [1].

3.4.3. İyon değiştirme özelliği

Zeolitlerin, alimosilikat anyon çatısında tutulan katyonların, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yer değişimine olanak sağlaması özelliği incelenmektedir. İyon değişimi yolu ile, katyonların girişinden, ana zeolitin gözenek çapının değiştirilmesinde yararlanıldığı zeolit modifikasyonu konusu ilgi çekicidir. İyon değişimi yoluyla gözenek veya pencere boyutlarının değişimi olanağının yanı sıra, gözeneklere yerleşen katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki yük dağılımını etkiler. Bu durum adsorplama özelliklerini de değiştirecektir [20].

İyon değiştirmede, zeolitteki bir tek değerlikli atom sulu çözeltideki bir tek değerlikli atomla değiştirilir veya zeolitteki çift değerlikli bir atom, sulu çözeltiden iki adet tek değerlikli atomla yer değiştirir. İyon değiştirmenin miktarı "iyon değiştirme kapasitesi" (İDK) ile ifade edilmektedir. İDK'nın ölçüsü gram veya 100 gram zeolit başına değiştirilebilen mol sayıdır. Bazen mol sayısı yerine eşdeğer ağırlık da kullanılmaktadır.

İyon değiştirme kapasitelerinin gram veya 100 gram başına mili-eşdeğer olarak ifade edilmesi değişik doğal zeolitlerin iyon değiştirme kapasitelerinin kıyaslanmasına olanak tanımaktadır [1].

3.4.4. Doğal zeolitlerin katalitik özellikleri

Doğal zeolitler, son yıllarda bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaya başlanılmıştır. Yapılan bir patent taramasında; doğal zeolit çalışmalarını ile geliştirilen ve patenti alınan yaklaşık 340 konu içinde 85 tanesi doğal zeolitten katalizör olarak kimya sanayiinde kullanım ile ilgilidir.

Önümüzdeki yüzyılda doğal zeolitlerin genel kullanım alanındaki gelişmeye çevre ve enerji kısıtlamaları nedeni ile sanayinin daha çok katalizör kullanmalarına bağlı olarak tüketimlerinin artması beklenebilir [1].

3.5. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları

3.5.1. Kirlilik kontrolü

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır [23].

3.5.1.1. Radyoaktif atıkların temizlenmesi

Amerika ve İngiltere de filisplit, klinoptilolit ve şabazit zengin tüfler radyoaktif atık sulardan Cs ve Sr izotoplarını tutularak temizlenmesi uygulamalarında kullanılır.

Çernobil kazasındaki temel radyoaktif izotoplar ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{90}Sr ve ^{89}Sr idi. Özellikle klinoptilolit içeren, 500 000 ton zeolit kayası Ukrayna, Georgia ve Rusya dan, Çernobilde kullanılmak için getirildi. Zeolitlerin çoğunluğu koruyucu bariyerlerin inşasında ve kirlenmiş bölgelerdeki tarımsal uygulamalar için kullanıldı [26].

Nükler santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{45}Ca gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır [23]. Yapılan bir çalışmada klinoptilolitin, doğal veya Na formu, radyoaktif atık sulardan Cs, Ni, Sr, Ba tutulması önerilmiştir [28].

3.5.1.2. Atık suların temizlenmesi

İyon değişimi, endüstriyel ve evsel atık sulardan, ağır metaller içeren, toksit maddelerin ayrılmasında kullanılan bir methoddur [27].

Aktive edilmiş doğal zeolitlerin uygun koşullarda kullanımı ile sulardan ve atık sulardan temizlenebilecek olan katyonlar aşağıda gösterilmektedir [1].

Rb ⁺	Li ⁺	K ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺
Na ⁺	Ag ⁺	Cd ⁺²	Pb ⁺²	Zn ⁺²
Ba ⁺²	Sr ⁺²	Cu ⁺²	Ca ⁺²	Hg ⁺²
Mg ⁺²	Fe ⁺³	Co ⁺³	Al ⁺³	Cr ⁺³

Ca doymuş klinoptiloliti,uzayda uzun süreli insan yaşamı için NASA ileri yaşam destek atık su sisteminden amonyum tutulmasında kullanılır [26].

Sulardan arsenik uzaklaştırmak amacı ile modifiye edilmiş şabazit veya benzeri doğal zeolitler kullanılmaktadır. Modifiye edilmiş zeolitler sulardan krom uzaklaştırılmak amacı ile de kullanılabilir [1].

3.5.1.3. Baca gazlarının temizlenmesi

Baca gazlarının içindeki SO_x, NO_x ve uçucu küller, önlem alınmazsa doğrudan ve havadaki su buharı ile birleşip asit yağmurlarına yol açarak, çevreye zarar veren unsurlardır.

Otomobillerin katalitik egzoz filtrelerinde, fabrikaların baca gazlarının arıtılmasında doğal zeolit kullanılması konusunda her yıl yüzlerce uluslar arası patent alınmaktadır.

Baca gazlarının arıtılmasında Bigadiç ve Gördes yöresi klinoptilolitinden yararlanarak, baca filtresi geliştirilmesi konusunda bir çalışma yapılmıştır [20].

3.5.1.4. Petrol sızıntılarının temizlenmesi

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 gr/cm³ ve yağ adsorplama kapasitesi 0.97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorplamaktadır [17].

3.5.1.5. Oksijen üretimi

Zeolitlerin azotu seçimli adsorplama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılır [23].

3.5.2. Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır [23].

3.5.2.1. Kömür

Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO_2 'nin yanında patlayıcı özellikteki azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilmektedir [23].

3.5.2.2. Doğal gazların saflaştırılması

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO_2 'in uzaklaştırılmasında kullanılır [17].

Hava kirliliği sorunun çözümlenmesinde etkin bir rol oynayacak olan doğal gazın taşıtlarda kullanımında doğal gaz - zeolit ikilisi güvenli depolamada önemli bir yer alacaktır [22].

3.5.2.3. Güneş enerjisinden faydalanma

Güneş enerjisinden yararlanılarak gerçekleştirilen ısıtma ve soğutma işlemleri zeolitlerin su buharı adsorpsiyon karakterine bağlı olarak meydana gelir.

Güneş enerjisi, güneş panelleri içinde bulunan zeolitin yapısından suyu atmakta kullanılır. Bir seri ısı transfer ve su-depolama bileşeni kullanılarak buharlaşma ısısından gece boyunca soğuk su, yoğunlaşma ısısından ise gün boyu

sıcak su elde etmek mümkündür. Küçük portatif bir soğutucu, güneş panellerinde adsorbent olarak doğal şabazit kullanılarak Tchernev tarafından geliştirilmiştir.

Güneş enerjisi ile ısıtma ve soğutmada kullanılan ilke: Güneş enerjisi ile oluşturulan desorpsiyonla zeolit su buharı izotermelerinin aşırı derecede doğrusal özellik göstermemesidir. Teorik maksimum verim, suyun buharlaşma ısısının, zeolit üzerinde adsorplanan adsorpsiyon ısısına oranı olarak tanımlanır. Bu şekilde hesaplanan maksimum teorik verimin %80 i sentetik zeolitlerden daha düşük adsorpsiyon ısısına sahip doğal zeolitler ile elde edilir. Modifiye zeolitler enerji depolamada doğal formlarına göre daha verimlidir [4, 29].

3.5.2.4. Petrol ürünleri üretimi

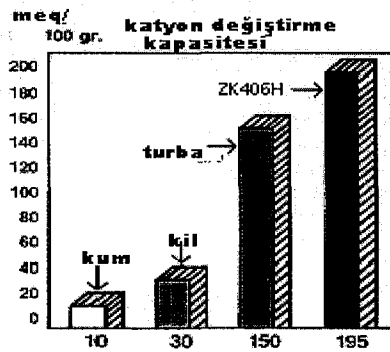
Doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir [17].

3.5.3. Tarım ve hayvancılık

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğine kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır [23].

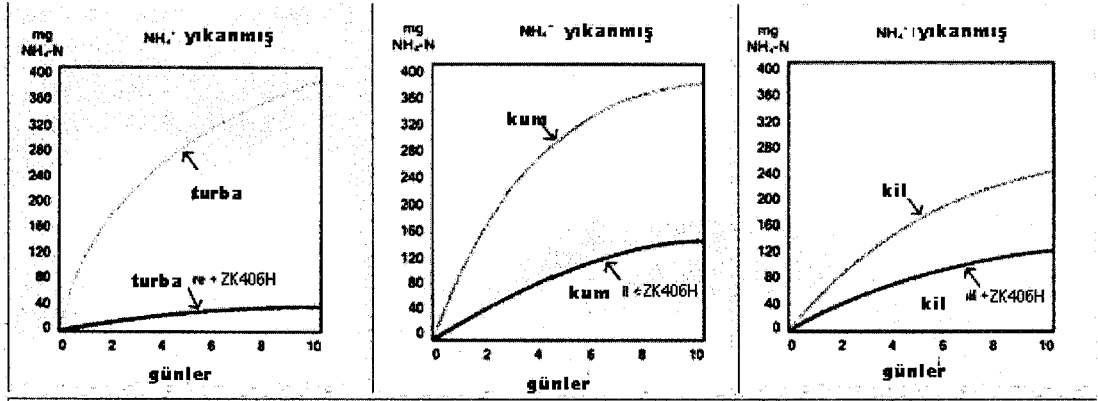
3.5.3.1. Gübreleme ve toprak hazırlanması

Doğal zeolitler, yüksek iyon değişirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır [23].



Şekil 3.6. Zeolitlerin katyon değişirme kapasitelerinin (KDK), bazı toprak türleri ile kıyaslanması [1]

Zeolitlerin katyon değiştirme kapasiteleri kıyaslamalı olarak **şekil 3.6.** da gsterilmektedir. Gdrldüğü gibi; zeolitler toprakla kullanılan diğer maddelere kıyasla en yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Bu özellik sayesinde zeolit kullanımı topraktan besin maddelerinin kaybını önleyerek söz konusu besin maddelerinin kontrollü olarak salınımı ile en etkin bir biçimde kullanımını sağlamaktadır [1].



şekil 3.7. Yıkama ve yağmur suları ile değişik toprak türlerinde NH_4^+ iyonlarının uzaklaştırılmasının zamanla değişimi [1]

Değişik toprak türlerinden yağmur suları veya yıkama sularıyla yıkanarak uzaklaştırılan NH_4^+ iyonu miktarının zamanla değişimi **şekil 3.7.**'de gsterilmektedir. Gdrldüğü gibi; zeolit kullanımı ile NH_4^+ iyonları kaybedilmeden uzun süreler toprakta muhafaza edilmekte ve bitkilerin yararına sunulmaktadır [1].

Zeolitler yeni çim sahalar oluşturulurken ve mevcut çim sahaların ıslahında başarı ile kullanılmaktadır [1].

3.5.3.2. Tarımsal mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır [23].

Özel olarak hazırlanmış olan klinoptilolit ve diatome toprağı karışımları hububat ambarlarında nem ve haşere kontrolü amacı ile pazarlanmaktadır [1].

3.5.3.3. Toprak kirliliğinin kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolitin radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan Sr^{90} miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır [23].

3.5.3.4. Besicilik

Zeolit içerikli hayvan yemlerinin, balıklarda biyokütle üretiminde artış, tavukların, domuzların ve koyunların kilo alımını desteklediği, yumurta gibi hayvansal ürünlerin kalitesini arttırdığı,bağırsaklarda bakterileri azalttığı, toksit maddelerin zararlı etkilerine karşı koyduğu gözlenmiştir. Ayrıca klinoptilolit tozu katkılı yiyeceklerle beslenmiş farelerin serumlarındaki potasyum seviyeleri diğerlerine göre %20 oranında saptanmıştır. Kandaki eritrosin, hemoglobin ve anot seviyelerinin değişmediği görülmüştür [30].

3.5.3.5. Organik atıkların muamelesi

Aktive edilmiş doğal zeolitler % 100 doğal olduğundan, zehirli ve zararlı kimyasallar içermediğinden hayvan ağıllarında nem ve koku kontrolü amacıyla başarı ile ve emniyetle kullanılmaktadır [1].

3.5.3.6. Su kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır [23].

Kültür balıkçılığı yapılan çiftliklerde, balıkların içinde bulunduğu ortamdan amonyum iyonlarının uzaklaştırılarak bu iyonların toksik özelliklerinin ortadan kaldırılması başarı ile gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla kullanılacak olan doğal zeolit miktarı, suyun pH'ına, sıcaklığına, hacmine, kalitesine, sudaki balık cinsine ve miktarına bağlıdır. Ayrıca; zeolit yatağından suyun akış hızı da önemli bir parametredir [31].

3.5.4. Madencilik

3.5.4.1. Maden yataklarının aranması

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir [23].

3.5.5. Diğer Kullanım Alanları

3.5.5.1. Kağıt endüstrisi

Zeolitler, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kağıda göre çok daha hafif kağıt üretimi mümkündür [17].

3.5.5.2. İnşaat sektörü

Doğal zeolit klinoptilolitin alkali aktivitesi ile yüksek basınca dayanıklı malzemeler oluşturulabilir [32].

Doğal zeolitlerden yararlanılarak hafif inşaat bloklarının üretilir. Bunlar "*Hafif Zeolit Beton*" (*Light Zeolite Concrete, LZC*) olarak adlandırılır [1].

3.5.5.3. Sağlık sektörü

Doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en bilineni klinoptilolitin flörürlü diş macunlarında parlatici katkı maddesi olarak kullanılmasıdır [23].

Zeolitler bir veya daha fazla antibiyotik katyonlarla (gümüş, bakır, çinko) modifiye edildiğinde mikrobiyal özellikler kazanır. Japonya da Zeolit A kullanılarak geliştirilen bir çalışmada Ag Zeolit %2 nin üzerinde mikroorganizmanın ölümüne sebep olduğu gözlenmiştir [33].

Zeolitler ilaçlarda iyileştirici olarak yaraların harici tedavisi ve böbreklerden amonyum iyonlarının tutulması için uygulanmıştır [30]. Tümörler için zeolitlerin yararlı etkileri tanımlanmıştır [34].

