

**MAGNETİK OLARAK MODİFİYE EDİLEN
ZEOLİTLERİN HAZIRLANMASI VE BAZI
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Zafer DİKMEN

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Şubat-2008

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 041028

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Zafer Dikmen'in "Magnetik Olarak Modifiye Edilen Zeolitlerin Hazırlanması ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora tezi .././2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Prof. Dr. ÖNDER ORHUN
Üye	:Prof. Dr. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI
Üye	:Prof. ERTUNÇ ARAL
Üye	:Doç. Dr. BAHRİ ERSOY
Üye	:Yard. Doç. Dr. TEVFİK ÜNALDI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

MAGNETİK OLARAK MODİFİYE EDİLEN ZEOLİTLERİN HAZIRLANMASI VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zafer DİKMEN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder ORHUN

2008, 168 sayfa

Bu tezde, magnetik olarak modifiye edilmiş zeolitler (MMZ) üretilmiş ve onların adsorpsiyon, iyon değişimi ve magnetik özellikleri incelenmiştir. Çalışmalarda doğal zeolit minerali olarak Gördes (Manisa) ve Bigadiç (Balıkesir) yöresine ait klinoptilolitler ve Sigma-Aldrich firmasının ürettiği sentetik 13X zeoliti kullanılmıştır. Bu minerallerin yüzeylerini modifiye etmek için ise Divriği (Sivas) yöresine ait magnetit numunesi kullanılmıştır. Magnetitin zeolit tanecikleri üzerinde tutunması incelenmiştir. Bu nedenle, DTA-TG, XRD, XRF, SEM ve EDX gibi çeşitli ölçüm, görüntüleme ve analiz teknikleri kullanılmıştır. Bunun sonucunda, magnetit taneciklerinin zeolit taneciklerinin yüzeyinde tutunduğu ve MMZ deki magnetit katkısının adsorpsiyon, iyon değişimi ve magnetik özellikleri değiştirdiği görülmüştür.

MMZ de magnetit katkılama işleminin, adsorpsiyon, iyon değişimi ve magnetik özellikleri ne şekilde etkileyeceğini tespit edebilmek için, zeolit/magnetit ağırlıkça oranı üç farklı formda (1/1, 1/2 ve 1/3) uygulanmıştır.

Azot adsorpsiyonunun BET tekniği ile yapılan özgül yüzey alanı ölçüm sonucuna göre, magnetit katkılama oranı arttıkça MMZ nin özgül yüzey alanının azaldığı ve ortalama gözenek çapının arttığı görülmüştür. Magnetit katkılama oranı arttıkça, toplam katyon değişim kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Saf halde hiçbir magnetik özellik göstermeyen zeolitlerin, magnetik modifikasyon işlemiyle magnetik özellik kazandığı ve magnetit katkılama oranı arttıkça magnetik özelliklerinin de olumlu yönde değiştiği görülmüştür. Magnetik ölçümler sonucunda, uygulanan dış magnetik alanın optimum değerinin 0.5T olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal ve Sentetik Zeolit, Adsorpsiyon, İyon Değişimi, Magnetik Modifiye Zeolit, Magnetit

ABSTRACT

PhD Dissertation

THE PREPARATION OF MAGNETICALLY MODIFIED ZEOLITES AND INVESTIGATION OF THEIR SOME PHYSICAL PROPERTIES

Zafer DİKMEN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Önder ORHUN

2008, 168 pages

In this thesis, magnetically modified zeolites (MMZ) has been produced and their adsorption, ion-exchange and magnetic properties have been studied. In this study, natural zeolite mineral, clinoptilolite, which belongs to Gördes (Manisa) and Bigadiç (Balıkesir) regions and synthetic 13X zeolite, which has been produced by Sigma-Aldrich firm have been used. In order to modify the surface of these minerals, magnetite sample which belongs to Divriği (Sivas) region has been used. The engagement of magnetite particles on zeolite particles has been studied. For this reason, measuring, visualization and analysis techniques as DTA-TG, XRD, XRF, SEM and EDX have been used. As a result of these procedures, it has been observed that magnetite particles get engaged on the surface of zeolite particles and magnetite contribution on MMZ has changed adsorption, ion-exchange and magnetic properties.

In order to determine how magnetite contribution affects adsorption, ion exchange and magnetic properties of MMZ, weightily magnetite contribution ratio (zeolite/magnetite) has been applied in three different forms (1/1, 1/2, 1/3).

As a result of nitrogen adsorption of MMZ, it has been observed that as the weightily magnetite contribution ratio goes up, specific surface area goes down and average pore diameter rises. It has been identified that total cation exchange capacity rises as the weightily magnetite contribution ratio goes up. It has been observed that pure zeolites, which have no magnetic properties, as a result of magnetically modification process, they have got magnetically character, and they change their magnetic properties positively as the weightily magnetite contribution goes up. It has been determined that as a result of magnetic measurements; the optimum value of applied outer magnetic field is 0.5T.

Keywords: Natural and Synthetic Zeolite, Adsorption, Ion-exchange, Magnetic Modified Zeolite, Magnetite

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora eğitimimde danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımın her aşamasında yardım ve ilgisini gördüğüm, engin bilgi birikiminden çok yararlandığım, her konuda yapıcı eleştirileri ile beni sürekli yönlendiren, büyük bir anlayış ve sabır göstererek destekleyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Önder ORHUN' a,

Çalışmaların boyunca desteği ve yardımlarını eksik etmeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI' na ,

Kullandığım zeolit numunelerinin DTA-TGA, analizlerini yapan değerli arkadaşım Hasan BİRCAN' a, SEM ve EDX analizlerimi yapan Özgür ÖZER' e, magnetik ölçümlerdeki katkılarından dolayı değerli arkadaşım Ahmet EKİCİBİL' e, adsorpsiyon ölçümlerinin bir kısmını yapan ve kimya bilgilerinden sürekli yararlandığım Özer GÖK' e, tecrübeleriyle katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Bahri ERSOY' a, deneysel çalışmalarım esnasında desteğini, bilgisini, yorumlarını ve ilgisini eksik etmeyen değerli hocam Yard. Doç. Dr. Tevfik Ünalı'dı'ya,

Çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan eşim Sedef DİKMEN' e, gösterdiği sabırdan dolayı canım kızım ÖZGE' ye ve yaşamım boyunca beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan canım ANNEM'e ve benim bu noktada olmam için canını ortaya koyan ama bugünlerimi göremeyen bir tanecik canım BABAM'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Zafer DİKMEN

Şubat-2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ZEOLİTLER	5
2.1. Zeolitlerin Tarihçesi.....	5
2.2. Temel Zeolit Yapı Birimleri ve Sınıflandırılması.....	6
2.3. Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları.....	14
2.4. Önemli Doğal Zeolit Mineralleri.....	14
2.4.1. Klinoptilolit.....	14
2.4.2. Höylandit.....	16
2.5. Önemli Sentetik Zeolitler.....	16
2.5.1. Zeolit Y (Linde A).....	17
2.5.2. Zeolit X (Linde X).....	17
2.6. Kullanım Alanları.....	18
2.6.1. Kirlilik kontrolü.....	18
2.6.2. Enerji sektörü.....	20
2.6.3. Tarım ve hayvancılık sektörü.....	20
2.6.4. Kağıt endüstrisi.....	22
2.6.5. İnşaat sektörü.....	22
2.6.6. Sağlık sektörü.....	23
2.6.7. Karayollarında buzlanmayı önlemek amacıyla kullanımı.....	23
2.6.8. Sebze ve meyvelerin depolanması ve taşınması.....	23
2.7. Türkiye'deki Doğal Zeolit Rezervleri ve Üretim.....	24

2.8. Dünya'daki Doğal Zeolit Rezervleri.....	26
3. MADDENİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ	27
3.1. Manyetizmanın Tarihçesi.....	27
3.2. Maddenin Manyetik Özellikleri.....	28
3.3. Atomların Manyetik Momentleri.....	28
3.4. Mıknatıslanma, Manyetik Alan Şiddeti, Manyetik Alınganlık.....	31
3.5. Ferromanyetik, Paramanyetik ve Diamanyetik Maddeler.....	33
3.5.1. Ferromanyetik maddeler.....	33
3.5.2. Paramanyetik maddeler.....	35
3.5.3. Diamanyetik maddeler.....	37
3.5.4. Antiferromanyetik maddeler.....	37
3.5.5. Ferrimanyetik maddeler.....	38
3.5.6. Süperparamanyetik maddeler.....	38
3.6. Ferromanyetizma.....	38
3.7. Histeresiz Etkisi.....	40
4. İYON DEĞİŞİMİ	43
4.1. İyon Değiştiricilerin Tarihsel Gelişimi.....	43
4.2. İyon Değişimi Prensipleri.....	44
4.3. İyon Değişimiyle İlgili Bazı Modeller.....	47
4.4. İyon Değişim İşlemleri.....	50
4.3.1. Yığın (Batch) yöntemi.....	50
4.3.2. Kolon yöntemi.....	50
4.5. İyon Değişim Kapasitesi.....	53
4.5.1. Toplam katyon değişim kapasitesinin tayini.....	54
4.5.2. Etkin katyon değişim kapasitesinin tayini.....	54
4.6. İyon Değişim Dengesi.....	56
4.7. Seçicilik ve İyon Eleme.....	59
4.8. İyon Değiştiriciler ve Uygulama Alanları.....	59
5. ADSORPSİYON	61
5.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon.....	61

5.2. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri.....	65
5.2.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	65
5.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	66
5.2.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi.....	67
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	70
6.1. Doğal Zeolitlerin, Doğal Magnetitin ve Sentetik 13X Zeolitinin Karakterizasyon İşlemleri.....	70
6.1.1. Doğal zeolitlerin ve doğal magnetitin XRD ile mineralojik analizi.....	70
6.1.1.1. Doğal Gördes klinoptilolitinin XRD analizi.....	70
6.1.1.2. Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRD analizi.....	73
6.1.1.3. Doğal magnetitin XRD analizi.....	74
6.1.2. Doğal zeolitlerin ve doğal magnetitin XRF ile kimyasal analizi.....	75
6.1.2.1. Doğal Gördes klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analizi.....	75
6.1.2.2. Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analizi.....	77
6.1.2.3. Doğal magnetitin XRF ile kimyasal analizi.....	77
6.1.3. Doğal zeolitlerin, sentetik zeolit ve doğal magnetitin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	78
6.1.3.1. Doğal Gördes klinoptilolitinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	78
6.1.3.2. Doğal Bigadiç klinoptilolitinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	79
6.1.3.3. Sentetik 13X zeolitinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	80
6.1.3.4. Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	81
6.1.3.5. Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	83
6.1.3.6. Magnetik modifiye 13X zeolitinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	85
6.1.4. Zeolitlerin ve magnetitin termal analizi.....	86
6.1.4.1. Doğal Gördes klinoptilolitinin termal analizi.....	87

6.1.4.2.Doğal Bigadiç klinoptilolitinin termal analizi.....	88
6.1.4.3.Sentetik 13X zeolitinin termal analizi.....	89
6.1.4.4.Doğal magnetitin termal analizi.....	90
6.2.Magnetik Modifiye Zeolitlerin Hazırlanması.....	90
6.3.Magnetik Özelliklerin İncelenmesi.....	91
6.3.1.1.Magnetik modifiye Gördes zeolitinin histeresiz eğrisi.....	94
6.3.1.2.Magnetik modifiye Gördes zeolitinde M_r artık mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi.....	95
6.3.1.3.Magnetik modifiye Gördes zeolitinde H_c zorlayıcı alan şiddetinin sıcaklıkla değişimi.....	96
6.3.1.4.Magnetik modifiye Gördes zeolitinde μ_r bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	98
6.3.2.1.Magnetik modifiye Bigadiç zeolitinin histeresiz eğrisi.....	100
6.3.2.2.Magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde M_r artık mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi.....	101
6.3.2.3.Magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde H_c zorlayıcı alan şiddetinin sıcaklıkla değişimi.....	102
6.3.2.4.Magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde μ_r bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	104
6.3.3.1.Magnetik modifiye 13X zeolitinin histeresiz eğrisi.....	106
6.3.3.2.Magnetik modifiye 13X zeolitinde M_r artık mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi.....	107
6.3.3.3.Magnetik modifiye 13X zeolitinde H_c zorlayıcı alan şiddetinin sıcaklıkla değişimi.....	108
6.3.3.4.Magnetik modifiye 13X zeolitinde μ_r bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	110
6.4. Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi.....	112
6.4.1.Doğal ve magnetik modifiye Gördes zeolitinin adsorpsiyon özellikleri.....	113
6.4.2.Doğal ve magnetik modifiye Bigadiç zeolitinin adsorpsiyon özellikleri.....	117
6.4.3.Saf ve magnetik modifiye 13X zeolitinin adsorpsiyon özellikleri.....	121
6.5.İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi.....	126
6.5.1. Toplam katyon değişim kapasitesinin tayini.....	126

7. DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI VE ÖNERİLER	129
KAYNAKLAR.....	135
EKLER.....	143

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Üç boyutlu silisyum-oksijen çerçevesi.....	7
2.2.	Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	8
2.3.	Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri (a) Tek dörtlü halka (S4R), (b) Tek altılı halka (S6R), (c) Tek sekizli halka (S8R), (d) Çift dörtlü halka (D4R), (e) Çift altılı halka (D6R), (f) Kompleks 4-1, (g) Kompleks 5-1, (h) Kompleks 4-4-1.....	9
2.4.	Küre ve bağlantı çubukları modeli.....	10
2.5.	Dörtyüzlülerde (a) S4R ve (b) S6R nin düzenlenmesi.....	10
2.6.	Klinoptilolit kristal yapısının şematik görünümü	15
2.7.	Klinoptilolit mineralinin kristal yapısını gösteren SEM görüntüsü.....	15
2.8.	Höylenditin kristal yapısının şematik görünümü.....	16
2.9.	Zeolit Y'nin kristal yapısı.....	17
2.10.	Zeolit X'in kristal yapısı.....	18
3.1.	r yarıçaplı yörüngede dönen bir elektronun açısal momentumu (L) ve manyetik momenti (μ).....	29
3.2.	Dönen bir elektron modeli.....	30
3.3.	(a) Mıknatıslanmamış bir maddede atomik manyetik dipollerin rasgele yönelmeleri (b) Bir B_0 dış alanı uygulandığı zaman, atomik manyetik dipollerin alan yönünde yönelmeleri.....	34
3.4.	Bir maddenin manyetik özelliklerini ölçmek için kullanılan toroid şeklindeki bir sargı.....	35
3.5.	Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi.....	36
3.6.	Bir ferromanyetik malzemede H ve μ' nün B ye göre değişimi.....	40
3.7.	Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanma ya da histeresiz eğrisi.....	41
3.8.	(a) Sert bir ferromanyetik maddenin ve (b) yumuşak bir ferromanyetik maddenin histeresiz eğrileri.....	42
4.1.	Çözeltiyle iyon değişimi.....	45

4.2.	Gregor'un iyon değiştirici modeli.....	47
4.3.	Lazare ve Gregor'un elektrostatik etkileşmeleri kapsayan modeli.....	48
4.4.	Katchalsky'nin moleküler modeli.....	49
4.5.	Paketlenmiş iyon değişim kolonu.....	51
4.6.	İyon değiştirici kolonunun verimi.....	52
4.7.	Çözeltideki karşıt iyonun sızıp geçme (breakthrough) eğrisi.....	52
4.8.	İyon değişim izotermi.....	58
5.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.....	64
5.2.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi.....	65
5.3.	Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi.....	68
6.1.	Doğal Gördes klinoptilolitinin XRD spektrumu.....	71
6.2.	Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRD spektrumu.....	73
6.3.	Doğal magnetitin XRD spektrumu.....	74
6.4.	Doğal Gördes klinoptilolitinin EDX analizi.....	76
6.5.	Doğal Gördes klinoptilolitinin SEM fotoğrafı.....	79
6.6.	Doğal Bigadiç klinoptilolitinin SEM fotoğrafı.....	80
6.7.	Sentetik 13X zeolitinin SEM fotoğrafı.....	81
6.8.	Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin SEM fotoğrafı.....	81
6.9.	Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin EDX analizi.....	82
6.10.	Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin SEM fotoğrafı.....	83
6.11.	Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analizi.....	84
6.12.	Magnetik modifiye 13X zeolitinin SEM fotoğrafı.....	85
6.13.	Magnetik modifiye 13X zeolitinin EDX analizi.....	86
6.14.	Doğal Gördes klinoptilolitinin DTA ve TGA eğrisi.....	88
6.15.	Doğal Bigadiç klinoptilolitinin DTA ve TGA eğrisi.....	89
6.16.	Sentetik 13X zeolitinin DTA ve TGA eğrisi.....	89
6.17.	Doğal Magnetitin DTA ve TGA eğrisi.....	90
6.18.	LakeShore 7307 model VSM sisteminin genel görünümü.....	92
6.19.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinin 300K de elde edilen histeresiz eğrisi.....	94

6.20.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi.....	95
6.21.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi.....	95
6.22.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi.....	96
6.23.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi.....	97
6.24.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi	97
6.25.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi.....	98
6.26.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	98
6.27.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	99
6.28.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	99
6.29.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinin 300K de elde edilen histeresiz eğrisi	100
6.30.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi.....	101
6.31.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi.....	101
6.32.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi.....	102
6.33.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi.....	103
6.34.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi.....	103
6.35.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi.....	104

6.36.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	104
6.37.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	105
6.38.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	105
6.39.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik 13X zeolitinin 300K de elde edilen histeresiz eğrisi.....	106
6.40.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik 13X zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi.....	107
6.41.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik 13X zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi.....	107
6.42.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik 13X zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi.....	108
6.43.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi.....	109
6.44.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi.....	109
6.45.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi.....	110
6.46.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	110
6.47.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	111
6.48.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi.....	111
6.49.	Doğal Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	113
6.50.	Doğal Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	113
6.51.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	114
6.52.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	114

6.53.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izoterminin verileri.....	115
6.54.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	115
6.55.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izoterminin verileri.....	116
6.56.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	116
6.57.	Doğal Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izoterminin verileri.....	117
6.58.	Doğal Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	117
6.59.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izoterminin verileri.....	118
6.60.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	118
6.61.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izoterminin verileri.....	119
6.62.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	119
6.63.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izoterminin verileri.....	120
6.64.	1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	120
6.65.	Saf 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon izoterminin verileri.....	121
6.66.	Saf 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	121
6.67.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon izoterminin verileri.....	122
6.68.	1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	122
6.69.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon izoterminin verileri.....	123
6.70.	1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	123

6.71. 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	124
6.72. 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri.....	124

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Tek dörütlü halka (S4R), tek altılı halka (S6R) ve tek sekizli halka (S8R) zeolit yapıları.....	11
2.2.	Çift dörütlü halka (D4R) ve çift altılı halka (D6R) zeolit yapıları.....	12
2.3.	Kompleks 4-1 (T ₅ O ₁₀) zeolit yapıları.....	12
2.4.	Kompleks 5-1 (T ₈ O ₁₆) zeolit yapıları.....	13
2.5.	Kompleks 4-4-1(T ₁₀ O ₂₀) zeolit yapıları.....	13
2.6.	Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri.....	24
4.1.	Bazı doğal zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri.....	55
6.1.	Doğal Gördes klinoptilolitinin XRD spektrumu pik raporu.....	72
6.2.	Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRD spektrumu pik raporu.....	73
6.3.	Doğal magnetitin XRD spektrumu pik raporu.....	74
6.4.	Doğal Gördes klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analizi.....	75
6.5.	Doğal Gördes klinoptilolitinin birim hücre başına düşen atom sayıları.....	76
6.6.	Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analizi.....	77
6.7.	Doğal Bigadiç klinoptilolitinin birim hücredeki atom miktarı.....	77
6.8.	Doğal Magnetitin XRF ile kimyasal analizi.....	78
6.9.	Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin EDX analizi verileri.....	82
6.10.	Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analizi verileri.....	84
6.11.	Magnetik modifiye 13X zeolitinin EDX analizi verileri.....	86
6.12.	Saf ve magnetik modifiye zeolitlerin adsorpsiyon verileri.....	125
6.13.	Doğal ve Magnetik Modifiye Zeolitlerin Toplam Katyon Değişim Kapasiteleri.....	127

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

i.y.b.	: İkincil yapı birimi
Å	: Angstrom
İ.D.	: İyon Değişirici
K.D.K _t	: Toplam Katyon Değişim Kapasitesi
MMZ	: Magnetik Modifiye Zeolit
C	: Konstrasyon
C ₀	: Başlangıç konsantrasyonu
C _d	: Denge konsantrasyonu
Q	: Adsorplanan madde miktarı
V	: Hacim
T	: Sıcaklık
T _c	: Curie Sıcaklığı
E	: Elektrik alan
VSM	: Vibrating Sample Magnetometer (Titreşimli Örnek Magnetometre)
XRF	: X-Ray Floresans
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometre
XRD	: X-Işını Difraksiyon
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
t	: Zaman
BET	: Brunauer-Emmett-Teller Adsorpsiyon Modeli
PBU	: Primary Building Unit (birincil yapı birimi)
SBU	: Secondary Building Unit (ikincil yapı birimi)
S4R	: Tek Dörtlü Halka
S6R	: Tek Altılı Halka
S8R	: Tek Sekizli Halka
D4R	: Çift Dörtlü Halka
D6R	: Çift Altılı Halka
μ	: Maddenin Geçirgenliği

μ_r	: Bağıl Permeabilite (geçirgenlik)
H_c	: Zorlayıcı alan
M_r	: Artık mıknatıslanma
μ_B	: Bohr Magnetonu
μ_0	: Boşluğun Manyetik Geçirgenliği
χ	: Manyetik Süseptibilite (duygunluk)
B	: Manyetik Akı Yoğunluğu
H	: Manyetik Alan Şiddeti
M	: Mıknatıslanma
ppm	: Particle Per Million
meg	: Mili eşdeğer gram

1. GİRİŞ

Doğal ve sentetik zeolitlerin, çok sayıda teknolojik, tarımsal ve çevresel uygulamalarda kullanılabilir olmaları onları değerli materyaller sınıfına sokmaktadır. Zeolitler eşsiz yapısal, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Son zamanlarda birçok uygulamada zeolit taneciklerinin dış yüzeyini magnetik bir bileşenle kaplamak, pratikte büyük bir öneme sahip olmuştur. Özellikle son beş yıl içerisinde bu konu üzerinde çalışmalar sıklaşmıştır. Bu çalışmalar, magnetik zeolitler, ferromanyetik parçacıklı akışkan yataklar, ferromanyetik iyon değiştiriciler, manyetik soğutma ve manyetik zeolitlerin biyobilimlerde kullanımı gibi çeşitli konuları kapsamaktadır.

Magnetik parçacıklarla işleme tabi tutulmuş zeolitler, lağım suyundaki, istenmeyen bileşenleri içeren çökeltilerin daha hızlı biçimde çökelmelerinin sağlanması (Booker ve ark. 1991), reçine gibi magnetit kaplanmış fonksiyonel polimerler yardımıyla süttten radyo nükleidlerin uzaklaştırılması (Sing 1994), organik boyalardan poly (oxy-2,6-dimetil-1,4-phenilen)'nin adsorpsiyonunda (Safarik ve ark. 1995) ve polimer kaplı magnetik parçacıklar yardımıyla petrol ve türevlerinin tutulması (Orbell ve ark. 1997) gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Oliveira ve arkadaşları sudaki kirleticileri temizlemek için yüksek yüzey alanına ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon/demir oksit ve kil/demir oksit magnetik kompozitleri geliştirdiler (Oliveira ve ark. 2003).

Literatürdeki çalışmalarda, zeolitlerin magnetik modifikasyon işlemi için birkaç farklı yöntem önerilmiştir. Bu yöntemlerden ilki Petridis ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemdir. Bu yönteme göre 0.4g sentetik NaY zeoliti, 0.21g veya 0.42g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ile bir havanda öğütülmüş ve 1 saat süreyle $80^\circ C$ de bir fırın içerisinde bekletilmiştir. Buradan alınan toz karışım $70cm^3$ lük kapalı bir kapta iki saat süreyle $80^\circ C$ de formik asit buharına maruz bırakılmış ve daha sonra atmosfer ortamında bir saat süreyle $400^\circ C$ de kalsine edilmiştir. Elde edilen bu katılar içerisindeki sodyum bileşenlerini uzaklaştırmak için deiyonize suyla yıkanmış ve daha sonra dört saat fırında kurutulmuştur. Sonuçta yüksek magnetik

özelliikli zeomag-1 (ağırlıkça %8.5 Fe içeren) ve zeomag-2 (ağırlıkça %16 Fe içeren) numuneleri elde edilmiştir (Petridis 2003).

Magnetik zeolit üretim metodlarından bir diğeri ise Oliveira ve arkadaşları tarafından önerilmiştir. Yönteme göre kompozit, 343K de 400ml lik $FeCl_3$ (7.8g, 28 mmol) ve $FeSO_4$ (3.9g, 14 mmol) çözeltilerinden NaY zeoliti süspansiyonu şeklinde hazırlanmıştır. 5 mol/L lik ve 100mL hacme sahip bir NaOH çözeltisi demir oksitlerin çökmesi için süspansiyona, damlatılarak eklenmiştir. Oliveira ve arkadaşlarının bu yöntemde kullandıkları sentetik NaY zeolitinin katyon değişim kapasitesi 5.7 meq/g, BET yüzey alanı $654 m^2/g$, Si/Al oranı 5.2 ve Na/Al oranı 1.02 dir. Zeolit/demir oksit ağırlıkça oranı 3/1 oranında olacak şekilde zeolit miktarı ayarlanmıştır. Bu oran en iyi adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği oran olduğu için seçilmiştir (Oliveira 2004). Oliveira ve arkadaşları ürettikleri magnetik zeolitleri sularda bulunan metalik kirleticileri (Cu, Cr ve Zn) uzaklaştırmak için kullanmışlardır.

Capek ve arkadaşları ZSM-5, ferrierit ve beta zeolitlerinin NH_4 formlarını kullanarak üç farklı yöntemle magnetik zeolitler hazırlamışlar ve bunların yüzey alanlarını ve bazı fiziksel özelliklerini kıyaslamışlardır. Yöntemlerini sırasıyla A, B ve C şeklinde isimlendirmişlerdir. A yönteminde 4 saat boyunca, $150^\circ C$ de kurutulan zeolitler asetil asetonat içersindeki $FeCl_3$ solüsyonu ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden 12 saat sonra solüsyon ortamdan uzaklaştırılmış ve oda sıcaklığında katı kısım kurutulmuştur. Daha sonra vakum altında $350^\circ C$ ye ($4^\circ C/dakika$ ısıtma hızında) ısıtılmış ve 4 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Numune daha sonra distile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Son olarak numuneler, magnetik zeolitdeki kalıntı organikleri uzaklaştırmak için $420^\circ C$ de 6 saat hava akımına tabi tutulmuşlardır. B yönteminde ise zeolitler uygun miktar $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ tuzu ile bir havanda hassas bir şekilde karıştırılmıştır. Toz karışım kuru hava akışı ile yavaşça $550^\circ C$ ye ($0.5^\circ C/dakika$ ısıtma hızında) ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletilmiştir. Daha sonra numune soğutulmuş ve deiyonize su ile süzülen suda hiç klor iyonu kalmayınca dek yıkanmıştır. Magnetik zeolit daha sonra $80^\circ C$ de bir gece boyunca kurutulmuştur. C yönteminde ilk olarak $150^\circ C$ de kurutulan zeolit numunesi azot atmosferinde uygun miktar susuz $FeCl_2$ ile bir havanda hassas bir şekilde karıştırılmıştır. Toz

karışım kuru azot akışı altında yavaşça 550°C ye (0.5°C/dakika ısıtma hızında) ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletilmiştir. Daha sonra numune soğutulmuş ve deiyonize su ile süzülen suda hiç klor iyonu kalmayınca dek yıkanmıştır. Magnetik zeolit daha sonra 80°C de bir gece boyunca kurutulmuştur (Capek ve ark. 2005).

Nah ve arkadaşları magnetik modifiye zeolit (MMZ) üretmek için farklı bir yöntem önerdiler. Onların yönteminde BET yüzey alanı 1m²/g ve 200mesh (74µm) parçacık boyutuna sahip Wako sentetik zeoliti kullanılmıştır. Kullandıkları demir oksit ise parçacık boyutu 1 ile 10 µm aralığında BET yüzey alanı 9m²/g olan Bayer'den alınmış bir magnetit numunesidir. 5g zeolit, 5g üretilen içinde 5g demir oksit ve zeolit ve demir oksitin birbirine yapışmasını sağlayan 20g tiner ile karıştırılmıştır. Daha sonra, oluşturulan karışım 60°C de vakum altında 5 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra 3 saat boyunca bilyeli öğütücüde öğütülen numune üç defa deiyonize su ile yıkanmıştır (Nah 2006). Elde edilen MMZ numunesi sudan kurşun iyonlarının uzaklaştırılması için kullanılmıştır.

Bu çalışmalar dışında magnetik özellik kazandırılan killer de üretilmiştir. Hatta magnetik killer ve magnetik zeolitler bazı çalışmalarda adsorpsiyon ve başka bazı fiziksel özellikleri açısından kıyaslanmıştır (Oliveira 2004). Literatürdeki bütün çalışmalarda kullanılan zeolitler sentetik zeolitlerdir. Doğal zeolitlerle yapılmış magnetik modifikasyon işlemine şu ana kadar, hiç rastlanmamıştır. Bunun sebebi ise doğal numunelerin yapılarında bulunan safsızlıklar nedeniyle adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi işlemlerde olumsuz etkiler oluşturabilmeleri olabilir. Fakat yine de doğal zeolitlerin bu tür işlemlerde kullanılabilirliğinin incelenmesi bu alandaki bir ilk çalışma olacaktır. Doğal zeolitler çok ucuza temin edilebilir olmaları, çok iyi iyon değiştirici özelliklere sahip olmaları ve yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları bakımından metalik kirleticilerin adsorpsiyonunda sıkça kullanılmaktadır.

Klinoptilolit halen dünyada ve Türkiye'de rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden biridir. Genelde yüzeye yakın ve düzenli bir yataklanmaya sahip oldukları için kolay işletilebilir özelliktedir. Ayrıca doğal zeolitler arasında sahip olduğu üstün iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri ile en fazla

araştırma konusu olmuş zeolit türü yine klinoptilolittir. MTA raporlarına göre Türkiye'deki klinoptilolit ve diğer zeolit minerallerinin rezervi yaklaşık 50 milyar tondur (Ersoy 2000). Ülkemizde bu kadar bol miktarda klinoptilolit rezervi bulunmasından dolayı, bunların değerlendirilmesine yönelik çalışmalar seksenli yıllardan bu yana giderek artan şekilde yapılmaktadır. Dolayısıyla lkemizdeki klinoptilolit yataklarının başta atık suların temizlenmesi gibi çeşitli çevresel uygulamalarda pilot çalışmalarının yapılması ve uygulanabilirliğinin ortaya konması gerekmektedir.

Bu çalışmada doğal bir zeolit türü olan klinoptilolitin ülkemizde iki farklı yöreden alınan numuneleri (Gördes ve Bigadiç) ve bir tane sentetik zeolit numunesi (zeolit 13X) bu çalışmada geliştirilen, magnetik modifikasyon işleminden geçirildikten sonra elde edilen magnetik zeolitlerin öncelikle adsorpsiyon, iyon değişimi ve magnetik özellikler gibi bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir. Magnetik modifikasyon işleminin bu özellikleri saf zeolite göre nasıl değiştirdiği incelenmiştir.

2. ZEOLİTLER

2.1. Zeolitlerin Tarihçesi

“Zeolit” terimi ilk olarak İsveç’li mineralog Fredrick Cronstedt 1756 yılında kullanmıştır (Meier 1968). Cronstedt doğada bulmuş olduğu zeolit kristalini ısıttığında mineralden, kaynamaya benzer şekilde su köpüğü oluştuğunu görmüş ve bu nedenle minerale zeolit (zeo: kaynama, lithos: taş) adını vermiştir (Cronstedt 1756). Zeolit yunanca kaynayan taş anlamına gelmektedir (Gottardi ve Gali 1985)

Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar, 1840 yılında A. Damour tarafından yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ve 1858 yılında E. Eichorn’un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi ile başlamıştır. 1896 yılında Friedel susuzlaştırılmış zeolitlerin alkolleri, 1909 yılında Grandjen susuzlaştırılmış şabazit türü zeolitinin NH_3 , hava ve hidrojen gibi molekülleri adsorpladığını gösterdi. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, susuzlaştırılmış şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal bünyenin dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında x-ışınları kırınımı, minerallerin tanımlanmasında kullanılmaya başlanmasından sonra, 1930 yılında Taylor tarafından ilk kez zeolitinin (analsim) kristal yapısı belirlendi (Flanigen 1991).

Zeolitler, gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranmalarından dolayı 1932 yılında McBain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmıştır. Şabazit ise moleküler elek olarak kullanılan ilk doğal zeolit türüdür (Breck 1984).

1930’lu yılların sonlarında zeolitlerin iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve kristal yapı özellikleri, literatürdeki yerini almış oldu. Adsorpsiyon, iyon değişimi ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip olan şabazit ve mordenit gibi doğal zeolitlerin, o yıllarda sadece volkanik kayaçların kovuğunda varolduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu nedenle de sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. İlk sentezleme çalışmaları 1940 yılında İngiltere’de Barrer öncülüğünde başlamış ve daha sonra A.B.D.’de Union Carbide firmasının Linde bölümünde çalışan R. M. Milton ve D. W. Breck tarafından 1949-1954 yılları

arasında ticari öneme sahip zeolit-A, zeolit-X, zeolit-Y sentetik zeolitleri keşfedildi. 1954 de Union Carbide firması keşfettiği bu sentetik zeolitleri gaz ayırımları ve saflaştırılmasında kullanılabilecek yeni bir endüstriyel malzeme olarak düşünmüş ve ilk kez soğutucu gaz ve doğal gazların susuzlaştırılmasında kullanmışlardır. 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana sürdürülen araştırmalar sonucu, doğada yaklaşık 39 tür zeolit kristali bulunmuştur ve son 35 yıl içinde laboratuarlarda 150'nin üzerinde zeolit sentezlenmiştir (Barrer 1986). Bugün A.B.D., İtalya, Japonya ve Yeni Zelanda başta olmak üzere Türkiye ve Kanada'da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir (Ersoy 2000).

2.2. Temel Zeolit Yapı Birimleri ve Sınıflandırılması

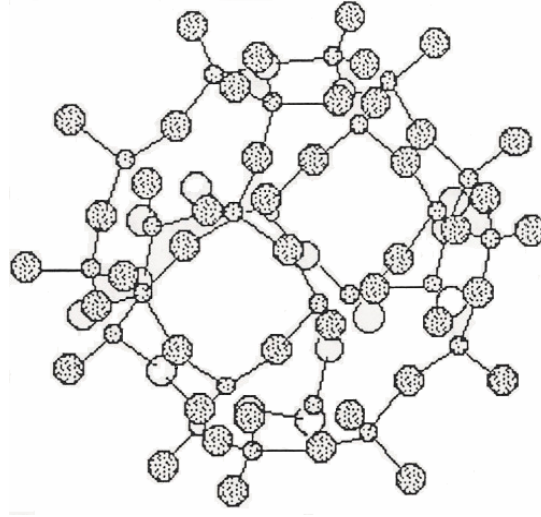
Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel yapısal formülleri:



olarak verilebilir. Burada M^+ ; Na^+ , ya da K^+ gibi tek değerlikli kasyonlardır, M^{2+} ise Ca^{2+} , Mg^{2+} ya da Ba^{2+} gibi iki değerlikli bir kasyonlardır. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir (Breck 1984).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. SiO_4 dörtyüzlüleri bütün oksijenlerini diğer dörtyüzlülerle paylaşarak üç boyutlu bir çerçeve oluştururlar. Her oksijen atomu iki silisyum atomu ile birleşir, böylece iki dörtyüzlüyü bağlar (Şekil 2.1).

Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve köşelerde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitlerin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur.



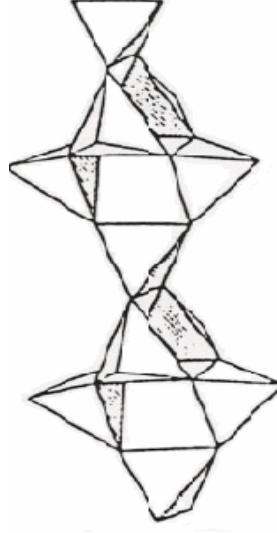
Şekil 2.1. Üç boyutlu silisyum-oksijen çerçevesi (Kumbasar 1977)

Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için, ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük, değiştirilebilir katyonlar tarafından sağlanır (Kumbasar 1977).

Zeolitler, 100 °C ile 350 °C arasında ısıtıldıklarında bünyesinde bulunan zeolitik sularını sürekli bir şekilde yapıdan uzaklaştırır ve tekrar oda sıcaklığına getirildiğinde kaybettiği suyu geri alırlar. Su molekülleri arasındaki uzaklık, kristal yapı içerisinde farklı konumlarda farklılıklar gösterir. Su molekülleri arasındaki uzaklık ne kadar düşükse, moleküller arasındaki bağ o kadar kuvvetli demektir. Ayrıca oksijenler arasındaki uzaklıklar da hem yapıdaki Si/Al oranına göre ve hem de yapı içerisindeki farklı konumlara göre değişmektedir. Si/Al oranı arttıkça yapısal oksijenler arasındaki uzaklığın azalmasıyla birlikte, bağ kuvveti artar (Barrer 1978).

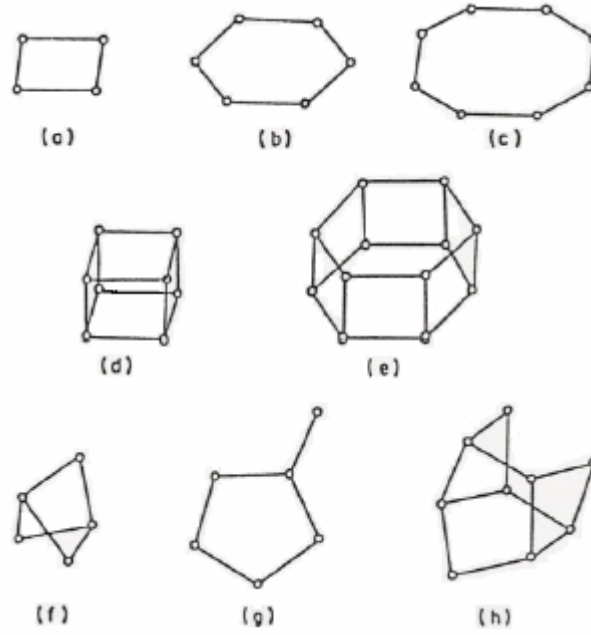
Zeolitlerde Si/Al oranı azaldıkça, asite karşı direnci azalmaktadır. Çünkü yapıdaki Al atomları, zeolit asitle etkileşime girdiğinde yapıyı terk etmektedir. Ayrıca Si/Al oranının artması termal dayanımı artırır fakat iyon değişimi kapasitesini ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Çünkü kristal yapı içerisinde Al atomu ne kadar az olursa bundan kaynaklanacak negatif yük miktarı da az olacak ve bunu dengelemek için daha az sayıda katyon gerekecektir.

Bütün zeolitlerin üç boyutlu yapıları, $[\text{SiO}_4]^{-4}$ ve $[\text{AlO}_4]^{-5}$ dörtyüzlülerin birleşmesiyle oluşan iskeletlere sahiptir.



Şekil 2.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Tsitsishvili 1992)

Tıpkı kristal maddelerde olduğu gibi sonsuz ağ ya da örgü oluşturacak şekilde bu diziliş gerçekleşir. Zeolitte kristal yapının temel birimi olan TO_4 (T: Silisyum veya Alüminyum, O: Oksijen) dörtyüzlülerine birincil yapı birimi (PBU: Primary Building Unit) denilmektedir. Bu AlO_4 ve SiO_4 dörtyüzlüleri her bir oksijenlerini karşılıklı paylaşarak farklı sayıda TO_4 içeren tek halkalı, çift halkalı ve kompleks halkalı ikincil yapı birimlerini (SBU: Secondary Building Unit) ve kesik küp, hegzagonal prizma ve oktahedral (8 yüzlü) vb. gibi polihedralleri (çok yüzlüleri) oluştururlar. Tekrarlanan bu yapılara bu bölümde bundan sonra (SBU) “ikincil yapı birimi” ismini vereceğiz ve kısaca iyb olarak göstereceğiz. En basit ve en geçerli tanımlama, bütün zeolitlerin yapısının Şekil 2.3’de görüldüğü gibi sekiz ikincil yapı biriminin birleşmesiyle oluştuğu şeklindedir (Dikmen 2007).

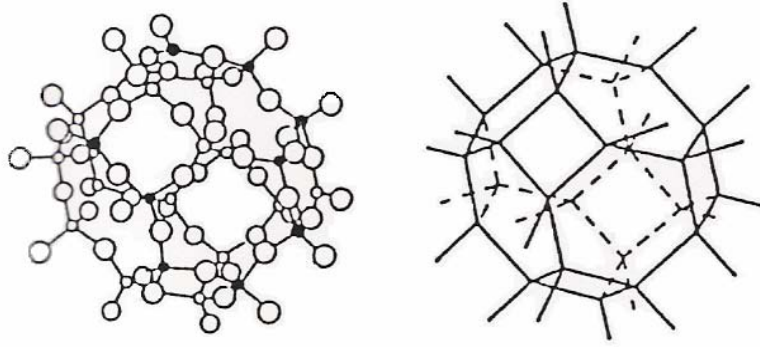


Şekil 2.3. Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri (a) Tek dörtlü halka (S4R), (b) Tek altılı halka (S6R), (c) Tek sekizli halka (S8R), (d) Çift dörtlü halka (D4R), (e) Çift altılı halka (D6R), (f) Kompleks 4-1, (g) Kompleks 5-1, (h) Kompleks 4-4-1 (Meier 1968)

Şekildeki çizimler sadece alümino silikat iskeletini yani Si, Al ve O'nin uzayda birbirlerine göre konumlarını göstermektedir. Yapıdaki kanal ve oyuklarda bulunan su moleküllerini ve katyonları göstermemektedir. Su molekülleri ve katyonların bulunduğu konumlar oldukça karmaşıktır ve ancak bazı zeolitlerde tanımlanmıştır. Bir zeolit yapısında bulunan katyonların sayısı bu çerçevedeki $[\text{AlO}_4]^{-5}$ dörtyüzlülerin sayısı ile hesaplanmaktadır. Bunun nedeni ise dörtyüzlüde Si^{+4} ile Al^{+3} 'nin karşılıklı yer değiştirmesidir. Bu da yapıda negatif bir yük kalmasına neden olur. Bu negatif yük, yapıya giren katyonlar tarafından dengelenir ve bu katyonlar yapıdaki ara bölgelere tutunurlar. Su moleküllerinin kazandıkları konumların yeri:

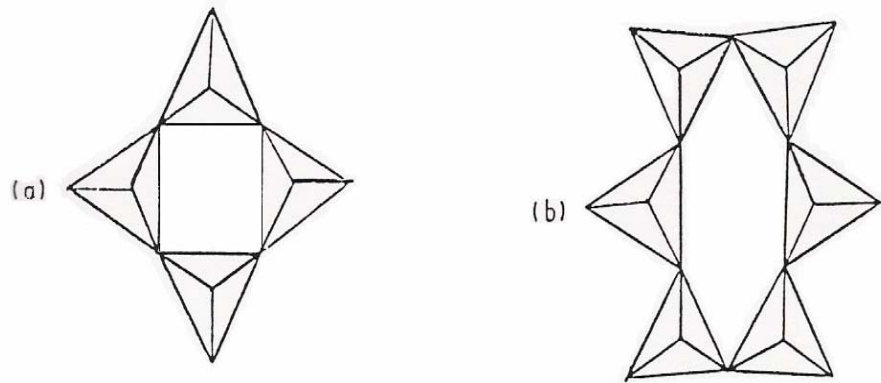
- i) zeolitin moleküler yapısında bulunan kanal ve boşlukların biçimine,
- ii) yapıdaki katyonların türüne ve sayısına

bağlıdır. Alüminasilikat iskeleti birçok şekilde temsil edilebilir. Geleneksel küre ve bağlantı çubukları modeli, en çok tercih edilen dörtyüzlü dizilişi gösterimidir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Küre ve bağlantı çubukları modeli (Dyer 1992).

Burada sadece dörtyüzlü merkezinde bulunan Si veya Al'leri birleştiren çizgileri çizerek oksijenleri göstermeksizin oluşturulan çizgilerle yapıyı temsil etmek şekli basitleştirecektir. Bu yöntem Şekil 2.3'te kullanılmıştır. Şekil 2.3 daha fazla incelenirse görüleceği gibi her bir "iyb" dörtyüzlü halkaları içerir. Bunlar da oksijen atomlarının halkalarına eşdeğerdir. Bunlar tek dörtlü halka, tek altılı halka vb. olarak tanımlanır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Dörtyüzlülerde (a) S4R ve (b) S6R nin düzenlenmesi (Dyer 1992).

Bu iyb'ler sonsuz ağ yada yapıyı oluşturacak şekilde birleştirildiklerinde bunlar 8-10 yada 12 birleştirilmiş dörtyüzlüleri içeren daha büyük halkaları kapsar. Bu büyük halkalar, doğal olarak önemli yapı özelliklerine sahiptir ve oksijen pencereleri olarak adlandırılır (Dyer 1992).

Çizelge 2.1-2.5’de iyb içeriklerine göre bilinen zeolit yapıların sınıflandırılması yapılmıştır. Tablolar sırasıyla iyb içerikleri, yapı tipleri, zeolit türü ve birim hücre içeriğini vermektedir.

Çizelge 2.1. Tek dördü halka (S4R), tek altılı halka (S6R) ve tek sekizli halka (S8R) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
S4R	ANA	Analsim	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	ANA	Wayrakit	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Jismondin	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Amisit	$\text{K}_4\text{Na}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Garronit	$\text{NaCa}_2 \cdot 5\text{Al}_{16}\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Gobbinsit	$\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
	GIS	Zeolit NaP-1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	LAU	Lomontit	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{46} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	MER	Merlionit	$\text{K}_5\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	PAU	Paulingit	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Ba})_{76}\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344} \cdot 700\text{H}_2\text{O}$
	PHI	Flipsit	$\text{K}_2\text{Ca}_{1.5}\text{NaAl}_{16}\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
	PHI	Harmotom	$\text{Ba}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
YUG	Yugawaralit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
S6R	CAN	Kansirinit	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	ERI	Eriyonit	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	LEV	Levinit	$\text{NaCa}_3\text{Al}_7\text{Si}_{11}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
	LTL	Zeolit L	$\text{K}_6\text{Na}_3\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$
	LOS	Zeolit Losod	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$
	MAZ	Mazzit(zeolit omega)	$\text{Mg}_2\text{K}_3\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	OFF	Offretit	$\text{KCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
	SOD	Sodalit hidrat (HS)	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
S8R	Diğer iyb’lerden hariç pek çok yapıda bulunur.		

Çizelge 2.2. Çift dörtlü halka (D4R) ve çift altılı halka (D6R) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
D4R	LTA	Zeolit A	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$
D6R	CHA	Şabazit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	CHA	Wilhendersonit	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	FAU	Fajozit	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}\text{Al}_5\text{Si}_{134}\text{O}_{384}\cdot 235\text{H}_2\text{O}$
	FAU	Zeolit X	$\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}\cdot 220\text{H}_2\text{O}$
	GME	Jimelinit	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	KFI	Zeolit ZK-5	$\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}\cdot 98\text{H}_2\text{O}$
	DHO	Zeolit Rho	$(\text{Na},\text{Cs})_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{96}\cdot 46\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.3. Kompleks 4-1 (T_5O_{10}) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
4-1	EDI	Edingtonit	$\text{Ba}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Natrolit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Tetranatrolit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Paranatrolit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Mezolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}\cdot 64\text{H}_2\text{O}$
	NAT	Skolesit	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	THO	Thomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	THO	Gonnardit	$\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.4. Kompleks 5-1 (T_8O_{16}) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
5-1	BIK	Bikitait	$Li_2Al_2Si_4O_{12} \cdot 2H_2O$
	DAC	Dakiardit	$Na_5Al_5Si_{19}O_{48} \cdot 12H_2O$
	EPI	Epistilbit	$Ca_3Al_6Si_{18}O_{48} \cdot 16H_2O$
	FER	Ferrierit	$NaCa_{0.5}Mg_2Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 20H_2O$
	MFI	Zeolit ZSM-5	$Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$ (n~3)
	MOR	Mordenit	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$

Çizelge 2.5. Kompleks 4-4-1 ($T_{10}O_{20}$) zeolit yapıları (Breck 1974)

İkincil Yapı Birimi (iyb)	Yapı Tipi	Zeolit Türü	Tipik Birim Hücre İçeriği
4-4-1	BRE	Brewsiterit	$Sr_2Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 10H_2O$
	HEU	Höyländit	$Ca_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 24H_2O$
	HEU	Klinoptilolit	$Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24H_2O$
	STI	Stilbit	$Na_2Ca_4Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot 34H_2O$
	STI	Stellerit	$Ca_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 28H_2O$
	STI	Barrerit	$Na_8Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 26H_2O$

Çizelge 2.5' da barrerite baktığımızda, stelleritin sodyum formuna benzediğini ve aynı iskelete sahip olduklarını görürüz. Bunun benzeri örnekleri sıkça görebiliriz.

2.3. Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları

Mineraloglar, Cronsted'in 1756 yılında stilbit mineralini keşfetmesinden itibaren iki yüzyıl boyunca zeolite, jeoloji açısından önemi olmayan, volkanik kayaların kovuklarında bulunan aksesuar mineral gözüyle bakmışlardır. Fakat zeolit oluşumunun sadece buralarda değil, aynı zamanda sedimanter kayalarda da bulunduğu ilk defa 1928 yılında Ross tarafından tesbit edilmiştir. Ross, analsim içerikli Arizona göl sedimentlerinin, tuzlu göl suyunun volkanik kül üzerine etkisiyle oluştuğunu ifade etmiştir. Daha sonra x-ışınları difraksiyonu ile sedimanter kayaları oluşturan ince kristalli minerallerin tanınması kolaylaştığı için birçok zeolit yatağının bulunması mümkün olmuştur.

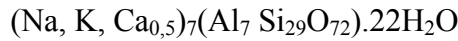
Zeolitler, değişik ortamlarda ve değişik koşullarda sedimanter kayaları oluşturabilirler. Sedimanter zeolit kayalarını oluşturan zeolit minerallerinin başlıcaları; analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, höylandit, mordenit ve filipsittir. Sedimanter kayalar içerisinde en çok analsim ve klinoptilolit bulunur. (Mumpton 1978).

2.4. Önemli Doğal Zeolit Mineralleri

Günümüzde yapılan çalışmalar sonucu yaklaşık kırk çeşit doğal zeolit bulunmuştur. Doğal zeolitlerin büyük bir bölümünü oluşturan mineraller analsim, şabazit, klinoptilolit, erionit, feriyonit, höylandit, mordenit ve filipsittir.

2.4.1. Klinoptilolit

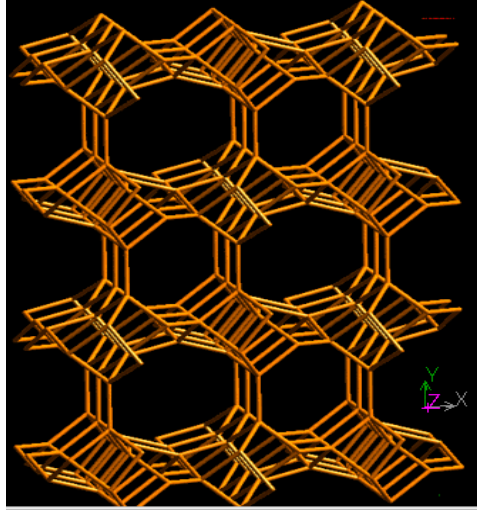
Klinoptilolit, höylandit doğal zeolit grubunun silikatça zengin bir üyesidir ve höylandit ile benzer bir yapı gösterir. Kimyasal formülü;



şeklindedir (Bish ve Carey 2001).

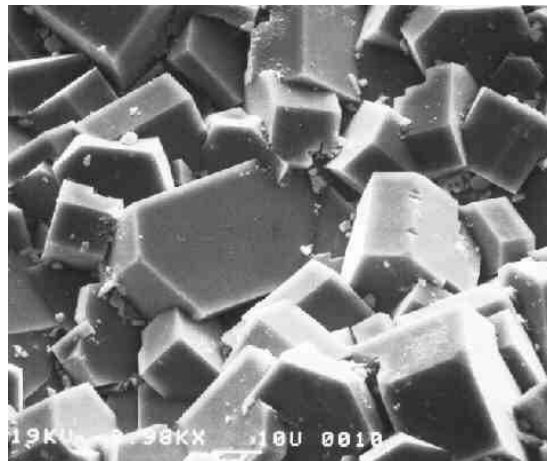
Klinoptilolit, yapı olarak yedi gruba ayrılan doğal zeolitlerin yedincisi olan höylandit grubuna ait doğal zeolit mineralidir. Kristal yapısında temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlüler birleşerek ikincil yapı birimi (iyb) olarak bilinen kompleks (4-4-1) halkalarını oluşturur. Bu ikincil yapı birimleri farklı şekillerde birleşerek sekizli ve onlu halkalardan oluşan kanallar meydana gelir ve böylelikle

klinoptilolitin iki boyutlu mikro gözenekli kanal yapısı tamamlanmış olur. Yapıda Na^+ dışında en fazla bulunan diğer katyonlar Ca^{+2} , K^+ ve Mg^{+2} 'dir (Barrer 1978).



Şekil 2.6. Klinoptilolitin kristal yapısının şematik görünümü (<http://www.iza-structure.org/databases>)

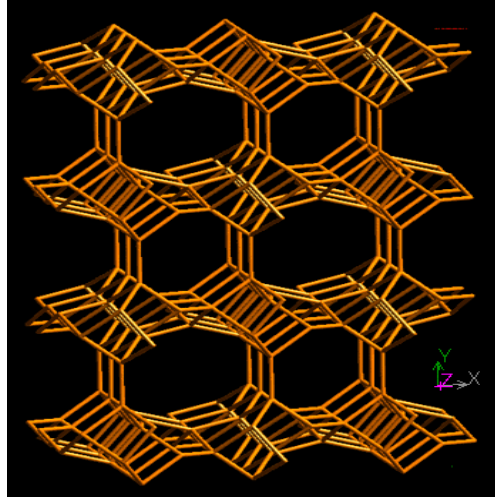
Birim hücre formülü $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}].24\text{H}_2\text{O}$ olan klinoptilolitte Ca^{+2} , K^+ ve Mg^{+2} değişebilir katyonlar bulunur. Monoklinik sistemde kristallenen mineralin birim hücre parametreleri $a=7.41 \text{ \AA}$, $b=17.89 \text{ \AA}$, $c=15.85 \text{ \AA}$ ve $\beta=91.29^\circ$ olup, Si/Al oranı 4.25 ile 5.25 arasındadır. Mohs sertliği 3.5-4 civarında olup renksiz veya briket kırmızısıdır. (010) düzleminde mükemmel dilimlenme özelliğine sahiptir. Şekil 2.7'de klinoptilolit kristallerinin SEM fotoğrafı verilmiştir (Bish ve Carey 2001).



Şekil 2.7. Klinoptilolit mineralinin kristal yapısını gösteren SEM görüntüsü (<http://www.icnz.lanl.gov/Images/pictures.html>)

2.4.2. Höylandit

Höylandit doğada çok geniş alana dağılmış zeolit grubudur. Klinoptilolit ile hemen hemen aynı kristal yapıya sahiptir. Bir çok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli özelliklere sahip olması, araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır. $\text{Ca} [(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip olan höylandit monoklinik, 8 halkalı kanal genişliği $4.0 \times 5.5 \text{ \AA}$ dur. 10 halkalı yapıda bu değer $4.4 \times 7.2 \text{ \AA}$ 'a çıkar. Kristalleri ince veya kalın levha şeklinde bulunur. Sertliği 3.5-4, özgül ağırlığı $2.18-2.20 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Cam ve sedef parlaklığındadır. Renksiz veya sarı, kırmızı renklerde olabilir. %9.2 CaO, %16.8 Al_2O_3 , %59.2 SiO_2 , %14.8 H_2O 'nun bileşiminden oluşur. H_2O molekülleri bakımından zengin olan mineralde su miktarı 30 mole kadar çıkabilir. Eğer 130°C 'de dehidratlanırsa, adsorplayabileceği en büyük molekül NH_3 'tür. Yeni volkan taşlarının oyuk ve çatlaklarında bulunur.



