

**BAZI YÖRESEL DOĞAL ADSORBANLARIN
KARAKTERİZASYONU ve SO₂ GAZ
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Burcu ERDOĞAN ALVER

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Ekim-2010

**Bu tez alışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 081009**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Burcu ERDOĞAN ALVER'in “**Bazı Yöresel Doğal Adsorbanların Karakterizasyonu ve SO₂ Gaz Adsorpsiyonunun İncelenmesi**” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 14.10.2010 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. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI
Üye	: Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL
Üye	: Prof. Dr. Haldun KURAMA
Üye	: Doç. Dr. ASİYE SAFA ÖZCAN
Üye	: Yard. Doç. Dr. TEVFİK ÜNALDI

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI YÖRESEL DOĞAL ADSORBANLARIN KARAKTERİZASYONU ve SO₂ GAZ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Burcu ERDOĞAN ALVER

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2. Danışman: Yard. Doç. Dr. Meryem SAKIZCI
2010, 122 sayfa**

Bu tezde, Gördes ve Bigadiç yörelerine ait doğal klinoptilolit numuneleri ve 1 M'lık NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂ ve Mg(NO₃)₂ çözeltileriyle hazırlanan (Na-, K-, Ca- ve Mg) formlarının ve 0.5 ve 2 M NaNO₃ çözeltileriyle hazırlanan Na- ara formlarının karakterizasyonları yapılmış ve bu numunelerin 0 °C ve 20 °C'de SO₂ adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin yapısal ve termal özellikleri, XRF, XRD, azot adsorpsiyonu, DTA, TG/DTG, DSC, FT-IR yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyon deneyleri sonucunda, Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin Bigadiç yöresine ait numunelerden daha fazla miktarda SO₂ adsorpladığı tespit edilmiştir. Modifiye formlar arasında her iki yöre için ise, Na-formlarının SO₂ adsorplama kapasitelerinin en fazla olduğu belirlenmiştir. Her iki yöreye ait 0.5 ve 2 M Na ara formlarının, 1 M'lık NaNO₃ çözeltileriyle hazırlanan Na-G. ve Na-B. numunelerine kıyasla daha az SO₂ adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. En yüksek SO₂ adsorplama kapasitesine sahip olan Na-G. numunesinin 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorplama miktarlarının sırasıyla 3.088 mmol/g ve 2.616 mmol/g olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Klinoptilolit, Kükürt Dioksit, XRD, XRF, TG-DTA, FT-IR.

ABSTRACT**PhD Dissertation****CHARACTERIZATION OF SOME LOCALLY
NATURAL ADSORBENTS AND
INVESTIGATION OF SO₂ ADSORPTION PROPERTIES****Burcu ERDOĞAN ALVER****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Meryem SAKIZCI
2010, 122 pages**

In this thesis, natural clinoptilolite samples from Gördes and Bigadiç regions and those of (Na-, K-, Ca-, Mg-) forms prepared using 1 M solutions of NaNO₃, KNO₃, Ca(NO₃)₂ and Mg(NO₃)₂ and those of Na forms prepared using 0.5 and 2 M solutions of NaNO₃ were characterized and their SO₂ adsorption properties were investigated at 0 °C and 20 °C. Structural and thermal characteristics of natural and modified clinoptilolite samples were investigated using XRF, XRD, nitrogen (N₂) adsorption, DTA, TG/DTG, DSC, FT-IR techniques. At the end of the SO₂ adsorption experiments at 0 °C and 20 °C, it was determined that natural and modified samples from Gördes adsorbed much more SO₂ compared to natural and modified samples from Bigadiç region. Among all the modified forms, it was found that the Na-forms of both clinoptilolite samples have the most SO₂ adsorption capacity. It was determined that 0.5 and 2 M Na-forms of both regions showed less SO₂ adsorption capacity compared to the Na-G. and Na-B. samples prepared with 1 M NaNO₃ solutions. It was found that SO₂ adsorption amounts of Na-G. sample at 0 °C and 20 °C were 3.088 mmol/g and 2.616 mmol/g, respectively.

Keywords: Adsorption, Clinoptilolite, Sulphur Dioxide, XRD, XRF, TG-DTA, FT-IR.

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin hazırlanmasında ve gerekli çalışma koşullarının sağlanmasında bana rehber olan, her türlü desteği sağlayan ve bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren ve her konuda benden desteğini esirgemeyen eş danışmanım Sayın Yard. Doç. Dr. Meryem SAKIZCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve koşulsuz desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen ve Fakülte olanaklarından yararlanmamı sağlayan değerli Dekanımız Sayın Prof. Dr. Mustafa ŞENYEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitemde yer alan ve tez süresince değerli yardımları ve önerileri için Sayın Doç. Dr. Asiye Safa ÖZCAN'a ve Yard. Doç. Dr. Tevfik ÜNALDI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince bölümümüz imkanlarından yararlanmamı sağlayan Fizik Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Kudret ÖZDAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarındaki FT-IR analizlerindeki katkıları yanında, çalışmalarım süresince manevi desteğini ve anlayışını hiçbir zaman benden esirgemeyen sevgili eşim Özgür'e ve her zaman yanımda olan, manevi desteklerini benden esirgemeyen anneme ve kardeşime çok teşekkür ederim.

Burcu ERDOĞAN ALVER

Ekim-2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	2
2. KÜKÜRT DİOKSİT (SO₂)	7
2.1. Kükürt Dioksitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	7
2.2. Kükürt Dioksitin Atmosferde İzlediği Yollar	7
2.3. Kükürt Dioksitin Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri.....	10
2.3.1. Kükürt dioksitin çevre üzerine etkileri.....	10
2.3.2. Kükürt dioksitin sağlık üzerine etkileri.....	11
2.4. Kükürt Dioksitin (SO ₂) Uzaklaştırılma Yöntemleri.....	12
3. ADSORPSİYON	14
3.1. Giriş.....	14
3.2. Adsorpsiyon.....	15
3.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon.....	18
3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon kuvvetleri	19
3.4. Adsorpsiyon İzotermi	20
3.4.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi	20
3.4.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi	21
3.4.3. B.E.T. adsorpsiyon izotermi	23
3.5. Adsorpsiyon İzotermilerinin Sınıflandırılması	23

3.6. Adsorpsiyon Histerezisi.....	25
4. ZEOLİTLER	28
4.1. Giriş.....	28
4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları.....	28
4.3. Bazı Önemli Doğal Zeolit Türleri.....	30
4.3.1. Analsim.....	31
4.3.2. Filipsit.....	31
4.3.3. Gismondin.....	31
4.3.4. Eriyonit.....	32
4.3.5. Fajosit.....	32
4.3.6. Şabazit.....	32
4.3.7. Natrolit.....	32
4.3.8. Mordenit.....	33
4.3.9. Höyländit ve klinoptilolit.....	33
4.4. Türkiye’deki Doğal Zeolit Yatakları.....	33
4.5. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları.....	34
4.5.1. İyon değişimine dayalı uygulamalar.....	35
4.5.2. Adsorpsiyona dayalı uygulamalar	36
4.5.3. Katalizör uygulamaları.....	37
5. KLİNOPTİLOLİT	38
5.1. Giriş.....	38
5.2. Kristal Yapısı.....	38
5.3. Katyon Konumları.....	41
5.4. Katyon Seçiciliği.....	42
5.5. Kullanım Alanları.....	43
6. NUMUNELERİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	45
6.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi.....	45
6.2. X-Işını Floresans (XRF) Yöntemi.....	46
6.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemi.....	47

6.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Yöntemi.....	48
6.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Yöntemi.....	49
6.6. Fourier Dönüşümlü İnfrared (FT-IR) Spektrumu.....	51
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	53
7.1. Klinoptilolit Numunelerinin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	53
7.2. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Kimyasal Bileşimlerinin Bulunması.....	53
7.2.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin XRF analiz sonuçları.....	54
7.2.2. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin birim hücrelerindeki atom sayılarının bulunması	55
7.2.3. Birim hücredeki atom sayılarının doğal klinoptilolit numunelerine göre iyon değiştirme yüzdeleri.....	57
7.3. Numunelerin XRD Verilerinin İncelenmesi.....	59
7.3.1. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin XRD desenleri.....	59
7.3.2. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin birim hücre parametreleri.....	62
7.4. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Azot (N ₂) Adsorpsiyonu Yardımıyla Yüzey Alanlarının Bulunması.....	63
7.4.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon izotermi.....	64
7.4.2. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin Langmuir ve B.E.T. yöntemi ile yüzey alanlarının bulunması.....	65
7.4.3. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin ortalama gözenek çaplarının bulunması.....	68
7.5. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	69
7.5.1. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin TG/DTG ve DTA analizlerinin yorumlaması.....	69

7.5.2. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin DSC analizlerinin yorumlanması.....	75
7.6. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin FT-IR Analizleri.....	78
7.6.1. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin FT-IR spektrumlarının yorumlanması.....	78
7.7. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Kükürt Dioksit (SO ₂) Adsorpsiyonu.....	86
7.7.1. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin 20 °C ve 0 °C'deki SO ₂ adsorpsiyon izotermleri.....	87
7.7.2. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin SO ₂ adsorpsiyonu verilerinin yorumlanması.....	95
7.7.3. Doğal ve modifiye numunelerin SO ₂ adsorpsiyonu sonrası çekilen FT-IR spektrumlarının yorumlanması.....	99
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Kükürtün atmosferde izlediği yollar.....	8
3.1. Adsorpsiyon süreci.....	15
3.2. Fiziksel adsorpsiyon izoterm tipleri	24
3.3. Histerezis ilmeklerinin IUPAC sınıflaması.....	26
4.1. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ya da $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dörtyüzlüsü (temel yapı birimi).....	29
4.2. Zeolit yapıya ait ikincil yapı birimleri.....	30
5.1. Klinoptilolit kanal eksenlerinin yönelimleri.....	39
5.2. Klinoptilolitin iskelet yapı modeli.....	40
5.3. A, B ve C kanalları ve I_1 ve I_2 kesişimlerini gösteren klinoptilolit yapısı.....	40
5.4. Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları.....	42
6.1. Bir kristal tarafından X-ışınlarının kırınımı	46
6.2. Termoterazi.....	48
6.3. DTA. (a) klasik DTA cihazı (N= numune; R= referans); (b) tipik DTA eğrisi.....	49
6.4. (a) DSC cihazı, (b) tipik DSC eğrisi.....	50
7.1. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na formlarının XRD desenleri	59
7.2. Doğal Gördes zeoliti ve K-, Na-, Ca- ve Mg- formlarının XRD desenleri.....	60
7.3. Doğal Bigadiç zeoliti ve K-, Na-, Ca- ve Mg- formlarının XRD desenleri.....	61
7.4. Doğal Gördes zeoliti ve modifiye formlarının azot adsorpsiyon izotermeleri.....	64
7.5. Doğal Bigadiç zeoliti ve modifiye formlarının azot adsorpsiyon izotermeleri.....	64
7.6. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na formlarının azot adsorpsiyon izotermeleri.....	64
7.7. Doğal ve modifiye doğal Gördes numunelerinin B.E.T. grafikleri.....	65
7.8. Doğal ve modifiye doğal Bigadiç numunelerinin B.E.T. grafikleri.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

7.9. 0.5 ve 2M Na modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin B.E.T. grafikleri.....	66
7.10. Doğal ve modifiye doğal Gördes numunelerinin Langmuir grafikleri....	66
7.11. Doğal ve modifiye doğal Bigadiç numunelerinin Langmuir grafikleri...	66
7.12. 0.5 ve 2M Na modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin Langmuir grafikleri.....	67
7.13. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na formlarının TG, DTA ve DTG eğrileri.....	70
7.14. Doğal ve modifiye Gördes klinoptilolitlerinin TG, DTA ve DTG eğrileri.....	71
7.15. Doğal ve modifiye Bigadiç klinoptilolitlerinin TG, DTA ve DTG eğrileri.....	72
7.16. Doğal ve modifiye Gördes numunelerinin DSC eğrileri.....	76
7.17. Doğal ve modifiye Bigadiç numunelerinin DSC eğrileri.....	76
7.18. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na formlarının DSC eğrileri.....	77
7.19. Doğal Gördes numunesinin FT-IR spektrumu.....	79
7.20. 0.5 Na-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu.....	79
7.21. Na-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu.....	80
7.22. 2 Na-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu.....	80
7.23. K-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu.....	81
7.24. Ca-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu.....	81
7.25. Mg-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu.....	82
7.26. Doğal Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu.....	82
7.27. 0.5 Na-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu.....	83
7.28. Na-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu.....	83
7.29. 2 Na-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu.....	84
7.30. K-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu.....	84
7.31. Ca-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu.....	85
7.32. Mg-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu.....	85
7.33. Autosorb 1C volumetrik adsorpsiyon cihazı.....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

7.34. Doğal ve modifiye doğal Gördes numunelerinin 20 °C'deki SO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	87
7.35. Doğal ve modifiye doğal Bigadiç numunelerinin 20 °C'deki SO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	88
7.36. 0.5, 1 ve 2 M Na-Gördes numunelerinin 20 °C'deki SO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	88
7.37. 0.5, 1 ve 2 M Na-Bigadiç numunelerinin 20 °C'deki SO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	88
7.38. Doğal ve modifiye Gördes numunelerinin 0 °C'deki SO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	89
7.39. Doğal ve modifiye Bigadiç numunelerinin 0 °C'deki SO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	89
7.40. 0.5, 1 ve 2 M Na-Gördes numunelerinin 0 °C'deki SO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	89
7.41. 0.5, 1 ve 2 M Na- Bigadiç numunelerinin 0 °C'deki SO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	90
7.42. Doğal ve modifiye doğal Gördes numunelerinde 20 °C'deki SO ₂ adsorpsiyonu.....	90
7.43. Doğal ve modifiye doğal Bigadiç numunelerinde 20 °C'deki SO ₂ adsorpsiyonu.....	91
7.44. 0.5, 1 ve 2 M Na-Gördes numunelerinin 20 °C'deki SO ₂ adsorpsiyonu.	91
7.45. 0.5, 1 ve 2 M Na-Bigadiç numunelerinin 20 °C'deki SO ₂ adsorpsiyonu	91
7.46. Doğal ve modifiye Gördes numunelerinin 0 °C'deki SO ₂ adsorpsiyonu.....	92
7.47. Doğal ve modifiye Bigadiç numunelerinin 0 °C'deki SO ₂ adsorpsiyonu.....	92
7.48. 0.5, 1 ve 2 M Na-Gördes numunelerinin 0 °C'deki SO ₂ adsorpsiyonu....	92
7.49. 0.5, 1 ve 2 M Na- Bigadiç numunelerinin 0 °C'deki SO ₂ adsorpsiyonu..	93
7.50. Doğal ve Na-, K-, Mg- ve Ca-modifiye Gördes numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 20°C'deki SO ₂ adsorplama miktarları.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

7.51. Doğal ve Na-, K-, Mg- ve Ca-modifiye Gördes numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 0 °C'deki SO ₂ adsorplama miktarları.....	97
7.52. Doğal ve 0.5, 1 ve 2 M Na-modifiye Gördes numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 20 °C'deki SO ₂ adsorplama miktarları.....	97
7.53. Doğal ve 0.5, 1 ve 2 M Na-modifiye Gördes numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 0 °C'deki SO ₂ adsorplama miktarları.....	98
7.54. Doğal ve Na-, K-, Mg- ve Ca-modifiye Bigadiç numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 20 °C'deki SO ₂ adsorplama miktarları.....	98
7.55. Doğal ve Na-, K-, Mg- ve Ca-modifiye Bigadiç numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 0 °C'deki SO ₂ adsorplama miktarları.....	98
7.56. Doğal ve 0.5, 1 ve 2 M Na-modifiye Bigadiç numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 20 °C'deki SO ₂ adsorplama miktarları.....	99
7.57. Doğal ve 0.5, 1 ve 2 M Na-modifiye Bigadiç numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 0 °C'deki SO ₂ adsorplama miktarları.....	99
7.58. Doğal Gördes numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	100
7.59. 0.5 Na-Gördes numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	100
7.60. Na-Gördes numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	101
7.61. 2 Na-Gördes numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	101
7.62. K-Gördes numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	102
7.63. Mg-Gördes numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	102
7.64. Ca-Gördes numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	103
7.65. Doğal Bigadiç numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	103

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

7.66. 0.5 Na-Bigadiç numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	104
7.67. Na-Bigadiç numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	104
7.68. 2 Na-Bigadiç numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	105
7.69. K-Bigadiç numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	105
7.70. Mg-Bigadiç numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	106
7.71. Ca-Bigadiç numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. SO ₂ 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....	18
4.1. Türkiye'nin zeolit yatakları.....	34
5.1. Klinoptilolit yapısı özellikleri.....	39
5.2. Klinoptilolitteki kanal özellikleri ve katyon konumları.....	41
7.1. Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşimi.....	54
7.2. Bigadiç yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşimi.....	54
7.3. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşimi.....	55
7.4. Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolitlerin birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranları.....	56
7.5. Bigadiç yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolitlerin birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranları.....	56
7.6. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na klinoptilolit numunelerinin birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranları.....	57
7.7. Gördes numunelerinin birim hücrelerindeki atom sayılarının doğal klinoptilolite göre iyon değiştirme yüzdeleri.....	58
7.8. Bigadiç numunelerinin birim hücrelerindeki atom sayılarının doğal klinoptilolite göre iyon değiştirme yüzdeleri.....	58
7.9. 0.5 ve 2 M Na modifiye Bigadiç ve Gördes numunelerinin birim hücrelerindeki atom sayılarının doğal klinoptilolite göre iyon değiştirme yüzdeleri.....	58
7.10. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolitlerin birim hücre parametreleri....	63
7.11. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na formlarının birim hücre parametreleri.....	63
7.12. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin B.E.T. ve Langmuir modellerine göre yüzey alanı verileri.....	67
7.13. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na formların B.E.T. ve Langmuir modellerine göre yüzey alanı verileri.....	68

ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)

7.14. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon verileri.....	68
7.15. 0.5 ve 2 M Na modifiye klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon verileri.....	69
7.16. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin farklı sıcaklık aralıklarındaki kütle kayıpları (%).....	74
7.17. Katyonların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	74
7.18. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin DSC verileri.....	78
7.19. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin 0 °C ve 20 °C'deki SO ₂ adsorplama kapasiteleri (mmol SO ₂ /g numune).....	93
7.20. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin 0 °C ve 20 °C'deki SO ₂ adsorplama kapasiteleri (g SO ₂ /g numune).....	94

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

P	:	Basınç
T	:	Sıcaklık
E	:	Adsorplanan ile katı yüzey arasındaki etkileşim potansiyeli
W	:	Adsorplananın birim kütlesi başına adsorplanan gaz kütlesi
ΔH	:	Entalpi değişimi
ΔG	:	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔS	:	Entropi değişimi
N	:	Avagadro sayısı
S_0	:	Bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey
σ	:	Yüzey alanı
E_1	:	İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı
E_L	:	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı
P_0	:	Adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı
V_m	:	Tek tabaka kapasitesi
ν_1	:	Adsorplama hızı
ν_2	:	Desorplama hızı
λ	:	Dalga boyu
d	:	Bitişik atom düzlemleri arasındaki mesafe
θ	:	X-ışını demetinin geliş açısı
ΔH	:	Dehidrasyon entalpi değişimi
c	:	B.E.T. Sabiti
K	:	Langmuir Sabiti
$\tilde{\lambda}$:	Dalga sayısı

Kısaltmalar

FGD	:	Flue gas desulfurization
B.E.T.	:	Brunauer, Emmett, Teller
IUPAC	:	Uluslararası Kuramsal ve Uygulamalı Kimya Birliği
XRD	:	X-Işını Kırınımı
XRF	:	X-Işını Floresans
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTG	:	Diferansiyel Termogravimetrik
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü İnfrared
KLN	:	Klinoptilolit

1. GİRİŞ

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olarak tanımlanır. Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijen iyonundan çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de oksijen iyonları bulunur. Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir kullanım alanına sahiptirler [1,2].

Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunmaları, ucuz olmaları ve modifiye edilme imkanlarından dolayı endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğinin kontrolünde yaygın bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Zeolitler doğada geniş rezervler halinde bulunmaktadır. Türkiye genelindeki doğal zeolit rezervinin 50 milyar ton civarında olduğu bildirilmiştir [3]. Doğal zeolitlerin en yaygın olarak bilinen mineral formu klinoptilolittir ve elde edildiği maden yatağına bağlı olarak bileşim ve saflık oranları büyük ölçüde farklılıklar göstermektedir [4].

Kükürt dioksit (SO_2), bileşiminde kükürt bulunduran kömür ve petrol gibi yakıtların yanması sonucu açığa çıkan bir gazdır. Linyit, fuel-oil ve gazyağı da çeşitli oranlarda kükürt dioksit gazı çıkarmaktadır. Hava kirleticilerinden en yaygın olanı kükürt dioksittir. Her yıl tonlarca SO_2 çeşitli kaynaklardan atmosfere yayılmaktadır. Bu emisyonların en önemli bölümü elektrik üretmek amacıyla çok önemli miktarlarda kükürtlü yakıtlar yakan termik santrallerden kaynaklanmaktadır [5].

SO_2 gazı emisyonunun insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkilere yol açtığı bilinmektedir. Yüksek konsantrasyonda SO_2 gazına maruz kalmaya bağlı başlıca sağlık sorunları nefes alma güçlükleri, solunum yolları hastalıkları, kalp ve damar hastalıkları oluşumunun artışı olarak sıralanabilir [6]. Sağlıkla ilgili olumsuz etkilerinin yanı sıra, SO_2 doğada da asit birikimine neden olmaktadır. Bu birikim, göl ve akarsuların asit ile kirlenmesine yol açmakla birlikte ağaç

yaprakları ve tarım ürünlerine de zarar vermektedir. Ayrıca, asit birikimi binaların ve tarihi eserlerin tahrip olma sürecini hızlandırmaktadır. SO₂ ve partikül boyutlu türevleri havadayken görüş mesafesinin azalmasına yol açmaktadır. Atmosferdeki kükürt dioksit emisyonlarının azaltılması uzun vadede gerçekleştirilecek işlem olduğundan çevrede yarattıkları olumsuz etkileri nedeniyle emisyonlarının azaltılması için gereken önlemlerin vakit kaybetmeden alınmasının zorunluluğu açıkça görülmektedir [7].

Bu tez çalışmasında, kirletici gazlardan biri olan SO₂ gazının doğal zeolitler yardımıyla tutulması hedeflenmiştir. Doğal adsorplayıcıların doğada bol miktarda bulunması ve ucuz olması nedeniyle kükürt dioksit gazının uzaklaştırılması açısından ekonomik bir çözümün önerilmesi sağlanacaktır. Böylece yurdumuzda geniş yataklar halinde bol miktarda bulunan bu minerale yeni bir uygulama alanı kazandırılmış olacaktır.

1.1. Konuyla İlgili Önceden Yapılmış Çalışmalar

SO₂ gaz adsorpsiyonuna ilişkin yapılan literatür taraması sonucunda çeşitli adsorbanlar üzerine gerek volumetrik ve gravimetrik ölçüm prensibine dayanan gerekse araştırmacılar tarafından tasarlanan deney sistemlerinin kullanıldığı birçok çalışmanın yapıldığı tespit edilmiştir.

Sentetik Y zeolitinin SO₂ adsorpsiyon özellikleri Marcu ve arkadaşları [8] tarafından IR spektrumu kullanılarak incelenmiştir. SO₂ adsorpsiyonu 25-200 °C sıcaklık aralığında, içerisinde 2.6 g kadar zeolitin kullanıldığı sabit bir yatakta gerçekleştirilmiştir. 25 °C sıcaklıkta Y zeolitinin SO₂ gazı adsorplama kapasitesinin yaklaşık 170 mg/g zeolite olduğu belirlenmiştir.

Sucheckı ve arkadaşları [9] ise 3A ve SM-27 gibi iki ticari adsorbanın yanı sıra iki çeşit uçucu külden sentezlenmiş olan zeolitlerin SO₂ tutma özelliklerini incelemişlerdir. Tasarlanan deney düzeneğinde SO₂ ve azot tüpleri, gazların karıştırıldığı bölme, 20 cm uzunluğunda ve 2.5 cm çapında sabit yataklı cam adsorplayıcı ve anlık kayıt sağlayan bağlantı cihazından oluşmaktadır. Oda sıcaklığında yapılmış olan deneyler sonucunda uçucu külden sentezlenen zeolitinin etkin bir SO₂ adsorplayıcısı olduğu ve ısıl aktifleme işleminin gaz

adsorpsiyon kapasitesini 2-3 kat arttırdığı (38 mg SO₂/g zeolit) sonucuna varılmıştır.

Srinivasan ve Grutzeck [10] ise uçucu külden sentezlenen zeolitler üzerine SO₂ adsorpsiyonunu, tasarladıkları bir deney düzeneği yardımıyla breakthrough (ani atak) yöntemiyle incelemiştir. Breakthrough eğrileri, çalışmada kullanılan zeolitlerin değişen zaman aralıklarında mevcut baca gazından tüm SO₂'yi uzaklaştırabildiğini göstermektedir. Oda sıcaklığında yapılan deneyler zeolit tarafından uzaklaştırılan SO₂ miktarının söz konusu zeolitlerin tipi ve kurutulma derecelerine bağlı olduğunu göstermiştir. Örneğin, 7 gün boyunca 150 °C sıcaklıkta işleme tabi tutulmuş analsim ve sodalit içeren numune 6-7 mg SO₂/g zeolit kadar adsorplama yapabilirken, 90 °C sıcaklıkta işleme tabii tutulmuş X, Y ve Na-P1 içeren numune daha az etkili olmuştur.

Gupta ve arkadaşları [11] 2004 yılında yaptıkları çalışmada sıcaklık, pellet boyutu, konsantrasyon seviyeleri ve gaz akış oranlarını içeren farklı işlem koşulları altında sabit bir yatakta 5A zeolitlerini kullanarak SO₂ gazına ilişkin (breakthrough) ani atak özelliklerini incelemiştir. Toz halindeki zeolit numunelerinin performansının breakthrough zamanları açısından nispeten daha büyük boyutlu pelletlerden üstün olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada 70 °C civarındaki reaksiyon sıcaklığında, SO₂ adsorpsiyonunun maksimum olduğu tespit edilmiştir.

Kopaç [12] tarafından yapılan çalışmada tasarlanan deney düzeneğinde moleküler elek 13X ve aktif karbon üzerine (non-isobaric) eş basınçlı olmayan SO₂ adsorpsiyon özellikleri sırasıyla 532-673 K ve 353-453 K sıcaklık aralıklarında incelenmiştir. Adsorpsiyon denge sabitleri kromatografik piklerin anlık analizinden yararlanarak hesaplanmıştır.

Alüminyumsuzlaştırılmış Y (DAY) zeoliti ve silikalitin kükürt dioksit sorpsiyon özellikleri de Deng ve arkadaşları [13] tarafından 0.5-5 kPa basınç aralığında gravimetrik yöntem kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Silikalitin DAY zeolitine kıyasla daha yüksek SO₂ adsorplama kapasitesine sahip olduğu ve oda sıcaklığında baca gazlarından SO₂ uzaklaştırmada uygun bir malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.

Gollakota ve Chriswell [14] 1988 yılında tasarlanan deney düzeneğinde silikalit kullanarak SO₂ gazını uzaklaştırmayı amaçlamışlardır. Adsorplayıcının dizaynı için gerekli olan çeşitli parametrelerin fonksiyonu olarak adsorpsiyon özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyler sonucunda, 1 atm basınçta ve 25 °C sıcaklıkta silikalitin SO₂ adsorplama kapasitesinin 37.9±5.6 mg SO₂/g olduğu belirlenmiştir. Diğer bazı adsorplayıcılarla yapılan karşılaştırmalar sonucu ise (25 °C sıcaklıkta) silikalitin ZSM-5 ve aktif karbona kıyasla daha fazla miktarda SO₂'yi adsorpladığı tespit edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları [15] ise tasarladıkları bir deney düzeneği yardımıyla oda sıcaklığında (15-33 °C) düşük konsantrasyonlar için aktif karbon üzerine SO₂ adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Elde edilen breakthrough eğrilerinden yola çıkarak yüksek görelî nem ya da yüksek görelî SO₂ konsantrasyonunun, yükleme kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı sonucuna varılmıştır.

Rouf ve Eic [16] 1997 yılında yaptıkları çalışmada hidrofobik zeolitler (mordenit ve pentasil zeolitleri) üzerine SO₂ adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Paketlenmiş bir kolon kullanılarak (breakthrough) atak ölçümleri gerçekleştirilmiş olup, söz konusu numunelerin SO₂ kapasitelerinin suyun ortamda mevcut olması halinde önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir.

Sharonova ve arkadaşları [17] ise alüminyumsuzlaştırılmış Y zeoliti üzerine SO₂ adsorpsiyonunu sabit adsorplayıcı yatak içeren tasarlanmış bir deney düzeneği kullanarak 233-293 K aralığında çeşitli sıcaklıklarda incelemişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklara kıyasla 233 K sıcaklığında SO₂ adsorplama kapasitesinin en fazla olduğu tespit edilmiştir.

Lee ve arkadaşları [18] ise SO₂'nin uzaklaştırılması için kömür külü, bitki külü ve çöp fırını külü gibi çeşitli uçucu kül türlerinden hazırlanan adsorplayıcıları kullanmışlardır. Tasarlanan deney düzeneğiyle yapılan deneyler sonucu kömür ve bitki külünden sentezlenen adsorplayıcıların SO₂ adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Ziolek [19] tarafından yapılan çalışmada tasarlanan deney düzeneği yardımıyla Na-X ve Na-Y zeolitleri üzerine SO₂ adsorpsiyonu incelenmiştir. 298 K sıcaklıkta Na-X ve Na-Y zeolitleri için SO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 5.7 ve 3.2 mmol/g olduğu tespit edilmiştir.

Doğal zeolitlerin ele alındığı sınırlı sayıdaki çalışmalarından biri Demirtaş [20] tarafından 2006 yılında yapılmış olup, üç farklı tip doğal zeolitin tasarlanan bir deney düzeneğinde kükürt dioksit tutma özellikleri ele alınmıştır. Deney düzeneği kükürt dioksit içeren baca gazı girişi, hava pompası, hava kurutucusu, hava nemlendiricisi ve zeolit içeren bir kaptan oluşmaktadır. Ölçümler sonucunda, doğal zeolitin 25 °C sıcaklıkta yüksek kükürlü linyit kömürü yanması sonucu oluşan baca gazından gram adsorplayıcı başına yaklaşık 35 mg SO₂ adsorpladığı tespit edilmiştir.

Mihaila ve arkadaşları [21] ise doğal ve asitle işleme tabi tutulmuş klinoptilolit üzerine SO₂ adsorpsiyonunu 20 °C sıcaklıkta ve 1.0-100 mm Hg basınç aralığında tasarlamış oldukları kuartz yaylı terazi içeren gravimetrik adsorpsiyon cihazını kullanarak incelemiştir. Doğal numunenin SO₂ adsorplama kapasitesi 9.2 g SO₂/100 g numune olarak tespit edilmiştir. Asit modifiye işleminin ardından ise SO₂ adsorpsiyon kapasitesinin asit konsantrasyonu arttıkça arttığı ve en yüksek asit çözeltisi olan % 7'lik HCl çözeltisiyle modifiye edilen klinoptilolitin adsorplama kapasitesinin % 11 g SO₂/100 g numune değerine ulaştığı belirlenmiştir.

Sirkecioğlu ve arkadaşları [22] ise klinoptilolit üzerine H₂S ve SO₂ adsorpsiyonunu incelemiştir. Doğal ve modifiye (Na-, K-, Ca- ve H-) klinoptilolit numunelerine ilişkin adsorpsiyon izotermi 25 °C sıcaklıkta 0-100 kPa basınç aralığında sabit hacimli bir adsorpsiyon sistemi kullanılarak elde edilmiştir. SO₂ adsorpsiyon kapasitesinin modifiye formlar için H>Na>K>Ca sırasıyla azaldığı belirlenmiştir. Doğal klinoptilolite kıyasla H- ve Na- modifiye formlarının daha fazla SO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Ivanova ve Koumanova [23] ise doğal ve modifiye (Na, K, Ca, Li, Ag, Cu, Cd, Co, Mn, Zn) klinoptilolit numuneleri üzerine SO₂ adsorpsiyonunu breakthrough eğrileri yardımıyla incelemiştir. Katyon modifiye formların doğal numuneye kıyasla SO₂ adsorplama kapasitesinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Geçiş metal iyonlarıyla işleme tabi tutulan numunelerdeki adsorplanmış SO₂ miktarı önemli ölçüde fazla iken Ca- formunda ise adsorplanan miktarın nispeten düşük olduğu tespit edilmiştir. Doğal ve Na-modifiye

klinoptilolit numunelerinin SO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 0.725 mmol/g ve 0.989 mmol/g olduğu tespit edilmiştir.

Kallo ve arkadaşları [24] ise Macaristan'ın Tokaj Hills bölgesinden alınan klinoptilolit ve mordenit numunelerinin gaz adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Modifiye mordenit türü numunelerinin SO₂ adsorpsiyon kapasitesinin H>Na~Ca>K sırasında azaldığı belirlenmiştir. H-modifiye mordenit numunesinin SO₂ adsorpsiyon kapasitesinin 1.64 mmol/g olduğu belirlenmiştir. 293 K sıcaklıkta klinoptilolitin SO₂ adsorplama kapasitesinin ise 1.80 mmol/g olduğu tespit edilmiştir.

Caputo ve arkadaşları [25] ise Thrace bölgesine ait klinoptilolit numunesinin adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Gaz adsorpsiyon deneyleri 25 °C'de gravimetrik teknik kullanılarak yapılmıştır. Adsorplananın kütlece yüzde değerleri H₂O>SO₂>NH₃>CO₂ sırasında azalma göstermiştir. 25 °C sıcaklıkta adsorplanan kütlece yüzde SO₂ miktarının % 10 olduğu belirlenmiştir.

Axente ve arkadaşları [26] ise Romanya'nın Mirşid yöresine ait doğal klinoptilolit ve K modifiye formunun gaz adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Doğal Mirşid klinoptiloliti ve K-modifiye formu için SO₂ adsorplama kapasitelerinin sırasıyla 5.67 g/100 g ve 8.43 g/100 g olduğu tespit edilmiştir.

Hayhurst [27] ise Amerika Birleşik Devletleri'ndeki çeşitli maden yataklarından elde edilen doğal zeolit türlerinin gaz adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Gaz adsorplama kapasiteleri gravimetrik olarak belirlenmiştir. 25 °C sıcaklıkta mordenit ve klinoptilolit türü doğal zeolitlerin SO₂ adsorplama kapasitelerinin sırasıyla 3.38 g/100g ve 11.50 g/100 g olduğu belirlenmiştir.

Özetle, literatürde SO₂ gazının uzaklaştırılması amacıyla rezervleri bol olan ve tekrar tekrar kullanım olanağı sağlayan doğal zeolit absorbanların seçildiği ve standart volumetrik cihazların kullanıldığı çalışmaların sınırlı sayıda olduğu görülmüştür.

2. KÜKÜRT DİOKSİT (SO₂)

2.1. Kükürt Dioksitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

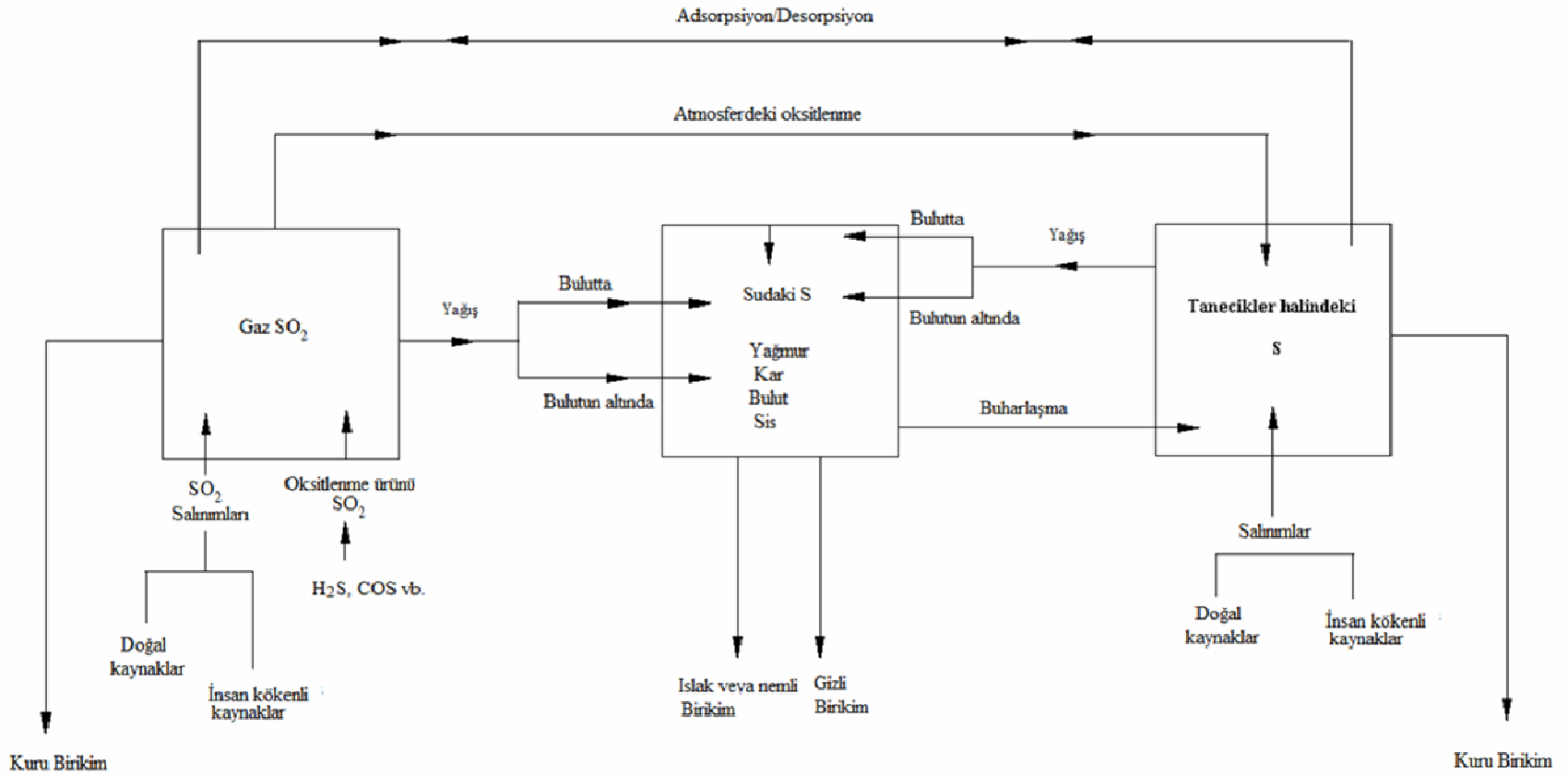
Kükürt dioksit (SO₂) renksiz, keskin kokulu, atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında, yanmayan ve patlamayan bir gazdır. Ana kaynakları termik santraller ve endüstriyel kazanlar olan SO₂ gazı, kömür ve petrol gibi fosil yakıtların yanması sırasında, metal eritme işlemleri ve diğer endüstriyel işlemler sonucunda oluşur. SO₂ ağızda belli bir tat bırakmaktadır, tat eşiği 3 ppm ve koku eşiği 0.5 ppm'dir. Kükürt dioksitin sudaki çözünürlüğü, 0 °C'de % 17.7 ve 25 °C'de ise % 8.5'tir [28]. Molekül ağırlığı havadan iki kat daha büyüktür. Kükürt dioksitin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. SO₂'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri [28,29]

Renk	Renksiz
Tat eşiği	3 ppm
Koku sınırı	0.5 ppm
Molekül ağırlığı	64.063 g/mol
Erime noktası	-75.6 °C
Kaynama noktası	-10 °C
Kritik sıcaklığı	157 °C
Dipol momenti	1.63 debye
Kinetik çap	3.6 Å
Polarizabilite	3.72 Å ³

2.2. Kükürt Dioksitin Atmosferde İzlediği Yollar

Gaz halindeki SO₂, volkanlardan kaynaklanan doğal emisyonlar ve fosil yakıtların yanmasıyla oluşan bileşimler yoluyla doğrudan atmosfere karışır (Şekil 2.1). Doğal olarak oluşan SO₂ emisyonu, küresel ve yıllık ölçekte oldukça küçüktür. Doğal kaynaklardan atmosfere karışan SO₂'nin büyük çoğunluğu topraklar, bitkiler ve okyanuslardan yayılan karbon disülfür (CS₂), karbonil sülfür (COS) ve hidrojen sülfür (H₂S)'ün oksitlenmesi sonucu meydana gelmektedir.



Şekil 2.1. Kükürtün atmosferde izlediği yollar

Avrupa ve Kuzey Amerika'nın sanayileşmiş bölgelerinde baskın olan SO₂ kaynağı, insan kaynaklı emisyonlardır [28]. Kükürt dioksit bir takım mekanizmalar aracılığıyla atmosferden uzaklaştırılmaktadır. Kuru birikim mekanizması, yüzeyin ıslak ya da kuru olmasına bağlı olup havadaki SO₂ gazının yeryüzüne düzensiz inişini (yağmurdaki inişin aksine) içermektedir. Bu mekanizmanın hızı SO₂ konsantrasyonuna, atmosferik karışıma ve yüzeyin SO₂'ye karşı olan ilgisine bağlıdır. Islak veya nemli birikme mekanizmasında ise çözünebilir SO₂, su damlacıkları, buz, kar veya yağmurla sis ve bulutlar içerisinde yeryüzüne düşerek uzaklaştırılmaktadır. SO₂ gazının bu şekilde uzaklaştırılması yavaş gerçekleşmektedir [28].