Antiasit-asprin formülü üzerinde yapılan çalışmalarda klinoptilolit ve hölandit antiasit olarak ve adsorpsiyonda denenmiştir. Asprin formülünü asidik zeolitin, Na zeolitinden daha g c l  adsorpladığı g r lm ştir [35].

3.5.5.4. Deterjan sektörü

Doğal zeolitlerin deterjan üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi konusunda yapılan çalışmalar, doğal zeolitlerin özellikle otomatik çamaşır makinelerinde sertliği giderme açısından yeterli olmayışı ve parçacıkların köşeli yapıda olmasından dolayı çamaşırların yıpranmasına neden olduğu sonuçlarını vermiştir. Bu elverişsizliklerin ortadan kalkması halinde doğal zeolitler de çözüm alternatifi olarak gündeme gelecektir [20].

3.6. Zeolit Rezervleri

3.6.1. Dünyadaki zeolit rezervleri

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve neredeyse tüm kıtalarda yaygın olduğu g r lm ştir. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır.

Zeolit  reticisi olan Küba, SSCB, ABD, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan'ın önemli rezervlere de sahip olduğu söylenebilir [17, 23].

3.6.2. Türkiye'deki zeolit rezervleri

Ülkemiz doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına rağmen, ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volcano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır. Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve

20 milyon ton zeolitik tuf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv 1995 yılında tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir [17].

Türkiye'deki doğal zeolitler, mineral türleri ile birlikte **Çizelge 3.4.** de verilmektedir.

Çizelge 3.4. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri [1]

Yörelere	Mineral Bileşimler
Gördes, Manisa	Holandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit, Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit, Filipisit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa,	Holandit, Klinoptilolit
Keşan-Enez, Edirne,	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale,	Klinoptilolit
Şile, İstanbul,	Mordenit
Karamürsel-Yalova, Yalova,	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara,	Analsim, Klinoptilolit, Wairakit, Şabazit
Gediz, Kütahya,	Analsim, Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya,	Klinoptilolit
Urla, İzmir,	Analsim
Ürgüp, Nevşehir,	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çankırı-Çorum-Şabanözü,	Analsim

Kalecik-Ankara,	Analsim
Polatlı-Ayaş-Nallıhan-Çayırhan,	Analsim
Sandıklı, Afyon,	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Yağmurlu, Manisa	Klinoptilolit, Holandit, Kuvarts, Mikroclin, Kalsit
Foça, İzmir,	Klinoptilolit, Holandit, Mikroclin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çeşme, İzmir,	Klinoptilolit, Holandit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Holandit, Mikroclin, Eriyonit, Mordenit

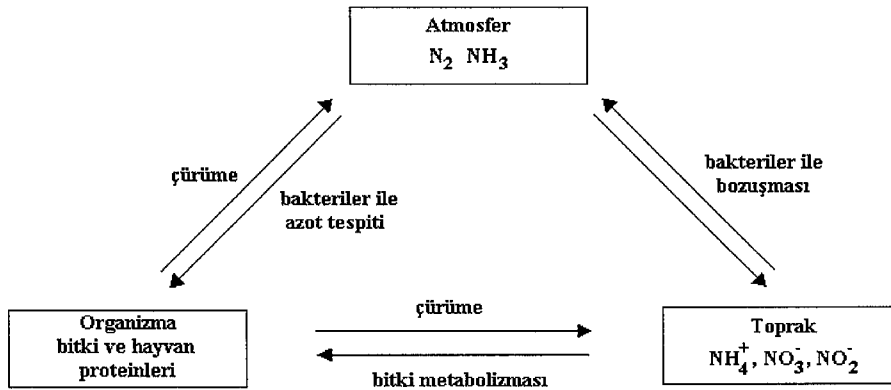
4. AZOT

4.1. Doğada Bulunuşu

Azot havada %8 hacim ve % 75,5 ağırlık yüzdesi oranında bulunur. Azot, her ne kadar havanın yaklaşık beşte dördü kadar olsa da mineral halinde yer kabuğunun ancak %0,03 ü kadardır. Yegane azot ihtiva eden mineral, Kuzey Şili'de bulunan ve Şili Güherçilesi adı verilen NaNO_3 yataklarıdır.

Herhangi bir topraktaki azot bileşiklerinin varlığı, gübre görevi görmesi bakımından çok önemlidir. Bitkiler topraktan azotu alarak kompleks azot bileşiklerini meydana getirirler. Bu kompleks azot bileşiklerine "*Bitki Proteinleri*" adı verilir.

Bitki proteinleri, hayvanlar tarafından gıda amacı ile kullanıldığında, bir çok biyokimyasal olaylar sonucu hayvan organizmasının sürekliliği için çok faydalı olan "*Hayvan Proteinlerine*" dönüşürler.



Şekil 4.1. Doğada azot çevrimi [36]

Bir çok bitkiler bileşik halinde bulunmayan azottan faydalanamadıklarından topraktaki bu azot bileşiklerinin önemi daha da artmaktadır. Topraktaki azot bileşiklerinin meydana gelişi aşağıda belirtilen şekillerde olur;

- Bitkisel ve hayvansal organik maddelerin çürüme sonucu,
- Bitki köklerinde yaşayan bakterilerin atmosfer azotunu nitratlara çevirmeleri ile, (serbest azotu bileşikleri haline dönüştüren olaya "*Azot Tespiti*" adı verilir),

- Şimşek çakması ile hava oksijeninin atmosfer azotuna etkilemesi sonucu meydana gelen bileşiklerin yağmur yolu ile toprağa karışması,
- İnsanlar tarafından toprağa ilave edilen gübre halindeki azotlu bileşikler [36, 37].

4.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Azot renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Bazı fiziksel özellikleri **Çizelge 4.1** de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Azotun fiziksel özellikleri [38, 36]

Atom Ağırlığı	14,0067 g mol ⁻¹
Atom Numarası	7
Donma Noktası	-209,86 °C
Kaynama Noktası	-195,8 °C
Yoğunluğu (sıvı, 1 atm)	0,808 kg L ⁻¹
Yoğunluğu (gaz, 15°C, 1 atm)	1,185 kg m ⁻³
Kritik Sıcaklık	-147,1 °C
Kritik Basınç	33,5 atm

Azot yanmayan ve yanmayı sağlamayan bir gazdır. Azot atmosferinde hayat olanağı yoktur ve azot ismi de buradan gelmektedir. Âdi sıcaklıkta azot inert bir gazdır. Bunun nedeni, azot molekülünde atomların üç bağ ile birbirine bağlı olmasıdır [37].

Azot molekülü diatomik olup, her ne kadar yapı formülü tamamen tespit edilmemiş ise de, çoğunlukla üçlü kovalent bağ ile aşağıda şekilde ifade edilir;



Serbest haldeki azotun en önemli kimyasal özelliklerinden biri de bu elementin kimyasal reaksiyonlara çok isteksiz girme eğilimi göstermesidir. Bunun başlıca sebebi ise, N₂ molekülleri arasında bulunan çok kuvvetli kovalent bağların molekülün atomlarına ayrışmasını önlemektir.

Molekül halindeki azotun atomlarına ayrışma ısısı mol başına 169300 kalori olup, bu değer diğer bilinen diatomik moleküllerin ayrışma ısısından çok

yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda (kızıl kor halinde) azot bir çok metallere reaksiyona girerek, Li_3N , Ca_3N_2 , AlN ve CrN gibi nitrürlerini meydana getirir [36]. Bu reaksiyonlara örnek olarak, Mg, azotla nitrür verir;



Hidrojenle amonyak verir;

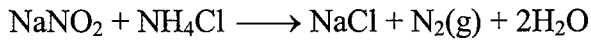


ve O_2 ile bir seri oksit verir. Bunlar, N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_5 , N_2O_3 ve N_2O_5 nitrit asidi ve nitrat asidinin anhidritleridir. Sulu çözeltide NO_2^- ve NO_3^- anyonlarını verirler [37].

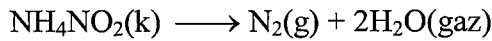
Azot molekülü 2500-3000 °C'in üstünde dahi azot atomlarına ayrılmayan inert bir gazdır. Azot molekülündeki iki azot atomunun reaksiyonuna girebilmesini sağlayan gerekli enerji (Aktivasyon enerjisi) çok yüksektir [36].

4.3. Elementer Azot (N_2) Eldesi ve Kullanım Alanları

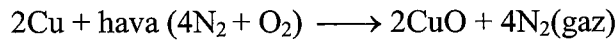
Endüstride çok kullanılan azot gazı, ticari amaçlarla sıvı havanın damıtılmasıyla elde edilir. Saf azotun elde edilişi kimyasal reaksiyonlarla da sağlanabilir. Örneğin, laboratuvarlarda saf azot, doymuş sodyum nitrit çözeltisinin ağı ağır sıcak halde bulunan doymuş amonyum klorür çözeltisine ilave edilmesiyle elde edilir,



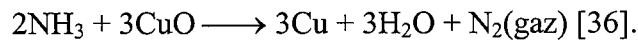
Çok saf halde azot, amonyum nitrit gibi bazı azotlu bileşiklerin termal bozunmasından elde edilir,



Laboratuvarlarda azot, kızgın bir bakır metali üzerinden hava geçirilerek de elde edilir,



Azotun diğer bir şekli ise, kızgın bakır oksit üzerinden amonyak gazının geçirilmesidir,



Azot, iki temel özelliğiyle bir çok endüstride yoğun olarak kullanılan bir gazdır. Azot bir çok malzemeye karşı inert olup, sıvı haldeyken oldukça soğuktur. Bu özelliği azotu vazgeçilmez ve emniyetli bir dondurucu ve soğutucu yapar.

Normal şartlar altında kimyasal olarak reaksiyona girmez. Azot atmosferi altında yanma reaksiyonlarının yanı sıra bir çok kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi engellenebilir. Azot genel itibariyle;

- Kimyasalların depolanmasında, yanma ve patlamaların önlenmesinde,
- Tanker, tank ve boru hatlarının süpürülmesinde,
- Elektronik, kimya, cam, çelik ve demir dışı metal üretim işlemlerinde,
- Gıda dondurma, soğutma ve taşınmasında,
- Doku dondurma ve saklanmasında,
- Metallerin sıkı geçme işlemlerinde,
- Proses solventlerinin geri kazanımında,
- Kimyasal ayıraç ve ayıraç taşıyıcı olarak,
- Malzeme gevrekleştiricisi olarak çapak giderme ve öğütmede,
- Meyve suyu ve meşrubat paketlemede,
- Malzemelerin ısıl işlemleri, silo atmosferleri ve gıda paketlemede kontrollü atmosfer oluşturmak amacıyla kullanılır [38].

4.4. Azot Gazının Çevreye Etkileri

Atmosfer kirleticileri; azot oksitleri (NO_x), hidrokarbonlar (HC) ve halokarbonlar (XC), karbonmonoksit (CO), kükürtdioksit (SO_2) ve partiküllerdir.

Atmosferdeki azot oksitleri N_2O , NO ve NO_2 'dir. Ancak bunlardan N_2O gazı kirleticiler arasında sayılmaz çünkü toksik değildir. NO ve NO_2 toksiktir. N_2O gazının yaklaşık tümü, azotlu maddelerin mikrobiyal bozunmaları sonucu meydana gelir. NO_2 gazının asıl kaynağı NO gazıdır. NO gazının bir kısmı hava oksijeni ile yükseltgenerek NO_2 haline dönüşür. Ancak NO_2 yüksek sıcaklıklara dayanıklı değildir ve hemen parçalanarak oksijen ve NO gazı verir.

Motorlu taşıtların motorlarında (yüksek sıcaklıkta) NO gazı meydana gelir. NO' in egzoz gazları içindeki yoğunluğu motor içindeki sıcaklığa bağlı olarak değişir. Oksijenin büyük bir yüzdesi yakıt için harcanır ve yaklaşık %3'lük bir kısmı motor içinde kalır. Bu da motor içindeki N_2 ile NO verir. Bu şekilde meydana gelen NO ve N_2 egzoz gazlarıyla atmosfere verilir. Canlılar için çok zararlı olan NO_2 gazını atmosferden uzaklaşması, ancak nitrik aside dönüşme ve yağışlarla yeryüzüne dönmesi sureti ile olur [39].

Türkiye’de enerji üretiminden kaynaklanan SO₂, NO_x, CO₂, parçacık ve diğer emisyonlar şehir ve bölge bazında önemli çevre problemlerine sebep olmanın yanında uluslar arası boyutta tartışılır seviyelere ulaşmıştır. NO_x emisyonları açısından önemli iki sektör konut ve ulaşımdır. 1985 yılında konut sektörü enerji tüketiminden oluşan 95 bin ton NO_x emisyonunun ,43 bin tonu sadece linyit tüketiminden kaynaklanmaktadır. Tarım sektöründe 1985 yılında 28 bin ton, ulaştırma sektöründe 173 bin ton dolayında olan NO_x emisyonlarının, 2010 yılında sırasıyla 107 bin ton ve 600 bin ton dolayında gerçekleşmesi beklenmektedir. Sanayi Sektöründen kaynaklanan enerji kökenli NO_x emisyonları, 1985 yılında 36 bin ton ve 2010 yılı için 146 bin ton olarak tahmin edilmektedir. Bu emisyonların temel kaynakları linyit ve petrol ürünleri tüketimidir. [40, 41].

NO ve NO₂’nin her ikisi de insan sağlığına zararlıdır. NO₂ gazı, NO gazından yaklaşık dört defa daha toksiktir [39].

NO’ in hemoglobinle birleşme meyli yüksektir. Bu nedenle kandaki oranı çok çabuk artarak zehirlenmeye yol açar. NO₂, solunum yolu hastalıklarına, akciğer dokusunda hasara ve felce neden olur. NO₂ atmosferde nitrik aside dönüşerek, asit yağmurlarını oluşturur [2].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Manisa-Gördes yöresine ait klinoptilolit türü doğal zeolit üzerinde yapılan deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, zeolitın yığın yöntemiyle farklı iyon değiştirilmiş formları hazırlanmıştır. İkinci aşamada, bu numunelerin yoğunlukları Nova 2200 marka "*Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizörü*" ile tespit edilmiştir. Üçüncü aşamada azot gaz adsorpsiyonu sonucu tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları belirlenmiş, izoterm eğrileri elde edilmiş ve gözenek çapları bulunmuştur.