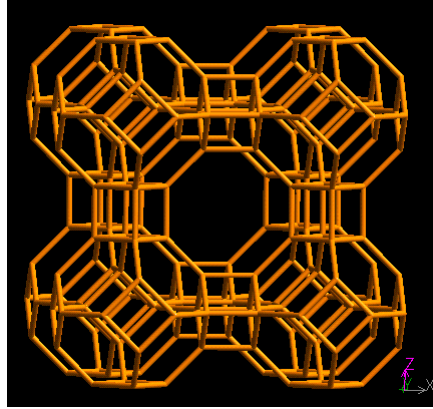
Şekil 2.8. Höylanditin kristal yapısının şematik görünümü (<http://www.iza-structure.org/databases>)

2.5. Önemli Sentetik Zeolitler

Genel bir tanımlama ile laboratuvar ortamında silika ve alüminanın çeşitli alkali ve toprak alkali hidroksitler veya metal tuzları ve gerektiğinde jel aktifleştirici olarak kuaterner amin bileşikleri ile tesbit edilen parametreler (pH, sıcaklık, süre, basınç, vb.) ışığında hidrotermal olarak sentezlenmesiyle elde edilen zeolit minerallerine “sentetik zeolitler” denir. Bu tarif bir sol-jel prosesini ifade etmektedir.

2.5.1 Zeolit Y (Linde Y)

$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}].250\text{H}_2\text{O}$ birim hücre formülüne sahip olan zeolit Y'nin kristal yapısı b(26 yüzeyle) polihedrallerin çift altılı halkalarla birleşmesi ile oluşmuştur. İskelet yapısı doğal fajozit ile aynıdır. Her bir birim hücre 192 adet $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ dörtyüzlüsü içerir ve her bir birim hücredeki alüminyum iyonlarının sayısı 77 den 96 ya kadar bir aralıkta değişirse ($\text{Si}/\text{Al}=1$ ile 1.5 arası) zeolit X, her bir birim hücredeki alüminyum iyonları sayısı 48 den 78 e kadar olan aralıktaysa ($\text{Si}/\text{Al}=1.5$ ile 3 arası) zeolit Y adını alır. Yapıdaki kanallar üç boyutlu olup ana kanalın serbest açıklığı 7.4 Å dur. Yapıdaki toplam boşluk hacmi %48 dir. Zeolit-Y nin en önemli uygulama alanları petrol rafinasyonu ve gaz dönüştürme prosesleridir. Zeolit-Y bu alanlarda katalitik kraking ve hidrokraking işlemini gerçekleştirmektedir (Maxwell ve Stork 1991).

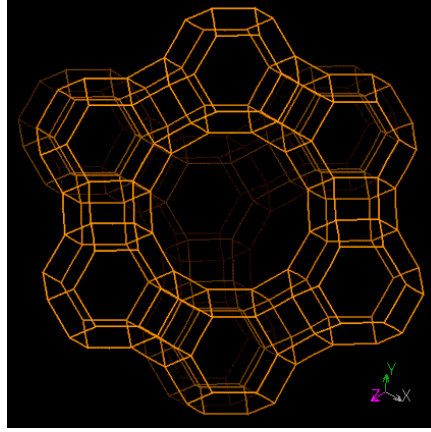


Şekil 2.9. Zeolit Y'nin kristal yapısı (<http://www.iza-structure.org/databases>)

2.5.2. Zeolit X (Linde X)

Yoğunluğu $1,31 \text{ g/cm}^3$, boşluk yüzdesi %50 ve ana kanallarındaki serbest açıklık 7,4 Å olan Zeolit X in birim hücre formülü $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{12}]_{100}.264\text{H}_2\text{O}$ dur. İskelet yapısı doğal fajozit ile aynıdır. Her bir birim hücre 192 adet $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ dörtyüzlüsü içerir ve her bir birim hücredeki alüminyum iyonlarının sayısı 77 den 96 ya kadar bir aralıkta değişirse ($\text{Si}/\text{Al}=1$ ile 1.5 arası) zeolit X, her bir birim hücredeki alüminyum iyonları sayısı 48 den 78 e kadar olan aralıktaysa ($\text{Si}/\text{Al}=1.5$ ile 3 arası) zeolit Y adını alır. Zeolit yapısı kübiktir. Zeolitlerin gözenek boyutları, kristal yapılarına ve bir dereceye kadarda

içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencereleler 4 ile 12 arasında oksijen iyonu içerir (Douglas 1983).



Şekil 2.10. Zeolit X'in kristal yapısı (<http://www.iza-structure.org/databases>)

2.6. Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanda kullanılabilirliği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklarında bulunan aksesuar mineral olarak bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve gösel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir (Mumpton 1978).

2.6.1. Kirlilik kontrolü

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde kullanım alanları artmaktadır.

i) Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi:

İlk olarak 1959 yılında Ames, Washington'daki Hanfort laboratuvarlarında yaptığı çalışmada klinoptilolitin nükleer atıklardan radyoaktif Cs ve Sr'ü uzaklaştırdığını göstermiştir (Mumpton 1977). Klinoptilolit türü doğal zeolitinin sezyumu tutma kapasitesi, iyon değiştirici reçinelerden yaklaşık otuz kat daha fazladır. Bu özelliğinden dolayı klinoptilolit, katı atıklarda Sr⁹⁰ ve Cs¹³⁷'nin

tutulmasında kullanılmaktadır (Sersale 1985). Nükleer santral atık sularında bulunan Sr^{90} ve Cs^{137} 'nin klinoptilolitin doğal formu ve Na^+ -formu ile giderilmektedir. Böylece atık sudan alınan radyoaktif izotoplar, klinoptilolit ile birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir (Faghihian 1999). Türkiye'de ise Çekmece Nükleer Araştırma Merkezinde yapılan bir çalışmada klinoptilolitin stronsiyumu adsorplaması incelenmiştir (Başarı 1997). Gördes yöresinden alınan doğal zeolitler ile radyoaktif atık sulardan Cs^{137} , Co^{60} , Sr^{90} ve Ag^{110} giderilmesi çalışılmıştır (Osmanlıoğlu 2006). Elizondo ve ark. (2000) tarafından klinoptilolit kullanılarak sıvı radyoaktif atıklardan Cs^{137} , ve Sr^{90} elimine edilmiş ve klinoptilolitin radyoaktif elementlerin tutulmasında etkin bir filtre olduğu gösterilmiştir.

ii) Atık Suların Temizlenmesi:

Ames ve Mercer, klinoptilolitin amonyum iyonları (NH_4^+) için yüksek seçicilik sergilediğini bulmuşlar, doğal zeolitin kentsel ve tarımsal atıklardaki amonyum iyonlarının tutulmasında yararlı olacağını göstermişlerdir. (Ciambelli 1985). 1971 yılında Minnesota'da Rosemont akarsuyu üzerine 0,6 milyon galon arıtma kapasiteli bir tesis kurulmuştur. Her biri 300 ft^3 olan 6 adet kolonun her birine 90 ton doğal klinoptilolit, kentsel ve tarımsal atık su arıtımını sağlamak için konulmuştur (Mumpton 1977). Klinoptilolitin doğal formu ve Na-formu kullanılarak kentsel atıklardan Pb, Ni, Cd, Ba gibi katyonlar tutulmuştur (Faghihian 1999).

Şehir ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot, balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmanın yanı sıra bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{+2}) zeolitler tarafından tutulmaktadır. Ayrıca sulama ve sel suları, azotlu gübreler ve hayvan dışkısı içerdiğinden, nehir ve gölleri kirletmektedir. Bunu önlemek için doğal ve suni gübreler, klinoptilolit ile karıştırılarak kullanıldığında azotun fazlası tutularak zararsız hale getirilir (Çetinel 1996). Sanayi atık sularındaki toksik özelliğe sahip ağır metallerin tutulması ile ilgili çalışmalar vardır. Bu çalışmalara göre klinoptilolitin ağır metal iyonları seçiciliği $Pb^{+2}>Cd^{+2}$, $Cu^{+2}>Zn^{+2}$, $Co^{+2}>Ni^{+2}>Hg^{+2}$ şeklinde sıralanmaktadır (Chelischev 1994).

iii) Baca Gazlarının Temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂ ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorplayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur (Çetinel 1996). Bu çalışmalardan biri de doğal zeolitlerden baca gazı filtresi prototipinin geliştirilmesidir (Orhun 2000).

2.6.2. Enerji sektörü

Doğal zeolitlerin enerji sektöründe önem taşıyan uygulamaları doğal gazın saflaştırılması ve susuzlaştırılması, havadan oksijen ve azot eldesi, biyogazın saflaştırılması, güneş enerjisini depolama-soğutma olarak sayılabilir. Doğal zeolit kullanarak havanın bileşenlere ayrılmasının temeli, zeolit yüzeyinin azotu, oksijene göre tercih etmesine dayanır (Breck 1984).

Tchernev (1983) tarafından tasarlanan birleşik ısıtma-soğutma sisteminde güneş enerjisi, güneş panelleri içinde bulunan zeolit yapısından suyu atar. 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. Tchernev tarafından güneş panellerinde şabaziti kullanarak küçük portatif bir soğutucu geliştirilmiştir.

Hava kirliliği sorununun çözümlenmesinde etkin bir rol oynayacak olan doğal gazın taşıtlarda kullanımında doğal gaz-zeolit ikilisi güvenli depolamada önemli bir yer alacaktır (Yörükoğulları ve Dikmen 1998).

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir. Modifiye zeolitler enerji depolanmasında doğal formlarına göre daha verimlidir (Yörükoğulları ve Orhun 1997).

2.6.3. Tarım ve hayvancılık sektörü

Hayvan yemine katılan klinoptilolit, hayvanın sindirim sistemindeki faaliyetleri yavaşlatır ve besinlerin uzun süre içinde sindirilmesini sağlar. Yeme %3-10 oranında klinoptilolit katılması, normal beslenmeye kıyasla %25'lik ağırlık

artışına sebep olur. Bu konuda 1960'lı yıllarda Amerika'nın Leghorn bölgesindeki tavuk çiftliklerinde araştırmalar yapılmıştır. Daha sonra Amerikalı araştırmacılar, %5 klinoptilolit katkılanmış yem ile beslenen civcivlerin daha hızlı geliştiğini belirlemişlerdir. Tavuklara aynı karışımın verilmesi sonucunda elde edilen yumurtanın kabuğunun kalın ve yumurta boyutunun daha büyük olduğu da görülmüştür. Domuz yemlerine de doğal zeolit katkılандıđında hayvanların gelişimi incelenmiş ve %25-29 oranında ağırlık artışı gözlenmiştir (Mumpton 1977 ve Torri 1978).

Bu alanda, ülkemizde de tavukların yemlerine doğal zeolit ve çeşitli iyonik formlarının katkılanmasıyla, yumurtanın raf ömrünün arttırılmasının yanı sıra, yumurta ve et veriminin arttırılması konusunda çalışmalar yapılmıştır (Acar, 1999)

Tarım alanında toprak düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin ve özellikle de klinoptilolit suya karşı olan yüksek ilgileri nedeniyle kristal yapıda herhangi bir değişim olmaksızın su moleküllerini adsorplama özelliğine sahiptir. Bu özelliği ile bataklık türü yerlerin tarıma aılmasında veya tarım topraklarında ortamın su miktarını ve pH'sını dengelemede kullanılmaktadır (Breck 1974).

Azot kaynağı olarak kullanılan amonyum bazlı gübrelerden açığa çıkan amonyum miktarının kontrol edilememesi ürünlere zarar verebilmektedir. İçerisine klinoptilolit katılan toprakta ise ortamdaki amonyum iyonlarının bir kısmı klinoptilolit tarafından tutulmakta ve sonra ortama yavaş salınımlı olarak geri verilmektedir. Bu da ürünlerin azotu ani olarak bünyelerine almaları nedeniyle zarar görmesini (yanması) nlemektedir (Torri 1978; Li 2003).

Balık retim çiftliklerinde bulunan balıkların biyolojik aktivitesi sonucu ortamda, suyu kirleten ve dolayısıyla oksijen miktarını azaltan amonyum iyonları oluşur. Oksijence fakir ve amonyum konsantrasyonu yüksek olan ortamlarda yaşayan balıkların solungaç dokuları zarar görmekte ve büyüme hızları azalmaktadır. Bu sebeple balık üretim gletlerindeki sular klinoptilolit içeren kolonlardan geçirilerek amonyum iyonları tutulmaktadır (Mumpton 1977).

Aktive edilmiş doğal zeolitler, büyük veya küçükbaş hayvanların bulunduğu ortamlardaki idrar ve dışkıdan kaynaklanan amonyak kokusunu yok etmektedir (Çetinel ve ark. 1996).

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır (Kocakuşak ve ark. 2001).

Baklagiller yetiştiriciliğinde, doğal zeolitin toprak düzenleyici olarak kullanılması sonucunda, tane sayısı, iriliği, bitki yüksekliği gibi karakteristiklerin iyileştirilmesi sağlanmıştır (Kazan 2007).

2.6.4. Kağıt endüstrisi

1970 yılında Kobayashi, dolgu malzemesi olarak klinoptilolit kullanılan kağıtların, kille dolgulanmış olan kağıtlara göre daha dayanıklı, daha gramajlı ve mürekkebi daha az dağıttığını bulmuştur. 1976 yılında da Kato, fotokopi kağıtlarının kaplanması ve plastiklerinin renklendirilmesi için geliştirdiği bileşime klinoptilolit katkılanmıştır (Quanchang 1985).

2.6.5. İnşaat sektörü

1974 yılında Bish, klinoptilolit yüksek sıcaklıklarda (1150-1250⁰C) beş dakika kalsine edildiğinde hacminin 4 ile 6 kat arttığını belirtmiştir. Tamura 100 birim cam, 70 birim klinoptilolit, 3 birim karbon ve 3 birim H₃PO₄'ü karıştırıp 800⁰C'de pişirdiğinde düşük yoğunluklu (0,22 g/cm³) ve dayanımı yüksek poroz cam elde etmiştir. Ayrıca "Burriesci ve ark. (1985)"nin yaptığı çalışmaya göre çimento karışımına %10 zeolit (doğal veya sentetik) katıldığında, betonun sertleşmesi sırasında açığa çıkan CaO miktarını düşürerek, fizikokimyasal özellikleri iyileşmektedir. Aynı zamanda doğal zeolit türü klinoptilolit alkalik aktivitesi ile yüksek basınçta dayanıklı malzemeler oluşturulabildiği ortaya konulmuştur. Doğal zeolitler kullanılarak daha ekonomik olarak daha üstün özelliklerde hafif inşaat blokları geliştirilmiştir. Hafif Zeolit Beton (Light Zeolite Concrete, LZC) olarak adlandırılır (Kocakuşak ve ark. 2001), Batı Anadolu zeolitlerinden yapı endüstrisinde ısı ve ses yalıtımı yüksek, hafif, yangın ve

depreme dayanıklı bir malzeme olan ve anafoam adı verilen hafif bir yapı malzemesi elde edilmiştir (Serbest 1999).

2.6.6. Sağlık sektörü

Kato ve arkadaşları florid içerikli diş pastasında parlaticı madde olarak kullanılabileceğini belirtmektedir (Mumpton 1978). Ayrıca kronik böbrek yetmezliği olan hastalara uygulanan hemodiyaliz ile hastanın kanı temizlendikten sonra hemodiyaliz sıvısı denilen ve içerisinde üre (azotlu bileşik) bulunan atık sıvı oluşmaktadır. Atık sıvıdaki ilk önce üreaz enzimiyle, hidroliz yöntemi kullanılarak NH_4^+ ve CO_3^{-2} 'a ayrılmaktadır. Daha sonra NH_4^+ içerikli bu sıvı klinoptilolit üzerinden geçirilerek NH_4^+ 'ün %58-98'i tutulabilmekte ve böylece atık hemodiyaliz sıvısı temizlenebilmektedir (Yörükoğulları ve ark. 1991).

Zeolitler bir ya da daha fazla antibiyotik katyonlarla (Ag^+ , Cu^{+2} , Zn^{+2}) modifiye edildiğinde antimikrobal özellikler kazanır (Kirov ve Terziiski 1997).

2.6.7. Karayollarında buzlanmayı önlemek amacıyla kullanımı

Anadolu Üniversitesi tarafından desteklenen ve Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından yürütülmüş olan araştırma projesinde zeolit kullanılarak uygulanan yöntem sayesinde karayollarında buzlanmanın önüne geçilebilecek, karayollarına ve ekili alanlara tuzun verdiği zarar doğal zeolit sayesinde elimine edilecektir (Yörükoğulları 2006).

2.6.8. Sebze ve meyvelerin depolanması ve taşınması

Sebze ve meyvelerin depolanmasında oluşan ve bozulmaya yol açan etilen gazının etkisi, ürün ambalajlarının doğal zeolitlerle kaplanması ile en aza indirgenmesi amaçlanmaktadır. Söz konusu yöntem sayesinde, üreticilerin ve ürünü pazarlayan aracılardan, bozulmadan kaynaklanan zararların önüne geçilmesi hedeflenmektedir (Yörükoğulları 2006).

2.7. Türkiye'deki Doğal Zeolit Rezervleri ve Üretim

Çizelge 2.6. Yörelere Göre Türkiye'deki Zeolit Minerali Bileşimleri (DPT Raporu 2001).

Yörelere	Mineral Bileşimleri
Gördes, Manisa	Höylandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit, Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Höylandit, Klinoptilolit, Filipisit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Höylandit, Klinoptilolit
Keşan, Enez, Edirne	Mordenit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel, Yalova	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, Vairakit, 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, Mikroklin, Kalsit
Foça, İzmir	Klinoptilolit, Höylandit, Mikroklin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Çeşme, İzmir	Klinoptilolit, Höylandit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Höylandit, Mikroklin, Eriyonit

Ülkemizde doğal zeolitler ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. 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 tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında bulunduğu öngörülmektedir.

Çizelge 2.6' da Türkiye'deki yörelere göre zeolit minerali bileşimleri DPT tarafından yayınlanan raporda verilmiştir (DPT Raporu 2001). Ülkemizde kesin doğal zeolit rezerv tespit çalışması bulunmamaktadır. Bunun başlıca nedeni, henüz bilinen zeolit oluşumlarının birçoğunda volkanikler içerisindeki zeolitik zonların sınırlarının belirlenmemiş olmasıdır.

Gördes, Bigadiç, Emet, Kırka ve Karamürsel gibi bazı bölgeler için gerek zeolitli zonlar, gerekse kayaç içerisindeki zeolit oranları ile ilgili yapılan ayrıntılı çalışmalar milyarlarca ton zeolitli tüf rezervini ortaya koymuştur. Özellikle Gördes ve Bigadiç' de kayaç içerisindeki zeolit oranı ortalama %80 civarındadır (DPT Raporu 2001).

Türkiye'deki yatakların büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır. Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi hızla gelişirken, ülkemizde henüz kullanımı ve üretimi yaygın değildir.

Gerek ülkemizde gerekse dünyada bulunan zeolit yatakları genelde yüzeye yakın ve düzgün bir yataklanmaya sahip oldukları için kolay işletilebilir özelliktedir. Geleneksel açık ocak maden işletme yöntemiyle üretim yapılmaktadır. Yüzeye çok yakın olan yataklarda dekapaj yapılmazken belirli bir derinlikte oluşan cevherlerin üzerindeki örtü tabakası kaldırılır. Sonra cevherin yumuşak olması nedeniyle doğrudan cevher alınır ve cevher hazırlama tesisine nakledilir. Burada piyasaya sürülecek olan ürün standartlarına göre "kıırma-

kurutma-öğütme-eleme” işlemlerinden geçirildikten sonra tane sınıfına göre paketlenerek satışa sunulmaktadır.

Uygulamaya ve pazar geliştirmeye yönelik çalışmalarda doğal zeolitin iyi karakterize edilmiş, yeterli miktarlarda ve aynı özelliği taşıyan bir kaynaktan alınması çok önem taşımaktadır. Aynı mineral adını taşıyan zeolit, fiziksel ve kimyasal açıdan iyi karakterize edilmez ise uygulama alanında sorunlara neden olabilecektir (Esenli 1992).

2.8. Dünyadaki Doğal Zeolit Rezervleri

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla, klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, mordenit, filipsit, şabazit, eriyonit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır.

Zeolit konusunda rezerv miktarlarından ziyade, tespit edilen oluşumların mineralojik-kimyasal-fiziksel detay araştırmalarının yapılıp yapılmadığından bahsetmek daha yerinde olacaktır. Çünkü özellikle volkanosedimanter bölgelerde tespit edilen zeolit oluşumları, en kaba tahminler ile ve tüm sınır değerleri en düşük seviyelerde tutulsa bile milyar tonlar ile ifade edilebilen yayılmalara sahiptir. Bu tip jeolojik bölgelere sahip ülkelerin birçoğu oldukça fazla zeolit rezervlerine sahiptir. Bu durumda teknolojik parametreler açısından araştırmalarını tamamlamış ülkeler dünya ülkeleri arasında sanki en büyük rezervlere sahip gibi görünmektedirler. Bu değerlendirmeler çerçevesinde önemli zeolit üreticisi olan Küba, Eski S.S.C.B., A.B.D., Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan'ın geniş rezervlere de sahip olduğu bilinmektedir (DPT Raporu 2001).

3. MADDENİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ

3.1. Manyetizmanın Tarihçesi

M.Ö. 800 yıllarında eski yunanlıların manyetizma hakkında bilgileri vardı. Manyetit taşının (Fe_3O_4) demir parçalarını çektiğini keşfetmişlerdi. Efsaneye göre manyetit adı, sürüsünü otlatırken ayakkabısının çivileri ve sopasının ucu büyük manyetit parçalarına yapışıp kalan Magnes adlı çobandan gelmektedir.

1269 da Pierre de Maricourt, doğal küresel bir mıknatıs yüzeyinin çeşitli noktalarına birer iğne yerleştirerek iğnelerin aldığı yönlerin haritasını elde etti. Yönlerin, küreyi kuşatan ve çapın iki noktasından geçen çizgilerden oluştuğunu gördü. Bu noktalara mıknatısın kutupları adını verdi. Daha sonraki deneyler, şekli ne olursa olsun her mıknatısın kuzey ve güney kutup denen iki kutbu olduğunu gösterdi.

1600 de William Gilbert (1540-1603) Maricourt' un deneylerini çeşitli maddeler kullanarak yaptı. Bir pusula iğnesinin belli bir hedefe yöneldiği gerçeğini kullanarak dünyanın büyük sürekli bir mıknatıs olduğunu önerdi. 1750'de deneyciler manyetik kutupların birbirleri üzerine çekici ya da itici kuvvetler etki ettirdiklerini ve bu kuvvetlerin etkileşen kutupların arasındaki uzaklığın karesi ile ters orantılı olarak değiştiğini göstermek için bir burulma terazisi kullandılar. İki manyetik kutup arasındaki kuvvet, iki elektrik yükü arasındaki kuvvete benzemekle birlikte aralarında önemli bir fark vardır. Elektrik yükleri birbirinden ayrılabilir (elektron ya da proton gibi), buna karşın şimdiye kadar tek başına bir manyetik kutup oluşturulamamıştır. Yani manyetik kutuplar her zaman çiftler halinde bulunurlar.

Elektrik ve manyetizma arasındaki ilişki, 1819 da Danimarkalı bilim adamı Hans Christian Oersted' in bir gösteri deneyi sırasında üzerinden elektrik akımı geçen bir telin yakınında duran bir pusula iğnesini saptırdığını bulması ile keşfedildi. Bundan kısa bir süre sonra, Andre Ampere (1775-1878) akım taşıyan bir elektriksel iletkenin diğerine uyguladığı manyetik kuvveti hesaplamak için gerekli nicel yasaları elde etti. Aynı zamanda tüm manyetik olayların molekül büyüklüğündeki akım ilmeklerinden kaynaklandığını da önerdi.

1820' lerde, Faraday ve ondan bağımsız olarak Joseph Henry (1797-1878) elektrik akımı ile manyetizma arasında başka ilişkileri gösterdiler. Bir devre yakınında bulunan bir mıknatısı hareket ettirerek ya da yakınındaki bir devredeki akımı değiştirerek, bu devrede bir elektrik akımı oluşturulabileceğini gösterdiler. Bu gözlemler, değişen bir manyetik alanın bir elektrik alanı oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Yıllar sonra, Maxwell' in kuramsal çalışması, değişen bir elektrik alanının da bir manyetik alan oluşturduğunu gösterdi (Serway 1996).

3.2. Maddenin Manyetik Özellikleri

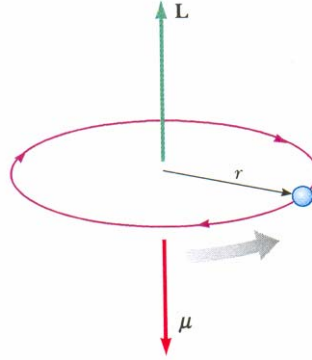
Bir tel sargıdaki akımın oluşturduğu manyetik alan, bazı maddelerin kuvvetli manyetik özellikler göstermelerinin nedeni konusunda ipucu vermektedir. Genelde, herhangi bir akım ilmeği, bir manyetik alana ve buna karşılık gelen bir manyetik momente sahiptir. Benzer şekilde, mıknatıslanmış bir maddedeki manyetik momentler, iç atomik akımlardan kaynaklanır. Bu akımların, elektronların çekirdek etrafında ve çekirdekteki protonların birbirleri etrafında dolanmalarından ileri geldikleri söylenebilir. Bir elektronun net manyetik momenti, yörüngesel hareketi ile spin denen kendi ekseni etrafında dönmesi olan bir iç özelliğinin birleşiminden kaynaklanır. Manyetik dipol momentlerin aralarındaki karşılıklı etkileşim kuvvetleri ve bir dış manyetik alanla etkileşimleri, manyetik maddelerin davranışlarını anlayabilmek için son derece önemlidir. Atomlarının manyetik dipol momentlerinin davranışlarına göre manyetik maddeleri paramanyetik, ferromanyetik, diyamanyetik, antiferromanyetik, ferrimanyetik ve süperparamanyetik olmak üzere altı gruba ayırabiliriz. Paramanyetik ve ferromanyetik maddeler, sürekli manyetik dipol momentli atomlara sahip olan maddeler iken diyamanyetik maddeler atomları sürekli dipol momente sahip olmayan maddelerdir.

Daha açık olarak cisimler az veya çok şiddetli olmak üzere manyetik özellikler gösterirler (Serway 1996).

3.3. Atomların Manyetik Momentleri

Klasik atom modeline göre elektron ağır bir çekirdek etrafında r yarıçaplı bir yörüngede $v = 2\pi r/T$ hızıyla dolanmaktadırlar (Şekil 3.1). Bu klasik teori kuantum

fiziğinin önerdiği teori ile uyum içindedir. Elektron çekirdek etrafında $2\pi r$ lik (devrenin çevre uzunluğu) yolu T (periyot) zamanda dolarsın, bu elektronun bu devrede bir dolanımda oluşturacağı akım, elektronun yükünün bir dolanım için geçen zamana bölümüne eşittir.



Şekil 3.1 r yarıçaplı yörüngede dönen bir elektronun açısal momentumu (L) ve manyetik momenti(μ)

$T = 2\pi/\omega$ ve $\omega = v/r$ bağıntılarını kullanarak, elektrondan kaynaklanan akım

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e\omega}{2\pi} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (3.1)$$

şeklinde bulunur. Bu akım ilmeğinin manyetik momenti, $A = \pi r^2$ ve $\mu = IA$ bağıntılarından

$$\mu = IA = \left(\frac{ev}{2\pi r} \right) \pi r^2 = \frac{1}{2} evr \quad (3.2)$$

olacaktır. Elektronun açısal momentumunun büyüklüğü $L = mvr$ olduğundan yörüngesel manyetik momenti, açısal momentuma bağlı olarak,

$$\mu = \left(\frac{e}{2m} \right) L \quad (3.3)$$

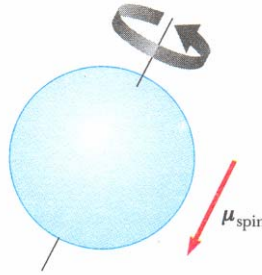
şeklinde olacaktır. Eş.(3.3)'e göre yörüngesel manyetik moment, yörüngesel açısal momentumla orantılıdır. Elektron negatif yüklü olduğundan μ ve L vektörleri ters yönlüdürler ve yörünge düzlemine diktirler (Şekil 3.1). Kuantum fiziğine göre \hbar Planck sabiti olmak üzere ($\hbar = h/2\pi = 1,054.10^{-34}$ j.s), yörüngesel açısal momentum, her zaman kesikli (kuantumlu) ve her zaman \hbar ın tam katları şeklindedir. Yani,

$$L = 0, \hbar, 2 \hbar, 3 \hbar$$

dır. Manyetik momentin sıfır olmayan en küçük değeri Eş.(3.3)'e göre

$$\mu = \frac{e}{2m} \hbar \quad (3.4)$$

dır. Tüm maddelerin elektronları olduğu halde onların bir kısmının neden manyetik olmadıkları aşağıdaki gibi açıklanır. Temel neden, maddelerin çoğunda atomdaki bir elektronun manyetik momentinin yine aynı atomun ters yönde dolanan diğer bir elektronunun manyetik momentini tarafından dengelenerek etkisiz hale getirilmesidir. Sonuç olarak maddelerin çoğu için, elektronların yörüngesel hareketlerinin oluşturduğu manyetik etki ya sıfır ya da oldukça küçüktür.



Şekil 3.2 Dönen bir elektron modeli

Elektronun spin özelliği nedeniyle, elektron manyetik momente katkıda bulunur. Kuantum mekaniğine göre spin özelliği, dönen bir elektronun bir akım ilmeği oluşturması ve dolayısıyla manyetik moment oluşturmasına neden olur (Şekil 3.2). Bu momentin büyüklüğü; yörüngesel manyetik momentle aynı mertebededir. Spin açısal momentumunun büyüklüğü kuantum teorisine göre;

$$S = \left(\frac{h}{2\pi} \right) \frac{1}{2} = 5.2729 \cdot 10^{-35} \text{ J.s}$$

dir. Bir elektron spininden oluşan iç manyetik momentin değeri de

$$\mu_B = \frac{e}{2m} \hbar = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

dır ve buna Bohr magnetonu adı verilir. Çok sayıda elektronu olan atomlar veya iyonlarda genellikle elektronlar, spinleri zıt yönde yönelecek biçimde çiftler oluştururlar. Böylece spin manyetik momentleri birbirini yok eder. Genelde tek sayıda elektronu olan atomların en azından bir tane çiftlenmemiş elektronu ve buna karşılık gelen spin manyetik momentini vardır. Bir atomun toplam manyetik momentini, spin ve yörüngesel manyetik momentlerinin vektörel toplamıdır. Bir

atomda çekirdeğindeki proton ve nötronlardan kaynaklanan çekirdek manyetik momentini de vardır. Ancak, bir protonun ya da nötronun manyetik momentini elektronun manyetik momentinin yanında çok küçük kalır ve genellikle ihmal edilebilir. Proton ve nötronun kütleleri, elektronun kütesinden çok çok büyük olduklarından, manyetik momentleri yaklaşık olarak 10^3 kere daha küçüktür (Serway 1996, Griffiths 1996).

3.4. Mıknatıslanma, Manyetik Alan Şiddeti, Manyetik Alınganlık

Maddenin manyetik kimliğini açıklayabilmek için, mıknatıslanma vektörü (\mathbf{M}) denen bir niceliğin kullanılması kolaylık sağlamaktadır. \mathbf{M} birim hacim başına manyetik momentini gösterir bunun SI deki birimi A/m dir. Mıknatıslanma vektörünün büyüklüğü, maddenin birim hacmindeki net manyetik momente eşittir. Bir maddenin toplam manyetik alanı, maddenin mıknatıslanmasına ve ona uygulanan dış manyetik alana bağlıdır. İçinden akım geçen içi boş bir toroid sargısının içinde, akım tarafından oluşturulan manyetik alan \mathbf{B}_0 olsun. Eğer bu sargının içindeki bölgeye manyetik bir çekirdek madde yerleştirilirse ve bu çekirdek maddenin oluşturduğu manyetik alan da \mathbf{B}_m ise, bu kez oluşturulan toplam manyetik alan değeri $\mathbf{B}=\mathbf{B}_0+\mathbf{B}_m$ olacaktır. Diğer taraftan \mathbf{M} mıknatıslanma vektörü cinsinden $\mathbf{B}_m=\mu_0\mathbf{M}$ olarak ifade edilir.

Buna göre maddedeki toplam alan ,

$$\mathbf{B}=\mathbf{B}_0+\mu_0\mathbf{M} \quad (3.5)$$

dir. \mathbf{B}' yi veren tüm bağıntılarda boşluğun manyetik geçirgenlik katsayısı μ_0 , I akım şiddeti ve akımın şekline bağlı geometrik çarpanlar bulunmaktadır. Bu bağıntıların μ_0' a bölünmesiyle oluşan bağıntıya manyetik alan şiddeti denir ve bu alan H sembolüyle gösterilir. Buna göre boşlukta yani manyetik maddelerin bulunmadığı bir ortam içinde veya bir bobin içinde bir çekirdek madde yoksa,

$$H = \frac{B_0}{\mu_0} \quad (3.6)$$

olur. H manyetik alan şiddetinin SI deki birimi A/m dir. Eş.(3.5)'i Eş.(3.6)'da yerleştirerek,

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}$$

şeklinde yazabiliriz. Buradan içinde manyetik bir çekirdek bulunan bir kangalın oluşturduğu toplam manyetik akı yoğunluğu için

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (3.7)$$

bağıntısı elde edilir. SI birim sisteminde \mathbf{H} ve \mathbf{M} ' in boyutları A/m dir. Genellikle paramanyetik ve diamanyetik maddelerde ve maddelerin çoğunda \mathbf{M} mıknatıslanması, H alan şiddetiyle orantılıdır. Buna göre bu tür maddelerde,

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (3.8)$$

bağıntısı geçerli olur. Burada χ niceliğine maddenin alınganlığı (manyetik süseptibilite veya manyetik duygunluk) denir ve boyutsuzdur. Paramanyetik maddelerde χ pozitifdir ve \mathbf{M} vektörüyle \mathbf{H} vektörü aynı yönlüdürler. Madde diamanyetik ise χ negatiftir ve \mathbf{M} ile \mathbf{H} ters yöndedirler. Eş.(3.8) yani \mathbf{M} ile \mathbf{H} arasındaki lineer bağımlılık ferromanyetik maddeler için geçerli değildir. Eş.(3.8) Eş.(3.7)'de yerine yazılırsa,

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (\mathbf{H} + \chi \mathbf{H}) = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H}$$

ve

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) = \frac{B}{H} \quad (3.9)$$

olarak alınır,

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (3.10)$$

elde edilir. μ sabitine maddenin geçirgenliği adı verilir. Maddeler μ manyetik geçirgenlikleri, μ_0 boş uzayın manyetik geçirgenliği olmak üzere göre aşağıdaki gibi,

Paramanyetik maddelerde $\mu > \mu_0$

Diamanyetik maddelerde $\mu < \mu_0$

Ferromanyetik maddelerde $\mu \gg \mu_0$

sınıflandırılırlar. Paramanyetik ve diamanyetik maddeler için χ çok küçük olduğundan bunların μ değeri yaklaşık olarak μ_0 a eşittir. Ferromanyetik maddelerde \mathbf{M} , \mathbf{H} ' in lineer fonksiyonu değildir. Bunun nedeni μ nün maddenin karakteristik özelliği olmaması ve onun önceki durumuna ve geçirdiği işlemlere bağlı olmasıdır. Diğer taraftan maddenin manyetik geçirgenliğinin boş uzayın

manyetik geçirgenliğine oranına bağlı manyetik geçirgenlik (μ_r)adı verilir. Buna göre;

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi = \frac{B}{B_0} = \frac{B}{\mu_0 H} \quad (3.11)$$

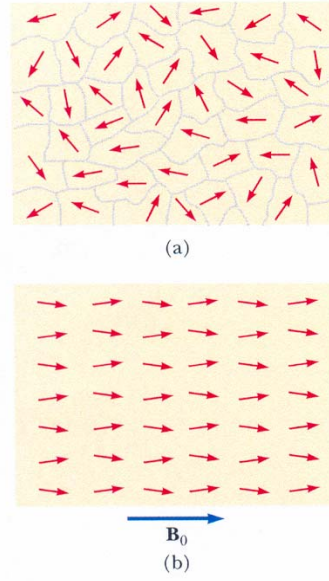
olacaktır.

3.5. Ferromanyetik, Paramanyetik ve Diamanyetik Maddeler

3.5.1. Ferromanyetik maddeler

Demir, kobalt, nikel, gadolinyum ve disprorsiyum oldukça kuvvetli manyetik maddelerdir ve bunlara ferromanyetik madde denir. Ferromanyetik maddeler sürekli mıknatısların yapımında kullanılırlar. Bunlar zayıf bir dış manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik dipol momentlere sahiptirler. Bu manyetik dipoller bir kere paralel hale getirildikten sonra dış alan ortamdaki kaldırılabilir bile madde mıknatıslanmış olarak kalır. Bu sürekli yönelme komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklanır. Bu tür maddeler bir manyetik alan içinde alan yönünde ve çok şiddetli olarak mıknatıslanırlar.

Tüm ferromanyetik maddeler “domain” denen mikroskobik bölgelerden oluşurlar. Herhangi bir bölgedeki momentlerin hepsi aynı yönde yönelmişlerdir. Bu bölgelerin hacimleri yaklaşık 10^{-12} - 10^{-8} m³ olup 10^{17} - 10^{21} civarında atom içerirler. Farklı yönelimlere sahip olan bölgelerin arasındaki sınırlara bölge duvarları denir. Mıknatıslanmamış bir numunede, bölgeler net manyetik moment sıfır olacak şekilde rasgele yönelirler. Numune bir dış manyetik alan içine konduğunda zaman, bölgeler hafifçe dönerek alan yönünde yönelmeye çalışırlar. Eğer maddenin sıcaklığı, Curie sıcaklığı adı verilen değerden daha yukarıya çıkarılırsa bu üst üste gelme bozulur ve madde ferromanyetik halden diamanyetik hale gelir.



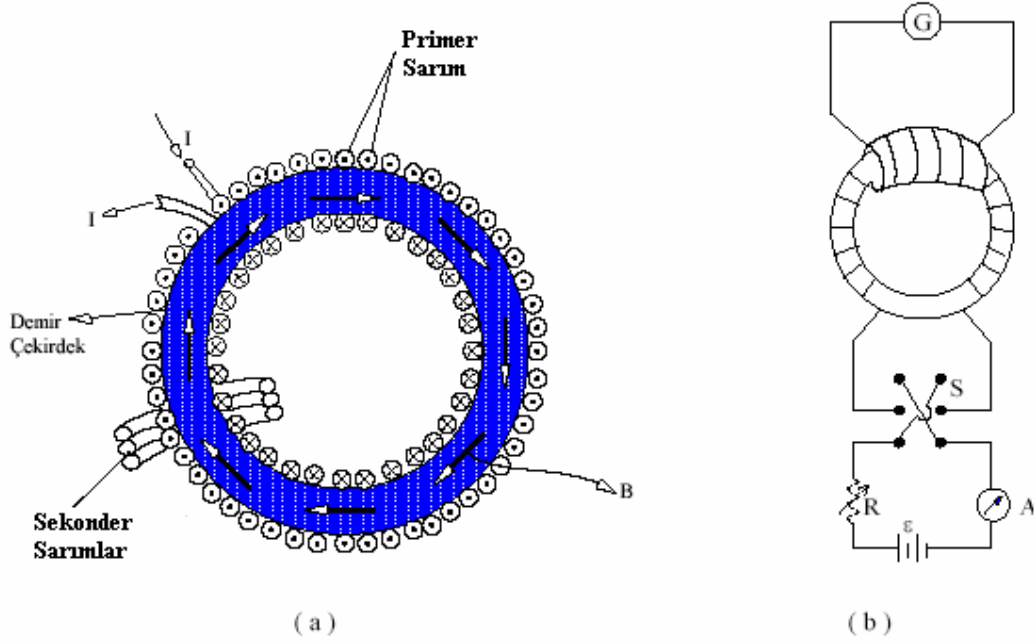
Şekil 3.3 (a) Miknatislanmamış bir maddede atomik manyetik dipollerin rasgele yönelmeleri**(b)** Bir B_0 dış alanı uygulandığı zaman, atomik manyetik dipollerin alan yönünde yönelmeleri.

Demir için Curie sıcaklığı $1043 \text{ K}=770^\circ\text{C}$ dır. Ferromanyetizma, atom ve iyonların kendine özgü bir özelliği değil, komşu atom ve iyonların yapısal kurgu içinde etkileşim biçimlerinden kaynaklanır. Ferromanyetik bir madde bir solenoidin veya halka şeklindeki sargının içine sokularak, bunların içinde ferromanyetik madde yokken ki (boşluk veya hava) halinden çok daha büyük değerlerde B değerleri elde edilir.

Ferromanyetik bir maddeye örnek olarak yassı bir çubuktan yapılmış demir halka (çekirdek) üzerine yalıtılmış tel sarımlardan N tane sarılarak (primer sarım) toroid biçiminde bir halka bobin (Rowland halkası) elde edilir. Bu sarımların üstüne sekonder sarım sarılır ve bu bobinin uçları bir balistik galvanometreye bağlanır. Bu tür bir Rowland halkası ile ferromanyetik maddelerin miknatislanmaları incelenir (Şekil 3.4.a,b). Rowland halkasının içinde demir çekirdek yokken manyetik alanın değeri B_0 ve demir çekirdekten gelen manyetik katkılı manyetik alanın değeri de B_m ise, demir çekirdekli halkanın içindeki toplam manyetik alan değeri

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_m \quad (3.12)$$

olacaktır. Burada B değeri B_0 ' dan çok daha büyük değerlerdedir. B_m demir içindeki dipol momentlerin aynı doğrultulu hale gelmesinden kaynaklanmaktadır ve buna göre B_m , M mıknatıslanma değeriyle orantılıdır.



Şekil 3.4 Bir maddenin manyetik özelliklerini ölçmek için kullanılan toroid şeklindeki bir sargı

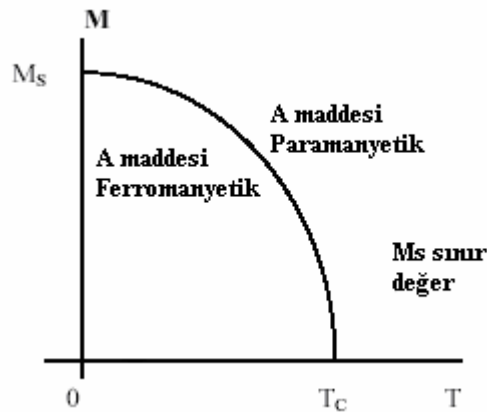
3.5.2. Paramanyetik maddeler

Paramanyetik maddelerin mıknatıslanmaları çok zayıf ve bu mıknatıslanması da mıknatıslayıcı alan yönündedir. Bu tür, sıvı oksijen, azot oksit, ozon, platin, palladyum, alüminyum, krom, manganez, v.b. gibi maddeler kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler. Bu tür maddeleri oluşturan maddelerin atom ve iyonlarının büyük bir kısmında elektronların spin ve açısal momentumundan kaynaklanan manyetik etkiler birbirlerini yok ederler. N atomdan oluşan bir maddenin μ manyetik momentleri, onları etkileyen dış alanın doğrultusuna göre yönelecektir ve tüm atomların toplam manyetik momentlerinin ($N\mu$) bu alanla tam olarak yönelmesi mümkün olamaz. Çünkü dış ortamın ısı etkisiyle atomların titreşimleri bunu bozar. Paramanyetik bir madde bir dış alana bulunduğu onun sahip olacağı toplam manyetik momentin değeri, bu momentin mümkün olan maksimum ($N\mu$) değerinden oldukça küçük olacaktır. Çubuk halinde paramanyetik bir madde manyetik alan içine asılırsa, çubuk, uzun eksenini

manyetik alan doğrultusunda oluncaya kadar bir moment etkisinde kalır. Bazı koşullar altında paramanyetik maddelerin mıknatıslanmasının alanla doğru, mutlak sıcaklıkla ters orantılı olduğu Pierre Curie tarafından bulunmuştur. Bu bağıntı

$$M = C \frac{B}{T} \quad (3.13)$$

şeklinde olup, mıknatıslanmanın artan alanla ve azalan sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Bu bağıntıya, Curie Yasası ve C sabitine de Curie sabiti adı verilir. $B=0$ da mıknatıslanma sıfırdır ve bu durumda dipol momentler rastgele yönelmişlerdir. Çok yüksek dış etkili alanlar ve düşük sıcaklıklarda mıknatıslanma maksimum ve doyum değerine ulaşır. Bu durumda bütün manyetik dipoller dış alan yönünde dizilmiş olurlar ve Eş.(3.3) geçerliliğini yitirir. Ferromanyetik bir maddenin sıcaklığı Curie sıcaklığı (T_c) denen bir sıcaklığa ulaşınca bu maddenin kendiliğinden mıknatıslığı kaybolur ve madde paramanyetik duruma geçer. Curie Sıcaklığı' nın altında manyetik momentler paralel dizildiklerinden madde ferromanyetiktir. Curie sıcaklığının üstünde ise dipoller gelişigüzel yönelmekte ve madde paramanyetik olmaktadır. Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi Şekil 3.5 deki gibidir. Şekilde Curie sıcaklığının altında maddenin manyetik momentleri dizilir, bu bölgede madde ferromanyetik olur. Buna karşın T_c nin üstünde ise madde paramanyetiktir.



Şekil 3.5 Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi.

3.5.3. Diyamanyetik maddeler

Atomları sürekli manyetik dipol momente sahip olmayan maddelere diyamanyetik maddeler denir. Gümüş, bizmut gibi paramanyetik maddelere bir dış alan uygulanınca madde tarafından bu alana zıt yönde zayıf bir manyetik dipol moment oluşur. Her maddede diyamanyetizmanın etkisi olmakla birlikte paramanyetizma ya da ferromanyetizmaya göre zayıftır.

Bir atomun çekirdeğinin etrafında zıt yönlerde fakat aynı hızla dolanan iki elektronun olduğunu düşünürsek diyamanyetizmayı bir ölçüde anlayabiliriz. Elektronlar bu çembersel yörüngelerde, pozitif yüklü çekirdeğin oluşturduğu çekici elektrostatik kuvvet (merkezcil kuvvet) nedeniyle dolanırlar. İki elektronun manyetik momentlerinin büyüklükleri eşit, fakat yönleri zıt olduğundan birbirlerini yok ederler ve atomun dipol momenti sıfır olur. Bir dış manyetik alan uygulanınca elektronlar fazladan $q\mathbf{v}\times\mathbf{B}$ gibi ek bir manyetik kuvvet altında kalırlar. Ek kuvvet nedeniyle elektronlara etki eden merkezcil kuvvet artık aynı olamaz ve manyetik momenti alana antiparalel olan elektronun yörüngesel hızı artarken, paralel olanınki azalır. Sonuçta, elektronların manyetik momentleri birbirlerini yok edemez ve madde manyetik alana zıt yönde net bir dipol moment sergiler.

Diyamanyetik maddelerin mıknatıslanmaları çok zayıf ve mıknatıslanması da mıknatıslayıcı alanla zıt yönlüdür. Bu maddeler kuvvetli bir mıknatıs tarafından hafifce itilirler. Bakır, gümüş, kurşun, antimon, bizmut v.b. metaller, bütün yarımetaller ve organik maddelerin çoğu diyamanyetiklerdir. Çubuk halinde böyle bir madde manyetik alan içine yerleştirilirse, çubuk, büyük eksen manyetik alana dik oluncaya kadar bir moment etkisinde kalır. Diyamanyetik bir maddenin atomlarının daimi bir manyetik momenti yoktur, fakat bunların atomlarında dış bir manyetik alan etkisi manyetik bir dipol momenti oluşturulabilir.

3.5.4. Antiferromanyetik maddeler

Antiferromanyetik maddelerde komşu atomlar arasındaki kuvvetler sebebiyle atomik momentler antiparalel bir diziliş sergilerler. Net manyetik momentleri sıfırdır ve antiferromanyetik maddeler uygulanan bir dış manyetik

alana çok az tepki verirler. Antiferromanyetik etki ilk olarak manganez oksit de keşfedildi ama o günden bugüne yüzlerce antiferromanyetik madde daha bulunmuştur. Antiferromanyetik maddeler nikel oksit (NiO), demir sülfid (FeS) ve kobalt klorür (CoCl_2) gibi pek çok oksitleri, sülfidleri ve klorürleri içerirler. Antiferromanyetizma genelde oda sıcaklığının oldukça altındaki düşük sıcaklıklarda görülür (Hayt 1989).

3.5.5. Ferrimanyetik maddeler

Ferrimanyetik maddelerde komşu atomik momentler antiparalel bir diziliş sergilerler ve momentler eşit değildir. Uygulanan bir dış manyetik alana büyük bir tepki verseler de bu tepki ferromanyetik maddelerdeki kadar büyük değildir. Ferritler en önemli ferrimanyetik maddeler arasındadır ve öziletkenlikleri de düşüktür. Bu maddeler ferromanyetik maddelerden oldukça fazla bir direnç göstermeleri sonucundan dolayı alternatif değişken alanlar uygulandığı zaman malzeme içersinde oluşan indüklenmiş akımlar oldukça düşük bir değerdedir. Bu maddelere magnetit, nikel–çinko ferrit ve nikel ferrit gibi demir oksitler örnek verilebilir. Ferrimanyetizma Curie sıcaklığı civarında görülür(Hayt 1989).

3.5.6. Süperparamanyetik maddeler

Süperparamanyetik maddeler ferromanyetik olmayan bir yapı içersinde ferromanyetik parçacıkların bir araya gelmesiyle oluşur. Bu parçacıklar içersinde domainler bulunmasına rağmen domain duvarları matris maddedeki komşu parçacıklara ait domain duvarlarına temas etmezler. En önemli örnekleri ses ve video cihazlarında kullanılan manyetik bantlardır (Hayt 1989).

3.6. Ferromanyetizma

Ferromanyetik maddelerin manyetik özellikleri, o maddeden bir toroid biçimli Rowland halkası yapılarak ölçülebilir. Rowland halkasındaki primer bobinlere mıknatıslayıcı bobinler ve oradan geçen akıma mıknatıslayıcı akım denir. Sekonder bobinler bir galvanometreye bağlanmışlardır (Şekil 3.4 b). Halka içindeki manyetik alan S anahtarı ile mıknatıslayıcı akımın yönü çok çabuk olarak

değiştirilerek ölçülebilir. Miknatıslayıcı akımın yönü değiştikçe M miknatıslanmasının yönü de ve onunla orantılı olan \mathbf{H}' nda yönü değişir. Miknatıslayıcı \mathbf{H} alanının yönü değiştikçe \mathbf{B}' nin de yönü değişecektir ve manyetik alan değeri $+\mathbf{B}$ den $-\mathbf{B}$ ye geçecek ve bunun değişimi $\Delta B = 2B$ olacaktır.

Rowland halkası içinde ferromanyetik madde olan demir çekirdek varsa, çekirdek içindeki B nin değişmesiyle oradaki manyetik akı da ($\varphi = BSCos\theta$) değişecek ve onun değişmesi de sekonder devrede anlık bir indüksiyon e.m.k. ve o da bir indüksiyon akımı oluşturacaktır.

Toroid biçimli ve sarımlı bir bobinin içinde demir çekirdek yokken (boşlukta), sarımların oluşturduğu manyetik alan

$$B_0 = \mu_0 \frac{NI}{2\pi R} = \mu_0 \frac{NI}{\ell}$$

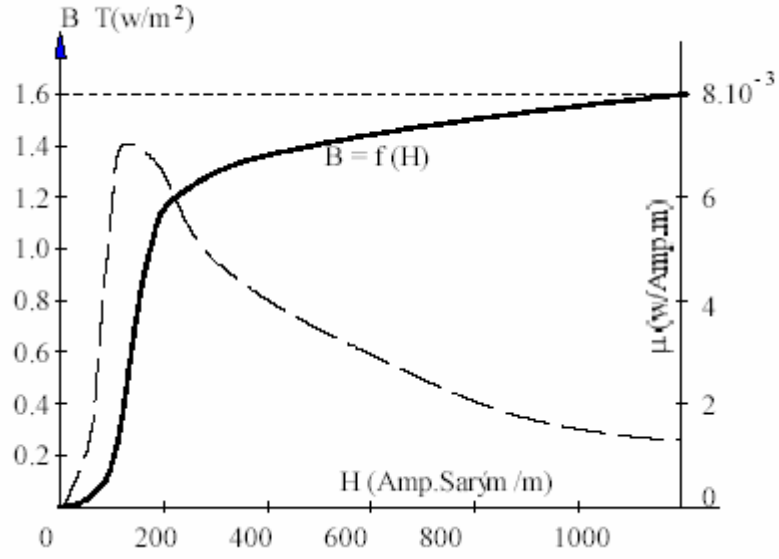
olacaktır. Rowland halkası şeklinde oluşturulmuş bir maddenin de manyetik alanı

$$B = \mu N \frac{I}{\ell}$$

dır. μ çekirdek maddenin manyetik geçirgenliğidir. Rowland halkasından geçen bir akım şiddeti için manyetik alanın şiddeti H' in değeri çekirdeğin hava olması haliyle aynıdır. Rowland halkasında çekirdekli manyetik akı yoğunluğu $B = \mu N(I/\ell)$ ve manyetik şiddet $H = N(I/\ell)$ ile verildiğinden halka içindeki çekirdek maddenin manyetik geçirgenliği Eş.(3.13)'ya göre

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{3.14}$$

dır. \mathbf{B}' nin \mathbf{H}' a ve μ' nün \mathbf{H}' a göre değişimi Şekil 3.6' de verilmiştir.



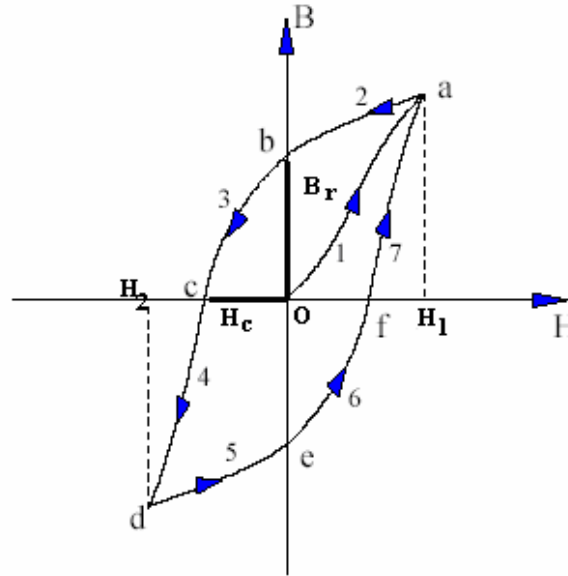
Şekil 3.6 Bir ferromanyetik malzemede \mathbf{H} ve μ' nün \mathbf{B} ye göre değişimi

\mathbf{H} bobinden geçen akım şiddeti ile doğru orantılı olarak artarken doyum haline yaklaştıkça \mathbf{B} artması daha yavaş olur (Şekil 3.6). Buna göre mıknatıslığı olmayan madde giderek artan bir şekilde mıknatıslanır (\mathbf{B} artar) ve doyum halinden sonra eğri yatay olur ve \mathbf{B}' nin değeri (mıknatıslanma şiddeti) hemen hemen sabit kalır. Yine buradan anlaşılacağı gibi, özel bir cins demir malzemeli (dökme demir, dökme çelik, v.b.) çekirdek için μ değeri de sabit olmayıp \mathbf{H}' ın fonksiyonu olarak $\mu = f(\mathbf{H})$ şeklinde değişir ve bu değişim lineer değildir. μ' nün değeri demir malzemenin manyetik bakımdan geçmişine bağlıdır, bu da histeresiz denilen olayı meydana getirir. $\mathbf{B} = f(\mathbf{H})$ değişim eğrisinin her hangi bir noktasına orijinden çizilen çizginin eğimi ele alınan noktadaki μ değerini verir (Şekil 3.6) (Hayt 1989).