SO₂'nin önemli bir diğer uzaklaştırma yöntemi ise atmosferdeki SO₂'nin oksitlenmesini içeren kimyasal reaksiyonlardır ve bu yolla SO₂, sülfürik asit ve tanecik halinde sülfür formuna dönüşmektedir. Yağmurla ve bulutlar içerisinde bu ürünlerin uzaklaştırılması çabuk gerçekleşmektedir. Bu nedenle ıslak veya nemli birikim olarak yeryüzüne ulaşan sülfürün büyük miktarı, atmosfer içerisinde bazı ortamlarda SO₂ formunda mevcuttur [28].

Atmosfer içerisinde asılı bulunan tanecikler, SO₂ içeren gaz-fazındaki reaksiyonlarından doğrudan yayılmakta veya bulut kümelerinin buharlaşmasından dolayı meydana gelmektedir. Bu tanecikler, SO₂'nin tutulabileceği yüzeyleri de sağlamaktadır. Özel bir durum olan endüstriyel bacalar veya volkanlardan taneciklerin yayılması olayı, SO₂'nin yüksek konsantrasyonlarda bulunması durumunda, atmosfer içerisinde birbirini izleyen desorpsiyon-adsorpsiyon sürecine yol açmaktadır. Parçacıklar, atmosferden kuru birikim mekanizması veya yağış yoluyla uzaklaştırılmaktadırlar [1].

Kükürtün gaz fazındaki SO₂'den sıvı damlacıklarına ve taneciklerine olan dönüşüm ve aktarım hızı, oldukça yavaş gerçekleşmektedir. SO₂ kaynağına yakın bölgeler, SO₂'nin kuru birikim mekanizması için daha uygundur. SO₂ kaynağını rüzgarın yönlendirdiği uzak bölgelerde ise, SO₂ atmosferde asılı duran tanecikler üzerinde ve bulut kümeleri içerisinde sülfat olarak oksitlenmektedir. Bu nedenle yağmurlu bölgelerdeki en etkili taşıma mekanizmaları nemli veya gizli birikimdir. SO₂ kaynaklarına uzak olan kurak bölgelerde ise önemli olan tek SO₂

uzaklaştırma mekanizması, atmosferde asılı duran sülfat taneciklerinin kuru birikimidir [28].

2.3. Kükürt Dioksitin Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri

Hava kirletici emisyonların en yaygın olanı kükürt dioksittir. Her yıl tonlarca SO₂ çeşitli kaynaklardan yayınlanarak, atmosfere karışmaktadır. 2 Kasım 1986'da yürürlüğe giren "Hava Kalitesini Koruma Yönetmeliği" ne göre mahalli çevre birimlerinde uzun vadeli, maksimum SO₂ sınır değerleri, yıllık ortalama 60 mg/m³, kış mevsimi ortalaması 120 mg/m³, günlük ortalama 150 mg/m³, 1 saatlik ortalama 450 mg/m³'tür [5].

2.3.1. Kükürt dioksitin çevre üzerine etkileri

Havadaki kükürt dioksit bileşikleri, su damlacıkları ile birleşerek sülfürik asit (asit yağmuru) oluşumuna neden olmaktadır. Asit yağmuru, toprağın kimyasal yapısını ve biyolojik koşullarını etkilemektedir. Toprağın yapısında bulunan kalsiyum, magnezyum gibi elementleri yıkayarak taban suyuna taşımakta, toprağın zayıflamasına ve tarımdaki verimin düşmesine neden olmaktadır. Toprağın asitleşmesine en çok katkıda bulunan maddeler, atmosferdeki birikim sonucu toprağa geçen kükürt bileşikleridir. Büyük şehirlerin çoğunda, bina ve anıtlara asit yağmurlarının büyük zararı dokunmaktadır. Tarihi yapılar, binalar, metal yüzeyler, boya kaplamalar ve bazı plastikler kükürt dioksit ve bu asitten dolayı bozulma gösterir ve büyük hasar görürler [5].

Asitli yağmurların bahçe bitkilerindeki en önemli zararı verim ve kalitenin düşmesi şeklindedir. Nitekim Forsline ve arkadaşları [30] ve Rinallo [31], elmalarda yağmur pH'sının düşmesine bağlı olarak meyve tutumunun azaldığını, Rinallo ve Mori, [32] meyve kabuk ve etinde lekelerin oluştuğunu belirlemişlerdir. Yine, Rinallo ve arkadaşları'nın [33] elmalarda, Rinallo ve Modi'nin [34] armutlarda yaptıkları çalışmalarda pH'sı 4.0'ün altında olan asit yağmurları uygulamalarında verimin, meyve bileşimindeki kuru maddenin,

pH'nın, mineral maddelerin ve C vitaminin azaldığı belirlenirken, bileşimde toplam asit, azot ve ağır metal iyonlarının arttığı tespit edilmiştir [35].

SO₂, bitkilerde vejetatif gelişmeyi etkilemesinin yanında, insan ve hayvan sağlığı üzerine toksik etki yapmaktadır. SO₂, bitki yapraklarına stomalardan girer ve hücre duvarını zedeler. Ayrıca, ıspanak gibi yaprağı yenilen sebzelerde SO₂, yaprak yüzeyini plastik bir örtüyü andırırçasına kapatır ve fotosentez faaliyetini engeller. Bu durum hücre aktivitesinin de azalmasına neden olur [36]. Yüksek SO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak, bitki hücreleri küçülür ve kloroplastlar parçalanarak yaprağın asıl renginde açılmalar olur. Örneğin, bezelyede yapılan çalışmada yaprakta lekelenmelerin ve klorofil konsantrasyonunun azalarak renk açılmasının olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, söz konusu olumsuz etki yüksek nispi nem şartlarında daha fazla olmuştur [37]. SO₂'in bu zararlı etkisi özellikle yaprağı yenen bahçe bitkileri için çok önemlidir [35].

SO₂'in bitkilerde protein sentezini olumsuz etkilediği de bilinmektedir. Nitekim, yapılan bir çalışmada SO₂'in baklagillerde yaprak ve tohumda toplam protein miktarını azalttığı tespit edilmiştir [38]. Bitki gruplarında SO₂'nin etkileri üzerine Hollanda da yapılan bir çalışmada, SO₂'in meyvelerde % 1.0, açıkta sebze yetiştiriciliğinde % 0.9, sera sebzeciliğinde % 1.8, kesme çiçek yetiştiriciliğinde % 0.9 ve saksı çiçekçiliğinde ise % 2.5 oranında verim kaybının meydana geldiği belirlenmiştir [39]. Ayrıca, SO₂ yonca, pamuk, buğday ve elma türlerini de olumsuz etkilemekte olup 0.3 ppm konsantrasyonuna 8 saat maruz kalan bu bitkiler büyük hasar görmektedir.

2.3.2. Kükürt dioksitin sağlık üzerine etkileri

Kükürt dioksit suda ve dolayısıyla kanda büyük ölçüde çözünebilen bir gazdır. Bunun en önemli etkisi üst solunum yollarının cidarlarını zedeleyerek, neticede hava akışına olan mukavemetini azaltmasıdır [40]. Kükürt dioksit emisyonları doğrudan gözleri, boğazı ve solunum yollarını etkilemektedir. Kısa süreli maruz kalma durumu, gözlerde yanma, öksürük, nefes alma güçlüğü ve göğüste sıkışma hissine yol açmaktadır. Astımlı kişiler SO₂'ye karşı daha duyarlıdır. Uzun süreli ve sürekli olarak düşük konsantrasyonlara maruz kalma,

önceden akciğer ve kalp hastalığı bulunanlar için tehlikeli olabilir. Solunan yüksek konsantrasyonlardaki kükürt dioksitin büyük çoğunluğu üst solunum yollarında absorplanarak, solunum güçlüklerine ve bronşit gibi çeşitli solunum yolu hastalıklarına neden olmaktadır [33]. Kükürt dioksit aynı zamanda solunum sisteminin koruyucusu olan tüycüklere de zarar vermektedir [40].

1984'de Dünya Sağlık Örgütü'nün Avrupa Bölgesel Toplantısında çeşitli gruplar tarafından sunulan araştırmalar asit yağmurlarının insan sağlığı üzerindeki etkileri konusunda ilginç sonuçlar açığa çıkmıştır. Bu araştırmaların sonucu olarak asit depolanmasının insan sağlığı üzerinde dolaylı ve dolaysız olmak üzere 2 tür etkisi belirlenmiştir. Bu güne kadar yapılan araştırmalar henüz asit depolanmasının insan sağlığı üzerinde dolaysız bir etkisini belirleyememiştir. Bununla beraber deri, göz ve solunum sistemindeki doğrudan etkileri dikkat çekicidir. Asidik zerrecikler sülfür dioksitlerin atmosferdeki dispersiyonu ile oluşur. Sonuçta oluşan sülfürik asit diğer partiküller (toz, is, kurum, duman vb.) üzerine yapışır. Bu partiküllerin direkt olarak solunması bu asidik yapıların doğrudan akciğerlere kadar gitmesine neden olmaktadır. Bu asidik yapıdaki tozlar ve gazlar, nemli ve sıcak akciğer alveollerinde kimyasal olarak kana geçebilirler.

Asit yağmurlarının insanlar üzerindeki dolaylı etkileri yüzey ve içme suları, yer altı suları, toprak, bitkiler ve balıklar üzerindeki etkilerine bağlı olarak sözü edilen unsurların kullanılması sonucu uzun vadede insan vücudunda asidik depolamaya neden olmalarıdır [5].

2.4 Kükürt Dioksitin (SO₂) Uzaklaştırılma Yöntemleri

Yanma öncesi veya yanma sırasında oluşan SO₂'nin uzaklaştırılması veya yanma sonrası oluşan atık gazlardan SO₂ emisyonlarını azaltmak amacıyla pek çok kükürt uzaklaştırma yöntemi (flue gas desulfurization) (FGD) geliştirilmiştir [41]. SO₂ emisyonlarını kontrol etmek amacıyla geliştirilen yöntemler, ıslak (wet-type FGD) ve kuru (dry-type FGD) sorpsiyon yöntemleri olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Kireçtaşı-alçıtaşının yaygın olarak kullanıldığı ıslak yöntem, kömür yakan enerji santrallerindeki büyük ölçekli kazanlar için daha uygundur. Islak yöntem, oldukça verimli olmasına rağmen bu sistemin

kurulumunun geniş alanlar gerektirmesi, sermaye ve işletim açısından oldukça büyük maliyet içermesi gibi pek çok dezavantaja sahiptir. Oldukça düşük maliyetli ve kolay olması nedeniyle kuru sorpsiyon yöntemleri, ıslak yöntemlere kıyasla daha fazla uygulanmaktadır. Kuru yöntemlerde, temelde SO₂ ile teması sağlanan kuru toz adsorplayıcılar kullanılmaktadır. CuO gibi metal oksitlerle SO₂'nin kimyasal reaksiyonu ya da zeolitler gibi katılar üzerine SO₂'nin fiziksel adsorpsiyonuna dayanan kuru sorpsiyon yöntemleri, daha avantajlı olmaları nedeniyle son yıllarda önem kazanmıştır [42].

Kalsiyum hidroksit, SO₂'yi uzaklaştırmak için kullanılan en eski adsorplayıcı malzemelerden biridir. Ancak kalsiyum hidroksitin SO₂'yi tutma performansı oldukça düşük olduğu için, büyük kısmı uzaklaştırma sürecine dahil olmamaktadır [43]. Kuru yöntemlerden biri olan ve genellikle ortam sıcaklığında kullanılan fiziksel adsorpsiyon yöntemi, SO₂ emisyonlarının uzaklaştırılmasında alternatif ve umut verici bir yöntemdir. Çünkü fiziksel adsorpsiyon yöntemi, kuru, daha az enerjinin harcandığı ve az maliyetli bir yöntemdir [12,14]. Adsorpsiyon süreçleri, başka bir işleme tabi tutulmayan atık gazlardan SO₂ gazını uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu süreçlerin başarılı olması için ön koşul, uygun adsorplayıcının belirlenmesi ve geliştirilmesidir. Yaygın olarak kullanılan adsorplayıcılar zeolitler, aktif karbon ve polimer reçinelerdir [42].

Atık gaz emisyonlarının temizlenmesi amacıyla zeolitlerin kullanılması düşüncesi yeni değildir. Sülfürik asit üreten fabrikalar, SO₂ emisyonlarını temizlenmesi amacıyla zeolitlerin kullanıldığı, en yaygın endüstriyel kullanıcılarıdır. Zeolitler SO₂ uzaklaştırma işlemi sonrası yeniden kazanılabilir ve tekrar tekrar kullanılabilirler. Ayrıca, doğal ve sentetik zeolitlerin atık gazlardan SO₂ gazını kireç bazlı arıtma malzemelerine kıyasla daha fazla adsorpladığı ve daha verimli sonuçlar verdiği bilinmektedir. Ancak bazı zeolitlerin hidrofilik olmaları ve oldukça zayıf termal ve hidrotermal kararlılığa sahip olmaları, atık gazlardan SO₂'yi uzaklaştırmak amacıyla kullanılmalarını sınırlamaktadır. Atık gaz içerisindeki su buharının hidrofilik zeolitler tarafından adsorplanması, bu zeolitlerin SO₂ sorpsiyon özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir [44].

3. ADSORPSİYON

3.1 Giriş

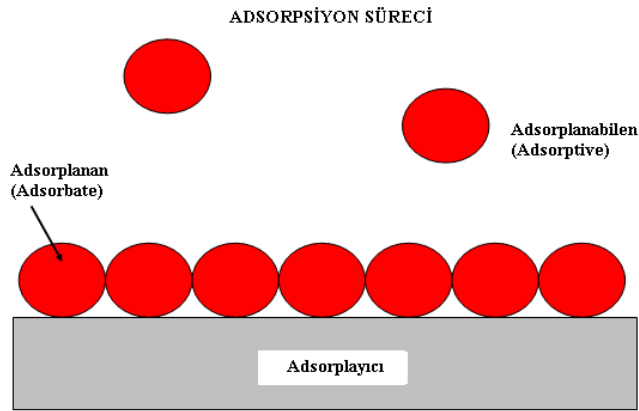
Kil, kum ve odun kömürü gibi maddelerin adsorpsiyon özellikleri, antik Mısır, Yunanlılar ve Romalılar döneminden bu yana bilinmektedir. Priestley ve Abbe Fontana tarafından yapılan çalışmalardan bağımsız olarak Scheele de adsorpsiyon konusunda çalışmalar yapmıştır. Kömürün ağartma özellikleri ilk defa 1785 yılında Rus kimyacı Lowitz tarafından ele alınmıştır. 1814 yılında gaz adsorpsiyonu olayının ekzotermik doğası Soussure tarafından ileri sürülmüştür ve 1854 yılında Favre tarafından kömür üzerine adsorplanan çeşitli gazların adsorpsiyon ısılarıyla ilgili veriler yayınlanmıştır. İlk olarak 1881 yılında adsorplanan gaz ile basıncı ilişkilendiren çalışmalar Chappuis ve Kayser tarafından gerçekleştirilmiştir. 1881'de Kayser tarafından ilk kez adsorpsiyon terimi ileri sürülmüştür ve ilerleyen zamanlarda sabit sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon ölçümlerine izoterm ve izotermal eğri isimleri verilmeye başlanmıştır [45,46].

1907 yılında Freundlich katı yüzeyin rolünü anlayan ilk kişi olmuştur. Günümüzde Freundlich adsorpsiyon eşitliği olarak bilinen izoterm için genel bir matematiksel bağıntıyı önermiştir. 1909 yılında McBain karbon tarafından hidrojen tutulması olayının katının yüzeyinde gerçekleşen hızlı bir adsorpsiyonla birlikte katının iç kısımlarında oluşan yavaş bir adsorpsiyon olmak üzere iki aşamada meydana geldiğini ileri sürmüştür. Bu sürecin hem adsorpsiyon hem de adsorpsiyon olayını içermesi nedeniyle, McBain adsorpsiyon terimini ortaya atmıştır. Gaz adsorpsiyon verilerinin teorik yorumlanmasında en önemli gelişmeler Zsigmondy, Polonyi ve Langmuir tarafından kaydedilmiştir. Ortaya koydukları fikirler son 80 yıl boyunca yapılan birçok çalışmaya ışık tutmuştur. Rideal (1932), gazların katılar tarafından adsorpsiyonu konusunda temel olarak katı yüzeylerinin doğasının önem taşıdığını belirtmiştir [45]. Adsorplayıcı malzemeler olarak zeolitlerin kullanıldığı ilk çalışma 1938 yılında R.M. Barrer tarafından yapılmıştır [47]. Bu çalışmanın ardından zeolitlerin moleküler elek özelliğini doğrulayan ve adsorplayıcı özelliklerini ortaya koyan bir dizi çalışma

yayınlanmıştır [47-50]. Gaz adsorpsiyonunun tarihçesi içerisinde diğer bir önemli aşama, 1938 yılında B.E.T. teorisini öneren Braunauer, Emmett ve Teller tarafından kaydedilmiştir. B.E.T. teorisinin yayınlanması, tek tabakanın tamamlanıp çok tabakalı adsorpsiyonun başladığı B noktasının tanımlanması açısından bir temel oluşturmuştur. Günümüzde B.E.T. teorisi, büyük oranda toz numuneler ve gözenekli maddelerin yüzey alanının belirlenmesinde standart bir yöntem olarak kabul görmektedir [45,46].

3.2. Adsorpsiyon

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 tarafına giriyorsa “absorpsiyon”, katı yüzeyine tutunuyorsa “adsorpsiyon” (yüzeye tutunma) olayından söz edilir. Her iki olay birlikte meydana geliyorsa “sorpsiyon” terimi kullanılır. Adsorpsiyonun meydana geldiği katı adsorplayıcı adını alırken, katı yüzeyine adsorplanmış bileşen ise adsorplanan olarak adlandırılmaktadır. Aynı ortamda bulunan ve henüz adsorplanmamış bileşen ise adsorplanabilen adını almaktadır [51]. Adsorpsiyon süreci, şematik olarak Şekil 3.1’de verildiği gibidir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon süreci

Katı yüzeyinde adsorplanan miktar her zaman mutlak sıcaklık T , basınç P ve adsorplanan ile katı yüzey arasındaki etkileşim potansiyeline bağlıdır. Bu

nedenle, bazı denge basıncı ve sıcaklıklarında adsorplananın birim kütlesi başına adsorplanan gaz kütlesi W , Denklem (3.1) ile verilir.

$$W = F(P, T, E) \quad (3.1)$$

Çoğunlukla adsorplanan miktar sabit bir sıcaklıkta ölçüldüğünden dolayı Denklem (3.1);

$$W = F(P, E) \quad (3.2)$$

yukarıda verildiği şekline indirgenebilir. Sabit sıcaklıkta, P basıncına karşılık W grafiği gaz-katı ara yüzüne ilişkin sorpsiyon izotermini vermektedir.

Gözeneklere girebilme gaz moleküllerinin büyüklüğüne ve biçimine bağlı olduğundan iç yüzey, kaplanan hacim ve alan adsorplanan moleküllerin boyutuna bağlı olabilmektedir. Büyüklüklerine göre gözenekleri sınıflamak mümkündür:

- (a) 50 nm'den büyük genişlikteki gözenekler makrogözenekler,
- (b) 2 nm ve 50 nm arasındaki genişlikte olan gözenekler mezogözenekler,
- (c) 2 nm'den küçük olan gözenekler ise mikrogözenekler,

olarak adlandırılmaktadır. Mikrogözenekler ultramikrogözenekler (< 0.7 nm) ve süpermikrogözenekler ($0.7 < w < 2.0$ nm) olmak üzere iki alt grupta sınıflandırılmaktadır. Gözenek dolum mekanizmaları, gözenek biçimine, adsorplananın özelliklerine ve adsorplanan-adsorplayıcı arasındaki etkileşimlere bağlı olduğundan dolayı, bu sınırlamalar rastgele belirlenmektedir [51,52].

Gözenekli olmayan katılar veya mezogözenekli yüzeyler üzerinde gazlar ve buharların fiziksel adsorpsiyonu tabakalı (layer-by-layer) mekanizma aracılığıyla meydana gelirken, mikrogözeneklerdeki adsorpsiyon hacim dolumu (pore-filling) mekanizmasına benzemektedir. Aktif karbonlar, aktif karbon lifleri ve doğal zeolitler gibi hem mikro gözenekler hem de mezogözeneklerden oluşan gözenekli katılarda, mikro gözeneklerin hacim dolumu oldukça düşük basınçlarda başlamaktadır. Bu durumu mezogözenek duvarlarındaki çok tabakalı filmin oluşumu izlemektedir. Son olarak ise mezogözenekler içerisinde kalan boş hacim kapiler yoğunlaşması yoluyla dolmaktadır [51].

Düşük relatif basınç bölgesinde adsorplanan moleküller ile mikrogözeneklerin dolumuyla ilgili olarak, Sing ve arkadaşları birincil süreç ve ikincil süreç olmak üzere iki farklı adsorpsiyon sürecinin meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir [53]. Oldukça düşük basınç değerlerinden 10^{-2} değerine kadar gerçekleşmekte olan birincil sürecin, ultramikrogözeneklerde meydana geldiği varsayılmaktadır ve bu süreç moleküllerin bir veya iki tabakalı olarak yerleşimini kapsamaktadır [54].

İkincil süreç 10^{-2} - 10^{-1} relatif basınç aralığında süpermikrogözenekler içerisinde meydana gelmektedir. Bu süreçte ise beş tabakalı yapıya kadar adsorplanmış moleküller yerleşebilmektedir. Mikrogözeneklerin dolumu olan birincil süreç, adsorplanan moleküllerin çapıyla benzer boyutlardaki daha küçük mikrogözenekler için baskın olmaktadır. Bu süreç, gözenegin komşu duvarlarından kaynaklanan potansiyel alanların üst üste binmesinden kaynaklanmaktadır [55]. İkincil süreçte, adsorplanan moleküller gözenek duvarlarıyla etkileşerek tek tabaka oluşturmak yerine daha önceden adsorplanmış olan diğer moleküller ile bağlantılı olmayı tercih etmektedirler. Daha geniş olan bu mikrogözeneklerin boyutları, mezogözenek aralığının alt limitine (~ 2 nm) yaklaşmaktadır. İkincil dolum mekanizmasında meydana gelen yardımcı etkileri kapsayan adsorplanan-adsorplanan etkileşimlerinin doğası, mezogözeneklerdeki çok tabakalı adsorpsiyondan sorumlu etkileşimlere görünüşte benzemektedir. Ancak daha büyük mikrogözeneklerde meydana gelen tutma mekanizması tabakalı yüzey kaplanması yerine hacim dolumunu içerdiği için mezogözeneklerde meydana gelen tutma mekanizmasından tamamen farklıdır [54].

Zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon olayı iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta mikrogözeneklerin dolumu (birincil gözeneklerdeki adsorpsiyon), ikinci basamakta ise yüksek basınçlarda yüzeyin kaplanmasıdır. İkinci basamak, tek tabakalı ve çok tabakalı adsorpsiyonu içermektedir ve mezogözeneklerin ve makrogözeneklerin çeperlerinde kapiler yoğunlaşma (ikincil gözeneklerdeki adsorpsiyon) meydana gelmektedir [56]. Kapiler yoğunlaşmaya çoğunlukla histerezis eşlik etmektedir. Adsorpsiyon histerezisi, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri uyuşmadığı zaman meydana gelmektedir [51].

3.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Etkileşim kuvvetine bağlı olarak, adsorpsiyon süreçleri kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Tersinir olmayan ya da kemisorpsiyon olarak da adlandırılan kimyasal adsorpsiyonda etkileşim potansiyeli büyüktür. Bu durum çoğunlukla kimyasal bağların değerine yaklaşan yüksek adsorpsiyon ısılarına yol açmaktadır. Kemisorpsiyon kimyasal bağ yoluyla meydana geldiğinden dolayı, çoğunlukla adsorplanan maddenin kritik sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda oluşmaktadır. Buna ilaveten kimyasal adsorpsiyon çoğu kimyasal reaksiyonda söz konusu olduğu gibi aktivasyon enerjisi ile ilişkilidir. Ayrıca kimyasal adsorpsiyonda yüzeyde adsorplananın kimyasal olarak bağlandığı tek bir tabaka oluşmaktadır ve adsorplanan moleküller fiziksel adsorpsiyondaki duruma kıyasla yüzeye daha fazla yerleşmiş durumdadır. Adsorplanmış molekül, yüzeydeki spesifik bölgeler arasında bir kimyasal bağ olduğundan dolayı adsorplanan yüzey boyunca daha az hareket serbestliğine sahiptir [2,57].

Gaz ile katı arasında etkileşme van der Waals kuvvetleri ile oluşursa ve bunun sonucunda yoğunlaşmaya benzer bir olay varsa, bu tür adsorpsiyona tersinir ya da fiziksel adsorpsiyon adı verilir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun temel özellikleri arasındaki farklar karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Zayıf, tersinir bağlanma (van der Waals kuvvetleri aracılığıyla)	Kuvvetli, tersinir olmayan bağlanma (Kimyasal bağlar aracılığıyla)
Adsorplananın kritik sıcaklığına yakın ya da altındaki sıcaklıklarda oluşur.	Adsorplananın kritik sıcaklığından oldukça yüksek sıcaklıklarda oluşur.
Düşük adsorpsiyon ısısı (yoğunlaşma sıcaklığına yakın)	Yüksek adsorpsiyon ısısı (Çoğunlukla >20 kcal/mol)
Aktiflenmiş değil (yüksek sıcaklıklarda daha az adsorpsiyon)	Aktiflenmiş olabilir.
Çok tabakalı adsorpsiyon	Tek tabakalı adsorpsiyon
Spesifik değil	Yüzey özelliklerine bağlı olarak spesifik

Fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzey ile adsoplanabilen bir gaz temasa getirildiği zaman oluşan genel bir olay olup pek çok açıdan kimyasal adsorpsiyondan farklılıklar göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ölçümü boyunca, yüzeyde şiddetli ya da yıkıcı yapısal değişikliklerin söz konusu olmadığı, küçük bir adsorpsiyon ısısı söz konusudur.

Kimyasal adsorpsiyondan farklı olarak, fiziksel adsorpsiyonda yüzey çok tabakalı olarak kaplanabilir. Aktivasyon enerjisi gerekmediği için fiziksel adsorpsiyon dengesi hızla elde edilir. Buna ilaveten, fiziksel adsorpsiyon tamamıyla tersinirdir ve fiziksel olarak adsorplanmış moleküller, belirli bölgelerde sınırlandırılmış değillerdir ve tüm yüzeyi kaplayabilirler [2,57].

3.3.1. Fiziksel adsorpsiyon kuvvetleri

Polar olmayan katılar üzerinde bir gazın adsorplanması, gaz molekülleri arasında da var olduğu bilinen van der Waals kuvvetleriyle açıklanır. Temelde elektrostatik kökenli ve çekici karakterli bu kuvvetler, dispersiyon (London) kuvvetleri olarak da adlandırılırlar. Dispersiyon kuvvetlerinin doğası ilk kez 1930 yılında London tarafından ileri sürülmüştür. Bu kuvvetler, diğer etkileşmelerin doğasına bakılmaksızın var olup, çoğunlukla adsorplanan-adsorplayıcı potansiyelinin büyük bir kısmından sorumludurlar.

Dipol-dipol etkileşmelerine ilave olarak, fiziksel adsorpsiyona katkıda bulunan diğer dispersiyon etkileşmeleri; dipol-kuadrapol, kuadrapol-kuadrapol etkileşmeleridir. Kuadrapol etkileşimleri, azot ve karbon dioksit gibi dipol momenti olmayıp kuadropole sahip simetrik moleküllerin polar yüzeylerle etkileşmelerine yol açarlar. Adsorpsiyon kuvvetlerinin buharların yoğunlaşmasına yol açan kuvvetlerin doğası ve kökeniyle benzer olduğu açıktır ve aynı moleküller arası etkileşimler hem adsorpsiyon hem de yoğunlaşma olayının oluşumundan sorumludur [2,57].

En az bir serbestlik derecesinin kaybı nedeniyle yoğunlaşmış durum gaz halinden daha düzenli bir yapıda olduğundan dolayı, adsorplananın entropi değişimi ΔS_a negatiftir. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olması Gibbs serbest enerjisinin de, ΔG , negatif değer almasını gerektirmektedir. Entropi ve serbest

enerji değişimlerine dayalı olarak fiziksel adsorpsiyona ilişkin entalpi değişimi, ΔH , Denklem (3.3) ile

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3.3)$$

ifade edilebilir. Entalpi değişimi ekzotermik bir süreç olup daima negatiftir [2,57].

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon sadece basınca bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla değişimini veren eğrilere “adsorpsiyon izotermi” denir.

3.4.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Birinci tip adsorpsiyon izoterminde adsorplayıcı tarafından adsorplanan gaz miktarı, basıncın artmasıyla önce hızlı bir şekilde artar, daha sonra basıncın artmasına rağmen katı yüzeyinin gaz molekülleriyle doymasından dolayı yavaş bir şekilde artış gösterir. Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (3.4)$$

ampirik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x; m kütesinin adsorpladığı gaz miktarı, P; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneysel olarak belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Denklem (3.4)'ün logaritması alınır;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (3.5)$$

bulunur. Eğer x eksenine $\log P$, y eksenine de $\log x/m$ değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n 'yi, ordinatı kestiği nokta ise $\log k$ 'yı verir. Dolayısıyla doğrunun eğim ve kesiminden n ve k sabitleri belirlenebilir [2,57].

3.4.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Deneysel olarak Freundlich denklemi kullanışlı olsa da katı yzeyini kaplayan adsorplanmış gaz moleküllerinin tabaka oluşumunu açıklayamaz. 1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemiyle bu olay açıklanabilmiştir.

Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak üretilmiştir [58]. Langmuir, yzeydeki kimyasal adsorplamanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu düşünmüş ve yzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak kendi adı ile bilinen denklemi türetmiştir. Langmuir'e göre P basıncındaki bir gazın yzey ile adsorpsiyon dengesinde olduğu durumda yzeyin bu gazla örtülü kesri θ ise, yzeyin örtülmemiş kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Denge durumunda, v_1 adsorplama hızı sistemdeki gazın basıncı ve yzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Çünkü gaz molekülleri ancak çıplak yzeye çarparak adsorbe olabilmektedir. Öyle ise bu durumda adsorplama hızı

$$v_1 = k_1 P(1 - \theta) \quad (3.6)$$

bağıntısı ile gösterilmelidir. Burada v_1 adsorplama hızı, P gazın basıncı, k_1 adsorpsiyon hız sabitidir. Yzeyde tutulmuş gazın desorplanma hızı ise birim yzeyin gaz molekülleri ile örtülü miktarı, yani θ ile orantılı olacağından;

$$v_2 = k_2 \theta \quad (3.7)$$

yazılır. Bu denklemde görülen v_2 desorplama hızı, k_2 ise desorplanma ile ilgili hız sabitidir. Denge halinde $v_1 = v_2$ olacağından yukarıdaki bağıntılar birbirine eşitlenirse;

$$k_1 P(1 - \theta) = k_2 \theta \quad (3.8)$$

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

$$\theta = \frac{bP}{(1 + bP)} \quad (3.9)$$

olur. Adsorplayıcının kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \theta = \frac{V_m bP}{(1 + bP)} \quad (3.10)$$

olarak elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi alınarak;

$$V = V_m bP = k_1 P \quad (3.11)$$

Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (3.12)$$

elde edilir. P/V 'nin P 'ye göre grafiği bir doğru verir [47]. Doğrunun eğimi $1/V_m$ 'yi, ordinatı kestiği noktada ise $1/(bV_m)$ 'yi verir. Denklem (3.10) ile Denklem (3.12)'den;

$$V_m = \frac{a}{b} \quad (3.13)$$

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

$$\sigma = \frac{V_m S_0 N_A}{22400} \quad (3.14)$$

3.14 eşitliği kullanılarak bulunabilir [2].

3.4.3. B.E.T. adsorpsiyon izotermi

B.E.T. izotermi, Langmuir izoterminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanması olarak düşünülebilir. İzoterm, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (3.15)$$

şeklinde verilmiş olup burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, V_m , tek tabaka kapasitesidir ve T ise mutlak sıcaklıktır. c ise,

$$c = \exp[E_1 - E_L]/RT \quad (3.16)$$

bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsüdür. Burada, E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısı ve T ise mutlak sıcaklıktır. P/P_0 bağıl basınç değerine karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

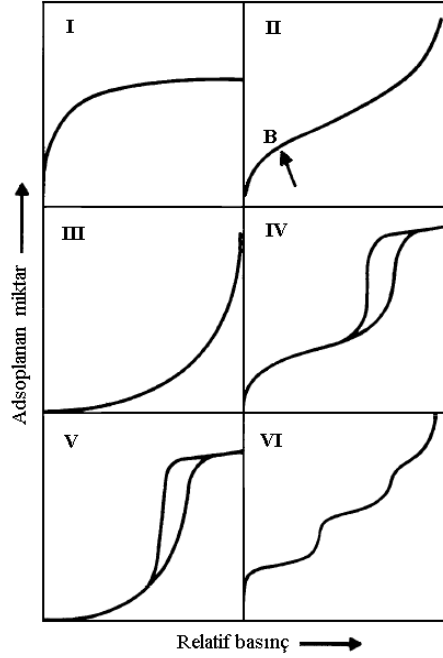
Doğrunun eğimi $\left[\frac{(c-1)}{V_m c} \right]$, kesimi ise $\left(\frac{1}{V_m c} \right)$, ye eşittir.

B.E.T. kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0.05-0.35$) güvenilirdir. B.E.T. adsorpsiyon izotermi, Brunauer tarafından önerilen 5 tür izotermik ikincisine karşılık gelmektedir [2].

3.5. Adsorpsiyon İzotermilerinin Sınıflandırılması

Geniş kapsamda gaz-katı sistemleri için belirlenen ve literatürde mevcut olan deneysel adsorpsiyon izotermi pek çok formda olabilmektedir. Bununla beraber fiziksel adsorpsiyondan dolayı elde edilen izotermiklerin büyük çoğunluğu yaygın olarak Uluslararası Kuramsal ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'nin sınıflamasına göre altı tipte gruplanabilmektedir. İlk beş tip sınıflama ilk olarak S.

Brunauer, L.S. Deming ve E. Teller tarafından BDDT sınıflaması olarak önerilmiştir [53]. Bu sınıflama çoğunlukla Brunauer sınıflaması olarak da ifade edilmektedir. Şekil 3.2 Uluslararası Kuramsal ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'ne ait 6 tip sınıflamayı içermektedir [51,57].



Şekil 3.2. Fiziksel adsorpsiyon izoterm tipleri [1]

Tip I: Birinci tip izoterm P/P_0 eksenine iç bükeydir. Düşük basınçta keskin bir artış görülür ve adsorplanan miktar $P/P_0 \rightarrow 1$ 'e yaklaştıkça bir limit değere yaklaşır ve bir düzlük (plato) oluşur. Tip I izotermi aktif karbonlar, moleküler elek zeolitler ve bazı gözenekli oksitler gibi nispeten küçük dış yüzeylere sahip mikrogözenekli katılar tarafından verilmektedir. Dar gözenek genişliği ve yüksek adsorpsiyon potansiyeli nedeniyle oldukça düşük basınçlarda mikrogözeneklerin dolumu ve yüksek adsorplama gözlenmektedir [51,57].

Tip II: İkinci tip izoterm başlangıçta P/P_0 eksenine iç bükeydir, ardından hemen hemen doğrusal olup son aşamada ise P/P_0 eksenine dış bükey olmaktadır. Bu tip izoterm, gözenekli olmayan ya da makrogözenekli adsorplayıcılar için elde edilmekte olup sınırsız tek tabaka-çoklu tabaka adsorpsiyonunu göstermektedir. İzoterm bükülme noktası ya da diz kısmı olan B noktası yüzeyin tek tabaka

kaplanmasının tamamlandığını ve çok tabakalı adsorpsiyonun başladığını göstermektedir [51,57].

Tip III: Üçüncü tip izoterm tüm basınç aralığı boyunca P/P_0 eksenine dış bükeydir ve bu nedenle B noktası göstermemektedir. Bu durum adsorplanan-adsorplayıcı arasındaki çekici etkileşmelerin nispeten zayıf olduğunu ve adsorplanan-adsorplanan arasındaki etkileşimlerin önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bu tip izoterm yaygın olmamakla birlikte polietilen üzerine azot adsorpsiyonu ve temiz grafit bazal düzlemi üzerine su buharı adsorpsiyonu gibi uygulamalar bu tip izoterm vermektedir [51,57].

Tip IV: Bu tip izotermin karakteristik özelliği mezoporlarda gerçekleşen kapiler yoğunlaşma ile ilgili olan histerezis halkasıdır. Yüksek P/P_0 aralığındaki limit adsorpsiyon izotermde bir düzlüğe yol açar ki bu durum gözenek dolununun tamamlandığını gösterir. Dördüncü tip izotermin başlangıç kısmı Tip II izoterminde olduğu gibi tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonun oluşumunu göstermektedir. Pek çok mezogözenekli endüstriyel adsorplayıcı bu tip izoterm vermektedir [51,57].

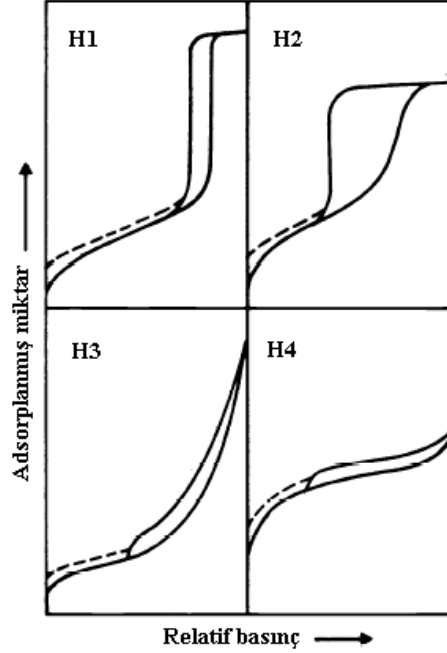
Tip V: Bu tip izoterm gözenek yoğunlaşması ve histerezis vermektedir. Beşinci tip yaygın olmamakla birlikte adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimin zayıf olduğu durumdaki Tip III ile ilişkilidir. Bununla beraber, bazı gözenekli katılar bu izotermi vermektedir.

Tip VI: Basamakların keskinliğinin sisteme ve sıcaklığa bağlı olduğu altıncı tip, tekdüze gözenekli olmayan yüzey üzerine aşamalı çok tabakalı adsorpsiyonu göstermektedir. Bu tip izoterme en iyi örnek sıvı azot sıcaklığındaki grafitleştirilmiş karbonlar üzerine argon ya da kripton adsorpsiyonuyla elde edilebilir [51,57].

3.6. Adsorpsiyon Histerezisi

Fiziksel adsorpsiyon izotermelerinin çok tabakalı olduğu aralıkta görülen histerezis, genellikle mezogözenekli yapılarıdaki kapiler yoğunlaşma ile ilgilidir. Histerezis eğrisi ve mezogözenekli adsorplayıcıların doğası (ör: gözenek boyut dağılımı ve gözenek geometrisi vb.) arasında bir ilişkinin var olduğu yaygın

olarak kabul görmektedir. Histerezis ilmekleri çeşitli şekillerde olabilmektedir. Histerezis ilmekleri, IUPAC tarafından H1, H2, H3 ve H4 olarak Şekil 3.3'de verildiği gibi sınıflandırılmıştır [51,57].



Şekil 3.3. Histerezis ilmeklerinin IUPAC sınıflaması

Bu sınıflamada H1 ve H4 ilmekleri iki uç tip olmaktadır. H1 tipinde adsorpsiyon ve desorpsiyon kolları hemen hemen düşeyken, H4 tipinde ise kollar yatayıdır ve geniş P/P_0 aralığı boyunca paraleldir. Bazı açılardan H2 ve H3 tipi ilmekler, bu iki uç arasındaki ara durumu göstermektedir. Daha düşük kapanma noktasına yol açan desorpsiyon kolu üzerinde dik bir bölgenin bulunması, pek çok histerezis ilmeği için geçerli olan ortak bir özelliktir. Bu durum gözenekli adsorplayıcının doğasından bağımsız olup büyük ölçüde adsorplananın doğasına bağlıdır [51,57].

H1 tipi, iyi tanımlanmış silindirik biçimli gözenek kanalları ya da yaklaşık olarak tekdüze olan kürelerin yoğun bir dağılımını içeren ve bu nedenle dar gözenek boyut dağılımına sahip gözenekli malzemelerle ilişkilidir.

H2 tipi histerezis veren inorganik oksit jeller ve gözenekli camlar gibi pek çok gözenekli adsorplayıcı, çoğunlukla düzensiz bir yapıya sahip olup gözenek şekli ve boyut dağılımı iyi derecede tanımlanmamıştır [51,57].