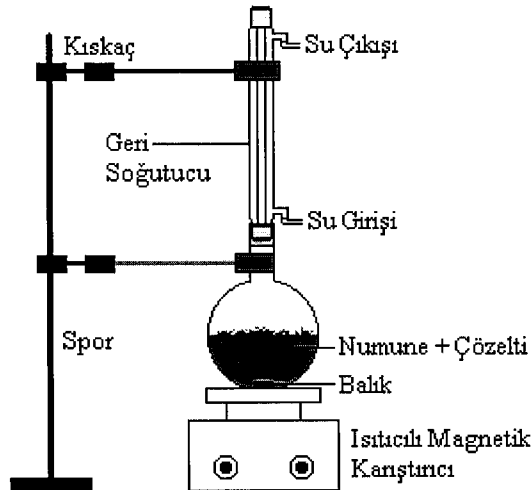
5.1. Doğal Zeolitın İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Zeolit numunelerinin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için, üç farklı normalitede (0,1, 0,5 ve 1 N lik) Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ve Li^+ çözeltileri kullanılmıştır.

Çözeltideki madde miktarları;

$$m = \frac{NeV}{1000} \quad (5.1)$$

ile hesaplanmıştır. Burada m; gram cinsinden çözünen madde miktarı, N; çözeltinin normalitesi, V; cm^3 cinsinden çözeltinin hacmi, e; çözünen maddenin eşdeğer gramıdır.



Şekil 5.1. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcı ve ısıtıcı iyon değişim sistemi

Zeolit numunelerin iyon değiştirilmiş formaları Merck marka CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl , KCl ve LiCl tuzları kullanılarak ısıtmalı yığın yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu tuzlardan 100 cm^3 lük 0,1N, 0,5N ve 1N lik çözelti hazırlanır. Hazırlanan özelti her birine 10 ar gram zeolit ilave edilir ve **şekil 5.1.** de görölen ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda 98°C de 2 saat kaynatma işlemi yapılır.

Bu işlem sonunda çözelti süzölerek elde edilen numune, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 6 defa yıkanır. Yıkanan numuneler süzölerek etüvde 110°C sıcaklıkta 16 saat boyunca aktiflenir.

5.2. Doğal Zeolitlerin İyon Değiştirilmiş Formlarının Yoğunluk Tayini

Yoğunluk; birim hacim başına düşen kütle miktarı olarak tanımlanır.

$$d = \frac{m}{V} \quad (5.2)$$

Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizöründe yoğunluğu belirlemek için, numune mutlaka aktiflenmelidir. Böylece iyi bir sonuç alınır. Aktiflenen numuneden bir miktarının kütlesi ölçölerek hücre içerisinde cihazın istasyonlarından birine yerleştirilir. Yoğunluk tayininin başlaması için komut verildiğinde, i hacmi önceden bilinen hücreye gaz gönderilerek örneğin hacmi bulunur. Kütlesi bilinen örneğin yoğunluğu Eş. (5.2) den hesaplanır.

5.3. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analiz Cihazı

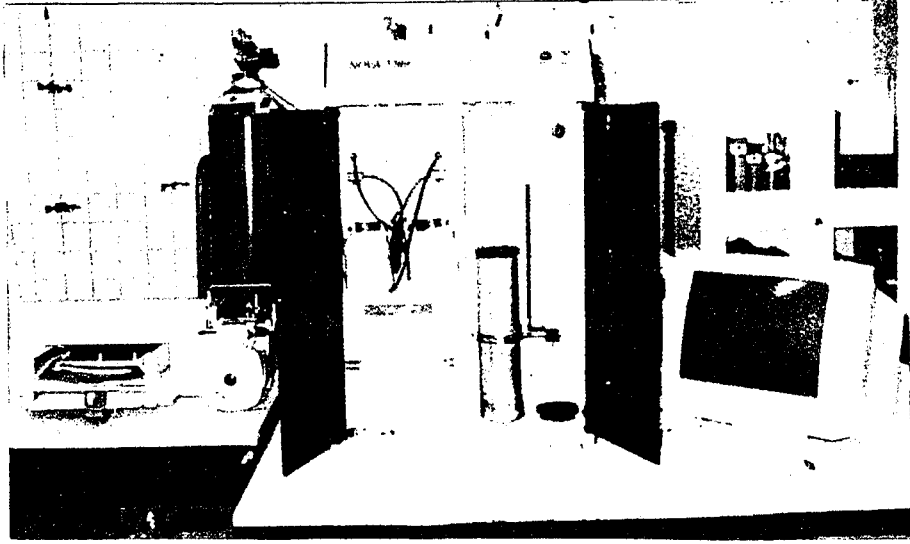
Nova 2200 marka hızlı gaz sorpsiyon analiz cihazının çalışma teorisi kısaca şu şekilde açıklanabilir.

Sıvı azotun içine kısmen dalmış boş bir numune hücrenin, T_a sıcaklığında bir manifoldtan transfer olan V_M hacminde azot gazının mol sayısına n dersek;

$$n = n_C + n_W \quad (5.3)$$

Burada, n_C ; hücrenin soğuk bölgesine transfer olan gazın mol sayısı, n_W ; hücrenin sıcak bölgesine transfer olan gazın mol sayısıdır.

Eş. (5.3) ü basınç sıcaklık ve hacim cinsinden yazarsak;



Şekil 5.2. Nova 2200 Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analiz Cihazı

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P_C V_C}{RT_C} = \frac{\Delta P_W V_W}{RT_W} \quad (5.4)$$

şekline dönüştür. Burada, ΔP_M hücreye gaz transferi olduğunda manifold basıncındaki değişimdir. Numune hücresinin soğuk ve sıcak bölgeye ait olan basınçtaki değişimi $\Delta P_W = \Delta P_C = \Delta P$ olursa Eş.(5.4) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_C}{T_C} + \frac{V_W}{T_W} \right) \quad (5.5)$$

Numune hücresinin soğuk ve sıcak bölgeleri arasında bir sıcaklık gradyanı olduğundan dolayı hücre içindeki gazın hacmi sanki soğuk ve sıcak bölge tarafından paylaşılarak bölgeler arasında sonsuz bir gradyant varmış gibi davranır, yani ara sıcaklıkların olmayışı hesaplamaların hatasız olduğunu gösterir.

Eş.(5.5) soğuk bölgedeki ideal olmayan gaz faktörü için yeniden düzenlenirse;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C(1+\alpha P)}{T_C} \right) \quad (5.6)$$

elde edilir. Burada, P hücre içindeki basınç, α ise ideal olmayan gaz faktörüdür. Örneğin azot gazı için bu değer $6,6 \times 10^{-5} \text{ torr}^{-1}$ dir.

Soğuk bölgenin hacmi V_C ; hücre içine numune konduğunda azalacaktır. Burada V_S yerine $M_S \rho_S^{-1}$ yazıldığında, (M_S ve ρ_S sırasıyla numunenin kütlesi ve yoğunluğudur.) Eş.(5.6) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{R T_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{(V_C - M \rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5.7)$$

Manifolttaki bulunan gazın mol sayısı n_A Eş.(5.8) e eşit olacaktır.

$$n_A = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C (1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5.8)$$

Aynı şekilde numune hücresinde numunenin bulunduğu fakat adsorpsiyonun olmadığı zaman aynı hücre basıncının oluşması için manifoldtaki gazın mol sayısı;

$$n_B = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{(V_C - M \rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5.9)$$

olacaktır. Eş.(5.9) dan Eş.(5.7) çıkarılırsa;

$$n_B = n_A - \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{M \rho^{-1}(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5.10)$$

Standart sıcaklık ve basınçtaki (STP) gaz hacimlerine uyması için Eş.(5.10) yeniden düzenlenirse;

$$V_B = V_A - \frac{\Delta P M \rho^{-1} (1 + \alpha P)}{760} \frac{273,16}{T_C} \quad (5.11)$$

şekline dönüşür.

Kullanıcı, numunenin hacmini veya kütle ve yoğunluğunu girdiğinde Nova 2200 ün destekleyici programı "*Nova Data Reduction Package*" ile bu temel bantlar kullanılarak tekli ve çoklu nokta BET ile Langmuir özgül yüzey alanı,

adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi, Langmuir izotermi, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk tayini belirlenebilir (Nova 2200 Kullanım Kılavuzu).

5.4. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri

Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu genellikle katı materyallerin yüzey alanlarının bulunmasında oldukça kullanışlıdır. Aşağıda verilen BET denkleminde;

$$\frac{1}{W[(P/P_0) - 1]} = \frac{1}{W_M C} + \frac{C - 1}{W_M C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (5.12)$$

W; bir P/P₀ bağıl basıncında adsorplanmış gazın ağırlığı, W_M ise çok tabakalı yüzeyi örten gazın ağırlığıdır. C sabiti birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi ile adsorplanan maddenin yoğunlaşması enerji arasında eksponansiyel bir bağıntıya karşılık gelir. BETC sabiti olarak da nitelendirilir.

BET denkleminde göre azot gazının birçok katı üzerinde adsorpsiyonu sonucunda P/P₀ değerine karşı 1/[W(P/P₀)-1] değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi;

$$s = \frac{C - 1}{W_M C} \quad (5.13)$$

$$i = \frac{1}{W_M C} \quad (5.14)$$

ise doğrunun kayma miktarıdır. Eş.(5.13) ve Eş.(5.14) den W_M şu şekilde yazılabilir.

$$W_M = \frac{1}{s + i} \quad (5.15)$$

W_M bulunduktan sonra ikinci adım, BET metoduna göre yüzey alanının hesaplanmasıdır. Adsorplanan molekülün kesit yüzey alanı A_{CS}, Nova 2200 ün hafızasına önceden girilmiştir. Numunenin toplam yüzey alanı S_t;

$$S_t = \frac{W_M N A_{cs}}{M} \quad (5.16)$$

denklemleriyle bulunur. Bu denklemde N Avogadro sayısı ($6,023 \times 10^{23}$ molekül mol^{-1}) ve M ise adsorplanan gazın molekül ağırlığıdır.

Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının numunenin ağırlığına bölünmesiyle elde edilir.

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (5.17)$$

Tekli nokta BET metoduyla yüzey alanı ölçümlerinde sadece tek bağıl basınç değeri kullanılır. Genellikle azot adsorpsiyonunda C değeri, BET denkleminde kaymanın sıfır olduğu varsayılırsa, oldukça büyük bir değer alınır. Buna göre BET denklemi Eş.(5.12) indirgenildiğinde;

$$W_M = W \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (5.18)$$

şekline dönüşür.

Adsorplanmış N_2 gazının miktarı sadece tek bağıl basınç değerinde ölçülerek çok tabaka kapasitesi W_M ; Eş.(5.18) ve ideal gaz denklemi yardımıyla hesaplanır.

$$W_M = \frac{PVM}{RT} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (5.19)$$

Tekli nokta için toplam yüzey alanını ise Eş.(5.16) yardımıyla hesaplamak mümkündür.

$$S_t = \frac{PVNA_{cs}(1-P/P_0)}{RT} \quad (5.20)$$

Yukarıdaki temel denklemlere ve sistemin bu denklemlere dayalı çalışma teorisine bağlı olarak numunelerin tekli ve çoklu nokta BET yüzey alanları tespit edilir ve izoterm eğrileri çizilir. Bunun için öncelikle yüksek hızlı volumetrik adsorpsiyon cihazının analiz kurgusunun yapılması gerekir. Adsorpsiyon ve

desorpsiyon için 9 nokta seçilir. Seçilen tüm noktalar adsorpsiyonda artan, desorpsiyonda ise azalan sırada olmalıdır. Noktalar arasındaki minimum bağıl basınç 0,025 ile 0,1 arasında bir değer olmalıdır. İkinci aşama ise adsorplanan gazı uygun olarak gaz parametrelerinin girilmesidir. Bu parametreler sırasıyla gazın molekül ağırlığı (g mol^{-1}), yoğunluğu (g cm^{-3}), tesir kesiti ($^{\circ}\text{A}^2 \text{molekül}^{-1}$), ideal olmayan düzeltme faktörü (mm-Hg^{-1}) ve P_0 değeri (mm-Hg) ile soğutucunun banyo sıcaklığıdır. Analiz kurgusu tamamlandıktan sonra ağırlığı ve yoğunluğu bilinen numune hücreye konularak cihazın analiz istasyonuna yerleştirilir. Soğutucu olarak kullanılan dewar kabında bulunan $-195,8$ °C ($77,4$ K) sıcaklığındaki sıvı azotun seviyesi de kontrol edildikten sonra ekrana numunenin yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) gelecektir. Cihazdan "*Nova Data Reduction*" programının yüklü olduğu bilgisayara veri aktarımı yapılarak analizi yapılan numunenin bu program tarafından tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları ve izoterm eğrileri çizilir (**Nova 2200 Kullanım Kılavuzu**).

5.5. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Ortalama Gözenek Çaplarının Bulunması

Doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formların ortalama gözenek çaplarının bulunması numunelerin analizi esnasında belirlenir. Numunenin gözenegini dolduran N_2 gazının hacmi, o gözenegın hacmine eşit olacaktır. Toplam hacim ve yüzey alanı bilindiğine göre aşağıda verilen;

$$d_p = \frac{V}{S} \quad (5.21)$$

bağıntısı yardımıyla "*Nova Data Reduction*" programında ortalama gözenek çapı hesaplanır.

6. DENEY SONUÇLARI

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar grafikler ve çizelgeler halinde verilmiştir.