3.7. Histeresiz Etkisi

Ferromanyetik bir malzeme önceden mıknatıslanmamış ve manyetik alan şiddeti sıfırdan başlayarak, devamlı olarak arttırılırsa, manyetik akı yoğunluğu ile manyetik alan şiddeti arasında $\mathbf{B} = f(\mathbf{H})$ mıknatıslanma eğrisi elde edilir (Şekil 3.7). Rowland halkası içindeki ve mıknatıslanmamış bir ferromanyetik malzemenin sargılarındaki mıknatıslayıcı akım sıfırdan başlayarak \mathbf{H} manyetik alan şiddetinin değerini \mathbf{H}_1' e kadar arttırırsa $\mathbf{B}=f(\mathbf{H})$ değişimi l yolunu takip eder

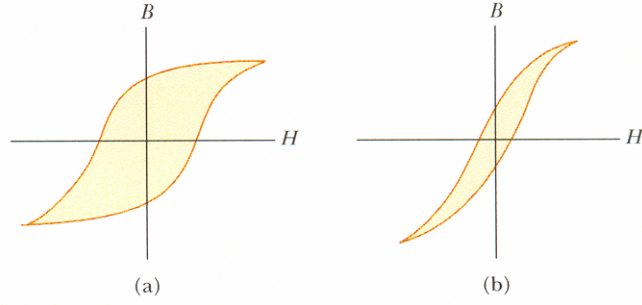
ve O_a eğrisi elde edilir. Manyetik alan şiddeti H_1 den tekrar sıfıra düşürülürse değişim 2 yolunu takip ederek ab eğrisini çizer. Burada $H=0$ olmasına karşılık manyetik akı yoğunluğunun değeri B_r dir. Buna göre malzemedeki manyetik alan değerinin, yalnızca manyetik alan şiddetine değil, malzemenin geçmişine de bağlı olduğunu anlarız. Daha açık olarak malzeme sanki manyetik bir hafızaya sahiptir ve mıknatıslayıcı akım kesildikten sonra bile b noktasına kadar mıknatıslanmış olduğunu hatırlar. Bu noktada malzeme daimi mıknatıs haline gelmiştir. Malzemenin bu davranışı, $B = f(H)$ değişiminde azalan H değerlerine ait kısmının, artan H değerlerine ait kısmı ile çakışmaması ile meydana çıkar ve buna histeresiz etkisi denir. Trafo, jeneratör ve elektrik motorları gibi sistemlerde çoğu demir malzemedен yapılmış parçalar, yönü devamlı olarak değişen manyetik alan içine konulmuştur. Bunlarda H değeri sıfırdan başlayarak bir yöndeki maksimum değere çıkmakta sonra sıfıra inmekte, oradan zıt yönlü fakat bir öncekiyle aynı değerli bir maksimuma artmakta tekrar sıfıra inmekte ve bu çevrimi tekrarlayıp durmaktadır (Şekil 3.7). Şekildeki bu kapalı eğriye histeresiz eğrisi denir. Şekli ve büyüklüğü ferromanyetik maddenin özelliklerine ve uygulanan maksimum alanın şiddetine bağlıdır.



Şekil 3.7 Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanma ya da histeresiz eğrisi

Şekil 3.7' deki O_b veya O_e manyetik akı yoğunluğu değerleri, manyetik alan şiddetin ($H = 0$) sıfıra indirildiği zamanki değerleridir. Bu değerlere malzemenin

artık mıknatıslanması (B_r) denir. O_c ve O_f manyetik alan şiddet değerleri ise, malzemenin zıt yönde doyuma ulaştıktan sonra manyetik akı yoğunluğu değerinin sıfıra indirilmesi için gerekli zıt manyetik alan şiddetidir. Bunlara giderici manyetik alan şiddeti (H_c) – coersive magnetic field intensity- denilmektedir.



Şekil 3.8 (a) Sert bir ferromanyetik maddenin ve **(b)** yumuşak bir ferromanyetik maddenin histeresiz eğrileri

Sert ferromanyetik maddelerin histeresiz eğrileri Şekil 3.8a’ daki gibi geniştir. Bu tür maddelerin büyük bir kalıcı mıknatıslanmaları var demektir. Bu mıknatıslanma bir dış alanla kolaylıkla ortadan kaldırılamaz. Demir gibi yumuşak ferromanyetik maddelerin dar bir histeresiz ilmeği ve buna karşılık gelen küçük bir kalıcı mıknatıslanması vardır (Şekil 3.8b). Böyle maddeler kolaylıkla mıknatıslanır ve mıknatıslıkları kolaylıkla akım kullanıldığında demir çekirdekte saniyede 50 kez histerezis çevrimi yapılacaktır.. Histerezis etkisinin bir sonucu olarak, ferromanyetik malzeme histerezis çevrimini her çizisinde, malzeme içinde ısı oluşacak dolayısıyla enerji kaybı olacaktır. Neyse ki ferromanyetik malzemelerden demir ve alaşımlarının histerezis kayıpları küçük ve μ (manyetik geçirgenliği) değerleri büyük olduğu için bu enerji kayıpları da az olacaktır (Griffiths 1996, Serway 1996).

4. İYON DEĞİŞİMİ

4.1. İyon Değiştiricilerin Tarihsel Gelişimi

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden biri iyon değişimidir. Toprak, kum ve kayalar gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal fonksiyonlarda iyon değişimine ait birçok örnek vardır. Ancak, 19. yüzyılın ikinci yarısına kadar bu konu ile ilgili herhangi bir araştırmaya rastlanmamıştır. 1850 yılında Thompson ve Way, işlenmiş toprakta bulunan amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonları ile yer değiştirebildikleri şeklindeki gözlemlediklerini yayınladılar (Thompson 1850, Way 1850). Thompson için çalışan York'lu bir eczacı olan Spence, içerisinden su geçebilen cam bir kolon içerisine amonyum sülfat ile muamele edilmiş toz şeklinde kireçten oluşan bir yatak hazırladı. Amonyum sülfatla hazırlanan kolondan iyon değişimiyle alçı taşı (jips) elde etti. İlk önce baz değişimi olarak adlandırılan bu olgu, 1858 yılında Henneberg ve Stohman tarafından bunun gibi iyon değişim süreçlerinin tersinirliklerinin ve eşliğinin ispatlanmasının başarılması sonucu kimyasal bir süreç olarak yorumlanmıştır (Henneberg 1858). Daha sonra 1870 yılında Lenberg ve Wiegner birçok doğal mineralin ve kısmen de zeolitlerin iyon değişimi yetenekleri olduğunu kanıtlamıştır (Lenberg 1870, Wiegner 1912). Bu çalışmalar, suyun sertliğinin giderilmesi ve diğer amaçlara hizmet edebilen malzemelerin kullanımı ve bu özellikleri gösteren ürünlerin sentezlenmesi çabalarına ışık tutmuştur. İlk sentetik iyon değiştiriciler 1903'te Harm ve Rümpler tarafından ve 1905'te Gans tarafından hazırlanmıştır (Harm 1903, Gans 1905).

İyon değiştiricilerin tarihindeki en önemli olaylardan biri, 1935'de Adams ve Holmes'un sentetik reçinelerin iyon değiştirme özelliklerinin olduğunu keşfetmeleridir (Adams 1935). Adams ve Holmes'un keşiflerinin öneminin farkına varan IG-Farbenindustrie AG firması bu konudaki patentleri satın almıştır ve 1956'dan beri istenen özelliklerde iyon değiştirici reçinelerin sistematik bir biçimde üretimi amacıyla bu alanda işlerini geliştirmeye devam etmektedirler. 1945'de d'Alerio çapraz bağlı polistren reçine içine sülfonik asit gruplarını bağlamayı başardıktan sonra, önceleri polikondenzasyon ile elde edilen iyon

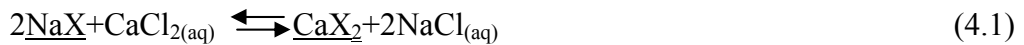
değiştiricilerin yerini hızla polimerizasyon ürünleri almıştır (d'Alelio 1945). Sonraki gelişme iyon değiştirici reçinelerdeki gelişmelerle ve özel iyonları değiştirme özelliklerine sahip özel reçinelerin üretimi ile ilgili olmuştur. Skopseid, özel potasyum değiştirici geliştirmiştir ve Cassidy ise daha önceden Griessbach, Lauth ve Meir tarafından tanımlanmış olan indirgeyici ve oksidatif değiştiriciler hazırlamıştır.

Sentetik reçine değiştiriciler gibi en önemli tipteki iyon değiştiricilerdeki ilerlemeler, iyon değişiminin kullanıldığı alanlar çok farklılaştığı ve çeşitlendiğinden beri ve özellikle son 30 yılı aşkın bir süredir araştırma ve geliştirmeler sonucu yayınlanan makalelerin sayısı hiç de küçümsenmeyecek sayıdadır. İyon değiştiricilerin kullanım alanlarına gelecekte yenileri de eklenecektir (Orhun 1997).

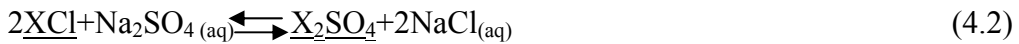
4.2. İyon Değişimi Prensipleri

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değişimi; iyon değiştirici üzerindeki iyonik türlerden birinin diğeri ile tersinir ve stokiyometrik olarak yer değiştirmesidir.

Değişebilir katyonların taşıyıcıları katyon değiştiriciler, değişebilir anyonların taşıyıcıları anyon değiştiriciler adını alır. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır. Tipik bir katyon değişimi:



olup, tipik bir anyon değişimi ise,

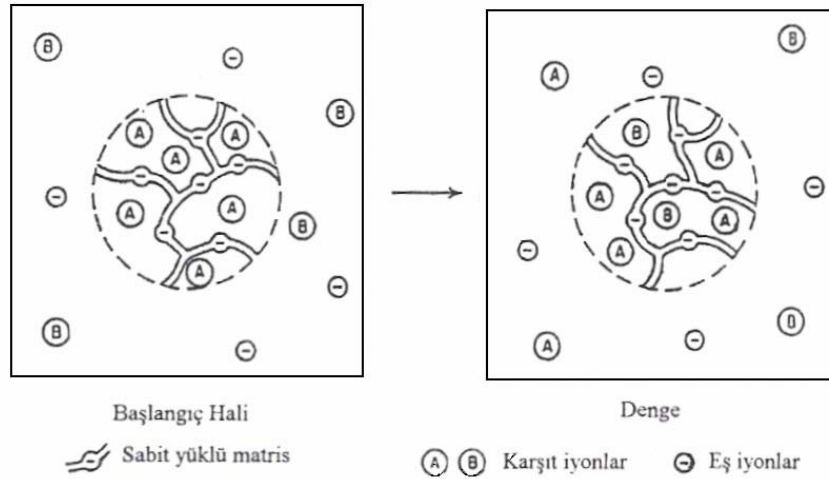


şeklindedir. Burada X iyon değiştiricinin yapısal birimini temsil etmektedir. Katı fazlar altı çizilerek belirtilmiştir. (aq) ise elektrolitin sulu çözeltide olduğunu göstermektedir. Örneğin Eş.(4.1), iyon değişimiyle suyun sertliğinin giderilmesi işlemini ifade etmektedir. CaCl₂ çözeltisi (sert su) değişebilir Na⁺ iyonlarını içeren NaX katı iyon değiştiriciyle işleme tabi tutulmaktadır. İyon değiştirici, çözeltden

Ca^{+2} iyonlarının yer değiştirmesini sağlar. Değişebilir Na^{+} iyonlarını içeren iyon değiştiricinin Na^{+} formunda olduğu söylenir. Eş.(4.1)'deki işlemde başlangıçta Na^{+} formundaki katyon değiştirici Ca^{+2} formuna dönüşmektedir. Ca^{+2} formuna tam dönüşüm, Ca^{+2} tuzu zltisinin yeterli miktarı ile iyon değiştiricinin işleme girmesiyle gerçekleştirilebilir.

İyon değişimi, sorpsiyonu kapsar. Her iki durumda da znen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ve adsorpsiyon arasındaki karakteristik fark şudur: Adsorpsiyonun tersine, iyon değişimi stokiyometrik işlemdir. zltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretili diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise, elektrolit veya elektrolit olmayan zlti içerisinde bulunan iyonlar, diğer iyon türleriyle yer değiştirmeksizin tutulur.

İyon değiştiriciler, kimyasal bağlarla veya örgü enerjisiyle bir araya getirilmiş çatıya sahiptir. Bu atı karşıt iyon adı verilen zıt işaretili iyonlarla dengelenen pozitif veya negatif elektriksel yük fazlalığını taşır. Karşıt iyonlar çatıda serbestçe hareket ederler ve aynı işaretili diğer iyonlarla yer değiştirebilirler. Katyon değiştiricinin çatısına, makromoleküler kristal yapılı ‘‘polianyon’’ olarak bakılabilir. Bir anyon değiştirici çatısı ise ‘‘polikasyon’’ şeklinde dir.



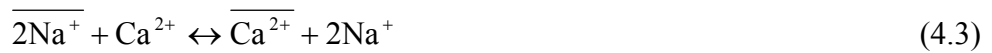
şekil 4.1. zltiyle iyon değişimi. A karşıt iyonlarını içeren katyon değiştirici, B karşıt iyonlarını içeren zltiye yerleştiriliyor (solda). Denge gerçekleşinceye kadar, difüzyon yoluyla karşıt iyonlar yeni dağılımlar sergilerler (Orhun 1997)

A bir karşıt iyon olmak üzere, A formundaki bir iyon değiştirici, B iyonlarına sahip olan elektrolit zltisi ile temas ettirilirse A karşıt iyonları

değiştiriciden çözeltiliye, B karşıt iyonları ise çözeltiliden değiştiriciye göç ederler. Belli bir süre sonra, iyon değişim dengesi kurulur. Artık hem iyon değiştirici hem de çözelti her iki iyon türünü de içerir. Fakat, iki karşıt iyonun konsantrasyonunun, her iki fazda da aynı olması gerekmez.

İlke olarak, iyon değiştirici çözeltiliyle temas ettiğinde, gözenekler sadece karşıt iyonlar tarafından değil, çözücü ve çözünen tarafından da işgal edilir. Giren çözücünün artışı iyon değiştiricinin şişmesine yol açar. Giren çözünenin artışı sorpsiyon adı verilen bir olguya neden olur. Yani gözenek sıvısı ve değiştiricinin dışındaki çözelti şeklindeki iki sıvı faz arasında çözünenin dağılımı değişir.

Elektrolitin sorpsiyonu, iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriğini artırır. Çatıdaki yükü dengeleyen yüklere ilaveten sorplanan karşıt iyonlar eş iyonların eşdeğer miktarı ile bir arada bulunurlar. Eş-iyon terimi, değiştirici çatısıyla aynı yük işaretli bütün hareketli iyonik türler anlamına gelmektedir. Bu nedenle, bir iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği yalnızca, çatıdaki yükün büyüklüğüne değil, eş iyon içeriğine de bağlıdır. İyon değişiminin neden stokiyometrik bir işlem olduğunu ve kapasitesinin neden karşıt iyonun doğasına bağlı olmadığını ele alalım. Her iki sorunun fiziksel nedeni elektriksel nötrlük koşuludur. Yukarıda tanımlanan iyon değişim modeli, iyon değişiminin aslında gözenek sıvısı ve dışarıdaki çözelti arasındaki karşıt iyonların istatistiksel dağılımı olduğunu yani ne çatı nede eş iyonların yer almadığı bir işlem olarak iyon değişimini tanımlayabiliriz. Böylece Eş.(4.1) ve Eş.(4.2) yeniden şöyle yazılabilir:



(Üstü çizgili nicelikler iyon değiştirici içindekilerdir.)

İyon değişimi bir difüzyon işlemidir. Difüzyon hızı, karşıt iyonların mobilitesine bağlıdır. Elektriksel kuvvetler, iyonların akışını etkiler ve akışta sapmalara neden olur.

İyon değişim dengesinde, iyon değiştirici ve çözeltideki karşıt iyon türlerinin konsantrasyon oranları aynı değildir. Kural olarak, iyon değiştirici bir türü diğerine tercih eder. Karşıt iyonların dağılımının tamamen istatistiksel olmayışı bundan kaynaklanır. Bir iyon türünün tercih edilmesinin çeşitli nedenleri olabilir.

i) Yüklü çatı ve karşıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler, karşıt iyonun boyutuna ve özellikle değerliğine bağlıdır.

ii) Elektrostatik kuvvetlere ilaveten iyonlar ve çevresi arasındaki diğer etkileşmeler etkilidir.

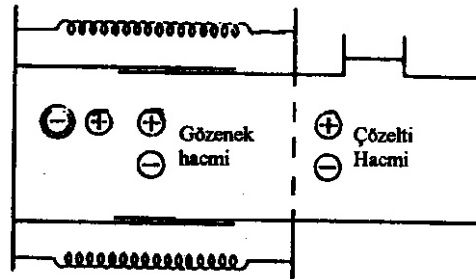
iii) Büyük karşıt iyonlar, iyon değiştiricinin dar gözeneklerine giremezler.

4.3. İyon Değişimiyle İlgili Bazı Modeller

İyon değiştiriciler ve çözeltiler arasındaki denge, son derece karmaşık termodinamik yaklaşımla tanımlanabilir. Bu tür bir inceleme oldukça geneldir ve iyon değişim olgusunun işleyişine ait hiçbir model varsayım gerektirmez.

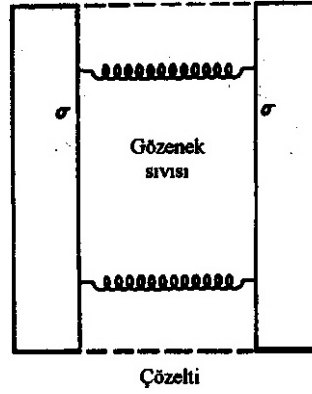
İyon değiştiricilerle ilgili ilk modeller, Kielland, Vanselow ve onları izleyen diğerleri tarafından ortaya konmuş ve bu araştırmacılar iyon değiştiricileri, aluminasilikatlar veya reçinelerin katı çözeltileri gibi kabul etmişlerdir (Kielland 1935, Vanselow 1932). 1947 de Bauman iyon değiştiricilerin bir iyonik türün hareketsiz olduğu konsantre sulu çözeltiler olduğu kavramını ileri sürmüştür (Bauman 1947). Bu modeller yorumdan öte bir anlam taşımazlar ve kuvvetlerin etkisini yansıtan yeni denklemleri ortaya koymazlar.

İyon değiştirici reçinelerin özelliklerini yansıtan ilk model, Gregor tarafından oluşturulmuştur (Gregor 1951). Bu modele göre, reçinenin matrisi esnek yaylar ağı şeklindedir. Reçine şiştiğinde ağ gerilir ve şişirilmiş oyuncak balonun çeperlerine içerdeki havanın basınç uyguladığı gibi, içerideki gözenek sıvısına bir basınç uygulanır. Reçinedeki şişme basıncı, şişme, sorpsiyon ve iyon değişim dengesini etkiler.



Şekil 4.2 Gregor'un iyon değiştirici modeli (Gregor 1951)

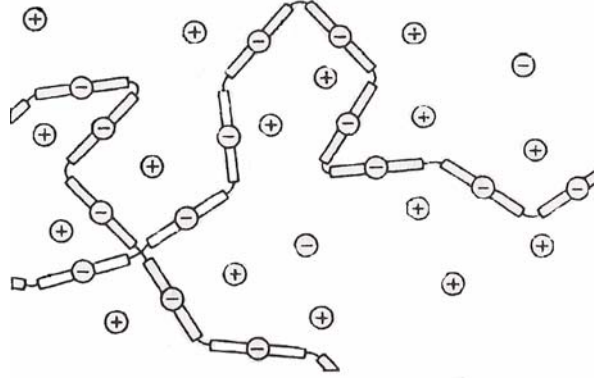
Bu modelin termodinamik incelenişinde, sistemin bileşenleri, genellikle, sabit iyon grupları, çeşitli hareketli iyonik türler ve çözücü ile birlikte matris şeklinde alınır. Gregor'un seçimi, termodinamik olarak pek iyi tanımlanmamıştır, fakat şişme basıncının fiziksel etkisini iyi tanımlamıştır. Gregor' un modeli en azından niteliksel olarak alkali iyonların seçicilik sırası ve şişme basıncının diğer kuvvetlerin etkisiyle gölgede kalmadığı sistemlerdeki diğer kuralları açıklayabilmektedir. Bunun yanında, sabit iyonik gruplar ve seçilen karşıt iyon arasındaki iyon çifti oluşumu gibi özgül etkileşmelere atfedilen seçicilik kavramını açıklayamamaktadır.



Şekil 4.3 Lazare ve Gregor'un elektrostatik etkileşmeleri kapsayan modeli (Lazare 1956)

Gregor' un modeli tamamen mekanikselidir. Ele alınan tek özellik şişme basıncıdır. Elektrostatik etkileşmeler dikkate alınmamıştır. Sonraları Lazare ve Gregor, bu kuvvetlerinde göz önüne alındığı bir modeli ileri sürdüler. Bu model, iyon değiştiriciyi, birbirine paralel ve esnek yaylarla bağlanmış düzlem levhalar grubu şeklinde düşünüyordu. Levhalar üniform bir elektrik yükü taşıyordu ve birbirlerini elektrostatik olarak itmek suretiyle esnek yayları geriyorlardı. Değiştiricideki gözenek sıvısını temsil eden, levhalar arasındaki sıvı, karşıt işaretli yüke sahipti. Sıvıdaki sürekli yükün Poisson-Boltzmann dağılımına uyduğu, yani yükün levha yüzeylerinde en büyük, levhalar arasındaki orta noktada en küçük olduğu varsayılıyordu. Komşu levhalar arasındaki elektrostatik itme, Verwey ve Overbeek tarafından geliştirilen tek boyutlu teoriden hesaplanabilir (Verwey ve Overbeek 1948). Böylece, model, yalnızca şişme ve elektrolit-sorpsiyon dengesine açıklık kazandırmıştır.

Gregor' un her iki modeli de makroskopiktir. Modeller bağımsız parçacık olarak tek bir iyonu kapsamaz ve matrisi temsil eden yayların esnekliği tamamen mekanikselidir. Bunun tersine, Katchalsky, Harris ve Rice tarafından önerilen modeller moleküler düzeydeki düşünceler üzerine kurulmuştur. Birçok açıdan benzeyen bu iki model, önce lineer polielektrolitler için geliştirilmiştir ve daha sonra, çapraz bağlı jelleri kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Sabit iyonik gruplu matris, rijid ve her biri iyonik grupları taşıyan çubuk şeklindeki parçaları içeren çapraz bağlanmış zincirlerle temsil edilmektedir. Mekaniksel olmayan, matris esnekliği, sarmal konfigürasyon, birden çok sayıda canlandırılabilmesi için, zincirlerin sarmallığından ileri gelen entropi artışından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.4 Katchalsky'nin moleküler modeli (Katchalsky 1954)

Konfigürasyonel entropinin, polar olmayan makromoleküler ağlara ait istatistik teoreminin kullanılmasıyla hesaplanması, Flory, Rehner ve Kuhn tarafından geliştirilmiştir (Flory 1953). Yukarıda sözü edilen her iki model, özellikle, komşu sabit iyonik gruplar arasındaki itme gibi elektrostatik kuvvetleri kapsamaktadır. Elektrostatik etkileşmelerin hesaplanmasında, Rice ve Harris' in izlediği yol Katchalsky' den farklıdır. Rice ve Harris, deşitiricideki sabit iyonik grupların dağılımının düzgün olduğunu ve bir zincir ile komşu zincirdeki grupların birbirinden farklı olmadığını düşünerek, yalnızca en yakın komşuların etkileştiğini varsaymışlardır (Rice ve Harris 1956). Katchalsky ise komşu zincirler arasındaki etkileşmeleri ihmal ederken yalnızca bir zincirdeki bütün gruplar arasındaki etkileşmeleri hesaba katmıştır (Katchalsky 1954). İki yaklaşım arasındaki diğer bir fark ise, Rice ve Harris' in modelinin iyon çift oluşumunu dikkate almasının yanında, Katchalsky' nin bunu göz ardı etmesidir.

4.4. İyon Değişim İşlemleri

İyon değişim uygulamalarında yararlanılan başlıca yöntemler yığın (batch) ve kolon yöntemidir.

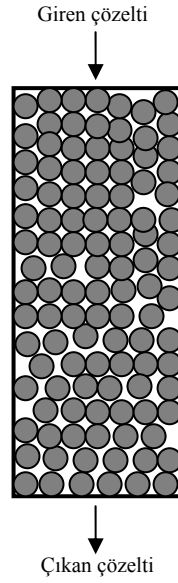
4.4.1. Yığın (Batch) yöntemi



C_1 karşıt iyonlu formdan, C_2 karşıt iyonlu forma bir iyon değişiminde, iyon değiştiricinin karşıt iyonları ve elektrolitin eşit yüklü iyonları arasındaki değişim dengesi kuruluncaya kadar, iyon değiştirici, istenen türde bir kapta, elektrolit çözeltisiyle temas ettirilir. Denge kurulduktan sonra iyon değiştirici filtre edilir. Değiştirici tarafından elektrolit çözeltisinden normalden çok sayıda iyon değiştirilirse, taze iyon değiştirici ilavesi yapılmalı ve denge oluşumunu izleyen filtrasyon işlemi gerçekleştirilmelidir (Semmens 1984, Orhun 1997).

4.4.2. Kolon yöntemi

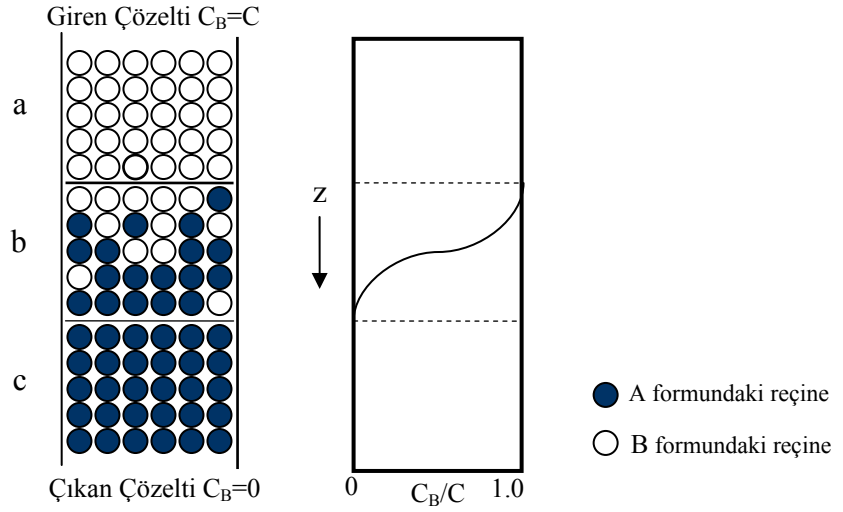
Kolon işlemi, sık kullanılan bir laboratuvar tekniğidir. İyon değiştirici bir cam kolona paketlenir ve bütün işlemler bu yatakta meydana gelir. BY elektrolitinden B iyonunun iyon değiştiricideki A iyonu ile yer değiştirdiğini kabul edelim. İlke olarak B ile A'nın yer değişimi, A formundaki iyon değiştiriciyle çözeltinin birbiriyle temas ettiği batch işleminde de uygulanabilir. Bununla beraber B, çözeltiden tamamen uzaklaştırılmadan önce, iyon değişim dengesine ulaşılır. B'nin tamamen uzaklaştırılması ya oldukça uzun bir iyon değiştirici kolonu bulunması ya da çözeltinin kolondan tekrar tekrar geçirilerek, değiştiricinin tamamen A formundaki parçacıklarından oluşan katmanlarıyla temas etmesi halinde mümkündür. (Şekil 4.5) Kolonda çözeltinin bir seri batch dengelerinden geçtiği söylenebilir. Böylece B iyonlarının hepsi, çözelti kolonu terk etmeden önce yer değiştirir (Semmens 1984, Orhun 1997)



Şekil 4.5. Paketlenmiş iyon değişim kolonu

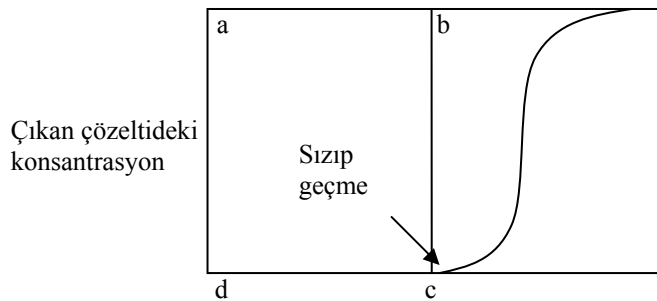
Çözelti kolona ilk kez gönderildiğinde, yatağın tepesindeki dar bir bölgede B iyonlarının tümü A'larla yer değiştirecektir. Şimdi AY elektrolitini içeren çözelti, kolonun alt kısmından değişim yapmaksızın geçecektir. Kolondan çözelti geçişi sürerken, yatağın üst tabakaları, yeni BY çözeltisiyle karşılaşacak, belki de tamamen B formuna dönüşecek ve böylece B iyonu içermeyen çözelti dışarı atılacaktır. İyon değişiminin meydana geldiği bölge, böylece aşağı doğru genişleyecektir. Sonunda bu bölge kolonun tabanına ulaşacaktır. Bu ise B'nin kolondaki değiştiriciden "sızıp geçmesi" (breakthrough) demektir. Bunu izleyen durumda, kolondan çıkan çözeltide, B iyonları görülmeye başlayacaktır.

Değişim işlemi, sızıp geçmeden önce veya sızıp geçme anında, kesilecektir ve kolon AY çözeltisiyle rejenere olacaktır. Sızıp geçmenin ötesinde süren işlem, kolondaki B ile A'nın yerdeğiştirmesine neden olacaktır. Daha sonra herhangi bir değişme yapmaksızın kolondan geçen BY çözeltisiyle bütün yatak, dengede olacaktır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 İyon değiştirici kolonunun verimi. a,b ve c sırasıyla, iyon değişimini tamamlamış bölge, kısmen değişim yapılmış bölge ve değişim yapılmamış bölgedir. Belirli bir anda giren çözeltinin karşıt iyonuna ait C_B konsantrasyon profili sağdaki şekilde gösterilmektedir

Sızıp geçmede (breakthrough) dip tabakaları B formuna henüz tamamen dönüşmemiştir. Sızıp geçme (breakthrough) kapasitesi (yani, sızıp geçmeden önce tutulan B iyonlarının miktarı) böylece, kolondaki tüm değişim kapasitesinden küçük olacaktır. Kolonun sızıp geçme ve tüm kapasiteleri çıkan çözeltinin başından geçenlerden yararlanarak tayin edilir (Şekil 4.7). Tüm değişim kapasitesi, iyon değiştiricinin hacimsel kapasitesi ve yatağın boyutuyla verilir. Bunun tersine, sızıp geçme kapasitesi, işlemin doğası ve koşullarına bağlıdır ve bunlar bilinmiyorsa bir anlam taşımaz.



Şekil 4.7 Çözeltideki karşıt iyonun sızıp geçme (breakthrough) eğrisi. Sızıp geçme kapasitesi $abcd$ alanıyla orantılıdır. Tüm değişim kapasitesi ise $abcd$ alanıyla orantılıdır

Giren çözeltideki B karşıt iyonu, iyon değiştirici tarafından tercih edildiğinde iyon değişim dengesi olasıdır, yataktaki A iyonu tercih edilirse, denge olası değildir. Bir kaç kez tekrarlanan batch dengelerinde, B kuvvetle tercih edilirse B iyonunun çözeltiyi terk etmesi gerekir.

İyon değiştirici giren çözeltideki karşıt iyonu ne kadar güçlü tercih ederse, A ile B'nin sınırı o kadar keskin olacaktır. Kolondan yararlanma derecesinin yüksek olması için:

- i) giren çözeltideki karşıt iyonun iyon değiştiricinin göstereceği tercihin yüksek olması,
- ii) parçacık boyutunun küçük ve düzgün olması,
- iii) hacimsel değişim kapasitesinin yüksek olması,
- iv) çapraz bağlanma derecesinin düşük olması,
- v) çözelti akış hızının düşük olması,
- vi) sıcaklığın yükseltilmesi,
- vii) giren çözeltideki karşıt iyon konsantrasyonunun yüksek olması,
- viii) kolon uzunluğunun fazla olması gerekmektedir (Orhun 1997).

4.5. İyon Değişim Kapasitesi

Bir iyon değiştiricinin kaç karşıt iyon tutabileceğinin tanımına olanak sağladığı için, bir iyon değiştiricinin en önemli özelliği, “iyon değişim kapasitesi”dir. Kapasite miktarı için çeşitli tanımlar ve ölçüm birimleri verilmiştir. İlk olarak, toplam kapasite ile etkin kapasiteyi tanımlamak gerekir. “Toplam kapasite”, iyon değiştiricinin toplam karşıt iyon sayısından elde edilir. “Etkin kapasite” ise seçilen koşullarda iyon değişim kolonunda yararlanılabilen kapasitedir. Toplam kapasitenin, kuru ya da şişmiş iyon değiştiricinin ağırlığına veya hacmine göre tanımlanmasına bağlı olarak, kapasiteyi ağırlık veya hacim cinsinden elde ederiz. Kuru veya şişmiş halde, iyon değiştiricinin ağırlık ve hacmi büyük ölçüde farklı olduğundan tanımlanan değerler bağlı olduğu parametrenin fonksiyonu olarak kapasiteye ait oldukça farklı değerler elde edilir. Bu nedenle kapasite değeri verildiğinde, birimler ve koşulların mutlaka belirtilmesi gerekir.

Laboratuarda bir malzemenin iyon değiştirme kapasitesi tespit edilirken, kapasiteyi gram başına milieşdeğer gram (meg/g) veya 100 gram başına

miliesdeğer gram cinsinden tanımlamak oldukça yaygındır. İyon değişim kapasitesini belirlemek amacıyla literatürde birçok yöntem rastlamak mümkündür. Zeolitler için toplam ve etkin katyon değişim kapasitesini (K.D.K.) tayin etmek için uygun yöntemler aşağıdaki gibidir:

4.5.1. Toplam katyon değişim kapasitesinin tayini

i) Parçacık boyutu 12 mesh'den daha küçük olan ve kütlesi bilinen zeolit cam bir kolona yerleştirilir.

ii) Zeoliti Na formuna dönüştürmek için 100ppm NaCl çözeltisi kolondan geçirilir.

iii) Kolondaki artık NaCl çözeltisini atmak için, zeolit deiyonize su ile yıkanır.

iv) Kolonda bulunan Na formundaki zeolitten, K gibi başka bir katyon içeren örneğin 100ppm KCl çözelti geçirilir. Böylece zeolit K-formuna dönüştürülür.

v) Zeolitten geçirilen KCl çözeltisi bir kapta toplanarak, iyon değişimi yoluyla çözeltiye geçen, Na konsantrasyonu (C: miliesdeğergram/litre) tayin edilir.

KCl çözeltisinin hacmi (V_{KCl} , litre) ve kolondaki zeolitin kütlesi (Z, gram) bilinirse, toplam K.D.K.;

$$K.D.K_t = \frac{V_{KCl}}{Z} C \text{ (meg/g)} \quad (4.6)$$

olarak bulunur.

4.5.2. Etkin katyon değişim kapasitesinin tayini

Toplam K.D.K, belirli bir uygulamada iyon değiştiricinin ne kadar yararlı olduğu hakkında fikir vermez. Örneğin doğal zeolitin tarımsal uygulamasında zeolit, çözeltiyle asla dengeye ulaşmayabilir. Toplam K.D.K.'den, belirli bir iyonu yapıya almak ve ya yapıdan atmak konusunda yararlanamayız. Yapısında değiştirilebilir konumlarda Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} iyonları bulunan zeolitin temasta olduğu çözeltide NH_4^+ gibi katyonlar bulunabilir. Bu iyonlar da değişim işlemine katılarak değişebilir konumlarının bir kısmını işgal edeceklerdir. Öyleyse NH_4^+ 'e

ait etkin K.D.K., toplam K.D.K.'nin bir kesri olacaktır. Bu nedenle etkin K.D.K.'nin tayin edilmesi gerekir. Zeolitlerde etkin K.D.K.'ni tayin etmek için uygun bir işlem aşağıdaki gibidir.

i) Çözeltiden zeolite geçen iyonun kolona giren ve çıkan çözeltilerdeki konsantrasyonları eşit olana kadar, çözelti belirli bir akış hızıyla çözelti kolondan geçirilir.

ii) Kolondan geçen çözeltinin toplam hacmi (V, litre) ve çıkan çözeltinin konsantrasyonu (C, meg/l) ölçülür. Kolona giren çözeltideki iyonların ilk konsantrasyonu (C₀, meg/l) bilinirse, bu iyonun zeolitin etkin K.D.K.

$$K.D.K_e = \frac{V(C_0 - C)}{Z} \text{ (meg/g)} \quad (4.7)$$

şeklinde bulunur. Burada Z, zeolitin gram cinsinden ağırlığıdır (Simmens 1984).

İyon değişim kapasitesi gerçekte zeolitteki bütün katyonların teorik olarak eşit miktarda değişimi anlamına gelir. Ancak zeolitler polikationik formlarda ve katyonik bölgelerin homojenizasyonunda farklılık gösterirler. Örneğin bir zeolitin pratikte monokationik formunu tam olarak elde etmek mümkün değildir. Bu yüzden iyon değişim kapasitesi yalnızca belli koşullarda gerçekleşen bir değişimin derecesini ifade eder. Zeolitlerde iyon değişim kapasitesi 3-4 meg/g' kadar ulaşabilmektedir (Tsitsishvili 1992). Aşağıdaki Çizelge 4.1.'de bazı doğal zeolit türlerinin iyon değişim kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bazı doğal zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri (Barrer 1978).

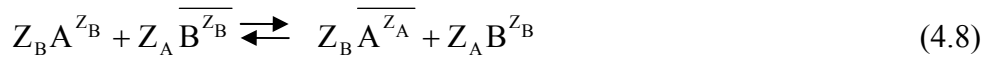
Zeolit Türü	İyon Değişim Kapasitesi (meg/g)
Analsim	4,5
Şabazit	4,0
Höylandit	3,3
Stilbit	3,2
Fojasit	3,9
Mordenit	2,3
Klinoptilolit	1,8

İyon değişimi mineralin doğasına, katyonların özellik ve konsantrasyonuna tanecik boyutuna, sıcaklık ve ortamın pH değerine bağlıdır. Zeolit minerallerinin katyon değiştirme kapasitesi, zeolitin Si/Al oranının azalmasıyla ve gözenek çapının artmasıyla artmaktadır (Ames 1960).

Aktive edilmiş doğal zeolitlerin yüksek katyon değiştirme kapasiteleri ve bazı iyonları daha seçici olarak değiştirebilme özellikleri nedeniyle, bu tür zeolitler su arıtma ve hazırlama uygulamalarında başarı ile kullanılmaktadır. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin uygun koşullarda kullanımı ile atık sulardan uzaklaştırılan katyonlar şu şekilde verilebilir: Rb^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , 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} (Armbruster ve Gunter 2001).

4.6. İyon Değişim Dengesi

Başlangıçta çözeltideki A^{Z_A} katyonu ile zeolitteki B^{Z_B} katyonu arasındaki iyon değişimi



şeklinde yazılabilir. Burada Z_A ve Z_B iyonların değerlikleri olup, üstü çizili olanlar ise zeolit kristalindeki katyonları temsil etmektedir. Tek-tek değerlikli iyonlar arası değişime



tek-çift değerlikli iyonlar arası değişime ise



örnekleri verilebilir.

Bu stokiyometrik tepkimeler, bir iyon değişim izoterminin oluşturulabilmesi ile karakterize edilebilir. Hem çözelti hem de zeolit fazlardaki iyonların denge konsantrasyonlarının grafiksel temsili bir iyon değişim izotermiyle izlenebilir.

Böyle bir izotermi oluşturmadan önce, iyon değişim dengesine ulaşılması gerekir. A, X ve Y gibi düşük çatı yoğunluklu zeolitlerde, tek-tek değerlikli iyonlar arası değişimin dengeye ulaşması bir hafta kadar sürer. Daha yüksek

değerlikli iyonlar arası değişimde yüksek çatı yoğunluklu yapılar kullanıldığında dengeye ulaşmak için aylarca beklemek gerekir.

Denge süresi tayin edildiğinde, izoterm şu şekilde oluşturulur. İçerdiği su bilinen, belirli kütledeki zeolit, plastik bir kap içinde, hem A^{Z_A} hem de B^{Z_B} iyonlarına sahip çözeltiyle temas ettirilir. A^{Z_A} ve B^{Z_B} iyonlarının bağlı miktarları değişebilmesine karşın, çözeltilerin sabit bir toplam normaliteye sahip olması gerekir. Eş normalite koşulu adı verilen bu gerçeğe göre, iyon değişim reaksiyonundan önce ve sonraki zeolit/çözelti sisteminde toplam çözelti iyonik şiddeti sabit kalmalıdır. (Bir çözeltinin iyonik şiddeti $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ şeklinde tanımlanır. C_i , karşıt iyonların litre başına iyon-gram cinsinden konsantrasyonlarını, Z_i ise karşıt iyonların değerliklerini göstermektedir.). Tek-tek değerlikli değişimde eşnormalitelilik, eşmolaritelilik olmasını da gerektirir (Molarite: 1 litre çözeltide çözünen mol cinsinden madde miktarı). Çözelti ve zeolit fazları, dengeye gelinceye kadar, sabit sıcaklık ve basınçta çalkalanmalıdır. Çözelti / katı hacimsel oranının 20'den küçük olmaması iyi sonuç verecektir.

Denge halinde, çözelti ve katı fazlar, fazlar arasındaki A^{Z_A} ve B^{Z_B} dağılımlarını belirlemek için analiz edilmelidir. Böylece çözeltiye giren iyonun eşdeğer kesrinin (A_s), zeolitdeki aynı iyonun $\overline{A_z}$ kesrine göre değişimi çizilerek izoterm oluşturulabilir.

Çözeltideki A^{Z_A} 'nın eşdeğer kesri (A_s)

$$A_s = \frac{Z_A m_A}{Z_A m_A + Z_B m_B} \quad (4.11)$$

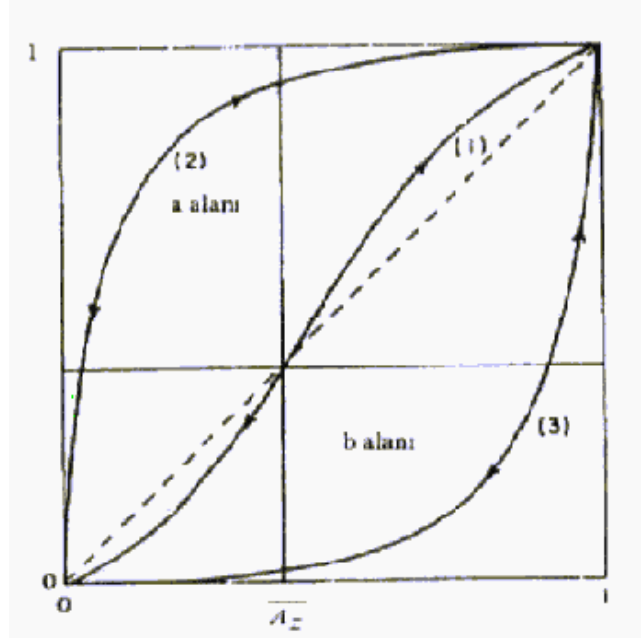
şeklinde verilir. Burada, m_A ve m_B çözeltideki iyonların (mol/litre) cinsinden konsantrasyonlarıdır. Benzer şekilde, zeolitteki $\overline{A_z}$ iyonunun eşdeğer kesri,

$$\overline{A_z} = \frac{Z_A M_A}{Z_A M_A + Z_B M_B} \quad (4.12)$$

şeklinde verilir. Burada, M_A ve M_B zeolitteki iyonların konsantrasyonlarını temsil etmektedir.

İyon değişim izoterm biçimleri, Şekil 4.8'deki gibidir ve çözelti ile katı fazlara ait bağlı iyon tercihlerini gözler önüne sermektedir. Katı faz, A ve B için

tercih sergilerse, izoterm, $A_s, \overline{A}_z = 0$ noktasını $A_s, \overline{A}_z = 1$ noktasına birleştiren doğru parçası şeklindedir ((Şekil 4.8)'deki kesikli doğru parçası).



Şekil 4.8 İyon değişim izotermi

Zeolit A iyonunu tercih ederse, Şekil 4.8'deki (2) izotermi çizilir. Zeolit B iyonunu tercih ederse, yani A çözeltide kalırsa, (3) izotermi çizilir.

Zeolitın, A iyonunu seçebilirliği, α ayırma çarpanı ile tanımlanır:

$$\alpha = \frac{\overline{A}_z}{\overline{B}_z} \frac{m_B}{m_A} \quad (4.13)$$

Burada $\overline{A}_z + \overline{B}_z = 1$ olduğunu belirtelim. α çarpanı, Şekil 4.8'deki (1) izotermi için (a) alanının (b) alanına bölümü şeklinde grafiksel olarak hesaplanabilir.

$\alpha > Z_A/Z_B$ iken zeolit A^{Z_A} iyonu için seçicidir,

$\alpha = Z_A/Z_B$ iken zeolit tercih sergilemez ve

$\alpha < Z_A/Z_B$ iken zeolit B^{Z_B} iyonu için seçicidir (Armbruster ve Gunter 2001).

4.7. Seçicilik ve İyon Eleme

Seçicilik serileri, çeşitli zeolitlerde, alkali ve toprak alkali metallerine ait iyonların çeşitli dizilişleri şeklindedir. Örneğin Zeolit X' e ait seçicilik serisi,



şeklinde iken zeolit Y' de ise,



şeklindedir. Sentetik zeolitler olan X ve Y, özdeş anyon çatılarına sahip iken, çatıdaki yükler bakımından farklılık gösterirler. Alüminosilikat çatıdaki silisyumun yerine izomorf olarak alüminyumun geçmesi ile, Y' deki Si/Al oranı X' den daha düşük değerde olduğu için çatıdaki yükler farklıdır.

Bu iki serinin farklı oluşundan çıkartılabilecek üç sonuç vardır:

- (i) Yüksek anyon çatı yüküne (Si/Al oranı 1-1,5) sahip zeolit X, azalan büyüklük sırasına göre tek değerlikli alkali metal iyonlarını tercih etmektedir.
- (ii) Düşük anyon çatı yüküne (Si/Al oranı 3) sahip zeolit Y, artan büyüklük sırasına göre alkali metal iyonlarını tercih etmektedir.
- (iii) Li iyonu bu iki sonuca uymayan bir durum sergilemektedir.

Buna benzer analizler iki değerlikli toprak alkali metaller için yapıldığında aynı sonuçlar görülmez. Farklılık iki temel nedenden kaynaklanmaktadır. Bunlardan birincisi, iki değerlikli iyonlar daha yüksek hidrasyon enerjisine sahiptir. Böylece hidratlanmış iyon büyüklüğü önem kazanır. Li⁺ da buna benzer durum söz konusudur. İkinci neden değişim derecesi, katyonun türüne bağlı olarak değişir (Armbruster ve Gunter 2001).

4.8. İyon Değiştiriciler ve Uygulama Alanları

İyon değiştiriciler, organik tür (reçineler) ve inorganik tür iyon değiştiriciler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. İyon değiştirme işlemi günümüzde en yaygın olarak sıvı atıklardan kirletici özellikteki organik ve inorganik tür çözülmüş iyonların uzaklaştırılmasında kullanılan kimyasal bir işlemdir. Uygulama alanları ile ilgili literatürde yer alan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir:

- (i) Nükleer atıklardan iyon değişimi yoluyla radyoaktif Cs ve Sr'un giderilmesi (Ames 1967).
- (ii) İçme suyunun sertliğinin giderilmesi (Dorfner ve ark. 1977).
- (iii) Toksik özellikteki ağır metal iyonları ve siyanidin atık sulardan uzaklaştırılması (Charles ve Vamos 1995).
- (iv) Endüstriyel ve belediyesel atık sulardan iyon değişimi ile amonyum giderilmesi (Jorgensen ve ark. 2003).
- (v) Doğal zeolitler vasıtasıyla ağır metal katyonların giderilmesi (Erdem ve ark. 2004).
- (vi) İyon değişimi ile doğal zeolit tarafından sulu çözeltilerden bakır, kurşun ve çinkonun giderilmesi (Peric ve ark. 2003).
- (vii) Doğal zeolitler ile civanın giderilmesi (Chojnacki ve ark. 2004).

5.ADSORPSİYON

5.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

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 sistematik araştırmalar 1814’de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında ilk kez Kayser tarafından “adsorpsiyon” terimi önerilmiştir.

Sabit basınçta bir gaz veya buhar bir katı ile temasa getirildiğinde gazın veya buharın hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncın düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Gaz veya buhar molekülleri katının iç yapısına giriyorsa “absorpsiyon” (soğurma), katı yüzeyine tutunuyorsa “adsorpsiyon” (yüzeye tutunma) olayından söz edilir. Her iki olay birlikte meydana geliyorsa “sorpsiyon” terimi kullanılır. Gaz veya buharı tutan katıya adsorplayıcı (adsorbent), katının yüzeyine tutunan gaz veya buharı da “adsorplanan” adı verilir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” olayı denir.

En iyi adsorplayıcıların yapısı, deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptir. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizleri verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler ise adsorplama gücü yüksek olan sentetik adsorplayıcılardır (Sarıkaya 1993).

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belirli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanı sıra, ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır (Berkem ve Baykut 1980).

Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı bir adsorpsiyon ısı meydana gelmektedir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden oluştuğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS ise daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5.1)$$

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

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_V = \frac{-\Delta H}{RT^2} \quad (5.2)$$

şeklinde verilen Clasius-Clapeyron denkleminde hesaplanabilir; (Sarıkaya 1983).

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak “gözenek” adı verilir. Genişliği 1 nm’den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara “mezogözenek” 50 nm’den büyük olanlara ise makrogözenek denir (Sing, 1985). Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi “özellik gözenek hacmi”, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise “özellik gözenek alanı” adı verilir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özellik yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özellik yüzey alanının büyüklüğü özellik gözenek hacminin ve gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının “gözenek boyut dağılımı” denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özellik yüzey alanı, özellik gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Yörükoğulları 1997).

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeylerindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeylerine

nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler sonucunda “kapiler kondenzasyon”adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklindeki tanecikler katının yüzeyine bağlı kaldığında katı ile arasında zayıf etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelir. Birinci olay *fiziksel adsorpsiyon* (van der Walls adsorpsiyonu), ikinci olay ise “kimyasal adsorpsiyon” (kemisorpsiyon) terimleri ile adlandırılır.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak da adlandırılabilir.

2. Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşması ile ortaya çıkar. Kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.

3. Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikili arasında meydana gelebilir ve bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlı olup ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.

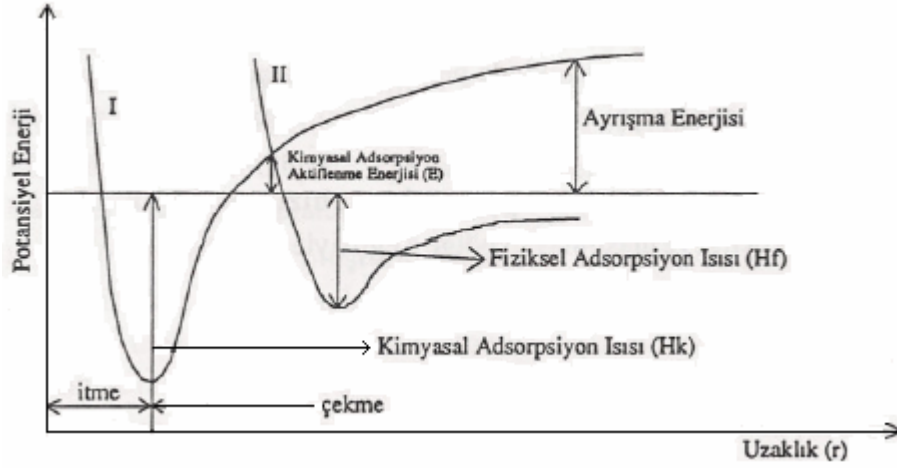
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleme enerjisi belirler.

5. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek tabaka (monolayer) biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek tabaka (monolayer) veya çoklu tabaka (multilayer) şeklinde olabilmektedir.

6. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

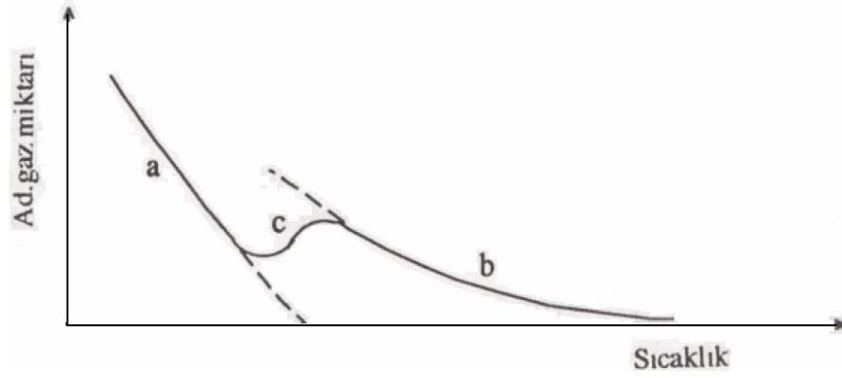
7. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu oldukça zordur ve adsorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkimenin ürünü olabilir (Yörükoğulları 1997).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar arasındaki fark Şekil 2.1.de potansiyel enerji eğrileri ile gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri (Yörükoğulları 1997)

Şekil 5.1'de adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül, bir tür adsorpsiyondan diğer adsorpsiyona enerjisinde bir değişim olmaksızın geçebilir. Aktivasyon enerjisi yüksek ise düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon iyice azalır. Bu nedenden dolayı pratikte sadece fiziksel adsorpsiyon oluşacaktır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Şekilde fiziksel adsorpsiyonu a eğrisi, kimyasal adsorpsiyonu ise b eğrisi göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir (Yörükoğulları 1997).



Şekil 5.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi (Yörükoğulları 1997)

5.2. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Sabit sıcaklıklarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” adı verilir. Bir adsorpsiyon süreci izotermelerden yararlanarak anlaşılabilir.

5.2.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (5.3)$$

ampirik bağıntısını ortaya sürmüştür. Burada x; m kütlesinin adsorpladığı 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.(5.3)'ün logaritması alınır,

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (5.4)$$

bulunur. Eğer apsise $\log P$, ordinata da $\log(x/m)$ değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'yi, ordinatı kestiği nokta da $\log k$ 'yi verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k sabitleri belirlenebilir (Sarıkaya 1993).

5.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç ve konsantrasyon aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak türetilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin temelini oluşturur. Bu iki olayın hızlarının eşit olması durumunda sistemde denge kurulacaktır. Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri θ ise, yüzeyin adsorpsiyona açık kısmı $(1-\theta)$ şeklinde olacaktır. Kinetik kurama göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı, basıncı ile doğru orantılıdır. Moleküllerin adsorpsiyon hızı ise;

$$k_1(1-\theta) \quad (5.5)$$

ve desorpsiyon hızı;

$$k_2\theta \quad (5.6)$$

şeklinindedir. Burada P; gazın basıncı k_1 ve k_2 ; sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri olmak üzere denge durumunda;

$$k_1(1-\theta)P = k_2\theta \quad (5.7)$$

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

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (5.8)$$

olur. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m\theta = \frac{V_m bP}{1+bP} \quad (5.9)$$

elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak

$$V = (V_m \cdot b)P = k_1P \quad (5.10)$$

Henry Yasası'na indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \left(\frac{1}{bV_m} \right) + \frac{P}{V_m} \quad (5.11)$$

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. (5.8) ile Eş.(5.10)'dan

$$V_m = a/b \quad (5.12)$$

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

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

$$\sigma = \frac{N_A S_0 V_m}{22400} \quad (5.13)$$

ifadesi ile bulunabilir (Sarıkaya 1993, Yörükoğulları 1997, Ünaldı 1995).