H3 tipi histerezis veren izoterm, dar ve uzun biçimli gözeneklerden sorumlu olan levhaya benzer parçacıkların gevşek olan kümelenmesi durumunda gözlenir ve yüksek P/P_0 'da herhangi bir limit adsorpsiyon göstermemektedir. H3 tipi histerezisin desorpsiyon kolu histerezis eğrisinin kapanışı ile ilgili olarak dikey bir bölgeye sahiptir. Bu olay 77 K'de ve 0.40-0.45 relatif basınç aralığında azot deneylerinde gözlemlenmektedir [51,57].

Benzer şekilde, H4 tipi eğriler dar ve uzun biçimli gözeneklerle ilişkilidir. Ancak burada mikrogözenek bölgesindeki gözenekleri de içermektedir. Aktif karbon üzerine azot adsorpsiyonu H4 tipi histerezis göstermektedir. Histerezis eğrilerinde kesikli çizgilerle gösterilen bölgeler, (Şekil 3.3) düşük relatif basınçlarda gözlenebilen histerezisi göstermektedir. Düşük basınçlı histerezis, esnek gözeneklerin şişmesi veya adsorplananın boyutuyla aynı genişliğe sahip gözenekler içerisinde tersinir olmayan tutma nedeniyle adsorplayıcının hacmindeki değişim ile ilgili olabilmektedir. Düşük basınçlı histerezis gösteren sorpsiyon izotermelerinin yorumlanması oldukça zordur ve hassas bir gözenek boyut dağılımı mümkün olmamaktadır [51,57].

4. ZEOLİTLER

4.1. Giriş

Zeolitler, ilk olarak 1756 yılında İsveçli mineralog Fredrick Crostedt tarafından keşfedilmişlerdir ve bu kristallere ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı “zeolit” adı verilmiştir. Mineraloglar, zeolit kristallerinin keşfinin ardından geçen iki yüzyıl boyunca bu kristalleri, yerbilimleri açısından önemi olmayan ve volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar minerali olarak görmüşlerdir [59].

Zeolitlerle ilgili ilk deneysel çalışmalar, 1857 yılında zeolitlerin su atma tersinirliğini inceleyen A. Domour tarafından yapılmıştır. 1909 yılında ise Grandjean, H₂, hava, NH₃, H₂S gibi çeşitli gazlar ve şabazit kullanarak zeolitlerin adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. 1925 yılında Wiegel ve Steinhoff, suyu uzaklaştırılmış zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını, büyük molekülleri ise bünyelerine kabul etmediklerini bulmuşlardır [59].

Zeolitler, gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranmasından dolayı 1932 yılında McBain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmıştır. Bu sürecin ardından 20 yıl boyunca zeolit minerallerinin dehidrasyon, adsorpsiyon ve iyon değişimi özelliklerini ele alan çok sayıda çalışma yapılmıştır. 1950’lerin sonunda, kimyacılar zeolitleri sentezleme ve uygulama alanı bulma konusunda çalışırken jeologlar ise doğada çıkarılacak miktarlarda mevcut pek çok zeolitin bulunduğu farkına varmışlardır. Son yıllarda ise zeolit grubu minerallerinin statüsü müze koleksiyonlarının parçası olma yerine önemli endüstriyel mineral olarak kullanılma şeklinde değişmiştir. Zeolitler, bilinen en geniş mineral gruplarından biridir; 40’den fazla doğal zeolit türü belirlenmiş ve yaklaşık 100 kadar farklı sentetik zeolit laboratuvarlarda sentezlenmiştir [59].

4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları

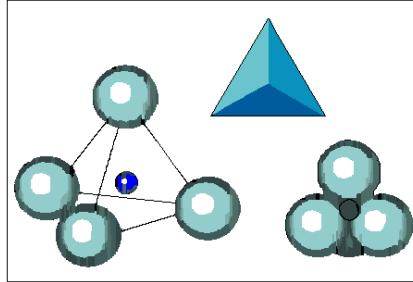
Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Yapısal olarak zeolitler, oksijenleri ortaklaşa kullanarak

birbirine bağlanmış AlO_4 ve SiO_4 dörtyüzlülerden oluşan üç boyutlu örgü yapıya sahiptirler. Genel olarak kristalografik birim hücre için yapısal formülü;

$$M_{x/n} \cdot [(\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O} \quad (4.1)$$

şeklindedir. Burada M, n değerli bir katyonu, z ise su moleküllerinin sayısını göstermektedir. $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ mol oranı, (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir. (x+y) toplamı, birim hücredeki toplam dörtyüzlü sayısını vermektedir. Bu nedenle zeolit yapısı 3 bileşene ayrılabilir: alüminosilikat yapı, metal katyonlarını içeren iskelet içerisindeki birbirine bağlı boş kısım ve su molekülleri [1].

Herhangi bir zeolit kristalinin temel yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür (Şekil 4.1). Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijen ionundan çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de oksijen iyonları bulunur.

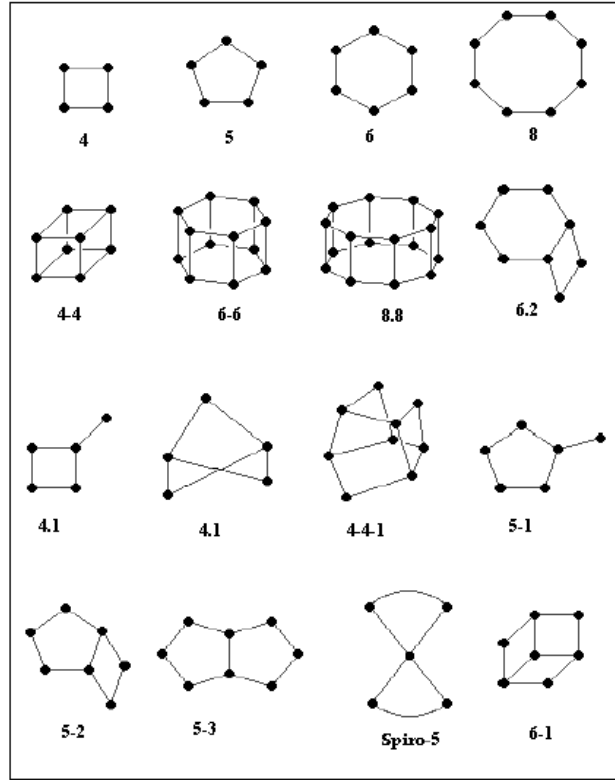


Şekil 4.1. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ya da $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dörtyüzlüsü (temel yapı birimi)

Silisyum iyonu (+4), alüminyum iyonu (+3) ve oksijen iyonu (-2) değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak (-4) değerliliğini karşılar böylece her oksijen iyonunun (-1) değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Silisyum iyonunun yerine alüminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir (+1) yüküne ihtiyaç vardır bu (+1) yükü Na^+ , K^+ , Ca^{+2} gibi değişebilir katyonlarca sağlanır. Dörtyüzlülerin bu şekilde birleşmesiyle bir ikincil yapı birimleri adı verilen zincir yapı oluşur [61]. Zeolit yapısında mevcut olan ikincil yapı birimleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu zincirler birbirine aradaki Na^+ , K^+ , Ca^{+2} iyonlarıyla

bağlanarak, ortası kanal gibi açık olan, bal peteği görünümülü üç boyutlu bir kristal yapı oluşturur.

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişme olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Susuzlaştırma adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur.



Şekil 4.2. Zeolit yapıya ait ikincil yapı birimleri

4.3. Bazı Önemli Doğal Zeolit Türleri

Doğal zeolitlerin birbirine bağlanmış boşluk ve kanal yapıları içerisinde katyonlar ve su molekülleri içeren bir iskelet yapıya sahip oldukları bilinmektedir.

Doğal zeolitlerin kolaylıkla ulaşılabilir olması ve düşük maliyetlere sahip olması fizikokimyasal özellikleri konusunda pek çok araştırmanın yapılmasına yol açmıştır [61,62]. Analsim, filipsit, gismondin, eriyonit, fajosit, şabazit, natrolit, mordenit, höylandit ve klinoptilolit bilinen en önemli doğal zeolit türleridir.

4.3.1. Analsim

Yapısal formülü, $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}].16\text{H}_2\text{O}$ olup, ana kanalların serbest açıklığı ise 2.6 Å'dur. Analsim hem volkanik hem de tortulu kayalarda yaygın olarak bulunan bir zeolit türüdür. Karmaşık bir yapıya sahip olmasına rağmen, kristal yapısı ilk belirlenen zeolitlerden biridir. Yoğunluğu 2.25 g/cm^3 ve kübik bir yapıya sahip olup $a=13.72 \text{ Å}$ 'dur. Su içeriği yapısındaki silika miktarıyla doğrudan ilişkilidir. Silika içeriği arttıkça yapısındaki değişebilir katyonların sayısı azalmaktadır. Adsorplayabileceği en büyük molekül NH_3 'tür [59].

4.3.2. Filipsit

Yapısal formülü, $(\text{K,Na})_{10}[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}].20\text{H}_2\text{O}$ olup, ana kanalların serbest açıklığı ise $4.2 \times 4.4, 2.8 \times 4.8 \text{ Å}$ 'dur. İskelet yapısı paralel 4 ve 8 halkalı yapıya sahiptir. Yoğunluğu 2.15 g/cm^3 ve ortorombik yapıda olup $a=9.96 \text{ Å}$, $b=14.25 \text{ Å}$ ve $c=14.25 \text{ Å}$ 'dur. Düşük termal kararlılığa sahip olup, adsorplayabileceği en büyük molekül H_2O 'dur [59].

4.3.3. Gismondin

Yapısal formülü, $\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8].16\text{H}_2\text{O}$ olup, ana kanalların serbest açıklığı ise $3.1 \times 4.4 \text{ Å}$ 'dur. Yoğunluğu 2.27 g/cm^3 ve monoklinik yapıda olup, $\beta=92^\circ 25'$, $a=9.84 \text{ Å}$, $b=10.02 \text{ Å}$ ve $c= 10.62 \text{ Å}$ 'dur. Adsorplayabileceği en büyük molekül H_2O 'dur [59].

4.3.4. Eriyonit

Yapısal formülü, $(Ca,Mg,K_2,Na_2)_{4.5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}].27H_2O$ olup, ana kanalların serbest açıklığı ise $3.6 \times 5.2 \text{ \AA}$ 'dur. Yoğunluğu 2.02 g/cm^3 ve, hekzagonal yapıda olup $a=13.26 \text{ \AA}$ ve $c= 15.12 \text{ \AA}$ 'dur. Adsorplayabileceği en büyük molekül n-parafin hidrokarbon'dur. Yüksek termal kararlılığa sahiptir. Yapısındaki başlıca katyonlar potasyum ve kalsiyumdur [59].

4.3.5. Fajosit

Yapısal formülü, $(Na_2, K_2, Ca, Mg)_{29.5}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}].235 H_2O$ olup, ana kanalların serbest açıklığı ise 7.4 \AA 'dur. Yoğunluğu 1.91 g/cm^3 ve kübik yapıda olup 24.67 \AA 'dur. Fajosit volkanik kayaç boşluklarında az miktarda oluşur ve genellikle nadiren rastlanan bir zeolit türüdür. Yüksek termal kararlılığa sahiptir. Adsorplayabileceği en büyük molekül $(C_2F_5)_3N$ 'dir [59].

4.3.6. Şabazit

Yapısal formülü, $Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8].13H_2O$ olup, ana kanalların serbest açıklığı ise $3.7 \times 4.2 \text{ \AA}$ 'dur. Yoğunluğu $2.05-2.10 \text{ g/cm}^3$ ve rombohedral yapıda olup $\beta=94^\circ 28'$ ve $a=9.42 \text{ \AA}$ 'dur. Yüksek termal kararlılığa sahiptir. Adsorplayabileceği en büyük molekül n-parafin hidrokarbon'dur [59].

4.3.7. Natrolit

Yapısal formülü, $Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}].16 H_2O$ olup, ana kanalların serbest açıklığı ise $2.6 \times 3.9 \text{ \AA}$ 'dur. Yoğunluğu 2.23 g/cm^3 olup, ortorombik yapıdadır, $a=18.30 \text{ \AA}$, $b=18.63 \text{ \AA}$ ve $c=6.60 \text{ \AA}$ 'dur. Düşük termal kararlılığa sahiptir. Adsorplayabileceği en büyük molekül NH_3 'tür [59].

4.3.8. Mordenit

Yapısal formülü, $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$ olup, ana kanalların serbest açıklığı ise $6.7 \times 7.0, 2.9 \times 5.7 \text{ \AA}$ 'dur. Yoğunluğu 2.13 g/cm^3 olup, ortorombik yapıda olup $a=18.13 \text{ \AA}$, $b=20.49 \text{ \AA}$ ve $c=7.52 \text{ \AA}$ 'dur. En fazla silis içeren zeolitlerden biri olan mordenitin iskelet yapısında Si ve Al düzgün bir dağılıma sahiptir. Yüksek termal kararlılığa sahiptir. Adsorplayabileceği en büyük molekül C_2H_4 'tür [59].

4.3.9. Höylandit ve klinoptilolit

Höylanditin yapısal formülü, $\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].24\text{H}_2\text{O}$ olup, ana kanalların serbest açıklığı ise $4.0 \times 5.5, 4.0 \times 7.2 \text{ \AA}$ 'dur. Yoğunluğu 2.198 g/cm^3 ve monoklinik yapıda olup $\beta=116^\circ 20'$, $a=17.73 \text{ \AA}$, $b=17.82 \text{ \AA}$, $c= 7.43 \text{ \AA}$ 'dur. Düşük termal kararlılığa sahiptir. Adsorplayabileceği en büyük molekül NH_3 'tür. Klinoptilolit höylanditle aynı kristal yapıya sahip olmasına rağmen termal olarak daha karardır. Klinoptilolitin adsorplayabileceği en büyük molekül O_2 'dir [59].

4.4. Türkiye'deki Doğal Zeolit Yatakları

Günümüzde A.B.D., İtalya, Japonya ve Yeni Zelanda başta olmak üzere Türkiye, Bulgaristan, Almanya ve Kanada'da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları eriyonit, mordenit, şabazit ve klinoptilolit türleridir. Ülkemizde ise genel olarak gözlenen doğal zeolit türü klinoptilolit ve analsim olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır.

Türkiye'nin zeolit yatakları Çizelge 4.1'de verilmiş olup (başlıca klinoptilolit madenlerinden oluşan) yaklaşık 20 milyar tonluk zeolit maden rezervi söz konusudur. Klinoptilolite ilişkin geniş rezervler, Bigadiç (Balıkesir) ve Gördes (Manisa)'de bulunmaktadır [63]. Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü'ne göre Manisa-Gördes bölgesindeki klinoptilolit rezervi 2 milyar ton kadardır [64].

Bigadiç-Balıkesir yöresindeki klinoptilolit rezervinin ise yaklaşık 500 milyon ton olduğu ileri sürülmektedir [65,66]. Türkiye genelindeki doğal zeolit rezervinin 50 milyar ton civarında olduğu bildirilmiştir [3].

Çizelge 4.1. Türkiye'nin zeolit yatakları [67]

Zeolit Yatakları	Zeolit Türü
Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit
Emet, Yukarı Yoncağağaç	Klinoptilolit
Kütahya, Şaphane	Klinoptilolit
Gediz-Hisarçık	Klinoptilolit
Karamürsel	Klinoptilolit
Manisa Gördes	Klinoptilolit
Manisa, Soma, Kırka	Klinoptilolit
M. Kemal Paşa, Bükköy, Fındıcak	Klinoptilolit
İzmir, Urla	Klinoptilolit
Ankara, Ahiboz	Analsim
Bahçecik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
Kalecik, Hasayaz, Çandır, Şabanözü	Analsim
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beyyazarı, Mihallıçık	Analsim
Neşehir (Tuzköy, Karain, Sarıhıdır)	Eriyonit, Şabazit, Klinoptilolit, Mordenit

4.5. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir yere sahiptirler. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkanının olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğinin kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur. Doğal zeolitler, atık suların temizlenmesi, tarım, gübre, yem katkı maddesi, gazların ayrılması, kokuların giderilmesi, yapı malzemesi ve radyoaktif kirliliklerin temizlenmesi

gibi pek çok alanda kullanılmaktadır [68-71]. Doğal zeolitlerin genel kullanım alanlarını iyon değişimi, adsorpsiyon ve katalizör uygulamaları olmak üzere üç ana başlık altında toplamak mümkündür.

4.5.1. İyon değişimine dayalı uygulamalar

Zeolitlerin, alüminosilikat anyon çatısında tutulan katyonların, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yer değişimine olanak sağlaması özelliği, farklı nedenlerle yoğun şekilde incelenmektedir. İyon değişimi yoluyla, katyonların girişinden, ana zeolitin gözenek çapının değiştirilmesinde yararlanıldığı zeolit modifikasyonu konusu oldukça ilgi çekmektedir. İyon değişim yoluyla gözenek ve pencere boyutlarının değişimi olanağının yanı sıra, gözeneklere yerleşen katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki yük dağılımını etkiler. Bu durum adsorplama özelliklerini de değiştirecektir. İyon değişimi işlemleriyle ilgili çalışmalar, zeolitlerin endüstrideki kullanım alanlarını arttırmaktadır.

Doğal zeolitler, sudaki bazı katyonik kirleticilere karşı bazı özel iyon değişim özellikleri göstermektedirler. Bu durum, hem üstün seçiciliklerinden hem de uygun iyon değişim oranlarına sahip olmalarından kaynaklanmaktadır [72]. Klinoptilolitçe zengin tüfler, kentsel atık sularından amonyumun uzaklaştırılmasında önemli ölçüde kullanılmaktadırlar. Bu amaçla başta Amerika Birleşik Devletleri olmak üzere, Macaristan ve Japonya gibi diğer bazı ülkelerde de büyük tesisler kurulmuştur. İçme suyundan amonyumun uzaklaştırılmasına ilişkin iyon değişimine dayalı diğer bazı uygulamalar, Amerika Birleşik Devletleri, Macaristan, Rusya ve Ukrayna'da başarıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, nükleer atık sularındaki işlemlerde doğal zeolitlerin kullanılması literatürde geniş ölçüde yer almaktadır [70].

Seçiciliklerinden dolayı, en sık olarak işleme tabi tutulan radyoaktif çekirdek türleri ^{137}Cs ve ^{90}Sr olmuştur. Doğal zeolitler, ucuz olmaları ve nükleer bozunmaya karşı yüksek dirence sahip olmaları nedeniyle organik reçinelere kıyasla daha ilgi çekicidir. Nükleer atıklara ilişkin kullanılan başlıca doğal zeolitler, şabazit ve klinoptilolitçe zengin tüflerdir. Doğal zeolitler ayrıca nükleer serpinti sonrası suları ve toprakları temizlemede kullanılmaktadır. Klinoptilolit,

kirlenmiş olan Bikini Atol topraklarında Cs alımını engellemek amacıyla kullanılmıştır [70]. 1986'daki Çernobil felaketinin ardından serpinti etkilerini azaltmak amacıyla yine klinoptilolitten faydalanılmıştır. Endüstriyel atık suların ağır metalleri, diğer zehirleyici ya da sağlığı zararlı katyonları uzaklaştırmak için söz konusu katyonlara karşı seçicilik göstermesi nedeniyle doğal zeolitlerin kullanılması da yaygın bir uygulamadır [73,75].

Doğal zeolitler gibi düşük maliyetli mineraller ile iyon değişimi yaparak atık sularındaki ağır metallerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Atık sularındaki Pb ve Cd gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında şabazit, klinoptilolit ve mordenit gibi doğal zeolitler kullanılmaktadır [76]. Klinoptilolit, Ni, Cr, Cd ve Pb'un uzaklaştırılmasında etkin iken, şabazit de Cr, Cd, Pb, Fe ve Mn'ın giderilmesinde etkindir [76,77].

4.5.2. Adsorpsiyona dayalı uygulamalar

Doğal zeolitler için adsorpsiyonla ilgili en önemli ticari uygulamalar, asitli doğal gaz akıntılarının temizlenmesi, gazların kurutulması, gaz karışımlarından amonyakın uzaklaştırılması, biyogazın saflaştırılması, N₂-O₂ ayırımının yapılması, solar enerji ısı depolaması ve kokuların giderilmesi olarak sıralanabilir [78,79]. Bu uygulamalar için sentetik zeolitlere kıyasla doğal zeolitlerin daha avantajlı olmalarının sebebi, daha az maliyetli olmaları, asite ve ısıya karşı daha yüksek direnç göstermeleri, önemli ölçüde mekanik dayanıma sahip olmaları ve düşük basınçlarda H₂O, NH₃ ve diğer gazlara karşı ilgilerinin daha fazla olması olarak özetlenebilir [70].

Hava, nem içeren doğal gaz ve diğer yapay gaz akıntıları gibi ortamlarda kurutucu olarak şabazit, klinoptilolit ve mordenit gibi doğal zeolitler kullanılmaktadır [73,80]. Atık ya da sürekli olmayan ısı kaynaklarındaki enerjinin tutulması ve ısıtma ya da soğutma için kullanımına dek saklanması amacıyla su desorpsiyon-adsorpsiyon döngülerinde doğal zeolitlerin kullanılması son yıllarda önemli bir çalışma alanı olmuştur [81]. Şabazit ve klinoptilolitçe zengin malzemeler kullanılarak yapılan su desorpsiyon-adsorpsiyon döngüleri, klima ve soğutucu olarak da tasarlanmıştır [82].

CO₂ gibi polar olmayan moleküllere kıyasla polar moleküller için doğal zeolitlerin iyi seçiciliğe sahip olması göz önüne alınarak, kurutulmuş yanıcı gaz atıklarından SO₂ gibi kirletici gazların seçici adsorpsiyonu için doğal zeolitlerin kullanımı son derece yaygındır. Doğal zeolitlerin NH₃ için seçicilik ve sorpsiyon yeteneklerini de ön plana çıkaran çalışmalar yapılmış olup, böylelikle gaz karışımlarının kokusunun giderilmesi amacıyla çeşitli uygulamalar da gerçekleştirilmiştir. Gaz ayırma süreçleri, değişken basınçlı adsorpsiyon metoduyla işleyen jeneratörler içerisindeki havadan yüksek seviyede O₂ üretimiyle sınırlıdır. Bu amaçla, 1960'lı yılların sonundan bu yana Japonya'da modernite zengin tütün kullanımına dayanan büyük ölçekli tesisler işler haldedir [83]. Yine Bulgaristan gibi diğer bazı ülkelerde de bu amaçla pilot tesisler söz konusudur [82].

Sebze ve meyvenin depolanması ve taşınmasında etilen oluşumu sonucu oluşan kayıplar büyük miktarları bulmaktadır. Etilen gazının doğal ve modifiye doğal zeolitlerde adsorpsiyonu ile yaş sebze ve meyvelerin hasattan sonra bozulma ve yumuşama süreleri uzatılabilmektedir [84,85].

4.5.3. Katalizör uygulamaları

Otomobil egzozundan yayılan zehirli gazları tutmak amacıyla alüminasilikat yapılı zeolitler ve sentetik moleküler eleklerden tasarlanan katalizörler üzerinde 1949 yılından bu yana çalışılmaktadır [86]. Parçalanma, hidrokraking, izomerleşme gibi işlemler yine katalizör uygulamalarını kapsamaktadır [87]. Ham madde olarak kullanılan doğal zeolitler, yapıları içerisinde çeşitli safsızlıkları bulundurmalarından dolayı genellikle katalizör imalatında göz önüne alınmamaktadırlar. Bununla birlikte, katalitik dönüşümü safsızlıkların etkilemediği hidrokarbonların izomerizasyonu gibi bazı reaksiyonlarda doğal zeolitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Dahası asit modifiye klinoptilolit katalitik kraking uygulamalarında ve o-xylene izomerizasyonunun katalizlenmesinde iyi sonuçlar vermiştir [88,89].

5. KLİNOPTİLOLİT

5.1. Giriş

Klinoptilolit doğal olarak oluşan höylandit grubunun bir üyesidir. Höylandit ismi 1822 yılında Brooke tarafından İngiliz mineralog J.H. Heuland anısına verilmiştir. Tipik olarak höylandit kristallerinin büyük olması nedeniyle, kimyasal bileşimi ve kristalografik özellikleri kolayca karakterize edilmiştir. İskelet (kafes) yapıları aynı olsa da klinoptilolit ve höylandit oluşum biçimleri, termal davranışları ve bileşimleri açısından farklılıklar göstermektedir. Höylandit volkanik kayalar içerisindeki oyuklarda (0.2-2 cm boyutlarında) makroskopik kristaller olarak bulunmasının yanı sıra bazı çökelti tortuları içerisinde de büyük miktarda oluşmaktadır. Höylanditten farklı olarak, klinoptilolit minerali yaygın olarak 2-20 µm boyuta sahip mikroskobik kristaller olarak oluşmaktadır [90]. Doğal höylandit ve klinoptilolit arasındaki diğer bir önemli farklılık ise termal dayanıklılıklarıdır. Klinoptilolit, 700 °C sıcaklığa kadar termal olarak kararlı iken [91] höylandit ise 350 °C'ye kadar kararlıdır, çünkü bu sıcaklığın üzerinde yapısı çökmektedir [92]. Klinoptilolit ismi ilk olarak 1932 yılında Schaller tarafından önerilmiştir. Klinoptilolit'in latince anlamı hafif eğik taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir. Klinoptilolit için 1960'lı yılların başlarında Mason, Sand, Boles ve Mumpton tarafından yeni tanımlamalar ileri sürülmüştür. Klinoptilolit, Mason ve Sand [93] tarafından $(Na+K) > Ca$ ve Boles tarafından ise $Si/Al > 4$ olan höylandit grubuna ait bir zeolit olarak tanımlanmıştır. Mumpton ise 450 °C sıcaklıkta gece boyunca tutulması halinde yapısı bozulmayan höylandit grubunun üyesi olan zeolit'in klinoptilolit olarak isimlendirilmesi gerektiğini, eğer yapı bozuluyorsa söz konusu zeolit'in höylandit olduğunu ileri sürmüştür [61].

5.2. Kristal Yapısı

Höylandit'in yapısı Merkle ve Slaughter [4] tarafından belirlenmiştir ve Alberti ise klinoptilolit'in höylanditle eş yapıya sahip olduğunu

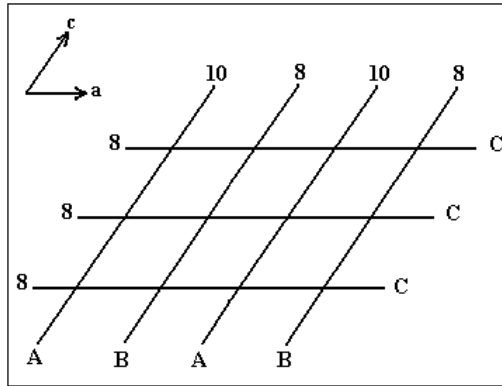
doğrulamıştır. İskelet yapının başlıca özelliği, mineralin karakteristik boşluklu yapısını meydana getiren ac-düzleminde birbirine bağlı 4- ve 5- halkalı sıkı bir ağ örgüsünün mevcut olmasıdır [94,95].

Hem höylandit $(\text{Na,K})\text{Ca}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, hem de klinoptilolit $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (yapı kodu HEU) aynı iskelete sahiptir. Höylandit ($a=17.70 \text{ \AA}$, $b=17.94 \text{ \AA}$, $c=7.42 \text{ \AA}$, $\beta=116^\circ 16'$) ve klinoptilolitin ($a=17.62 \text{ \AA}$, $b=17.91 \text{ \AA}$, $c=7.39 \text{ \AA}$, $\beta=116^\circ 16'$) kristal yapıları, uzay grubu C2/m, monoklinik olarak tanımlanmaktadır [61]. Klinoptilolitin yapısal bazı özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Klinoptilolitin yapısal özellikleri [59]

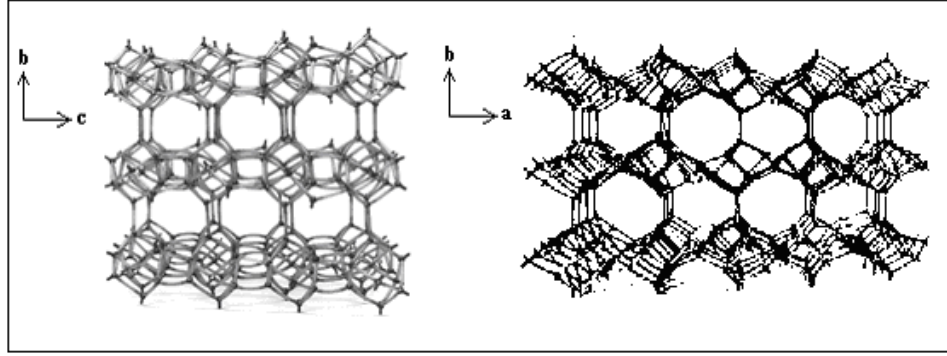
İskelet yoğunluğu	1.71 g/cm ³
Termal kararlılığı	Oldukça kararlı, (700°C'ye kadar)
Adsorplayacağı en büyük molekül	O ₂
Birim hücre hacmi	2100 Å ³
Yoğunluğu	2.16 g/cm ³
Si/Al oranı	4.25-5.25

Klinoptilolit, en bol bulunan doğal zeolit olmasının yanında elde edildiği maden yatağına bağlı olarak bileşim ve saflık oranları büyük ölçüde farklılıklar göstermektedir. 2-boyutlu kanal sistemi ilk olarak höylandit için karakterize edilmiş olup a-c düzlemindeki kanal eksenlerinin yönelimleri Şekil 5.1'de gösterilmiştir [4].



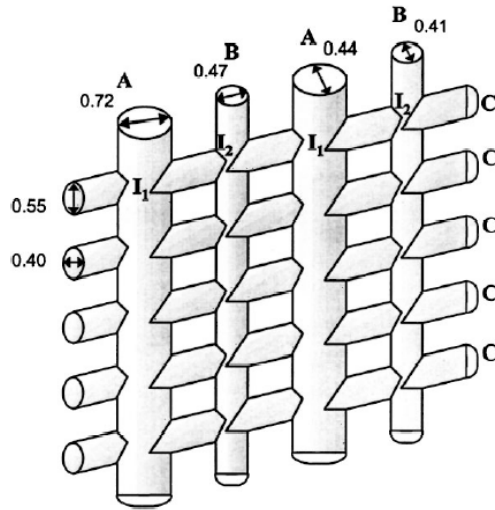
Şekil 5.1. Klinoptilolit kanal eksenlerinin yönelimleri [96]

Gottardi ve Galli doğal zeolitlerin dörtyüzlü iskeletlerinin topolojisinin açık tanımlamasını yapmışlardır [61]. 4-4-1 höylandit biriminin bu tanımı kullanılarak klinoptilolit iskeletinin modeli kurulmuştur. 2-boyutlu kanal sistemi modelde açıkça görülmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Klinoptilolit iskelet yapı modeli [97]

Gaz molekülleri klinoptilolit yapısına, a- ve c- eksenleri boyunca kesişen bir grup kanalı ile nüfuz etmektedir. Bu kanalların her bir tabakası, dörtyüzlü çatının yoğun şekilde yerleşen gaz-geçirmeyen tabakaları ile ayrılmıştır. Yani b-ekseni boyunca gaz akışı gerçekleşmemektedir. A (10'lu halka) ve B (8'li halka) kanalları birbirlerine ve birim hücrenin c eksenine paralelken C kanalı (8'li halka) hem A hem de B kanalıyla kesişen a eksenini boyunca uzanmaktadır [90]. Şekil 5.3, 2 boyutlu klinoptilolit yapısını göstermektedir.



Şekil 5.3. A, B ve C kanalları ve I₁ ve I₂ kesişimlerini gösteren klinoptilolit yapısı [96]

A, B ve C kanallarının boyutları ve kanallar arasında bulunan kesişim bölgeleri (I_1 ve I_2) de Şekil 5.3'de görülmektedir [54]. Gözenek boyutlarını gösteren rakamlar nm boyutundadır. Gözenek boyutlarına dayalı olarak, A, B ve C kanalları ve I_1 ve I_2 kesişimleri ultramikrogözenekler olarak sınıflandırılabilir. Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde süpermikrogözenekler gibi daha geniş mikrogözeneklerin mevcut olması safsızlıklardan veya asitle işleme tabi tutulmasıyla zeolit yapı bileşenlerinin kısmen uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit tarafından gazların seçiciliği ve tutulma oranları büyük ölçüde A, B ve C kanallarında bulunan yük dengeleyici katyonların türü, sayısı ve yerleşimine bağlıdır [54].

5.3. Katyon Konumları

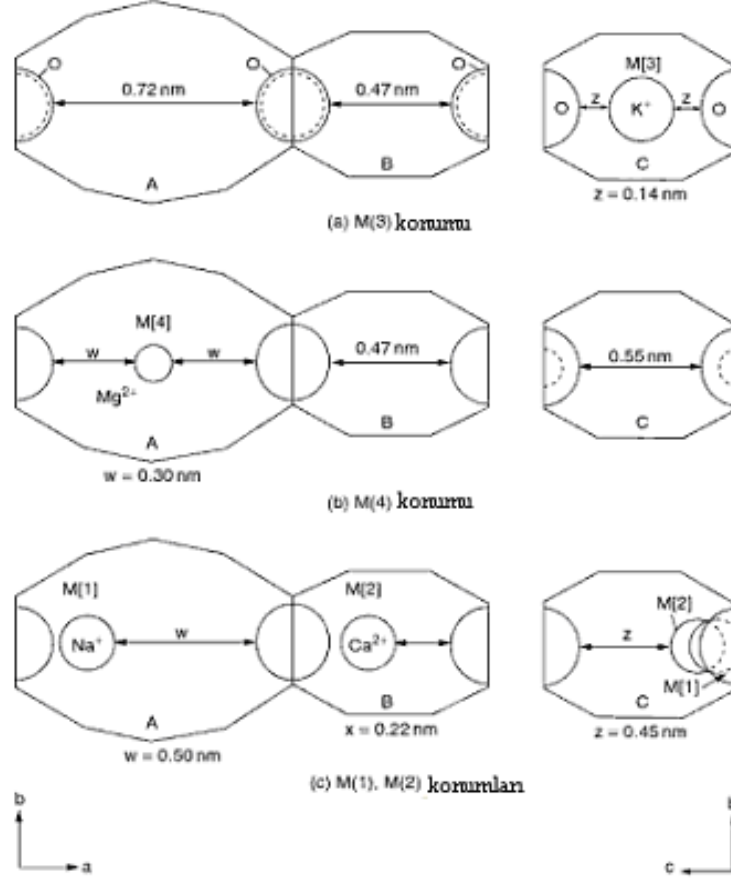
Klinoptilolit yapısında bulunan en yaygın yük dengeleyici katyonlar Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} olup bu katyonların konumları M(1)-M(4) Çizelge 5.1'de özetlenmiştir. Kanal sistemini oluşturan eliptik şekle sahip 8'li ve 10'lu halkalar düzlemsel değildir ve kolayca boyutları belirlenememektedir. Barrer [97] ve Breck [60] tarafından belirlenen yaklaşık kanal boyutları da Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Klinoptilolitteki kanal özellikleri ve katyon konumları [98]

Kanal	Dörtüzlü Halka Boyutu/ Kanal eksenleri	Katyon Konumu	Ana Katyonlar	Yaklaşık Kanal Boyutları nm x nm
A	10/c	M(1)	Na,Ca	0.72 x 0.44
B	8/c	M(2)	Ca,Na	0.47 x 0.41
C	8/a	M(3)	K	0.55 x 0.40
A	10/c	M(4)	Mg	0.72 x 0.44

Söz edilen M(1)/M(2), M(3) ve M(4) konumlarında bulunan K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} katyonlarıyla beraber A, B ve C kanallarının dik kesitleri Şekil 5.4'de verilmiştir. Şekil 5.4'deki C kanalının 8'li halka izdüşümleri, A ve B kanallarının birleştiği ara yüzde alınmıştır. Üç kanalın farklı halka yapıları arasındaki bu ilişki Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Ayrıca bu şekilde (modelde düşey doğrusal bağlantılar

ile gösterilen) yoğun dörtyüzlü tabakaları ayıran her bir oksijen atomunun üç halka tarafından paylaşılan bir (uç) kenar bileşen olduğu açıkça görülmektedir.



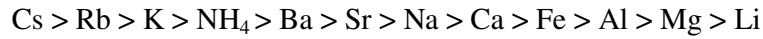
Şekil 5.4. Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları [99]

A kanalı içindeki M(1) konumunda ($\text{Na} > \text{Ca}$) tercihen Na, B kanalındaki M(2) konumunda ($\text{Ca} > \text{Na}$) tercihen Ca, C kanalı içerisindeki M(3) konumunda sadece K ve A kanalı içindeki M(4) konumunda ise sadece Mg bulunmaktadır. K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} katyonları hem çatı oksijenleri hem de kanal H_2O molekülleri ile bağlantılıdır.

5.4. Katyon Seçiciliği

Klinoptilolitin değişim konumlarında bulunan katyonlar, iki değerlikli katyonlara kıyasla tek değerli katyonlarla daha çok değişim yapmaktadır. Bu

durum, klinoptilolitin yüksek Si/Al oranına sahip olmasından kaynaklanabilmektedir. Düşük elektrik alanı nedeniyle, daha yüksek elektrik yük yoğunluğuna sahip olan iki değerlikli katyonlara oranla daha düşük elektrik yük yoğunluğuna sahip olan tek değerlikli katyonlara doğru daha büyük bir ilgi göstermektedir. Klinoptilolit çatısı, benzer değerlikli katyonlar arasında daha düşük su tutma enerjisine sahip olan katyonları değiştirir. Ames tarafından yapılan deneyler sonucunda klinoptilolitin katyon seçiciliği sıralaması;



şeklinde verilmiştir [100]. Ames iki değerli katyonlar için klinoptilolitin seçicilik sıralamasının, katyonun hidrasyon enerjisinin artması ile azaldığını belirtmiştir [101]:



Klinoptilolitin iyon değişimiyle ilgili özellikleri, kirliliklerin azaltılması alanındaki uygulamalarıyla bağlantılıdır. Bu alandaki uygulamaların büyük çoğunluğu sulu çözeltilerdeki büyük katyonların seçici olarak değişimi esasına dayanır. Klinoptilolit üzerindeki tek değerlikli katyonların değişimi, büyük katyonlara doğru açık bir seçicilik göstermektedir [102].

5.5. Kullanım Alanları

Klinoptilolitin kullanım alanları, gazların arıtılması ve ayrılması, atık sulardan ağır metaller ve radyoaktif kirliliklerin uzaklaştırılması ve reaksiyonların katalizlenmesi olarak sınıflandırılabilir. Klinoptilolit, genellikle doğal gaz akışından H₂O, SO₂ ve CO₂'nin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [91,103]. Havanın ve (dokuların tedavisinde şiddetli ve kontrollü soğuktan yararlanıldığı) kriyocerrahi uygulamalarında kullanılan CO₂'nin kurutulması klinoptilolitin önemli uygulamaları arasındadır. Bunun yanı sıra klinoptilolit, kömürün gazlaştırılması sürecinde oluşan NH₃'ün seçici olarak giderilmesi ve NH₃, SO₂, NO_x ve CO₂ gibi gazların havadan uzaklaştırılması gibi gaz arıtma

uygulamalarına da sahiptir [104]. Zeolitle ilgili N_2-O_2 gaz ayırma süreçlerinde azot seçiciliğine sahip klinoptilolit türü doğal zeolit yaygın olarak tercih edilmektedir

İyon değişiminin doğal zeolitlere uygulanmasıyla ilgili olarak Ames [105] tarafından yapılan çalışmalar, klinoptilolit Cs^+ , Sr^{+2} , Rb^+ , K^+ ve NH_4^+ için çok uygun bir iyon değiştirici olduğunu ortaya koymuştur. Elde edilen bu verilere dayalı olarak, kentsel ve radyoaktif atık suların işlenmesi amacıyla pek çok yöntem geliştirilmiştir [106,107]. Radyoaktif atık sulardan Cs^+ , Th^{+4} ve Sr^{+2} 'un seçici olarak uzaklaştırılmasını kapsayan klinoptilolit kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur [108,109]. Ayrıca, klinoptilolit atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında da etkin şekilde kullanıldığı tespit edilmiştir [41-45]. Bununla birlikte, balık üretim tesislerinde yüksek miktarlarda NH_4^+ 'ın üretilmesi çevresel bir kirlilik yaratmaktadır. Su tarımı alanında yapılan pek çok çalışma klinoptilolit ilavesinin balık üretilen atık sularından NH_4^+ 'ın uzaklaştırılmasında etkin olduğunu göstermiştir [91,110].

Adsorpsiyon ve iyon değişimine dayanan uygulamaları yanı sıra, klinoptilolit reaksiyonları katalizleme alanında da uygulamaları söz konusudur. Etanol dehidrasyonunda katalizör olarak kullanılan asit modifiye klinoptilolitlerin etilen üretimi için yüksek seçicilik gösterdiği tespit edilmiştir [112]. Katalitik kraming alanında kullanımı yanında asit modifiye klinoptilolitler, etanol dehidrasyonu, alken hidrasyonu ve o-ksilen izomerizasyonu gibi bazı reaksiyonları katalizleme özelliğine de sahiptir [89]. Asetilenin asetaldehite hidrasyonu işleminde katalizör olarak kullanılan Cd-klinoptilolit Cd-modifiye şabazit, mordenit ve eriyonite kıyasla aktiflik, seçicilik ve kararlılık açısından en uygun katalizör olduğu tespit edilmiştir [112].