6.1. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Yoğunlukları

Manisa-Gördes yöresine ait doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formlarının yoğunluk değerleri **Çizelge 6.1** de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formlarının yoğunlukları

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm ³)
Doğal Zeolit	2,20
0,1N Na ⁺	2,49
0,5 N Na ⁺	2,59
1N Na ⁺	2,67
0,1N Li ⁺	2,14
0,5 N Li ⁺	2,24
1N Li ⁺	2,47
0,1N K ⁺	2,65
0,5 N K ⁺	2,77
1N K ⁺	2,84
0,1N Ca ²⁺	2,39
0,5 N Ca ²⁺	2,47
1N Ca ²⁺	2,50
0,1N Mg ²⁺	2,56
0,5 N Mg ²⁺	2,65
1N Mg ²⁺	2,69

6.2. Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgül Yüzey Alanları ve İzoterm Eğrileri

Manisa-Gördes yöresine ait doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formların tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları **Çizelge 6.2.** de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formlarının yüzey alanları

Numune Adı	Tekli Nokta BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Çoklu Nokta BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BET Korelasyon Katsayısı
Doğal Zeolit	52,369	53,427	0,999893
0,1N Na ⁺	51,710	60,924	0,999887
0,5 N Na ⁺	51,572	60,860	0,999860
1N Na ⁺	51,905	60,909	0,999870
0,1N Li ⁺	34,823	34,792	0,999567
0,5 N Li ⁺	36,836	36,673	0,999463
1N Li ⁺	37,996	37,808	0,999448
0,1N K ⁺	42,931	62,477	0,999794
0,5 N K ⁺	51,601	61,737	0,999891
1N K ⁺	51,617	61,382	0,999962
0,1N Ca ²⁺	34,354	33,712	0,948430
0,5 N Ca ²⁺	34,161	34,549	0,999863
1N Ca ²⁺	34,699	34,693	0,999618
0,1N Mg ²⁺	35,532	35,493	0,999587
0,5 N Mg ²⁺	32,904	32,884	0,999588
1N Mg ²⁺	34,056	34,009	0,999565

Doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formlarının izoterm grafikleri (P/P₀,V)

Ek.1 de verilmiştir.

6.3. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Ortalama Gözenek Çapları

Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Ortalama Gözenek Çapları Çizelge 6.3. de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Doğal zeolit ve iyonik formlarının ortalama gözenek çapları

Numune Adı	Ortalama Gözenek Çapları (°A)
Doğal Zeolit	32,79
0,1N Na ⁺	22,85
0,5 N Na ⁺	21,50
1N Na ⁺	20,31
0,1N Li ⁺	39,07
0,5 N Li ⁺	32,69
1N Li ⁺	31,60
0,1N K ⁺	26,13
0,5 N K ⁺	24,58
1N K ⁺	22,41
0,1N Ca ²⁺	34,55
0,5 N Ca ²⁺	32,34
1N Ca ²⁺	30,12
0,1N Mg ²⁺	22,10
0,5 N Mg ²⁺	21,36
1N Mg ²⁺	20,98

7. SONUÇLAR

Çok sayıda endüstriyel süreç ile tarım ve hayvancılık alanlarında potansiyel olarak uygulanabilirliği laboratuvar çalışmalarıyla önerilen doğal zeolitlerin tüketim düzeyi, gerek dünyada gerekse Türkiye’de çok düşüktür. Bu çalışmada zengin rezervleri olan Gördes klinoptiloliti örneklerinin fiziksel karakterizasyon deneyleri yapılmıştır.

Manisa- Gördes yöresi doğal zeoliti (klinoptilolit) ve 15 farklı modifiye formu üzerinde yapılan çalışmalar doğrultusunda şu sonuçlara varılmıştır.

Doğal ve modifiye doğal zeolitin, azot adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için, üç farklı normalitede (0,1, 0,5 ve 1 N) Ca, Mg, Na, K, ve Li çözeltileri kullanılmış ve zeolit numunelerinin modifiye formları hazırlanmıştır. Doğal zeolitin ve bu formların yoğunlukları incelendiğinde 1N K⁺ formu en büyük yoğunluğa (2,84 g cm⁻³), 0,1 N Li⁺ formu ise en az yoğunluğa (2,14 g cm⁻³) sahiptir. Aynı modifiye formlar aralarında karşılaştırıldığında, normalitenin artması ile yoğunluğun arttığı gözlenmiştir. Literatürde klinoptilolit türü doğal zeolitin yoğunluğu 2,18 – 2,20 g cm⁻³’dür.

Doğal ve modifiye edilmiş doğal zeolitlerin azot adsorpsiyonundan elde edilen izoterm, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu izoterm tipine uyar. Mikro ve mezogözeneklerin bir arada olduğu katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Numunelerin çoklu nokta BET özgül yüzey alanları tekli noktaya göre daha büyük değerler almıştır. En büyük BET özgül yüzey alanına 0,1 N K⁺ formu sahipken, 0,5 N Mg²⁺ formu en küçük yüzey alanına sahiptir.

Doğal zeolit ve modifiye formlarından 1 N Na⁺ en küçük, 0,1 N Li⁺ en büyük ortalama gözenek çapına sahiptir. Gözenek çapı dağılımının artmasıyla özgül yüzey alanlarının küçüldüğü görülmüştür.

Oksijeni saf, ucuz ve etkili bir şekilde elde etmek için, 0,1 N Li⁺ formundaki Manisa-Gördes klinoptilolitinin kullanılması uygun bulunmuştur. Hava kirliliği ve diğer uygulama alanları göz önüne alınırsa, Manisa-Gördes zeolitin gelecekteki pazar payı artacaktır.

Ayrıca, doğal zeolit kaynaklarının kullanım düzeyini arttırmak amacı ile, zeolit karakterizasyon çalışmalarına ağırlık verilmesi, uygulamaya yönelik araştırmaların, iyi tanımlanmış zeolit malzemeler kullanılarak yapılması ve pazar geliştirme çalışmalarında kullanılan zeolit malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda yoğunlaştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. KOCAKUŞAK, S., SAVAŞCI, Ö.T. ve AYOK, T., *Doğal zeolitler ve uygulama alanları*, M.A.M. Raporu. No: KM362, Kocaeli (2001)
2. SAKIZCI, M., *Zeolit ve silikalit üzerinde egzoz gazları ile hidrokarbonların adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1997)
3. MONTICELLI, O., LOENDERS, R., JACOBS, P.A. ve MARTENS, J. A., *NO_x removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals*, Applied CatalysisB: Environmental **21**, 215-220 (1999)
4. YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 988, Eskişehir, 58 (1997)
5. DESBOROUGH, G.A. ve CROCK, J.G., *Nitrogen- loading capacities of some clinoptilolite-rich rocks*, U.S. Geological Survey, Denver , 17 (1996)
6. SING, K., *The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects , **3-9**, 187-188 (2001)
7. KRUK, M. ve JARONIEC, M., *Characterization of modified mesoporous silicas using argon and nitrogen adsorption*, Microporous and Mesoporous Materials **44-45**, 725-732 (2001)
8. ÇULFAZ, A., YÜCEL, H., URAL, A. T. ve ABUSEFA, A., *Türkiyenin doğal zeolit kaynaklarının teknolojik değerlendirmesi*, DPT Proje, No: KTÇAG-DPT3, Ankara (1995)

9. SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara, 633-653 (1993)
10. BERKEN, A. ve BAYKUT, S., *Fizikokimya (2)*, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 787-817 (1980)
11. CEBE, M., *Fizikokimya(2)*, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa (1987)
12. ÜNALDI, T., *Bigadiç yöresi doğal zeolitin iyon değiştirilmiş formlarının CO₂ adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1995)
13. FRAISSARD, J. ve CONNER, C.W., *Physical Adsorption : Experiment, theory and applications*, Kluwer Academic Publishers, 430-459 (1997)
14. PEKİN, B., *Fizikokimya Dersleri Cilt 3*, Ege Üniversitesi Fen Fak. Yayınları, No:27, İzmir, 248-250 (1970)
15. YILDIZ, S., *Fizikokimya I*, Öncü Basımevi, Konya, 233-236 (2000)
16. İZCİ, E., *Gördes yöresi doğal Klinoptilolitin doğal ve iyon değiştirilmiş formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2001)
17. ÇETİNEL, G., ESENLİ, F. ve BAŞ, H., *Diğer endüstri mineralleri 1*, Yeni Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, D.P.T. Raporu, No: 2421, Ankara (1996)
18. YANG, T.R., *Gas separation by adsorption processes*, Imperial Collage Press, Michigan, 9-39 (1997)

19. DYER, A., *An introduction to zeolite molecular sieves*, John Willey (1988)
20. ORHUN, Ö., *Zeolitlerde iyon değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 989, Eskişehir, 41-49 (1997)
21. ÜLKÜ, S. ve TURGUT, F., *Zeolitler ve uygulama alanları*, V. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, (Ed: ZOR, M.), Anadolu Üniversitesi Yayın No: 528, Eskişehir, 387-399 (1991)
22. DİKMEN, S., *Doğal gazın doğal zeolitlerde adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1998)
23. D.P.T. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, *Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, endüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri II, (Mika-Zeolit-Lüle Taşı) alışma grubu*, Ankara, 56-75 (2001)
24. GOTTARDI, G. ve GALLI, E., *Natural zeolites mineral and rock*, Springer Verlag, Berlin, 409 (1985)
25. FLANIGEN, E.M., ve MUMPTON, F.A., *Commercial properties of natural zeolites, mineralogy and geology of natural zeolites*, (Ed:MUMPTON, F.A.), Mineralogical Society of America **4**, 165-169 (1977)
26. ARMBRUSTER, T., *Clinoptilolite-heulandite: Applications and basic research*, Studies in Surface Science and Catalysis **135**, 13-27 (2001)
27. INGLEZAKIS, V.J., HADJIANDREOU, K.J., LOIZIDOUM, D. ve GRIGOROPOULOU, H.P., *Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory- scale ion exchange packed bed*, Wat. Res. **35**, 2161-2166 (2000)
28. FAGHIHIAN, H., MARAGEH, M.G. ve KAZAMIAN, H., *The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and*

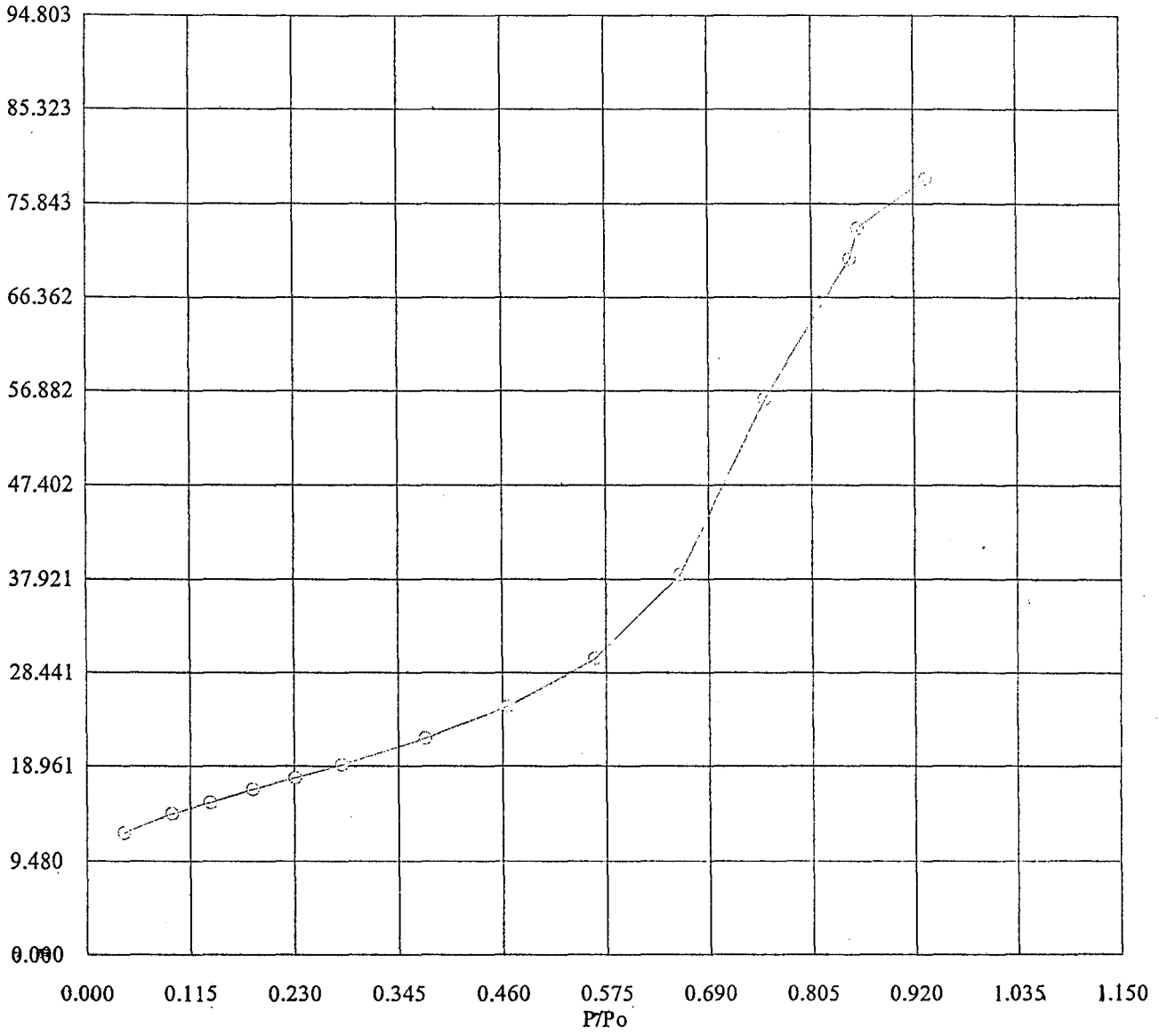
- strontium from nuclear wastewater and Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺ from municipal wastewater*, Applied Radiation and Isotopes **50**, 655-660 (1999)
29. YÖRÜKOĞULLARI, E. ve ORHUN, Ö., *Increasing the effective energy storage capacity of natural zeolite from Balıkesir, Turkey*, Natural Zeolites 95 Sofia, (Ed: KIROV, G., FILIZOVA, L., PETRO, O.), Pensoft, Sofia, Bulgaria, 161-164 (1997)
30. KLEINER, M.I., MESTRIC, F.Z., ZADRO, R., BRELJAK, D., JANDA S., STOJKOVIC, R., MARUSIC, M., RADACIC, M. ve BORANIC, M., *The effect of the zeolite clinoptilolite on serum chemistry and hematopoiesis in mice*, Food and Chemical Toxicology **39**, 717-727 (2001)
31. DYER, A. ve WHITE, K.J., *Cation diffusion in the natural zeolite clinoptilolite*, Thermochemica Acta **340-341**, 341-348 (1999)
32. ORTEGA, E.A., CHEESEMAN, C., KNIGHT, J. ve LOIZIDOU, M., *Properties of alkali-activated clinoptilolite*, Cement and Concrete Research **30**, 1641-1646 (2000)
33. KIROV, G.N. ve TERZIISKI, G., *Comperative study of clinoptilolite and zeolite A as antimicrobial agents, Bulgaria*, Natural Zeolites 95 Sofia, (Ed: KIROV, G., FILIZOVA, L., PETRO, O.), Pensoft, Sofia, Bulgaria, 133-141 (1997)
34. PAVELI, K., HADIJA, M. ve OLI, M., *Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy*, Journal of Molecular Medicine **78**, 708-720 (2001)
35. LAM, A., SIERRA, L.R., ROJAS, G., RIVERA, A., FUENTAS, G.R. ve MONTERO, L.A., *Theoeretical study of the physical adsorption of aspirin on*

natural clinoptilolite, Microporous and Mesoporous Materials **23**, 247-252 (1998)