5.2.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Adsorpsiyon İzotermi

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

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

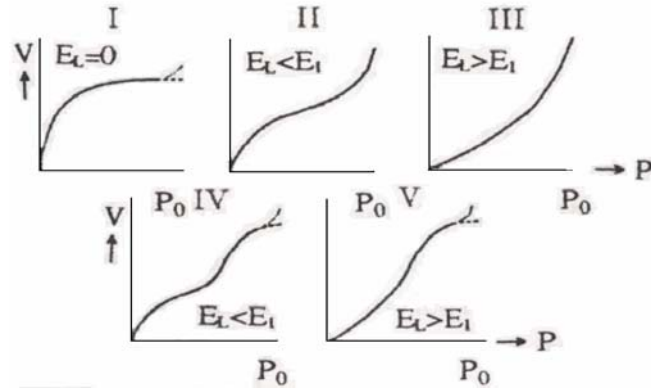
şeklinde verilmiş olup, C sabiti;

$$C \approx \frac{\exp(E_1 - E_L)}{RT} \quad (5.14)$$

olarak verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi, E_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T ; mutlak sıcaklıktır. $\frac{P}{P_0}$ değerlerine karşı

$\frac{P}{V(P_0 - P)}$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $\left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right]$ doğrunun eğimi, $\frac{1}{V_m C}$ doğrunun kaymasıdır.

BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmasıdır. Brunauer, bilinen örneklere göre beş tür izoterm ileri sürmüştür (Şekil 5.3) (Yörükoğulları 1997).



Şekil 5.3 Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi (Yörükoğulları 1997)

I. Tip izoterm

Langmuir izotermidir. Çok ince 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 çoklu tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

II. Tip izoterm

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 ($E_1=E_2=.....E_L$). Bükülme 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 izotermden hesaplanabilir.

III. Tip izoterm

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 II. Tip ve III. Tip 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.

IV. Tip izoterm

Mikro (20 Å dan küçük) ve mezo gözenekli (20-50 Å) endüstriyel adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Birincil tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olup kılcal yoğunlaşma daha fazladır.

V. Tip izoterm

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Yörükoğulları 1997).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Doğal Zeolitlerin, Doğal Magnetitin ve Sentetik 13X Zeolitinin Karakterizasyon İşlemleri

Bu çalışmada kullanılan doğal zeolitlerden ilki olan klinoptilolit örneği Gördes (Manisa) yöresi Kuşluk mevkiinde bulunan Enli Madencilik Ltd. Şti.' ne ait bir yatağın alt tuf zonlarından alınmıştır. İkinci doğal zeolit numunesi ise Balıkesir Bigadiç yöresinde bulunan Etibank A.Ş. işletmesine ait bir yatağın üst tuf zonlarından alınmıştır. Çalışmada kullanılan tek sentetik zeolit numunesi olan 13X zeoliti Sigma-Aldrich firmasının ürettiği 283592 kodlu ortalama parçacık boyutu 2µm olan powder boyutundaki sentetik zeolit numunesidir. 13X zeoliti kimyasal içeriği ve mineralojik yapısı bilinen sentetik bir zeolit olduğundan bu numuneye ait XRD (x-ışınları kırınımı), XRF (x-ışınları flüoresans) çalışmaları yapılmamış, sadece çalışmada yol gösterebilmesi açısından DTA (diferansiyel termal analiz) ve SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri alınmıştır. Çalışmada kullanılan magnetit numunesi ise Sivas Divriği'de bulunan demir madeninden alınmıştır.

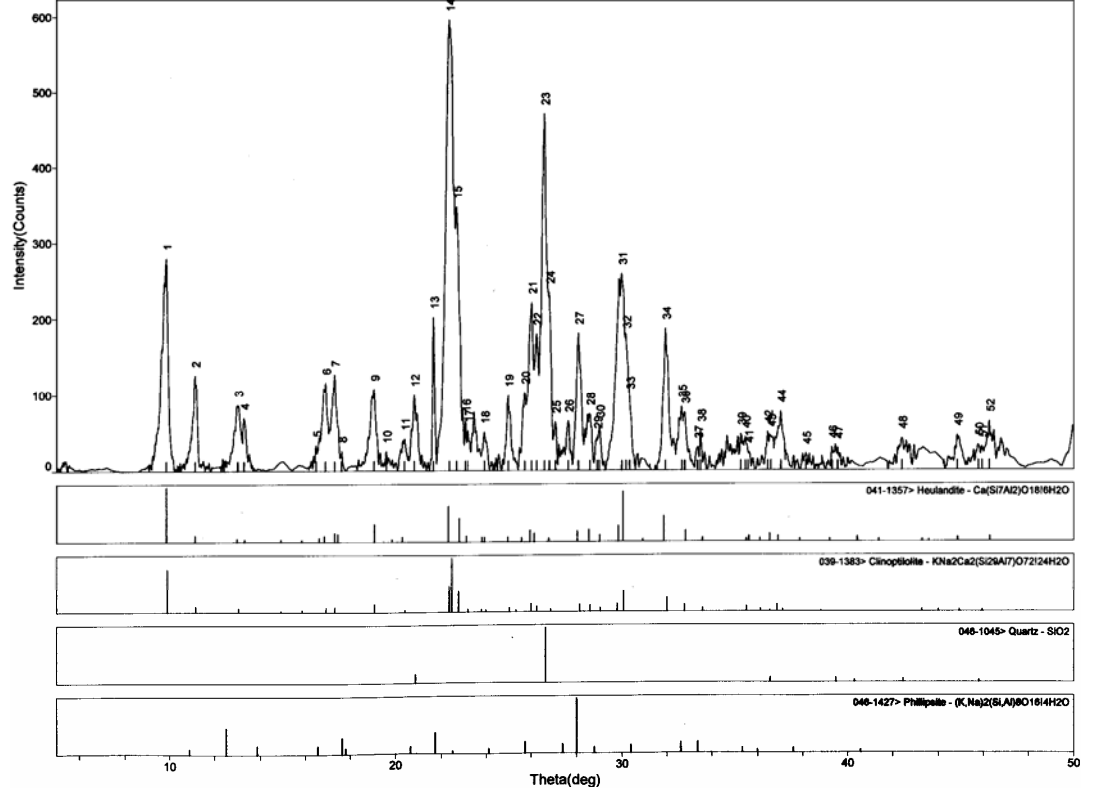
6.1.1. Doğal zeolitlerin ve doğal magnetitin XRD ile mineralojik analizi

Deneylerde kullanılan doğal zeolit ve magnetit numunelerinin mineralojik analizi Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan "Rigaku Rint D2000" marka XRD cihazı ile 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu K_α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Klinoptilolitlere ve magnetite ait pikler gösterilmiştir. Ayrıca bunlara ait piklerin d parametreleri (kristal düzlemleri arasındaki uzaklık) ve 2θ (x-ışınları demetinin kristal düzlemiyle yaptığı açının iki katı) değerleri çizelgelerde verilmiştir.

6.1.1.1. Doğal Gördes klinoptilolitinin XRD analizi

Şekil 6.1' de Gördes klinoptilolitinin XRD spektrumunda görülen bütün pikler sırasıyla numaralandırılmış olarak verilmiştir. 14 nolu pik klinoptilolite ait %100 lük pik olarak görülmektedir. Şekil 6.1' deki piklerin alanlarının oranlarından yararlanılarak, doğal Gördes klinoptilolit numunesinin %83.29

klinoptilolit, %14.18 kuvarz ve %2,52 filipsit içerdği hesaplanmıştır (Ünalı 2002) (Orhun 2007) (Moore ve ark. 1997).



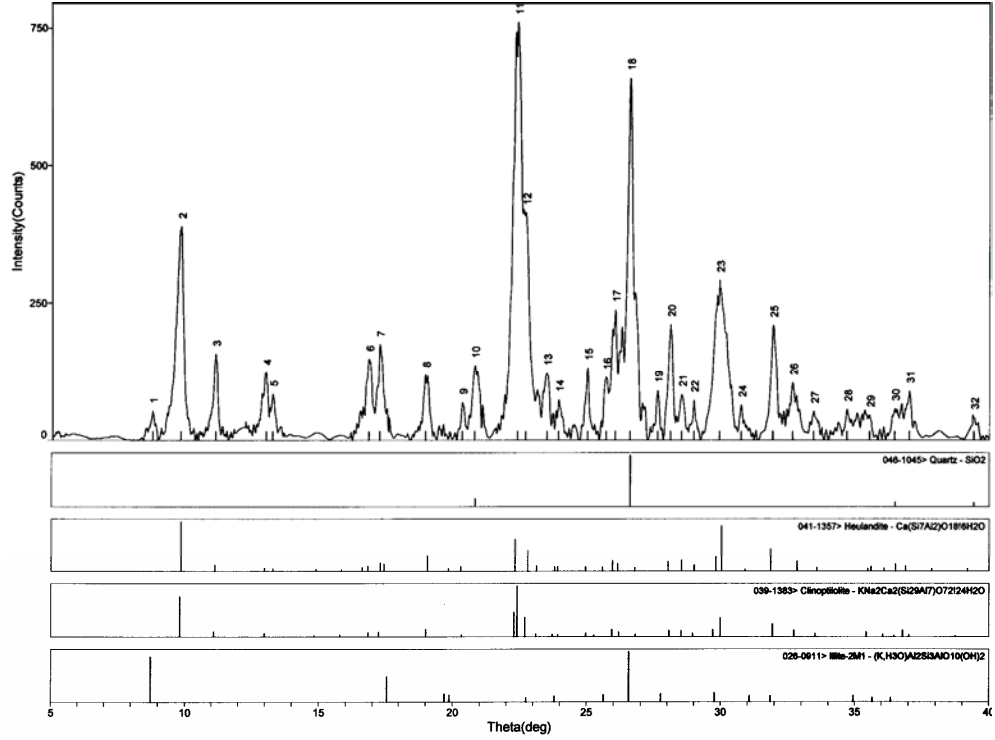
Şekil 6.1 Doğal Gördes klinoptilolitinin XRD spektrumu

Çizelge 6.1 Doğal Gördes klinoptilolitinin XRD spektrumu pik raporu

#	2-Theta	d(Å)	Height	Height%	Phase ID	d(Å)	I%	(h k l)	2-Theta	Delta
1	9.858	8.9654	273	46.7	Heulandite	8.9600	100.0	(0 2 0)	9.864	0.006
2	11.140	7.9360	120	20.4	Heulandite	7.9400	12.0	(2 0 0)	11.135	-0.006
3	13.020	6.7941	82	13.9	Clinoptilolite	6.7800	7.1	(2 0 -1)	13.047	0.027
4	13.282	6.6604	65	11.2	Heulandite	6.6500	5.0	(0 0 1)	13.303	0.021
5	16.481	5.3744	29	5.0	Phillipsite	5.3537	15.0	(1 2 0)	16.545	0.064
6	16.899	5.2424	113	19.2	Clinoptilolite	5.2400	7.9	(3 1 -1)	16.907	0.008
7	17.300	5.1216	122	20.7	Clinoptilolite	5.1200	9.5	(1 1 1)	17.306	0.005
8	17.617	5.0303	25	4.2	Phillipsite	5.0270	30.0	(-1 2 1)	17.629	0.012
9	19.059	4.6528	101	17.2	Clinoptilolite	4.6500	15.1	(1 3 -1)	19.071	0.012
10	19.601	4.5253	17	2.9	Heulandite	4.4700	5.0	(0 4 0)	19.846	0.245
11	20.399	4.3500	36	6.1	Clinoptilolite	4.3500	4.0	(4 0 -1)	20.399	0.000
12	20.821	4.2629	93	15.8	Quartz	4.2550	16.0	(1 0 0)	20.860	0.039
13	21.662	4.0992	194	33.1	Phillipsite	4.0858	39.0	(0 3 1)	21.734	0.072
14	22.360	3.9728	586	100.0	Clinoptilolite	3.9760	48.4	(1 3 1)	22.342	-0.018
15	22.680	3.9175	312	53.2	Clinoptilolite	3.9050	38.1	(2 4 0)	22.753	0.074
16	23.079	3.8507	48	8.2	Heulandite	3.8430	11.0	(2 2 1)	23.126	0.047
17	23.181	3.8340	45	7.7	Clinoptilolite	3.8350	5.6	(2 2 1)	23.174	-0.006
18	23.920	3.7172	42	7.2	Heulandite	3.7170	9.0	(2 0 -2)	23.921	0.001
19	24.998	3.5593	89	15.1	Heulandite	3.5640	9.0	(3 1 -2)	24.964	-0.034
20	25.722	3.4607	94	16.0	Phillipsite	3.4581	21.0	(-2 1 2)	25.742	0.020
21	26.039	3.4193	209	35.7	Clinoptilolite	3.4240	14.3	(2 2 -2)	26.002	-0.037
22	26.260	3.3910	168	28.7	Clinoptilolite	3.3920	9.5	(4 0 -2)	26.252	-0.008
23	26.600	3.3484	437	74.5	Quartz	3.3435	100.0	(1 0 1)	26.640	0.040
24	26.818	3.3216	216	36.8	Heulandite	3.3250	7.0	(0 0 2)	26.791	-0.028
25	27.081	3.2900	45	7.8	Clinoptilolite	3.3160	4.8	(0 0 2)	26.865	-0.217
26	27.642	3.2245	44	7.5	Phillipsite	3.2530	16.0	(1 4 0)	27.395	-0.247
27	28.081	3.1751	162	27.7	Clinoptilolite	3.1700	12.7	(4 2 -2)	28.127	0.046
28	28.578	3.1209	61	10.3	Clinoptilolite	3.1200	11.9	(4 4 -1)	28.587	0.009
29	28.901	3.0868	28	4.7	Phillipsite	3.0997	11.0	(2 3 0)	28.779	-0.122
30	29.001	3.0764	44	7.5	Heulandite	3.0750	12.0	(1 3 -2)	29.014	0.014
31	29.980	2.9781	249	42.5	Heulandite	2.9720	91.0	(1 5 1)	30.043	0.063
32	30.178	2.9590	165	28.2	Clinoptilolite	2.9710	37.3	(1 5 1)	30.054	-0.125
33	30.335	2.9441	89	15.2	Phillipsite	2.9393	15.0	(1 2 2)	30.385	0.050
34	31.940	2.7997	182	31.1	Clinoptilolite	2.7950	25.4	(5 3 0)	31.995	0.055
35	32.661	2.7395	72	12.3	Phillipsite	2.7431	19.0	(-2 0 3)	32.618	-0.044
36	32.798	2.7284	69	11.8	Clinoptilolite	2.7300	12.7	(2 6 -1)	32.778	-0.020
37	33.377	2.6824	21	3.5	Phillipsite	2.6833	20.0	(1 5 0)	33.365	-0.011
38	33.502	2.6727	43	7.3	Clinoptilolite	2.6670	6.3	(2 0 2)	33.575	0.073
39	35.264	2.5430	38	6.5	Phillipsite	2.5398	9.0	(0 2 3)	35.310	0.046
40	35.459	2.5295	36	6.1	Clinoptilolite	2.5270	9.5	(6 2 0)	35.495	0.036
41	35.575	2.5215	20	3.5	Heulandite	2.5190	10.0	(5 5 -1)	35.612	0.037
42	36.443	2.4634	45	7.7	Clinoptilolite	2.4580	2.4	(6 4 -1)	36.526	0.083
43	36.579	2.4546	39	6.6	Quartz	2.4569	9.0	(1 1 0)	36.544	-0.035
44	37.021	2.4263	69	11.8	Clinoptilolite	2.4220	4.0	(4 4 1)	37.089	0.068
45	38.142	2.3575	14	2.4	Heulandite	2.3740	5.0	(4 2 -3)	37.867	-0.275
46	39.308	2.2902	21	3.5	Heulandite	2.2960	5.0	(2 4 2)	39.205	-0.103
47	39.560	2.2762	21	3.7	Quartz	2.2815	8.0	(1 0 2)	39.465	-0.096
48	42.401	2.1301	32	5.4	Quartz	2.1277	6.0	(2 0 0)	42.450	0.049
49	44.843	2.0195	38	6.4	Heulandite	2.0190	8.0	(6 4 -3)	44.856	0.013
50	45.780	1.9804	22	3.8	Quartz	1.9799	4.0	(2 0 1)	45.793	0.013
51	45.943	1.9737	20	3.4	Clinoptilolite	1.9740	3.2	(1 9 0)	45.936	-0.007
52	46.278	1.9602	53	9.1	Heulandite	1.9600	9.0	(1 5 -3)	46.284	0.006

6.1.1.2. Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRD analizi

Şekil 6.2'deki piklerin alanlarının oranlarından yararlanılarak doğal Bigadiç klinoptilolit numunesinin %83,81 klinoptilolit, %13,56 illit ve %2,60 kuvarz içerdiği hesaplanmıştır.

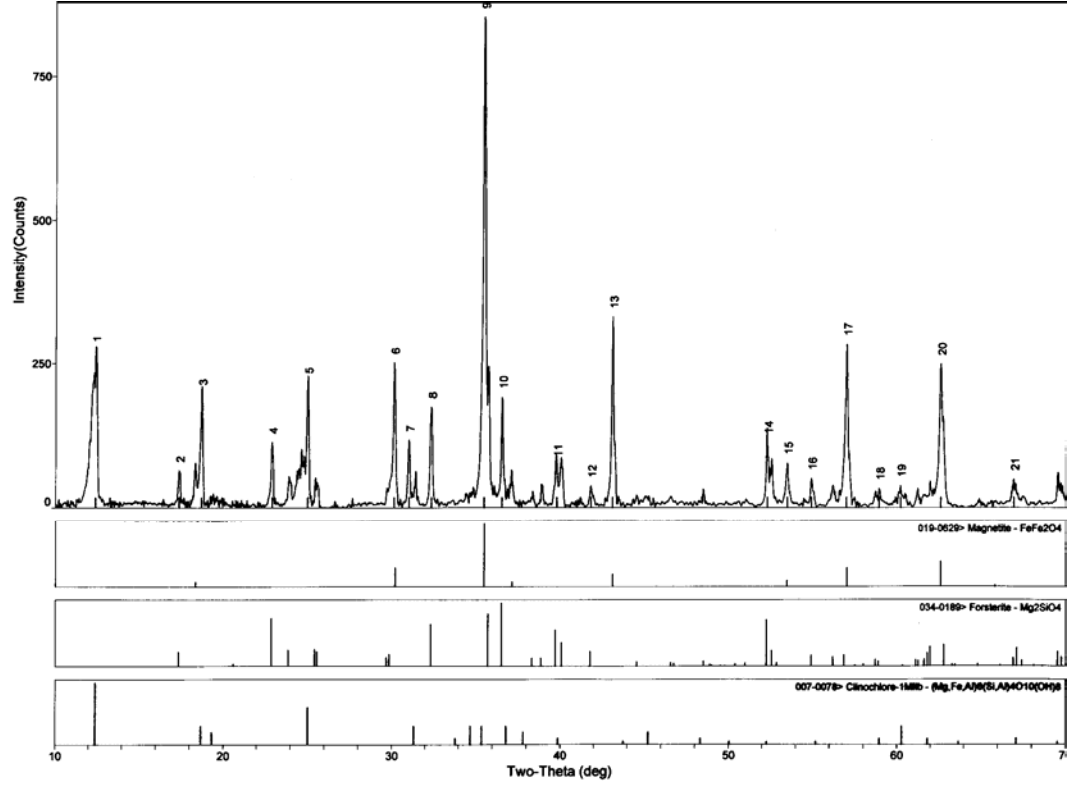


Şekil 6.2 Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRD spektrumu

Çizelge 6.2 Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRD spektrumu pik raporu

#	2-Theta	d(Å)	Height	Height%	Phase ID	d(Å)	I%	(h k l)	2-Theta	Delta
1	8.800	10.0404	46	6.2	Illite-2M1	10.1142	90.0	(0 0 2)	8.738	-0.064
2	9.839	8.9827	379	50.4	Clinoptilolite	9.0046	79.4	(0 2 0)	9.815	-0.024
3	11.140	7.9358	149	19.8	Heulandite	7.9400	12.0	(2 0 0)	11.135	-0.006
4	13.038	6.7849	107	14.2	Heulandite	6.8100	6.0	(2 0 -1)	12.990	-0.048
5	13.282	6.6608	68	9.1	Heulandite	6.6500	5.0	(0 0 1)	13.303	0.022
6	16.861	5.2541	140	18.6	Clinoptilolite	5.2585	7.9	(3 1 -1)	16.847	-0.014
7	17.264	5.1324	167	22.2	Clinoptilolite	5.1377	9.5	(1 1 1)	17.246	-0.018
8	18.980	4.6720	112	14.8	Clinoptilolite	4.6645	15.1	(1 3 -1)	19.011	0.031
9	20.343	4.3619	62	8.2	Clinoptilolite	4.3627	4.0	(4 0 -1)	20.339	-0.004
10	20.800	4.2670	128	17.1	Quartz	4.2631	16.0	(1 0 0)	20.820	0.019
11	22.400	3.9659	752	100.0	Clinoptilolite	3.9655	100.0	(4 0 0)	22.402	0.002
12	22.699	3.9142	377	50.1	Clinoptilolite	3.9152	38.1	(2 4 0)	22.693	-0.006
13	23.500	3.7826	109	14.4	Clinoptilolite	3.7473	4.8	(2 4 -1)	23.724	0.225
14	23.942	3.7137	62	8.2	Clinoptilolite	3.7162	4.0	(0 4 1)	23.926	-0.016
15	25.017	3.5565	123	16.3	Clinoptilolite	3.5624	7.1	(3 1 -2)	24.975	-0.042
16	25.700	3.4636	109	14.5	Illite-2M1	3.4733	14.0	(-1 1 4)	25.627	-0.073
17	26.038	3.4193	223	29.7	Heulandite	3.4290	21.0	(2 2 -2)	25.964	-0.075
18	26.581	3.3508	646	85.9	Illite-2M1	3.3523	100.0	(0 0 6)	26.568	-0.013
19	27.619	3.2271	73	9.6	Illite-2M1	3.2113	16.0	(1 1 4)	27.758	0.139
20	28.100	3.1729	188	25.0	Clinoptilolite	3.1766	12.7	(4 2 -2)	28.067	-0.034
21	28.521	3.1271	71	9.4	Clinoptilolite	3.1264	11.9	(4 4 -1)	28.527	0.006
22	28.982	3.0784	63	8.4	Clinoptilolite	3.0802	7.1	(1 3 -2)	28.964	-0.018
23	29.941	2.9819	280	37.3	Clinoptilolite	2.9788	37.3	(1 5 1)	29.994	0.052
24	30.757	2.9046	59	7.8	Heulandite	2.8900	4.0	(4 0 1)	30.917	0.159
25	31.923	2.8012	199	26.5	Clinoptilolite	2.8001	25.4	(5 3 0)	31.935	0.012
26	32.659	2.7397	83	11.0	Clinoptilolite	2.7349	12.7	(2 6 -1)	32.718	0.059
27	33.439	2.6775	36	4.7	Clinoptilolite	2.6716	6.3	(2 0 2)	33.515	0.076
28	34.699	2.5831	45	6.0	Illite-2M1	2.5651	12.0	(1 3 1)	34.951	0.252
29	35.538	2.5241	35	4.7	Heulandite	2.5270	5.0	(1 7 0)	35.495	-0.043
30	36.480	2.4610	49	6.6	Clinoptilolite	2.4619	2.4	(6 4 -1)	36.466	-0.014
31	37.021	2.4283	82	10.9	Clinoptilolite	2.4258	4.0	(4 4 1)	37.029	0.008
32	39.418	2.2841	36	4.9	Quartz	2.2837	8.0	(1 0 2)	39.425	0.007

6.1.1.3. Doğal magnetitin XRD analizi



Şekil 6.3 Doğal magnetitin XRD spektrumu

Çizelge 6.3 Doğal magnetitin XRD spektrumu pik raporu

#	2-Theta	d(Å)	Height	Height%	Phase ID	d(Å)	I%	(h k l)	2-Theta	Delta
1	12.403	7.1306	264	31.6	Clinochlore-1...	7.1267	100.0	(0 0 2)	12.410	0.007
2	17.363	5.1031	58	6.9	Forsterite	5.1080	22.0	(0 2 0)	17.347	-0.016
3	18.684	4.7453	190	22.8	Clinochlore-1...	4.7511	30.0	(0 0 3)	18.661	-0.023
4	22.899	3.8805	111	13.2	Forsterite	3.8845	76.0	(1 2 0)	22.875	-0.024
5	25.002	3.5587	218	26.0	Clinochlore-1...	3.5549	60.0	(0 0 4)	25.029	0.027
6	30.103	2.9663	246	29.4	Magnetite	2.9593	30.0	(2 2 0)	30.175	0.072
7	30.999	2.8825	113	13.5						
8	32.340	2.7660	170	20.3	Forsterite	2.7670	66.0	(0 3 1)	32.328	-0.013
9	35.480	2.5281	835	100.0	Magnetite	2.5265	100.0	(3 1 1)	35.503	0.023
10	36.542	2.4570	185	22.1	Forsterite	2.4580	100.0	(2 1 1)	36.527	-0.015
11	39.773	2.2645	69	8.2	Forsterite	2.2684	57.0	(2 2 1)	39.702	-0.071
12	41.818	2.1584	32	3.9	Forsterite	2.1599	23.0	(1 1 2)	41.787	-0.031
13	43.101	2.0971	327	39.1	Magnetite	2.0956	20.0	(4 0 0)	43.133	0.032
14	52.294	1.7480	107	12.8	Clinochlore-1...	1.7481	5.0	(0 0 8)	52.290	-0.004
15	53.478	1.7120	68	8.2	Magnetite	1.7122	10.0	(4 2 2)	53.472	-0.006
16	54.904	1.6709	46	5.5	Forsterite	1.6704	16.0	(1 4 2)	54.924	0.020
17	56.982	1.6148	271	32.4	Magnetite	1.6137	30.0	(5 1 1)	57.024	0.042
18	58.906	1.5666	29	3.5	Forsterite	1.5671	8.0	(0 1 3)	58.886	-0.020
19	60.178	1.5364	34	4.1	Clinochlore-1...	1.5343	30.0	(0 6 0)	60.271	0.093
20	62.599	1.4827	237	28.4	Magnetite	1.4828	40.0	(4 4 0)	62.596	-0.003
21	66.919	1.3971	44	5.2	Forsterite	1.3972	13.0	(1 3 3)	66.914	-0.005

Manyetite ait XRD desenleri ve dataları yukarıda Şekil 6.3 ve Çizelge 6.3 de verilmiştir Bu pikler incelendiğinde 9 nolu pikin %100 lük pik olduğu

görülmüştür. 9 nolu pikin 2θ değerinin 35.480 olduğu ve manyetitın %100 lük pikinin 2θ değerinin de 35.423 olduğu görülmüştür. Bu pikin dışındaki 13, 17, 6, 20, 15 nolu piklerinde 2θ değerleri pdf kartındaki değerlerle uyum içindedir. Bu sonuçlar altında bu malzemenin doğal manyetit ağırlıklı mineral olduğuna karar verilebilir. Şekil 6.4’ deki piklerin alanların oranlarından yararlanılarak Sivas Divriği doğal magnetit numunesinin %47,43 magnetit, %35,04 klinoklor ve %17,53 forsterit içerdiği hesaplanmıştır.

6.1.2. Doğal zeolitlerin ve doğal magnetitin XRF ile kimyasal analizi

Doğal zeolitin ve magnetitin kimyasal analizi “Rigaku ZSX Primus” marka WDXRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapısındaki adsorplanan suyu atması için 12 saat boyunca 110⁰C’de etüvde kurutulduktan sonra WDXRF cihazında kimyasal analiz sonuçları alınmıştır.

6.1.2.1. Doğal Gördes klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analizi

Çizelge 6.4. Doğal Gördes klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analizi

Oksit Türü	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	BaO
%	74,4	15,4	1,99	4,10	1,43	0,63	2,10	0,089	<0,01	0,02

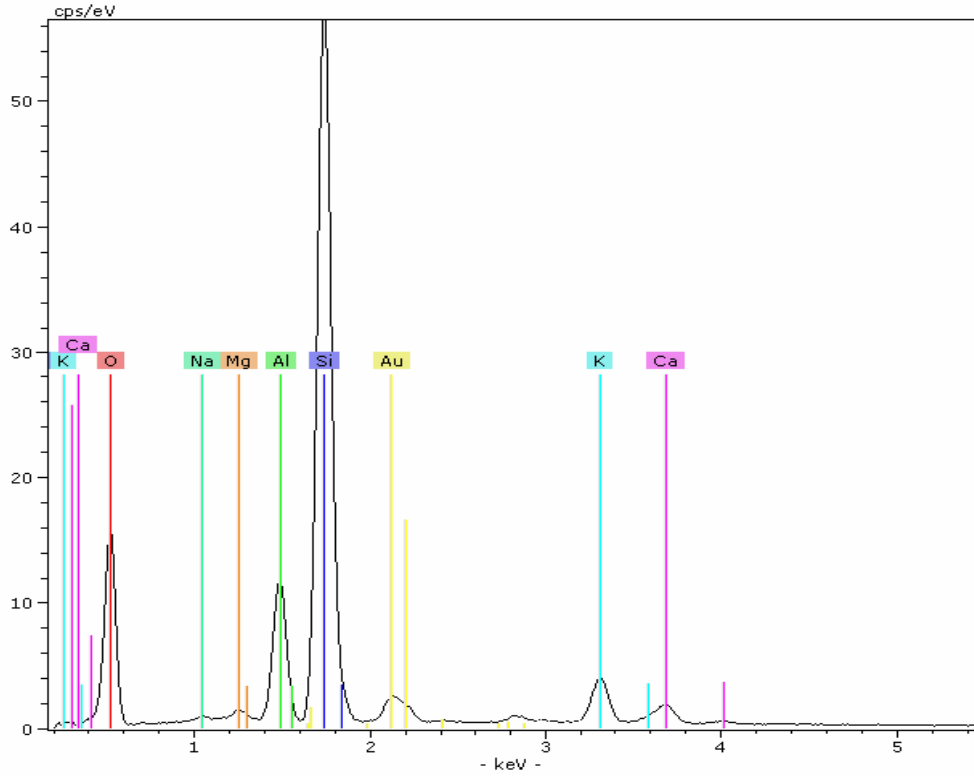
Boles’in sınıflamasına göre Si/Al oranları höylandit ve klinoptilolit ayrımı için kullanılmaktadır. Si/Al=4 değerinin altındaki doğal zeolitlerin höylandit, üstündeki değer için ise doğal zeoliti klinoptilolit olarak tanımlanabileceğini belirtmiştir. Öte yandan Si/Al oranının 3,5-4 arasındaki höylanditlerin silisyumca zengin höylanditler ve Si/Al oranının 4-4,5 arasındaki klinoptilolitlerin ise silisyumca fakir klinoptilolitler şeklinde ifade edilebileceklerini söylemiştir.

Numunenin XRF ile kimyasal analiz verileri çizelge 6.4’ de, birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranı ise çizelge 6.5’ de verilmektedir. Si/Al oranının 5,36 olması doğal zeolitin silisyumca zengin klinoptilolit olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 6.5. Doğal Gördes klinoptilolitin birim hücre başına düşen atom sayıları (Dikmen 2007)

Atom	Atom Miktarı
Si	30,51
Al	5,69
Fe	0,44
K	2,58
Mg	0,36
Na	0,09
Ca	1,40
Ba	<0,01
Si/Al	5,36

SEM analizi için hazırlanan yüzeyi karbonla kaplanmış bulk halindeki zeolit örneğinin üzerinde rastgele bir noktadan EDX analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda yapıda bulunan katyon türleri belirlenmiştir. Şekil 6.4' de görüldüğü üzere örnekte K, Ca, Na, Mg, Al ve Si katyonları bulunmaktadır. Bu analiz Taramalı Elektron Mikroskobuna adapte edilen EDX (Energy Dispersive X-Ray spectrum) cihazı ile elde edilmiştir.



Şekil 6.4 Doğal Gördes klinoptilolitinin EDX analizi (Dikmen 2007)

Şekil 6.4 den de görüldüğü üzere klinoptilolit numunesinde iyon değiştirebilir katyonlar olarak doğal halde yapıda en fazla olan katyon potasyumdur. Bu durum, kimyasal analiz sonuçlarını da desteklemektedir (Dikmen 2007).

6.1.2.2. Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analizi

Çizelge 6.6 Doğal Bigadiç klinoptilolitinin XRF ile kimyasal analizi.

Oksit Türü	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	SrO	Rb ₂ O
%	76,3	13,1	1,43	3,20	1,44	0,32	3,95	0,10	0,1	0,05

Numunenin XRF ile kimyasal analiz verileri Çizelge 6.6'da, birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranı ise Çizelge 6.7'de verilmektedir. Si/Al oranının 5,33 olması doğal zeolitin silisyumca zengin klinoptilolit olduğunu ortaya koymaktadır. Çizelgeden görüldüğü üzere klinoptilolit numunesinde değiştirebilir katyonlar olarak doğal halde yapıda en fazla olan katyon potasyumdur.

Çizelge 6.7 Doğal Bigadiç klinoptilolitinin birim hücredeki atom miktarı

Atom	Atom Miktarı
Si	69,64
Al	13,06
Fe	2,41
K	3,87
Mg	1,62
Na	0,44
Ca	6,41
Sr	0,21
Si/Al	5,33

6.1.2.3. Doğal magnetitin XRF ile kimyasal analizi

Sivas Divriği den alınan manyetitin XRF sonuçları aşağıdaki çizelge 6.8' de verilmiştir. %47.5 oranında demir içeren numunede bunun dışında sırasıyla %28.2 oranında MgO ve %21.1 oranında SiO₂ bulunmaktadır.

Çizelge 6.8 Doğal Magnetitin XRF ile kimyasal analizi

Oksit Türü	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO
%	21,1	1,90	47,5	28,2	0,665	0,573

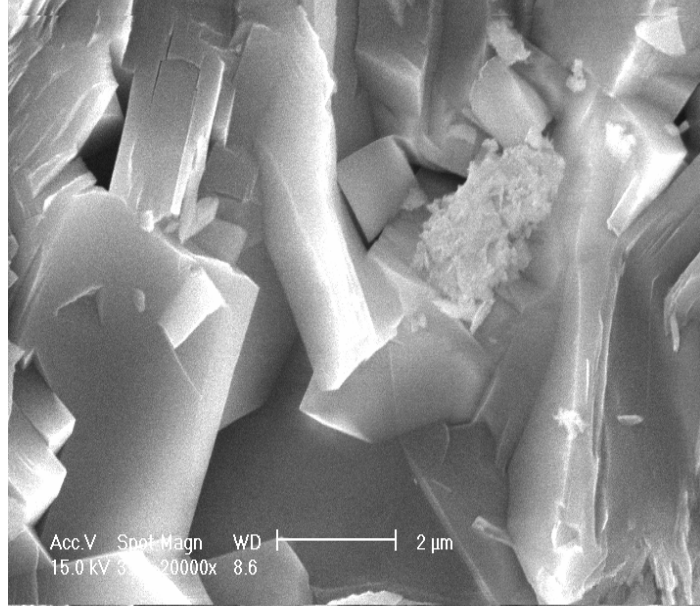
6.1.3. Doğal zeolitlerin, sentetik zeolitin ve doğal magnetitin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskobu günümüzde yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür mikroskopların ayırım güçlerinin çok yüksek olması nedeniyle minerallerinin tanımlanmasında ve katı malzemelerin mikro yapılarının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür mikroskoplarda yapılacak görüntü analizlerinde genelde 1000-35000 arası büyütme kullanılır ve numunelere altın-paladyum ve ya karbon kaplamaları yapılır.

SEM’ de incelenecek numunelerin öncelikle vakumda buharlaşmayan, katı halde temiz ve iletken yüzeyli olması gerekir. Numunede oluşabilecek buharlaşma vakum problemlerini meydana getirir. Sağlıklı görüntü almak için elektron demetinin numune yüzeyini düzgün bir şekilde taraması gerekir. Numune yüzeyinde oluşabilecek elektrostatik alanlar elektronları saptırarak düzgün tarama ve algılamayı engeller (Karakaya 2006). SEM görüntüleri alınırken kullanılan cihaza doğal magnetitin manyetik alanının zarar vereceği düşünülerek, doğal magnetitin SEM görüntüsü alınamamıştır.

6.1.3.1. Doğal Gördes klinoptilolitin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

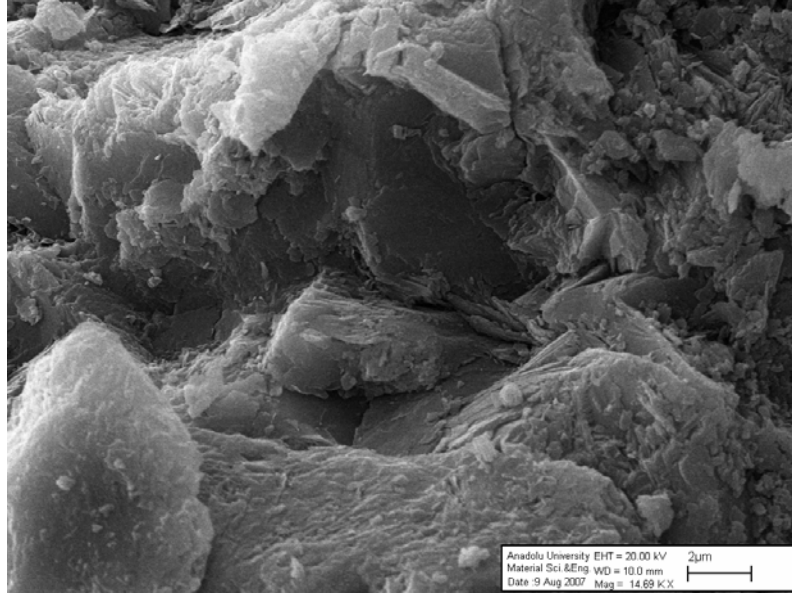
Doğal Gördes zeolitin SEM görüntüleri, Cam Scan S4 Marka SEM cihazında alınmıştır. Öncelikle numunelerin yapılarında bulunan adsorplanmış suyu atmaları için 110⁰C’de 16 saat kurutulmuştur. Daha sonra yaklaşık 200 Å kalınlığında karbon ile kaplanan bulk halindeki numune üzerinde noktasal odaklamalar yapılarak görüntü alınmıştır. 20000 kez büyütülerek çekilen SEM fotoğrafından görülen tabakalı (levha) yapıdaki kristaller klinoptilolit mineralini göstermektedir.



Şekil 6.5 Doğal Gördes klinoptilolitinin SEM fotoğrafı (Dikmen 2007)

6.1.3.2. Doğal Bigadiç klinoptilolitinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

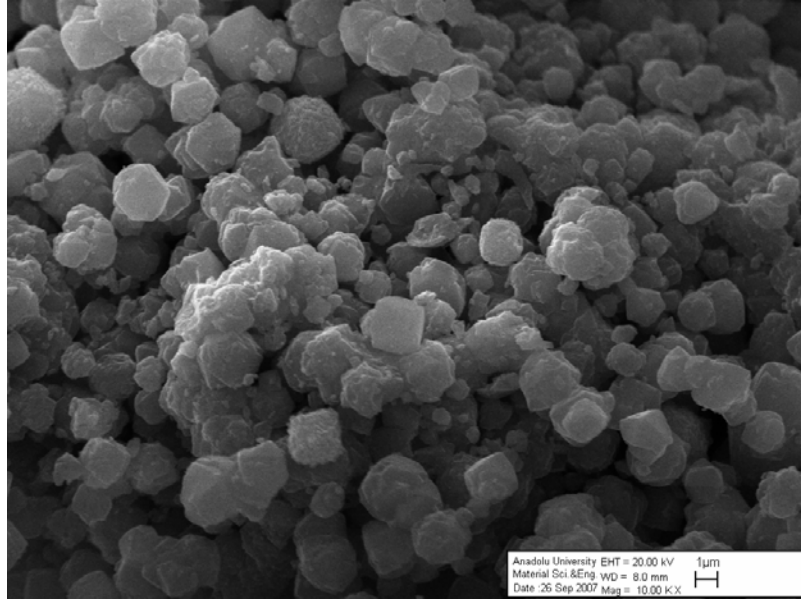
Doğal Bigadiç klinoptilolitinin SEM görüntüleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği ve Bilimi Bölümü'ndeki Bruker EVO Supra SEM cihazında alınmıştır. Numunelerin yapısında bulunan adsorplanmış yüzey suyunun uzaklaştırılması için 110°C'da 16 saat süreyle ısı aktivasyon işlemi uygulanmıştır. 14000 kez büyütülerek çekilen SEM fotoğrafında görülen tabakalı (levha) yapıdaki kristaller, klinoptilolitin varlığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6.6 Doğal Bigadiç klinoptilolitinin SEM fotoğrafı

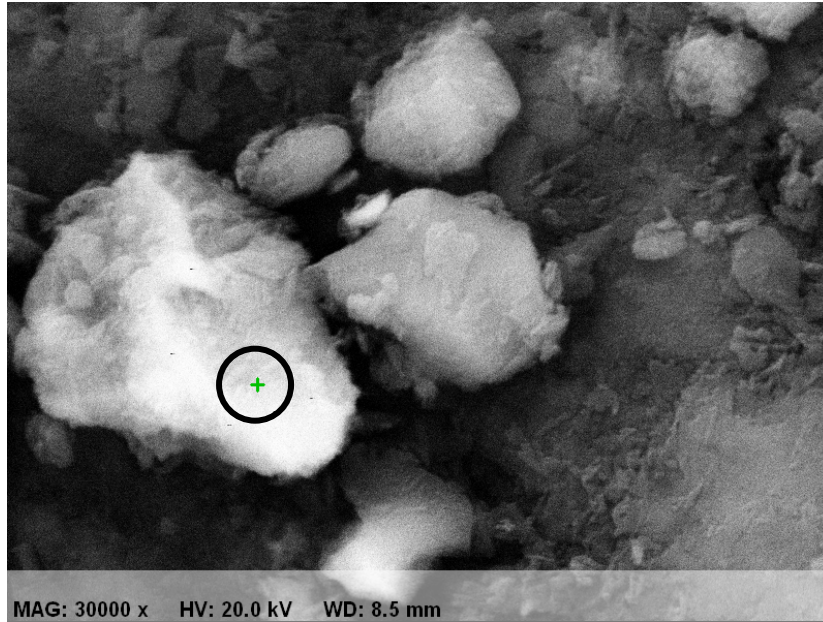
6.1.3.3. Sentetik 13X zeolitinin taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Sentetik 13X zeolitinin SEM görüntüleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği ve Bilimi Bölümü'ndeki Bruker EVO Supra SEM cihazında alınmıştır. Numunelerin yapısında bulunan adsorplanmış yüzey suyunun uzaklaştırılması için 110°C'da 16 saat süreyle ısı aktivasyon işlemi uygulanmıştır. 10000 kez büyütülerek çekilen SEM fotoğrafında görülen hegzagonal yapıda büyütülmüş kristal yapısına sahip mikroyapılı tanecikler, sentetik 13X zeolitinin karakteristik varlığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6.7 Sentetik 13X zeolitinin SEM fotoğrafı

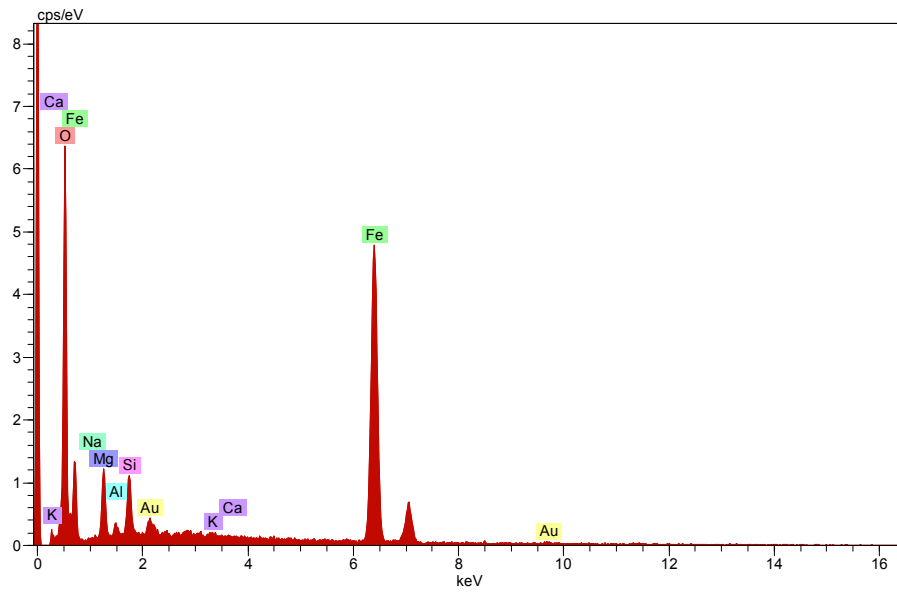
6.1.3.4. Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin taramalı elektron mikroskopi (SEM) analizi



Şekil 6.8 Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin SEM fotoğrafı

Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinde magnetit parçacıkların oluşan yeni yapı içerisinde nerelerde bulunduğunu tesbit etmek için 30000 büyütme oranında SEM görüntüleri alınmış ve daha açık kontrasta sahip bölgelerin

magnetit parçacıklarının yoğun olarak bulunduğu bölgeler olduğu tesbit edilmiştir. Bunu ispatlayabilmek için, SEM fotoğrafındaki en açık kontrasta sahip bölgeden EDX analizi yapılmış ve o bölgenin %60.39 oranında demir atomlarından oluştuğunu görülmüştür. Aynı zamanda koyu ve gri renkte olan bölgelerden de EDX analizi yapılmış o bölgelerde kontrast koyulaştıkça demir atomlarının azaldığı görülmüştür (Ek-2). Şekil 6.9 ve çizelge 6.9’ da SEM görüntüsünde işaretlenmiş olan en açık kontrasta sahip bölgenin EDX analizi grafiği ve sonuçları verilmiştir.

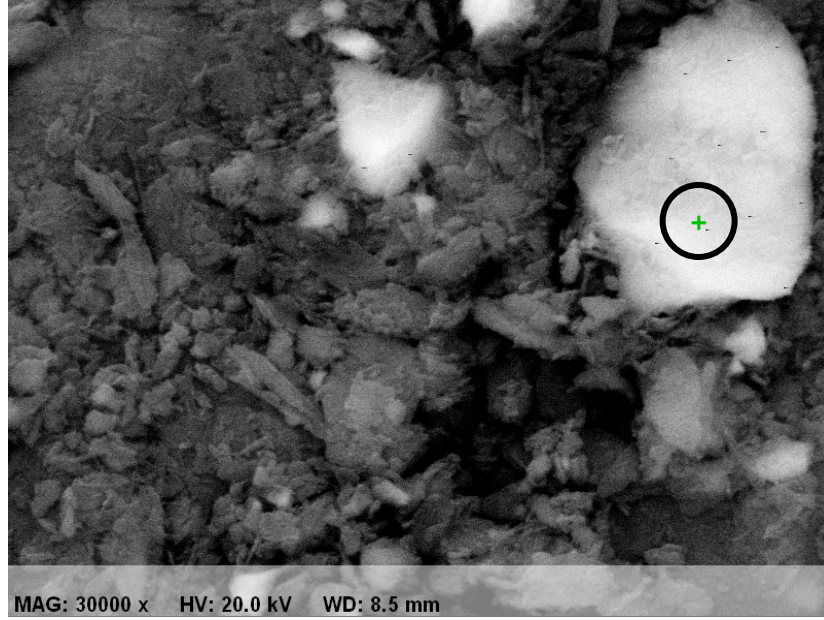


Şekil 6.9 Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin EDX analizi

Çizelge 6. 9 Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin EDX analizi verileri

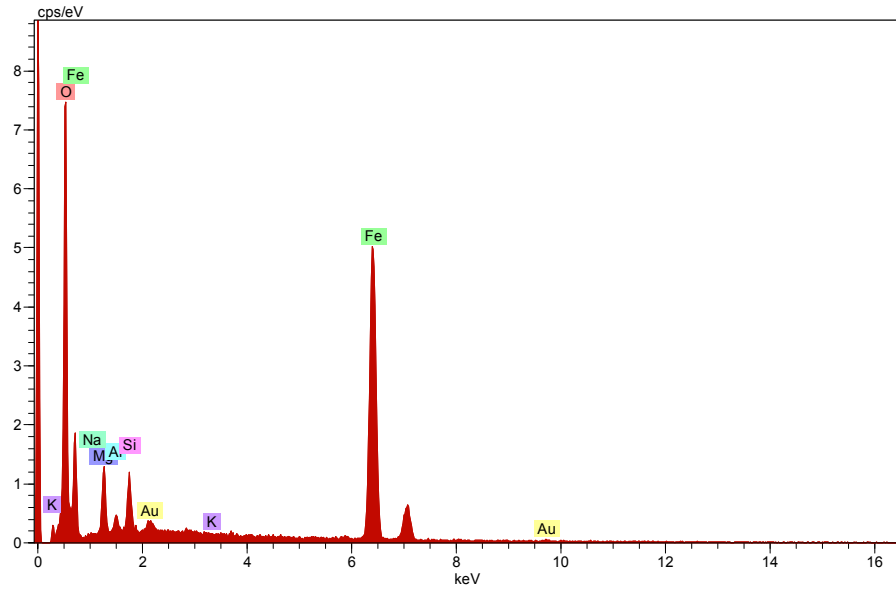
Spectrum: Acquisition				
Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	0.15	0.15	0.20
Magnesium	K-series	4.82	4.76	5.96
Aluminium	K-series	0.64	0.63	0.71
Silicon	K-series	3.00	2.97	3.22
Potassium	K-series	0.07	0.07	0.05
Calcium	K-series	0.00	0.00	0.00
Iron	K-series	61.11	60.39	32.92
Gold	M-series	1.23	1.21	0.19
Oxygen	K-series	30.17	29.82	56.75
Total:		101.18	100.00	100.00

6.1.3.5. Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi



Şekil 6.10 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin SEM fotoğrafı

Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinde, magnetit parçacıkların oluşan yeni yapı içerisinde nerelerde bulunduğunu tesbit etmek için 30000 büyütme oranında SEM görüntüleri alınmış ve daha açık kontrasta sahip bölgelerin magnetit parçacıklarının yoğun olarak bulunduğu bölgeler olduğu tesbit edilmiştir. Bunu ispatlayabilmek için, SEM fotoğrafındaki en açık kontrasta sahip bölgeden EDX analizi yapılmış ve o bölgenin %59.79 oranında demir atomlarından oluştuğunu görülmüştür. Aynı zamanda koyu ve gri renkte olan bölgelerden de EDX analizi yapılmış o bölgelerde kontrast koyulaştıkça demir atomlarının azaldığı görülmüştür (Ek-2). Şekil 6.11 ve çizelge 6.10 'da SEM görüntüsünde işaretlenmiş olan en açık kontrasta sahip bölgenin EDX analizi grafiği ve sonuçları verilmiştir.



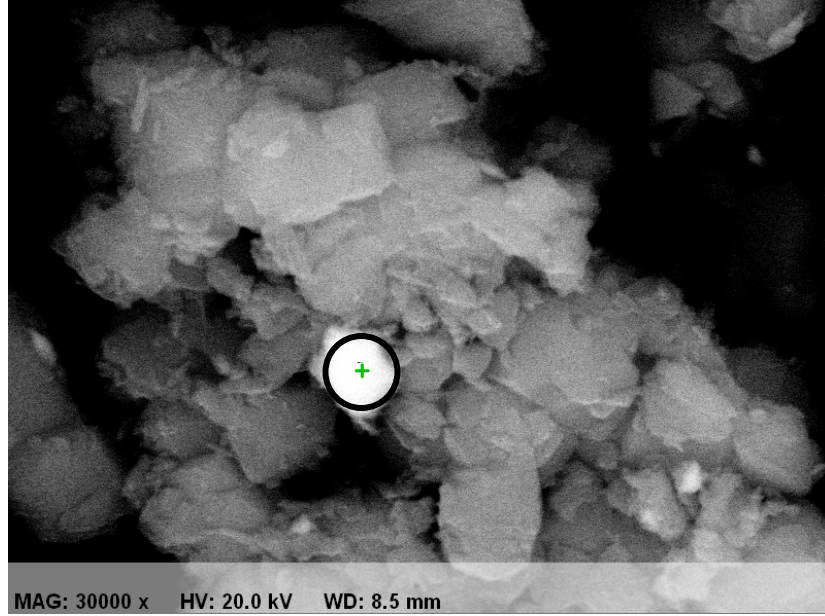
Şekil 6.11 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analizi

Çizelge 6.10 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analizi verileri

Spectrum: Acquisition

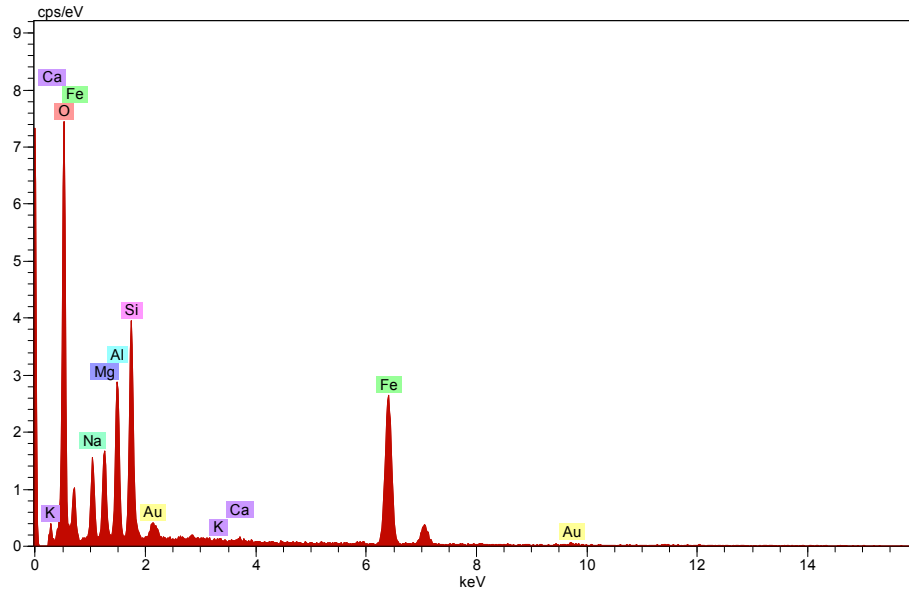
Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	0.51	0.47	0.61
Magnesium	K-series	5.21	4.80	5.96
Aluminium	K-series	1.13	1.04	1.16
Silicon	K-series	3.10	2.85	3.07
Potassium	K-series	0.00	0.00	0.00
Iron	K-series	65.01	59.79	32.32
Gold	M-series	1.08	1.00	0.15
Oxygen	K-series	32.68	30.06	56.72
Total:		108.73	100.00	100.00

6.1.3.6. Magnetik modifiye 13X zeolitinin taramalı elektron mikroskopi (SEM) analizi



Şekil 6.12 Magnetik modifiye 13X zeolitinin SEM fotoğrafı

Magnetik modifiye 13X zeolitinde, magnetit parçacıklarının oluşan yeni yapı içerisinde nerelerde bulunduğunu tesbit etmek için 30000 büyütme oranında SEM görüntüleri alınmış ve daha açık kontrasta sahip bölgelerin magnetit parçacıklarının yoğun olarak bulunduğu bölgeler olduğu tesbit edilmiştir. Bunu ispatlayabilmek için, SEM fotoğrafındaki en açık kontrasta sahip bölgeden EDX analizi yapılmış ve o bölgenin %34.54 oranında demir atomlarından oluştuğunu görülmüştür. Aynı zamanda koyu ve gri renkte olan bölgelerden de EDX analizi yapılmış o bölgelerde kontrast koyulaştıkça demir atomlarının azaldığı görülmüştür (Ek-2). Şekil 6.13 ve çizelge 6.11 'da SEM görüntüsünde işaretlenmiş olan en açık kontrasta sahip bölgenin EDX analizi grafiği ve sonuçları verilmiştir.