6. NUMUNELERİN KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

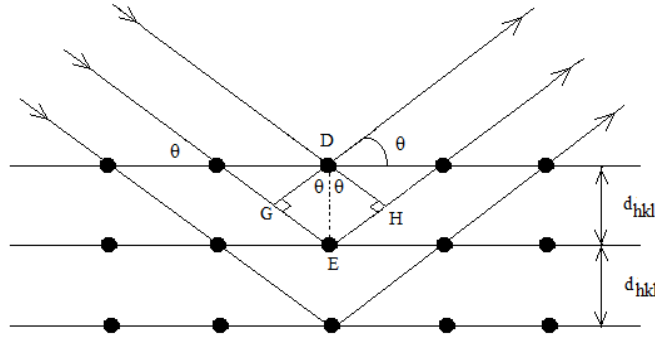
6.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Yöntemi

X-ışınlarının 1895 yılında Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmesinden ve bunun ardından x-ışınlarının 1912 yılında Max von Laue tarafından ilk kez kristal malzemelere uygulanmasından bu yana X-ışını Kırınım Tekniği, kristal yapı analizi çalışmaları için temel bir yöntem olmuştur [113]. Atomların konumları, boyutları ve kristal yapı içerisindeki bağlanmaları hakkındaki bilinen her şey büyük ölçüde x-ışını kırınım çalışmalarından elde edilmiştir. [114].

Mineraller gibi üç boyutlu yapıya sahip nano boyutlu malzemeler, düzenli ve tekrar eden atom düzlemleri olarak tanımlanmaktadır. Odaklanmış x-ışını demeti bu atom düzlemlerine düşürüldüğünde, demetin bir kısmı iletilir, bir kısmı numune tarafından absorplanır, bir kısmı kırılır ve saçılır ve bir kısmı ise kırınıma uğrar. Kristal kafesin hangi atomlardan oluştuğu ve bu atomların nasıl düzenlendiğine bağlı olarak, x-ışınları her bir mineralden farklı şekilde kırınır. X-ışını toz kırınım cihazında, x-ışınları vakumdaki mühürlü tüp içerisinde üretilirler. Tüp içerisindeki filamanı ısıtmak amacıyla uygulanır, akım arttıkça daha fazla sayıda elektron filamandan yayılır. Tüp içine tipik olarak 15-60 kilovolt kadar yüksek bir voltaj uygulanır. Bu yüksek voltaj, elektronları hızlandırır ve çoğunlukla bakırdan yapılmış olan hedefe çarpmalarını sağlar. Bu elektronlar hedefe çarptığında x-ışınları üretilmiş olur. Elde edilen x-ışınları, ince toz halinde öğütülmüş olan numune üzerine yönlendirilir. Dedektör x-ışını sinyallerini saptar, sinyaller daha sonra mikroişlemci yardımıyla veya elektronik olarak işleme tabi tutulur ve sayma değerlerine dönüştürülür. X-ışını demeti numuneye çarptığında ve kırınıma uğradığında, Bragg yasasını uygulayarak atom düzlemleri arasındaki uzaklıklar ölçülebilir. Bragg yasası,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6.1)$$

olarak ifade edilir. Burada, n , tamsayısı kırınımına uğramış demetin sırasını, λ , x-ışını demetinin dalga boyunu, d , bitişik atom düzlemleri arasındaki mesafeyi, θ ise demetin geliş açısıdır. Şekil 6.1'de ışınım demet, θ açısıyla kristal yüzeyine çarpmıştır; ışınının D ve E noktalarındaki atomlar ile etkileşmesi sonucu kırınım oluşmaktadır.



Şekil 6.1 Bir kristal tarafından X-ışınlarının kırınımı

X-ışını demetinin dalga boyu (λ) bilindiği için ve θ ölçülebileceği için, d değerleri hesaplanabilir. d değerlerinin ve yansıma şiddetlerinin yeterli sayıda tayini numunenin tanımlanmasına ve kristal yapısının tayin edilmesine olanak tanır. Tipik bir x-ışını incelemesinde, numunede bulunan minerallere özgü parmak izleri saptanır. Elde edilen parmak izleri, standart referans desenlerle karşılaştırılarak numune içeriği belirlenir. Özetle, x-ışını kırınımı, mineralleri ve diğer kristal malzemeleri tanımlamakta kullanılan hızlı ve güvenilir bir analiz tekniğidir. XRD temel düzeyde tanılama ötesinde ilave bilgiler sağlamaktadır. XRD verisiyle, örnekte mevcut olan farklı minerallerin oranları da analiz edilebilir [113,115].

6.2. X-ışını Floresans (XRF) Yöntemi

X-ışını demeti numune üzerine gönderildiğinde bir kısmı saçılırken bir kısmı ise numune tarafından absorplanır. Tüm enerjisini iç kabuktaki elektrona aktararak x-ışınının absorplandığı süreçte elektron dışarı atılır ve bir boşluk oluşur. Oluşan boşluklar atom için kararlı olmayan bir durum oluşturur. Atom

kararlı durumuna dönerken, dış enerji seviyesindeki elektronlar iç enerji seviyelerine transfer edilir. Bu aşamada salınan karakteristik x-ışını, X-ray floresans veya XRF olarak adlandırılır. Salınan x-ışınlarını saptayan ve analiz eden yöntem ise X-ışını Floresans Yöntemi adı verilir.

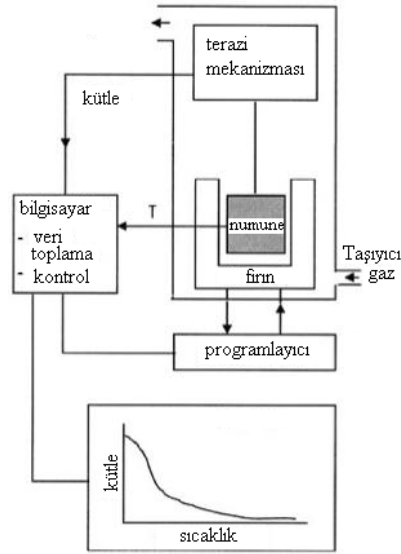
XRF metodu, malzemelerin elementel bileşimini belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Hızlı olması ve numune üzerinde yıkıcı bir etkisinin bulunmaması nedeniyle, çevresel, endüstriyel ve bilimsel araştırmaya dayalı uygulamalarda numunelerdeki yüzde bileşim tayinleri XRF analizi kullanılarak yapılmaktadır [116,117].

6.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Yöntemi

Sıcaklıkla numune kütlelerinde oluşan değişimler çoğunlukla termogravimetrik analiz cihazları olarak adlandırılan termoteraizler yardımıyla belirlenir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak başlangıçtaki kütlenin yüzdesi ya da kütle grafiği, termal bir eğridir. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Termoterazi fırınla birlikte uygun bir elektronik mikro terazi, sıcaklık programlayıcı ve bilgisayardan oluşan bir sistemdir ve numunenin kontrollü bir biçimde ısıtılması veya soğutulmasıyla eşzamanlı olarak tartılmasına ve kütle, zaman ve sıcaklık verilerinin kaydedilmesine olanak verir. Terazi numunenin bulunduğu ortamın özellikleri ve basınç değerlerinin kontrol edilebilmesi için sistem içerisine uygun şekilde yerleştirilmelidir (Şekil 6.2).

Numune terazi koluna asılır ve fırın içerisine sarkıtılmış halde bulunur. Cihazın iç düzenlemesi fırın için uygun olarak düzenlemiş olmalıdır. Fırın, gerekli başlangıç ve istenilen maksimum sıcaklığa ulaşabilir kapasitede olmalıdır ve radyasyon veya ısı iletimi yoluyla terazi mekanizmasını etkilememelidir. Daha karmaşık TG eğrilerinde, oluşan her bir aşamanın çözülmesi Diferansiyel Termogravimetrik (DTG) eğrilerin incelenmesiyle iyileştirilebilir.

Maddelerin termal kararlılık aralıklarının bilinmesi depolanan patlayıcı malzemelerin yol açabileceği zararlar, ilaçların raf ömrü ve tütün ve diğer mahsullerin kurutulma koşulları gibi konularda bilgi edinilmesine olanak tanır.



Şekil 6.2. Termoterazi

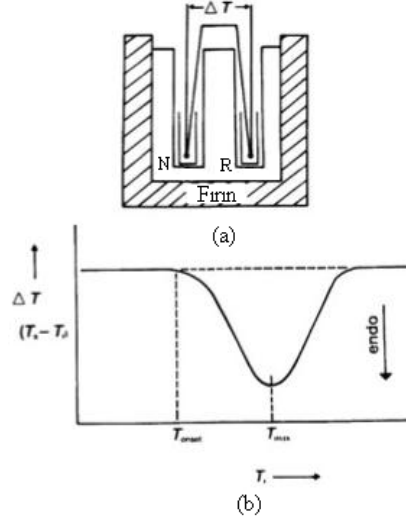
Hava veya oksijen ortamını kullanarak, metallerin oksitlenmesi ve polimerlerin bozunmasının hangi koşullar altında sorunlara yol açabileceği belirlenebilir [118,119].

6.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Yöntemi

Diferansiyel Termal Analiz, en basit ve en yaygın olarak kullanılan termal analiz tekniğidir. Numune ve referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanırken aralarındaki sıcaklık farkı kaydedilmektedir. Numune ve referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, numunede bir kimyasal tepkime, faz değişimi ve yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenir. Klasik bir DTA cihazında, numune ve referans için simetrik boşluklar içeren bir bölme fırın içerisinde ısıtılmaktadır (Şekil 6.2). Bölme, uygun bir ısı banyosu olarak davranması için seçilmiştir.

Düşük termal iletkenliğe sahip numune tutucu termal analiz boyunca bölme ve numune arasında yeterli diferansiyel sıcaklık sinyali sağlamak için sisteme dahil edilmiştir. Numunede erime gibi endotermik termal bir olay meydana geldiğinde, numune sıcaklığı referans sıcaklığının gerisinde kalır. Termoçiftten elde edilen sonuçlar sıcaklığa karşılık kaydedilirse, sonuç Şekil 6.3.b'dekine

benzer olacaktır. Numunede oksitlenme gibi bir ekzotermik süreç meydana geldiyse, elde edilen sonuç endotermik sürecin tersi yönde olur.



Şekil 6.3 DTA. (a) klasik DTA cihazı (N= numune; R= referans); (b) tipik DTA eğrisi

Endo veya ekzo yönü keyfi seçilebildiği için her bir DTA eğrisinde yönü işaretlenmelidir. Endotermik olaylara örnek olarak erime, buharlaşma, süblimleşme sayılabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem de ekzotermik pikler oluşturur. Oluşan piklerin sivri olması kil ve zeolit numunesinin iyi bir kristal yapıya sahip olduğunun bir göstergesidir.

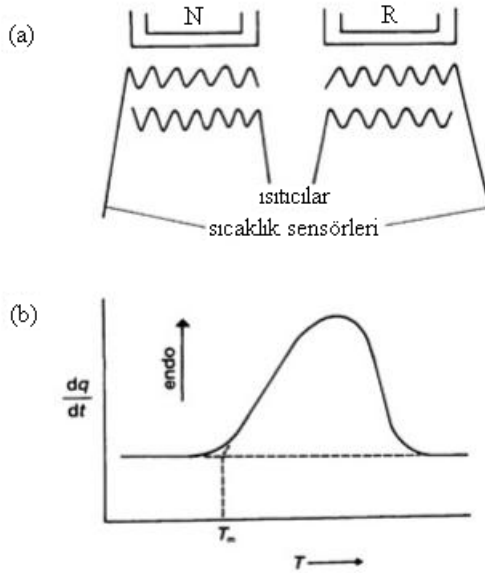
Referans madde bazı özelliklere sahip olmalıdır. Referans madde, işlem yapılan sıcaklık aralığında hiçbir termal değişime uğramamalı ve numune tutucu veya termoçift ile reaksiyon vermemelidir. İnorganik numuneler için referans olarak alümina ve SiC yaygın olarak kullanılmaktadır [118].

6.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Yöntemi

Diferansiyel taramalı kalorimetrede, kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan numune ve referans maddesi arasındaki enerji girdi veya çıktı farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. DSC’de numune ve referans maddesine aynı sıcaklık programı uygulanır. Ancak numunede bir değişiklik olması

durumunda numune ve referansa bir elektrik devresi yardımıyla dışardan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Şematik olarak DSC cihazı ve elde edilen DSC eğrisi Şekil 6.4’de gösterilmiştir.

Referans maddeye göre numuneye daha fazla ya da daha az enerjinin sağlanması gerektiğine bağlı olarak, numunedeki termal olaylar ya endotermik ya da ekzotermik yönde meydana gelir. Yine burada da bu yönlerin açık olarak DSC eğrisi üzerinde belirtilmesi gerekmektedir. DSC’de endotermik sonuçlar referansa kıyasla numuneye artan bir ısı akışının olmasından dolayı çoğunlukla pozitif olarak gösterilmektedir.



Şekil 6.4. (a) DSC cihazı, (b) tipik DSC eğrisi

DSC’nin işlem sıcaklık aralığı DTA’ya kıyasla daha kısıtlı olmaktadır ve aralarındaki temel fark DSC’nin enerji farkının ölçüldüğü, DTA’nın ise sıcaklık farkının ölçüldüğü bir yöntem olmasıdır. Termal analiz deneylerinin özünde numunede oluşan termal olaylar ile kaydedilen özelliklerin ilişkilendirilmesi yatmaktadır. DSC ve DTA farklı bilgiler sunar ve eş zamanlı ölçüm mümkün değilse, TG ve DSC ya da DTA gibi farklı tekniklerin kullanıldığı paralel deney sonuçları daha faydalı olmaktadır [118].

6.6. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrumu (FT-IR)

İnfrared (Titreşim) Spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homo-nükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplarlar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000 – 300000 nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları 2500 – 25000 nm arasında olan ışıklardan yararlanır. Bu aralığa orta infrared bölgesi denir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boyları ile değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga sayısı $\tilde{\lambda} = 1 / \lambda$ (cm^{-1})'dir. Buna göre yukarıdaki dalga boyu aralıkları $4000\ cm^{-1}$ - $400\ cm^{-1}$ 'dir.

Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, ultraviyole spektrumuna göre daha karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjilerinin moleküllerin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde birçok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu titreşim, infrared ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca, ışın absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür. Buna karşılık N_2 , O_2 , Cl_2 gibi moleküllerde dipol momenti değişmesi olmadığından, bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar [120].

FT-IR cihazı, IR ışık kaynağı, numune kabı, dalga boylarına göre ışığı ayıran prizma, dedektör ve infrared spektrumunu oluşturan kaydedici bulunmaktadır. Spektrum, çoğunlukla KBr pellet tekniği ile belirlenir [121]. FT-IR spektrumu zeolitlerin yapıları hakkında önemli bilgiler elde etmede kullanılan faydalı bir tekniktir.

Zeolitın yapısal özelliklerinin belirlenmesinde FT-IR spektroskopisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Spektrumun yorumlanması çeşitli iskelet yapılarıdaki bazı yapısal grupların infrared bantlarının tanımlanmasına dayanmaktadır [60]. Zeolitlerin infrared spektrumunda, kafes titreşimleri $300-1300\ cm^{-1}$ aralığında gözlemlenir [126]. Bu titreşimler iki sınıfa ayrılır: (1) temel yapı birimi olan TO_4 dörtyüzlülerinin iç titreşimleri ve (2) dörtyüzlüler arasındaki bağlantılarla ilgili

titreşimler. İkinci tip titreşimler, tüm yapıya ve ikincil yapı birimleri içerisinde her bir dörtyüzlünün birleşmesine bağlıdır. Zeolitlerin FT-IR spektrumlarında oluşan bantlar aşağıdaki gibi karakterize edilmektedir [60]:

1. Si-O-Si ve Si-O-Al titreşimlerinden kaynaklanan $1200-950\text{ cm}^{-1}$ ve $420-500\text{ cm}^{-1}$ aralıklarındaki bantlar. İlk aralıkta ($1200-950\text{ cm}^{-1}$) en kuvvetli titreşim bandı oluşmaktadır. İç dörtyüzlülere ait titreşimlerden kaynaklanan bu bant tüm zeolitlerde mevcuttur ve T-O gerilme modu olarak adlandırılır. $420-500\text{ cm}^{-1}$ aralığında beliren diğer bir güçlü bant ise T-O bükülme moduna aittir.

2. $3700-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 1645 cm^{-1} civarında zeolit yapıda bulunan sudan kaynaklanan üç tipik bant gözlenmektedir [60].

3. $500-800\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan sanki-kafes titreşimlerinden kaynaklanan bantlar. Bu titreşimler, Si/Al oranı ve değişebilir katyonların doğasına bağlı değildir [60].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Klinoptilolit Numunelerinin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan doğal zeolit tüfleri Bigadiç (B-KLN.) ve Gördes (G-KLN.) yörelerinden elde edilmiştir. Her iki klinoptilolit numuneleri öğütülmüş ve 63 μm 'den küçük boyuta sahip kısmını elde etmek amacıyla elenmiştir. Öncelikle, klinoptilolit numuneleri, çözülebilir safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla 60 °C sıcaklıktaki deiyonize suda (100 ml deiyonize su için 5 g klinoptilolit) 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak temasa getirilmiştir. İkinci aşamada, yıkanan doğal klinoptilolit numuneleri 100 ml'lik 0.2 M HCl çözeltisi ile yıkanarak aktiflenmiş ve bu işlemin ardından numuneler deiyonize suyla tekrar yıkanmıştır. Üçüncü aşamada ise, her iki yöreye ait klinoptilolit numunelerinin Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonik formları 80 °C'de 4 saat boyunca 1 M'lık tuz çözeltileri kullanılarak Batch yöntemi yardımıyla hazırlanmıştır. SO_2 adsorpsiyonu deneylerinde her iki yöreye ait numunelerin Na-formları en fazla SO_2 adsorplama kapasitesine sahip olduğundan, bu numunelerin 0.5 ve 2 M'lık NaNO_3 tuz çözeltileri kullanılarak yukarıda sözü edilen yöntem yardımıyla Na ara formları da hazırlanmıştır. Son olarak, hazırlanan modifiye formların tamamı oda sıcaklığında kurutulduktan sonra deneysel işlemler öncesi etüvde 16 saat boyunca 110 °C sıcaklıkta tutulduktan sonra desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir. HCl, KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gibi inorganik kimyasallar Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) sağlanmış olup, tüm çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

7.2. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Kimyasal Bileşimlerinin Bulunması

Bu tez kapsamında kullanılan doğal ve katyon değiştirilmiş formların kimyasal analizleri Rigaku ZSX Primus model XRF cihazı kullanılarak

yapılmıştır. Numunelerin analiz sonuçları eritiş (fusion) yöntemi kullanılarak oluşturulan pelletler yardımıyla elde edilmiştir.

7.2.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin XRF analiz sonuçları

Bigadiç ve Gördes klinoptilolit numunelerinin doğal ve 1 M'lık KNO_3 , $NaNO_3$, $Mg(NO_3)_2$ ve $Ca(NO_3)_2$ çözeltileriyle hazırlanmış K-, Na- Ca - ve Mg-modifiye formlarının kimyasal bileşimleri Çizelge 7.1 ve 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşimi

Bileşen (%)	Doğal G.	K-G.	Na-G.	Ca-G.	Mg-G.
SiO_2	78.293	76.342	77.727	77.941	78.060
Al_2O_3	12.371	12.125	12.327	12.589	12.474
Fe_2O_3	1.205	1.131	1.098	1.175	1.132
MgO	0.446	0.395	0.468	0.486	1.609
CaO	1.763	0.253	0.411	3.854	1.531
Na_2O	0.311	-	4.317	0.161	0.257
K_2O	5.461	9.684	3.611	3.641	4.741
P_2O_5	0.008	0.015	-	-	0.010
Σ	99.858	99.945	99.959	99.847	99.814

Çizelge 7.2. Bigadiç yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşimi

Bileşen (%)	Doğal B.	K-B.	Na-B.	Ca-B.	Mg-B.
SiO_2	78.731	75.645	77.361	77.884	78.309
Al_2O_3	12.001	11.621	12.045	12.119	12.043
Fe_2O_3	1.446	1.312	1.318	1.360	1.353
MgO	0.925	0.574	1.099	1.290	1.813
CaO	3.025	0.217	0.665	3.843	2.694
Na_2O	0.145	-	4.340	0.216	0.153
K_2O	3.493	10.435	3.005	3.052	3.343
P_2O_5	0.016	-	-	0.010	0.013
Σ	99.782	99.804	99.833	99.774	99.721

Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin Al ve Si oksit oranlarının diğer oksit bileşimlerine kıyasla fazla olduğu tespit edilmiştir. Gördes ve Bigadiç yöresine ait 0.5 ve 2 M'lık NaNO₃ çözeltileriyle hazırlanmış 0.5 ve 2M Na klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşimleri ise Çizelge 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Gördes ve Bigadiç yöresine ait 0.5 ve 2M Na klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşimi

Bileşen (%)	0.5Na-G.	2Na-G.	0.5Na-B.	2Na-B
SiO ₂	76.990	77.323	76.370	76.582
Al ₂ O ₃	12.593	12.487	12.051	11.959
Fe ₂ O ₃	1.128	1.190	1.419	1.488
MgO	0.509	0.533	1.092	1.093
CaO	0.615	0.377	0.928	0.488
Na ₂ O	3.645	5.033	4.224	4.932
K ₂ O	4.081	2.972	3.050	2.725
P ₂ O ₅	-	-	0.011	0.011

Her iki klinoptilolit numunelerinin kalsiyum ve potasyumca zengin olduğu ve magnezyum ve sodyum içeriklerinin ise düşük olduğu belirlenmiştir. Buna ilaveten, numunelerde demir içeriği de bulunmaktadır. Ming ve Dixon, klinoptilolit numunelerinde başlıca katyonların Na⁺, K⁺ ve Ca⁺² olduğunu belirtmiştir [123]. Demir içeriği, zeolit tüflerinde mevcut olan demir oksit gibi safsızlıklarla ilişkilidir.

7.2.2. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin birim hücrelerindeki atom sayılarının bulunması

Birim hücrede 72 oksijenin bulunduğu kabul edilerek [48], doğal ve 1 M'lık KNO₃, NaNO₃, Mg(NO₃)₂ ve Ca(NO₃)₂ çözeltileriyle hazırlanmış modifiye klinoptilolit numunelerinin birim hücrelerindeki atom sayıları Çizelge 7.4 ve 7.5'de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolitlerin birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranları

Numuneler	Doğal G.	K-G.	Na-G.	Ca-G.	Mg-G.
Atomlar/Birim hücre					
Si	30.280	30.125	30.071	30.044	30.095
Al	5.639	5.638	5.620	5.719	5.667
Fe	0.350	0.335	0.319	0.339	0.327
Mg	0.255	0.232	0.269	0.277	0.924
Ca	0.729	0.107	0.169	1.591	0.632
Na	0.232	-	3.249	0.120	0.189
K	2.691	4.874	1.780	1.788	2.316
P	0.002	0.005	-	-	0.003
Si/Al	5.369	5.342	5.349	5.253	5.309

Çizelge 7.5. Bigadiç yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolitlerin birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranları

Numuneler	Doğal B.	K-B.	Na-B.	Ca-B.	Mg-B.
Atomlar/Birim hücre					
Si	30.263	30.083	29.951	29.998	30.101
Al	5.436	5.446	5.496	5.500	5.455
Fe	0.417	0.391	0.383	0.393	0.391
Mg	0.528	0.339	0.632	0.740	1.037
Ca	1.244	0.090	0.274	1.585	1.108
Na	0.106	-	3.256	0.157	0.110
K	1.709	5.290	1.484	1.499	1.635
P	0.004	-	-	0.002	0.003
Si/Al	5.567	5.523	5.449	5.454	5.517

Doğal Gördes ve doğal Bigadiç numunelerinin Si/Al oranları sırasıyla 5.37 ve 5.57 olarak tespit edilmiştir. Bigadiç ve Gördes yörelerine ilişkin klinoptilolitçe zengin tüflerin elementel bileşimleri benzer olsa da, katyon bileşimlerinde farklılıkların olduğu görülmektedir. 0.5 ve 2 M'lık NaNO₃ çözeltileriyle hazırlanmış 0.5 ve 2M Na ara formlarının birim hücredeki atom sayıları Çizelge 7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Gördes ve Bigadiç yöresine ait 0.5 ve 2M Na klinoptilolit numunelerinin birim hücredeki atom sayıları ve Si/Al oranları

Numuneler	0.5Na-G.	2Na-G.	0.5Na-B.	2Na-B
Atomlar/Birim hücre				
Si	29.953	29.929	29.833	29.858
Al	5.774	5.691	5.547	5.494
Fe	0.330	0.345	0.416	0.435
Mg	0.294	0.306	0.636	0.634
Ca	0.254	0.155	0.387	0.203
Na	2.749	3.776	3.196	3.724
K	2.024	1.465	1.516	1.354
P	-	-	0.003	0.003
Si/Al	5.187	5.258	5.378	5.434

0.5, 1 ve 2 M Na-Gördes ve Bigadiç numunelerinin XRF analizinde, beklendiği gibi (NaNO_3) nitrat tuz molaritesi artışıyla doğru orantılı olarak yapılarındaki Na oranı da artmıştır.

7.2.3. Birim hücredeki atom sayılarının doğal klinoptilolit numunelerine göre iyon değiştirme yüzdeleri

Klinoptilolit kimyasal yapı formülünde 72 oksijen atomu içerdiği [48] kabul edilerek hesaplanan birim hücredeki atom sayılarından hareketle iyon değişim yüzdeleri;

$$X_{\text{form}} = [1 - (A_{\text{form}}/A_{\text{doğal}})] \times 100 \quad (7.1)$$

formülü ile hesaplanabilir. X_{form} = formun iyon değişim yüzdesi, A_{form} = iyon değiştirilmiş formun birim hücredeki atom sayısı, $A_{\text{doğal}}$ = doğal formun birim hücredeki atom sayısıdır. XRF analizlerinden hareketle doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin iyon değişim yüzdeleri hesaplanmış ve elde edilen değerler Çizelge 7.7-7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.7. Gördes numunelerinin birim hücrelerindeki atom sayılarının doğal klinoptilolite göre iyon değiştirme yüzdeleri

Form	K-G	Na-G	Ca-G	Mg-G
İyonlar				
K ⁺	-	33.85	33.55	13.93
Na ⁺	100.00	-	48.27	18.53
Ca ⁺²	85.32	76.81	-	13.30
Mg ⁺²	9.01	-	-	-

Çizelge 7.8. Bigadiç numunelerinin birim hücrelerindeki atom sayılarının doğal klinoptilolite göre iyon değiştirme yüzdeleri

Form	K-B	Na-B	Ca-B	Mg-B
İyonlar				
K ⁺	-	13.16	12.28	4.33
Na ⁺	100.00	-	-	-
Ca ⁺²	92.76	77.97	-	10.93
Mg ⁺²	35.79	-	-	-

Çizelge 7.9. 0.5 ve 2M Na modifiye Bigadiç ve Gördes numunelerinin birim hücrelerindeki atom sayılarının doğal klinoptilolite göre iyon değiştirme yüzdeleri

Form	0.5 Na-G.	2 Na-G.	0.5 Na-B.	2 Na-B.
İyonlar				
K ⁺	24.78	45.55	11.29	20.77
Na ⁺	-	-	-	-
Ca ⁺²	65.15	78.73	68.89	83.68
Mg ⁺²	-	-	-	-

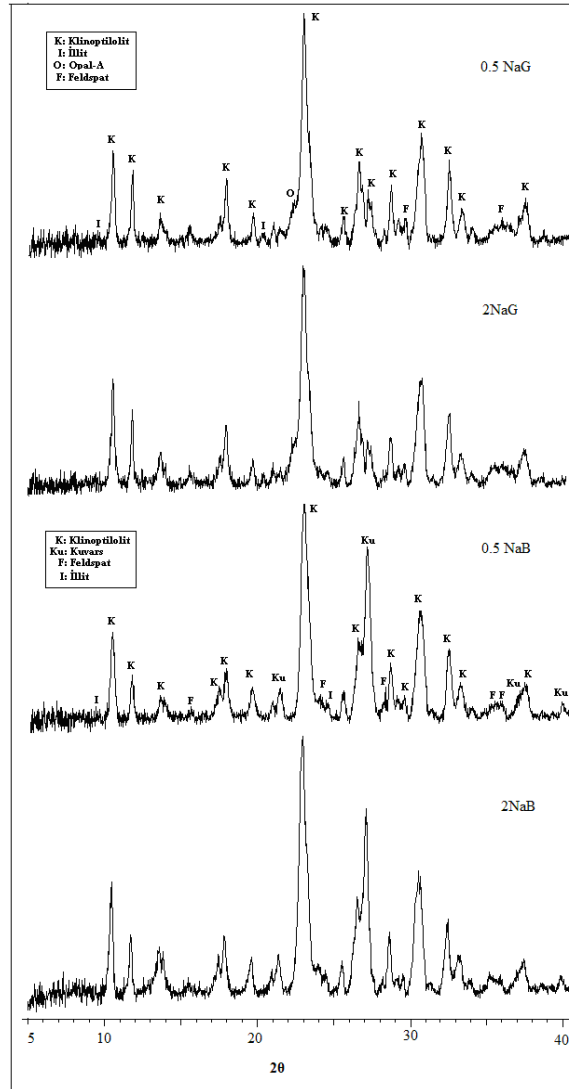
Na modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinde Na⁺ iyonu en fazla Ca⁺² sonra K⁺ ile iyon değişimine girmiştir. K-formlarında ise başlıca Na⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² ile iyon değişimleri söz konusudur. Ca-Gördes numunesinde K⁺ ve Na⁺ iyonları yapıdan çıkarken Ca-Bigadiç numunesinde ise K⁺ yapıdan çıkmıştır. Mg-formlarında da K⁺, Na⁺ ve Ca⁺² iyonları yapıdan çıkmıştır. 0.5 ve 2M Na-modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinde ise K⁺ ve Ca⁺² iyonlarının yapıdan çıktığı belirlenmiştir.

7.3. Numunelerin XRD Verilerinin İncelenmesi

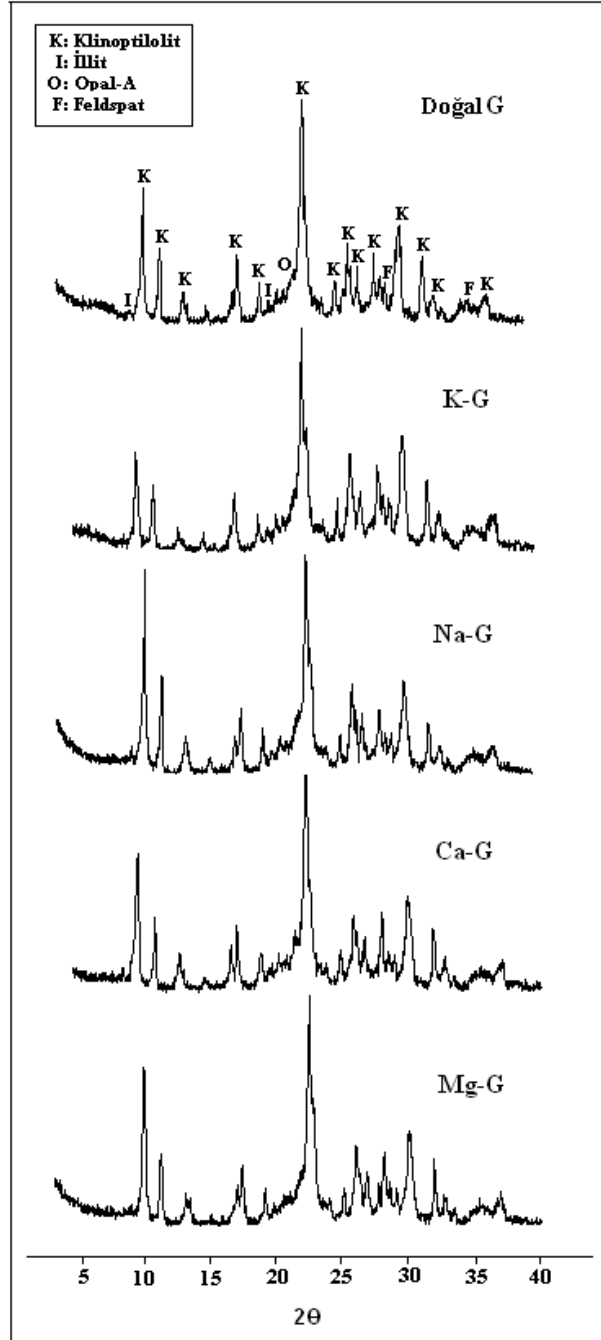
Bu tez kapsamındaki doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin XRD analizleri Rigaku RINT-2200 markalı XRD cihazı kullanılarak 40 kV ve 30 mA'de 5° ile 40° (2θ) aralığında gerçekleştirilmiştir.

7.3.1. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin XRD desenleri

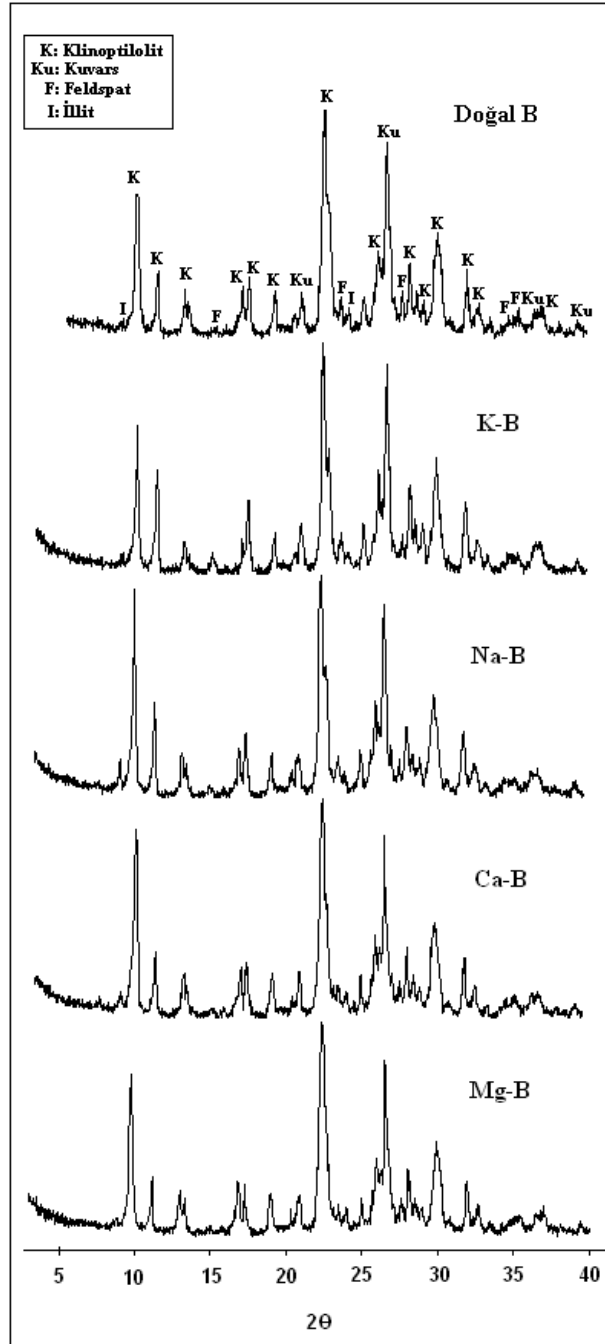
Gördes ve Bigadiç yörelerine ilişkin doğal ve modifiye doğal numunelerin XRD desenleri sırasıyla Şekil 7.1., 7.2. ve 7.3.'de verilmiştir.



Şekil 7.1. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2M Na formlarının XRD desenleri



Şekil 7.2. Doğal Gördes zeoliti ve K-, Na-, Ca- ve Mg- formlarının XRD desenleri



Şekil 7.3. Doğal Bigadiç zeoliti ve K-, Na-, Ca- ve Mg- formlarının XRD desenleri

Hem Gördes hem de Bigadiç yörelerine ait doğal ve modifiye edilmiş numunelerin XRD desenleri incelendiğinde; yapılan nitrat tuz modifiye işleminin büyük yapısal değişikliklere yol açmadığı ve dolayısıyla XRD desenlerinin birbirinden büyük farklılık göstermediği tespit edilmiştir. Desenlerdeki dar ve keskin pikler zeolit numunelerinin iyi kristallendiğinin işareti olup, numunelerde klinoptilolit piklerinin sayıca ve şiddet olarak baskın olduğu belirlenmiştir.

Gördes numunesinin kantitatif XRD analizi sonucunda, numunenin başlıca klinoptilolit (yaklaşık % 80-85) içerdiği bununla beraber az miktarda da Opal-A (% 5-10), Opal-CT (% 5-6), mika-illit, smektit ve feldspat (% 1-3) içerdiği tespit edilmiştir. Bigadiç numunesinin ise başlıca klinoptilolit (% 80-85) içermekle birlikte az miktarda kuvars (% 7-8), feldspat (% 5-6) ve illit-mika (% 4-5) içerdiği belirlenmiştir. Klinoptilolit numunelerinin içerik oranlarının belirlenmesinde Esenli ve Sirkecioğlu tarafından verilen metot kullanılmıştır [124].

7.3.2. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin birim hücre parametreleri

XRD verilerinden hareketle doğal ve modifiye doğal zeolit numunelerine ilişkin birim hücre parametreleri, monoklinik yapıya sahip olan klinoptilolit hkl Miller indisleri ile a,b,c ve β birim hücre parametreleri arasındaki bağıntı olan Denklem 7.2

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (7.2)$$

yardımıyla hesaplanmıştır. Elde edilen birim hücre parametreleri Çizelge 7.10 ve 7.11'de verilmiştir.

Çizelge 7.10. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolitlerin birim hücre parametreleri

Numune	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V(Å ³)
Doğal G	17.6141	17.6562	7.4301	115.63	2083
K-G	17.8404	18.0294	7.4187	116.85	2128
Na-G	17.8701	17.9001	7.4163	116.50	2123
Ca-G	17.7801	18.0294	7.3780	116.46	2117
Mg-G	17.6575	17.9726	7.4213	116.16	2113
Doğal B	17.7114	17.9362	7.4113	116.22	2112
K-B	17.7514	17.9928	7.4341	116.37	2127
Na-B	17.6630	17.9726	7.4214	116.20	2113
Ca-B	17.7371	17.9726	7.4227	116.45	2118
Mg-B	17.8291	18.0092	7.4295	116.84	2128

Çizelge 7.11. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2M Na formlarının birim hücre parametreleri

Numune	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
0.5Na-G.	17.6938	17.7830	7.3826	116.57	2078
2Na-G.	17.7096	17.7986	7.3983	116.58	2086
0.5Na-B.	17.7038	17.7346	7.3691	116.67	2068
2Na-B.	17.7155	17.8026	7.3836	116.57	2083

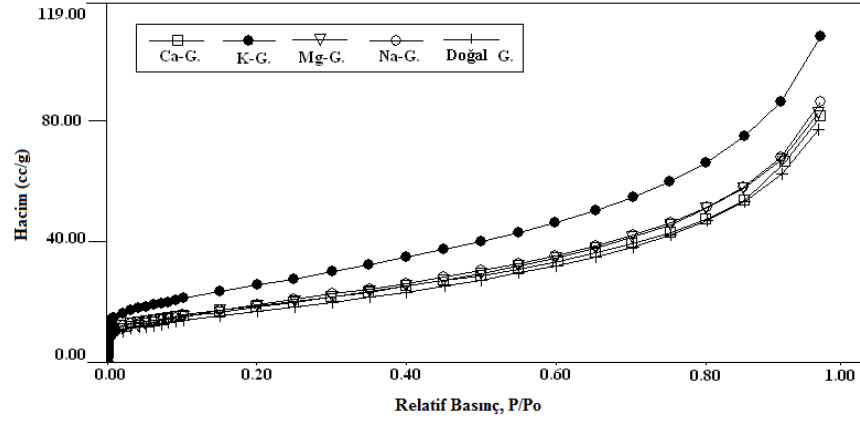
Doğal ve modifiye doğal Gördes ve Bigadiç numunelerinin birim hücre parametrelerinin büyük farklılıklar göstermediği belirlenmiştir. Her iki yöre için, genel olarak doğal formlara kıyasla modifiye formların daha yüksek birim hücre hacimlerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

7.4. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Azot (N₂) Adsorpsiyonu Yardımıyla Yüzey Alanlarının Bulunması

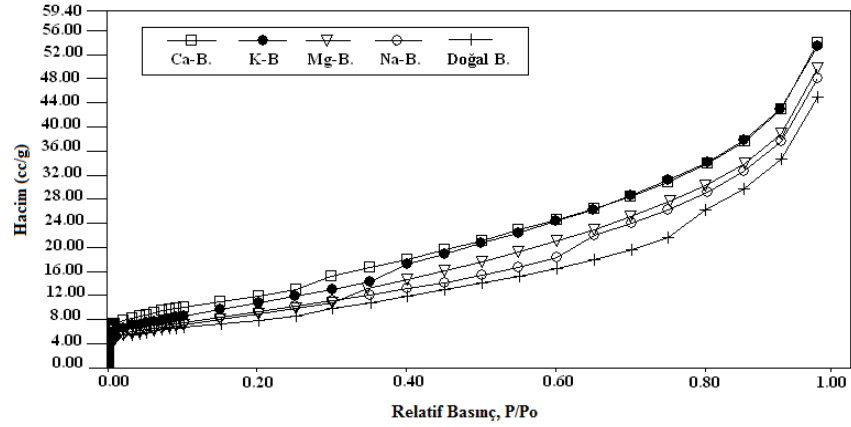
Bu tez kapsamındaki doğal ve modifiye doğal numunelerin B.E.T. ve Langmuir yüzey alanları 300 °C sıcaklıkta 6 saat degaz işleminin ardından, sıvı azot sıcaklığındaki azot (N₂) gazıyla Autosorb-1 cihazı kullanılarak (0.05<P/P₀<0.30) belirlenmiştir. N₂ adsorpsiyon deneylerinde yüksek saflıkta (99.99%) azot kullanılmıştır.