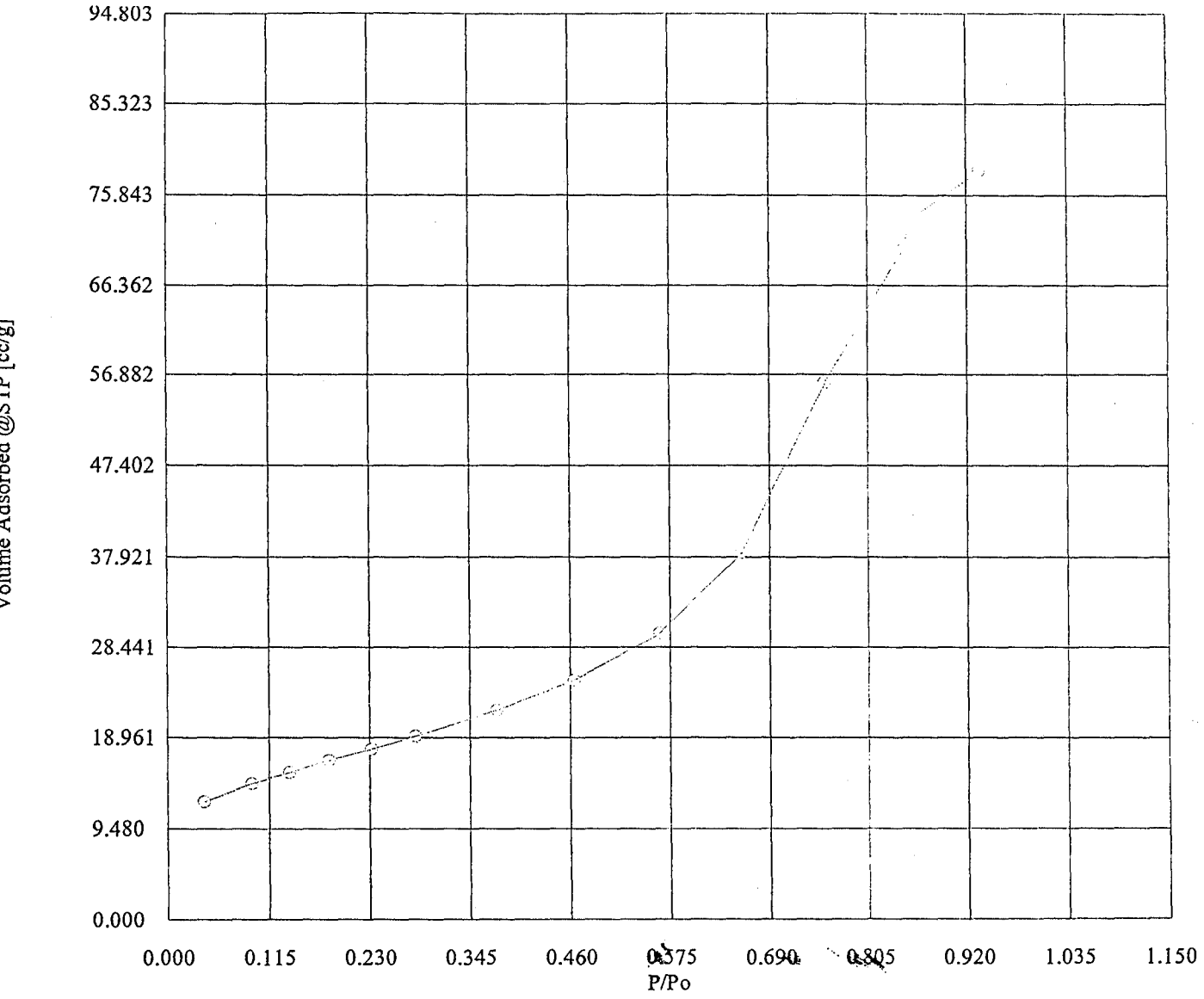
36. ÖZDEMİR, H., I., *Genel anorganik ve teknik kimya*, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 711-713 (1981)
37. BAYKUT, F., *Anorganik kimya uygulaması*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2835, İstanbul, 111-112 (1981)
38. WEAST, R., C., *Handbook of chemistry and physics*, Chemical Rubber Publishing Company, Ohio, U.S.A., B-2, B34-35 (1976-1977)
39. GÜNDÜZ, T., *Çevre sorunları*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 6-11 (1994)
40. EKİNCİ, E., TİRİS, M. ve TÜRE, E., *Enerji sektöründen kaynaklanan hava kirliliği*, D.P.T. ISBN 975-19-1693-3, Ankara, 87 (1997)
41. D.P.T. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Raporu, *İklim değişikliği özel ihtisas komisyonu raporu*, Ankara, 116 (2000)

EKLER

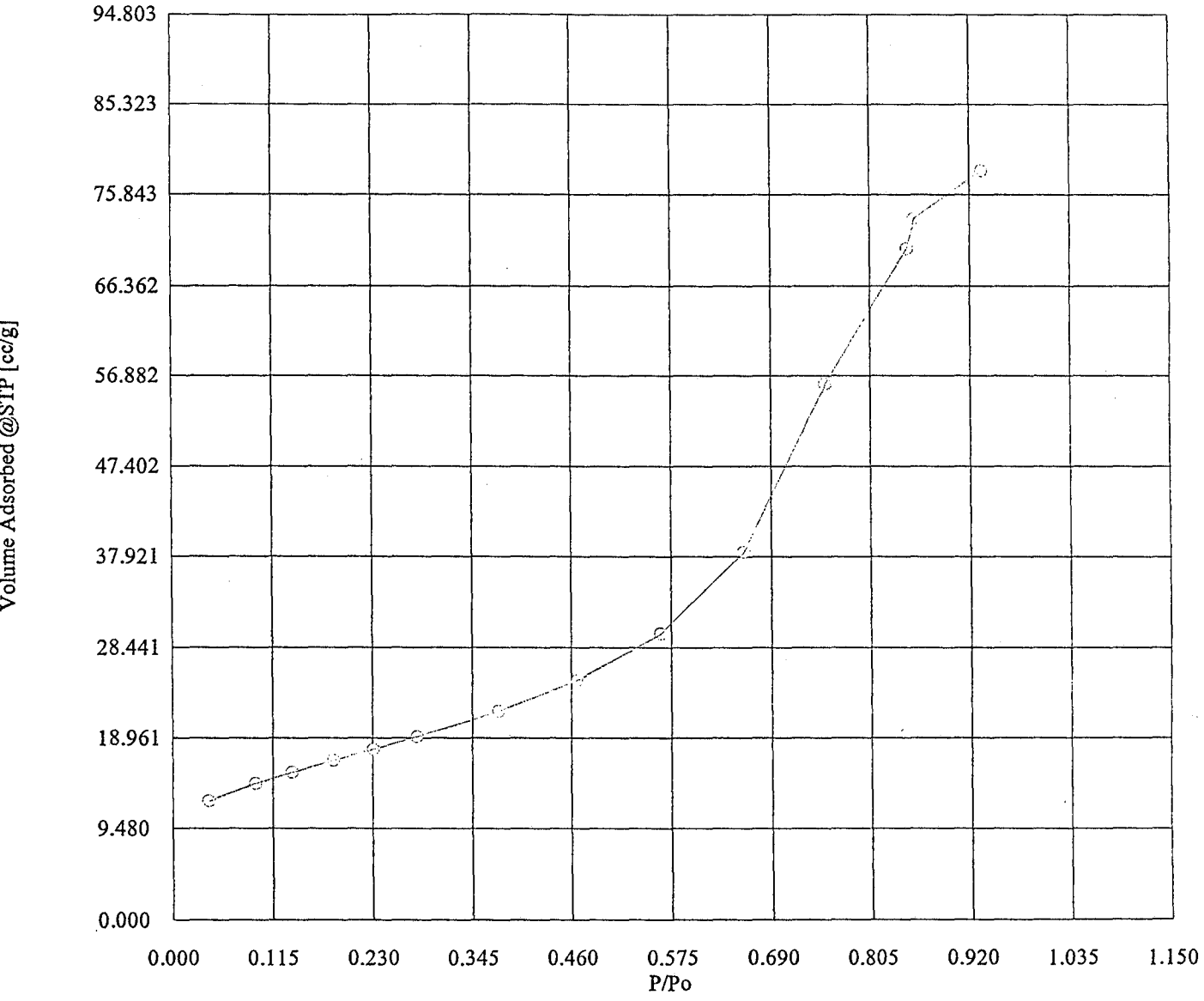
**DOĞAL ZEOLİT VE İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
AZOT ADSORPSİYON İZOTERM EĞRİLERİ**



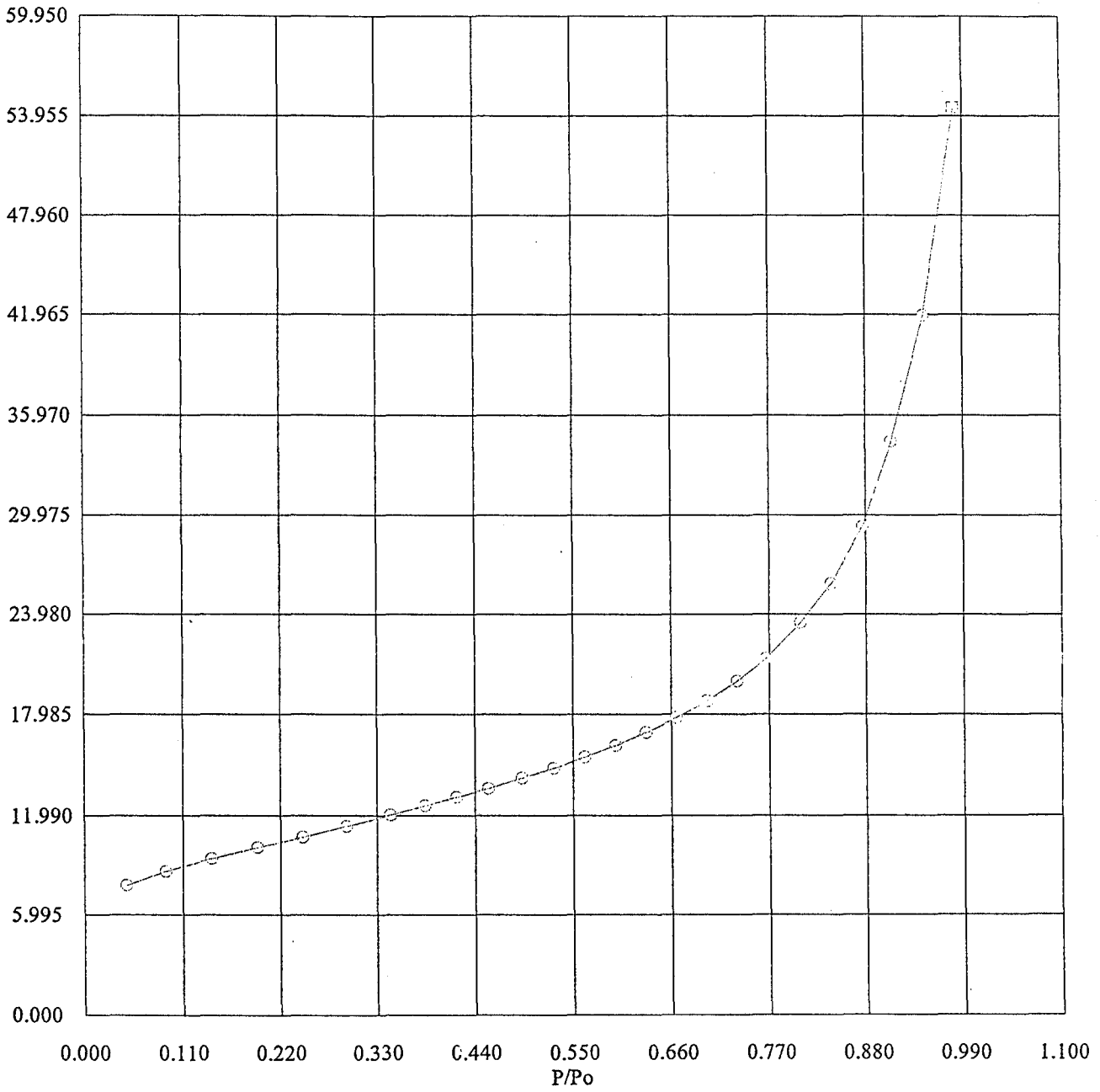
Şekil E.1. 0,1 N Na⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