Şekil 6.13 Magnetik modifiye 13X zeolitinin EDX analizi

Çizelge 6.11 Magnetik modifiye 13X zeolitinin EDX analizi verileri

Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	10.56	7.96	9.53
Magnesium	K-series	8.63	6.50	7.36
Aluminium	K-series	12.85	9.69	9.88
Silicon	K-series	17.64	13.30	13.03
Potassium	K-series	0.20	0.15	0.11
Calcium	K-series	0.27	0.20	0.14
Iron	K-series	45.82	34.54	17.02
Gold	M-series	3.89	2.94	0.41
Oxygen	K-series	32.79	24.72	42.52
Total:		132.64	100.00	100.00

6.1.4. Zeolitlerin ve magnetitin termal analizi

Termogravimetrik Analiz (TGA) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık numunenin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, yapıda gaz halinde bulunan H₂O, S, N₂ ve karbon esaslı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması ve/veya metal

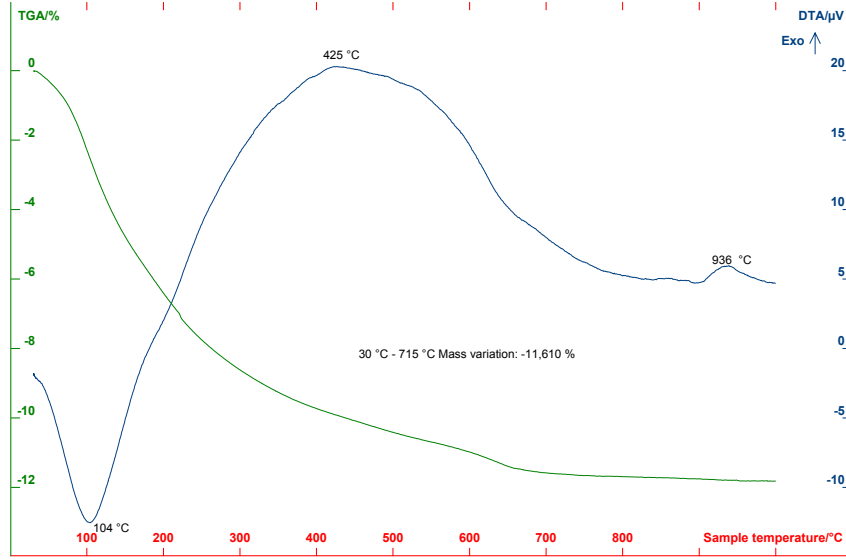
karbonat, metal sülfat gibi inorganik bileşiklerin termal dekompozisyonu sonucu bünyeden CO₂, SO₂ gibi gazların çıkmasıdır.

Diferansiyel termal analizde (DTA), numune ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. DTA eğrilerine bakılarak yapıda meydana gelen kimyasal reaksiyonların ve faz dönüşümlerinin egzotermik mi yoksa endotermik mi olduğu belirlenebilir.

Numunelerin DTA ve TGA analizleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'ndeki "Seteram" marka "Setsys Evolution" Model DTA-TGA termal analiz cihazında 10°C/dak ısıtma hızında ve akış hızı 20 ml/dak.olan azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

6.1.4.1. Doğal Gördes klinoptilolitinin termal analizi

Literatürden elde edilen bilgilere göre, örneğin killerde ve zeolitlerde adsorplanmış su, 100°C de, yapıdan uzaklaşmaktadır. İndirgenmiş haldeki organik bileşiklerin ve metal iyonlarının oksidasyonu şeklindeki olaylar ara sıcaklıklarda meydana gelir. Daha sonra ise 800°C'ye kadar yapıda herhangi bir faz dönüşümü olmadan kristal yapı korunabilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise H₂O şekline dönüşen OH⁻ iyonu ile, CO₂ şekline dönüşen (CO₃)⁻² iyonunun yapıyı terk etmesi aslında yapıdan kristal suyunun atılarak amorf hale gelmesi, başka bir deyişle yapının çökmesi söz konusu olmaktadır (Yıldız ve Genç 1997).

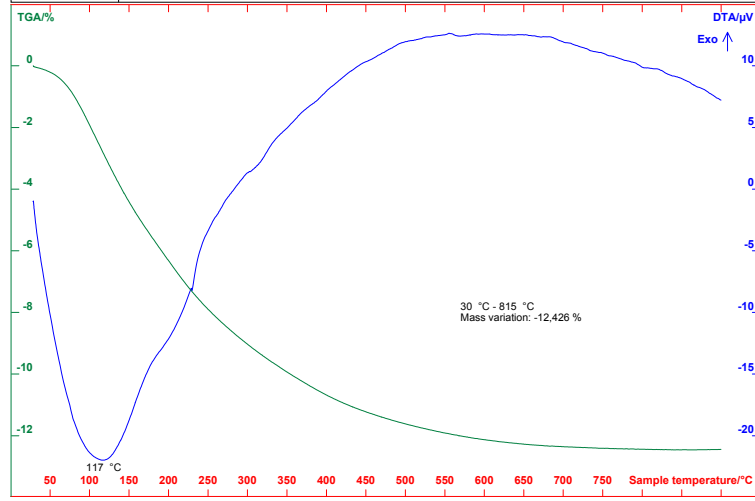


Şekil 6.14 Doğal Gördes klinoptilolitinin DTA ve TGA eğrisi

DTA eğrisine göre doğal Gördes klinoptiloliti, tanecik yüzeylerindeki adsorplanan su moleküllerini 50-100°C aralığında atarak bir endotermik pik oluşturmaktadır Buna uygun olarak TGA eğrisinde bu aralıkta bir kütle kaybı olmuştur ki, bu da numuneye göre ufak farklılıklar göstermektedir (Şekil 6.14). Bu numune için 50-800°C aralığında kütle kaybı yaklaşık % 11,61 civarındadır.

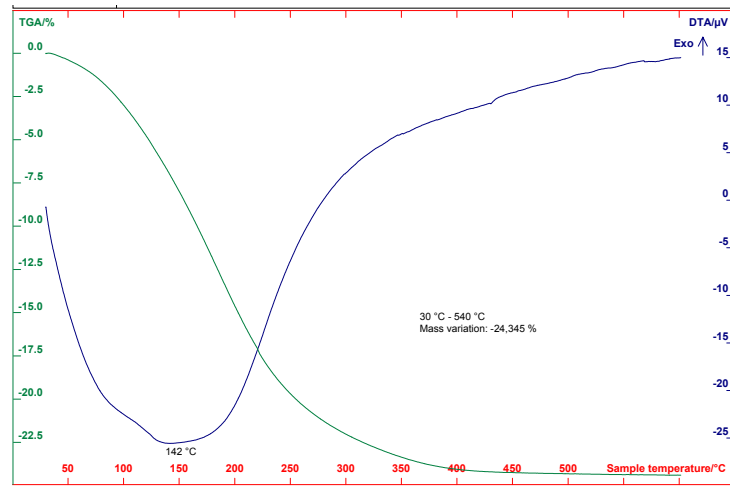
6.1.4.2. Doğal Bigadiç klinoptilolitinin termal analizi

Şekil 6.15 deki DTA eğrisine göre Bigadiç yöresi klinoptiloliti, tanecik yüzeylerinde adsorplanan su moleküllerini 50-117°C aralığında atarak bir endotermik pik oluşturmaktadır. Buna uygun olarak TGA eğrisinde 30-815°C aralığında yaklaşık olarak % 12,43 lük bir kütle kaybı olduğu görülmektedir. 800°C den sonra artık klinoptilolit numunesinin yapısı çökmeye başlamaktadır.



Şekil 6.15 Doğal Bigadiç klinoptilolitinin DTA ve TGA eğrisi

6.1.4.3. Sentetik 13X zeolitinin termal analizi

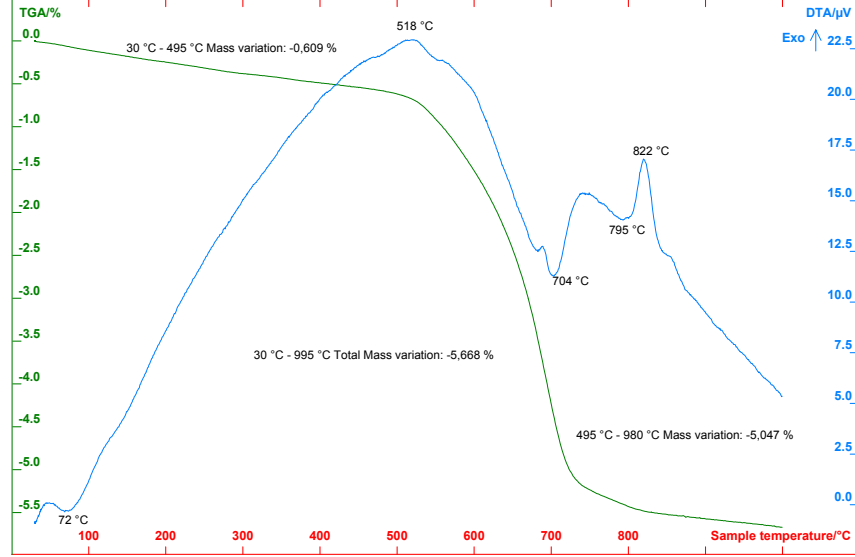


Şekil 6.16 Sentetik 13X zeolitinin DTA ve TGA eğrisi

Şekil 6.16’ daki DTA eğrisine göre sentetik zeolit 13X, tanecik yüzeylerinde adsorplanan su moleküllerini 50-142°C aralığında atarak geniş ve yayvan bir endotermik pik oluşturmaktadır. Bu pikin geniş ve yayvan olması kristal yapısına bağlı suları yavaş yavaş ve uzun bir süreçte attığını göstermektedir. Buna uygun olarak TGA eğrisinde 30-540°C aralığında yaklaşık olarak % 24,34 lük bir kütle kaybı söz konusudur. Diğer numunelerde genelde 900°C ye kadar çıkılmasına rağmen bu numune için 600°C nin üzerinde DTA incelemesi yapılmamıştır. Çünkü malzeme ile yapılan modifikasyon işlemlerinde 550°C nin üstüne hiçbir

zaman çıkılmayacağından ve de numunenin sentetik bir numune olması nedeniyle hiçbir safsızlık içermemesi sebeplerinden dolayı 600°C ye kadar incelenmiştir.

6.1.4.4. Doğal magnetitin termal analizi



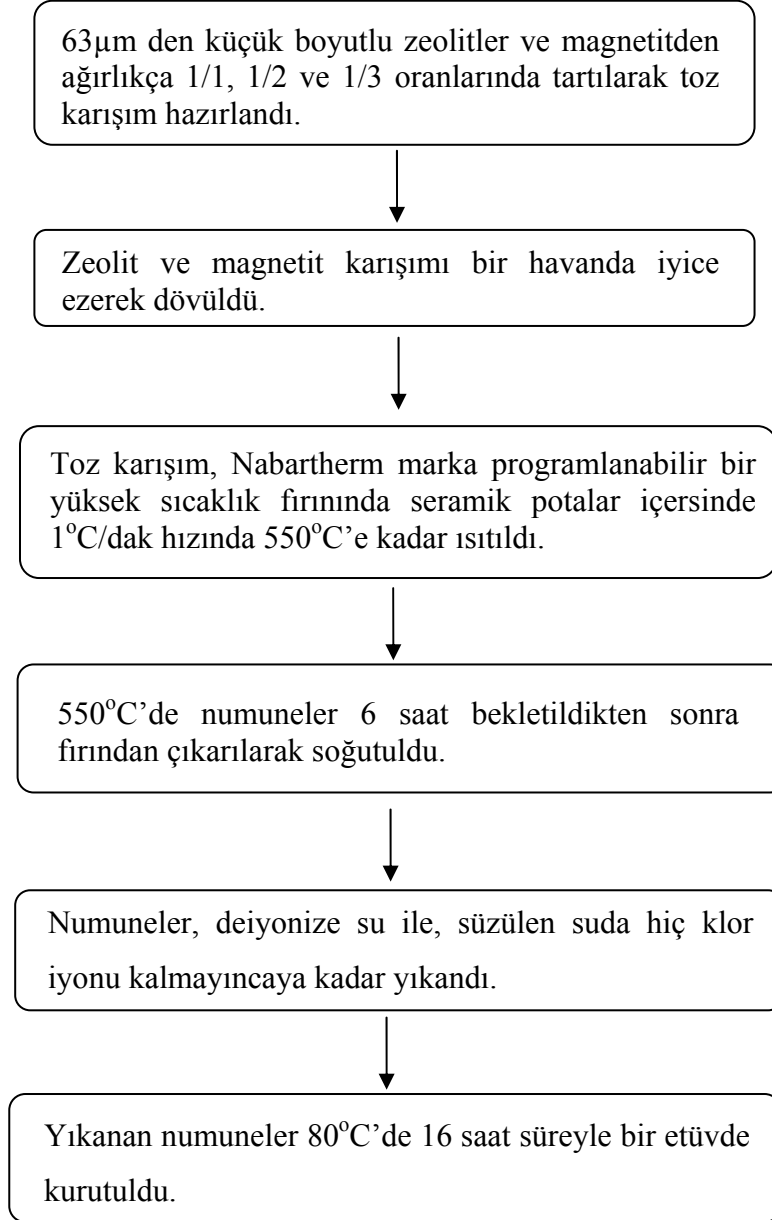
Şekil 6.17 Doğal Magnetitin DTA ve TGA eğrisi

Sivas Divriği den alınan magnetit örneğinin Şekil 6.17’ de verilen DTA ve TGA eğrilerinin incelemesi sonucunda 72°C civarında görülen küçük endotermik pik numunenin yapısındaki suyun atılmasından kaynaklanmaktadır. 30-495°C ye kadar çok az bir kütle kaybı (%0.61) 495°C den 980°C ye kadar ise %5,1 lik bir kütle kaybı toplamda ise %5.62 kütle kaybı olmuştur. Bu aralıkta özellikle 704 ve 795°C civarında görülen pikler numunedeki safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. 822°C de görülen ekzotermik pik ise artık numunenin yanmaya başladığını yani yapının bozulduğunu göstermektedir.

6.2. Magnetik Modifiye Zeolitlerin Hazırlanması

Magnetik modifiye zeolitler üç farklı formda hazırlanmıştır. Bu formlar ağırlıkça 1/1, 1/2 ve 1/3 katkılama oranlarına (zeolit/katkılanan magnetit) sahiptir. Magnetik modifiye zeolit hazırlanması için iki adet doğal ve bir adet sentetik zeolit numunesi kullanıldı. Doğal zeolitlerin ilki Manisa Gördes yöresinden alınan klinoptilolit numunesi, ikincisi ise Balıkesir Bigadiç yöresine ait klinoptilolit

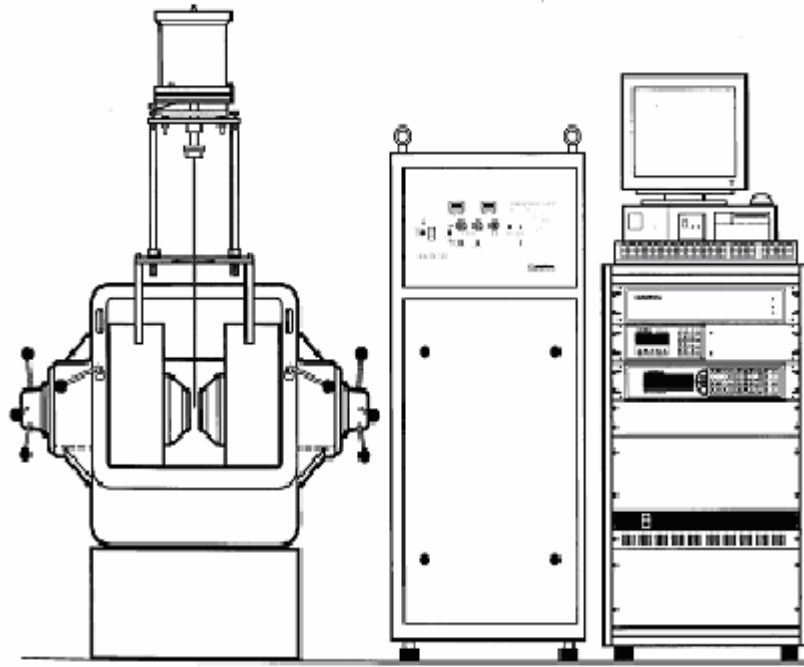
numunesidir. Sentetik zeolit numunesi ise Sigma-Aldrich firmasının ürettiği 13X zeolittir. Bu zeolitleri modifiye etmekte kullanılan magnetit ise Sivas Divriği yöresinden alınan magnetit örneğidir. Zeolit numunelerinin magnetik modifikasyon işlemi aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:



6.3. Magnetik Özelliklerin İncelenmesi

Malzemelerin magnetik ölçümleri, en az elektriksel ve kristalografik ölçümleri kadar önemlidir. Bildiğimiz gibi tüm malzemeler dışardan uygulanan bir magnetik alana karşı tepki vermektedir. Dışardan uygulanan bu magnetik alan,

malzeme içerisinde bir mıknatıslanmaya neden olmaktadır ki her malzeme uygulanan alana karşı kendine özgü bir mıknatıslanmaya sahiptir. Bu durum malzemenin uygulanan alana karşı göstermiş olduğu duyarlılıkla ilişkilidir. Buna malzemenin duygunluğu denmektedir. Yani mıknatıslanmanın, uygulanan alana oranı dM/dH malzemenin duyarlılığının yani duygunluğunun bir ölçüsüdür. Bu durumda dışardan uygulanan alanın büyüklüğünün, malzemede oluşan mıknatıslanmayla yani malzemenin duygunluğu ile yakından ilişkilidir. Bunun yanı sıra uygulana alanın hangi sıcaklıkta uygulandığı da önemlidir.



Şekil 6.18 LakeShore 7307 model VSM sisteminin genel görünümü

Üretilen örneklerin magnetik ölçümleri, Şekil 6.18 de gösterilen Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan LakeShore firması yapımı 7307 model VSM sisteminde yapıldı. 15-300K sıcaklık aralığında ve maksimum 2.1 Tesla'lık alanda çalışan VSM (Vibrating Sample Magnetometer-titreşimli örnek magnetometre) sistemi ile istenilen sıcaklık ve magnetik alanda ölçüm yapılabilmektedir. Ölçümler 15, 50, 150, 250 ve 300 K olmak üzere beş farklı sıcaklıkta ve 0-15000 Gauss magnetik alan aralığında yapıldı. Bu farklı beş

sıcaklıkta malzemelere ait histeresiz eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğriler yardımıyla M_r artık mıknatıslanma –sıcaklık, H_c zorlayıcı alan-sıcaklık ve μ_r bağlı permeabilite-sıcaklık grafikleri çizdirilmiştir. Magnetik özellikler açısından en iyi sonuçları 1/3 katkılama oranına sahip olan numunelerde elde edildiğinden, burada sadece 1/3 katkılama oranına sahip numunelere ait olan histeresiz eğrileri yer almaktadır. 1/1 ve 1/2 katkılama oranlarına sahip manyetik modifiye zeolitlere ait histeresiz eğrilerine Ek-1 de yer verilmiştir. Elde edilen histeresiz eğrilerinde eğrinin M eksenini kestiği noktalardaki değerler alınarak

$$M_r = \frac{\|M_{r1}\| + \|M_{r2}\|}{2} \quad (6.1)$$

den bulunan artık mıknatıslanma değerleriyle üç farklı manyetik alan değeri (0.5T, 0.7T ve 1T) için M_r -T grafikleri çizdirilmiştir. Histeresiz eğrilerinde eğrinin H eksenini kestiği noktalardaki değerler alınarak

$$H_c = \frac{\|H_{c1}\| + \|H_{c2}\|}{2} \quad (6.2)$$

den bulunan zorlayıcı alan değerleriyle üç farklı manyetik alan değeri (0.5T, 0.7T ve 1T) için H_c -T grafikleri çizdirilmiştir. Histeresiz eğrilerinde grafiğin doğrusal bölgesinin doğru denklemi bulunarak oradan doğrunun eğim değerleri elde edilmiş ve bu değerlerle aşağıdaki hesaplamalar yapılmış ve buradan elde edilen μ_r değerlerinin üç farklı manyetik alan değeri (0.5T, 0.7T ve 1T) için T ye bağlı grafikleri çizilmiştir.

M-H değişimini gösteren histeresiz eğrilerinin doğrusal bölgelerinin eğiminden yararlanarak μ_r değerlerinin nasıl bulunabileceği hakkındaki bilgi aşağıda verilmiştir: (χ_m magnetik duyunluk veya magnetik süseptibilite olmak üzere)

$$M = \chi_m H \text{ ve } M = \frac{\chi_m}{\mu_r \mu_0} B \quad (6.3)$$

dir. Aynı zamanda

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (6.4)$$

dir. Histeresiz eğrisindeki doğrusal kısmın eğimi ise

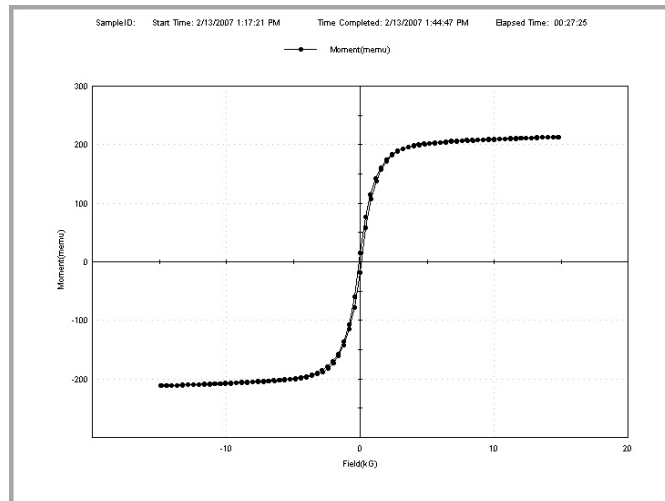
$$\frac{M}{B} = \frac{\chi_m}{\mu_r \mu_o} = \frac{\mu_r - 1}{\mu_r \mu_o} = \tan \alpha \quad (6.5)$$

$$\mu_r = \frac{-1}{\mu_o \tan \alpha - 1} \quad (6.6)$$

olarak μ_r bağıl permeabilite değerleri bulunabilir.

6.3.1.1. Magnetik modifiye Gördes zeolitinin histeresiz eğrisi

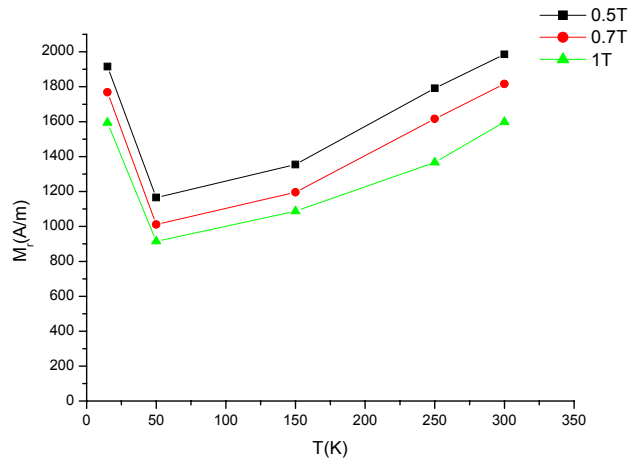
Magnetik modifiye Gördes zeolitinin beş farklı sıcaklıkta (15, 50, 150, 250, 300K) ve dört farklı magnetik alan değerinde (0,5; 0,7; 1 ve 1,5T) histeresiz eğrileri elde edilmiştir. Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitine ait histeresiz eğrileri incelendiğinde en yüksek doyum mıknatıslanmasının, 300K de ve maksimum 15000 Gauss magnetik alan değerinde elde edilen 213 memü değeri olduğu görülmektedir. 300K de elde edilen 1/3 katkılama oranına sahip Gördes klinoptilolitine ait olan histeresiz eğrisi Şekil 6.19 'da gösterilmektedir.



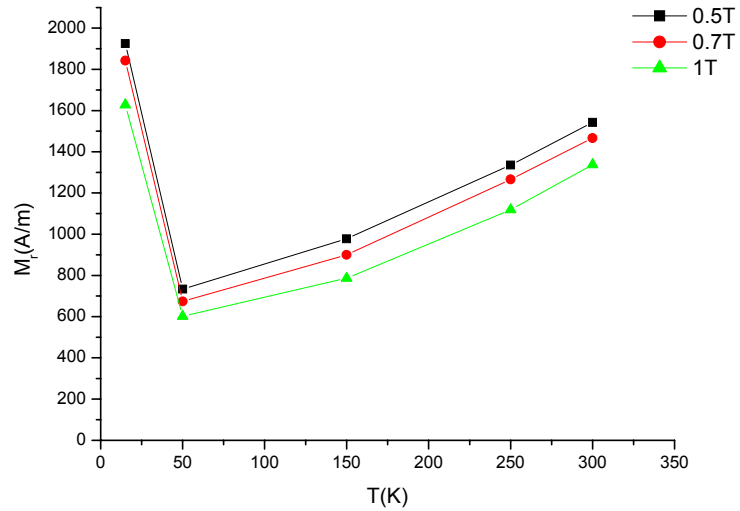
Şekil 6.19 1/3 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinin 300K deki histeresiz eğrisi

Şekil 6.19 de verilen histeresiz eğrisinden, 5000 ile 15000 Gauss arasında uygulanan H alanlarında, M nin alana bağımlılığının oldukça zayıfladığı görülmektedir.

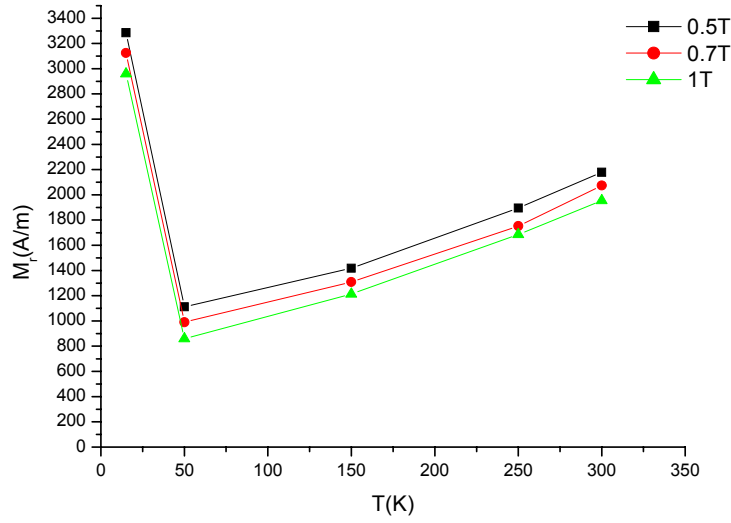
6.3.1.2. Magnetik modifiye Gördes zeolitinde M_r artık mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.20 1/1 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.21 1/2 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi



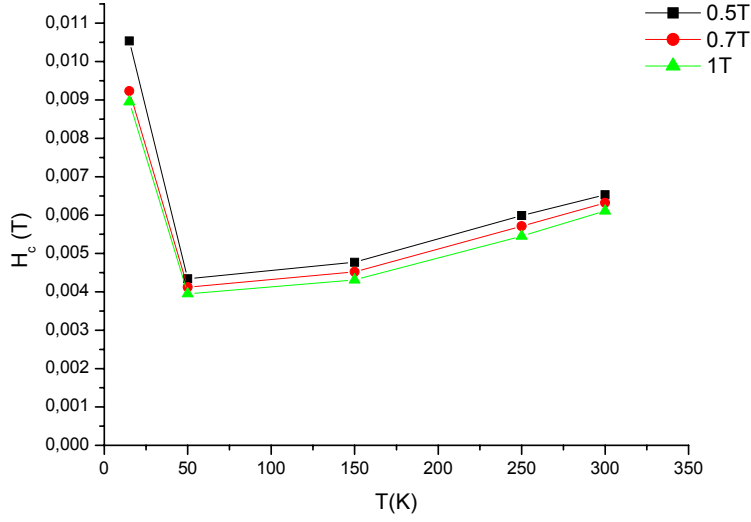
Şekil 6.22 1/3 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.20, Şekil 6.21, Şekil 6.22 daki sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 katkılama oranlarına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitine ait M_r artış miktatsızlanmasının sıcaklıkla değişmesinden, üç farklı manyetik alanda (0,5T; 0,7T; 1T) benzer davranışların sergilendiği görülmektedir. 15-50K arasında artış miktatsızlanmanın hızlı bir şekilde azalması, malzemenin içerisinde bulunan magnetit bileşenine ait domainlerin yönelmeleri açısından bir düzensizliği göstermektedir. 50-300K arasında artış miktatsızlanmanın artışı, malzeme içerisinde bulunan domain yönelmelerinin giderek düzenli olmasını göstermektedir ve paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş gerçekleşmektedir.

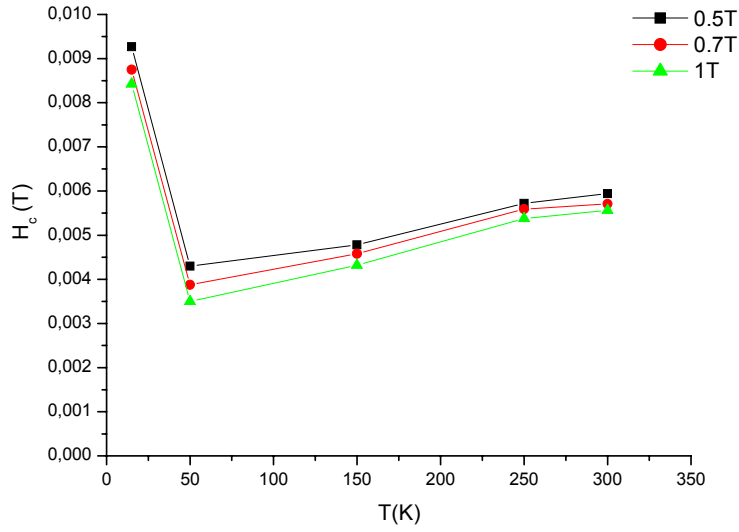
6.3.1.3. Magnetik modifiye Gördes zeolitinde H_c zorlayıcı alan şiddetinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.23, Şekil 6.24, Şekil 6.25 daki sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 katkılama oranlarına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitine ait H_c zorlayıcı manyetik alan şiddetinin sıcaklıkla değişmesinde, üç farklı manyetik alanda (0,5T; 0,7T; 1T) benzer davranışların sergilendiği görülmektedir. 15-50K arasında zorlayıcı alanın hızlı bir şekilde azalması, malzemenin içerisinde bulunan magnetit bileşenine ait domainlerin yönelmeleri açısından bir düzensizliği

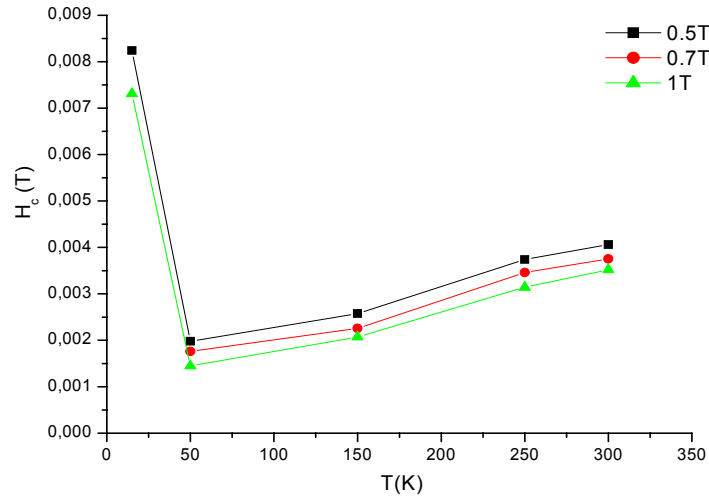
göstermektedir. 50-300K arasında zorlayıcı alanın artışı, malzeme içerisinde bulunan domain yönelmelerinin giderek düzenli olmasını göstermektedir ve paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş gerçekleşmektedir.



Şekil 6.23 1/1 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

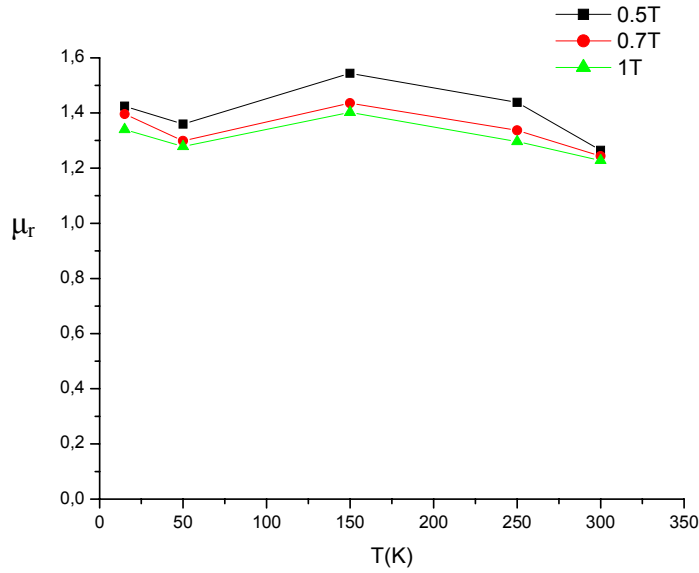


Şekil 6.24 1/2 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

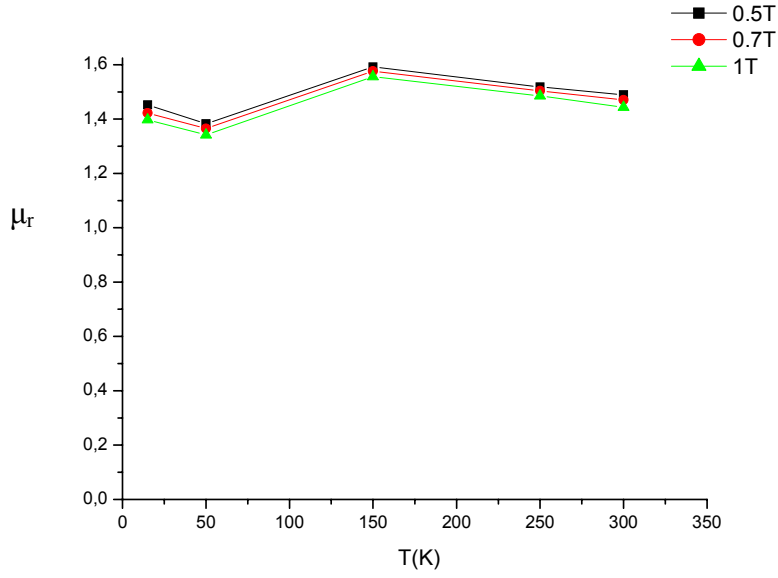


Şekil 6.25 1/3 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

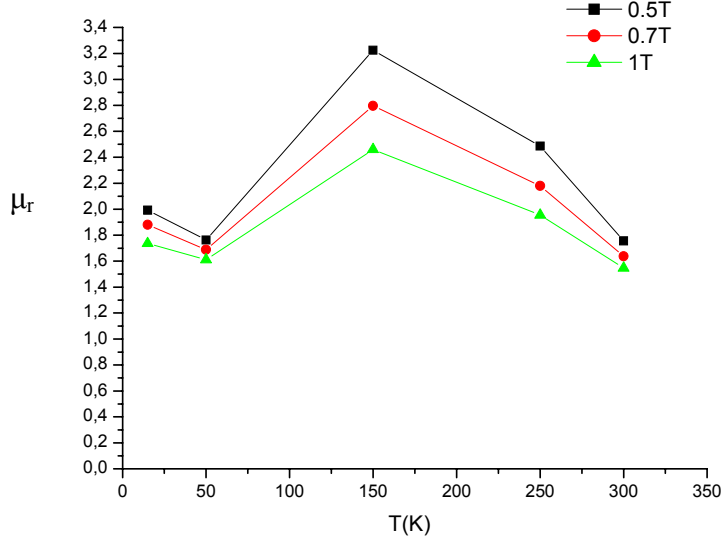
6.3.1.4. Magnetik modifiye Gördes zeolitinde μ_r bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.26 1/1 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.27 1/2 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



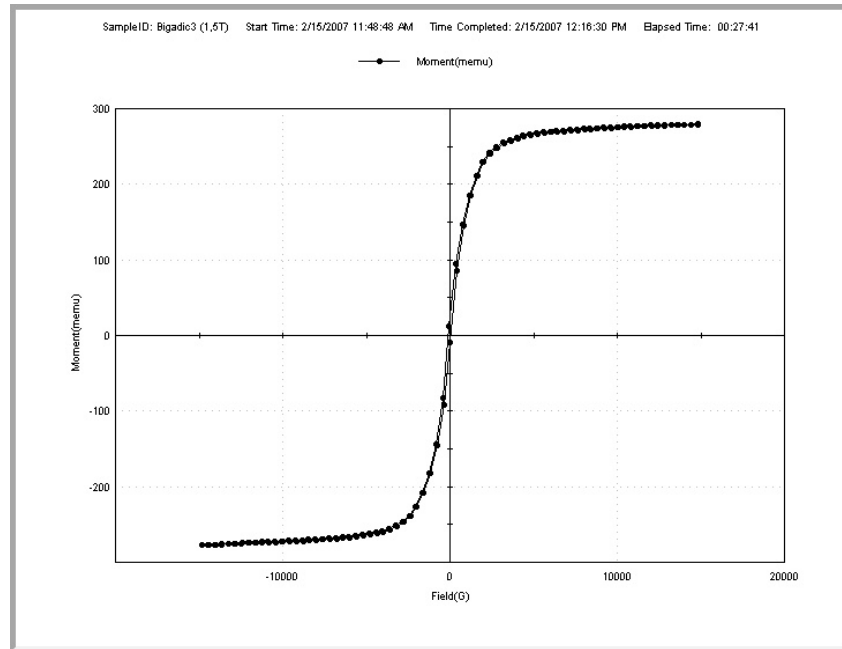
Şekil 6.28 1/3 katkılama oranına sahip magnetik Gördes zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.26, Şekil 6.27, Şekil 6.28 deki sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 katkılama oranlarına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolite ait μ_r bağıl

permeabilitesinin sıcaklıkla değişmesinde, üç farklı manyetik alanda (0,5T; 0,7T; 1T) benzer davranışların sergilendiği görölmektedir. 15-50K aralığındaki azalma M_r ve H_c nin sıcaklıkla değişmesini gösteren grafiklerde de görölmektedir. Bu değişme magnetit bileşenindeki domainlerin yönelmelerinin düzensiz olduğuna yorumlanabilir. 150K deki küçük yükselmeler, kristal yapısındaki küçük bir modifikasyondan kaynaklanmaktadır.

6.3.2.1. Magnetik modifiye Bigadiç zeolitinin histeresiz eğrisi

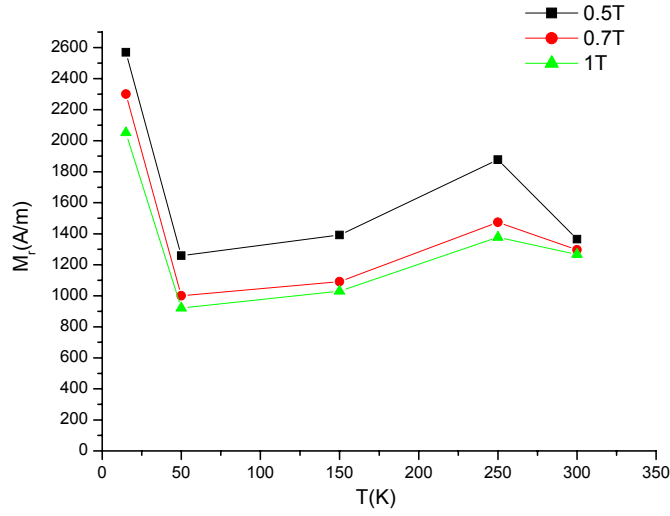
Magnetik modifiye Bigadiç zeolitinin beş farklı sıcaklıkta (15, 50, 150, 250, 300K) ve dört farklı manyetik alan değerinde (0,5; 0,7; 1 ve 1,5T) histeresiz eğrileri elde edilmiştir. Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitine ait histeresiz eğrileri incelendiğinde, en yüksek doyum mıknatıslanmasının 300K de ve maksimum 15000 Gauss manyetik alan değerinde elde edilen 280 memu değeri olduğu görölmüştür. 300K de elde edilen 1/3 katkılama oranına sahip manyetik modifiye Bigadiç klinoptilolitine ait olan histeresiz eğrisi Şekil 6.29'da görölmektedir.



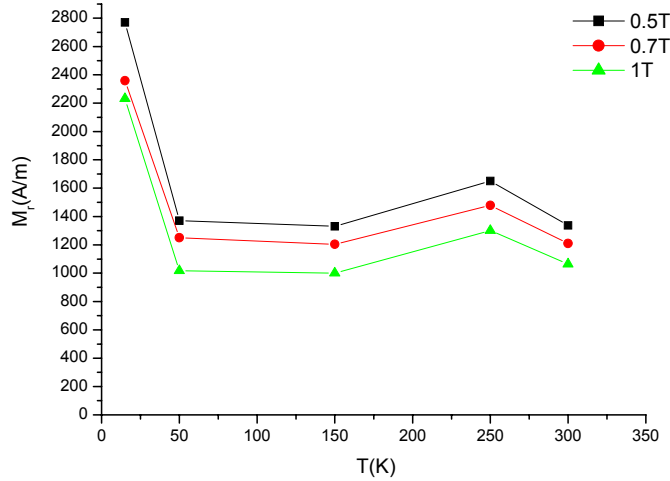
Şekil 6.29 1/3 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinin 300K de elde edilen histeresiz eğrisi

Şekil 6.29 deki histeresiz eğrisinden, 4000 ile 15000 Gauss arasında uygulanan H alanlarında M nin alana bağımlılığının oldukça zayıf olduğu görülmektedir.

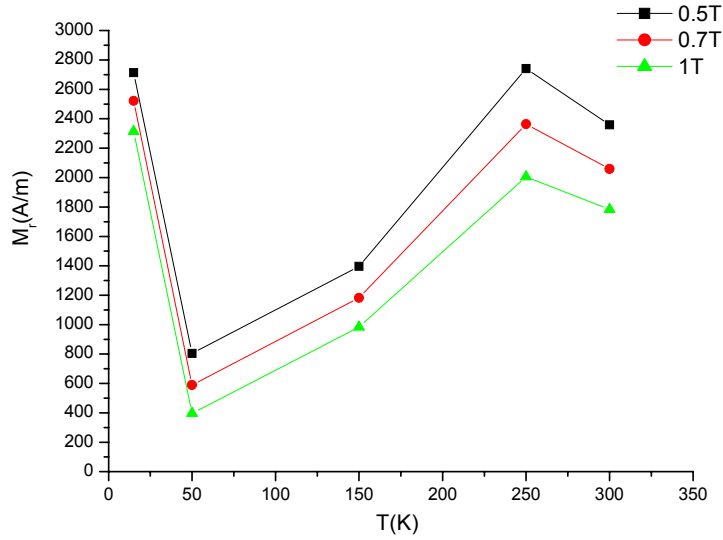
6.3.2.2. Magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde M_r artık miktatsızlanmanın sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.30 1/1 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.31 1/2 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi



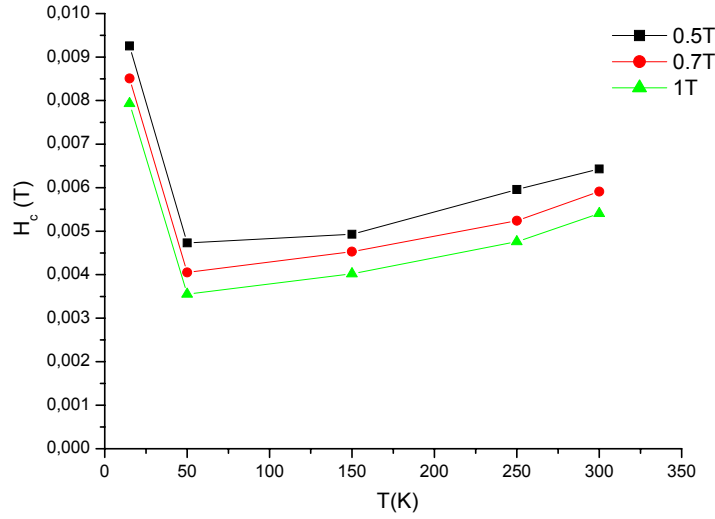
Şekil 6.32 1/3 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.30, Şekil 6.31, Şekil 6.32 deki sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 katkılama oranlarına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitine ait M_r artık mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişmesinden, üç farklı manyetik alanda (0,5T; 0,7T; 1T) benzer davranışların sergilendiği görülmektedir. 15-50K arasında artık mıknatıslanmanın hızlı bir şekilde azalması, malzemenin içerisinde bulunan magnetit bileşenine ait domainlerin yönelmeleri açısından bir düzensizliği göstermektedir. 50-250K arasında artık mıknatıslanmanın artışı, malzeme içerisinde bulunan domain yönelmelerinin giderek düzenli olmasını göstermektedir ve paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş gerçekleşmektedir. 250K deki değişim, bu sıcaklıkta bir kristal yapı modifikasyonundan kaynaklanabilir.

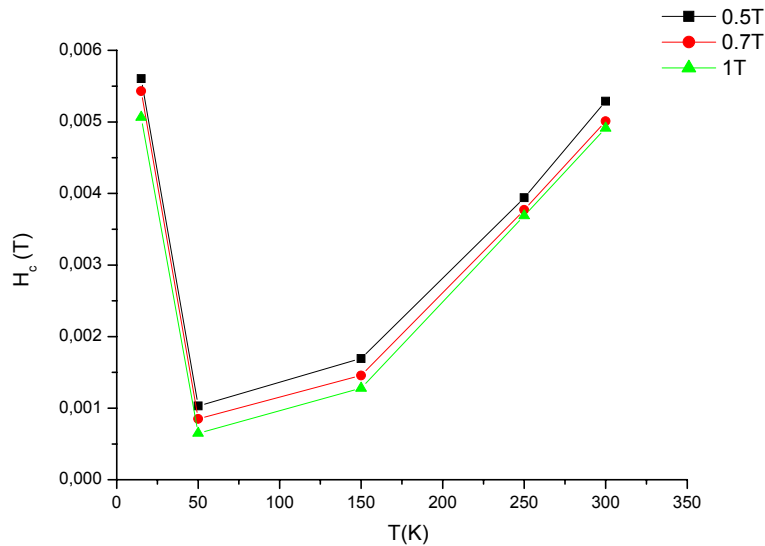
6.3.2.3. Magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde H_c zorlayıcı alan şiddetinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.33, Şekil 6.34, Şekil 6.35 deki sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 katkılama oranlarına sahip manyetik modifiye Bigadiç klinoptilolitine ait H_c zorlayıcı manyetik alan şiddetinin sıcaklıkla değişmesinde, üç farklı manyetik alanda (0,5T; 0,7T; 1T) benzer davranışların sergilendiği görülmektedir. 15-50K arasında

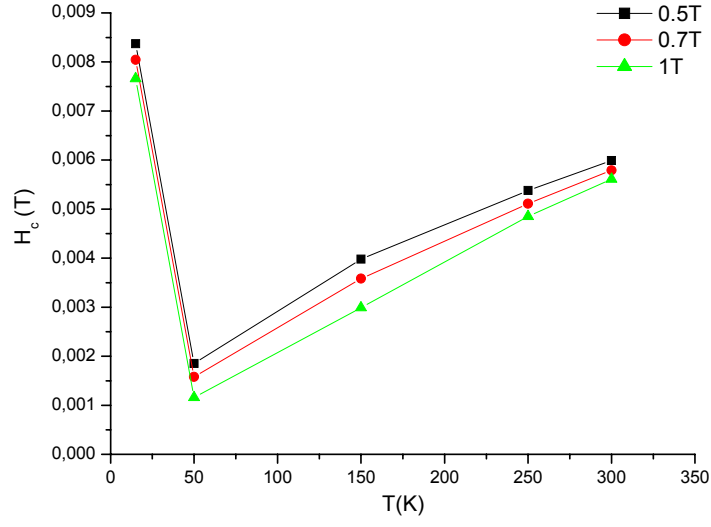
zorlayıcı alanın hızlı bir şekilde azalması, malzemenin içerisinde bulunan magnetit bileşenine ait domainlerin yönelmeleri açısından bir düzensizliği göstermektedir. 50-300K arasında zorlayıcı alanın artışı, malzeme içerisinde bulunan domain yönelmelerinin giderek düzenli olmasını göstermektedir ve paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş gerçekleşmektedir.



Şekil 6.33 1/1 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

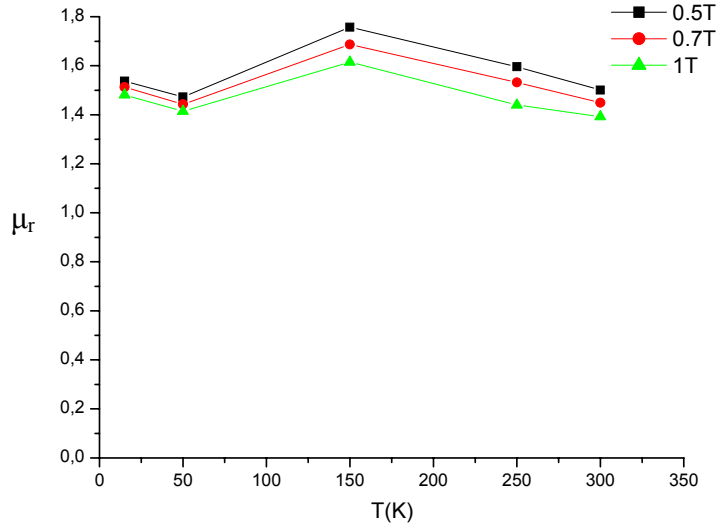


Şekil 6.34 1/2 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

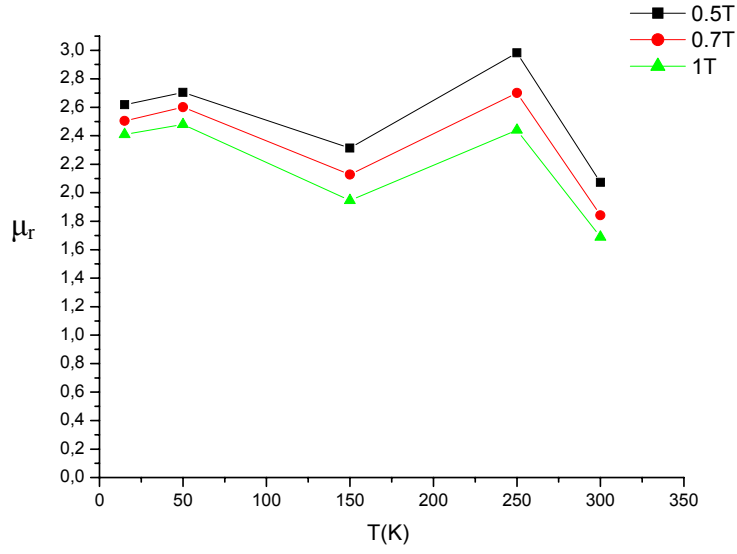


Şekil 6.35 1/3 katkılama oranına sahip magnetik Bigadiç zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

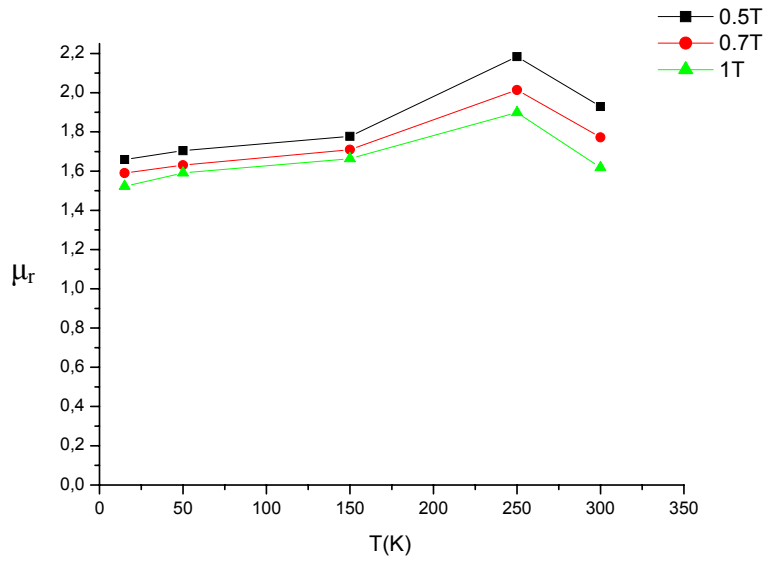
6.3.2.4. Magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde μ_r bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.36 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.37 1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



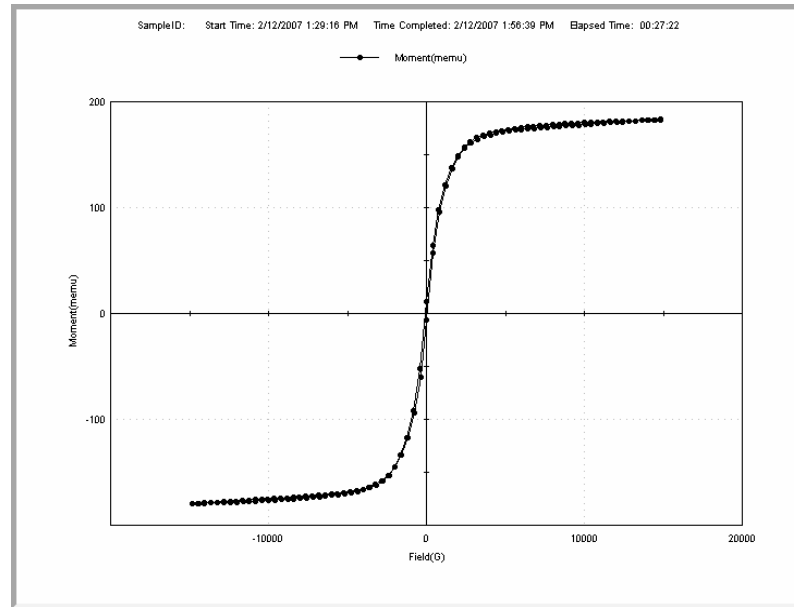
Şekil 6.38 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.36, Şekil 6.37, Şekil 6.38 deki sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 katkılama oranlarına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitine ait μ_r bağıl

permeabilitesinin sıcaklıkla değişmesinde, üç farklı manyetik alanda (0,5T; 0,7T; 1T) benzer davranışların sergilendiği görölmektedir. 15-50K aralığındaki azalma M_r ve H_c nin sıcaklıkla değişmesini gösteren grafiklerde de görölmektedir. Bu değişme magnetit bileşenindeki domainlerin yönelmelerinin düzensiz olduğuna yorumlanabilir. 150K deki küçük yükselmeler, kristal yapısındaki küçük bir modifikasyondan kaynaklanmaktadır. Şekil 6.36 ve Şekil 6.37 deki 50K de ve 150K deki kararsız davranışların numunelerin doğasından kaynaklandığı söylenebilir. 1/3 katkılama oranında ise 250K de bir kristal yapı modifikasyonu gözlenmektedir.

6.3.3.1. Magnetik modifiye 13X zeolitinin histeresiz eğrisi

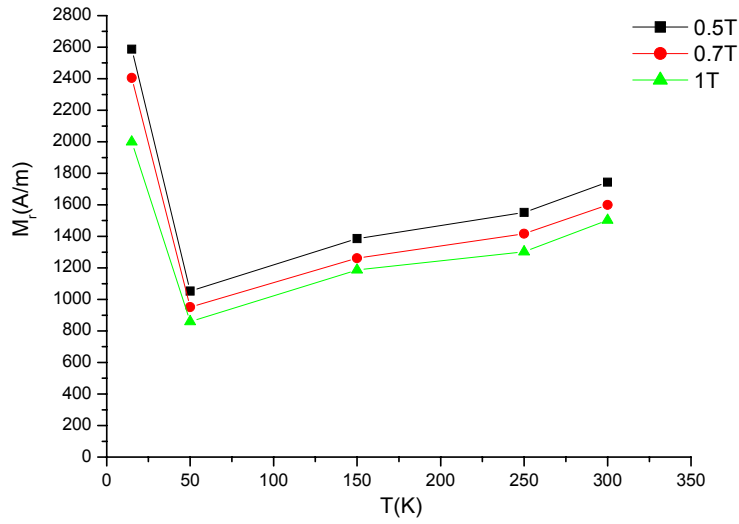
Magnetik modifiye 13X zeolitlerin beş farklı sıcaklıkta (15, 50, 150, 250, 300 K) ve dört farklı manyetik alan değerinde (0,5; 0,7; 1 ve 1,5 T) histeresiz eğrileri elde edilmiştir. Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitine ait histeresiz eğrileri incelendiğinde en yüksek doyum mıknatıslanmasının 300K de ve maksimum 15000 Gauss manyetik alan değerinde elde edilen 183 memü değeri olduğu görölmektedir. Şekil 6.33’de, 300K de elde edilen 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitine ait olan histeresiz eğrisi görölmektedir.