7.4.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon izotermeleri

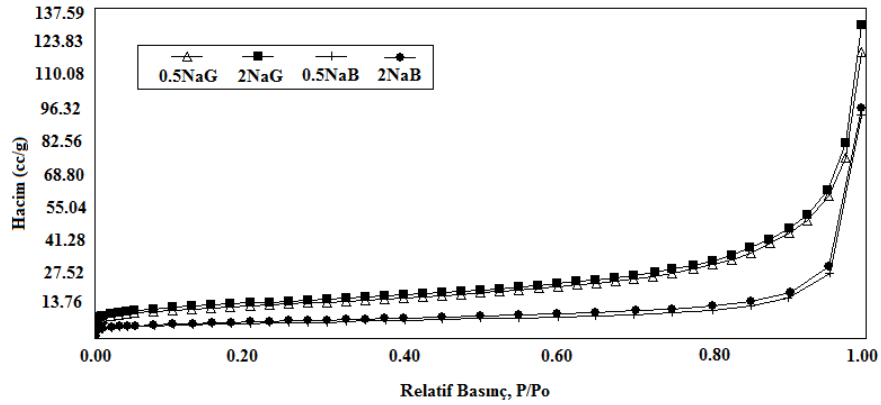
Gördes ve Bigadiç yörelerine ait zeolitlerin doğal ve modifiye formlarının azot adsorpsiyon izotermeleri sırasıyla Şekil 7.4, 7.5 ve 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7.4. Doğal Gördes zeoliti ve modifiye formlarının azot adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 7.5. Doğal Bigadiç zeoliti ve modifiye formlarının azot adsorpsiyon izotermeleri

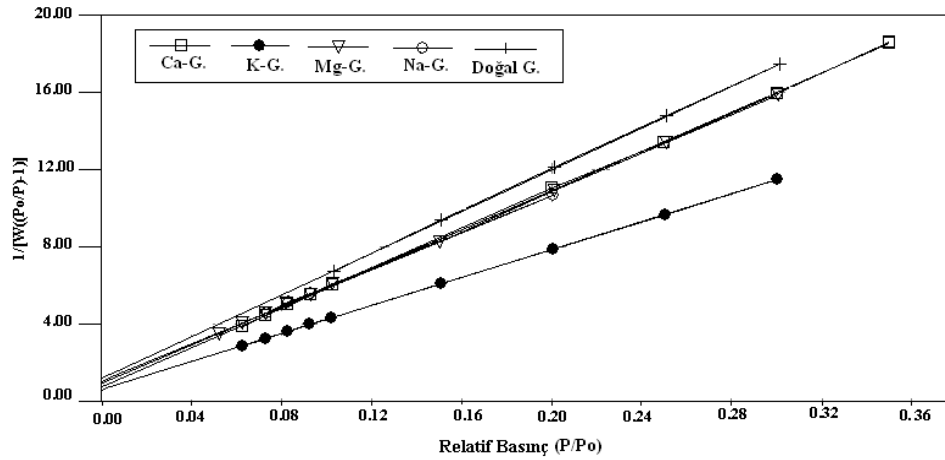


Şekil 7.6. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na formlarının azot adsorpsiyon izotermeleri

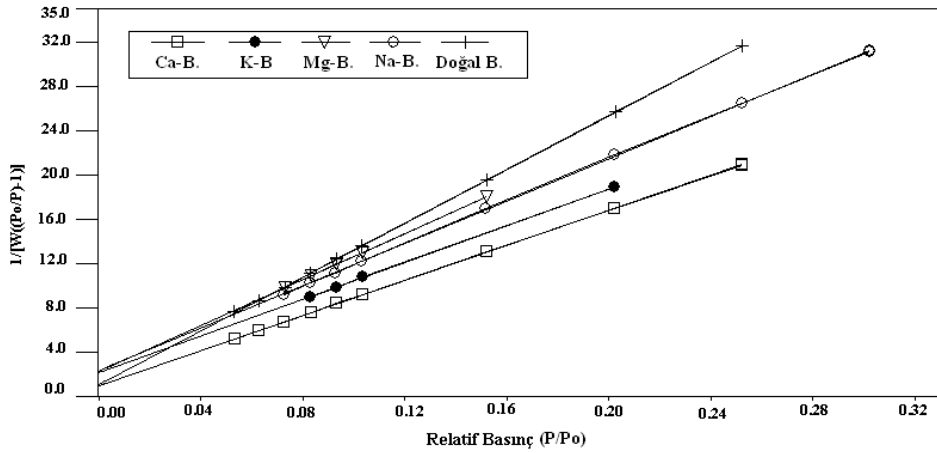
Doğal ve modifiye numunelerin tamamı Tip II izotermi vermiştir [59]. İzotermelerin başlangıçta P/P_0 eksenine iç bükey, ardından hemen hemen doğrusal olup son aşamada ise P/P_0 eksenine dış bükeydir. İzotermin bükülme noktası ya da diz kısmı yüzeyin tek tabaka kaplanmasının tamamlandığını ve çok tabakalı adsorpsiyonun başladığını göstermektedir.

7.4.2. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin Langmuir ve B.E.T. yöntemi ile yüzey alanlarının bulunması

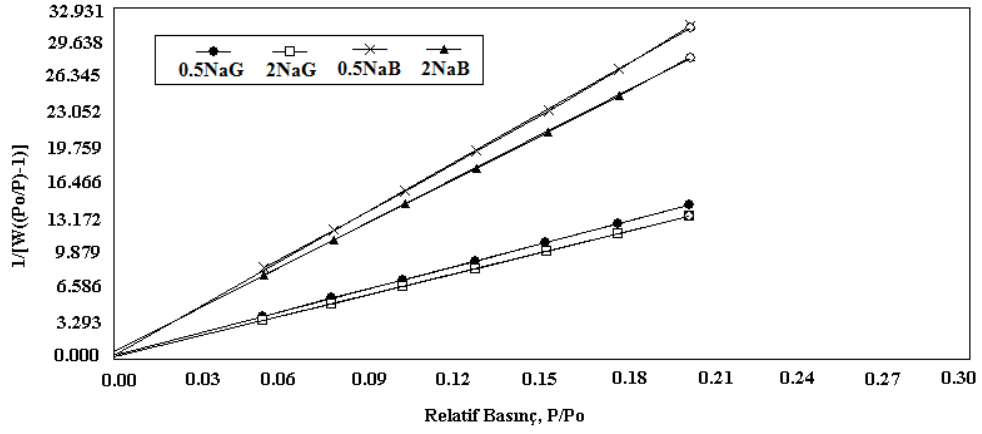
Gördes ve Bigadiç numuneleri ve modifiye formlarının azot adsorpsiyon verilerine ilişkin B.E.T. ve Langmuir grafikleri ise Şekil 7.7-7.12’de verilmiştir.



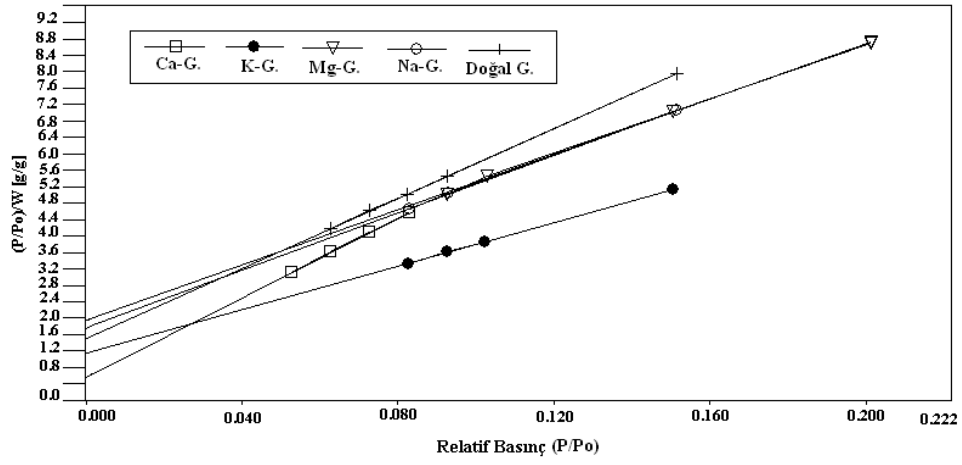
Şekil 7.7. Doğal ve modifiye doğal Gördes numunelerinin B.E.T. grafikleri



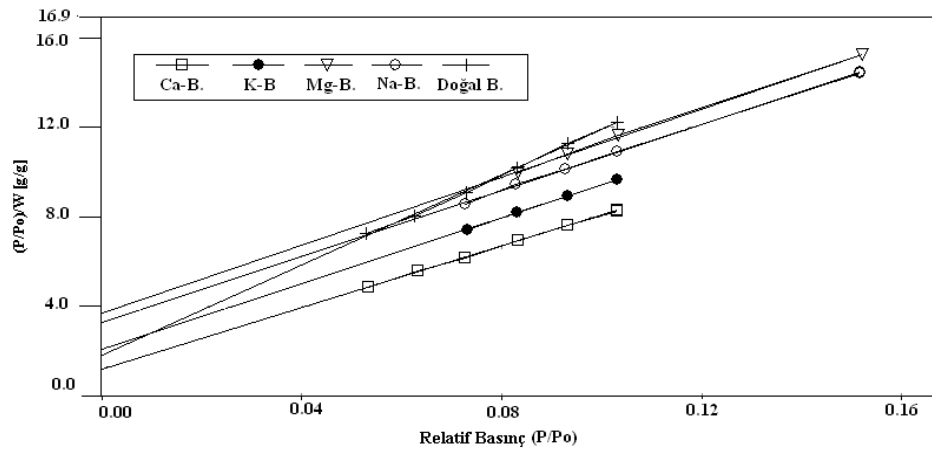
Şekil 7.8. Doğal ve modifiye doğal Bigadiç numunelerinin B.E.T. grafikleri



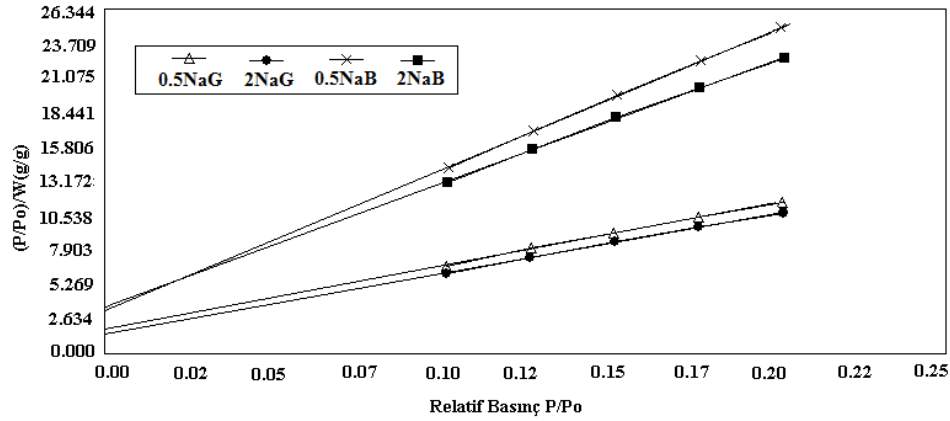
Şekil 7.9. 0.5 ve 2 M Na modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin B.E.T. grafikleri



Şekil 7.10. Doğal ve modifiye doğal Gördes numunelerinin Langmuir grafikleri



Şekil 7.11. Doğal ve modifiye doğal Bigadiç numunelerinin Langmuir grafikleri



Şekil 7.12. 0.5 ve 2M Na modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin Langmuir grafikleri

Elde edilen analiz sonuçları hem B.E.T. modeline hem de Langmuir modeline göre değerlendirilmiş olup, yüzey alanı verileri, korelasyon katsayıları, B.E.T. c sabitleri ve K Langmuir sabitleri Çizelge 7.12 ve 7.13’de liste halinde verilmiştir.

Çizelge 7.12. Doğal ve modifiye formların B.E.T. ve Langmuir modellerine göre yüzey alanı verileri

Numune	BET yüzey alanı (m ² /g)	BET Sabiti c	Korelasyon Katsayısı	Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	Langmuir Sabiti, K	Korelasyon Katsayısı
Doğal G.	63.13	46.60	0.999	81.76	28.11	0.999
K-G.	94.71	61.02	0.999	131.00	23.38	0.999
Na-G.	71.37	45.04	0.999	99.40	19.83	0.999
Ca-G.	67.64	68.20	0.999	72.04	85.49	0.999
Mg-G.	69.08	54.19	0.999	103.50	17.28	0.999
Doğal B.	28.40	116.50	0.999	34.47	56.22	0.999
K-B.	40.80	40.90	0.999	47.23	36.04	0.999
Na-B.	35.53	41.70	0.999	47.91	22.57	0.999
Ca-B.	43.39	84.10	0.999	50.69	57.37	0.999
Mg-B.	32.84	47.73	0.999	45.80	20.48	0.999

Çizelge 7.13. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2M Na formların B.E.T. ve Langmuir modellerine göre yüzey alanı verileri

Numune	B.E.T. yüzey alanı (m ² /g)	B.E.T. Sabit, C	Korelasyon Katsayısı	Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	Langmuir Sabit, K	Korelasyon Katsayısı
0.5 Na-G	50.35	127.60	0.999	82.72	13.61	0.999
2 Na-G.	54.12	168.70	0.999	85.61	16.02	0.999
0.5 Na-B.	23.63	170.05	0.999	36.84	15.65	0.999
2 Na-B.	25.75	154.70	0.999	44.70	10.83	0.999

Gördes klinoptilolitleri için Bigadiç klinoptilolitlerine kıyasla daha yüksek yüzey alanı değerleri tespit edilmiştir. Nitrat çözeltileriyle modifiye işleminin ardından klinoptilolit numunelerinin yüzey alanlarında artışın olduğu belirlenmiştir.

7.4.3. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin ortalama gözenek çaplarının bulunması

Adsorpsiyon ölçümlerinde elde edilen izoterm, yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyutu konusunda bilgi vermektedir. Toplam gözenek hacimleri, N₂ için Horvath and Kawazoe model parametrelerinden elde edilmiştir. İzoterm analizlerinden elde edilen bazı önemli parametreler Çizelge 7.14 ve 7.15’de verilmiştir.

Çizelge 7.14. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon verileri

Numune	Ortalama Gözenek Çapı (Å)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Doğal G.	76.74	0.040
K-G	70.94	0.059
Na-G.	74.99	0.045
Ca-G.	74.73	0.043
Mg-G.	74.41	0.043
Doğal B.	98.03	0.020
K-B.	80.14	0.030
Na-B.	84.23	0.022
Ca-B.	77.13	0.031
Mg-B.	90.61	0.025

Çizelge 7.15. 0.5 ve 2 M Na modifiye klinoptilolit numunelerin azot adsorpsiyon verileri

Numune	Ortalama Gözenek	Toplam Gözenek
	Çapı (Å)	Hacmi (cm ³ /g)
0.5 Na-G.	75.93	0.028
2 Na-G.	74.37	0.022
0.5 Na-B.	80.13	0.013
2 Na-B.	78.61	0.014

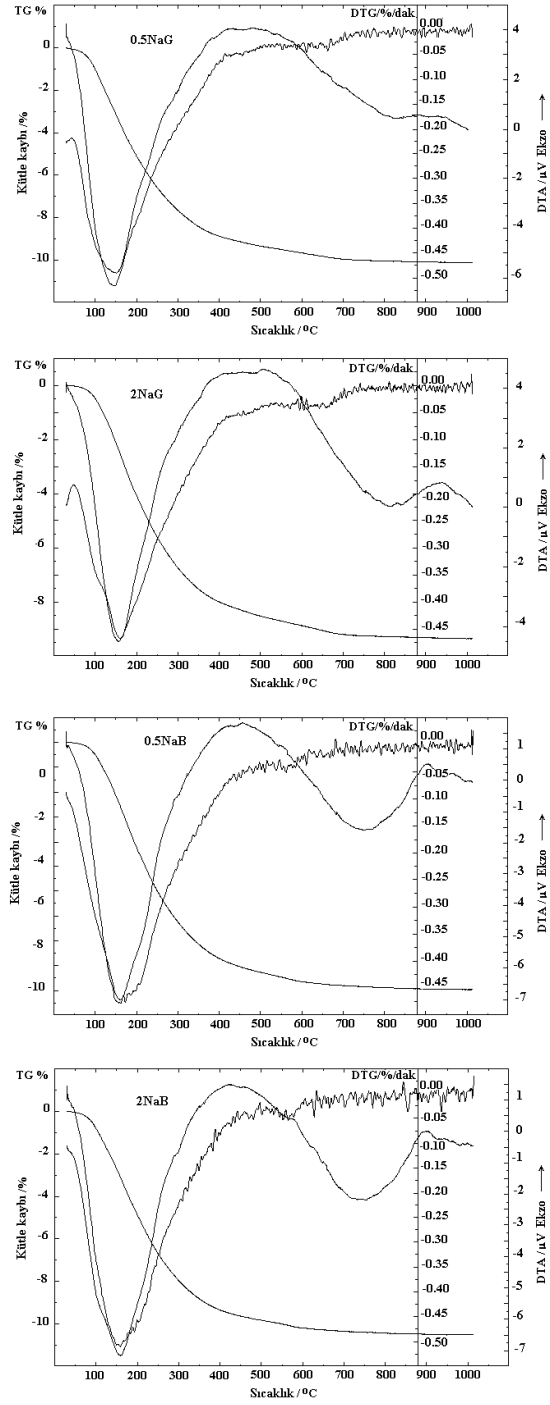
K⁺, Ca⁺², Na⁺ ve Mg⁺² katyonları ile yapılan iyon değişiminin klinoptilolitin etkin gözenek hacmi ve yüzey alanı üzerinde etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ortalama gözenek boyutu değerleri modifiye formlarda doğal formlara kıyasla daha düşüktür. Ortalama gözenek boyutundaki azalma yapı içersine katyonların girmesiyle klinoptilolit kanallarının nispeten dolmasından kaynaklanmaktadır.

7.5. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

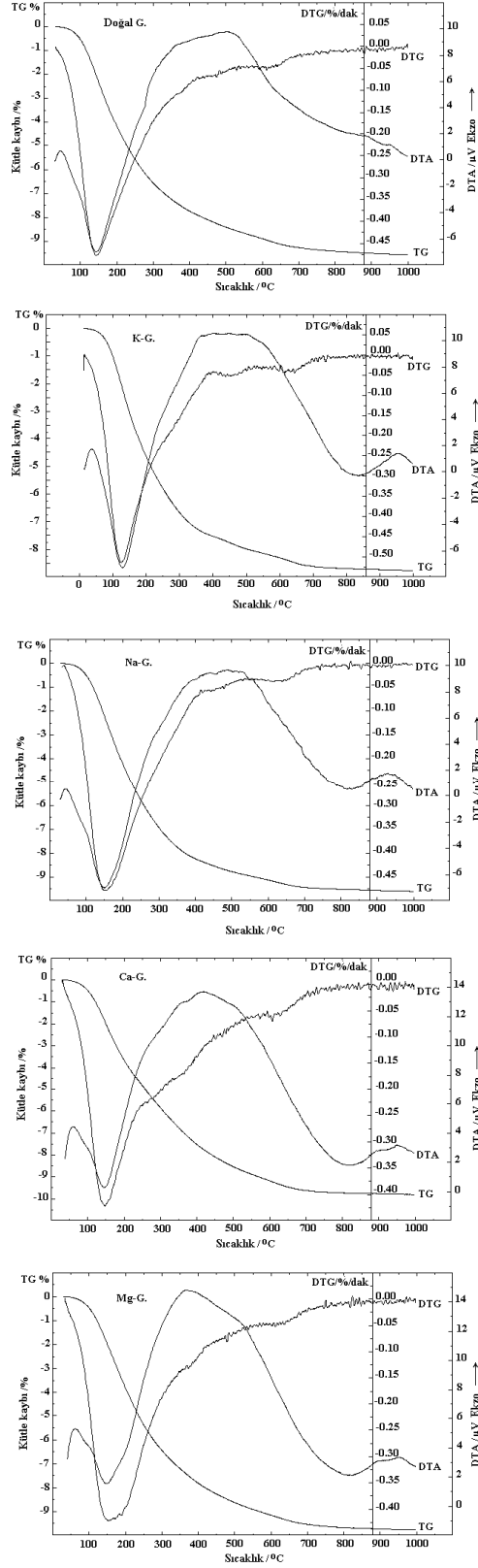
Bu tezde doğal ve modifiye doğal numunelerin Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termogravimetrik (DTG) Analiz deneyleri, 30-1000 °C sıcaklık aralığında 10 °C dak⁻¹ ısıtma hızında Setsys Evolution Setaram termal analiz cihazıyla eş zamanlı olarak yapılmıştır. Her bir deneyde yaklaşık olarak 40 mg kadar numune kullanılmıştır. Numunelerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri, 30-550 °C sıcaklık aralığında Setaram DSC 151 cihazı kullanılarak yapılmıştır. DSC deneylerinde yaklaşık olarak 15 mg numune kullanılmıştır.

7.5.1. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin TG/DTG ve DTA analizlerinin yorumlanması

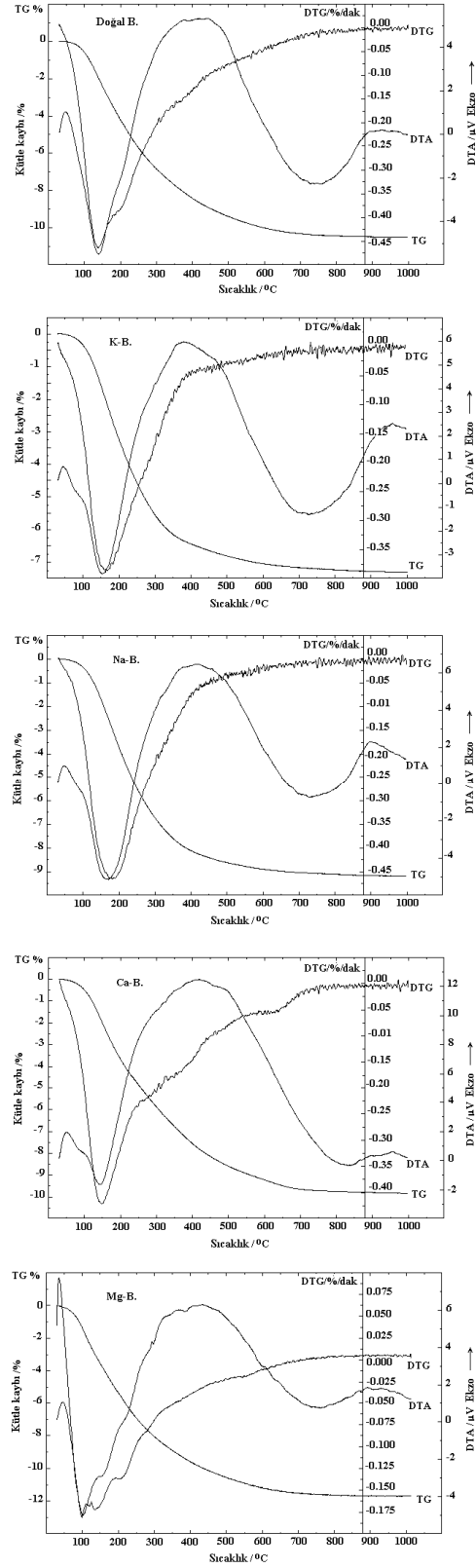
TG/DTG, DSC gibi teknikler, zeolitlerin termal davranışı kadar, adsorplanmış su ile iyon arasındaki etkileşimlerini de anlamada yardımcı olmaktadır. Şekil 7.13-7.15’de doğal ve katyon değiştirilmiş Gördes ve Bigadiç numunelerinin TG-DTG-DTA eğrileri verilmiştir.



Şekil 7.13. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na formlarının TG, DTA ve DTG eğrileri



Şekil 7.14. Doğal ve modifiye Gördes klinoptilolitlerinin TG, DTA ve DTG eğrileri



Şekil 7.15. Doğal ve modifiye Bigadiç klinoptilolitlerinin TG, DTA ve DTG eğrileri

Termal analiz sonuçları literatür ile uyumludur [125,126] ve analizlere ilişkin değerlendirmeler aşağıda verilmiştir:

(1) Doğal klinoptilolit numuneleri için elde edilen DTA eğrileri temelde birbirlerine benzemektedir.

(2) Doğal B., Doğal G., K-B., Na-B., K-G., Na-G., Ca-G., Ca-B., Mg-G., 0.5 Na-G., 2 Na-G., 0.5 Na-B. ve 2 Na-B. numunelerinin DTA eğrileri tek adımlı dehidrasyon sürecinin sonucu olarak 129-170 °C sıcaklık aralığında tek bir endotermik pik göstermiştir. Endotermik pik sıcaklıkları K-G. (129 °C) → Doğal-B. (139 °C) → Doğal-G. (143 °C) → Ca-G. (144 °C) → Ca-B. (146 °C) → 0.5 Na-G. (147 °C) → Mg-G. (147 °C) → Na-G. (149 °C) → K-B. (155 °C) → 2 Na-B. (156 °C) → 2 Na-G. (158 °C) → 0.5 Na-B. (161 °C) → Na-B. (170 °C) sırasında artış göstermektedir.

(3) Mg-B formunun DTA eğrisinde üç aşamalı dehidrasyon süreciyle ilişkili olarak üç endotermik pik gözlenmiştir. Endotermik pik sıcaklıkları Mg-B. (98 °C) → (164 °C) → (225 °C) şeklindedir.

Klinoptilolit, sıcaklığın fonksiyonu olarak sürekli kütle-kaybı eğrileri gösteren dehidrasyon süreçleri boyunca önemli yapısal değişimler göstermeyen türde bir zeolittir. Klinoptilolit yapısı 700 °C ve 800 °C arasındaki sıcaklıklara kadar dayanıklıdır [125]. Şekil 7.13-7.15’de görüleceği gibi, başlıca yapısal değişimler 250 °C civarında ya da altında gerçekleşirken, kütle değişimi 700 °C’den yüksek sıcaklıklarda sabit olmaktadır. Termogravimetrik analizlerden (TG) elde edilen kütle kayıpları Çizelge 7.16’da verilmiştir.

100 ile 200 °C sıcaklık aralığında keskin bir eğimine sahip olan TG eğrisi, zeolit boşluklarında bulunan ve iskelet yapı dışındaki katyonlara bağlı olan suyun kaybına karşılık gelen ani bir kütle kaybı (2.91-3.96 %) göstermiştir. 200 ile 300 °C arasındaki sıcaklık aralığında, TG eğrisinin küçük eğim gösterdiği daha az bir kütle kaybı (2-3 %) söz konusudur. 300 ile 400 °C sıcaklık aralığında kütle kaybı hızı (0.84-1.67 %) daha yavaştır. 400 ile 500 °C arasında TG eğrisinin eğimi daha az kütle kaybını (0.36-1.03 %) göstermektedir. 200 ve 500 °C arasındaki geniş aralıkta daha kuvvetli bir su kaybı görülürken, 500 ile 700 °C sıcaklık aralığında kalan su miktarı ise klinoptilolitin yapısından yavaş yavaş (kademeli olarak) uzaklaşmıştır.

Çizelge 7.16. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin farklı sıcaklık aralıklarındaki kütle kayıpları (%)

Numune	30 -	100 -	200 -	300 -	400 -	500 -	600 -	700 -	Toplam
	100 °C	200 °C	300°C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	1000 °C	
Doğal G.	0.56	3.63	2.37	1.16	0.66	0.48	0.36	0.28	9.54
K-G.	1.05	3.63	2.00	0.84	0.45	0.32	0.31	0.14	8.76
0.5 Na-G.	1.06	4.08	2.53	1.20	0.46	0.32	0.30	0.16	10.11
Na-G.	0.52	3.71	2.71	1.28	0.53	0.34	0.30	0.16	9.59
2 Na-G.	0.49	3.60	2.66	1.25	0.52	0.35	0.33	0.14	9.34
Ca-G.	0.51	3.35	2.20	1.64	1.01	0.63	0.44	0.20	10.00
Mg-G.	0.48	3.84	2.61	1.36	0.80	0.52	0.38	0.23	9.76
Doğal B.	0.61	3.61	2.64	1.56	0.96	0.60	0.30	0.18	10.50
K-B.	0.35	2.91	2.30	0.87	0.36	0.23	0.11	0.13	7.29
0.5 Na-B.	0.52	3.73	3.01	1.45	0.55	0.38	0.16	0.16	9.96
Na-B.	0.35	3.39	3.00	1.37	0.48	0.28	0.13	0.15	9.18
2 Na-B.	0.83	4.09	3.07	1.37	0.48	0.36	0.14	0.16	10.50
Ca-B.	0.50	3.17	2.21	1.67	1.03	0.62	0.42	0.18	9.83
Mg-B.	1.43	3.96	2.67	1.52	0.95	0.62	0.33	0.17	11.68

Tüm numunelerin TG eğrileri değişebilir katyonların boyutundaki farklılıklara bağlı olarak değişen su kaybı göstermiştir. Özellikle Na⁺ and Mg⁺² ile iyon değiştirilen zeolitler, daha yüksek pik sıcaklıklarına sahiptir. Bu katyonlar, çift ve tek değerli katyonlar arasında daha küçük iyonik yarıçapa sahiptir. Zeolit su kaybı, çift değerli katyonlarla modifiye edilen zeolitlerde daha fazladır [127].

Çizelge 7.17’de çalışmada kullanılan klinoptilolit numunelerinin modifikasyonunda kullanılan değişebilir katyonların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 7.17. Katyonların fiziksel ve kimyasal özellikleri [128]

Katyon	İyonik yarıçap (Å)	Elektronegativite	İyonlaşma potansiyeli (eV)	Hidrasyon enerjisi (kJ/mol)
Na ⁺	0.98	0.85	5.14	-405.8
K ⁺	1.33	0.74	4.34	-303.5
Ca ⁺²	1.04	1.06	6.11	-1560.6
Mg ⁺²	0.74	1.30	7.64	-1921.0

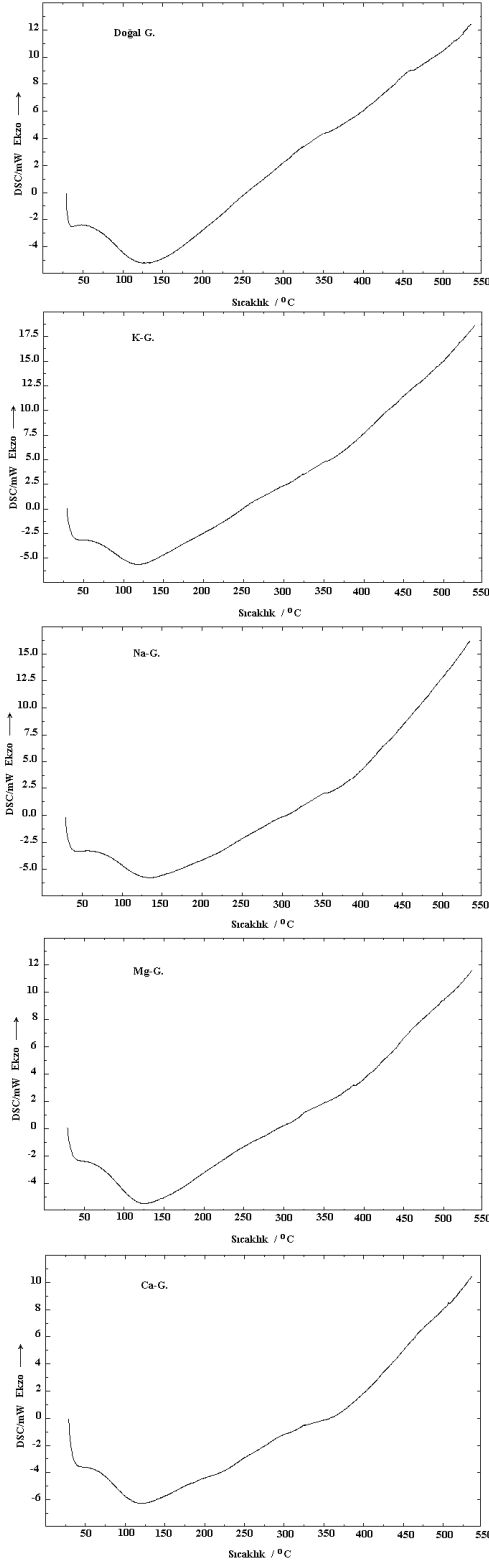
Bigadiç klinoptilolit numuneleri için su içerikleri $K < Na < Ca < Mg$ sırasında artarken Gördes numuneleri için bu sıralama $K < Na < Mg < Ca$ şeklindedir. Yapısal boşluklardaki suyun büyük kısmı değişebilir katyonlarla ilgili olduğundan, zeolit dehidrasyonunun doğası ve toplam su miktarı değişebilir katyonlara özellikle onların hidrasyon enerjilerine önemli ölçüde bağlıdır. Ca^{+2} gibi yüksek hidrasyon enerjisine sahip katyonlar içeren zeolitler, daha fazla miktarda su içerirler ve genellikle yapılarındaki suyu daha yüksek sıcaklıklara kadar tutarlar [126].

7.5.2. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin DSC analizlerinin yorumlanması

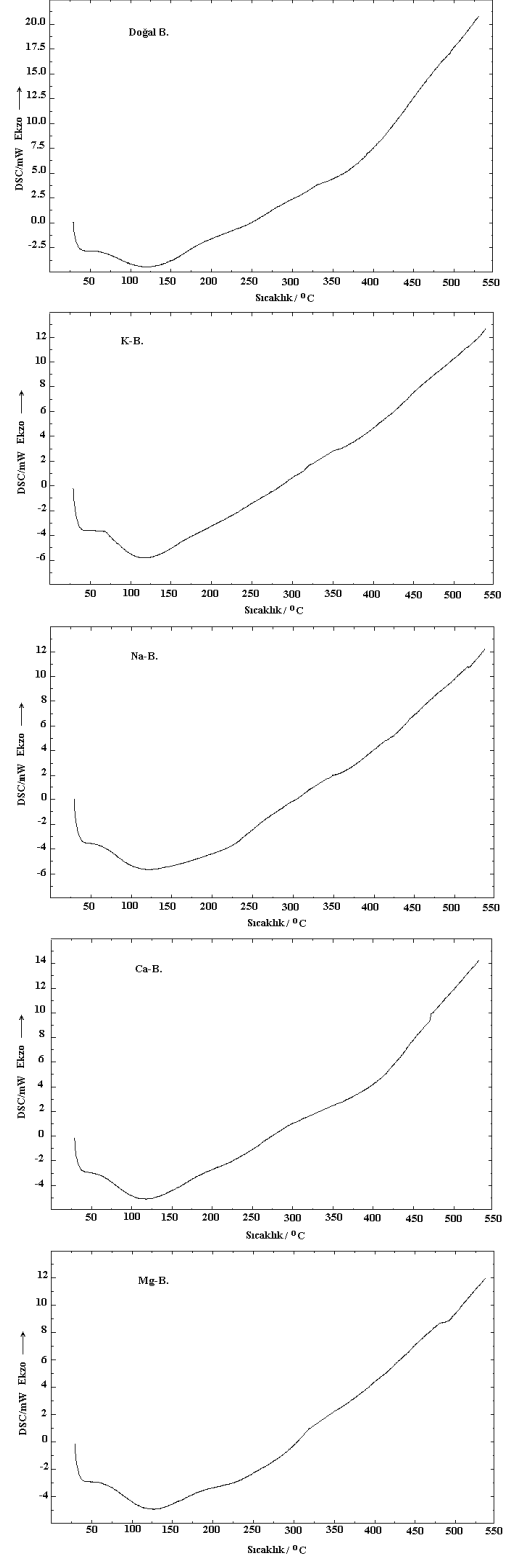
Doğal ve modifiye doğal Gördes ve Bigadiç numunelerine ilişkin DSC eğrileri sırasıyla Şekil 7.16-7.18’de verilmiştir. Gördes yöresine ait numunelerin tamamı 108-134 °C sıcaklık aralığında değişen (Çizelge 7.17) bir tane geniş endotermik pik vermişlerdir.

Gördes numuneleri için, endotermik pik sıcaklıklarındaki artış 0.5 Na-G. (108 °C) → K-G. (119 °C) → Mg-G. (120 °C) → 2 Na-G. (124 °C) → Ca-G. (124 °C) → Na-G. (134 °C) sırasında olmuştur. Benzer şekilde, doğal ve modifiye Bigadiç numunelerinin DSC eğrilerinde 112-127 °C aralığında değişen (Çizelge 7.17) tek bir endotermik pik görülmektedir.

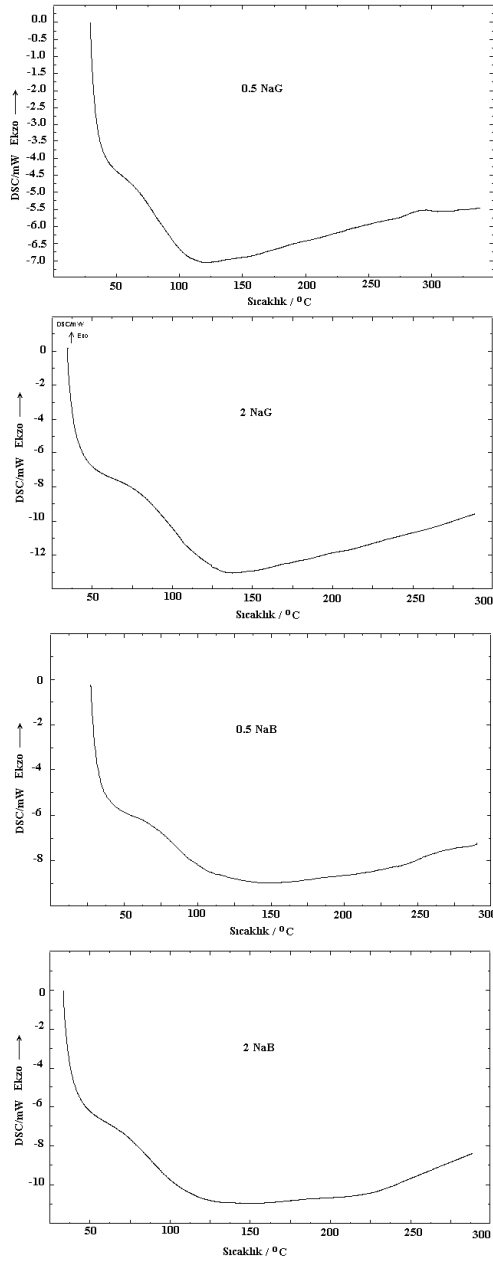
Bigadiç numuneleri için sıralama 0.5 Na-B. (112 °C) → K-B. (117 °C) → 2 Na-B. (118 °C) → Ca-B. (118 °C) → Na-B. (122 °C) → Mg-B. (127 °C) şeklindedir. Bu endotermik pikler yapıdaki zeolit suyundan kaynaklanmaktadır. Klinoptilolit K^+ , Ca^{+2} , Na^+ ve Mg^{+2} formlarında gözlenen pik sıcaklıklarındaki küçük farklılıklar, klinoptilolit bileşimine ve suyun bağlanma kuvvetine bağlı olabilir. Ayrıca, klinoptilolitlerin dehidrasyon davranışı, değişebilir katyonlar ve katyonların işgal ettiği konumlar ile de kontrol edilebilir [126].



Şekil 7.16. Doğal ve modifiye Gördes numunelerinin DSC eğrileri



Şekil 7.17. Doğal ve modifiye Bigadiç numunelerinin DSC eğrileri



Şekil 7.18. Gördes ve Bigadiç yörelerine ait 0.5 ve 2 M Na formlarının DSC eğrileri

Doğal ve katyon değiştirilmiş klinoptilolit numunelerinin dehidrasyon entalpi değişim (ΔH) değerleri, DSC ile ölçülmüştür. Entalpi değişim değerleri, pik integrasyon metodu kullanılarak elde edilmiştir ve bu değerlerin katyon boyutu arttıkça azaldığı belirlenmiştir (Çizelge 7.18).