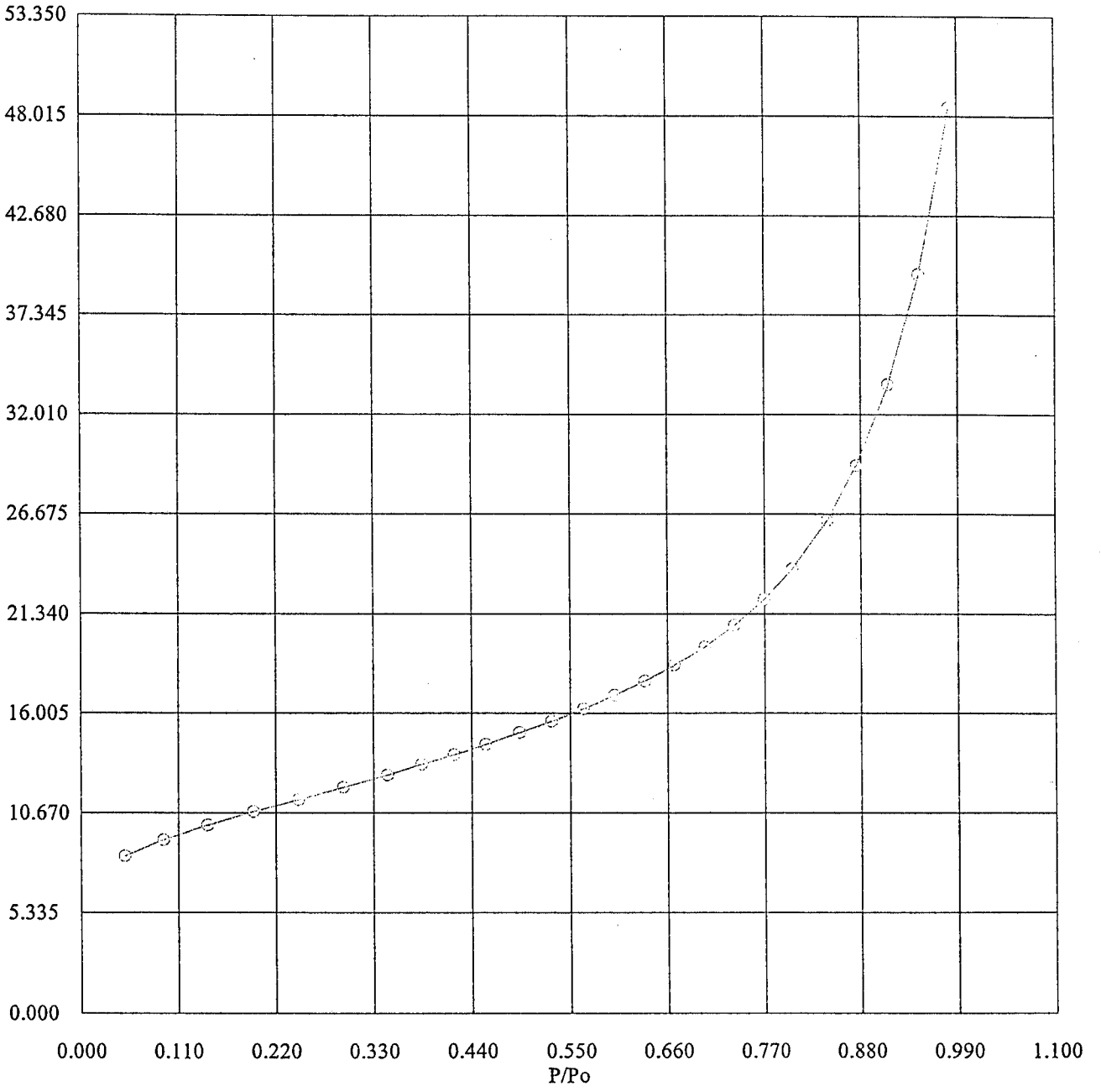
Şekil E.2. 0,5 N Na⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



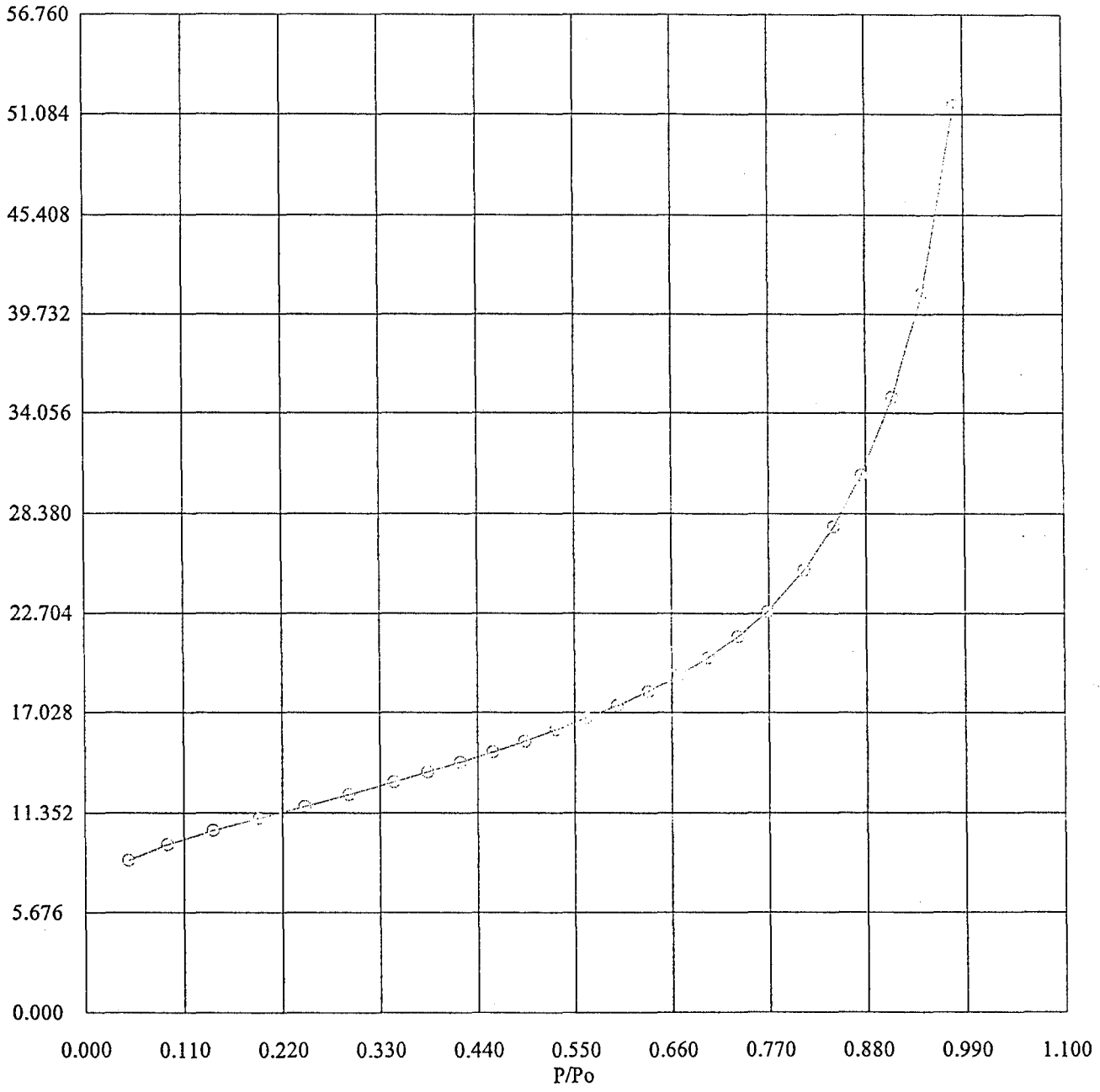
Şekil E.3. 1 N Na⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



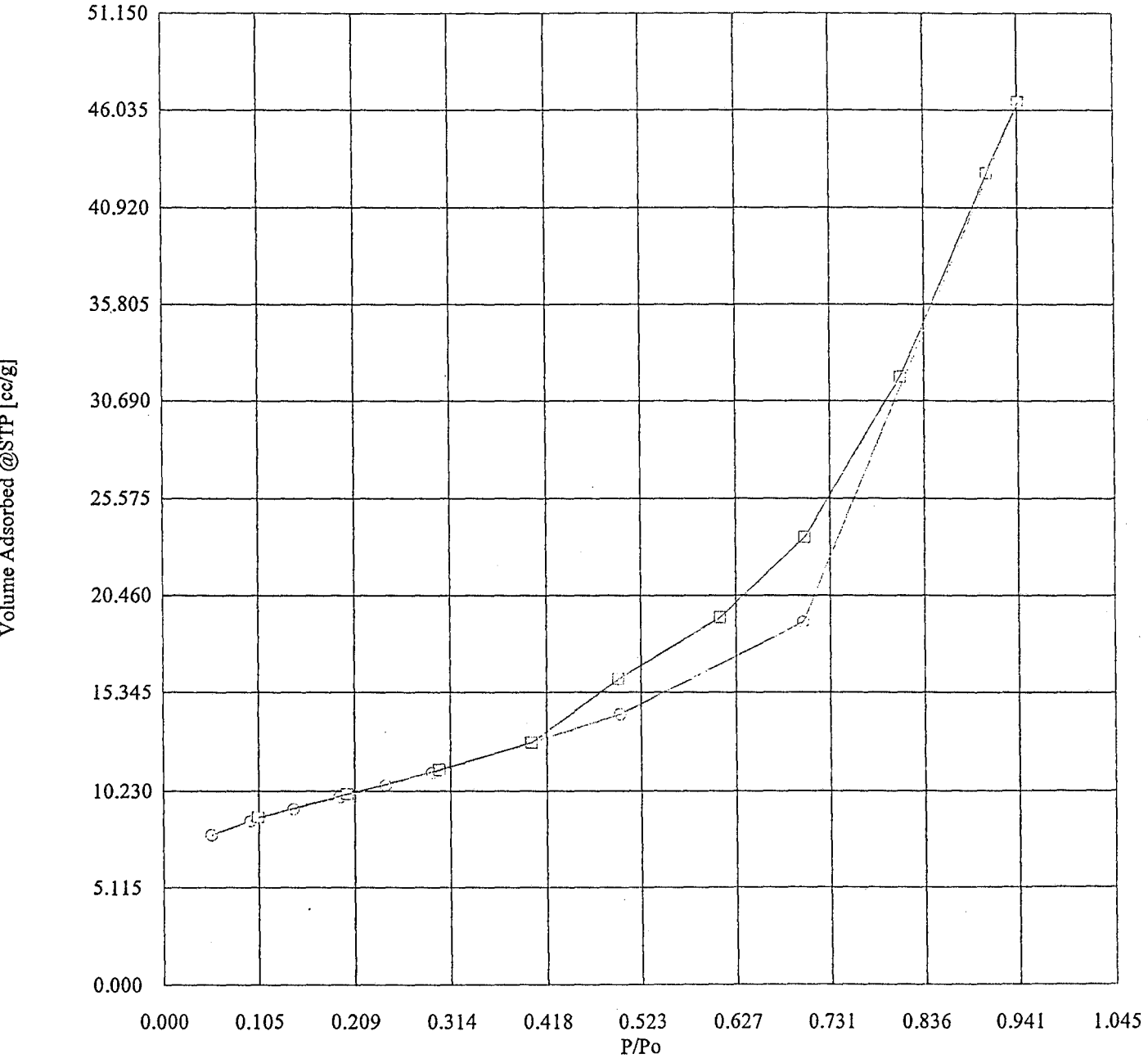
Şekil E.4. 0,1 N Li^+ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



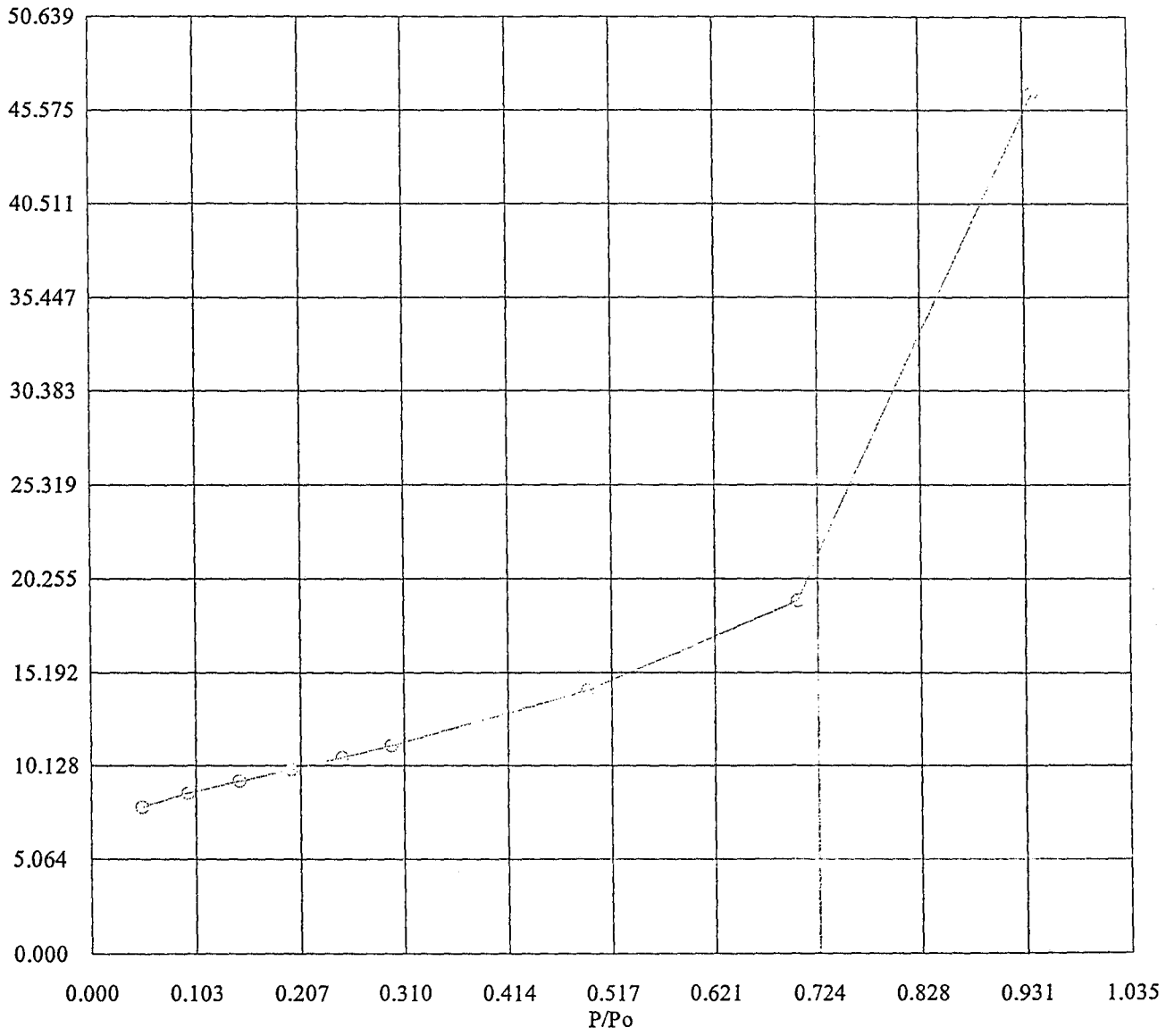
Şekil E.5. 0,5 N Li⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