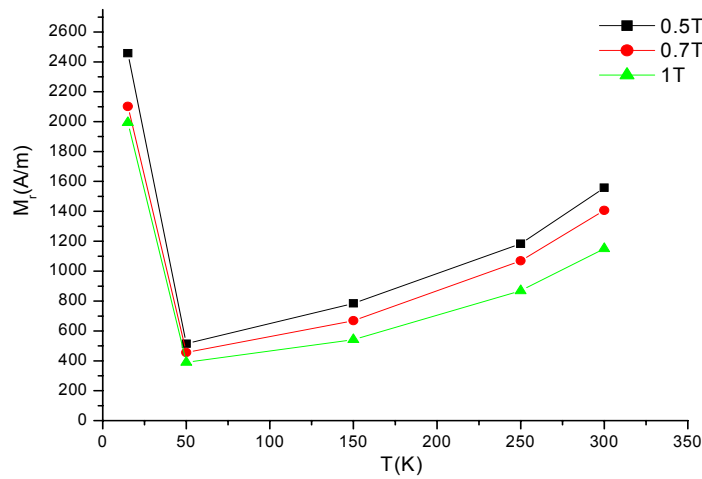
Şekil 6. 39 1/3 katkılama oranına sahip magnetik 13X zeolitinin 300K de elde edilen histeresiz eğrisi

Şekil 6.39'daki histeresiz eğrisinden, 4000 ile 15000 Gauss arasında uygulanan H alanlarında M nin alana bağımlılığının oldukça zayıf olduğu görülmektedir.

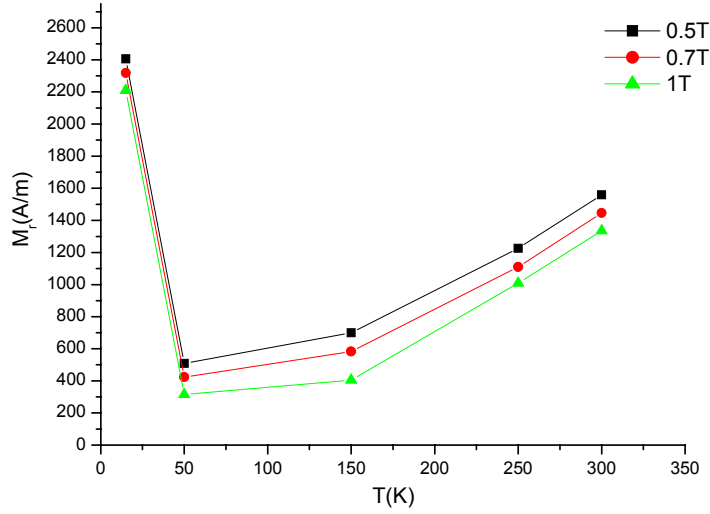
6.3.3.2. Magnetik modifiye 13X zeolitinde M_r artık mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.40 1/1 katkılama oranına sahip magnetik 13X zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.41 1/2 katkılama oranına sahip magnetik 13X zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi



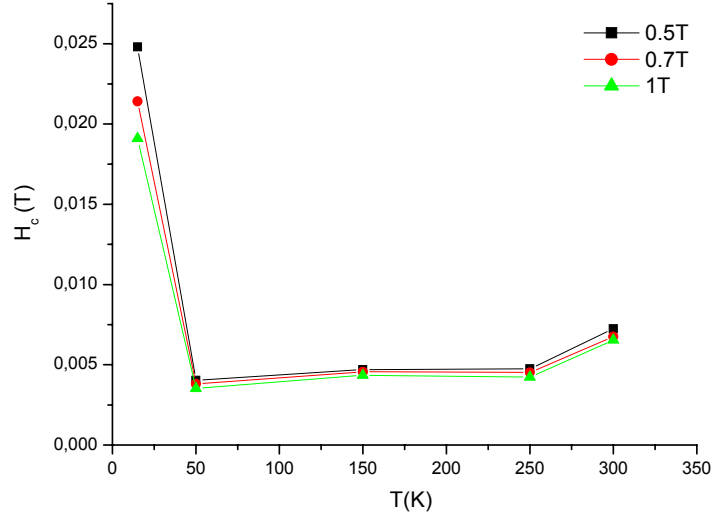
Şekil 6.42 1/3 katkılama oranına sahip magnetik 13X zeolitinde M_r nin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.40, Şekil 6.41, Şekil 6.42 deki sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 katkılama oranlarına sahip magnetik modifiye sentetik zeolit 13X'e ait M_r artık mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişmesinden, üç farklı manyetik alanda (0,5T; 0,7T; 1T) benzer davranışların sergilendiği görülmektedir. 15-50K arasında artık mıknatıslanmanın hızlı bir şekilde azalması, malzemenin içerisinde bulunan magnetit bileşenine ait domainlerin yönelmeleri açısından bir düzensizliği göstermektedir. 50-300K arasında artık mıknatıslanmanın artışı, malzeme içerisinde bulunan domain yönelmelerinin giderek düzenli olmasını göstermektedir ve paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş gerçekleşmektedir.

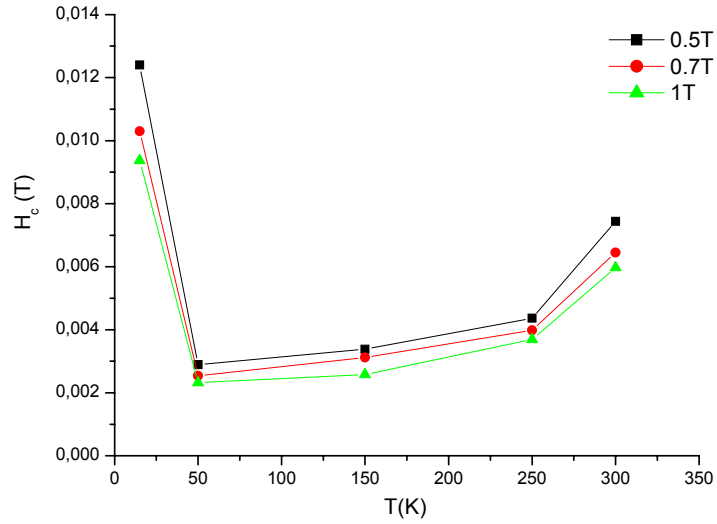
6.3.3.3. Magnetik modifiye 13X zeolitinde H_c zorlayıcı alan şiddetinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.43, Şekil 6.44, Şekil 6.45 daki sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 katkılama oranlarına sahip magnetik modifiye sentetik zeolit 13X'e ait H_c zorlayıcı manyetik alan şiddetinin sıcaklıkla değişmesinde, üç farklı manyetik alanda (0,5T; 0,7T; 1T) benzer davranışların sergilendiği görülmektedir. 15-50K arasında zorlayıcı alanın hızlı bir şekilde azalması, malzemenin içerisinde bulunan magnetit bileşenine ait domainlerin yönelmeleri açısından bir düzensizliği göstermektedir.

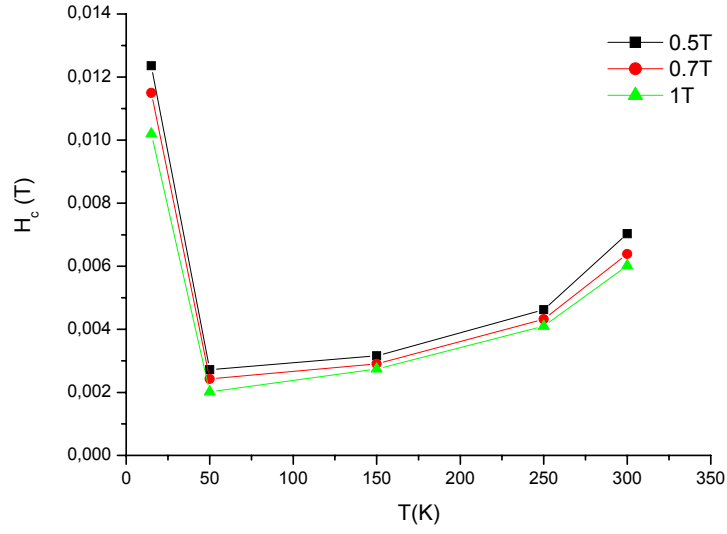
50-300K arasında zorlayıcı alanın artışı, malzeme içerisinde bulunan domain yönelmelerinin giderek düzenli olmasını göstermektedir ve paramanyetik fazdan ferromanyetik faza geçiş gerçekleşmektedir.



Şekil 6.43 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

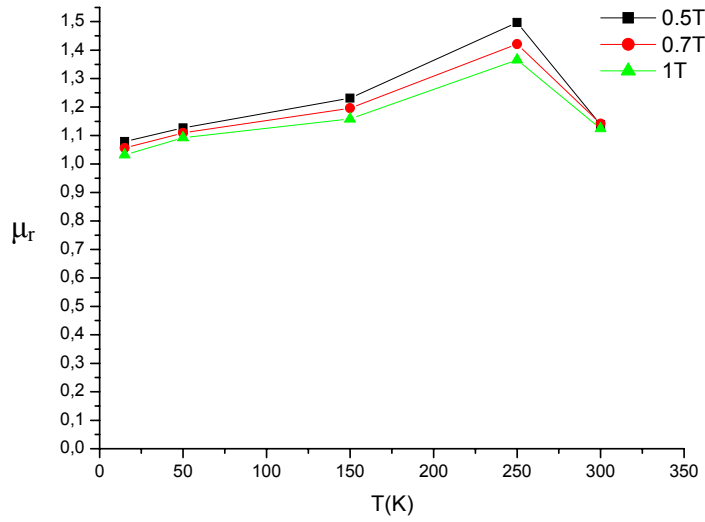


Şekil 6.44 1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

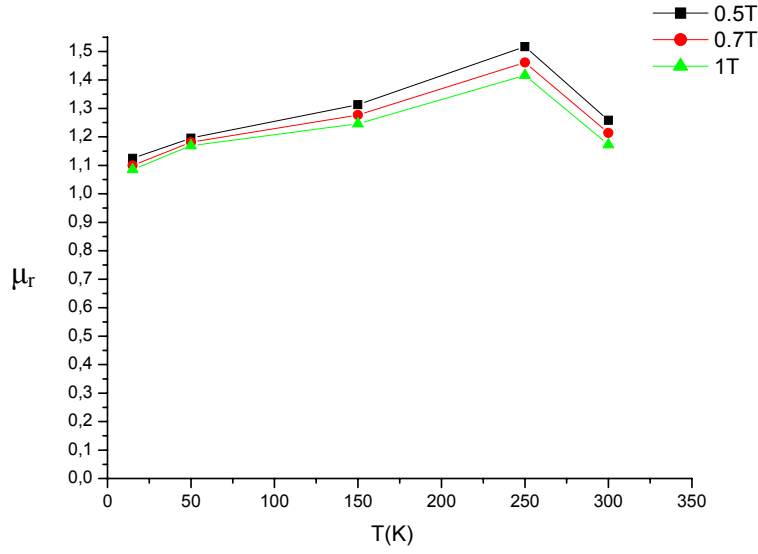


Şekil 6.45 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde H_c nin sıcaklıkla değişimi

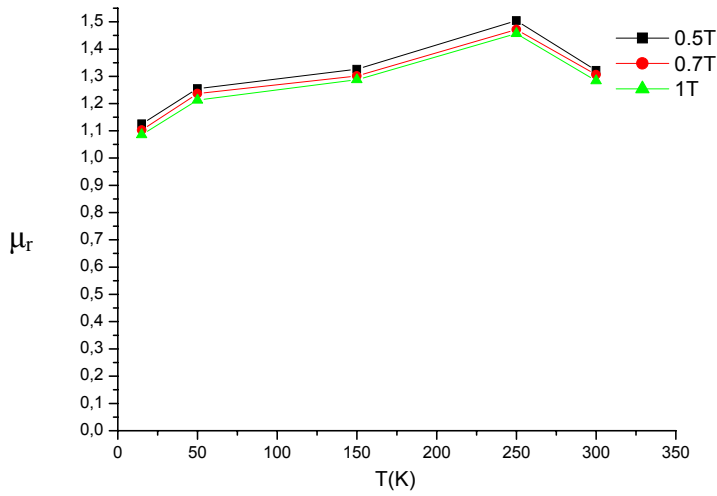
6.3.3.4. Magnetik modifiye 13X zeolitinde μ_r bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.46 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.47 1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 6.48 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinde bağıl permeabilitenin sıcaklıkla değişimi

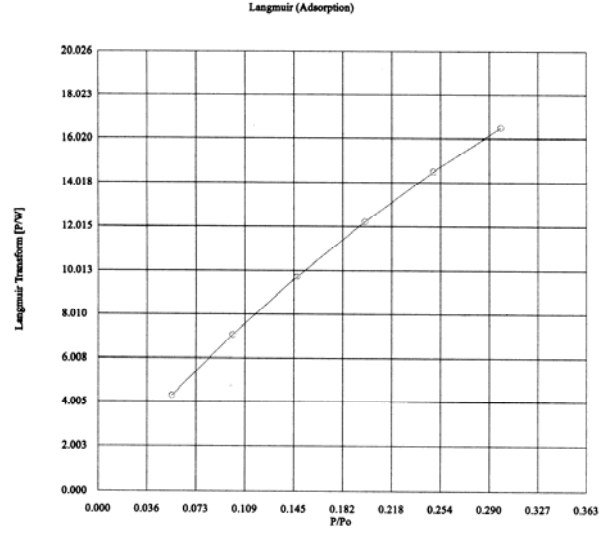
Şekil 6.46, Şekil 6.47, Şekil 6.48 deki sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 katkılama oranlarına sahip magnetik modifiye sentetik zeolit 13X'e ait μ_r bağıl permeabilitesinin sıcaklıkla değişmesinde, üç farklı manyetik alanda (0,5T; 0,7T; 1T) benzer davranışların sergilendiği görülmektedir. Doğal klinoptilolitin

manyetik modifiye formlarında görülen 15-50K aralığındaki azalma, sentetik zeolit 13X'e ait grafiklerde görülmemektedir. Bu durum alçak sıcaklıklarda da magnetit bileşenine ait domain yönelmelerinin düzenli olduğu şeklinde yorumlanabilir. Artan sıcaklıklarla bağlı permeabilitenin artması tüm katkılama oranlarında gözlenmektedir. Ancak 250K deki küçük artışın, bu sıcaklıktaki kristal yapısında oluşan modifikasyondan ileri geldiği söylenebilir.

6.4. Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi

Toz halindeki saf ve magnetik modifiye zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nde bulunan Quantachrome marka Nova 2200 model yüksek hızlı volumetrik sorpsiyon cihazında 77K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile incelenmiştir. Doğal ve magnetik modifiye zeolit numuneleri azot gazıyla adsorpsiyon işlemine tabi tutulmadan önce 3 saat aktiflenme işlemine tabi tutulmuştur. Bütün zeolitlerin önce saf haldeki adsorpsiyon özelliklerine azot adsorpsiyonu ile incelendikten sonra magnetik modifiye formlarına da aynı şekilde azot adsorpsiyonu ile bakılmıştır. Azot adsorpsiyonu ile bütün numunelerin özgül yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları bulunmuştur. Magnetik modifikasyon işleminden sonra zeolitlerin adsorpsiyon özelliklerinin nasıl değiştiği bu veriler yardımıyla yorumlanmıştır.

6.4.1. Doğal ve magnetik modifiye Gördes zeolitinin adsorpsiyon özellikleri



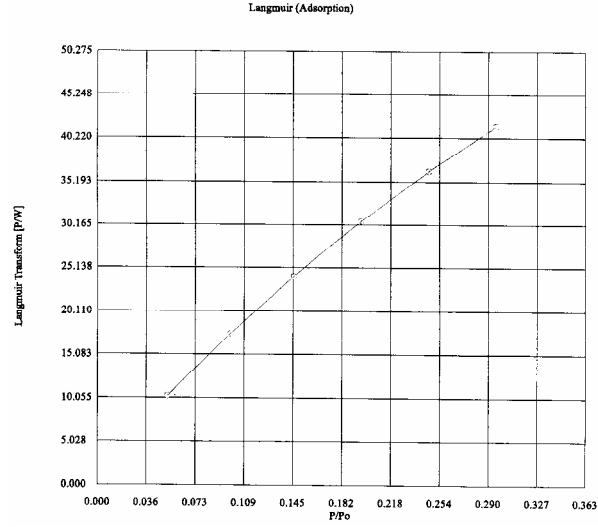
Şekil 6.49 . Doğal Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.055053	4.278634
0.099891	7.065375
0.147626	9.700167
0.198281	12.224576
0.249019	14.515194
0.299051	16.506477

Slope	=	49.986607
Intercept	=	1.976401
Correlation Coefficient	=	0.997040
Langmuir Constant	=	25.291730

Total Surface Area in Cell	=	13.864131 m ²
Specific Surface Area	=	69.668999 m ² /g

Şekil 6.50 Doğal Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri

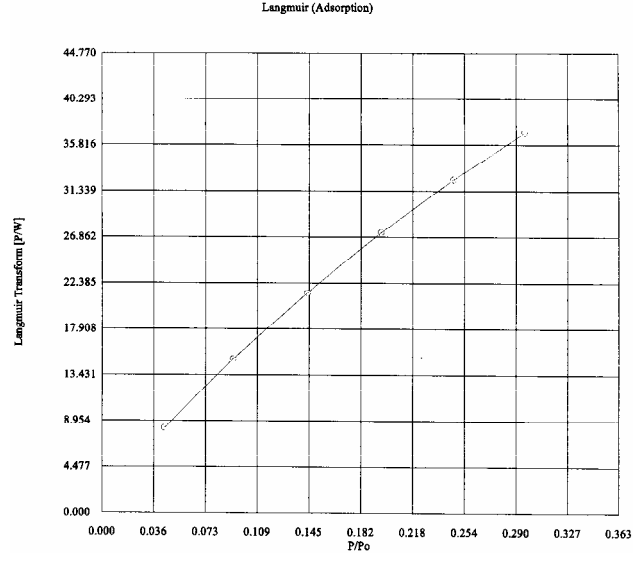


Şekil 6.51 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.052344	10.249448
0.098900	17.458339
0.145825	24.074596
0.196082	30.573395
0.246324	36.403025
0.296236	41.531585

Slope	=	128.208345
Intercept	=	4.583921
Correlation Coefficient	=	0.997390
Langmuir Constant	=	27.969142
Total Surface Area in Cell	=	7.429067 m ²
Specific Surface Area	=	27.162950 m ² /g

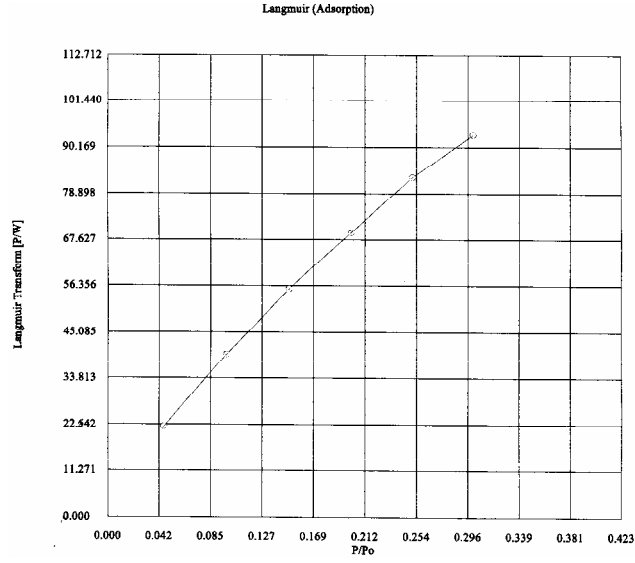
Şekil 6.52 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri



Şekil 6.53 1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.044035	8.233623
0.092236	15.005736
0.144076	21.412310
0.195572	27.293352
0.246572	32.434985
0.296491	36.952959
Slope = 113.530080	
Intercept = 4.274649	
Correlation Coefficient = 0.997074	
Langmuir Constant = 26.558925	
Total Surface Area in Cell = 6.009201 m ²	
Specific Surface Area = 30.674839 m ² /g	

Şekil 6.54 1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri

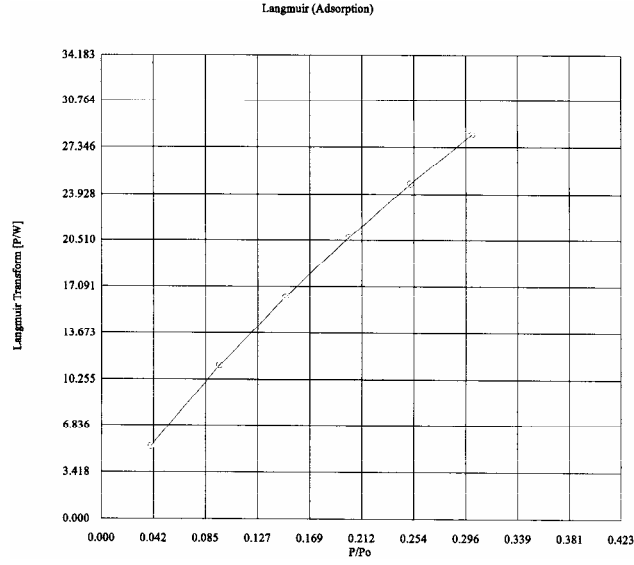


Şekil 6.55 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.046234	21.982714
0.097812	39.563792
0.149525	55.596906
0.200578	69.389217
0.250760	82.834158
0.300724	93.118207
Slope	= 280.282463
Intercept	= 11.568693
Correlation Coefficient	= 0.996883
Langmuir Constant	= 24.227668
Total Surface Area in Cell	= 1.350600 m ²
Specific Surface Area	= 12.425026 m ² /g

Şekil 6.56 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri

6.4.2. Doğal ve magnetik modifiye Bigadiç zeolitinin adsorpsiyon özellikleri



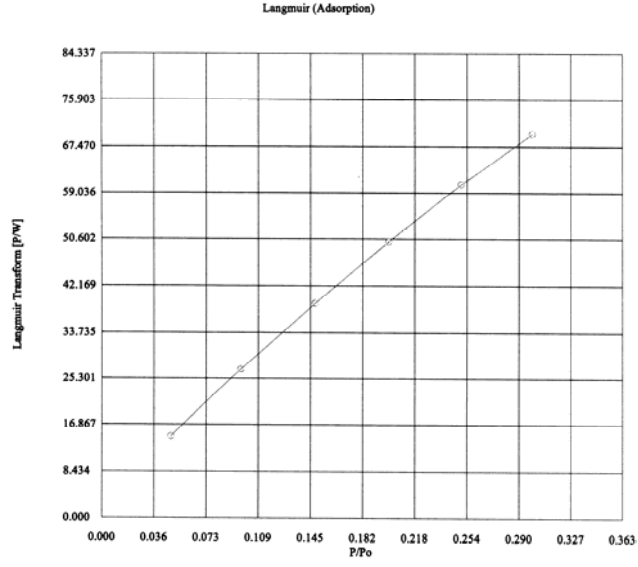
Şekil 6.57 Doğal Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.040560	5.312546
0.096379	11.274018
0.149758	16.285370
0.201261	20.689801
0.251526	24.669713
0.301775	28.222586

Slope	=	87.426457
Intercept	=	2.570090
Correlation Coefficient	=	0.997351
Langmuir Constant	=	34.016888

Total Surface Area in Cell	=	6.771724 m ²
Specific Surface Area	=	39.833673 m ² /g

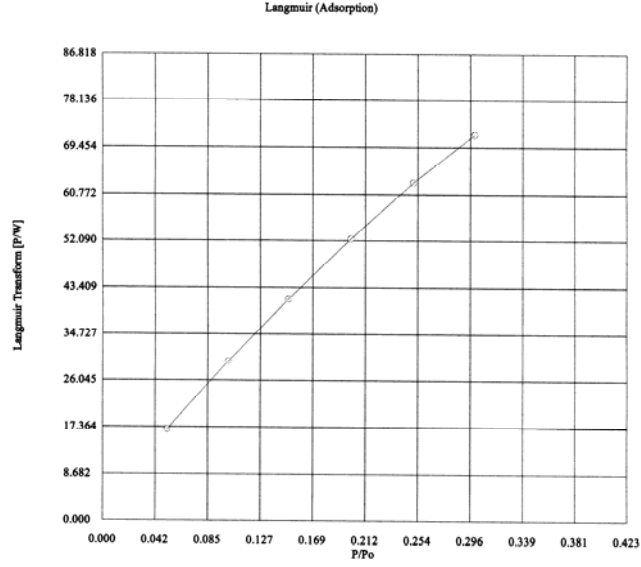
Şekil 6.58 Doğal Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri



Şekil 6.59 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.048156	14.756409
0.096964	26.949671
0.148707	38.989905
0.199812	50.067587
0.250107	60.532176
0.299944	69.687490
Slope = 218.419153	
Intercept = 5.503563	
Correlation Coefficient = 0.998723	
Langmuir Constant = 39.686866	
Total Surface Area in Cell = 4.351170 m ²	
Specific Surface Area = 15.944192 m ² /g	

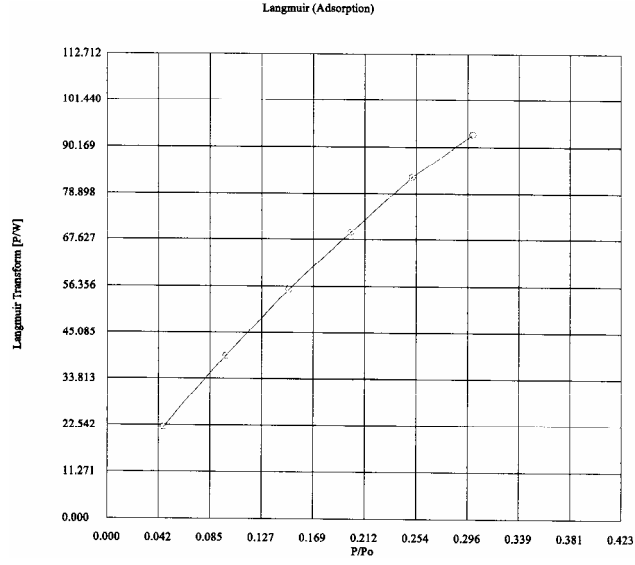
Şekil 6.60 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri



Şekil 6.61 1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.052329	16.935963
0.101753	29.605600
0.150156	41.226607
0.200465	52.385250
0.250640	62.898990
0.300086	71.705140
Slope = 221.691491	
Intercept = 6.796350	
Correlation Coefficient = 0.998179	
Langmuir Constant = 32.619197	
Total Surface Area in Cell = 2.891998 m ²	
Specific Surface Area = 15.708843 m ² /g	

Şekil 6.62 1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri

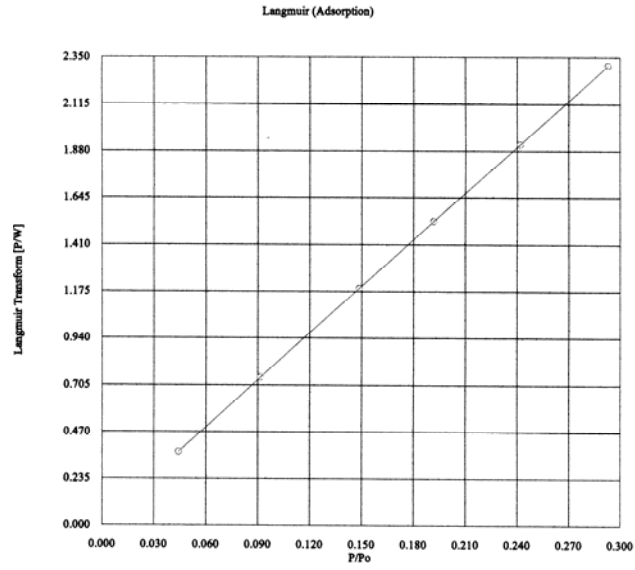


Şekil 6.63 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.046234	21.982714
0.097812	39.563792
0.149525	55.596906
0.200578	69.389217
0.250760	82.834158
0.300724	93.118207
Slope	= 280.282463
Intercept	= 11.568693
Correlation Coefficient	= 0.996883
Langmuir Constant	= 24.227668
Total Surface Area in Cell	= 1.350600 m ²
Specific Surface Area	= 12.425026 m ² /g

Şekil 6.64 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri

6.4.3. Saf ve magnetik modifiye 13X zeolitinin adsorpsiyon özellikleri

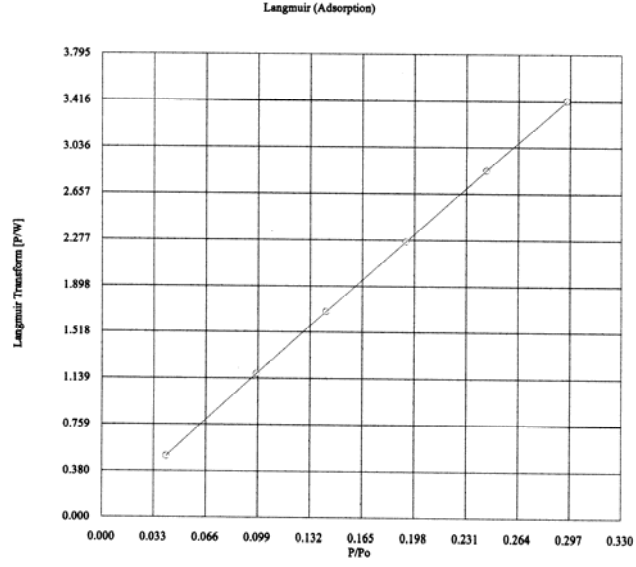


Şekil 6.65 Saf 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.044410	0.367190
0.091778	0.742948
0.148790	1.189415
0.191932	1.524753
0.241933	1.911718
0.293054	2.305713

Slope	=	7.792748
Intercept	=	0.026047
Correlation Coefficient	=	0.999987
Langmuir Constant	=	299.177726
Total Surface Area in Cell	=	168.254857 m ²
Specific Surface Area	=	446.892038 m ² /g

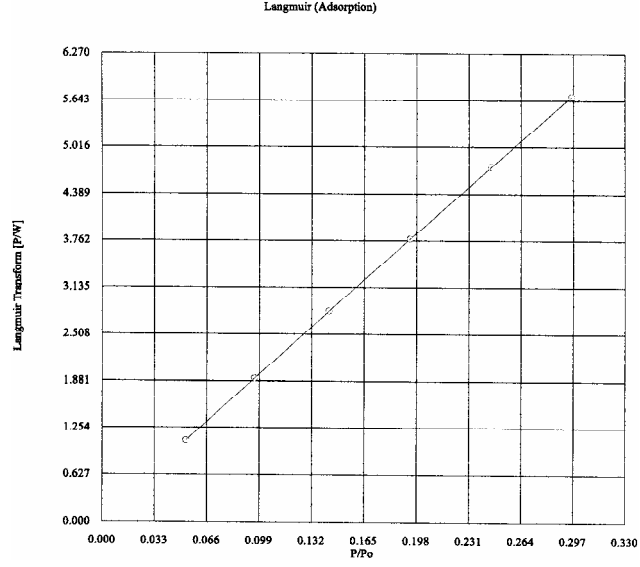
Şekil 6.66 Saf 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri



Şekil 6.67 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.041055	0.504281
0.098127	1.174156
0.142305	1.685083
0.192720	2.262836
0.243862	2.842986
0.294893	3.417049
Slope = 11.468972	
Intercept = 0.044793	
Correlation Coefficient = 0.999968	
Langmuir Constant = 256.046370	
Total Surface Area in Cell = 81.711365 m ²	
Specific Surface Area = 303.646831 m ² /g	

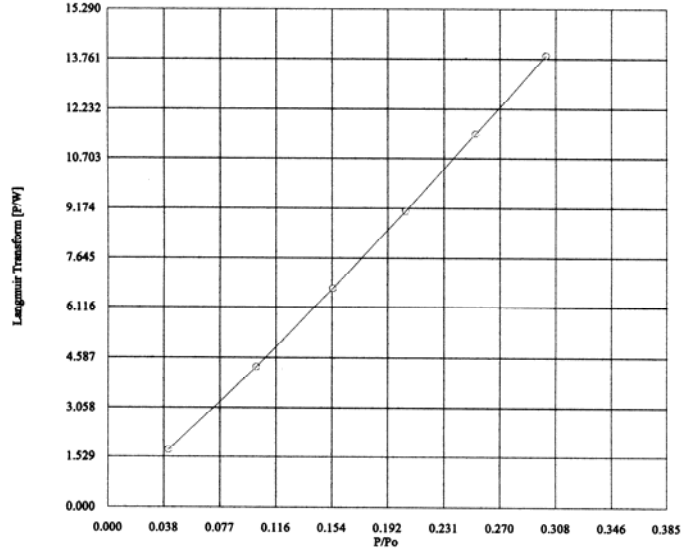
Şekil 6.68 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri



Şekil 6.69 1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.053042	1.075693
0.096146	1.914776
0.142995	2.813345
0.194026	3.782441
0.245273	4.744982
0.296244	5.694286
Slope	= 18.983090
Intercept	= 0.086019
Correlation Coefficient	= 0.999971
Langmuir Constant	= 220.684822
Total Surface Area in Cell	= 60.998337 m ²
Specific Surface Area	= 183.453639 m ² /g

Şekil 6.70 1/2 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri



Şekil 6.71 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon izotermi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.041791	1.726965
0.102120	4.289215
0.154644	6.689108
0.204661	9.078342
0.252779	11.442980
0.301430	13.853008

Slope	=	46.871237
Intercept	=	-0.413867
Correlation Coefficient	=	0.999556
Langmuir Constant	=	-113.251910
Total Surface Area in Cell	=	14.963951 m ²
Specific Surface Area	=	74.299658 m ² /g

Şekil 6.72 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin Langmuir adsorpsiyon verileri

Saf ve magnetik modifiye zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri 77K de azot gazı adsorpsiyonuyla incelenmiştir. Langmuir adsorpsiyon denkleminde göre elde edilen özgül yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları Çizelge 6.12' de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde bütün zeolit numunelerinde, saf zeolite katkı miktarı arttırıldıkça özgül yüzey alanlarının küçüldüğünü, ortalama gözenek çaplarının ise büyüdüğünü görebiliriz. Bu sonuçlar literatürle uyum içersindedir. Daha önce sentetik zeolitlerle yapılmış çalışmalarda da özgül yüzey alanının magnetik katkıyla azaldığı görülmüştür (Oliveira 2004). Özgül yüzey alanındaki

küçülmenin, katkılama sonucu zeolitin yüzeyinde tutunan magnetit parçacıklarının zeolitin dış yüzeyini kaplamak suretiyle tanecik yüzey alanını büyütmesi sonucunda olduğu düşünülmüştür. Magnetit katkısı arttıkça, yüzeyi kaplayan parçacıklarda çoğaldığından özgül yüzey alanları da giderek azalmıştır. Özgül yüzey alanı azalırken ortalama gözenek çapları da büyümüştür. Gözenek çaplarının büyümesinin, katkılama sonucu zeolitin yüzeyinde tutunan magnetit parçacıkların oluşturduğu manyetik alanın zeolitin kanalları içerisinde bulunan değişebilir katyonların oluşturduğu elektrik potansiyel ya da elektrik alan üzerine etki yapmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu etki magnetit katkılama oranı arttıkça daha da artmış ve ortalama gözenek çapları da buna paralel olarak büyümüştür.

Çizelge 6.12 Saf ve magnetik modifiye zeolitlerin adsorpsiyon verileri

Zeolit türü	Ortalama gözenek çapı(Å)	Özgül yüzey alanı (m²/g)
Doğal Gördes	62.77	69.66
1/1 katkılı Gördes	72.98	27.16
1/2 katkılı Gördes	76.41	30.67
1/3 katkılı Gördes	107.15	12.42
Doğal Bigadiç	58.73	39.83
1/1 katkılı Bigadiç	74.20	15.94
1/2 katkılı Bigadiç	90.56	15.70
1/3katkılı Bigadiç	94.58	12.42
Saf sentetik 13X	21.17	446.89
1/1 katkılı 13X	22.49	303.64
1/2 katkılı 13X	24.21	183.45
1/3 katkılı 13X	32.57	74.29

6.5. İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi

Gördes, Bigadiç ve 13X zeolit numunelerinin toplam katyon değişim kapasitelerinin tayini kolon yöntemi esas alınarak yapılmıştır.

6.5.1. Toplam katyon değişim kapasitesinin tayini

i) 8 cm çapında ve 100 cm yüksekliğinde cam kolona 63µm tane boyutuna sahip 1 gram zeolit örneği konulmuştur.

ii) 100ppm NaCl çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla, akış hızı 5 ml/saat olacak şekilde geçirilmiş, böylece zeolit örnekleri Na⁺ formuna dönüştürülmeye çalışılmıştır.

iii) Zeolit yüzeyindeki artık NaCl iyonlarını yapıdan uzaklaştırmak için kolondan birkaç kez deiyonize su geçirilmiştir.

iv) Kolonda bulunan Na⁺ formundaki zeolitten 100ppm KCl çözeltisi geçirilmiştir.

v) Bu işlem sonunda KCl çözeltisi içerisinde bulunan Na⁺ katyonlarının konsantrasyonları A. Ü. BİBAM da bulunan Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV ICP cihazı ile tayin edilerek,

$$K.D.K_t (\text{meg/g}) = \frac{V_{KCl} \cdot C_d}{m_z} \quad (6.7)$$

denklemini yardımıyla zeolitlerin toplam katyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir.

Burada;

V_{KCl} = KCl çözeltisinin hacmi (litre),

C_d = KCl çözeltisine geçen Na⁺ iyonlarının denge konsantrasyonu (meg/litre),

m_z = Zeolit miktarı (gram)'dır.

Na⁺ ve K⁺ katyonlarının yer değiştirmesi ile belirlenen doğal ve magnetik modifiye zeolitlerin K.D.K_t ları hesaplanmıştır.

Elde edilen katyon değişim kapasiteleri değerleri incelendiğinde katkılama oranı arttıkça KDK'nın saf haldeki değerine göre daha çok arttığı görülmüştür. En yüksek KDK değerlerine bütün numunelerde 3 katkılı olan magnetik

formlarda ulaşılmıştır. Bu artış miktarları literatürdeki bilgilerle uyum içersindedir.

Çizelge 6.13 Doğal ve Magnetik Modifiye Zeolitlerin Toplam Katyon Değişim Kapasiteleri

Zeolit Türü	Na konsantrasyonu (ppm)	Toplam Katyon Değişim Kapasitesi (meg,/g)	KDK₁ artış yüzdesi (%)
Doğal Gördes klinoptiloliti	22,3	2,23	-
1/1 katkılı Gördes klinoptiloliti	29,3	2,93	31,3
1/2 katkılı Gördes klinoptiloliti	35,3	3,53	58,3
1/3 katkılı Gördes klinoptiloliti	35,9	3,59	61
Doğal Bigadiç klinoptiloliti	21,2	2,12	-
1/1 katkılı Bigadiç klinoptiloliti	27,9	2,79	31,6
1/2 katkılı Bigadiç klinoptiloliti	30,2	3,02	42,4
1/3 katkılı Bigadiç klinoptiloliti	31,7	3,17	49,5
Saf 13X zeoliti	40,2	4,02	-
1/1 katkılı 13X zeoliti	42,7	4,27	6,2
1/2 katkılı 13X zeoliti	45,2	4,52	12,4
1/3 katkılı 13X zeoliti	49,4	4,94	22,9

Çizelge 6.13’ de görüldüğü gibi saf ve magnetik modifiye zeolitlerin toplam katyon değişim kapasiteleri arasındaki artış yüzdesi numuneye göre %6.2 ile %61

arasında değişmektedir. Her zeolit numunesinde katkılama oranı arttıkça toplam katyon değişim kapasitesi de artmıştır. Toplam katyon değişim kapasitelerindeki artış en çok 1/3 katkılama oranına sahip Gördes klinoptilolite en az da 1/1 katkılama oranına sahip sentetik 13X zeolitinde görülmüştür.

Katkılama oranı arttıkça gözenek yarıçapının büyüdüğü adsorpsiyon izotermelerinin verilerinden yararlanılarak görülmektedir (kesim 6.4). Gözenek yarıçapının büyümesi ise yapıya büyük iyonların da girebilmesi ve değişebilir iyonlarının sayısının artmasına yol açacaktır. Doğal olarak bu da toplam katyon değişim kapasitesinin artması anlamına gelebilir.

7. DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI VE ÖNERİLER

Gördes (Manisa) yöresi ve Bigadiç (Balıkesir) yöresine ait olan doğal zeolitlerin XRF ile kimyasal ve birim hücre analizleri sonucunda birim hücredeki atom miktarları ile Si/Al oranları tespit edilmiştir. Boles'in zeolitleri sınıflamasına göre Si/Al oranları höylandit ve klinoptilolit ayrımı için kullanılmaktadır. Boles, Si/Al oranı 4'ten küçük ise doğal zeolitin höylandit, 4'ten büyük ise klinoptilolit olarak tanımlanabileceğini belirtmiştir. Bu sınıflandırmaya göre, doğal zeolit numunelerinin Si/Al oranı 5,36 ve 5,33 olduğundan kullanılan numunelerin klinoptilolit olduğu sonucuna varılmıştır.

Doğal Gördes ve Bigadiç zeolitinin her ikisinde de DTA analizine göre 50⁰C ile 100⁰C aralığındaki endotermik pik, ısı alımı sonucunda yapıda bulunan adsorplanmış su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. TGA analizinde bu aralıkta meydana gelen kütle kaybı her iki zeolitte de DTA eğrisi ile uyumludur. Her iki doğal klinoptilolit numunesinde 30-800⁰C aralığındaki kütle kaybı %12 civarındadır. 800⁰C den sonra yapı çökmeye başlamaktadır. Çalışmada kullanılan diğer zeolit numunesi olan sentetik zeolit 13X, tanecik yüzeylerinde adsorplanan su moleküllerini 50-142⁰C aralığında atarak geniş ve yayvan bir endotermik pik oluşturmaktadır. Bu pikin geniş ve yayvan olması kristal yapısına bağlı suları yavaş yavaş ve uzun bir süreçte attığını göstermektedir. TGA eğrisinde 30-540⁰C aralığında yaklaşık olarak % 24,34 lük bir kütle kaybı söz konusudur. Bu kayıp doğal numunelerin kütle kayıplarının iki katıdır ve çok daha dar bir sıcaklık aralığında meydana gelmiştir.

Çalışmada kullanılan doğal zeolitlerin Langmuir modeline göre özgül yüzey alanları sırasıyla Gördes ve Bigadiç için 69,66m²/g ve 39,83m²/g, yoğunlukları ise 2,16g/cm³ ve 2,01g/cm³ olarak bulunmuştur. Sentetik 13X zeolitinin Langmuir modeline göre özgül yüzey alanı 446,89m²/g, yoğunluğu ise 1,86g/cm³ olarak bulunmuştur.

Doğal klinoptilolit numunelerinin ve sentetik 13X numunesinin toplam kation değişim kapasitelerinin tayini kolon yöntemi esas alınarak yapılmış, Na⁺ ve K⁺ kationlarının yer değiştirmesi ile K.D.K_t'si sırasıyla Gördes ve Bigadiç

klinoptiloliti için 2,23meg/g, 2,12meg/g ve 13X için ise 4,02meg/g olarak belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan klinoptilolit örnekleri doğal mineraller olması nedeniyle öncelikle XRD ve XRF analizleri ile numunenin içersinde bulunan safsızlıklar ve numunenin klinoptilolit içeriği tespit edilmiştir. Buna göre Gördes yöresinden alınan klinoptilolit numunesinde XRD spektrumundaki piklerin alanlarından yararlanılarak %83.29 klinoptilolit, %14.18 kuvarz ve %2,52 filipsit olduğu hesaplanmıştır. Benzer yöntemle diğer klinoptilolit numunesi olan Bigadiç yöresinden alınan numunenin de %83,81 klinoptilolit, %13,56 illit ve %2,60 kuvarz içerdiği hesaplanmıştır. Zeolitlerin magnetik modifikasyonu için kullanılan Sivas Divriği yöresinden alınan magnetit numunesi de aynı yöntemle incelenmiş ve numunenin %47,43 magnetit, %35,04 klinoklor ve %17,53 forsterit içerdiği hesaplanmıştır. XRD spektrumundaki piklerin alanlarından bulunan bu sonuçlar XRF sonuçlarıyla tamamen uyum içersindedir. Özellikle magnetitin XRF de elde edilen %47,5 olan değeri XRD deki piklerin alanlarıyla yapılan hesaplarda %47,43 olarak bulunmuştur.

Doğal ve sentetik zeolit numunelerine uygulanan magnetik modifikasyon işleminin sonucunda yeni oluşan modifiye zeolit formunda magnetit parçacıklarının nerede tutunduğunun anlaşılabilmesi için 30000 büyütme oranında SEM fotoğrafları çekilmiştir. Magnetik modifiye zeolitlerin aynı zamanda SEM cihazına bağlı olan EDX aparatı ile seçilen bazı bölgelerden EDX analizleri yapılmıştır. Bölgeler seçilirken fotoğraftaki kontrast farklılıklarına bakılarak seçim yapılmıştır. Bütün magnetik modifiye zeolitlerde bu analizlerin sonuçlarına göre, SEM fotoğraflarında zeolitın dış yüzeylerinde açık kontrasta sahip bölgelerde magnetitin yoğun olarak bulunduğu kontrast koyulaştıkça magnetit yoğunluğunun da giderek azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. Buna göre MMZ lerde magnetitin zeolit taneciklerinin dış yüzeylerinde tutunduğu sonucuna varılmıştır.

Magnetik modifikasyon işleminde, ağırlıkça üç farklı oranda (zeolit/magnetit) olacak şekilde sırasıyla 1/1, 1/2 ve 1/3 oranlarında MMZ ler üretilmiştir. Magnetik özellik kazanan zeolit numunelerinin beş farklı sıcaklıkta (15, 50, 150, 250, 300K) ve dört farklı magnetik alan değerinde (0,5; 0,7; 1 ve 1,5T) histeresiz eğrileri elde edilmiştir.

Magnetik ölçümler sonucunda her numune için en yüksek doyum mıknatıslanması değerine 1/3 katkılama oranına sahip olan MMZ de ve 1,5T lık magnetik alan şiddetinde ulaşılmıştır. Histeresiz eğrilerinden yararlanarak çizilen artık mıknatıslanma değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim grafikleri incelendiğinde sadece magnetik modifiye Gördes zeolitinin 1/3 katkılama oranına sahip numunesinde bariz bir artış görülmüş diğer numunelerin bütün formlarında katkılama oranının fazla bir etkisine rastlanamamıştır. Ayrıca bu grafiklerden çıkan diğer bir sonuç ise, bütün numunelerde en fazla artık mıknatıslanma değerleri 0.5T lık magnetik alan şiddetinde olduğudur. Bütün artık mıknatıslanma-sıcaklık grafiklerinde görülen diğer ortak nokta ise, 15K de alınan değer en yüksek değer olması ve 50K e kadar hızlı bir düşüşün ardından 300K e kadar hafif bir eğimle grafiğin artış göstermesidir. Sadece magnetik modifiye Bigadiç numunesinin üç formu bu kural dışında davranış sergilemiştir. Magnetik modifiye Bigadiç numunelerinin grafiklerindeki tek farklı nokta 250K den sonra 300K e kadar bir düşüş gösteriyor olmalarıdır.

Elde edilen histeresiz eğrilerinden yararlanarak zorlayıcı alanın sıcaklığa bağlı grafikleri çizdirilmiştir. Grafikler incelendiğinde, bütün magnetik modifiye zeolit formlarında, 15K deki en yüksek değerden 50K e kadar hızlı bir düşüşün ardından 300K e kadar hafif bir eğimle grafiğin artış göstermiş olduğu görülmüştür. Bu grafiklerde de aynı artık mıknatıslanma grafiklerinde olduğu gibi, en yüksek değerler 0.5T magnetik alan şiddeti uygulandığında elde edilmiştir. Çok az farkla da olsa bu değerleri sırasıyla 0.7T ve 1T da alınan değerler takip etmiştir. Hem artık mıknatıslanma hem de zorlayıcı alanın sıcaklığa bağlı çizilen grafiklerinde 15-50K arasındaki hızlı düşüş, magnetit parçacıklarının içersindeki domainlerin o bölgede düzensiz yönelimlere sahip olduklarını ve ancak 50K den sonra düzenli bir yönelime sahip olduklarını göstermektedir.

VSM de yapılan ölçümler sonucu çizdirilen histeresiz eğrilerinde grafiğin doğrusal bölgesinin doğru denklemi bulunarak oradan doğrunun eğim değerleri elde edilmiş ve bu değerlerle Kesim 6.3'de açıklanan hesaplamalar yapılmış ve buradan elde edilen μ_r değerlerinin üç farklı manyetik alan değeri (0.5T, 0.7T ve 1T) için sıcaklığa bağlı grafikleri çizilmiştir. Bu μ_r değerlerinin 1,1 ile 3,4

arasında değiştiği görülmüştür. Sivas Divriği bölgesinden alınan magnetit numunesi için bu değerler 1,2 ile 5,2 arasında değişmektedir.

Toz halindeki saf ve magnetik modifiye zeolitlerin adsorpsiyon zellikleri Quantachrome marka Nova 2200 model yüksek hızlı volumetrik sorpsiyon cihazında 77K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile incelenmiştir. Doğal ve magnetik modifiye zeolit numuneleri azot gazıyla adsorpsiyon işlemine tabi tutulmadan önce 3 saat ısıl aktiflenme işlemine tabi tutulmuştur. Bütün zeolitlerin önce saf haldeki adsorpsiyon özellikleri, azot adsorpsiyonu ile incelendikten sonra magnetik modifiye formlarına da aynı Şekilde azot adsorpsiyonu ile bakılmıştır. Azot adsorpsiyonu ile bütün numunelerin özgül yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları bulunmuştur.

Langmuir adsorpsiyon denklemine göre elde edilen özgül yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları izelge 6.12' de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde bütün zeolit numunelerinde, saf zeolite katkı miktarı arttırıldıkça özgül yüzey alanlarının küçüldüğünü, ortalama gözenek çaplarının ise büyüdüğünü görebiliriz. Bu sonuçlar literatürle uyum içersindedir. Daha önce sentetik zeolitlerle yapılmış çalışmalarda da özgül yüzey alanının magnetik katkıyla azaldığı görülmüştür (Oliveira 2004). Özgül yüzey alanındaki küçülmenin, katkılama sonucu zeolitin tanecik yüzeylerinde tutunan magnetit parçacıklarının zeolitin dış yüzeyini kaplamak suretiyle tanecik yüzey alanını büyütmesi sonucunda olduğu düşünülmüştür. Magnetit katkısı arttıa, yüzeyi kaplayan parçacıklar da çoğaldığından özgül yüzey alanları da giderek azalmıştır. Özgül yüzey alanı azalırken ortalama gözenek çapları da büyümüştür. Gözenek çaplarının büyümesinin, katkılama sonucu zeolitin yüzeyinde tutunan magnetit parçacıkların oluşturduğu manyetik alanın zeolitin kanalları içersinde bulunan değişebilir kationların oluşturduğu elektrik potansiyel ya da elektrik alan üzerine etki yapmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu etki magnetit katkılama oranı arttıa daha da artmış ve ortalama gözenek çapları da buna paralel olarak büyümüştür.

Na⁺ ve K⁺ kationlarının yer değiştirmesi ile belirlenen doğal ve magnetik modifiye zeolitlerin K.D.K_t ları, Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV ICP cihazı ile yapılan konsantrasyon ölçümlerinin sonuçları

kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen toplam katyon değişim kapasitesi değerleri incelendiğinde katkılama oranı arttıkça KDK_t nın saf haldeki değerine göre daha çok arttığı görülmüştür. En yüksek KDK_t değerlerine bütün numunelerde 1/3 katkılama oranına sahip olan magnetik formlarda ulaşılmıştır. MMZ deki magnetit katkılama oranı arttıkça gözenek yarıçapının büyüdüğü adsorpsiyon izotermelerinin verilerinden yararlanılarak görülmektedir (kesim 6.4). Gözenek yarıçapının büyümesi ise yapıya büyük iyonların da girebilmesi ve değişebilir iyonlarının sayısının artması anlamına gelebilir. Doğal olarak bu da toplam katyon değişim kapasitesinin artmasına yol açacaktır. Bu artış miktarları literatürdeki bilgilerle uyum içersindedir. Çizelge 6.13' de verildiği gibi saf ve magnetik modifiye zeolitlerin toplam katyon değişim kapasiteleri arasındaki artış yüzdesi numuneye göre %6.2 ile %61 arasında değişmektedir. Her zeolit numunesinde katkılama oranı arttıkça toplam katyon değişim kapasitesi de artmıştır. Toplam katyon değişim kapasitelerindeki artış en çok 1/3 katkılama oranına sahip Gördes klinoptilolitinde en az da 1/1 katkılama oranına sahip sentetik 13X zeolitinde görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışmanın ilk aşamasında, doğal ve sentetik zeolitlerden magnetik modifiye zeolitler üretilmiş ve üretim yönteminin olumlu sonuç verip vermediği SEM, EDX gibi teknikler yardımıyla incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında MMZ lerin adsorpsiyon, iyon değişimi ve magnetik özellikleri modifiye edilmemiş durumdaki numunelerin sonuçlarıyla kıyaslayarak incelenmiştir.

Bu çalışma, magnetik modifiye zeolitteki faz geçişlerini daha iyi anlamak için VSM ile yapılan magnetik ölçümlerde, daha fazla sıcaklık değeri ve daha düşük magnetik alan şiddeti değerlerindeki sonuçlar alınarak genişletilebilir. Bu çalışmada hem katkılamanın uygulandığı klinoptilolitler, hem de katkılama materyali olan magnetitin doğal ve de ülkemiz kaynaklarından sağlanabilmesi, çalışmanın ülkemiz ekonomisine de olumlu katkı sağlayabileceği anlamına gelmektedir. Diyaliz işlemlerinde ürenin tutulması için büyük gözenekli zeolitlerden yararlanılmasının yerinde olacağı görüşü bu konudaki öncü çalışmalarda belirtilmiştir (Yörükoğulları ve ark. 1991). Daha sonra, bu amaca yönelik olarak, büyük gözenekli zeolitlerin yerçekimsiz ortamda üretilmesi

konusunda Prof.Dr. Nurcan Ba ve arkadaşlarının NASA’da yürüttüğü proje çalışması gündeme gelmiştir. Bu proje kadar iddialı olmasa da, çok daha düşük maliyete sahip bu çalışmanın geliştirilerek, diyaliz sıvısındaki ürenin tutulmasında nasıl sonuç vereceğinin incelenmesi ilgi çekici olabilir. Bunun yanı sıra büyük organik moleküllerin tutulmasına yönelik moleküler elek üretimine de bu tezde uygulanan yöntem bir alternatif oluşturabilir.

KAYNAKLAR

- Acar, C., (1998), *Yem katkı maddesi olarak zeolit kullanımının yumurta özelliklerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Ackley, M.W., Giese, R.F. ve Yang, R.T. (1992), "Clinoptilolite: Untapped Potential for Kinetic Gas Separations", *Zeolites*, **12**, 780-788.
- Adams, B. A. , Holmes, E. L. (1935), *J. Soc. Chem. Ind.*, **54**, 1.
- Ames L.L. (1960), "The Cation Sieve Properties of Clinoptilolite", *The American Mineralogist*, **45**, 689-700.
- Armbruster, T. ve Gunter, M.E. (2001), "Crystal structures of natural zeolites, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications", (Ed: Bish, D.L. ve Ming, D.W.), Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry, **45**, 1-57.
- Barrer, R.M. (1978), *Zeolites and Clay Minerals As Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London.
- Barrer, R.M. (1986), *Proc. 7th International zeolite Conference*, 119.
- Başarı, A. ve Akyüz, T. (1997), "Zeolit ve Pomza Taşının Stronsiyum Soğurmasının İncelenmesi", *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı* (Ed: Işık, İ.), Ekspres Matbaası, Kütahya, 125-129.
- Bauman, W. C. , Eichhorn, J. (1947), *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2830.
- Berkem, A. ve Baykut, S. (1980), *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi, Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Bish, D. L. (1984), "Effects of exchangeable cation composition on the thermal expansion/contraction of clinoptilolite", *Clays and Clay Minerals*, **32** (6), 444-452.
- Bish, D, L. ve Carey, J.W. (2001), *Thermal behavior of natural zeolites, Natural Zeolites: Occurance, Properties, Applications* (Ed.:Bish, D.L. ve Ming, D.W.), Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry, No:**45**, 69-116.
- Boles, J.R. (1972), "Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites", *Amer. Mineral.*, **57**, 1463-1493.