Çizelge 7.18. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin DSC verileri

Numune	Pik Sıcaklığı./°C	$\Delta H/ Jg^{-1}$ zeolit
Doğal G.	128	56.26
K-G.	119	55.06
0.5 Na-G.	108	68.35
Na-G.	134	68.80
2 Na-G.	124	72.11
Ca-G.	124	56.70
Mg-G.	120	79.15
Doğal B.	122	57.39
K-B.	117	54.82
0.5 Na-B.	112	43.39
Na-B.	122	64.49
2 Na-B.	118	71.06
Ca-B.	118	57.79
Mg-B.	127	75.60

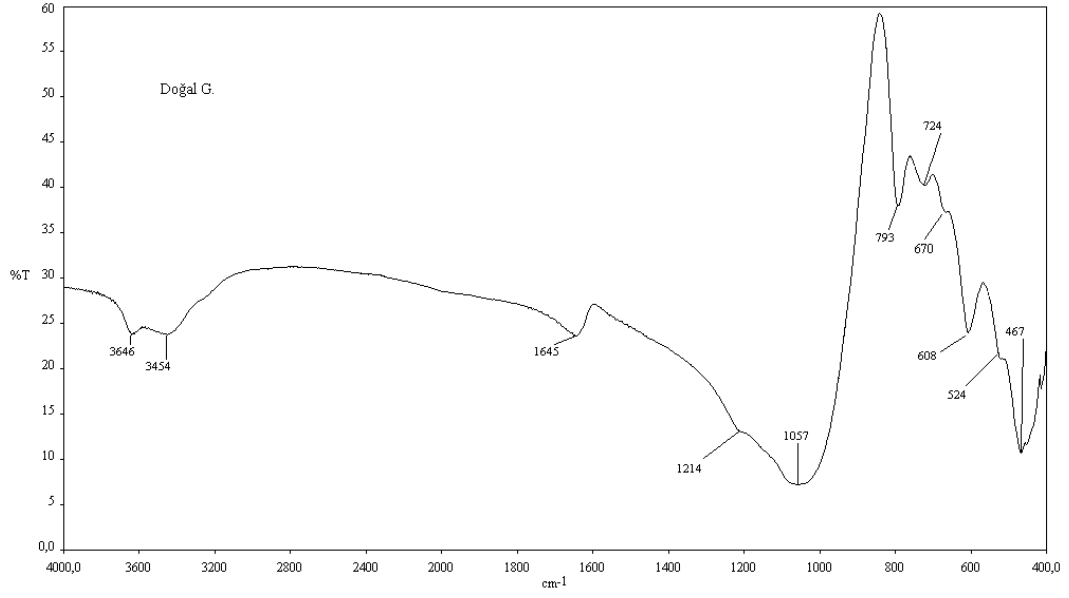
K^+ , Ca^{+2} , Na^+ ve Mg^{+2} katyonları için iyonik yarıçaplar sırasıyla 1.33 Å, 1.06 Å, 0.98 Å ve 0.78 Å olarak alınmıştır [128]. Her iki yöreye ait klinoptilolit numuneleri için dehidrasyon entalpi değişimleri (ΔH), $Mg^{+2} > Na^+ > Ca^{+2} > K^+$ sırasında azalma göstermiştir.

7.6. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin FT-IR Analizleri

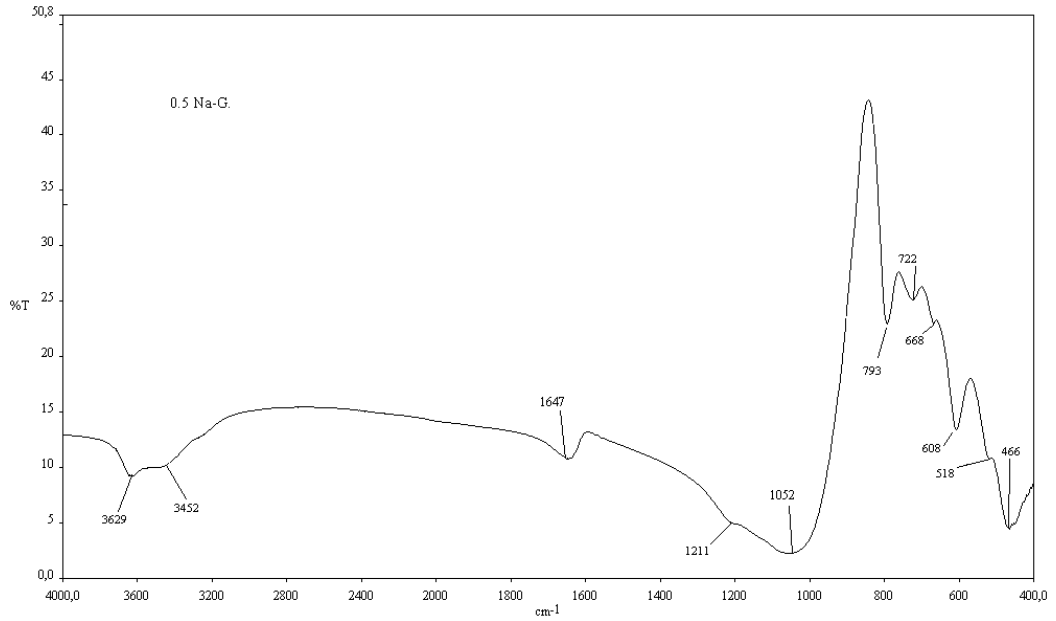
Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin FT-IR spektrumları, 4000-400 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer marka FT-IR cihazıyla çekilmiştir. Numunelerin analizlerinde KBr pellet yöntemi kullanılmıştır.

7.6.1. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin FT-IR spektrumlarının yorumlanması

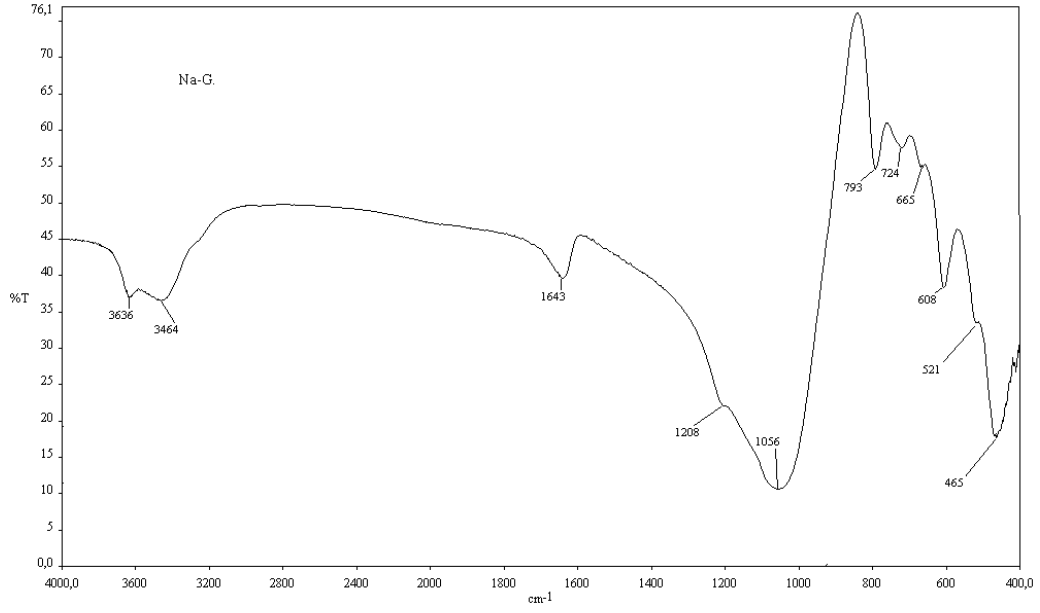
Gördes ve Bigadiç yörelerine ait doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin 4000-400 cm^{-1} aralığında çekilen FT-IR spektrumları Şekil 7.19-7.32'de verilmiştir.



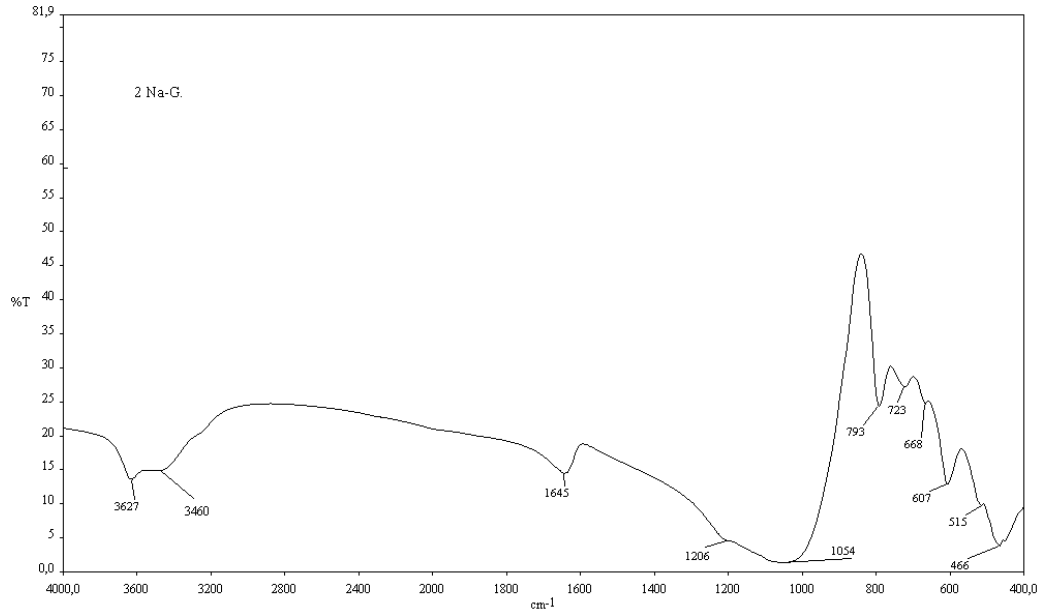
Şekil 7.19. Doğal Gördes numunesinin FT-IR spektrumu



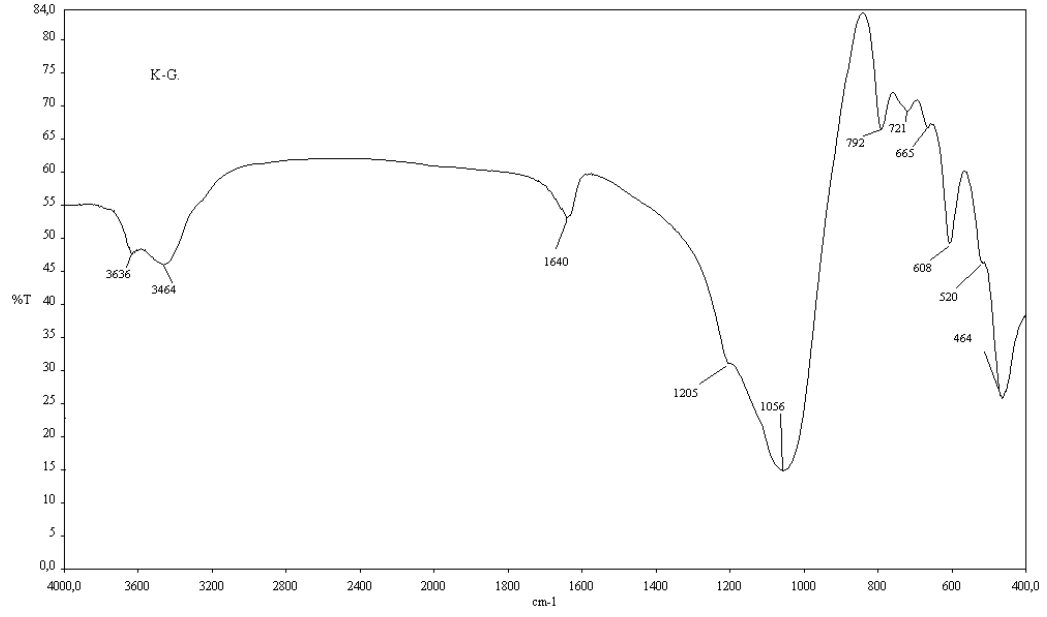
Şekil 7.20. 0.5 Na-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu



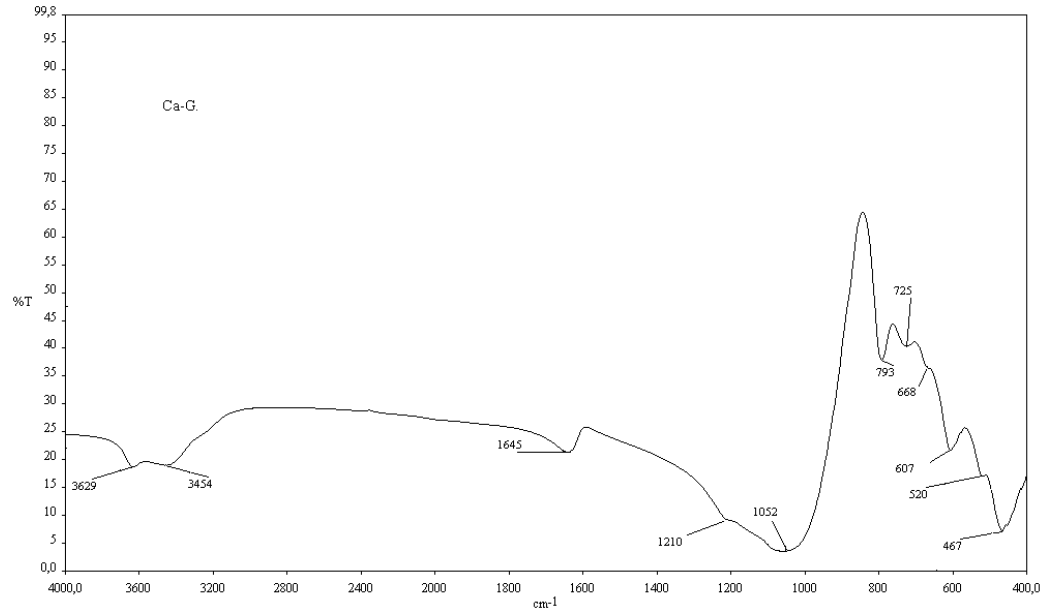
Şekil 7.21. Na- Gördes numunesinin FT-IR spektrumu



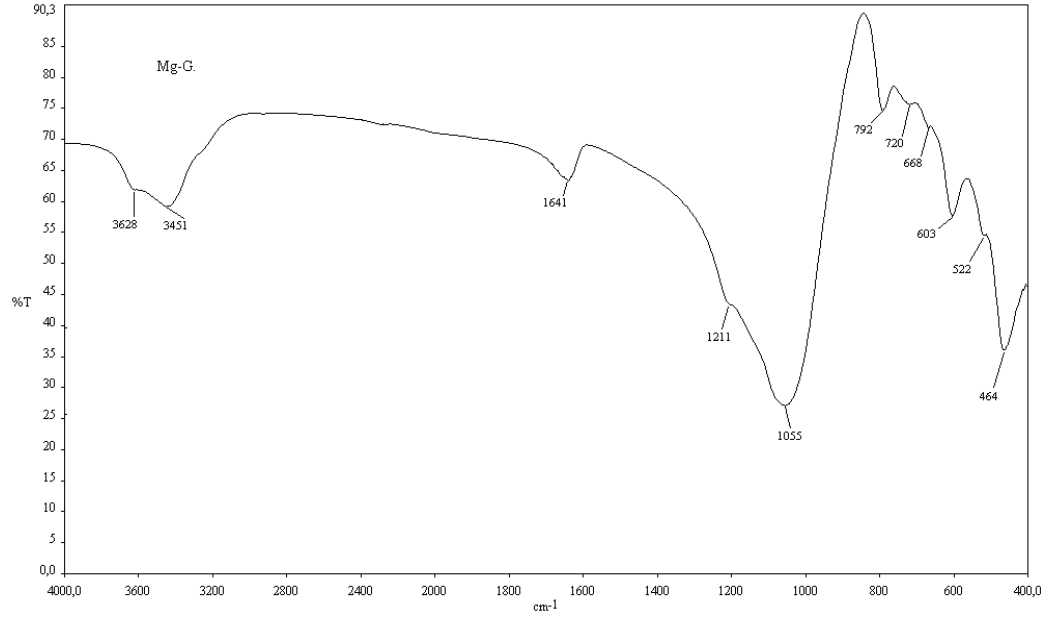
Şekil 7.22. 2 Na-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu



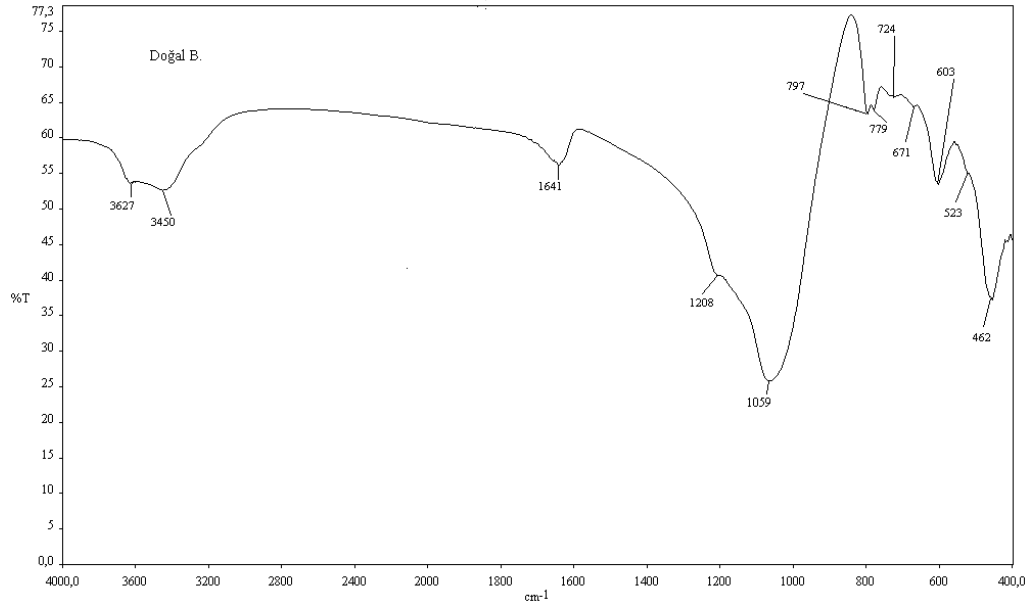
Şekil 7.23. K-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu



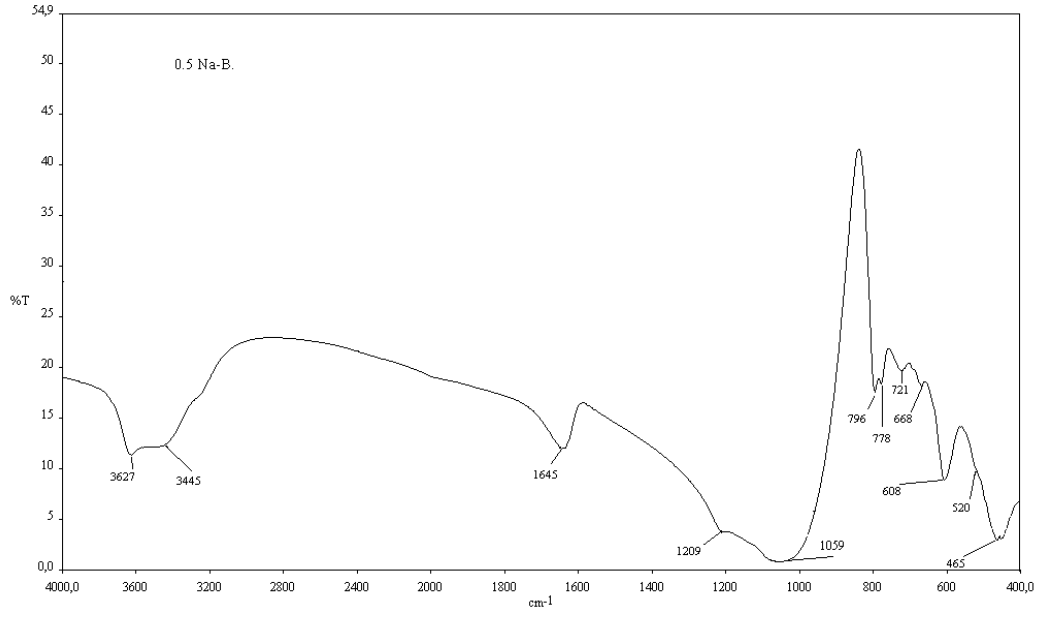
Şekil 7.24. Ca-Gördes numunesinin FT-IR spektrumu



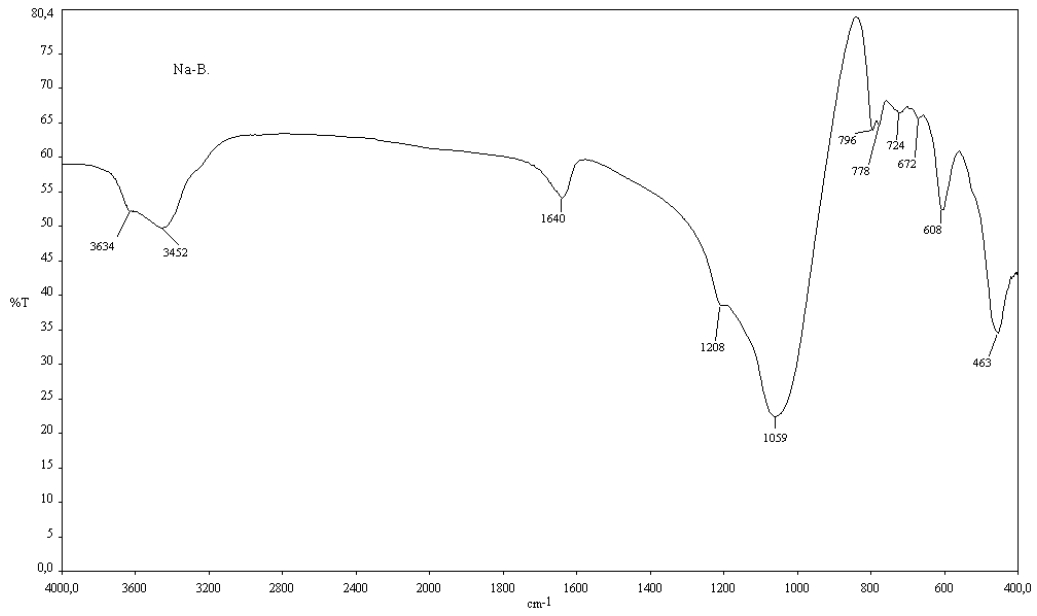
Şekil 7.25. Mg-Göğdes numunesinin FT-IR spektrumu



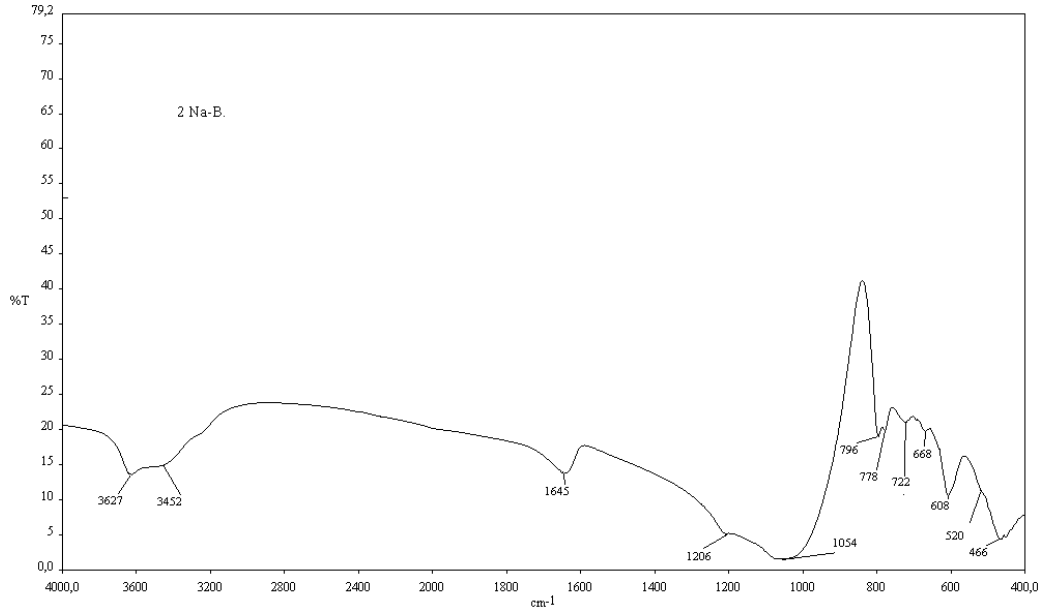
Şekil 7.26. Doğal Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu



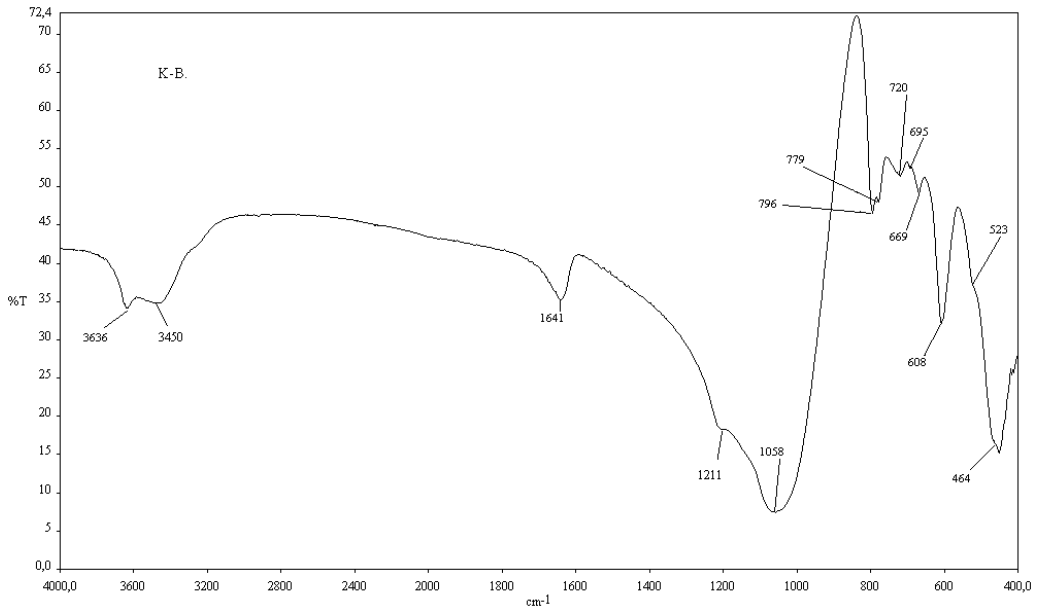
Şekil 7.27. 0.5 Na-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu



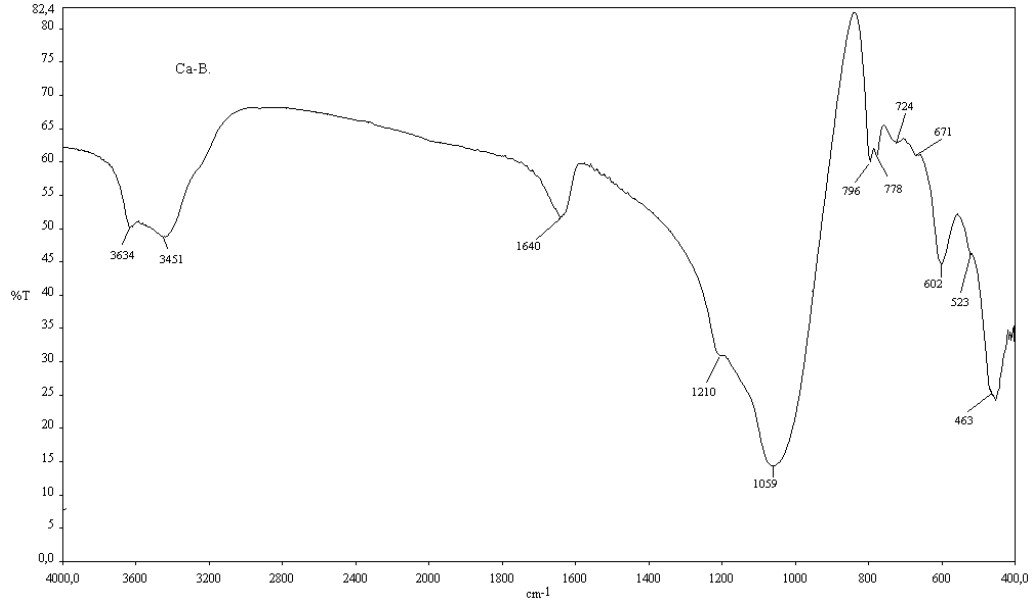
Şekil 7.28. Na-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrum



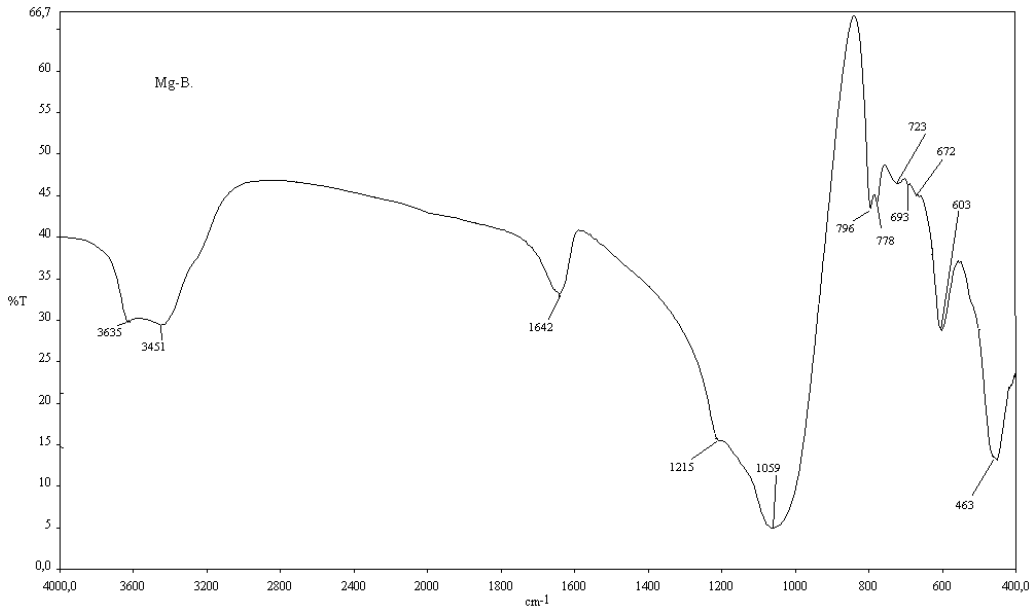
Şekil 7.29. 2 Na -Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu



Şekil 7.30. K-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrum



Şekil 7.31. Ca-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu



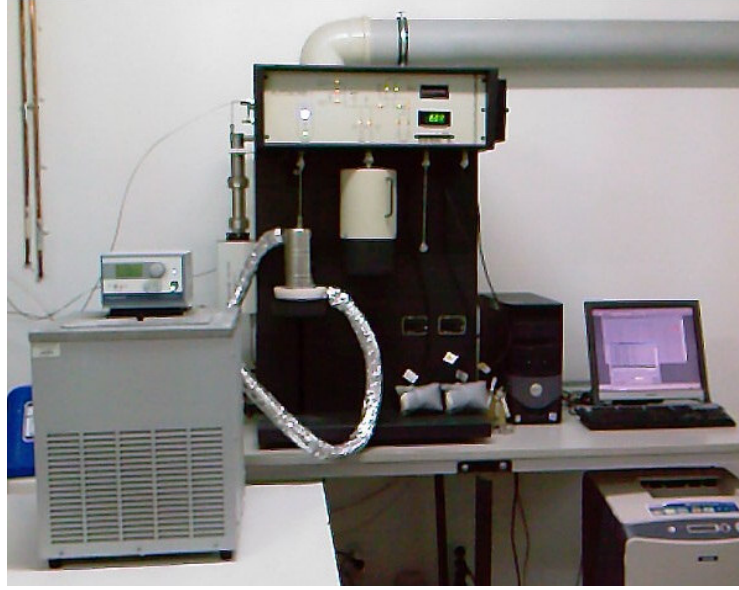
Şekil 7.32. Mg-Bigadiç numunesinin FT-IR spektrumu

Doğal ve modifiye doğal Gördes ve Bigadiç numunelerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde numunelerin tamamının benzer yapısal özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Numunelerin FT-IR spektrumlarında, 1055 cm^{-1} civarında görülen en şiddetli bant Si-O-Si(Al) asimetric gerilme titreşimine aittir. En şiddetli ikinci bant ise 465 cm^{-1} civarındadır ve Si-O-Si(Al) bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1208 cm^{-1} ve 795 cm^{-1} civarında görülen bantlar ise sırasıyla dörtyüzlü (T-O) asimetric gerilmesine ve dörtyüzlü simetric gerilmesine aittir. Buna ilaveten, 720 cm^{-1} ve 670 cm^{-1} civarında görülen bantlar dörtyüzlü simetric gerilmelerini ifade ederken 520 cm^{-1} ve 608 cm^{-1} civarında görülen bantlar ise çift halka titreşimlerini göstermektedir. Numunelerin tümünde, 3630 cm^{-1} civarında görülen izole OH gerilmesi katyonlarla etkileşen suyu, 3450 cm^{-1} civarındaki yayvan bant çatı oksijenleriyle hidrojen bağlı suyun gerilmesini ve yaklaşık olarak 1645 cm^{-1} 'de görülen bant ise suyun bükülme titreşimini göstermektedir.

Elde edilen FT-IR spektrumlarına ait karakteristik bantların literatürdeki [127,129-133] mevcut klinoptilolit numunelerine ait diğer deneysel spektrum sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Modifiye işlemi ardından klinoptilolit numunelerinin FT-IR spektrumlarında görülen bantların yerlerinde büyük kaymaların olmadığı belirlenmiştir [127,132].

7.7. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Kükürt Dioksit (SO₂) Adsorpsiyonu

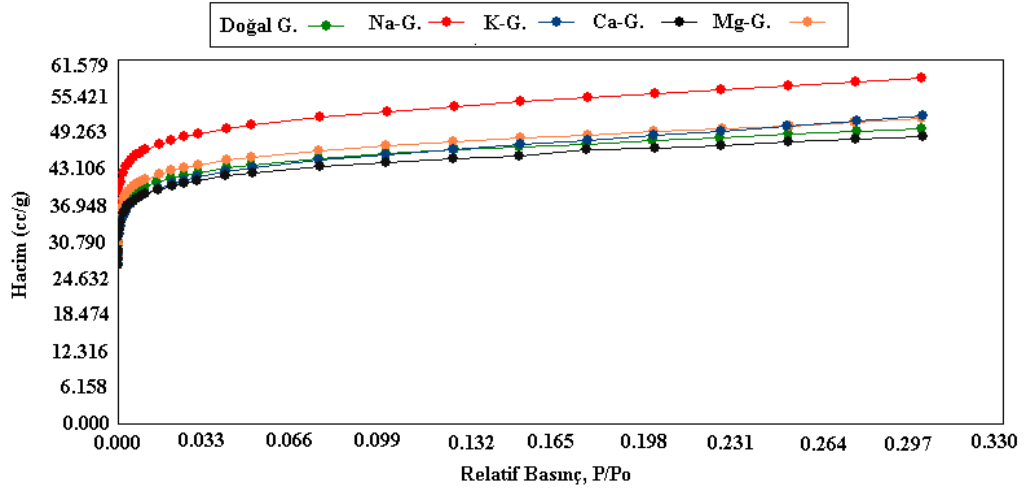
Gördes ve Bigadiç yörelerine ait doğal ve modifiye doğal numunelerin SO₂ adsorpsiyonu deneyleri $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta Autosorb 1C volumetric adsorpsiyon cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 7.33). Klinoptilolit numuneleri adsorpsiyon deneyleri öncesinde $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 17 saat etüvde tutulduktan sonra Autosorb 1C cihazı kullanılarak $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 7 saat degaz işlemine tabi tutulmuştur. Adsorplayıcı olarak yüksek saflıkta SO₂ gazı kullanılmıştır. SO₂ adsorpsiyon deneyleri yapılan numuneler daha sonra FT-IR analizleri çekilmek üzere ayrı ayrı etiketlenmiş saklama tüpleri içerisinde muhafaza edilmiştir.



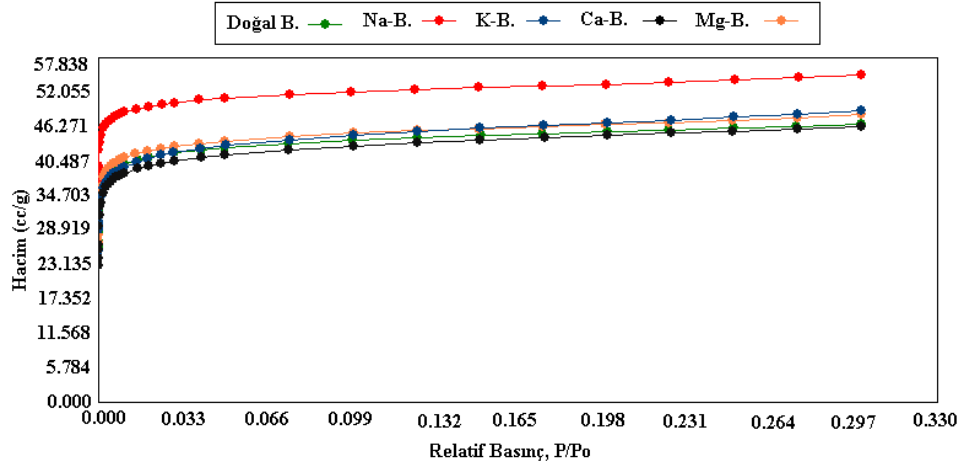
Şekil 7.33. Autosorb 1C volumetrik adsorpsiyon cihazı

7.7.1. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermeleri

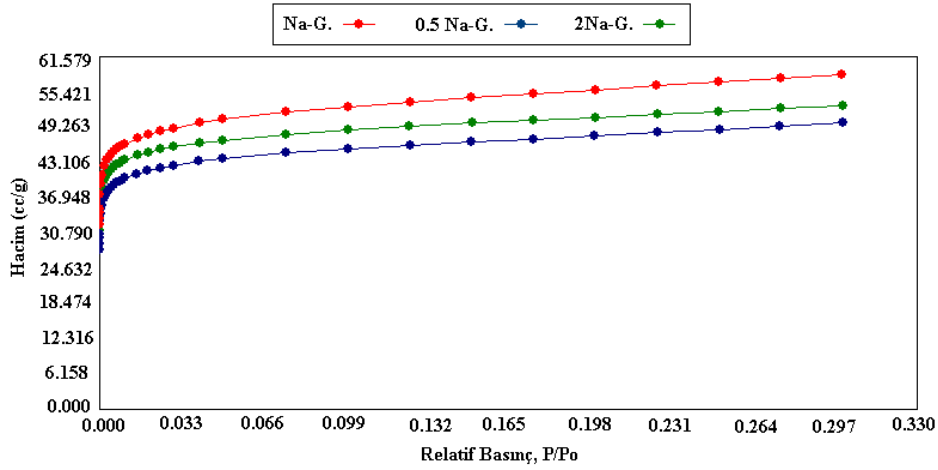
Doğal ve modifiye doğal Gördes ve Bigadiç klinoptilolit numunelerine ait 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermeleri Şekil 7.33-7.40'da verilmiştir.