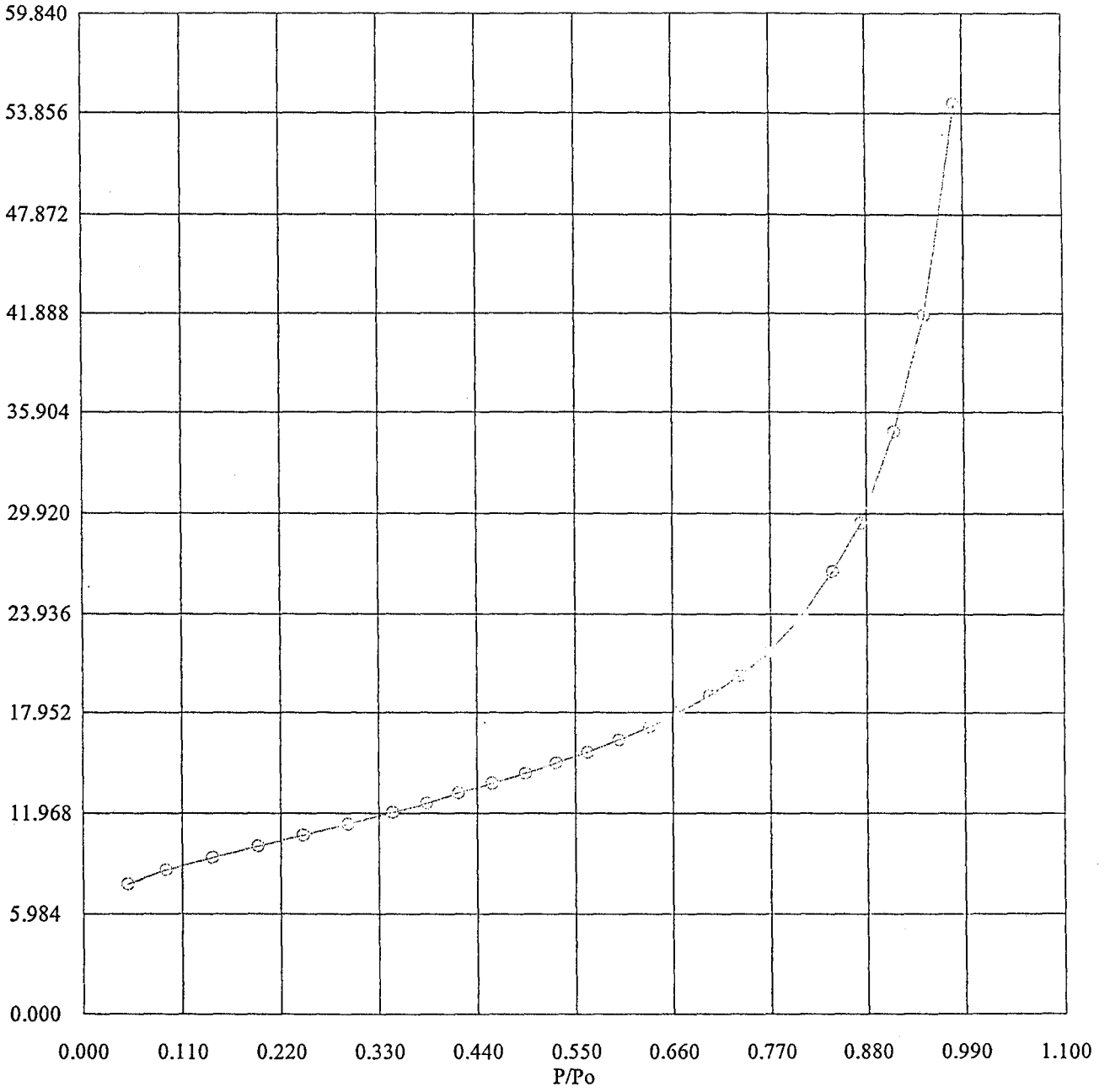
Şekil E.6. 1 N Li^+ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



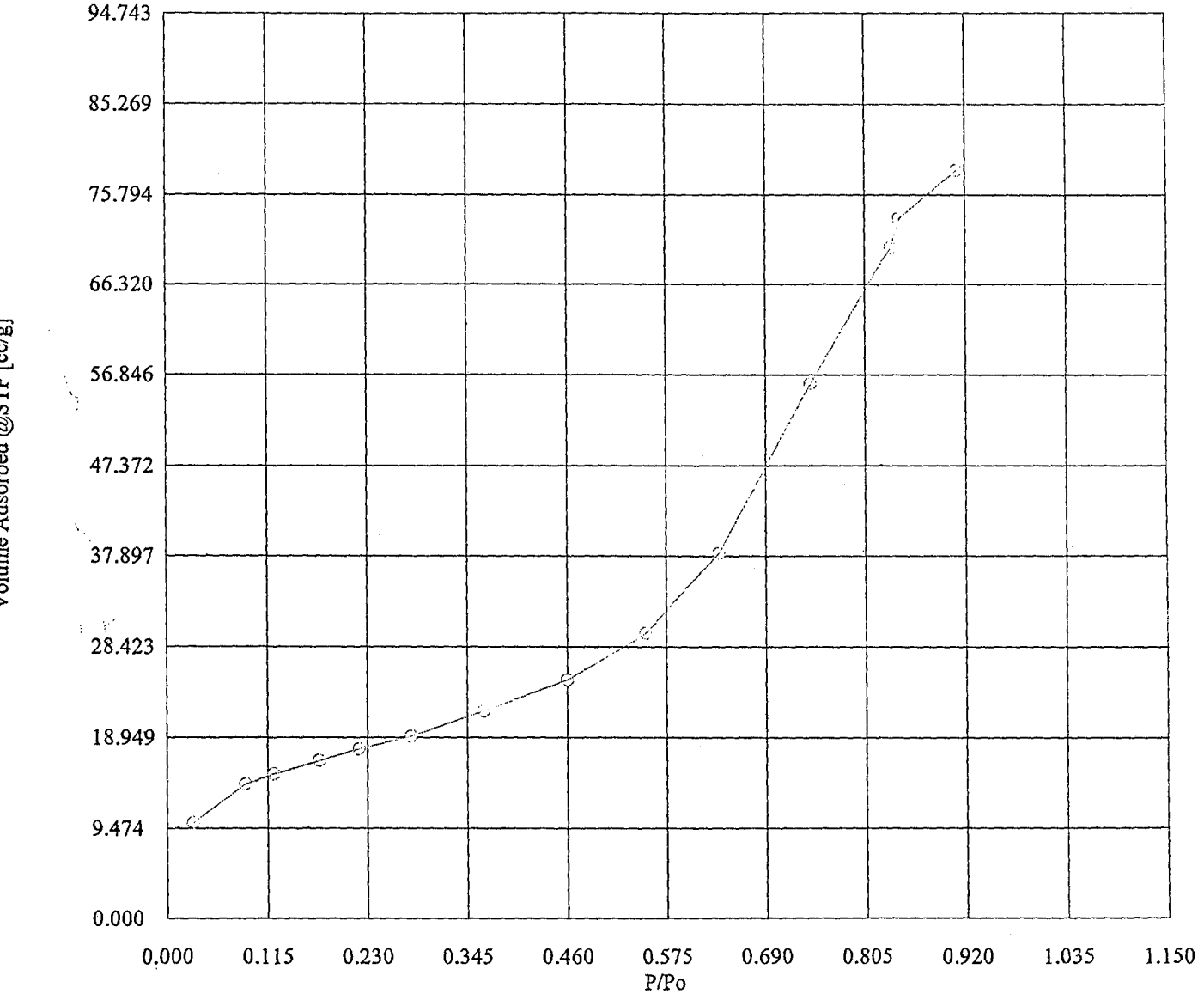
Şekil E.7. 0,1 N Ca²⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



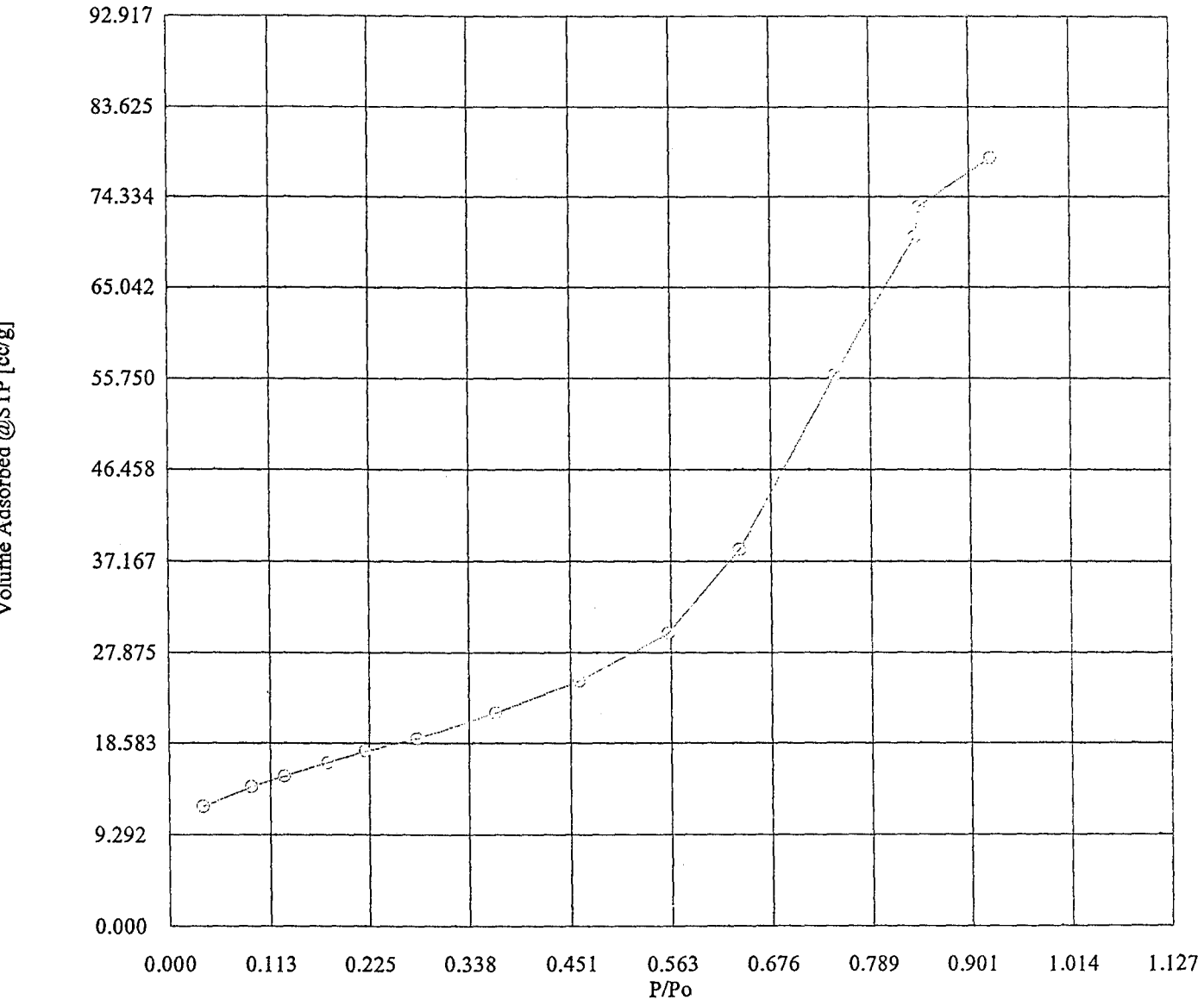
Şekil E.8. 0,5 N Ca²⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