- Booker, N. A., Keir, D., Priestley, A., Ritchie, C. D., Sudarmana, D. L., Woods, M. A. (1991), "Sewage clarification with magnetite particles", *Water Sci. Technol.*, **123**, 1703-1712.
- Breck, D.W. (1974), *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York, 771.
- Breck, D.W. (1984), *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Uses*, (Ed: Robert, E.) Krieger Publ. Com., Malabar, No.10, 392-409.
- Breck, D.W. (1984), *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger Publ. Com., Florida, U.S.A.
- Capek, L., Kreibich, V., Dedecek, J., Grygar, P., Wichterlova, B., Sobalik, Z., Martens, J. A., Brosius, R., Tokarova, V. (2005), "Analysis of Fe species in zeolites by UV-VIS-NIR, IR spectra and voltammetry. Effect of preparation, Fe loading and zeolite type", *Microporous and Mesoporous Materials*, **80**, 279-289.
- Chelischev, N, F., Martynova, N. S., Fakina, L.K. ve Berenshtein, B.G. (1994), *Ion Exchange of Heavy metals on Clinoptilolite*, Dokl. Akad. Nauk. SSRR, **217**, 1140-1141.
- Chojnacki, A., Chojnacka, K., Hoffman, J., Gorecki, H. (2004), *The application of natural zeolites for mercury removal from laboratory tests to industrial scale*, *Minerals Engineering*, **17**, 933-937.
- Ciambelli, P.ve Corbo, P. (1985), *Ammonia Removal from Municipal Water by Philipsite, Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application*, Elsevier, Amsterdam, **24**, 539.
- Cronstedt, A. F. (1756), *Kongl Vetenskaps Academiens Handlingar Stockholm*, **17**, p 120.
- Çetinel, G., Esenli, F. ve Baş, H. (1996), *Diğer Endüstri Mineralleri 1, Yeni 5 yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyon raporu*, D.P.T. Raporu, No:2421, Ankara.
- D'Alelio, G. F. (1945), General Electric Co., U.S. Patent 2,366,007.
- Dikmen, S., (2007), *HDTMA-Zeolitinin hazırlanması ve sulu çözeltiden nitrat adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.

- Dorfner, K.D. (1977), *Ion Exchangers: Properties and Applications*, Ann. Arbor, Michigan.
- Douglas, M.R. (1983) *Diffusion in A, X and Y Zeolites*, American Chemical Society, **218**, 345-366.
- Dyer, A. (1992), *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, **80**, John Willey.
- D.P.T. Raporu, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyon Çalışma Grubu, *Genel Endüstri Mineralleri II (Mika, Zeolit, Lületaş)*, Ankara, 56-75 (2001).
- Elizondo, N.V., Ballesteros, E. ve Kharisov, B.I. (2000), *Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites*, Appl. Radiat. Isot. Engl., **52**, 27-30.
- Erdem, E., Karapinar, N. ve Donat, R., (2004), *The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 309-319.
- Ersoy, B., (2000), *Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit İle Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Esenli, F., (1992), *Gördes Çevresindeki Neojen Serilerin ve Zeolitleşmenin Jeolojik, Minerolojik ve Jeokimyasal İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Faghlihan, H., Granadi, M., M. ve Kazemian, H. (1999), *The Use of Clinoptilolite and Its Sodium Form for Removal of Radioactive Cesium and Strontium from Nuclear Wastewater*, Applied Radiation and Isotopes, **50**, 655-660.
- Flanigen, M. (1991), Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective, in: *Introduction to Zeolite Science and Practies* (eds. H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen), 13-35, Elsevier, Amsterdam.
- Flory, P. J. (1953), *Principles of Polymer Chemistry*, Chaps X-XII, Cornell Univ. Press.
- Gans, R. (1905), *Jahrb. Preuss. Geol. Landenstalt*, **26**, 179.

- Gottardi, G. ve Galli, E. (1985), *Natural Zeolites*, Springer Verlag, Berlin, Germany.
- Gregor, H. P. (1951), *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 642.
- Griffiths, D. J., *Elektromagnetik Teori*, Arte Yayıncılık, İstanbul, 1996.
- Hayt, W. H. J., *Engineering Electromagnetics*, McGraw-Hill Company, Singapore, 1989.
- <http://www.iza-structure.org/databases>
- <http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas/data/picturesHEU>
- http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas_pdf/HEU.pdf
- <http://www.icnz.lanl.gov/Images/pictures.html>
- Harm, F., Rümpler, A. (1903), *5th Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, 59.
- Henneberg, W., Stahmann, F. (1858), *Am. Chem. Pharm.*, 107, 152.
- Jorgensen, T. C. ve Weatherley, L.R. (2003), “Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants”, *Water Research*, **37** (8), 1723-1728.
- Karakaya, M.Ç. (2006), *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*, Bizim Büro Basım Evi, s.439.
- Katchalsky, A. (1954), *Progr. Biophys.*, **4**, 1.
- Kazan, Ö., (2007), *Topraktaki çinko eksikliğinin giderilmesinde doğal zeolitin kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Kielland, J. (1935), *J. Soc. Chem. Ind.*, **54**, 232.
- Kimura, K., Masahiko, N., ve Yoshimasa, W. (2002), “Nitrate Removal by a Combination of Elemental Sulfur-Based Denitrification and Membrane Filtration”, *Water Research*, **36** (7), 1758-1766.
- Kirov, G.N. ve Terziski, G. (1997), “Comparative Study of Clinoptilolite and Zeolite A as Antimicrobial Agents”, *Natural Zeolites 95 Sofia*, (ed: Kirov, G.N., Filizova, L. ve Petrov, O.), Pensoft, Sofia, Bulgaria, 133-141.
- Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T. ve Ayok, T. (2001), *M.A.M. Raporu* No: KM 362 Kocaeli.
- Kumbasar, I. (1977), *Silikat Mineralleri*, İstanbul Üniversitesi, Maden Fakültesi, 181.

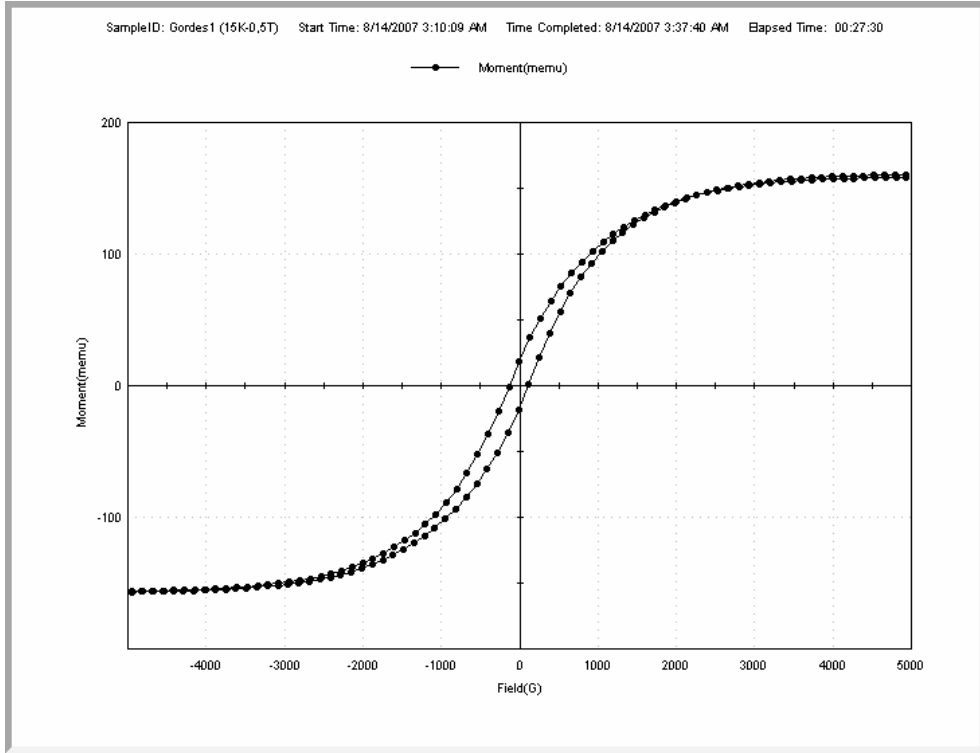
- Lazare, L., Sundheim, B. R., Gregor, H. P. (1956), *J. Phys. Chem.*, **60**, 641.
- Lenberg, J. (1870), *Z. Deut. Geol. Ges.*, **22**, 365.
- Li, Z., Willms, C.A. ve Kniola, K. (2003), "Removal of anionic contaminants using surfactant-modified palygorskite and sepiolite", *Clays and Clay Minerals*, **51**, 445-451.
- Maxwell, I. E., Stork, W. H. J. (1991), "Hydrocarbon Processing With Zeolites", *In introduction to zeolite science and practies* (Eds. H. Van Bekkum, E. M. Flanigen and J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, 571-630.
- Meier, W.M. (1968), *Zeolite Structures*, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, 10-27, London.
- Moore, D. S., Reynolds, R. C. (1997), *X Ray Diffraction and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, Oxford, 298-329.
- Mumpton, F.A. (1977), *Natural Zeolites: Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, (Ed: Mumpton, F.A.), Mineralogical Society of America, New York, **4**, 1-15.
- Mumpton, F.A. (1978), *Natural Zeolites: Occurence, Properties and Use* (eds:L.B. Sand and F.A. Mumpton), Pergamon Press, Oxford, 1-27.
- Nah, In Wook, Hwang, Kyung-Yub, Shul, Yong-Gun (2007), *A Simple Synthesis of Magnetically Modified Zeolite*, *Powder Technology*, **177**, 99-101.
- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Sapag, K., Garg, V. K., Lago, R. M. (2003), "Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water", *Appl. Clay Sci.*, **22**, 169-177.
- Oliveira, L. C. A., Petkowicz, D. I., Smaniotto, A., Pergher, S. B. C. (2004), "Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water", *Water Reseaarch*, **38**, 3699-3704.
- Orbell, J. D., Godhino, L., Bigger, S. W., Nguyen, T. M., Ngeh, L. N. (1997), "Oil spill remediation using magnetic particles", *J. Chem. Edu.*, **74**, 1446.
- Orhun, Ö., ve Yörükoğulları, E. (1997), "Increasing the Effective Energy Storage Capacity of Natural Zeolite From Balıkesir-Turkey", *Natural Zeolites 95*, (Ed: Kirov, G., Filizova, L., Petrov, O.) Pensoft, Sofia, Bulgaria, 161-164.
- Orhun, Ö. (1997), *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.

- Orhun, Ö. (2000), *Doğal zeolitlerden baca gazı filtresi yapılması*, A.Ü.B.A.P. Proje Paporu, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Orhun, Ö. (2007), Üçbaşı ve Ahırözü-Eskişehir Yörelerinden Alınan Kil Numunelerinin Isıl Analiz ve XRD Analiz Sonuçlarının Karşılaştırılması, XIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Isparta, 110-113.
- Osmanlıoğlu, A.E. (2006), "Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey", *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 332-335.
- Othmer, K. (1984), *Encyclopedia of Chemical Technology*, **10**, John Wiley & Sons, New York.
- Peric, J., Trgo, M. ve Vukojevic, M.N. (2004), "Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms", *Water Research*, **38** (7), 1893-1899.
- Petridis, D., Bourlinos, A. B., Zboril, R. (2003), "A simple towards magnetically modified zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, **58**, 155-162.
- Rice, S. A., Harris, F. E. (1956), *Z. Physik. Chem.*, **8**, 207.
- Quanchang, Z., Mingdi, S., Changlu, D., Huarui, Y., Qixing, Z. ve Zhuo, Z. (1985), *Use of Clinoptilolite in Paper Industry as Filler of Paper, Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application* (Ed: Drzaj, B., Hocevar, S., Pejovnik, S.), Elsevier, Amsterdam, **24**, 531-538.
- Safarik, I., Safarikova, M., Buricova, V. (1995), "Sorption of water soluble organic dyes on magnetic poly (oxy-2,6-dimethyl-1,4-phenylene)", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 1448-1456.
- Sarikaya, Y. (1993), *Fizikokimya (2)*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Sarikaya, Y. (1997), *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Semmens, M.J. (1984), *Cation-exchange properties of natural zeolites, zo-agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture* (Ed. Pond, W.G., Mumpton, F.A.), Wesview Press, Colorado.
- Serbest, D. (1999), *Doğal zeolitlerin hafif yapı endüstrisinde kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

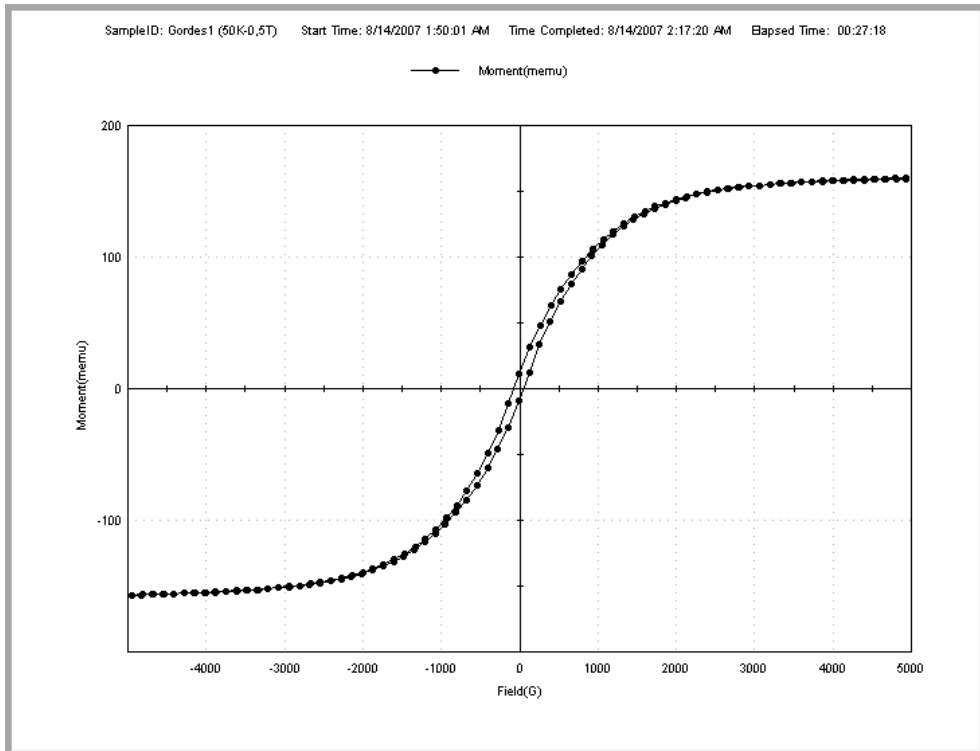
- Sersale, R. (1985), *Natural Zeolites: Processing, Present and Possible Applications, Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application*, Elsevier, Amsterdam, **24**, 503-512.
- Serway, R. A., Fen ve mühendislik için fizik 2 Elektrik-manyetizma ve optik, Palme yayıncılık, Ankara, 1996.
- Shen, Y.H. (2003), "Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics", *Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **232**, 143-149.
- Sing, K.S.W. (1985), "Reporting Physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pur. and Appl. Chem.*, **57**, 603-619.
- Sing, K. S. (1994), "Ground water monitor", *Technol. Profile*, **21**, 60.
- Sirkecioğlu A. (1993), *Bigadiç klinoptilolit rezervinin (NH₄)⁺ değişimi ve CO₂ adsorpsiyonu yardımıyla karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Taşal, E., Kılıçkaya, S., Yörükoğulları, E., Orhun, Ö. (1992), Doğal Zeolit Klinoptilolitle Ürenin İyon Değişimi, *Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dergisi*, IV, **2**, 129-134.
- Tchernev, D.I., (1983), *Use of Natural Zeolites in Solar Refrigeration, Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture* (Ed. W.G. Pond and F.A. Mumpton), Westview Press, Boulder, Colorado, 273-280.
- Thomson, H. S. (1850), *J. Royal Agricul. Soc. Engl.*, **11**, 68.
- Tsitsishvili, G.V. (1992), *Natural Zeolites*, 4-17, Ellis Horwood.
- Torri, K. (1978), *Utilization of Natural Zeolites in Japan, Natural Zeolites; Occurrence, Properties, Use* (Ed. Sand, L.B. and Mumpton, F.A.), Pergamon Pres, Elmsford, New York, 441-450.
- Ünalı, T. (1995), *Bigadiç yöresi doğal zeolitin iyon değiştirilmiş formlarının CO₂ adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, Eskişehir.

- Ünalđı, T. (2002), Bazı Doğal Klinoptilolitlerin Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Proje No:199819018, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Vanselow, A. P. (1932), J. Am. Chem. Soc., **54**, 1307.
- Verwey, E. J. W., Overbeek, J. T. G. (1948), “*Theory of Stability of Lyophobic Colloids*” chap. 4, Elsevier, New York.
- Way, J. T. (1850), J. Royal Agricul. Soc. Engl., **11**, 313.
- Wiegner, G. (1912), J. Landwirtsch., **60**, 111.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997), *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Yörükoğulları, E., Taşal, E. ve Orhun, Ö. (1991), “Hemodiyaliz Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitlerle Rejenerasyonu”, *VI. Ulusal Kil Sempozyumu*, (Ed: Muhsin Zor) Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Yörükoğulları, E. (1997), *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 1-58.
- Yörükoğulları, E. (2006), Bazı yerli doğal zeolitlerin karayollarında buz/kar çözücü olarak kullanılması, Proje No:031052, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Yörükoğulları, E. (2006), Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamaları, Proje No:041040, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

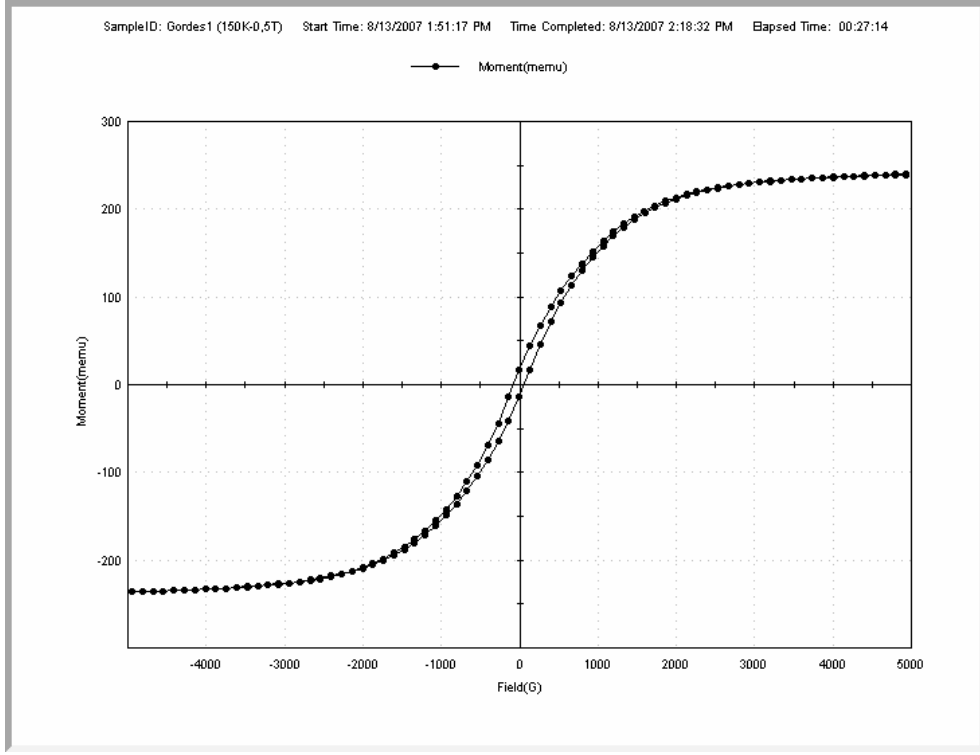
EK-1. Magnetik Modifiye Zeolitlere Ait Histeresiz Eğrileri



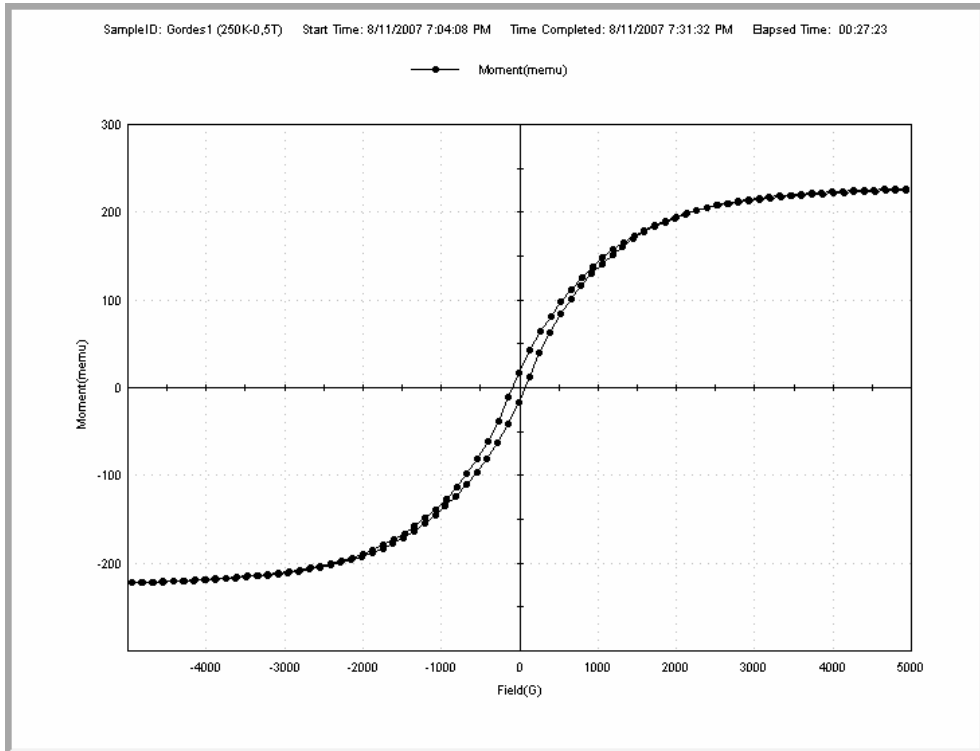
Ek-1.1 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin 15K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



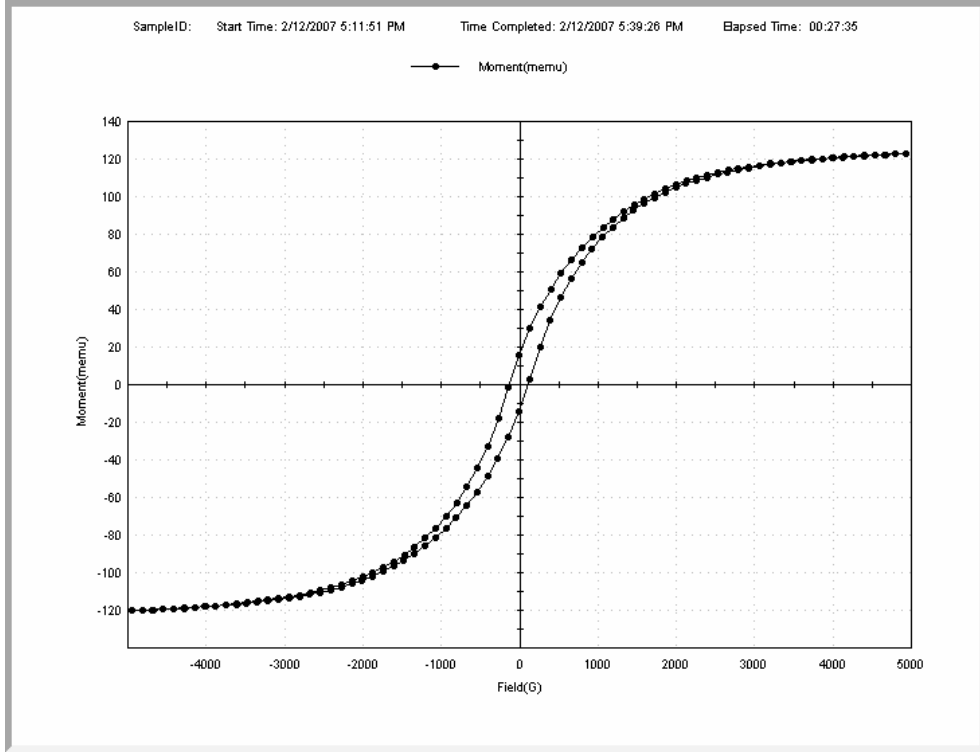
Ek-1.2 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin 50K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



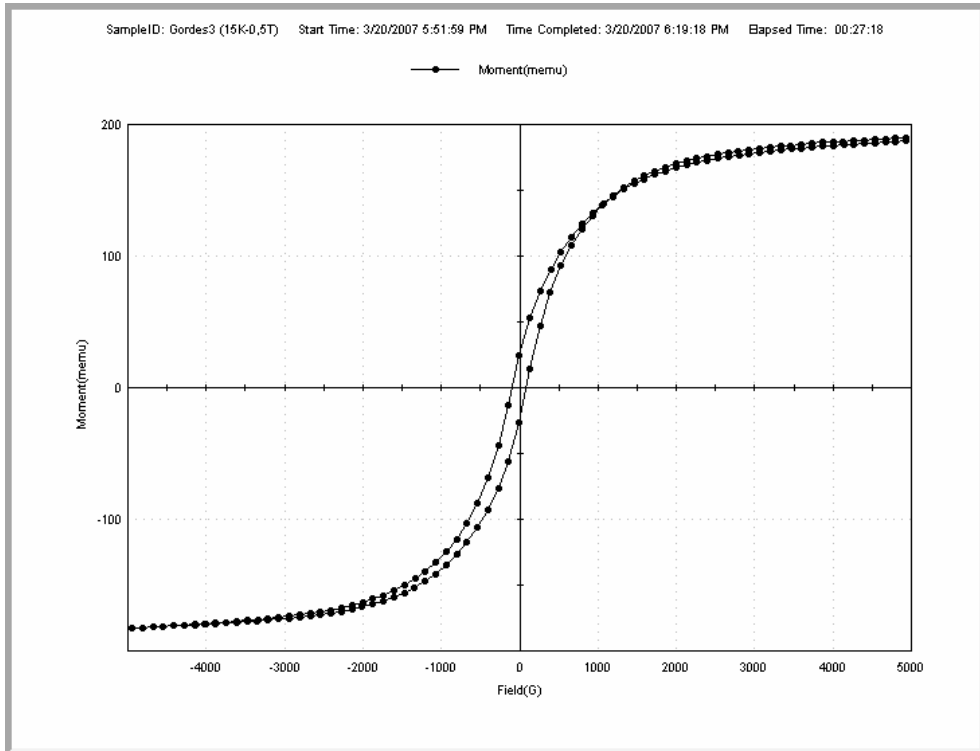
Ek-1.3 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gordes klinoptilolitinin 150K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



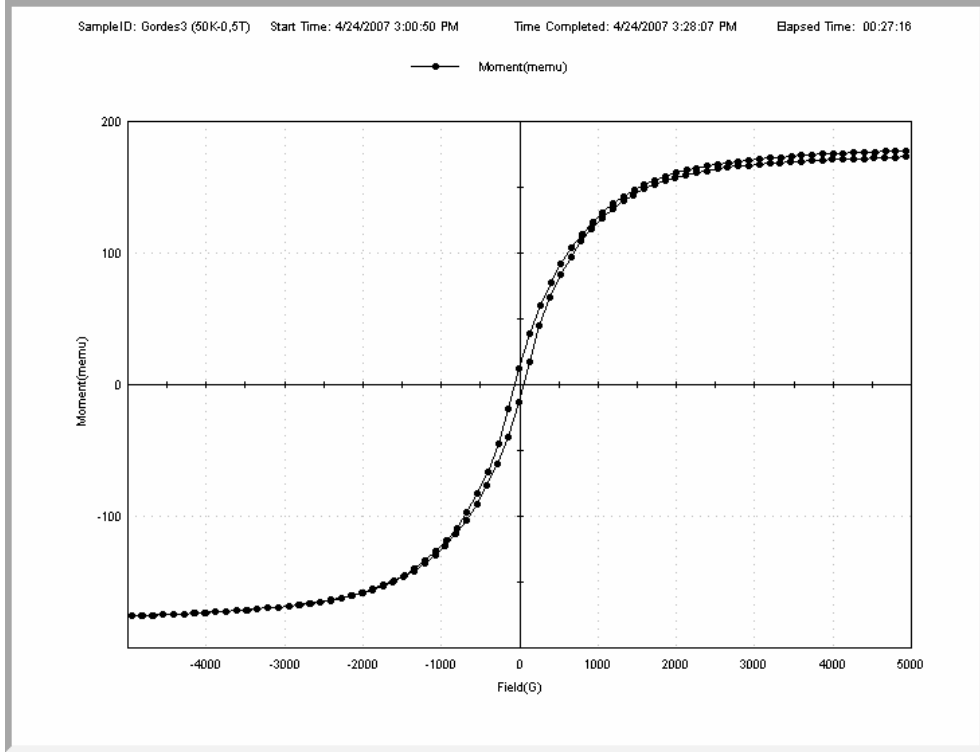
Ek-1.4 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gordes klinoptilolitinin 250K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



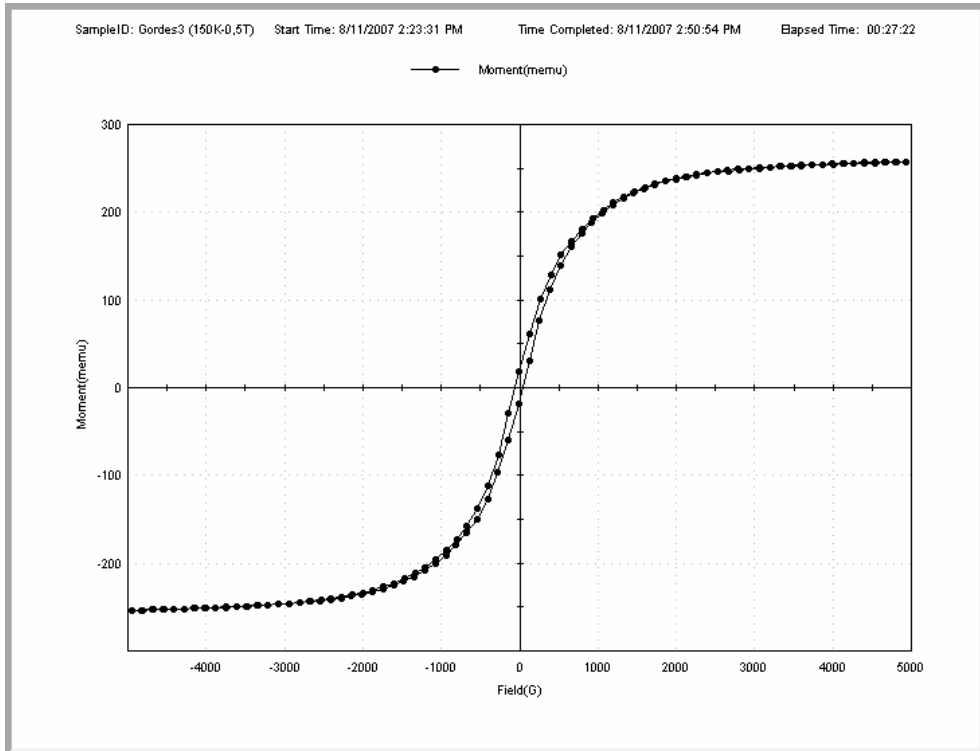
Ek-1.5 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin 300K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



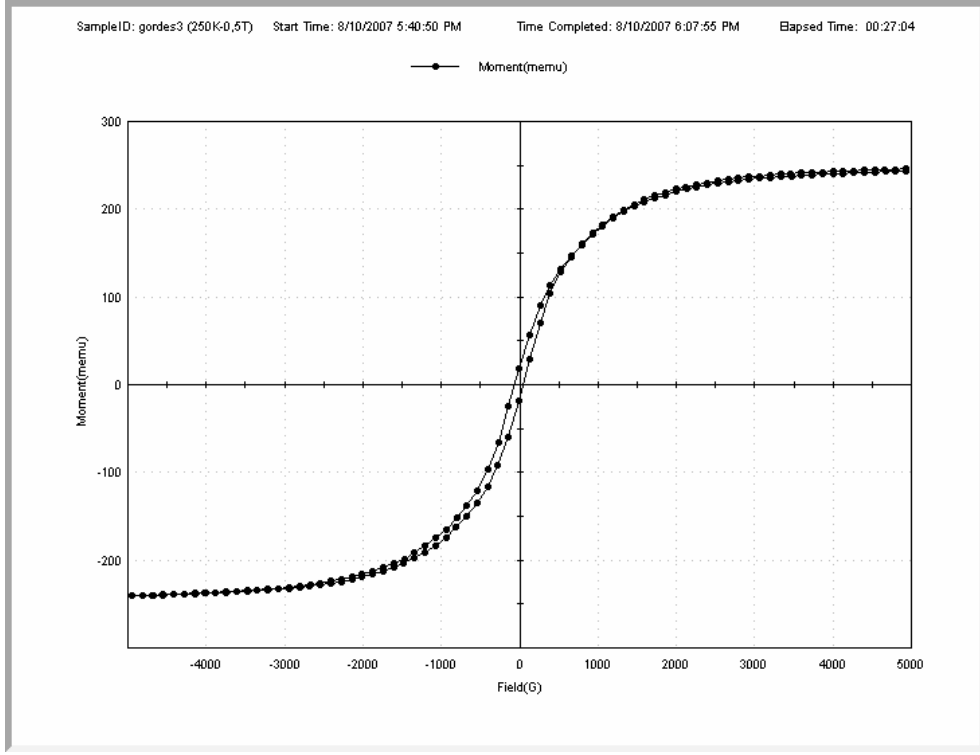
Ek-1.6 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin 15K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



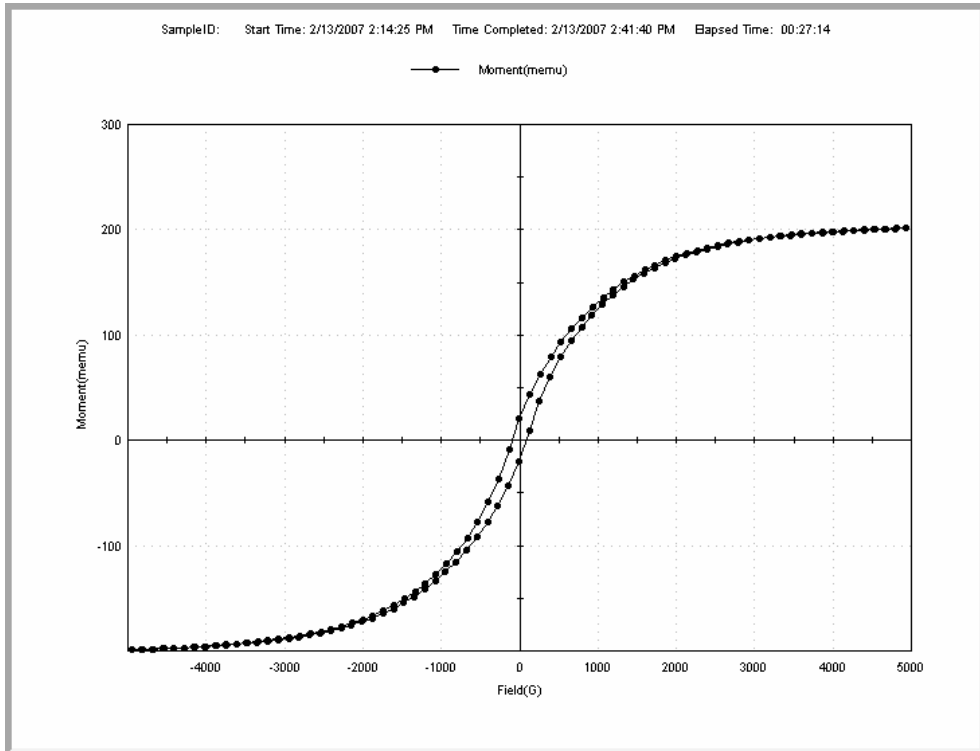
Ek-1.7 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin 50K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



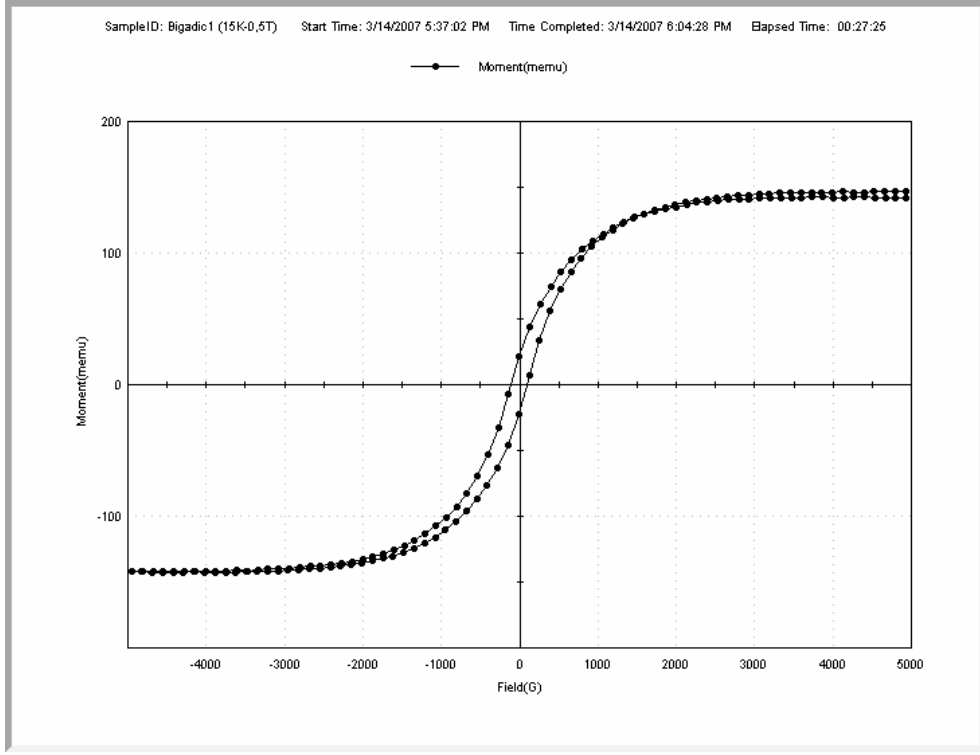
Ek-1.8 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin 150K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



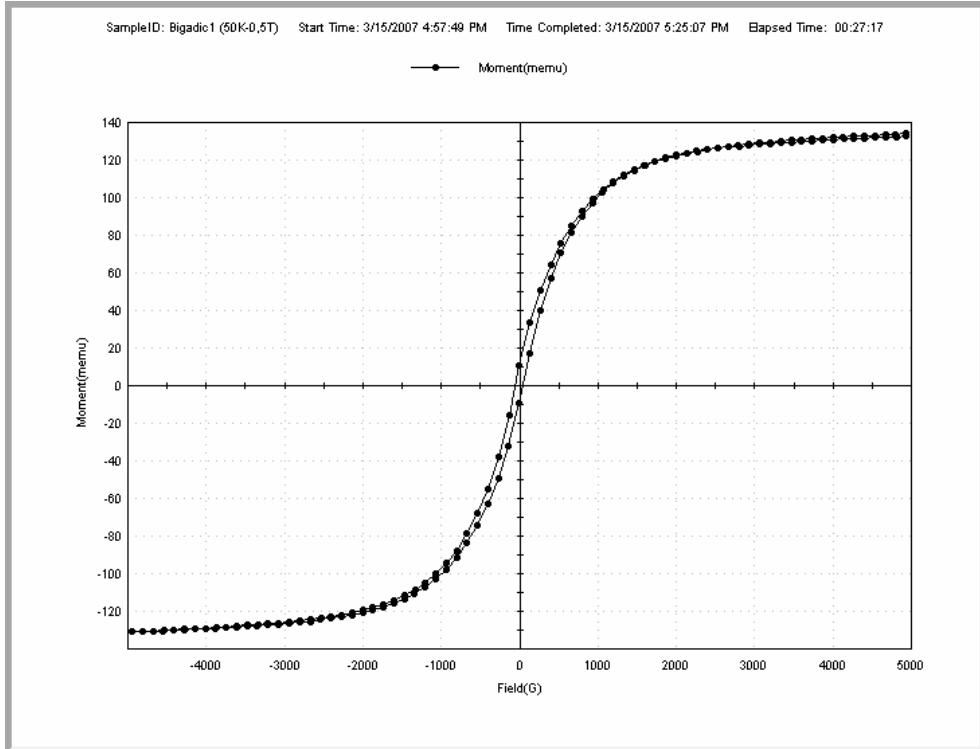
Ek-1.9 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin 250K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



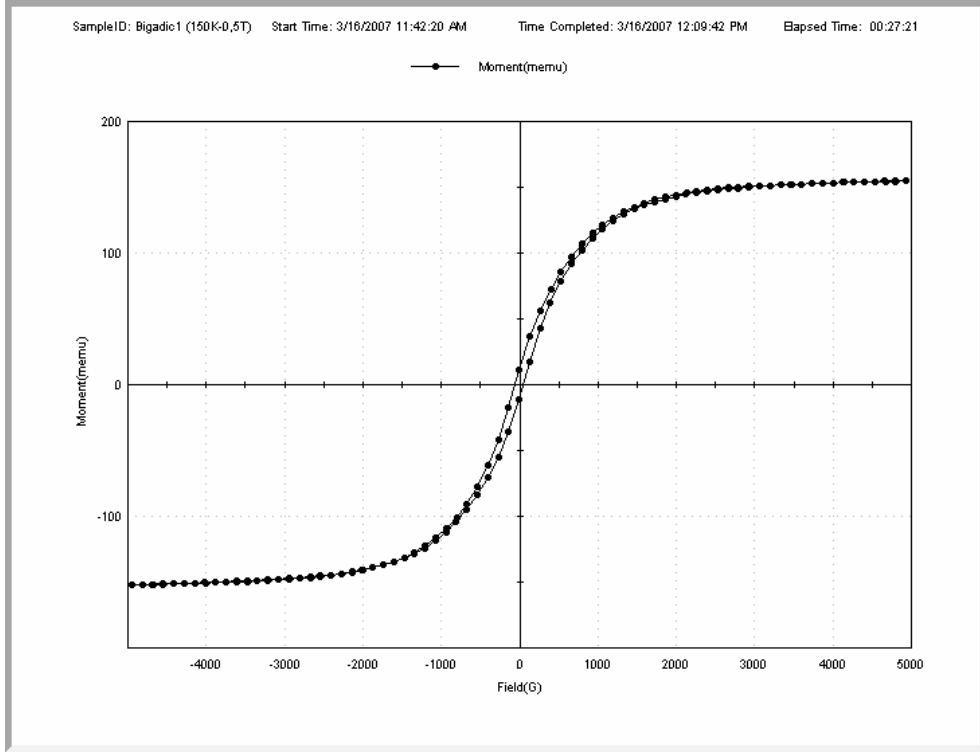
Ek-1.10 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin 300K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



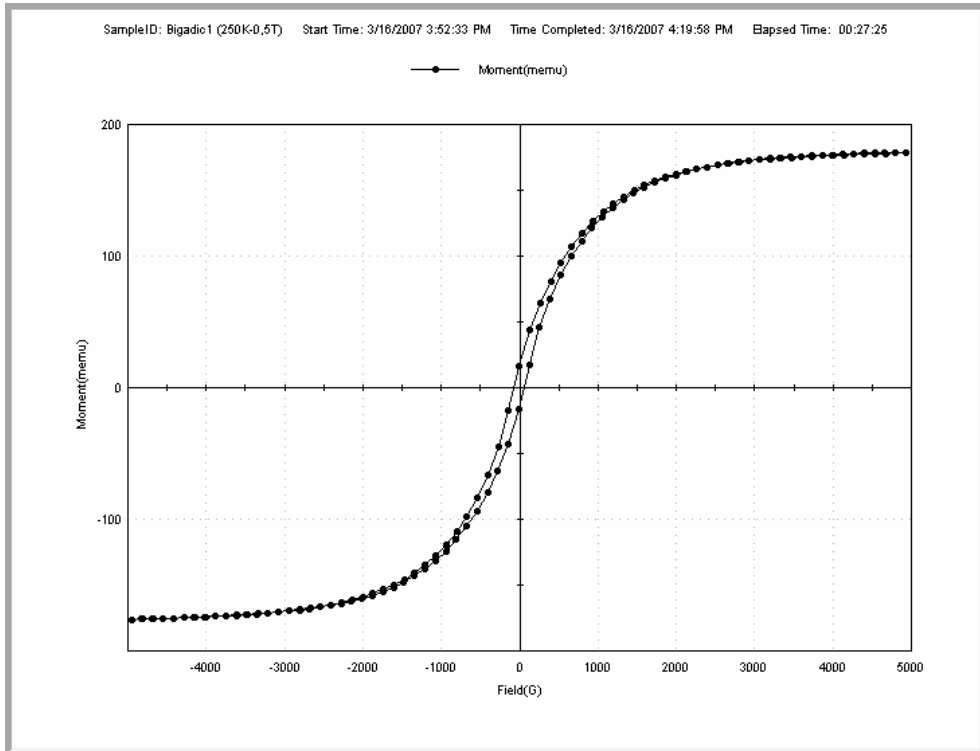
Ek-1.11 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 15K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



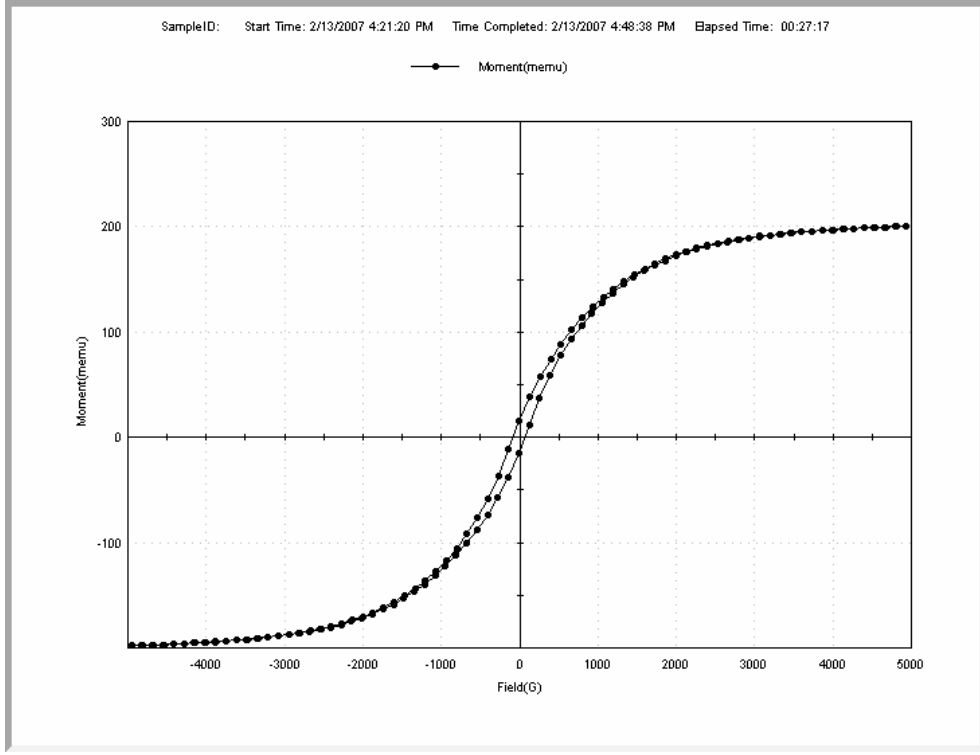
Ek-1.12 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 50K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



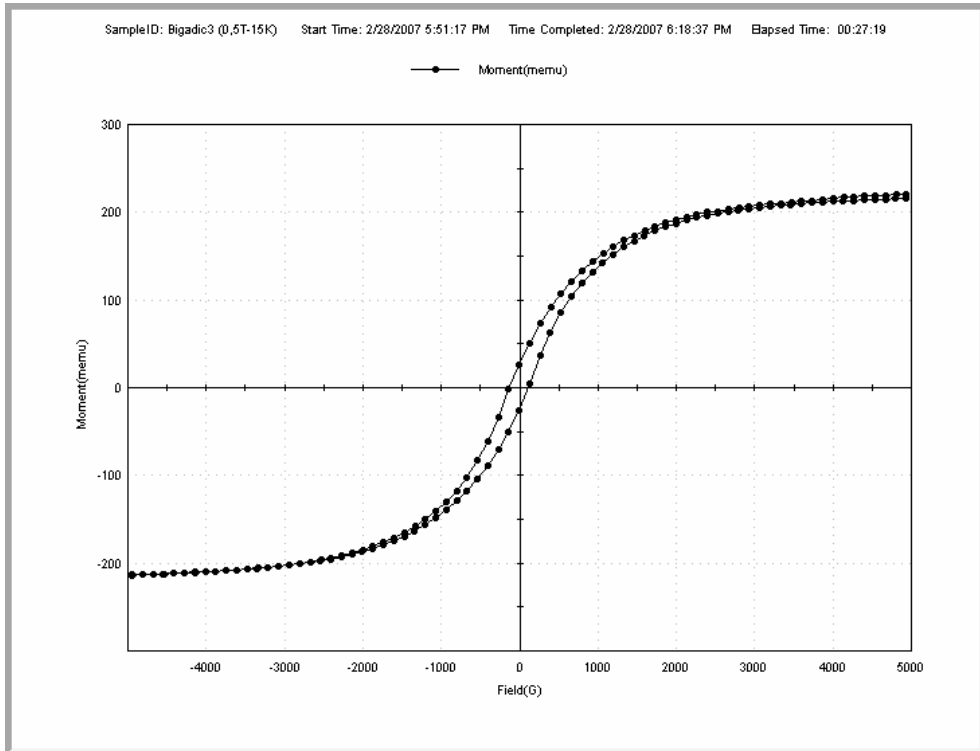
Ek-1.13 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 150K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



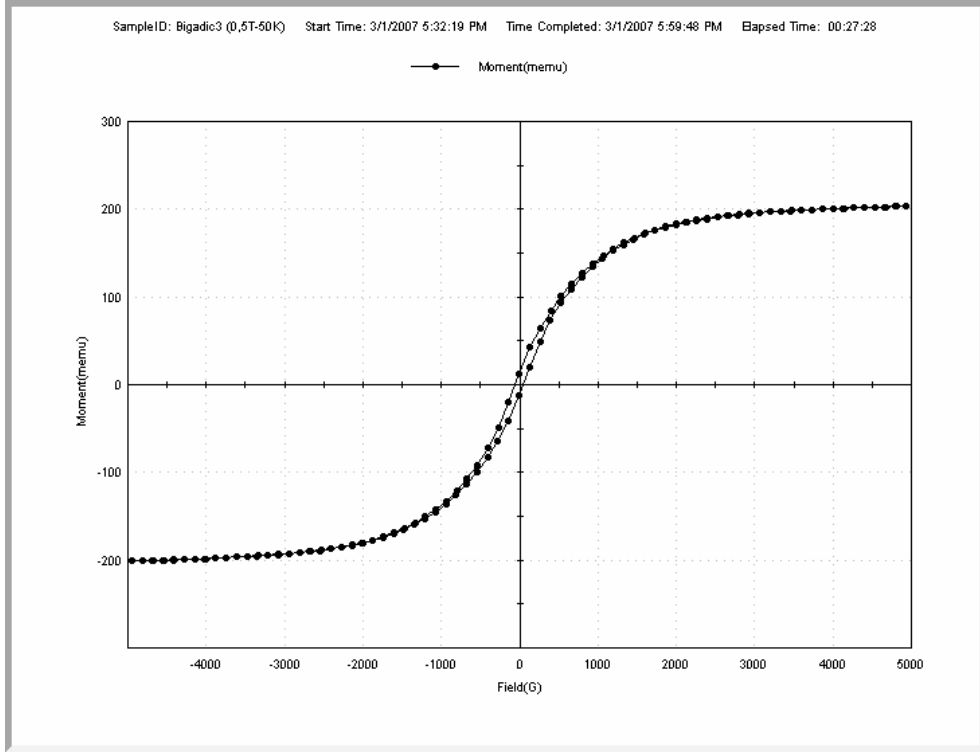
Ek-1.14 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 250K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



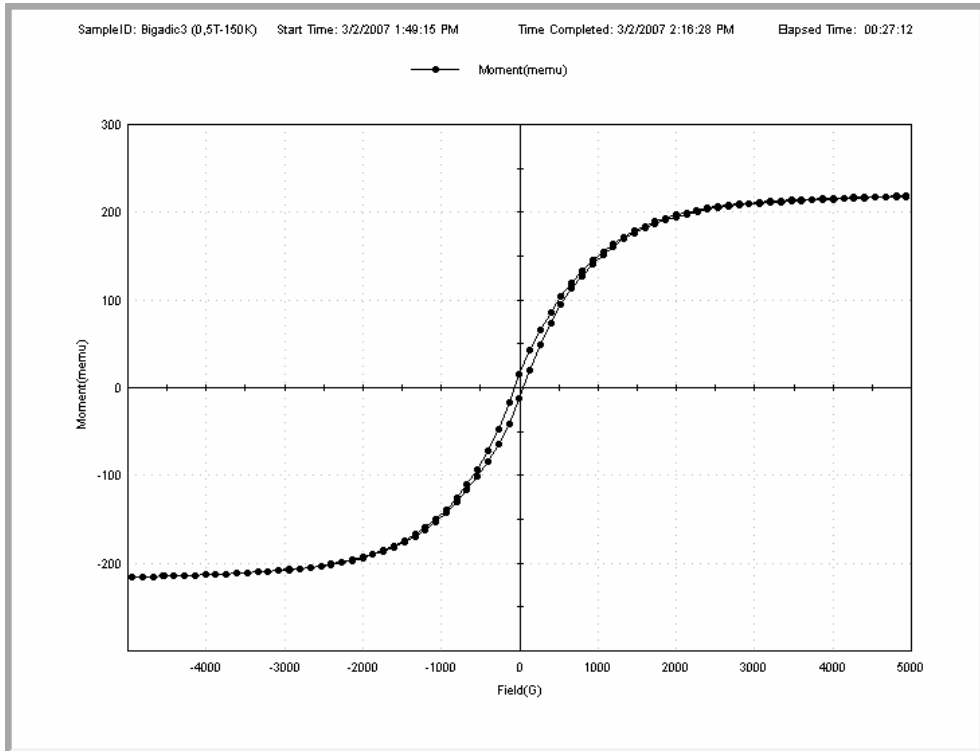
Ek-1.15 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 300K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



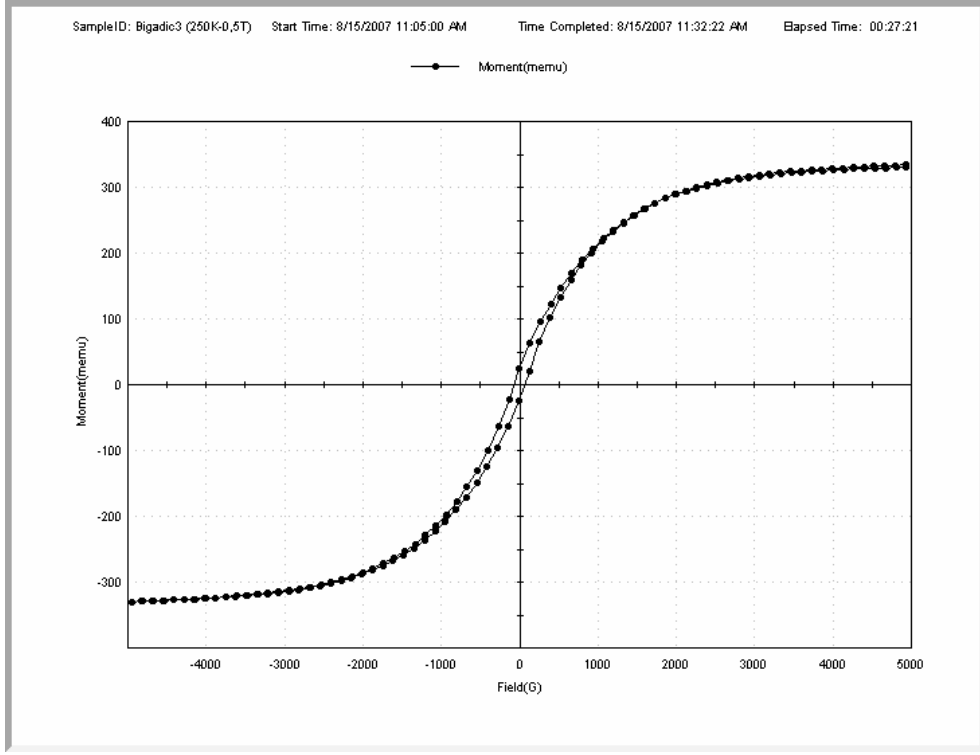
Ek-1.16 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 15K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