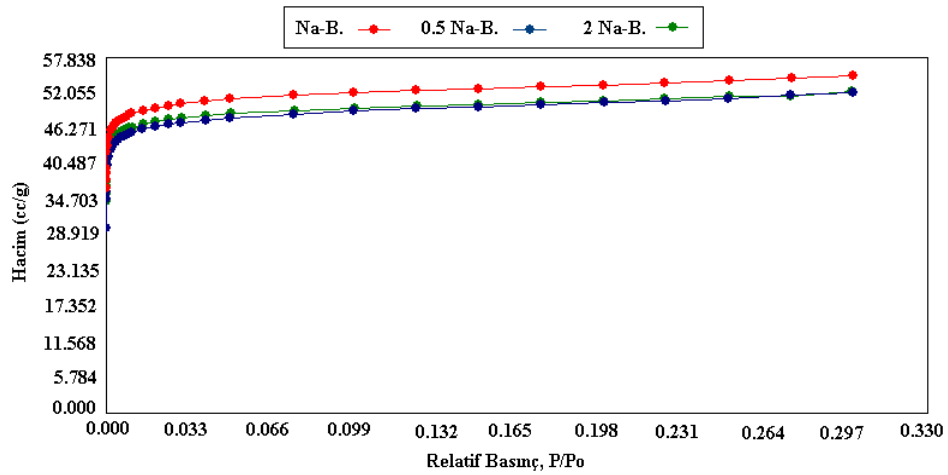
Şekil 7.34. Doğal ve modifiye doğal Gördes numunelerinin 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermeleri



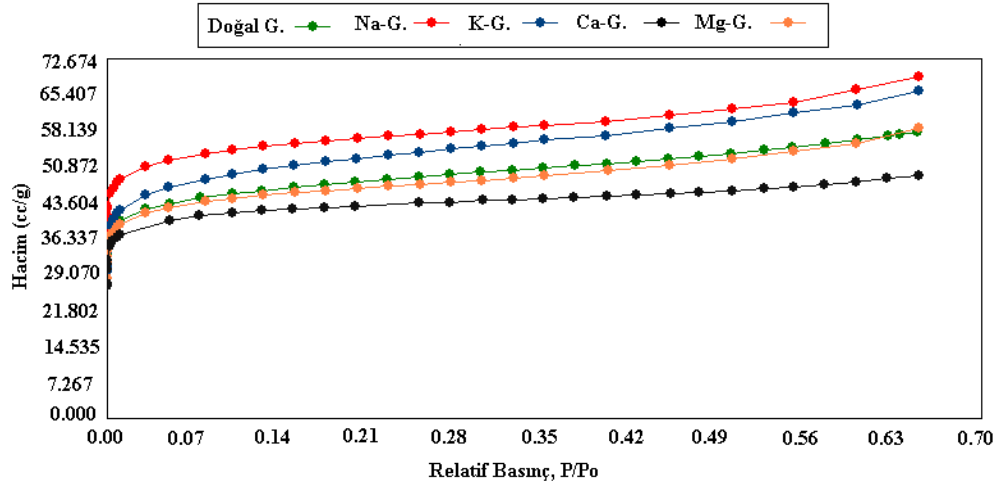
Şekil 7.35. Doğal ve modifiye doğal Bigadiç numunelerinin 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermeleri



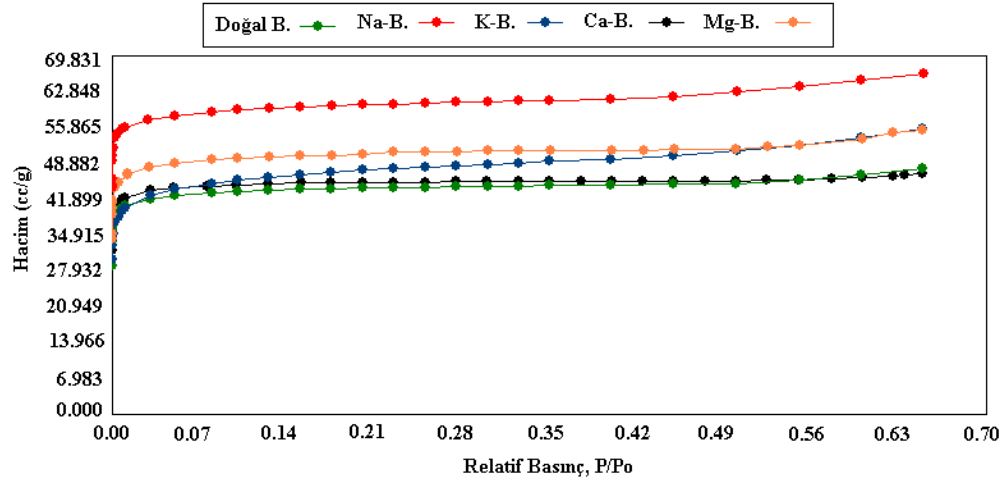
Şekil 7.36. 0.5, 1 ve 2 M Na-Gördes numunelerinin 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermeleri



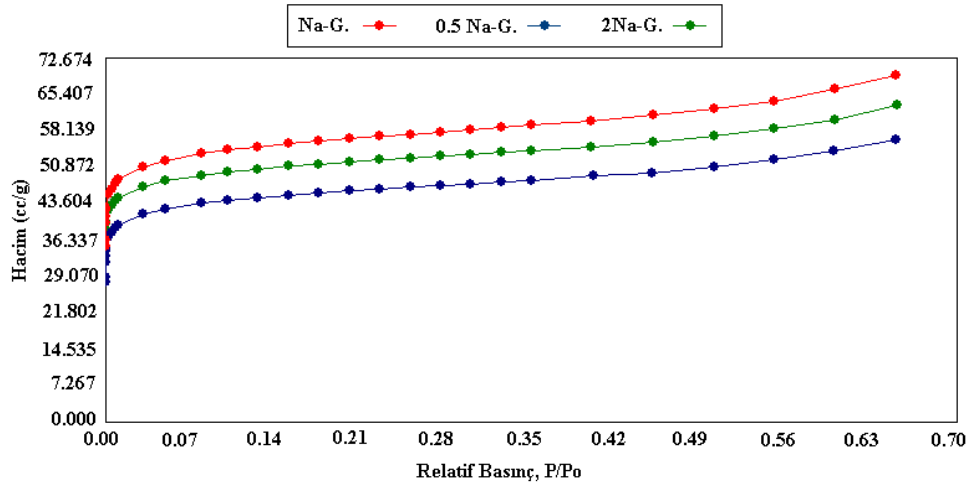
Şekil 7.37. 0.5, 1 ve 2 M Na-Bigadiç numunelerinin 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermeleri



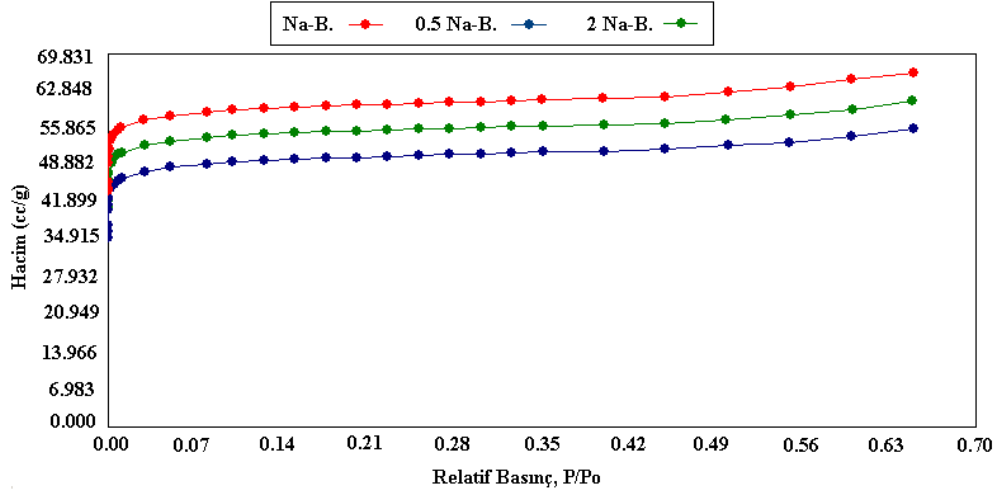
Şekil 7.38. Doğal ve modifiye Gördes numunelerinin 0 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.39. Doğal ve modifiye Bigadiç numunelerinin 0 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermi

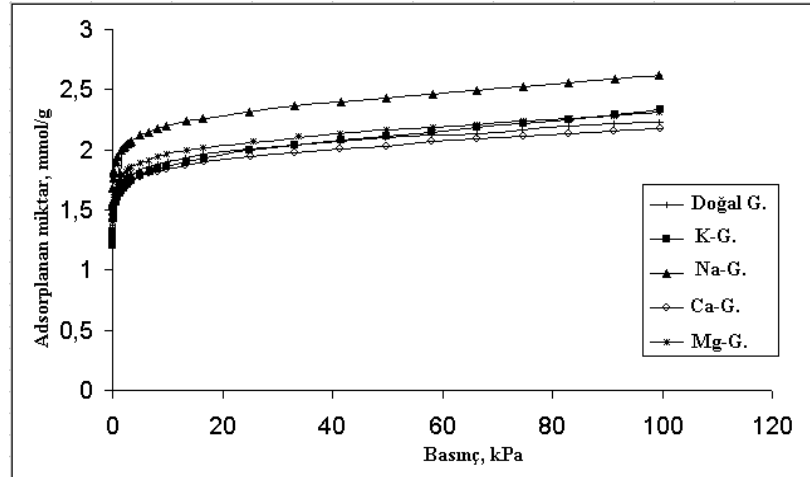


Şekil 7.40. 0.5, 1 ve 2 M Na-Gördes numunelerinin 0 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermi

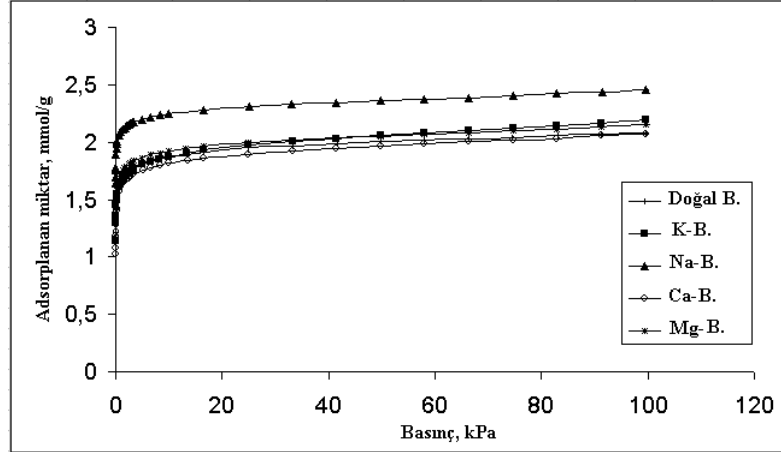


Şekil 7.41. 0.5, 1 ve 2 M Na- Bigadiç numunelerinin 0 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermeleri

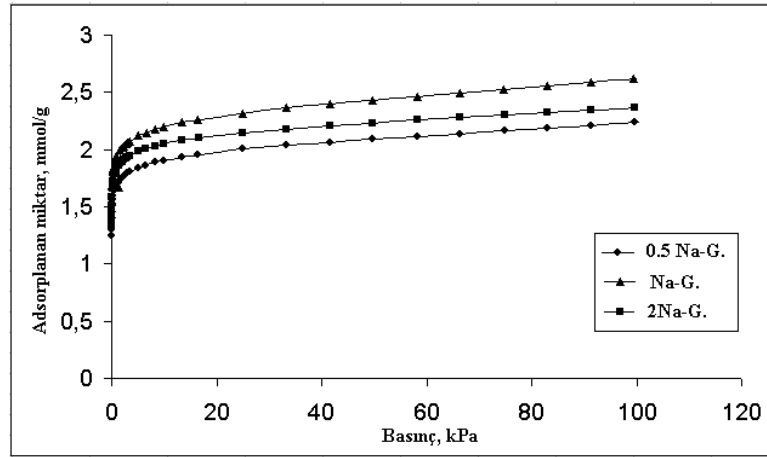
Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerine ait 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyon izotermeleri verilerinden hesaplanan basınca (kPa) karşılık adsorplanan SO₂ miktarı (mmol/g) grafikleri Şekil 7.42-7.49'da verilmiştir.



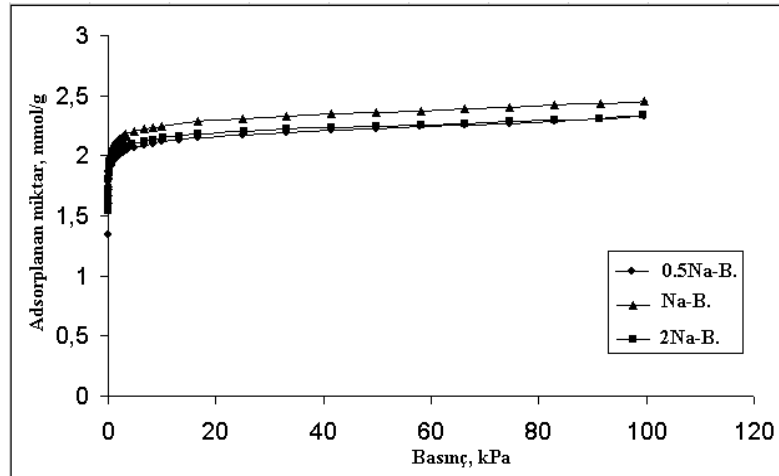
Şekil 7.42. Doğal ve modifiye doğal Gördes numunelerinde 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu



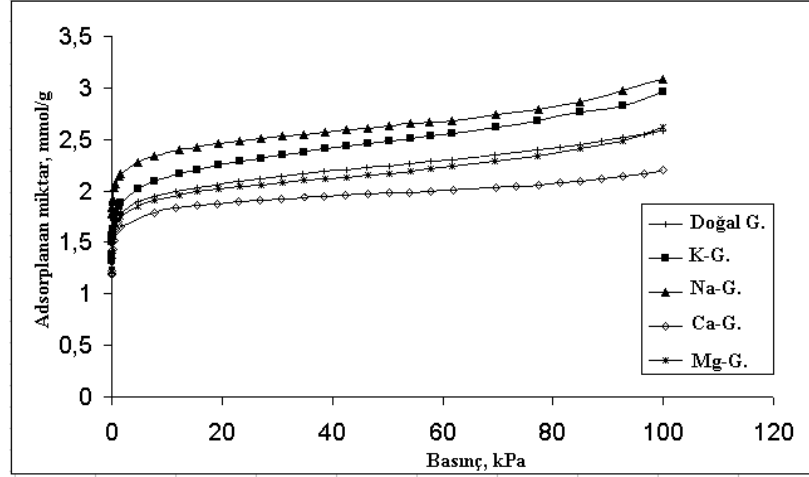
Şekil 7.43. Doğal ve modifiye doğal Bigadiç numunelerinin 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu



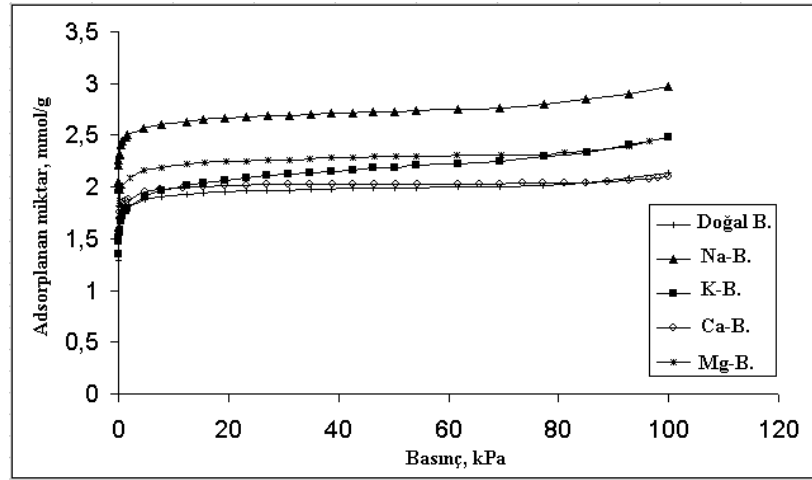
Şekil 7.44. 0.5, 1 ve 2 M Na-Gördes numunelerinin 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu



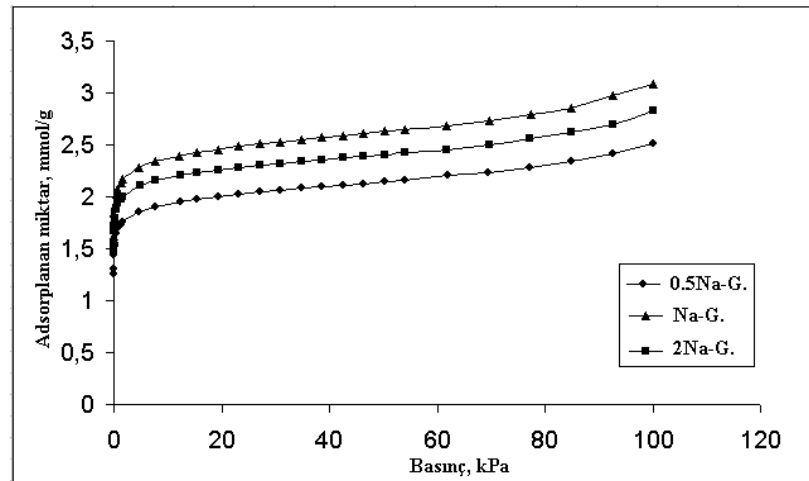
Şekil 7.45. 0.5, 1 ve 2 M Na-Bigadiç numunelerinin 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu



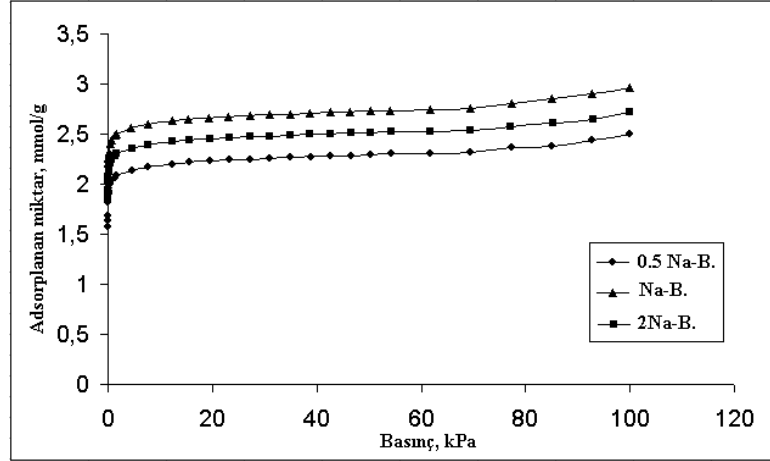
Şekil 7.46. Doğal ve modifiye Gördes numunelerinin 0 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu



Şekil 7.47. Doğal ve modifiye Bigadiç numunelerinin 0 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu



Şekil 7.48. 0.5, 1 ve 2M Na-Gördes numunelerinin 0 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu



Şekil 7.49. 0.5, 1 ve 2M Na- Bigadiç numunelerinin 0 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu

Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorplama kapasiteleri Çizelge 7.19 ve 7.20'de verilmiştir. Her iki sıcaklıktaki SO₂ adsorpsiyon deneyleri sonucunda, Gördes yöresine ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin Bigadiç yöresine ait numunelerden daha fazla miktarda SO₂ adsorpladığı tespit edilmiştir.

Çizelge 7.19. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorplama kapasiteleri (mmol SO₂/g numune)

Numune	20 ° C'deki SO ₂ adsorplama kapasitesi, mmol/g	0 ° C'deki SO ₂ adsorplama kapasitesi, mmol/g
Doğal G.	2.233	2.587
K-G.	2.332	2.958
0.5 Na-G.	2.237	2.516
Na-G.	2.616	3.088
2 Na-G.	2.371	2.829
Ca-G.	2.171	2.199
Mg-G.	2.314	2.618
Doğal B.	2.083	2.139
K-B.	2.191	2.482
0.5 Na-B.	2.332	2.494
Na-B.	2.458	2.967
2 Na-B.	2.337	2.725
Ca-B.	2.070	2.099
Mg-B.	2.158	2.478

Çizelge 7.20. Doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorplama kapasiteleri (g SO₂/g numune)

Numune	20 °C'deki SO ₂ adsorplama kapasitesi, g SO ₂ /g	0 °C'deki SO ₂ adsorplama kapasitesi, g SO ₂ /g
Doğal G.	0.143	0.165
K-G.	0.149	0.189
0.5 Na-G.	0.143	0.161
Na-G.	0.167	0.197
2 Na-G.	0.151	0.181
Ca-G.	0.139	0.140
Mg-G.	0.148	0.167
Doğal B.	0.133	0.137
K-B.	0.140	0.159
0.5 Na-B.	0.149	0.159
Na-B.	0.157	0.190
2 Na-B.	0.149	0.174
Ca-B.	0.132	0.134
Mg-B.	0.138	0.158

Modifiye formlar arasında her iki yöre için ise, Na-formlarının SO₂ adsorplama kapasitelerinin en fazla olduğu belirlenmiştir. Gördes ve Bigadiç klinoptilolitlerinin SO₂ adsorplama miktarları,

$$\text{Na-KLN.} > \text{K-KLN.} > \text{Mg-KLN.} > \text{Ca-KLN.}$$

sırasında azalma göstermiştir. Gördes ve Bigadiç numunelerinde doğal form, modifiye formlar arasında bir adsorplama kapasitesi göstermiştir.

Na-modifiye ara formların 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyon analizleri sonucunda, 1M NaNO₃ çözeltisiyle modifiye edilen Na-G ve Na-B numunelerinin 0.5 ve 2 M Na formlarına kıyasla daha fazla SO₂ adsorpladığı belirlenmiştir.

7.7.2. Doğal ve modifiye Gördes ve Bigadiç numunelerinin SO₂ adsorpsiyonu verilerinin yorumlanması

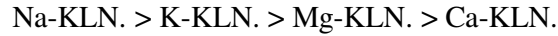
0 °C ve 20 °C sıcaklıklarda yapılan SO₂ adsorpsiyon deneyleri sonucunda, Gördes yöresine ait doğal ve modifiye (Na⁺, K⁺, Mg⁺² ve Ca⁺²) klinoptilolit numunelerinin Bigadiç yöresine ait numunelerden daha fazla miktarda SO₂ adsorpladığı tespit edilmiştir. Modifiye formlar arasında her iki yöre için ise, Na-formlarının SO₂ adsorplama kapasitelerinin en fazla olduğu belirlenmiştir. Gördes ve Bigadiç numunelerinde doğal form modifiye formlar arasında bir adsorplama kapasitesi göstermiştir.

Modifiye formlar arasında en az SO₂ adsorplama kapasitesini her iki yöreye ait klinoptilolitlerde Ca formları göstermiştir. Bu durum klinoptilolitteki katyon konumlarından yola çıkılarak açıklanabilir. Çünkü gazların seçiciliği ve tutulma oranları büyük ölçüde A, B ve C kanallarında bulunan yük dengeleyici katyonların türü, sayısı ve yerleşimine bağlıdır. Gaz molekülleri klinoptilolitin yapısına, a- ve c- eksenleri boyunca kesişen bir grup kanalı ile nüfuz etmektedir. Bu kanalların her bir tabakası, dörtüzlü çatının yoğun şekilde yerleşen gaz geçirmeyen tabakaları ile ayrılmıştır. Yani b-ekseni boyunca gaz akışı gerçekleşmemektedir.

Monoklinik yapıdaki klinoptilolit yapısında üç adet kanal sistemi mevcuttur. A (10'lu halka) ve B (8'li halka) kanalları birbirlerine ve birim hücrenin c eksenine paralelken C kanalı (8'li halka) hem A hem de B kanalıyla kesişen a eksenini boyunca uzanmaktadır [12]. Na⁺ ve Ca⁺² katyonları, C kanalı ile A ve B kanallarının kesiştiği yer olan M(1) ve M(2) konumlarında bulunmaktadır. A kanalı içindeki M(1) konumunda (Na>Ca) tercihen Na, B kanalındaki M(2) konumunda (Ca>Na) tercihen Ca⁺², C kanalı içerisindeki M(3) konumunda sadece K⁺ ve A kanalı içindeki M(4) konumunda ise sadece Mg bulunmaktadır [8]. M(4) ve M(3) konumları sırasıyla 10 halkalı A kanalının merkezinde ve 8 halkalı C kanalının ortasında yer almaktadır. K⁺, Na⁺, Ca⁺² ve Mg⁺² katyonları hem çatı oksijenleri hem de kanal H₂O molekülleri ile bağlantılıdır. A, B ve C kanallarının boyutları sırasıyla 7.2 x 4.4 Å, 4.7 x 4.1 Å ve 5.5 x 4.0 Å [98] olup SO₂ molekülü (3.6 Å [29]) kolaylıkla klinoptilolit gözenekleri içerisine girecek boyuta sahiptir.

Birim hücre 4 tane birleşik M(1) ve M(2) konumları, 4 adet M(3) konumu ve 2 adet M(4) konumu içermektedir [134]. Eğer Mg^{+2} katyonu M(4) konumlarında kristal yüzeyine yakın yerleşmişse Mg'un az miktarı bile 10 halkalı A kanalını tıkamaya yeterli olacaktır. Ca^{+2} katyonunun, B ve C kanallarının kesiştiği M(2) konumlarında bulunması bu kanalların kısmen tıkanmasına neden olmaktadır. Bu durum Ca- ve Mg- formlarının Na- ve K- formuna kıyasla daha az SO_2 adsorplama kapasitesine sahip olduğunu açıklamaktadır. Her iki yöre için de en fazla SO_2 adsorplama kapasitesi, Na formları için tespit edilmiştir.

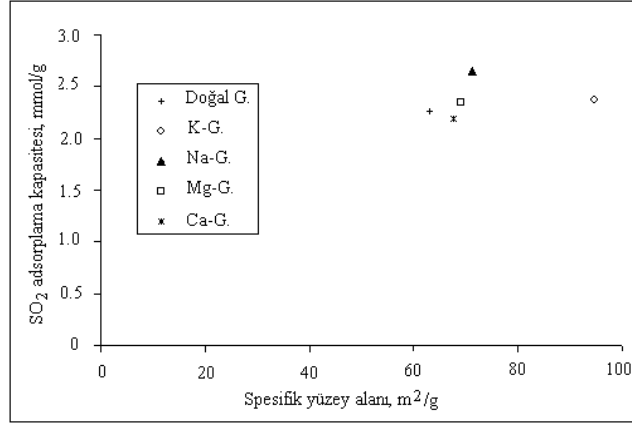
Her iki yöre için de en fazla SO_2 adsorplama kapasitesi, Na formları için tespit edilmiştir. Çizelge 7.17'de görüldüğü gibi Na, K'a kıyasla daha yüksek elektronegativite ve iyonik potansiyele sahiptir. Bu iki parametre ilgili formun adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmede önemlidir. Modifiye formlarda SO_2 adsorpsiyon kapasiteleri katyon konumları, elektronegativite ve iyonlaşma potansiyeli değerlerine bağlı olarak



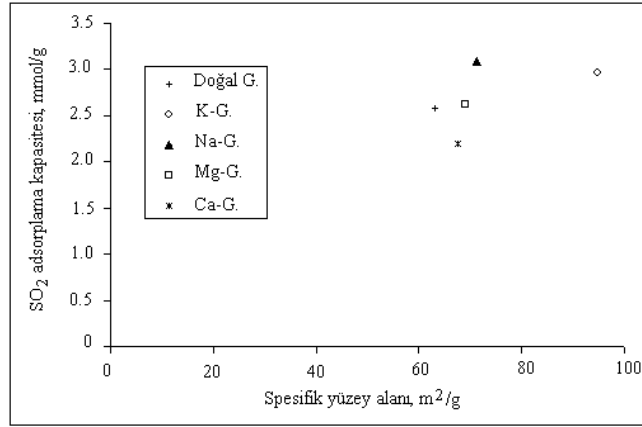
sırasında azalmaktadır. Bu çalışmada elde edilen doğal ve tuz modifiye klinoptilolit numunelerinin SO_2 adsorpsiyon deney sonuçları, Sirkecioğlu ve arkadaşları [22] ve Ivanova ve Koumanova [23] tarafından yapılan çalışmaların sonuçları ile benzer bir sıralama göstermektedir. Bu çalışmalarda da klinoptilolit Na formunun en fazla SO_2 adsorplama kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Her iki yöreye ait 0.5 ve 2M Na ara formlarının, 1M $NaNO_3$ çözeltileriyle hazırlanan Na-G. ve Na-B. numunelerine kıyasla SO_2 adsorplama miktarları



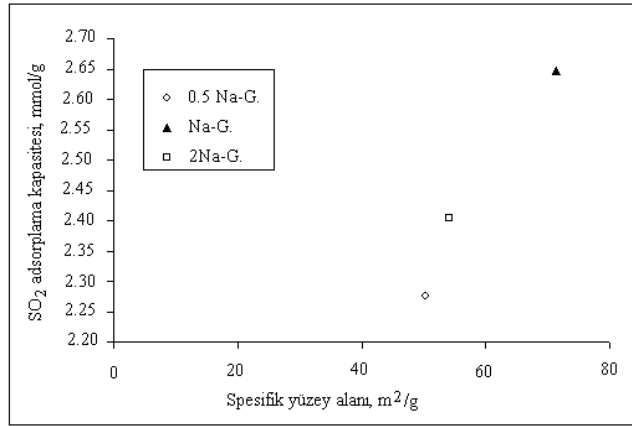
sırasında azalma gösterdiği belirlenmiştir. Doğal Gördes ve doğal Bigadiç numunesinin modifiye formlar arasında bir adsorplama kapasitesi göstermesinin nedeni, doğal formun katyonik formun karışımını içermesi olarak açıklanabilir. Doğal ve modifiye doğal Gördes ve Bigadiç numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık SO_2 adsorplama kapasiteleri Şekil 7.50-7.57'de verilmiştir.



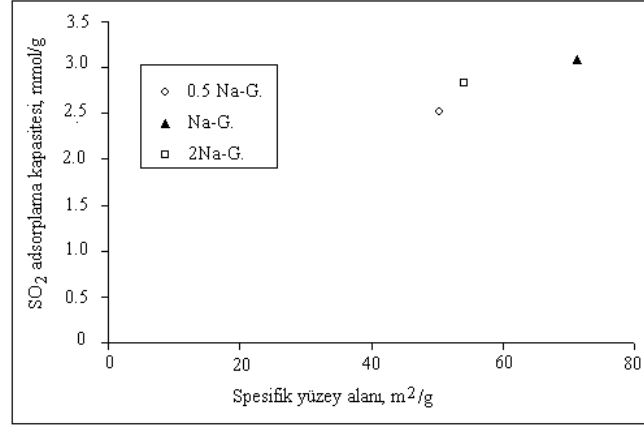
Şekil 7.50. Doğal ve Na-, K-, Mg- ve Ca-modifiye Gördes numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 20 °C'deki SO₂ adsorplama miktarları



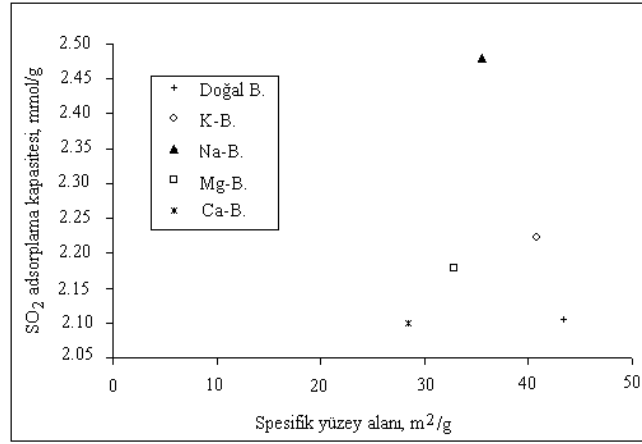
Şekil 7.51. Doğal ve Na-, K-, Mg- ve Ca-modifiye Gördes numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 0 °C'deki SO₂ adsorplama miktarları



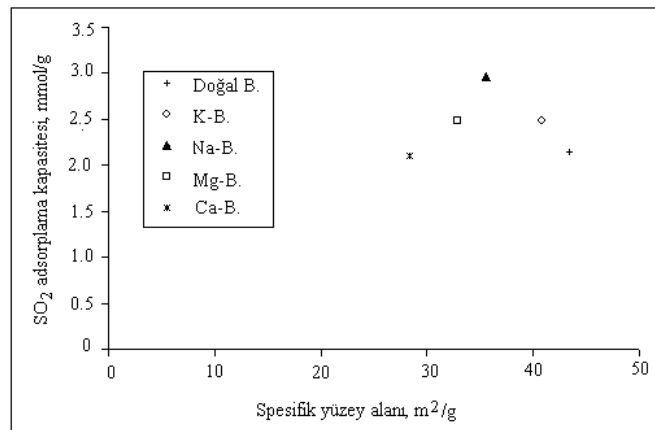
Şekil 7.52. 0.5, 1 ve 2 M Na-modifiye Gördes numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 20 °C'deki SO₂ adsorplama miktarları



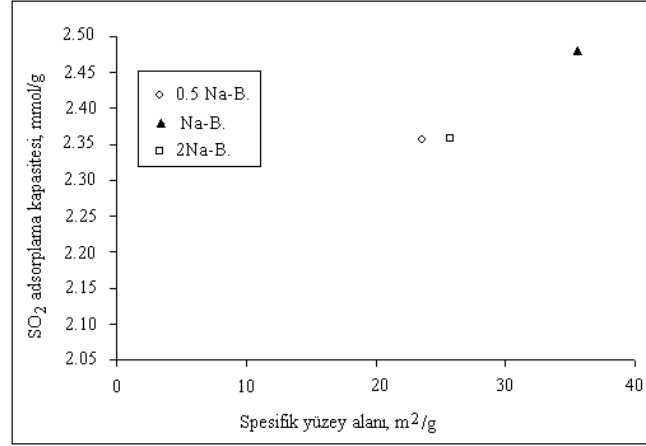
Şekil 7.53. 0.5, 1 ve 2 M Na-modifiye Gördes numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 0 °C'deki SO₂ adsorplama miktarları



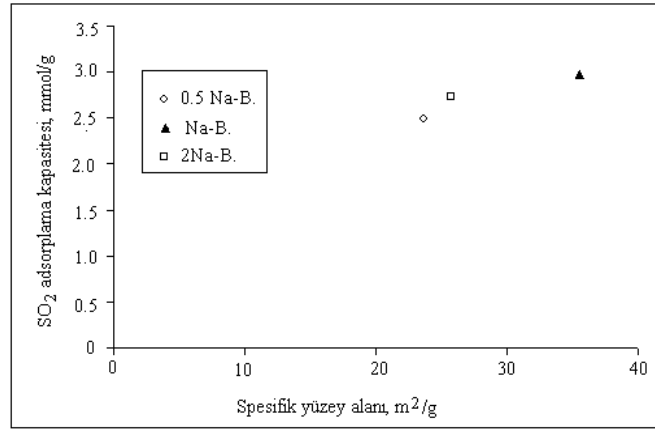
Şekil 7.54. Doğal ve Na-, K-, Mg- ve Ca-modifiye Bigadiç numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 20 °C'deki SO₂ adsorplama miktarları



Şekil 7.55. Doğal ve Na-, K-, Mg- ve Ca-modifiye Bigadiç numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 0 °C'deki SO₂ adsorplama miktarları



Şekil 7.56. 0.5, 1 ve 2 M Na-modifiye Bigadiç numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 20 °C'deki SO₂ adsorplama miktarları

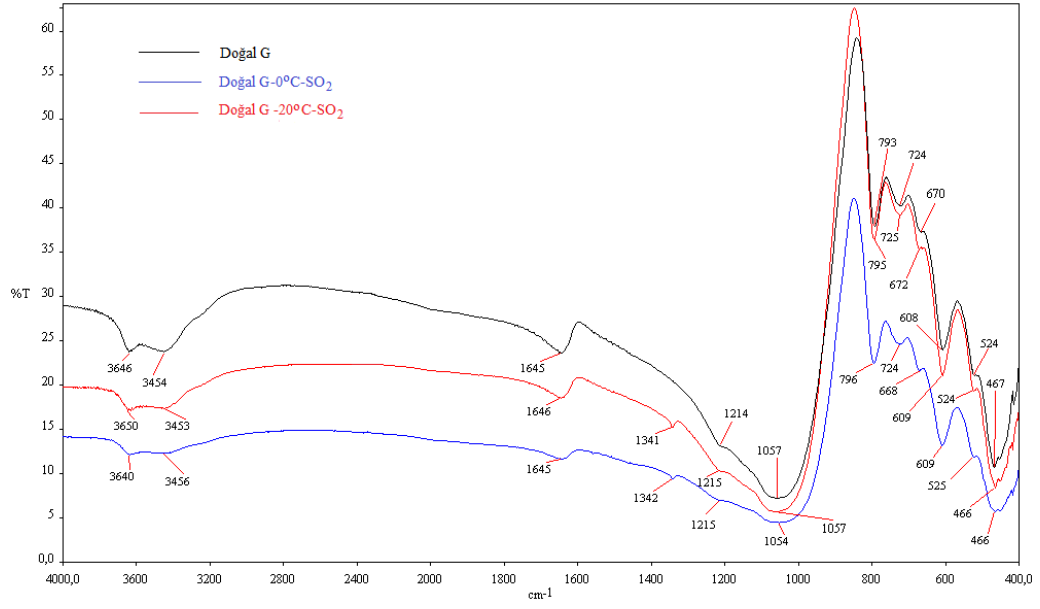


Şekil 7.57. 0.5, 1 ve 2 M Na-modifiye Bigadiç numunelerinin spesifik yüzey alanlarına karşılık 0 °C'deki SO₂ adsorplama miktarları

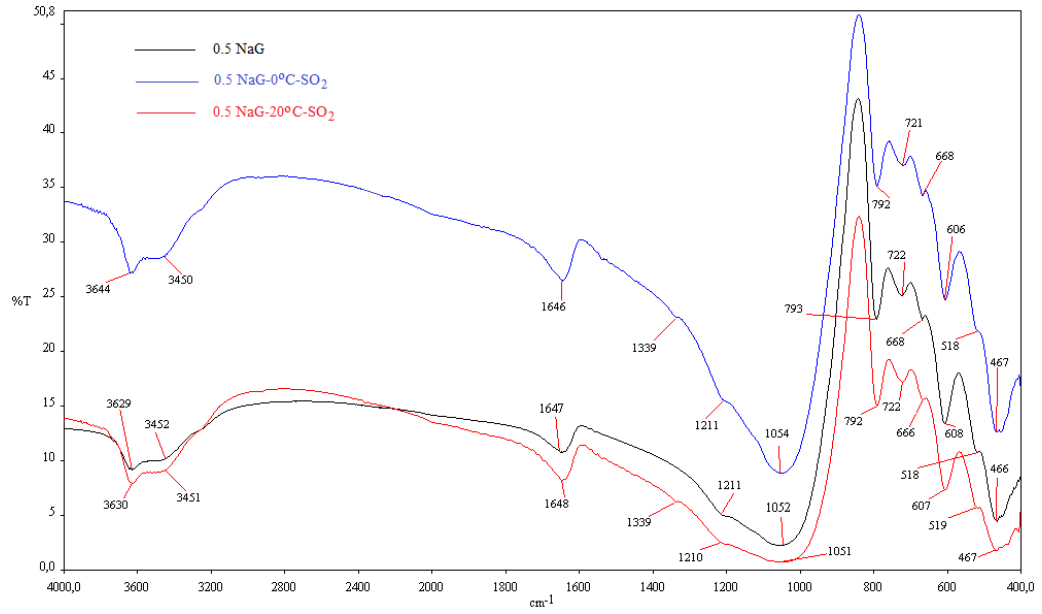
Doğal ve modifiye Gördes numunelerinin Bigadiç numunelerine kıyasla daha fazla spesifik yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine sahip olmaları bu numunelerin daha yüksek SO₂ adsorplama kapasiteleri göstermelerini bir ölçüde etkilemiş olabilir.