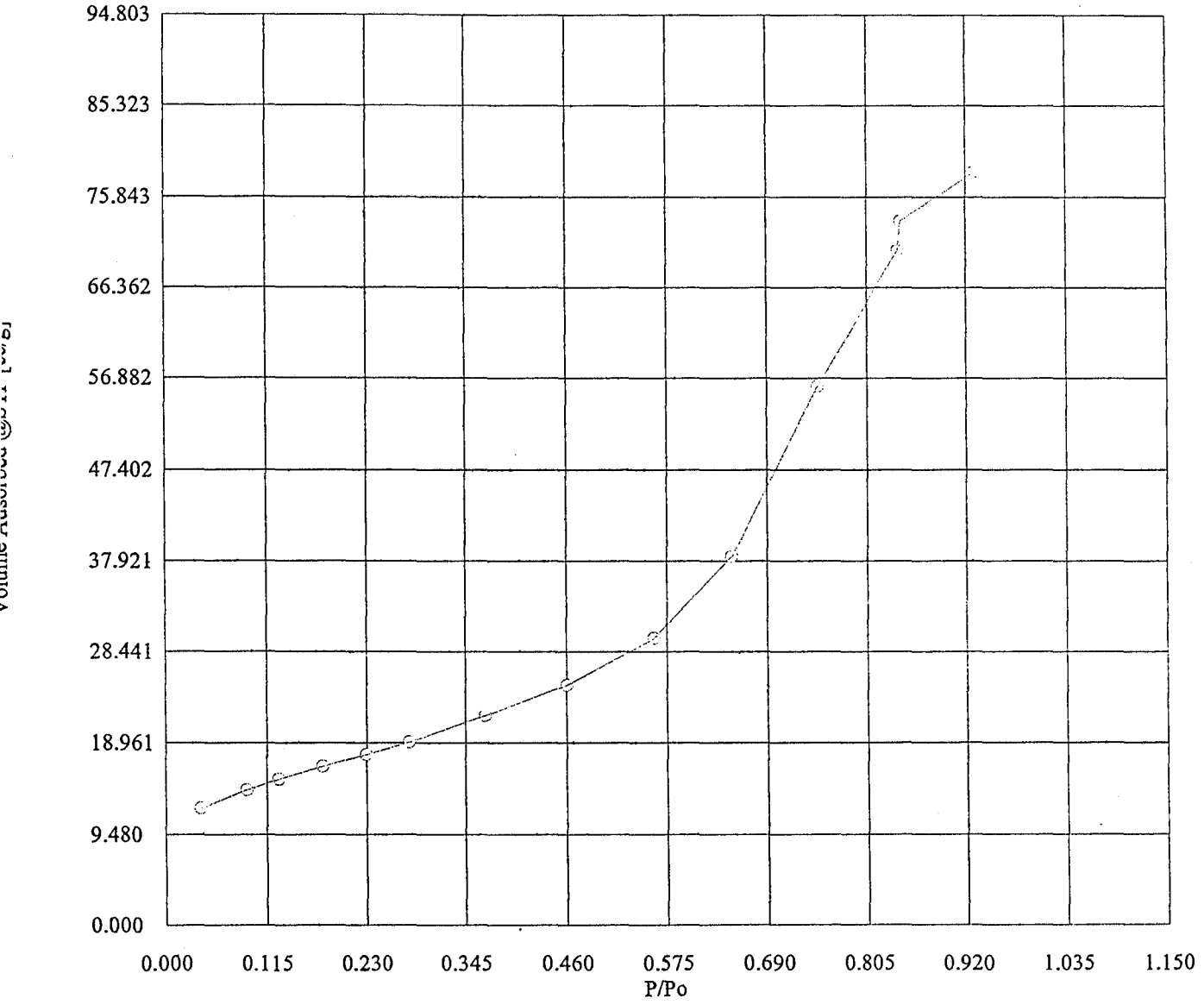
Şekil E.9. 1 N Ca²⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



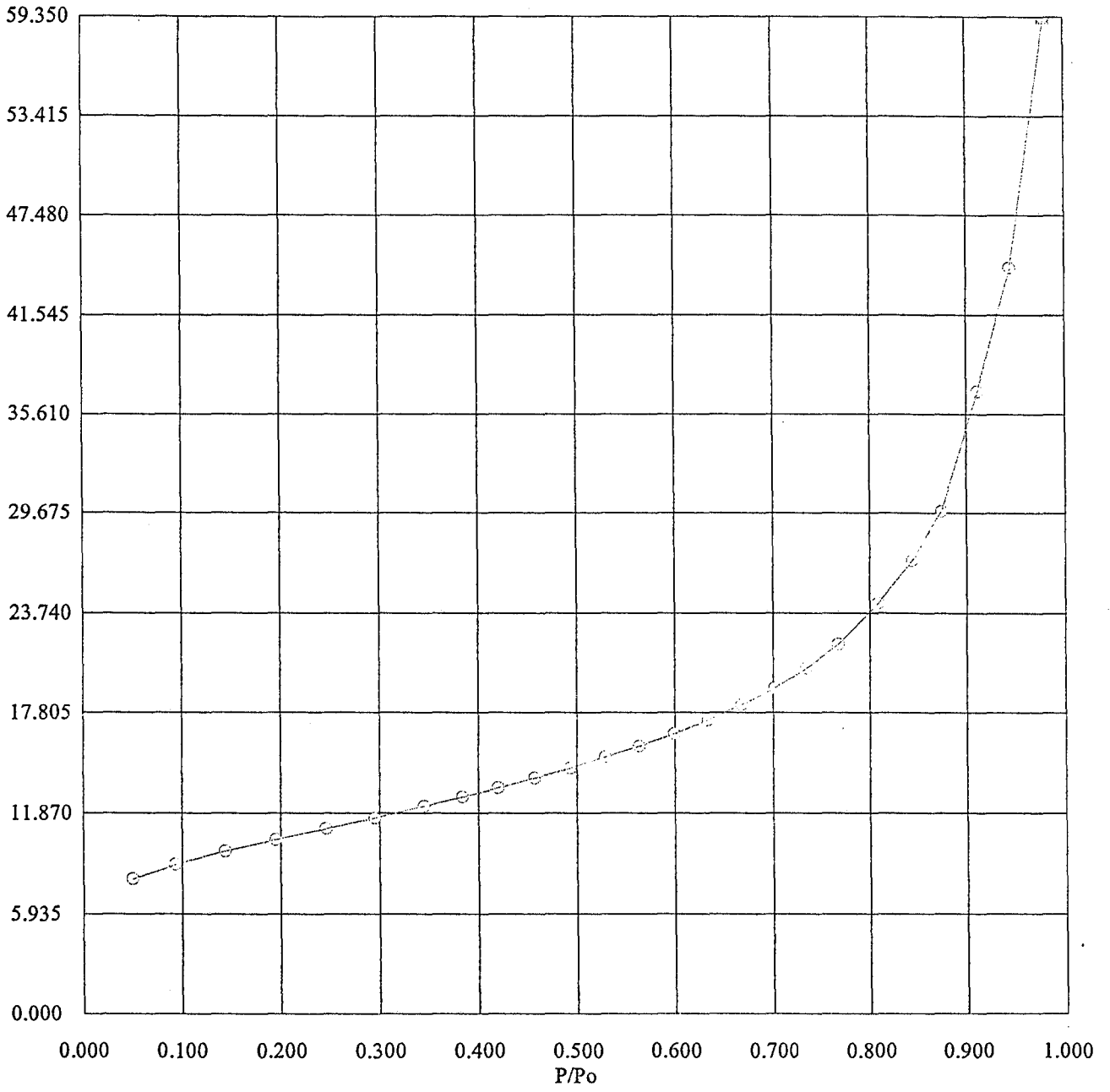
Şekil E.10. 0,1 N K⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



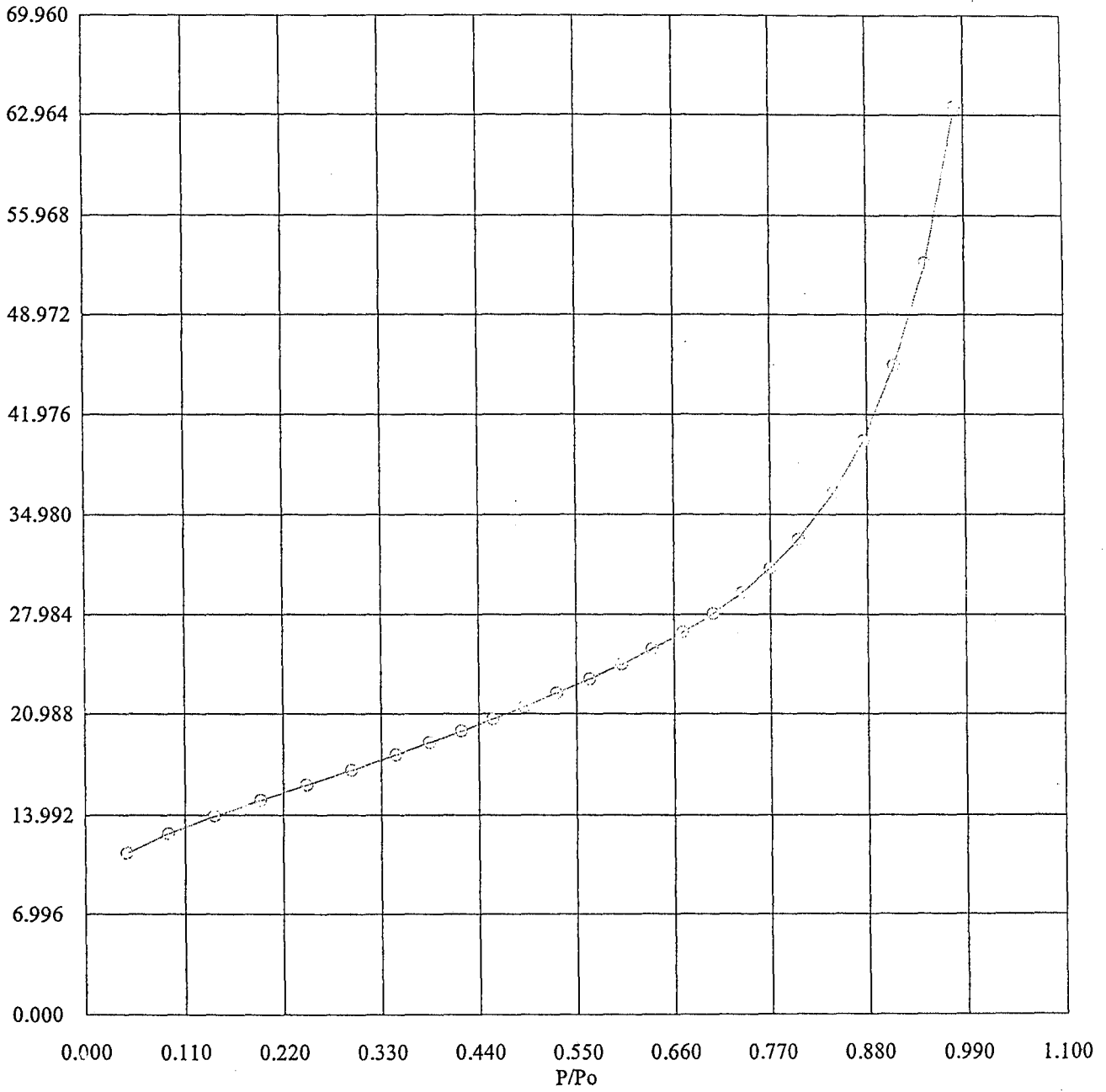
Şekil E.11. 0,5 N K⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



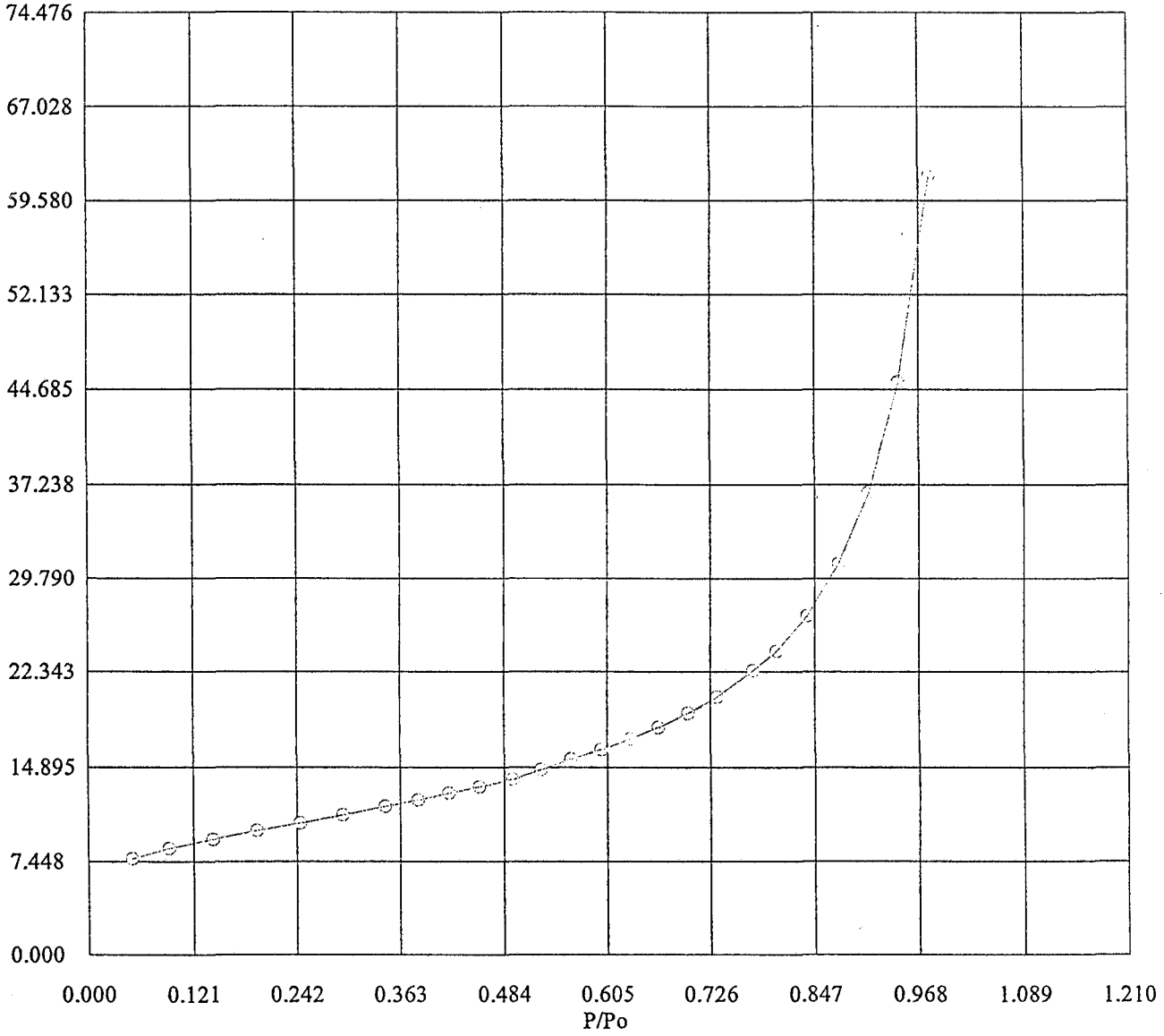
Şekil E.12. 1 N K⁺ İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



Şekil E.13. 0,1 N Mg^{2+} İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



Şekil E.14. 0,5 N Mg^{2+} İyonik Formunun İzoterm Eğrisi



Şekil E.15. 1 N Mg^{2+} İyonik Formunun İzoterm Eğrisi