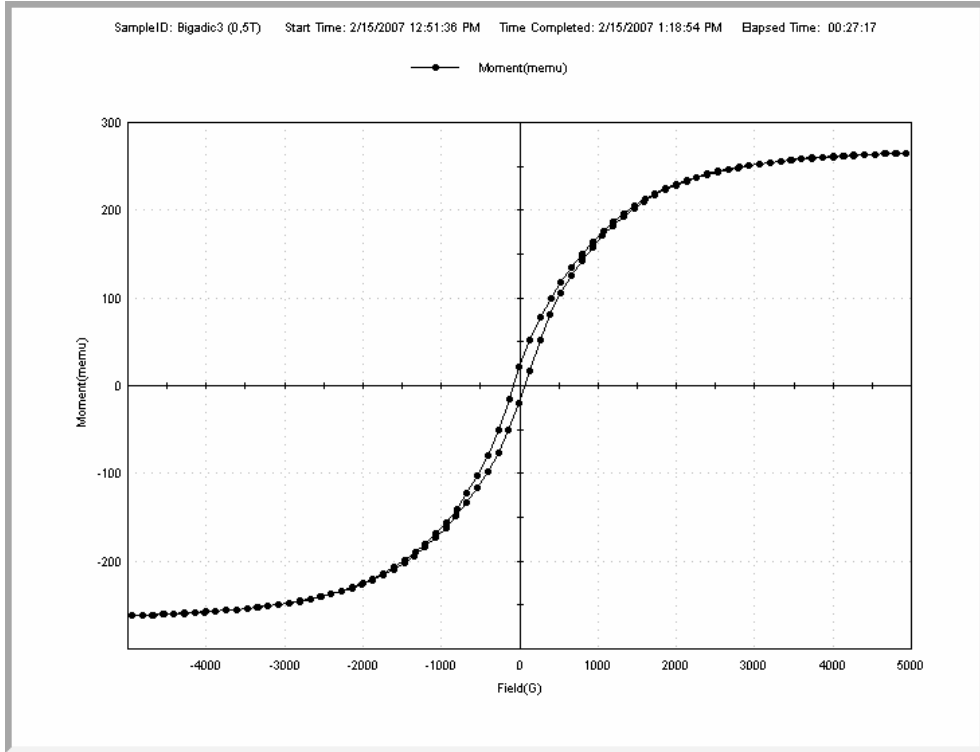
Ek-1.17 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 50K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



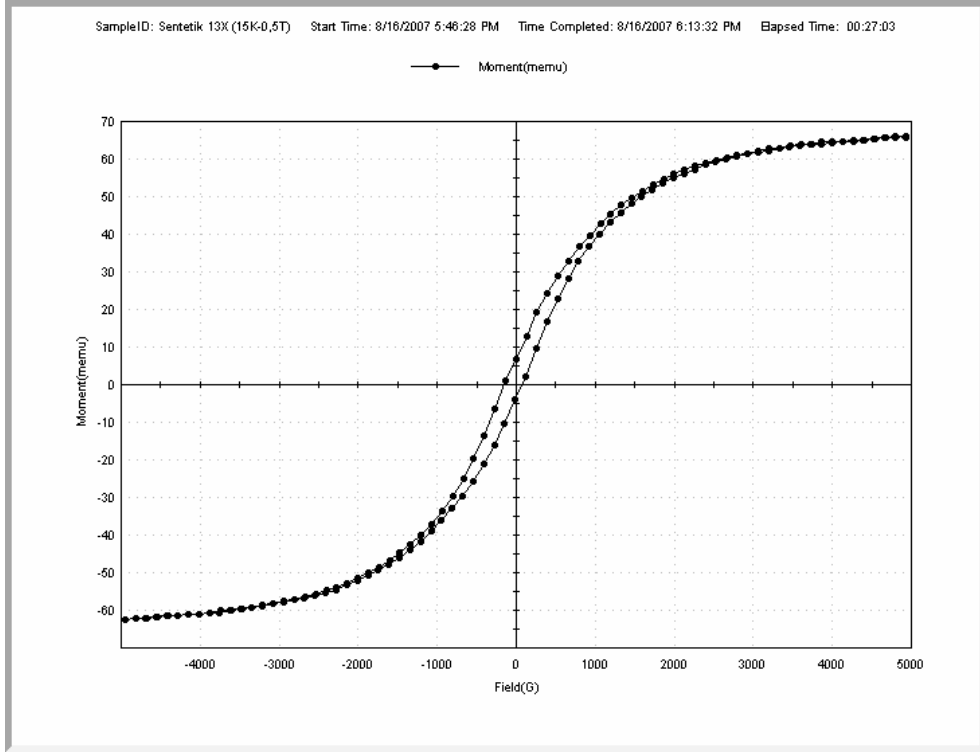
Ek-1.18 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 150K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



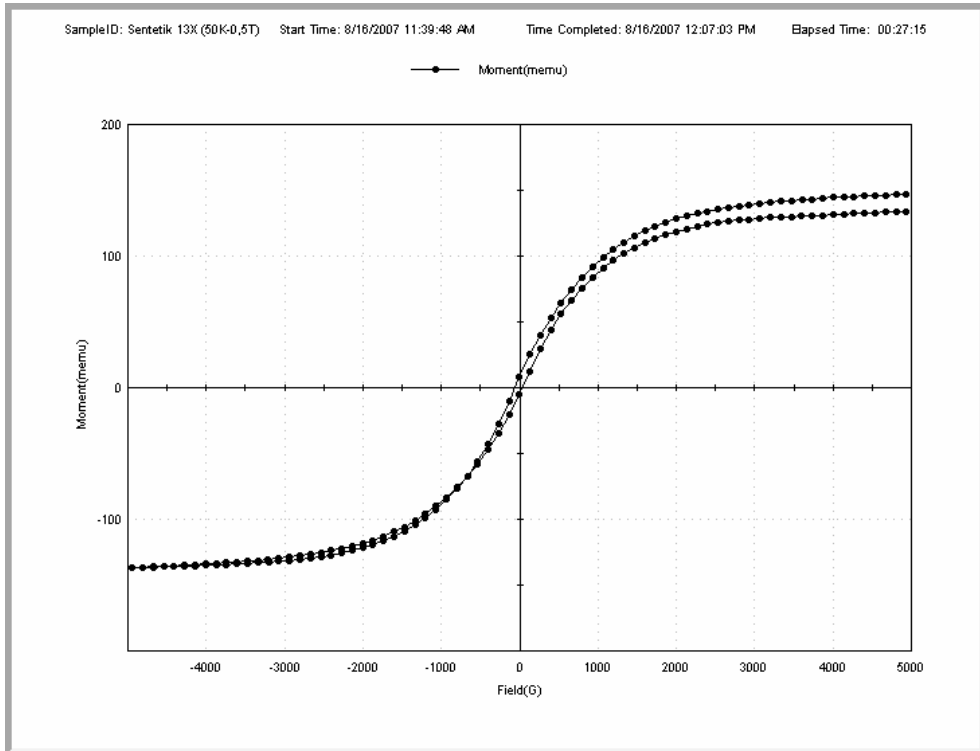
Ek-1.19 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 250K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



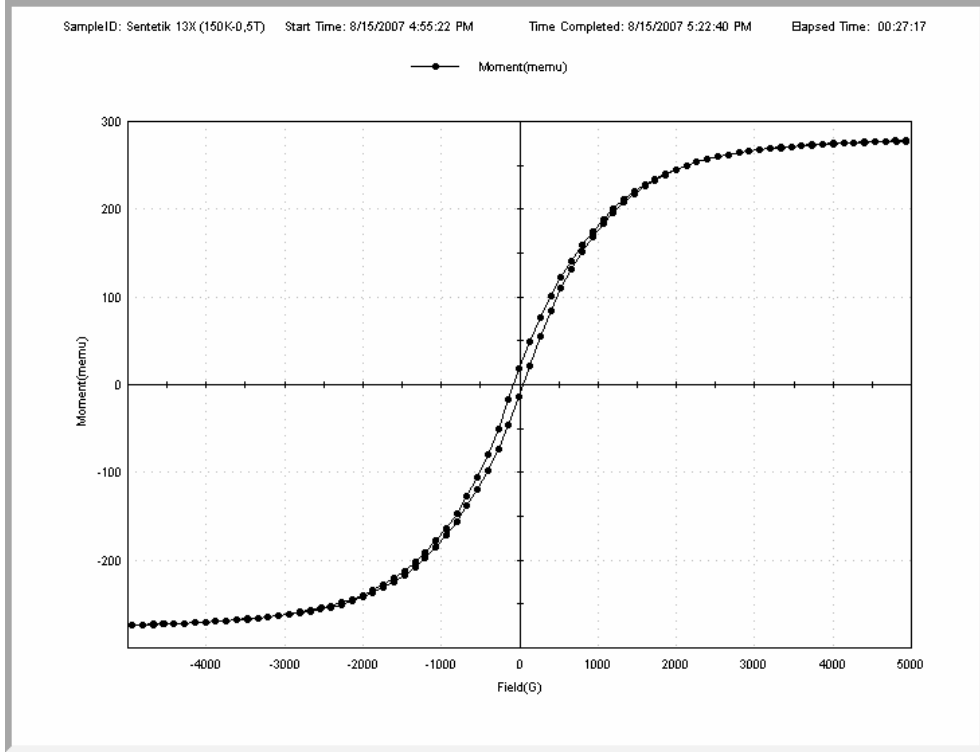
Ek-1.20 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin 300K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



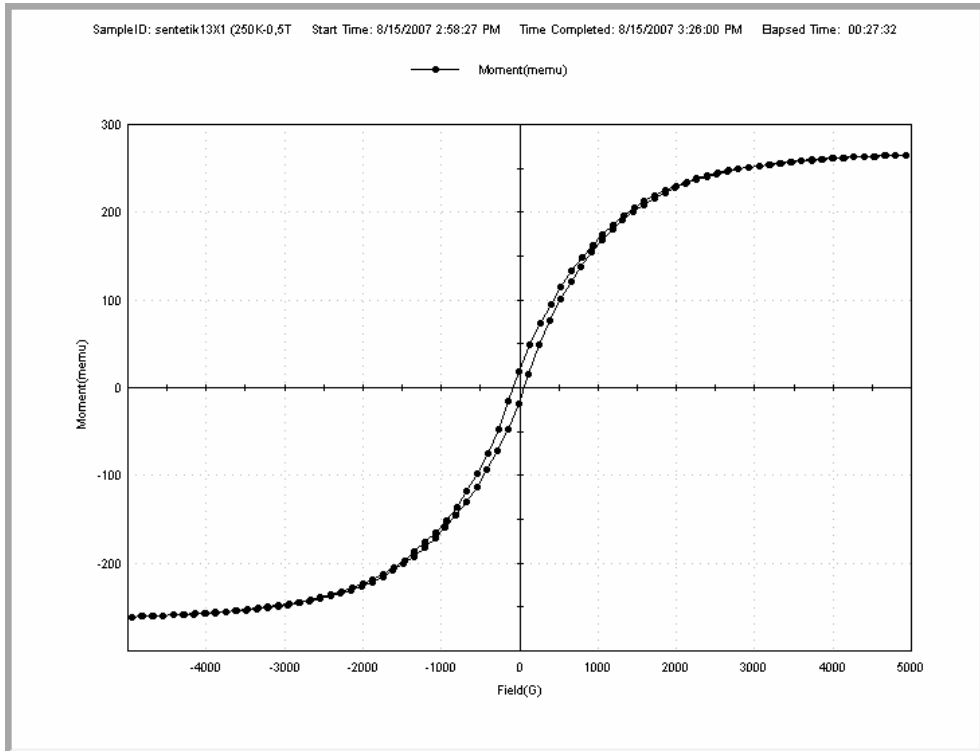
Ek-1.21 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 15K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



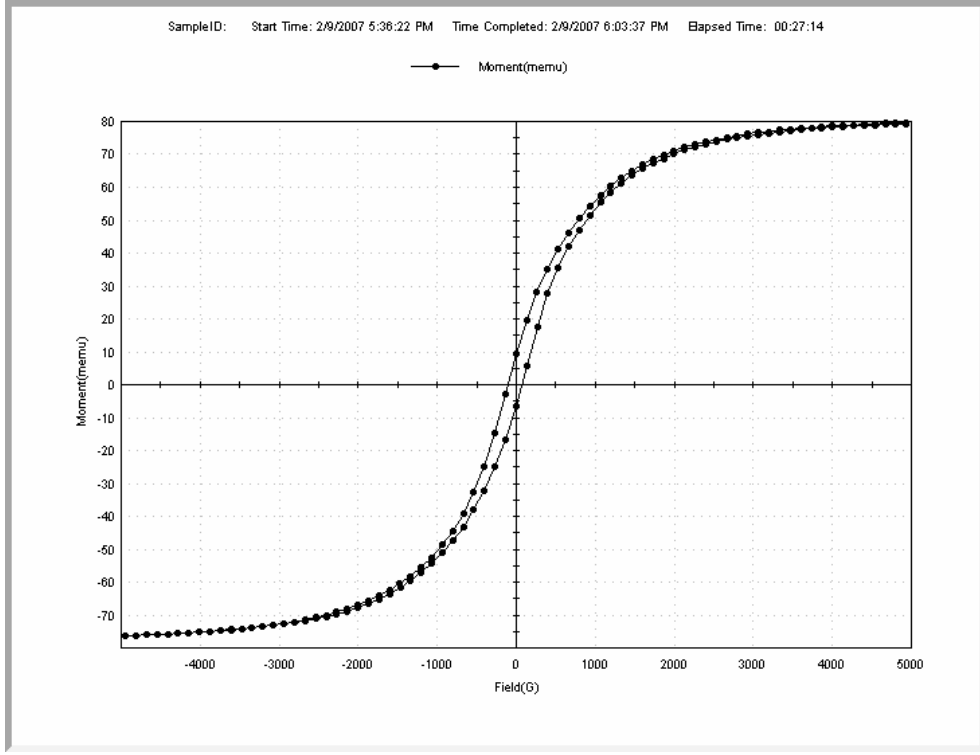
Ek-1.22 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 50K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



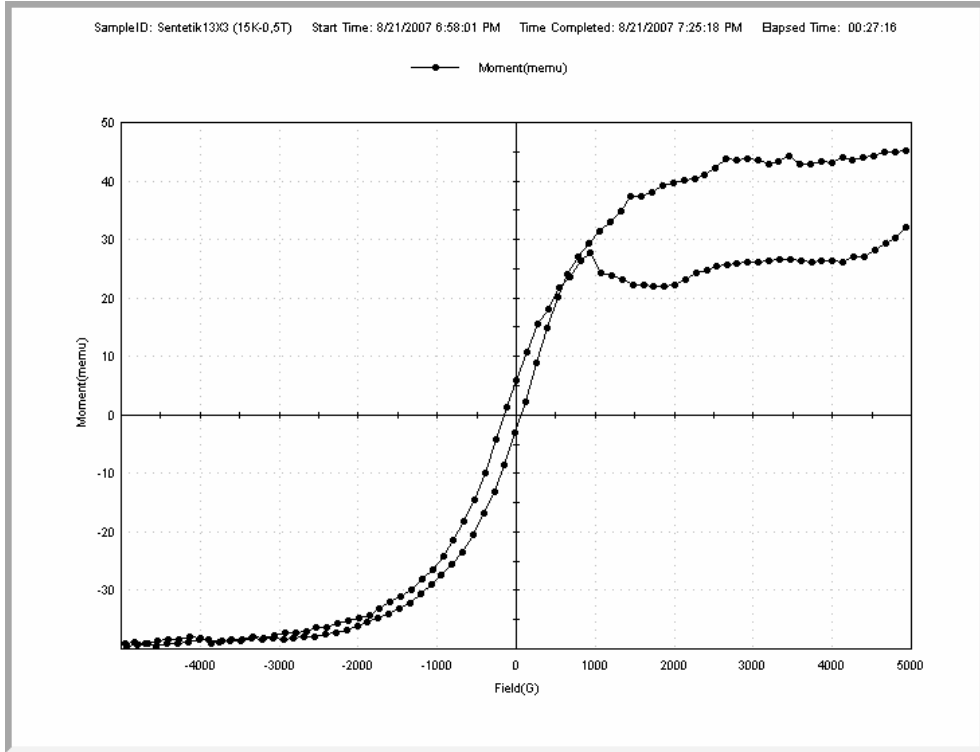
Ek-1.23 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 150K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



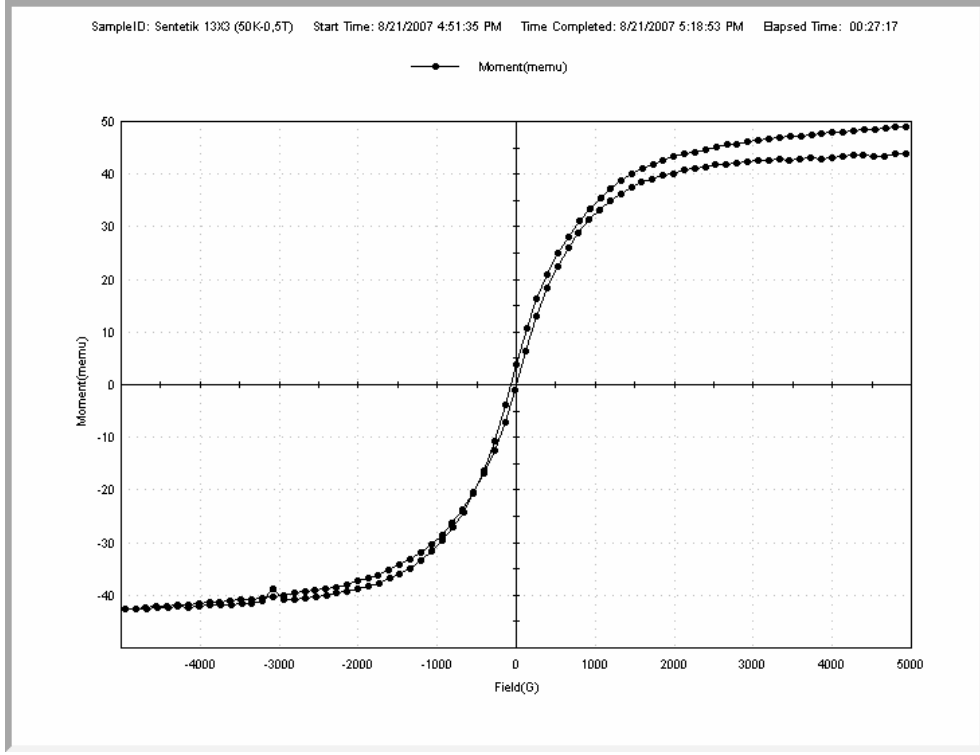
Ek-1.24 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 250K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



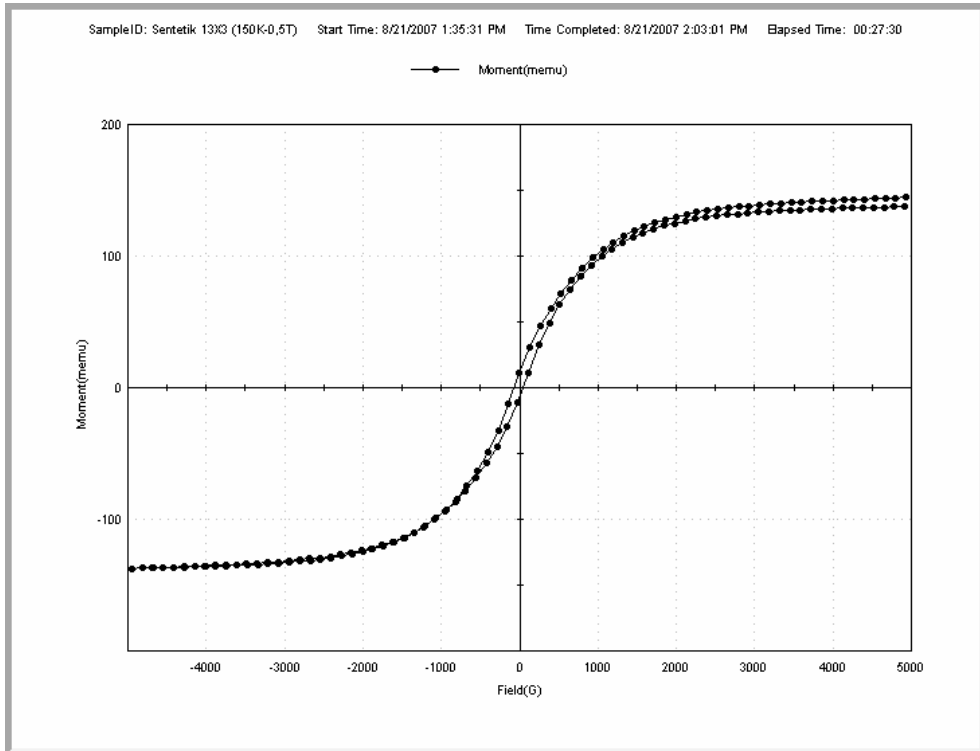
Ek-1.25 1/1 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 300K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



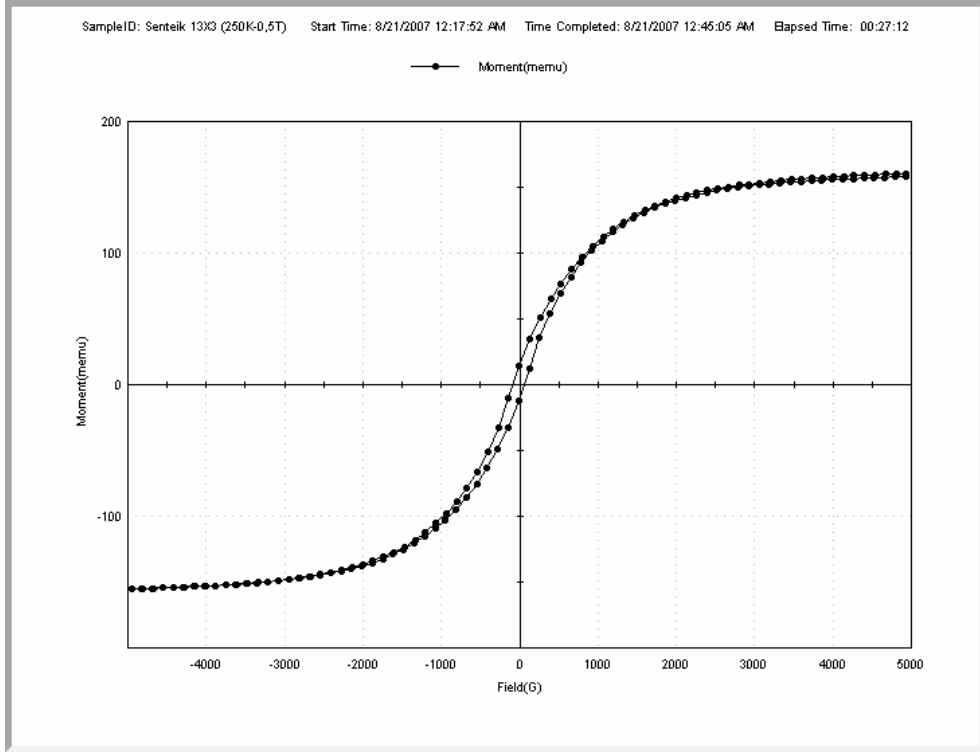
Ek-1.26 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 15K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



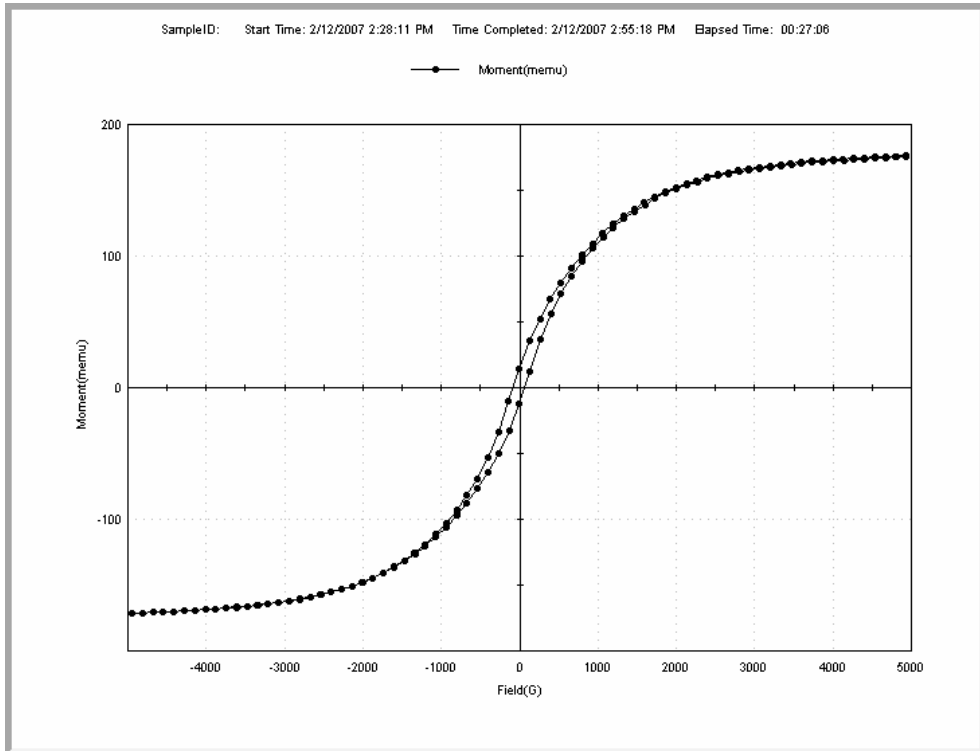
Ek-1.27 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 50K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



Ek-1.28 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 150K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi



Ek-1.29 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 250K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi

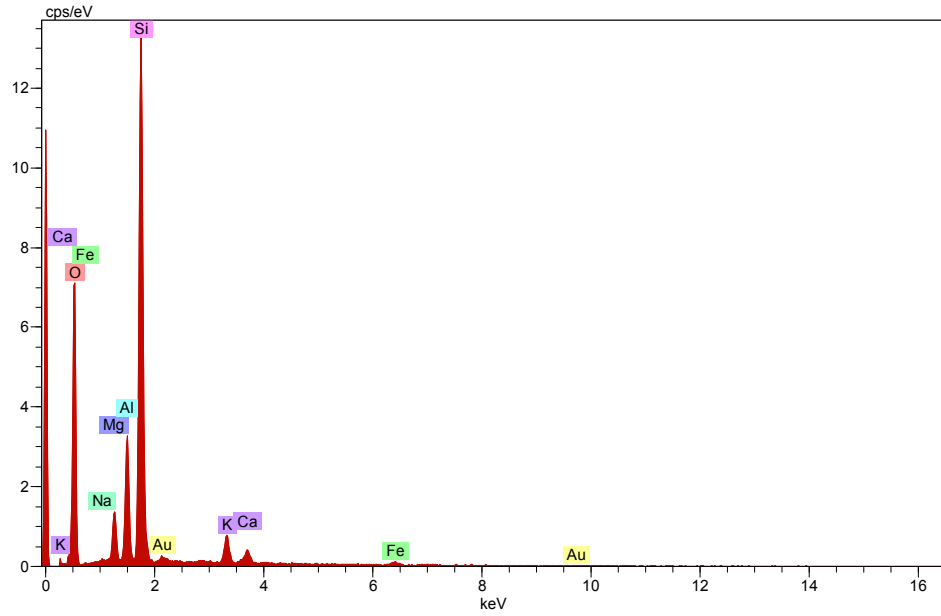


Ek-1.30 1/3 katkılama oranına sahip magnetik modifiye 13X zeolitinin 300K ve 0.5T daki histeresiz eğrisi

EK-2 Magnetik Modifiye Zeolitlerin EDX Analizleri



Ek-2.1 Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin SEM görüntüsü

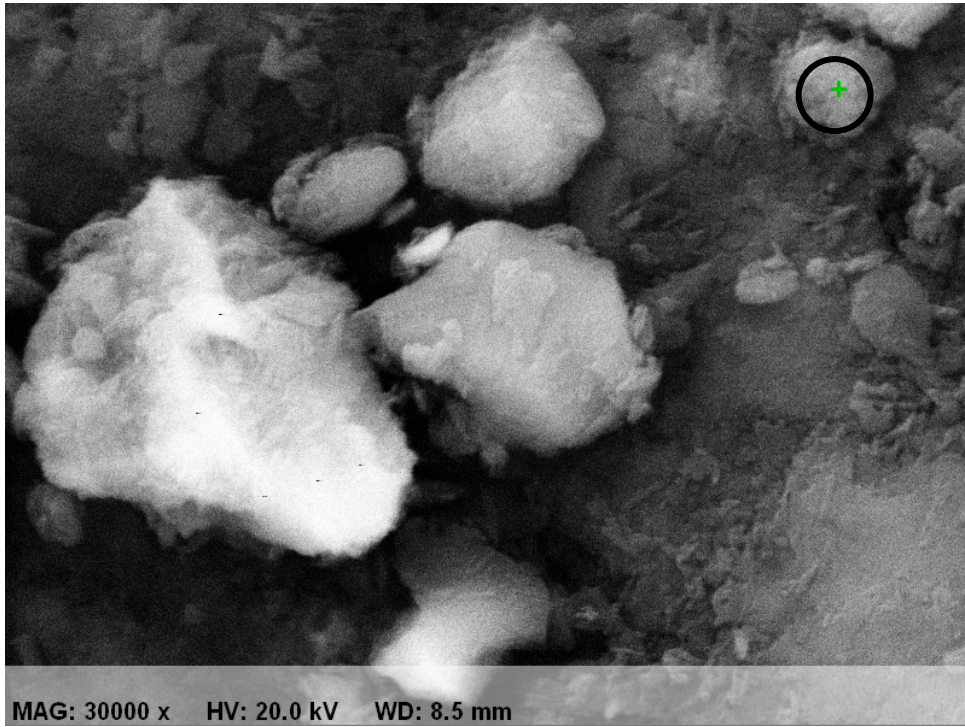


Ek-2.2 Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin EDX analizi

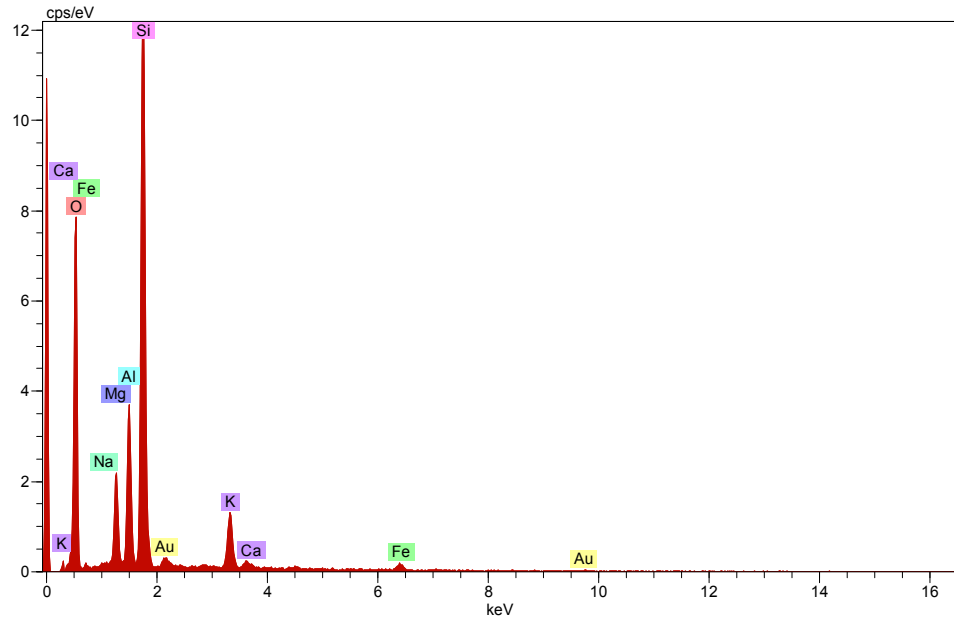
Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	0.18	0.17	0.15
Magnesium	K-series	3.20	3.08	2.55
Aluminium	K-series	7.06	6.78	5.07
Silicon	K-series	32.38	31.09	22.34
Potassium	K-series	2.18	2.09	1.08
Calcium	K-series	1.17	1.13	0.57
Iron	K-series	1.09	1.05	0.38
Gold	M-series	0.94	0.90	0.09
Oxygen	K-series	55.93	53.72	67.76
Total:		104.13	100.00	100.00

Ek-2.3 Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin EDX analiz verileri



Ek-2.4 Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin SEM görüntüsü



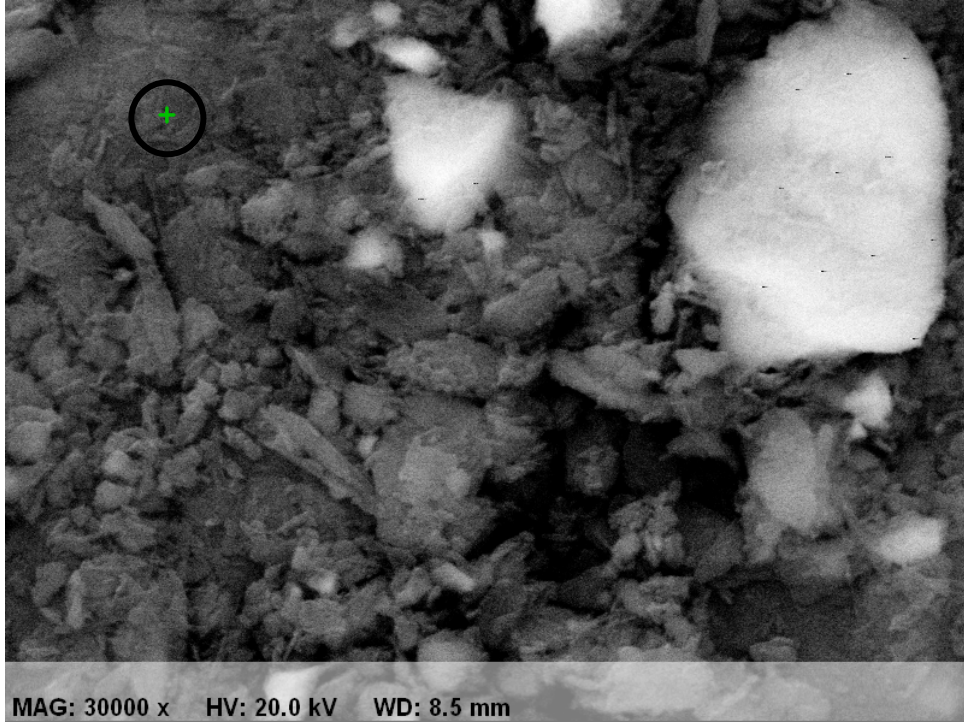
Ek-2.5 Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin EDX analizi

Spectrum: Acquisition

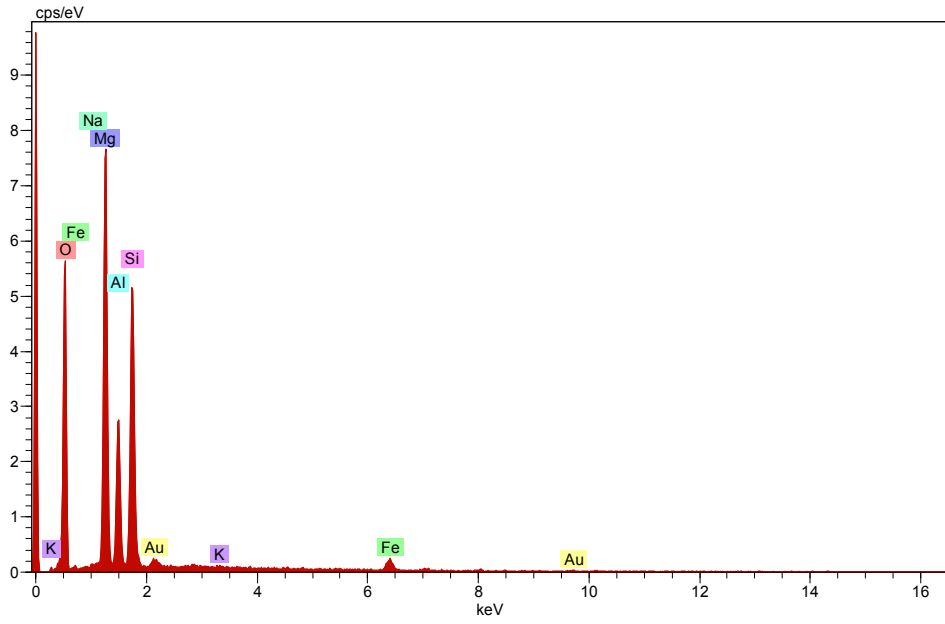
Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	0.25	0.23	0.21
Magnesium	K-series	5.15	4.73	4.01
Aluminium	K-series	8.06	7.41	5.66
Silicon	K-series	32.15	29.58	21.69
Potassium	K-series	4.24	3.90	2.05
Calcium	K-series	0.30	0.27	0.14
Iron	K-series	1.79	1.65	0.61
Gold	M-series	1.44	1.32	0.14
Oxygen	K-series	55.32	50.90	65.50

Total: 108.69 100.00 100.00

Ek-2.6 Magnetik modifiye Gördes klinoptilolitinin EDX analiz verileri



Ek-2.7 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin SEM görüntüsü

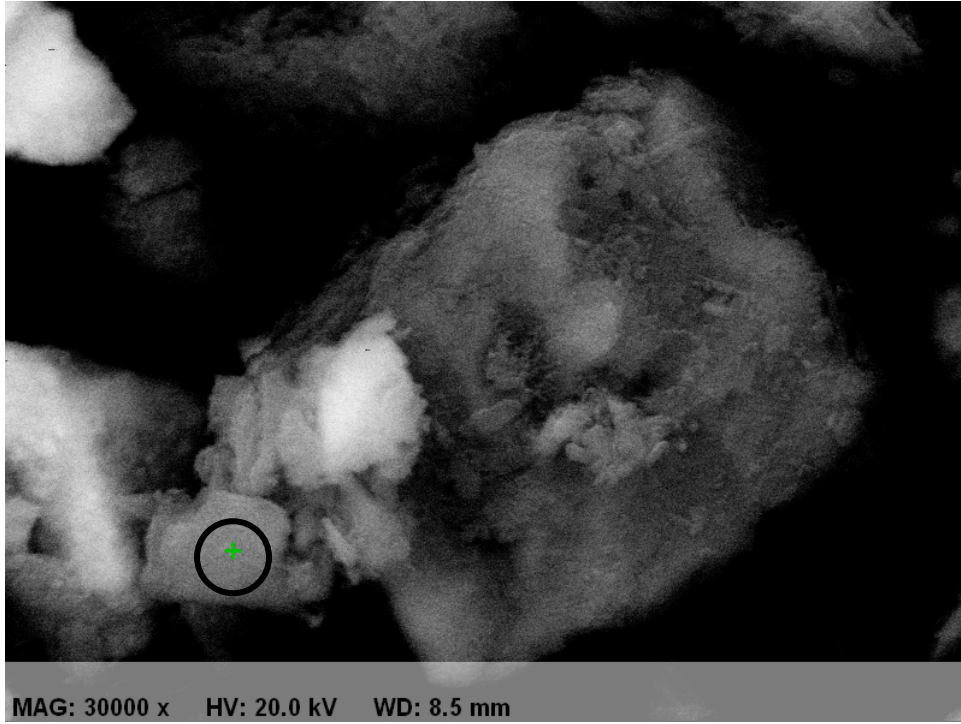


Ek-2.8 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analizi

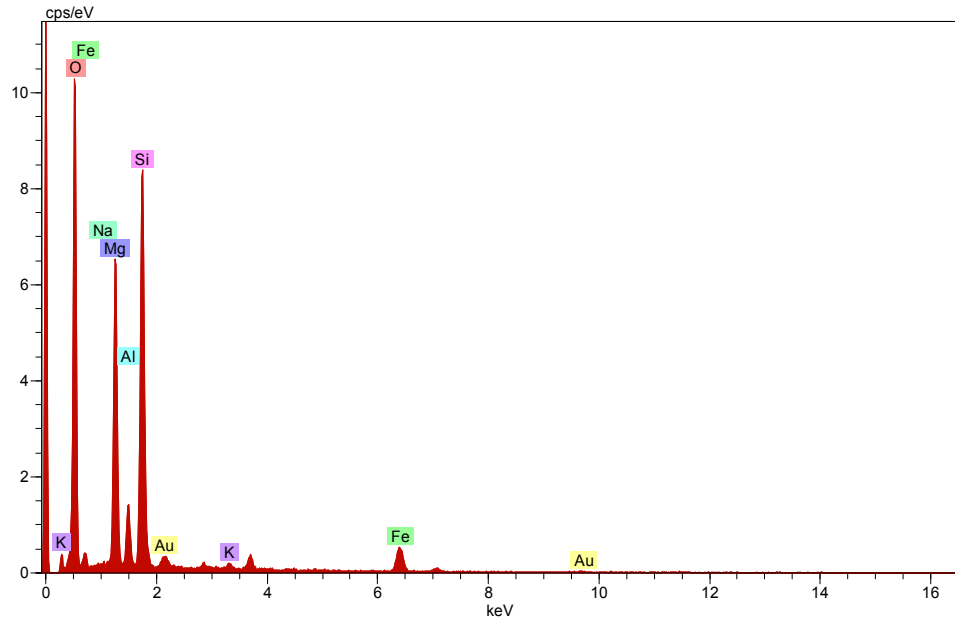
Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	0.05	0.05	0.04
Magnesium	K-series	20.84	19.60	15.93
Aluminium	K-series	8.15	7.67	5.61
Silicon	K-series	16.19	15.22	10.71
Potassium	K-series	0.07	0.07	0.03
Iron	K-series	2.59	2.44	0.86
Gold	M-series	0.99	0.93	0.09
Oxygen	K-series	57.45	54.02	66.71
Total:		106.34	100.00	100.00

Ek-2.9 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analiz verileri



Ek-2.10 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin SEM görüntüsü

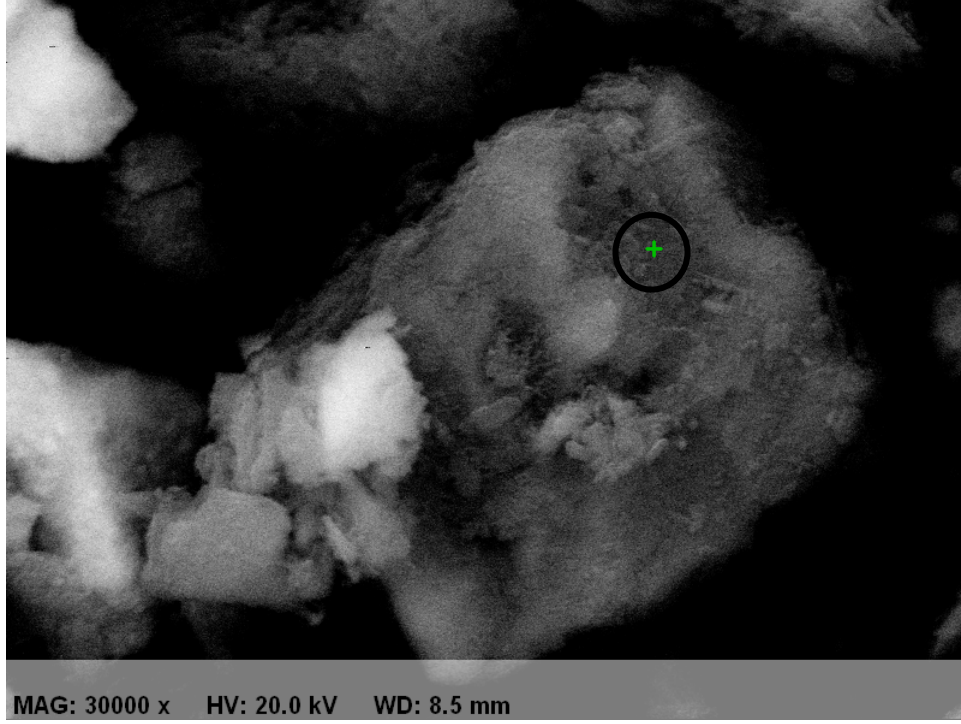


Ek-2.11 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analizi

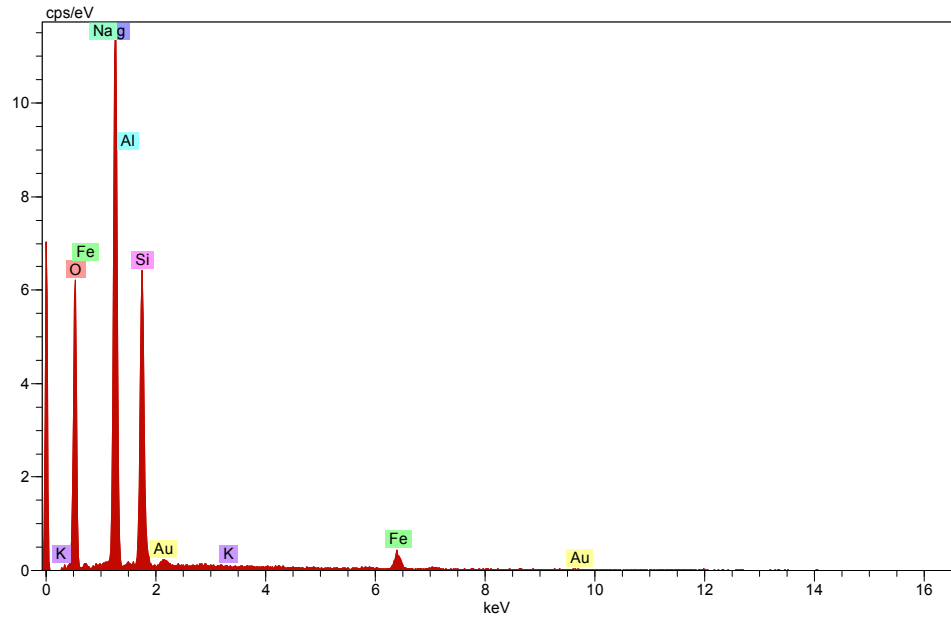
Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	0.51	0.42	0.38
Magnesium	K-series	19.62	16.31	13.99
Aluminium	K-series	4.07	3.38	2.61
Silicon	K-series	26.29	21.86	16.22
Potassium	K-series	0.51	0.42	0.23
Iron	K-series	7.86	6.53	2.44
Gold	M-series	2.44	2.03	0.21
Oxygen	K-series	59.00	49.05	63.91
Total:		120.30	100.00	100.00

Ek-2.12 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analiz verileri



Ek-2.13 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin SEM görüntüsü

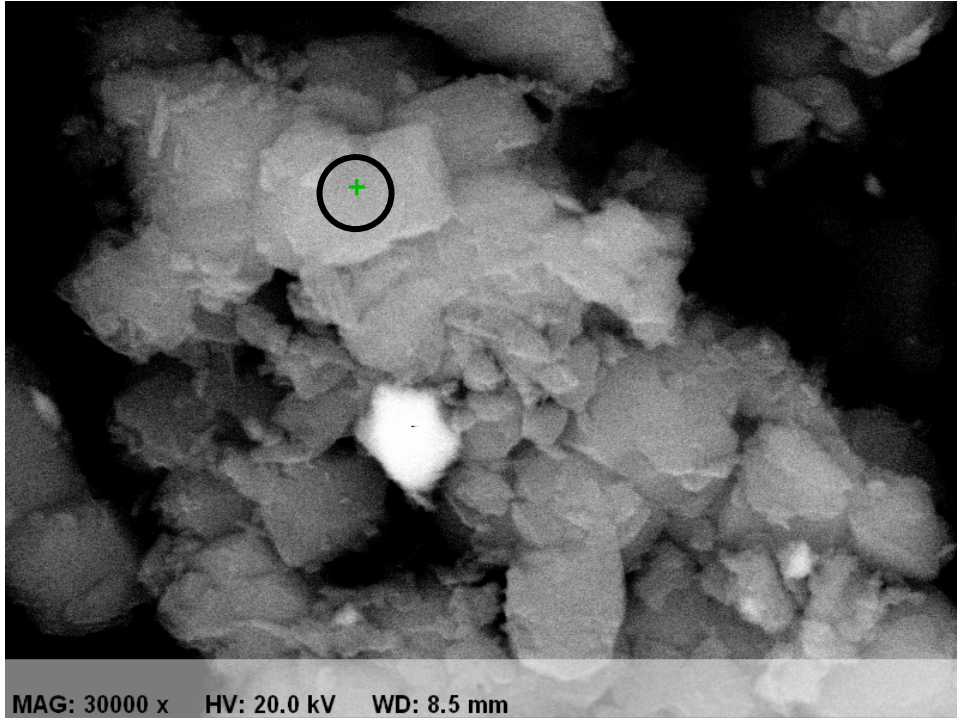


Ek-2.14 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analizi

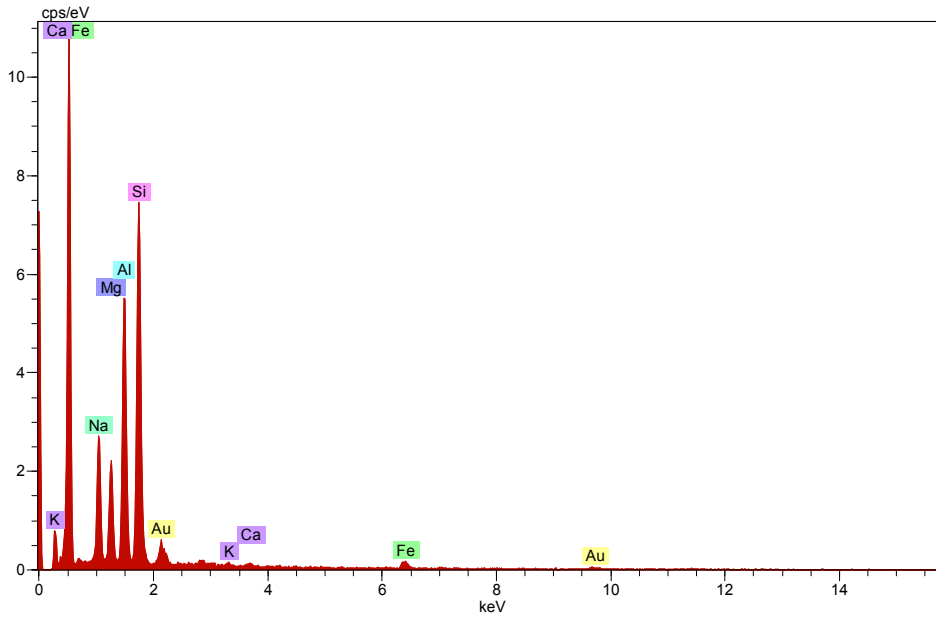
Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	0.07	0.07	0.06
Magnesium	K-series	29.56	27.00	22.26
Aluminium	K-series	0.11	0.10	0.07
Silicon	K-series	18.08	16.52	11.78
Potassium	K-series	0.00	0.00	0.00
Iron	K-series	4.69	4.29	1.54
Gold	M-series	0.81	0.74	0.07
Oxygen	K-series	56.14	51.29	64.22
Total:		109.46	100.00	100.00

Ek-2.15 Magnetik modifiye Bigadiç klinoptilolitinin EDX analiz verileri



Ek-2.16 Magnetik modifiye 13X zeolitinin SEM görüntüsü

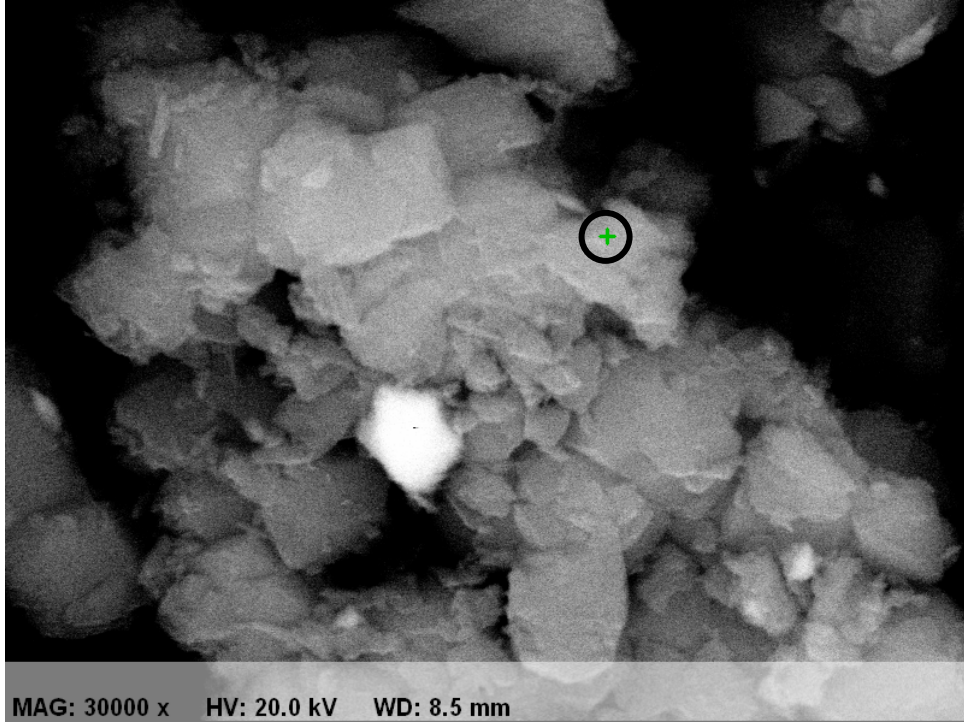


Ek-2.17 Magnetik modifiye 13X zeolitinin EDX analizi

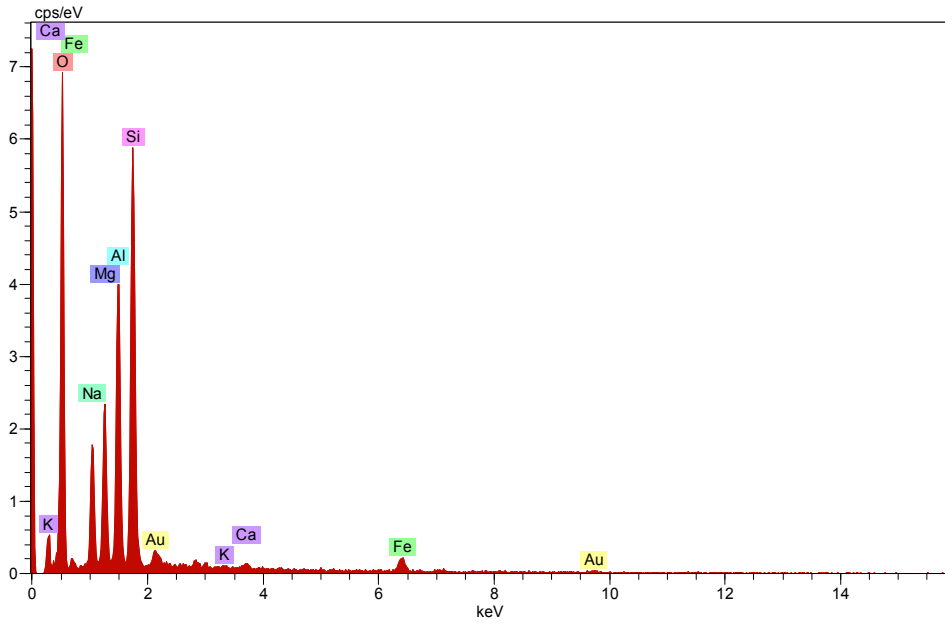
Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	12.67	9.29	8.66
Magnesium	K-series	7.96	5.84	5.14
Aluminium	K-series	19.43	14.24	11.31
Silicon	K-series	29.43	21.57	16.46
Potassium	K-series	0.42	0.31	0.17
Calcium	K-series	0.52	0.38	0.20
Iron	K-series	2.31	1.70	0.65
Gold	M-series	5.65	4.14	0.45
Oxygen	K-series	58.03	42.54	56.96
Total:		136.42	100.00	100.00

Ek-2.18 Magnetik modifiye 13X zeolitinin EDX analiz verileri



Ek-2.19 Magnetik modifiye 13X zeolitinin SEM görüntüsü



Ek-2.20 Magnetik modifiye 13X zeolitinin EDX analizi

Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Sodium	K-series	7.99	7.44	6.76
Magnesium	K-series	8.02	7.46	6.42
Aluminium	K-series	13.60	12.66	9.81
Silicon	K-series	21.67	20.18	15.02
Potassium	K-series	0.19	0.17	0.09
Calcium	K-series	0.41	0.38	0.20
Iron	K-series	3.26	3.04	1.14
Gold	M-series	2.73	2.54	0.27
Oxygen	K-series	49.55	46.13	60.28
Total:		107.41	100.00	100.00

Ek-2.21 Magnetik modifiye 13X zeolitinin EDX analiz verileri