7.7.3. Doğal ve modifiye numunelerin SO₂ adsorpsiyonu sonrası çekilen FT-IR spektrumlarının yorumlanması

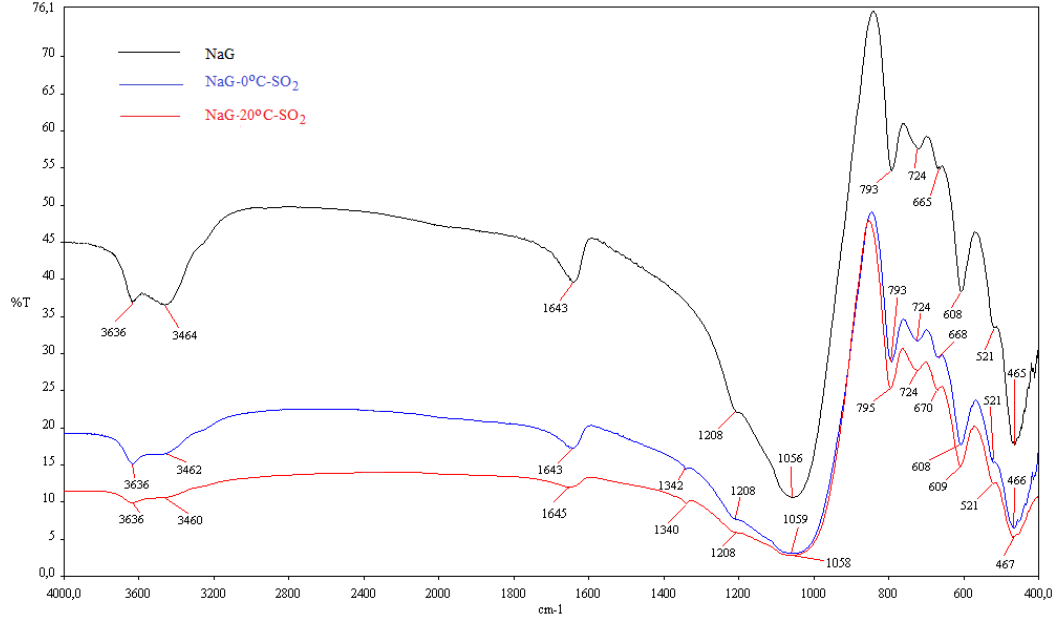
Karşılaştırma amacıyla, doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin doğal durumda ve 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu sonrası 4000-400 cm⁻¹ aralığında çekilen FT-IR spektrumları Şekil 7.58-7.71'de verilmiştir



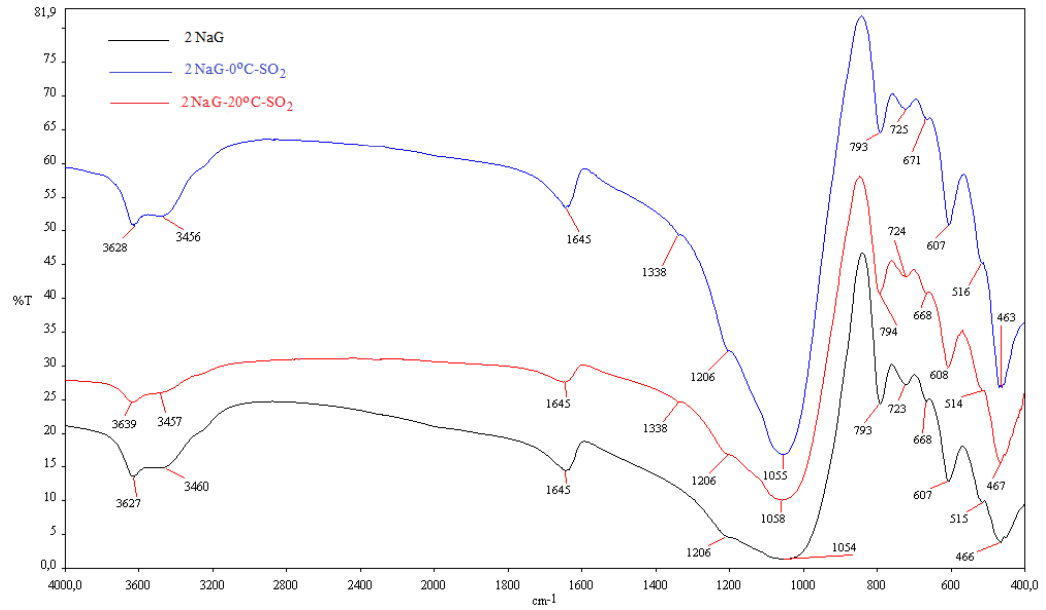
Şekil 7.58. Doğal Gördes numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



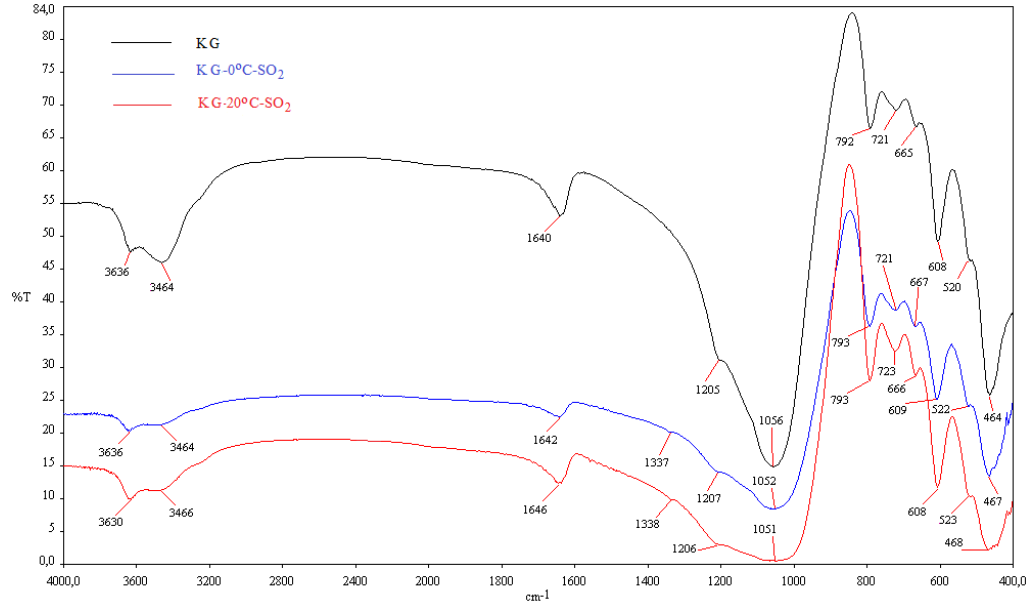
Şekil 7.59. 0.5 Na-Gördes numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



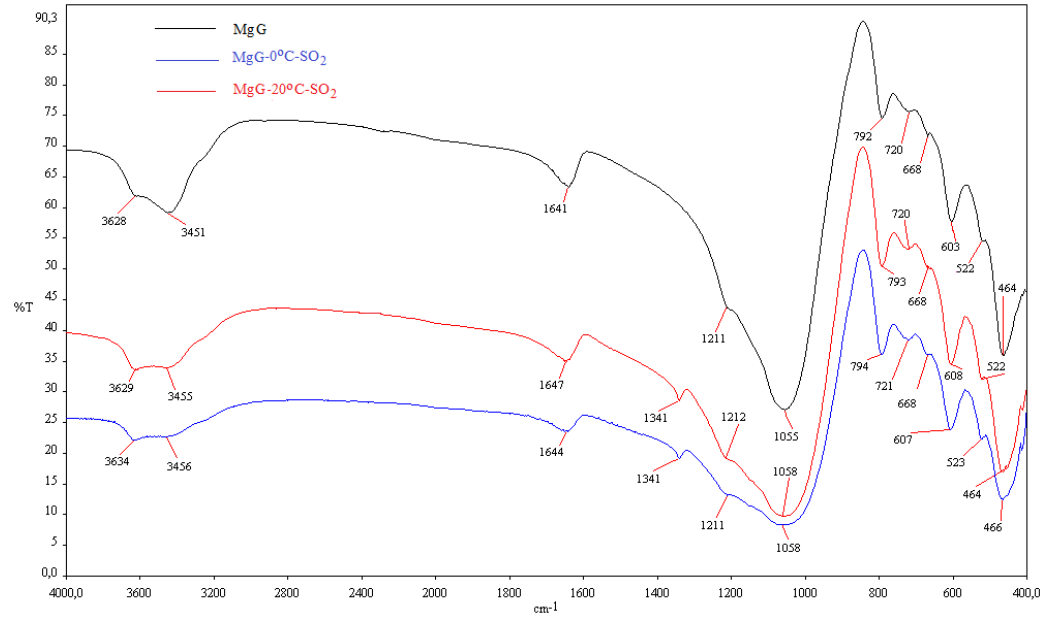
Şekil 7.60. Na-Gördes numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



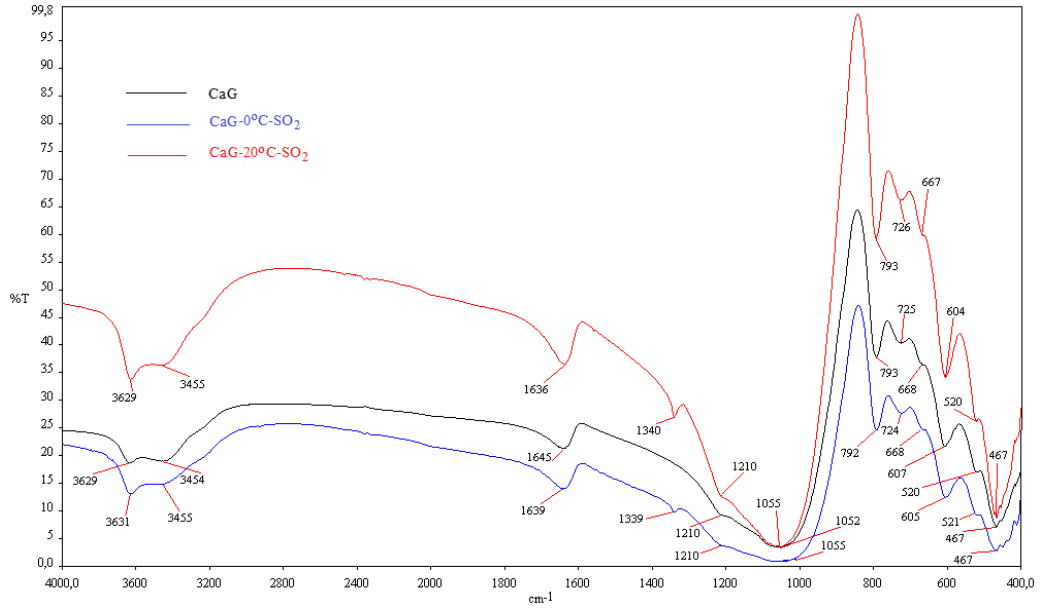
Şekil 7.61. 2 Na-Gördes numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



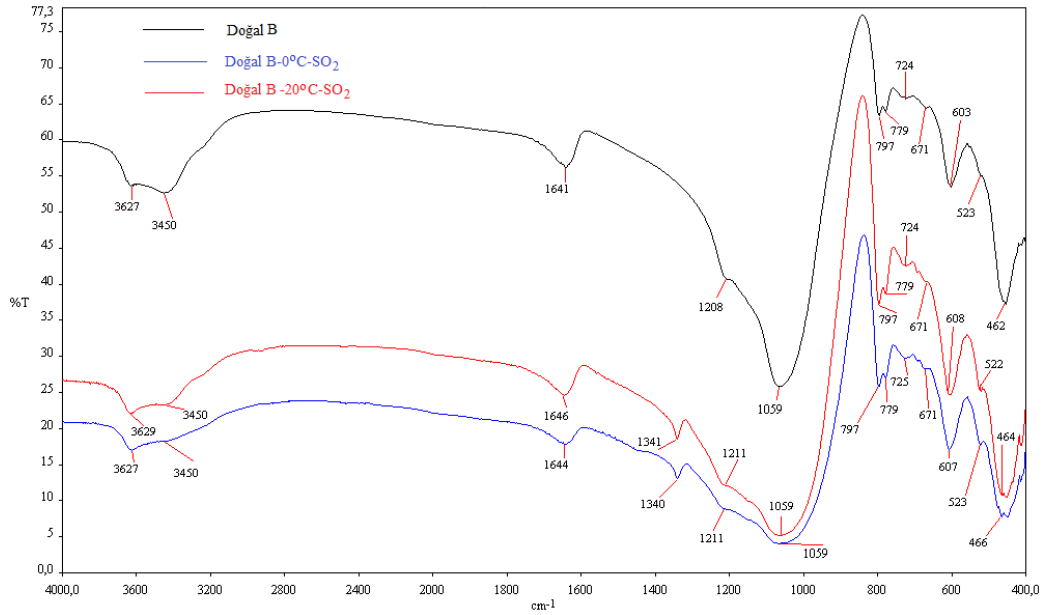
Şekil 7.62. K-Görces numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



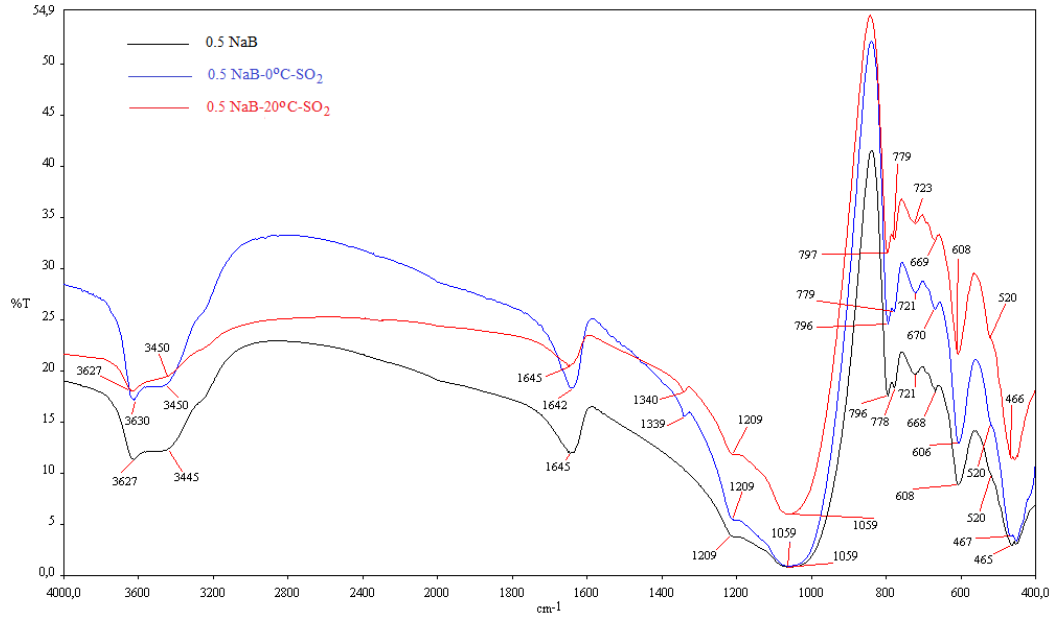
Şekil 7.63. Mg-Görces numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



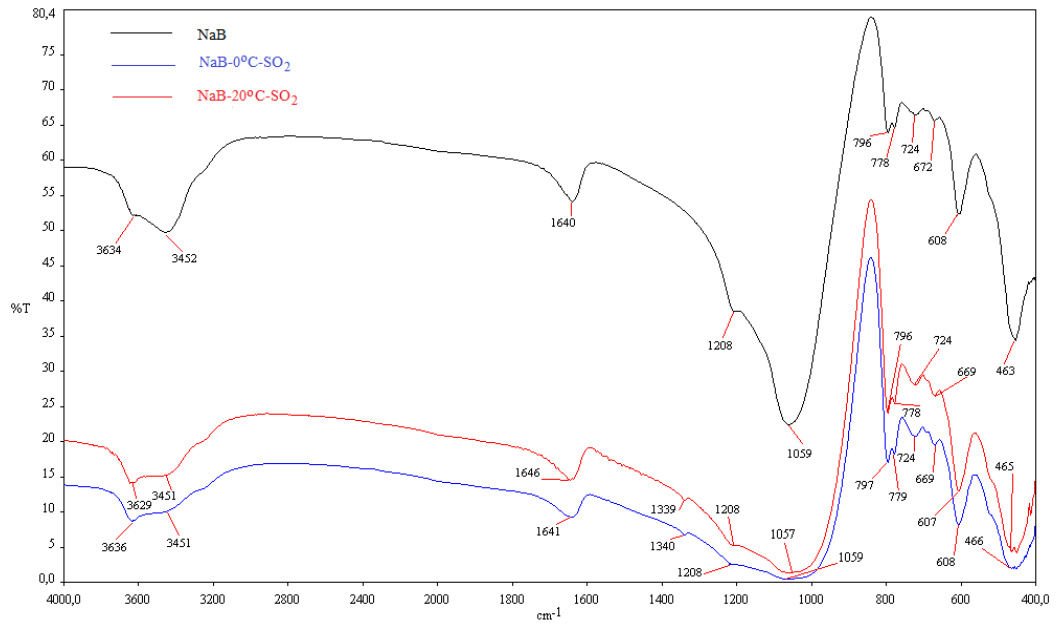
Şekil 7.64. Ca-Görces numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



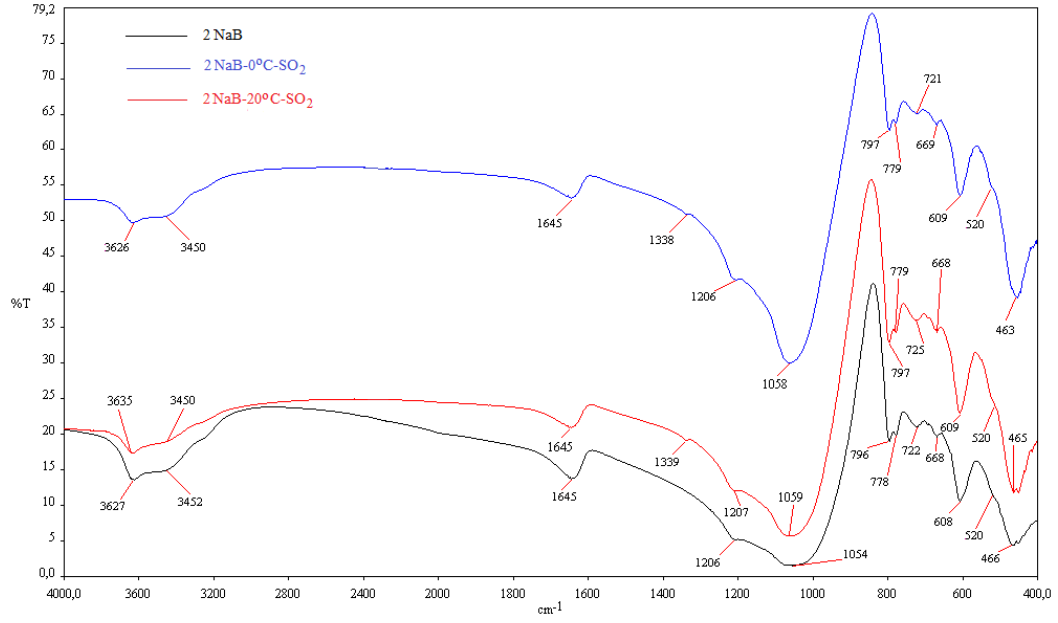
Şekil 7.65. Doğal Bigadiç numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



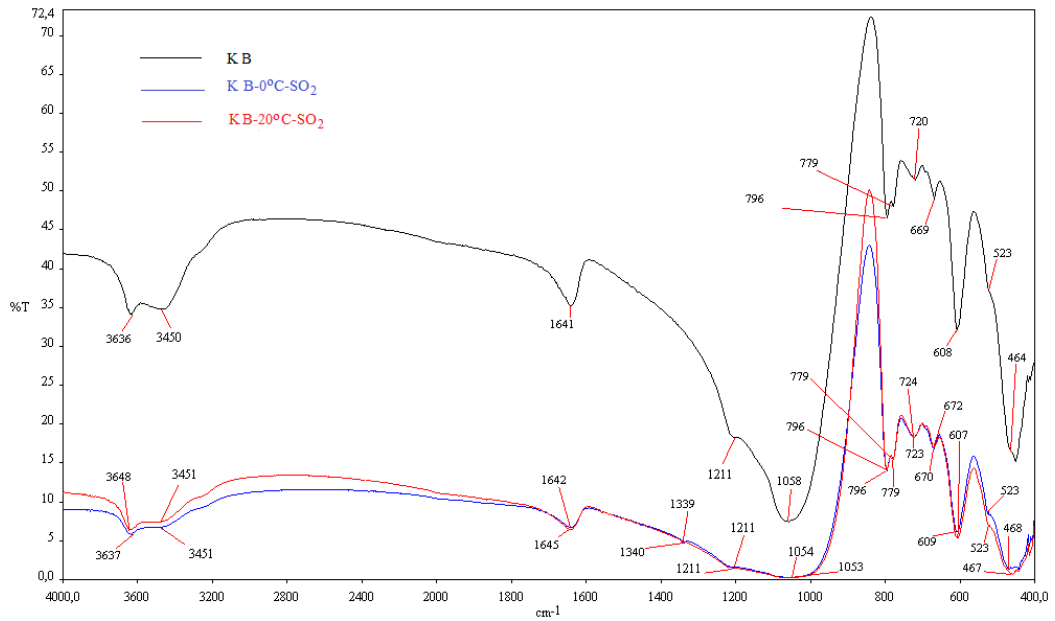
Şekil 7.66. 0.5 Na-Bigadiç numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



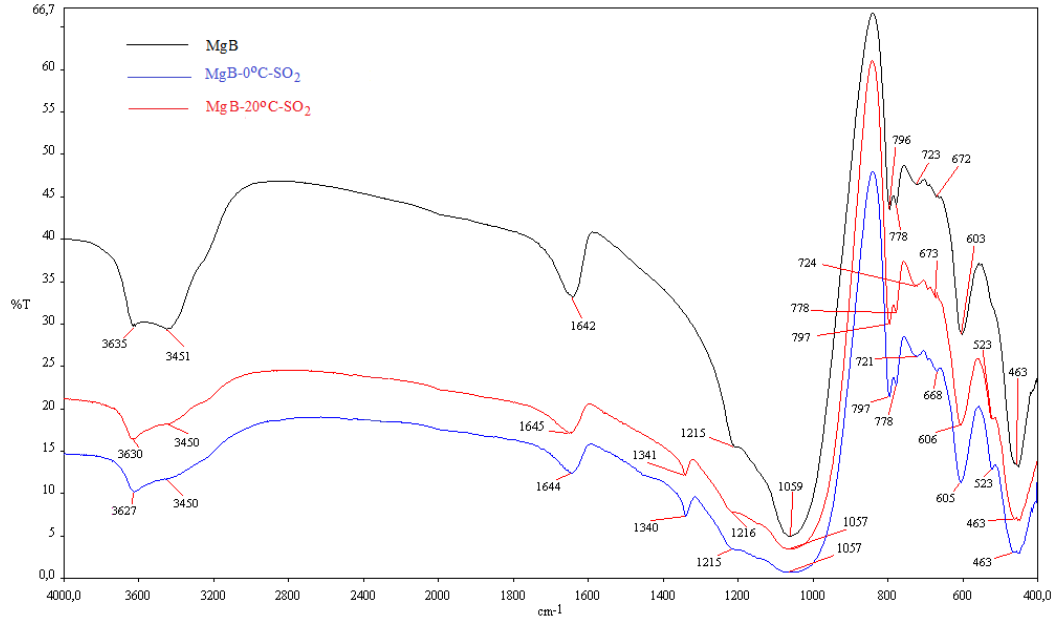
Şekil 7.67. Na-Bigadiç numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



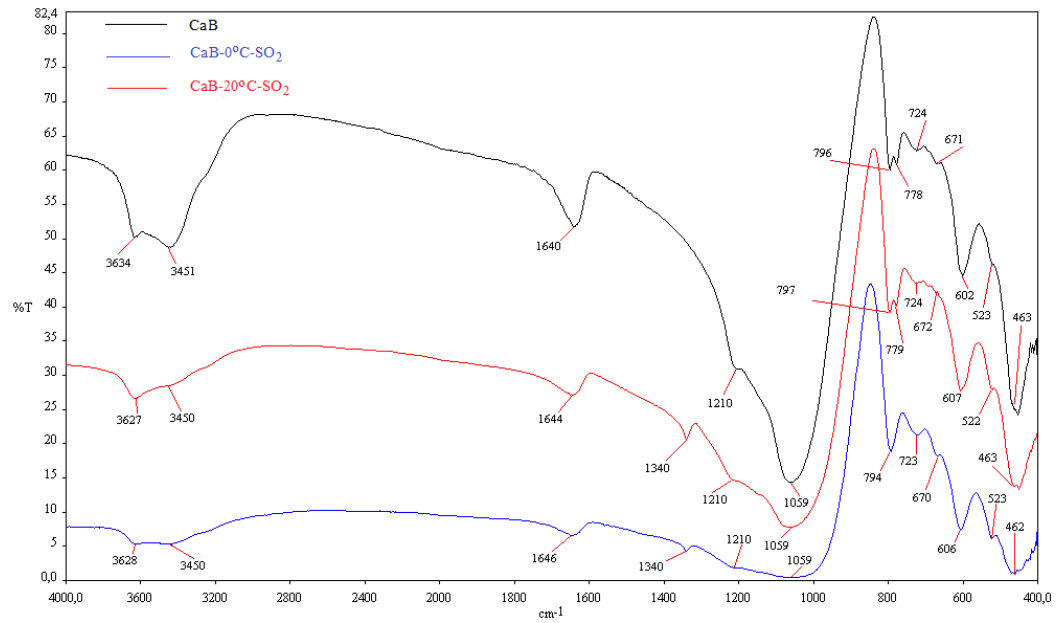
Şekil 7.68. 2 Na-Bigadiç numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



Şekil 7.69. K-Bigadiç numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları



Şekil 7.70. Mg-Bigadiç numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.



Şekil 7.71. Ca-Bigadiç numunesinin SO₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.

Numunelerin 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu sonrasında elde edilen FT-IR spektrumlarında 1340 cm⁻¹ civarında görülen bantlar SO₂'nin asimetrik gerilme titreşimlerine aittir [120]. SO₂ molekülünün 1362 cm⁻¹'de gaz haldeki asimetrik gerilme titreşim bandı fiziksel adsorpsiyon nedeniyle yaklaşık 20 cm⁻¹'lik kayma göstermiştir [135]. Doğal ve Na-, K-, Ca- ve Mg- modifiye klinoptilolit numunelerine ait FT-IR spektrumları, yapı içerisinde SO₂'nin bulunduğunu göstermekte olup elde edilen SO₂ adsorpsiyon izotermelerini desteklemektedir.

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez kapsamında Gördes ve Bigadiç yörelerine ait doğal klinoptilolit numuneleri ve 1 M'lık NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$ ve $\text{Mg(NO}_3)_2$ çözeltileriyle hazırlanan (Na-, K-, Ca- ve Mg-) formlarının ve 0.5 ve 2 M'lık NaNO_3 çözeltileriyle hazırlanan Na- ara formlarının karakterizasyonları yapılmış ve bu numunelerin 0 °C ve 20 °C'de SO_2 adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada hazırlanan doğal ve modifiye doğal klinoptilolit numunelerinin yapısal ve termal özellikleri, XRF, XRD, azot (N_2) adsorpsiyonu, DTA, TG/DTG, DSC, FT-IR yöntemleri yardımıyla incelenmiştir. Numunelerin SO_2 adsorpsiyon izotermi 0 °C ve 20 °C'de Autosorb 1C (Quantachrome) volumetrik adsorpsiyon cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

Her iki klinoptilolit numunelerinin kalsiyum ve potasyumca zengin olduğu ve magnezyum ve sodyum içeriklerinin ise düşük olduğu belirlenmiştir. Doğal Gördes ve doğal Bigadiç numunelerinin Si/Al oranları sırasıyla 5.37 ve 5.57 olarak tespit edilmiştir. Bigadiç ve Gördes yörelerine ilişkin klinoptilolitçe zengin tüflerinin elementel bileşimleri benzer olsa da, katyon bileşimlerinde farklılıkların olduğu belirlenmiştir.

Hem Gördes hem de Bigadiç yörelerine ait XRD desenleri incelendiğinde; doğal ve modifiye edilmiş numunelerin XRD desenlerinin büyük farklılıklar göstermediği tespit edilmiştir. Desenlerdeki dar ve keskin pikler zeolit numunelerinin iyi kristallendiğinin işareti olup, numunelerde klinoptilolit piklerinin sayıca ve şiddet olarak baskın olduğu bu pikleri ise az miktarda kuvars, Opal CT, Opal A ve feldspat piklerinin izlediği belirlenmiştir. Yapılan azot adsorpsiyonu analizleri sonucunda, Bigadiç klinoptilolitlerine kıyasla Gördes klinoptilolitleri için daha yüksek yüzey alanı değerleri tespit edilmiştir.

Doğal klinoptilolit numuneleri için elde edilen DTA eğrileri temelde birbirlerine benzemektedir. Doğal B., Doğal G., K-B., Na-B., K-G., Na-G., Ca-G., Ca-B., Mg-G., 0.5 Na-G., 2 Na-G., 0.5 Na-B. ve 2 Na-B. numunelerinin DTA eğrileri tek adımlı dehidrasyon sürecinin sonucu olarak 129-170 °C sıcaklık aralığında tek bir endotermik pik göstermiştir. Mg-B formunun DTA eğrisinde üç aşamalı dehidrasyon süreciyle ilişkili olarak üç endotermik pik gözlenmiştir. Tüm

numunelerin TG eğrileri, değişebilir katyonların boyutundaki farklılıklarla değişen su kaybı göstermiştir. Özellikle Na^+ and Mg^{+2} ile iyon değiştirilen zeolitler, daha yüksek pik sıcaklıklarına sahiptir. Bu katyonlar, çift ve tek değerli katyonlar arasında daha küçük iyonik yarıçapa sahiptir. Zeolit su kaybının, çift değerli katyonlarla modifiye edilen zeolitlerde daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bigadiç klinoptilolit numuneleri için su içerikleri $\text{K} < \text{Na} < \text{Ca} < \text{Mg}$ sırasında artarken Gördes numuneleri için bu sıralama $\text{K} < \text{Na} < \text{Mg} < \text{Ca}$ şeklindedir. DSC analizlerinde, Gördes yöresine ait numunelerin tamamı 108-134 °C sıcaklık aralığında değişen bir tane geniş endotermik pik vermiştir. Bigadiç numunelerinin DSC eğrilerinde ise 112-127 °C aralığında değişen tek bir endotermik pik elde edilmiştir.

Doğal ve modifiye doğal Gördes ve Bigadiç numunelerinin FT-IR spektrumlarında, 3700-1600 cm^{-1} aralığında görülen bantlar yapıdaki suya ilişkindir ve 1200 cm^{-1} ile 460 cm^{-1} arasındaki bantlar ise klinoptilolit numunesinin Si ve Al tetra oksit birim yapısındaki gerilmeleri ifade etmektedir. Modifiye işlemi ardından klinoptilolit numunelerinin FT-IR spektrumlarında görülen bantların yerlerinde büyük kaymaların olmadığı belirlenmiştir.

0 °C ve 20 °C'deki SO_2 adsorpsiyon deneyleri sonucunda, Gördes yöresine ait doğal ve modifiye (Na^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2}) klinoptilolit numunelerinin Bigadiç yöresine ait doğal ve modifiye numunelerden daha fazla miktarda SO_2 adsorpladığı tespit edilmiştir. Doğal ve modifiye Gördes numunelerinin Bigadiç numunelerine kıyasla daha fazla spesifik yüzey alanına ve toplam gözenek hacmine sahip olmaları bu numunelerin daha yüksek SO_2 adsorplama kapasiteleri göstermelerini bir ölçüde etkilemiş olabilir. Modifiye formlar arasında her iki yöre için ise, 1M'lık NaNO_3 çözeltileriyle hazırlanan Na-formlarının SO_2 adsorplama kapasitelerinin en fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca klinoptilolit numunelerinin SO_2 adsorplama kapasitelerinin sıcaklığın artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Doğal ve modifiye doğal Gördes numunelerinin 0 °C'deki SO_2 adsorplama kapasiteleri 2.199 mmol/g-3.088 mmol/g aralığında değişen değerler alırken aynı numunelerin 20 °C'deki SO_2 adsorplama kapasiteleri 2.171 mmol/g-2.616 mmol/g aralığında değişmiştir. Gördes yöresine ait doğal ve modifiye doğal numuneler arasında en fazla SO_2 adsorplama kapasitesine sahip olan Na-G numunesi için

0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorplama kapasitelerinin sırasıyla 3.088 mmol/g ve 2.616 mmol/g olduğu tespit edilmiştir. Doğal ve modifiye doğal Bigadiç numunelerinin 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorplama miktarları sırasıyla 2.099 mmol/g-2.967 mmol/g ve 2.070 mmol/g-2.458 mmol/g aralıklarında değerler almıştır. Bigadiç numuneleri arasında en fazla SO₂ adsorpsiyon kapasitesine sahip Na-B. numunesinin 0 °C ve 20 °C'deki adsorplama kapasitelerinin sırasıyla 2.967 mmol/g ve 2.458 mmol/g olduğu belirlenmiştir.

Gördes ve Bigadiç klinoptilolitlerinin modifiye formlarında SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri katyon konumları, elektronegativite ve iyonlaşma potansiyeli değerlerine bağlı olarak,

Na-KLN. > K-KLN. > Mg-KLN. > Ca-KLN.

sırasında azalma göstermiştir. Bu çalışmada elde edilen doğal ve tuz modifiye klinoptilolit numunelerinin SO₂ adsorpsiyon deney sonuçları, Sirkecioğlu ve arkadaşları (1995) ve Ivanova ve Koumanova (2009) tarafından yapılan çalışmaların sonuçları ile benzer bir sıralama göstermektedir. Gördes ve Bigadiç numunelerinde doğal form, modifiye formlar arasında bir adsorplama kapasitesi göstermiştir. Her iki yöreye ait 0.5 ve 2M Na ara formlarının, 1M'lık NaNO₃ çözeltileriyle hazırlanan Na-G. ve Na-B. numunelerine kıyasla daha az SO₂ adsorpladığı ve Na formları için SO₂ adsorplama kapasitelerinin

Na-KLN. > 2Na-KLN. > 0.5Na-KLN.

sırasında azalma gösterdiği belirlenmiştir. Numunelerin 0 °C ve 20 °C'deki SO₂ adsorpsiyonu sonrasında elde edilen FT-IR spektrumlarında 1340 cm⁻¹ civarında görülen bantlar S-O asimetrik gerilme titreşimlerine aittir. SO₂ molekülünün 1362 cm⁻¹ de gaz haldeki asimetrik gerilme titreşim bandı fiziksel adsorpsiyon nedeniyle yaklaşık 20 cm⁻¹'lik kayma göstermiştir [135]. Doğal ve Na-, K-, Ca- ve Mg- modifiye klinoptilolit numunelerine ait FT-IR spektrumları, elde edilen adsorpsiyon izotermelerini destekler nitelikte olup yapı içerisinde SO₂'nin bulunduğunu göstermektedir.

Elde edilen SO₂ adsorpsiyon analizleri sonucunda, 1M'lık NaNO₃ çözeltisiyle işleme tabii tutularak elde edilen Na-modifiye Gördes (Na-G.) numunesinin en iyi SO₂ adsorplama kapasitesine sahip olduğu ve SO₂ uzaklaştırmak amacıyla etkin şekilde kullanılabilceği tespit edilmiştir.

Gördes ve Bigadiç yörelerinden elde edilen klinoptilolit numuneleriyle yapılan bu çalışma, farklı tür modifikasyon işlemleri kullanılarak yurdumuzda mevcut olan diğer doğal zeolit türleriyle de yapılarak elde edilen SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılabilir. Ayrıca bu tez kapsamında, klinoptilolit numunelerinin SO₂ adsorpsiyon verilerinden yola çıkarak SO₂ filtresi tasarlanması konusunda çalışmalar yapılabilir ve böylece hem çevreye hem de insan sağlığına zararlı olan SO₂ gazını uzaklaştırmak amacıyla yurdumuzdaki doğal zeolitlere yeni bir uygulama alanı kazandırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Flanigen, E.M., “Crystal structure and chemistry of natural zeolites”, *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, (Ed: Mumpton, F.A.), 1977.
- [2] Yörükoğulları E., *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1997.
- [3] Büyükakyol, M., *Etibank bülteni*, **108-109**, 30-32, 1988.
- [4] Merkle, A.B. ve Slaughter, M., “Determination and Refinement of the structure of heulandite”, *Amer. Mineral.*, **53**, 1120-1138, 1968.
- [5] İlhan, A.I., Balta, T., Öz, N., Kenet, F.E. ve Dündar, C., *Asit Yağmurları ve Hava Kirliliği*, Değerlendirme Raporu, Ankara, 2006.
- [6] Balmes, J.R., Fine J.M., Sheppard D., “Symptomatic bronchoconstriction after short-term inhalation of sulphur dioxide”, *Am. Rev. Respir. Dis.*, **136**, 1117-1121, 1987.
- [7] Srivastava, R.K., *Controlling SO₂ Emissions: A Review of Technologies*, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2003.
- [8] Marcu, I.C. ve Sandulescu, I., “Study of Sulfur Dioxide Adsorption on Y Zeolite”, *J. Serb. Chem. Soc.*, **69**, 563-569, 2004.
- [9] Suhecki, T.T., Walek, T., ve Banasik M. “Fly Ash Zeolite as Sulfur Dioxide Adsorbents”, *Pol. J. Environ. Stud.*, **13**, 723-727, 2004.
- [10] Srinivasan, A. ve Grutzeck, M.W., “The Adsorption of SO₂ by Zeolites Synthesized from Fly Ash”, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1464-1469, 1999.
- [11] Gupta, A. Gaur, V. ve Verma, N., “Breakthrough Analysis for Adsorption of Sulfur-dioxide over Zeolites”, *Chem. Eng. Process.*, **43**, 9-22, 2004.
- [12] Kopaç, T., “Non- Isobaric Adsorption Analysis of SO₂ on Molecular Sieve 13X and Activated Carban by Dynamic Technique”, *Chem. Eng. Process.*, **38**, 45-53, 1999.
- [13] Deng, S.G. ve Lin, Y.S., “Sulfur Dioxide Sorption Properties and Thermal Stability of Hydrophobic Zeolites”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4063-4070, 1995.
- [14] Gollkota, S.V. ve Chriswell, C.D., “Study of an Adsorption Process Using Silicalite for Sulfur Dioxide Removal from Combustion Gases”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 139-143, 1988.

- [15] Zang, P., Wanko, H. ve Ulrich, J., "Adsorption of SO₂ on Activated Carbon For Low Gas Concentrations", *Chem. Eng. Technol.*, **30**, 635-641, 2007.
- [16] Rouf S.A. ve Eic, M., "Adsorption of SO₂ from Wet Mixtures on Hydrophobic Zeolites", *Adsorption*, **4**, 25-33, 1998.
- [17] Sharonova, O.M., Dubkov, A.A., Kirik, S.D., Dubkova S.A. ve Anshits, A.G., "Study of the adsorption of sulfur dioxide on dealuminated zeolites Y by thermal desorption and powder X-ray diffraction", *Bull. Acad. Sci. USSR.*, **40**, 459-464, 1991.
- [18] Lee, K.T., Bhatia, S., ve Mohamed, A.R., "Preparation and characterization of sorbents prepared from ash for sulfur dioxide removal", *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **7**, 16-23, 2005.
- [19] Ziolk, M., "Structural changes of faujasite-type zeolites under the influence of sulfur dioxide adsorption", *React. Kinet. Catal. Lett.*, **23**, 371-374, 1983.
- [20] Demirtaş, A., "Adsorption of Sulfur Dioxide from Coal Combustion Gases on Natural Zeolite", *Energ. Source., Part A*, **28**, 1329-1335, 2006.
- [21] Mihaila, G., Barbu, H.C., Lutic D. ve Sava, M.I., "Adsorption of sulphur dioxide on clinoptilolite volcanic tuff", *Natural Zeolites Sofia '95*, 146-152, 1997.
- [22] Sirkecioğlu, A., Altav Y. ve Erdem-Şenatalar, A., "Adsorption of H₂S and SO₂ on Bigadiç Clinoptilolite", *Separ. Sci. Technol.*, **30**, 2747-2762, 1995.
- [23] Ivanova, E., ve Koumanova, B., "Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions", *J. Hazard. Mater.*, **167**, 306-312, 2009.
- [24] Kallo, D., Papp, J., ve Valyon, J., "Adsorption and catalytic properties of sedimentary clinoptilolite and mordenite from the Tokaj Hills, Hungary", *Zeolites*, **2**, 13-16, 1982.
- [25] Caputo, D., De Gennaro, B., Liguori, B., Pansini M., ve Colella, C., "Adsorption properties of clinoptilolite-rich tuff from Thrace, NE Greece", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **140**, 121-129, 2001.
- [26] Axente, D., Abrudean, M., ve Bâldea, A., "Adsorption of Romanian natural clinoptilolite", *Zeolites*, **3**, 259-260, 1983.

- [27] Hayhurst, D.T., "Gas adsorption by some natural zeolites", *Chem. Eng. Commun.*, **4**, 729-735, 1980.
- [28] Winner, W.E., Money H.A., ve Goldstein, R.A., *Sulfur dioxide and vegetation*, Stanford University Press, Stanford, California, 1985.
- [29] Lide D.R. ve Frederikse H.P.R., editors, *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press; Boca Raton, Fla, 1997.
- [30] Forsline, P.L., Musselman, R.C., Kender. V.V.J. ve Dee, R.J., "Effects of acid rain on apple tree productivity and fruit quality". *J.Amer. Soc. Hort. Sci.*, **108**, 70-74, 1983.
- [31] Rinallo, C., "Effects of simulated acid rain on the foliage and fruit yield of *Malus domestica* Borkh". *J. Hort. Sci.*, **67**, 553-559, 1992.
- [32] Rinallo, C., Modi, G., Ena, A. ve Calamassi, R., "Effects of simulated rain acidity on the chemical composition of apple fruit". *J. Hort. Sci.*, **68**, 275-280, 1993.
- [33] Rinallo, C. ve Mori, B., "Damage in apple (*Malus domestica* Borkh) fruit exposed to different levels of rain acidity" *J. Hort. Sci.*, **71**, 17-23, 1996.
- [34] Rinallo, C. ve Modi, G., "Fruit yield of field-grown pear *Pyrus communis* exposed to different levels of rain acidity in Tuscany". *Hort. Abst.* **65**, 9512, 1995.
- [35] Dursun, A., Aslantaş, R. ve Pırlak, L., "Hava Kirliliğinin Bahçe Bitkileri Yetiştiriciliği Üzerine Etkileri", *Ekoloji Çevre Dergisi*, **27**, 11-14, 1998.
- [36] Takahama. U., Veljovic-Lavanovic. S., Heber, U., "Effect of the air pollutant SO₂ on leaves". *Plant Physiol.*, **100**, 261-266, 1992.
- [37] Kobriger, J.M. ve Tibilts, T.W., "Effect of relative humidity prior to and during exposure on response of peas to ozone and sulfur dioxide". *J.Amer. Sci.*, **110**, 21-24, 1985.
- [38] Lechowicz, M.J., "Resource allocation by plants under air pollution stress: Implications for plant-pest -pathogen interactions", *Bot. Rev.*, **53**, 281-300, 1987.
- [39] Van der-Eerden. L.J., Tonneijck. A.E.G. ve Wijnands, J.H., "Crop loss due to air pollution in the Netherlands". *Environ. Pollut.*, **53**, 365-376, 1988.
- [40] Karpuzcu, M., *Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü*, Kubbealtı, İstanbul, 1996.

- [41] Satrina, M., *New developments in flue gas desulfurization technology*, Noyes, Park Ridge, N.J., 1981.
- [42] Lin, Y.S., Deng, S.G., "Removal of trace sulfur dioxide from gas stream by regenerative sorption processes", *Sep. Purif. Technol.*, **13**, 65-77, 1998.
- [43] Lee, K.T., Bhatia S., and Mohamed, A.R., "Preparation and characterization of CaO/CaSO₄/Coal fly ash sorbent for SO₂ removal:Part I", *Energ. Source., Part A*, **28**, 1241-1249, 2006.
- [44] Grutzeck, M., *SO₂ removal from flue gases using utility synthesized zeolites*, 4th Semi-annual progress report, 1998.
- [45] Rouquerol, F., Rouquerol, J. ve Sing, K., *Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications*, Academic Press, London, 1999.
- [46] Yörükoğulları, E., *Doktora Ders Notları*, 2006.
- [47] Barrer, R.M., "The Sorption of Polar and Non-Polar Gases by Zeolites", *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **167**, 392-420, 1938.
- [48] Barrer, R.M., *Zeolite and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic Press, London, 1978.
- [49] Barrer, R.M., ve Fender, B.E.F., "The diffusion and sorption of water in zeolites-II. Intrinsic and self-diffusion", *J. Phys. Chem. Solids.*, **21**, 12-24, 1961.
- [50] Barrer, R.M. ve Makki, M.B., "Molecular sieve sorbents from clinoptilolite" *Can. J. Chem.*, **42**, 1481-1487, 1964.
- [51] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscuo L., Pierotti R.A., Rouquerol J., and Siemienieeska T., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure Appl. Chem.*, **57**, 4, 603-610, 1985.
- [52] Sing, K.S.W., in *Principles and Applications of Pore Structural Characterization*, (Ed: Haynes, J.M. ve Rossi-Doria, P.), Arrowsmith Ltd., Bristol. 1985.
- [53] Roberts, R.A., Sing K.S.W., ve Tripathi, V., "Adsorption of nitrogen and neopentane vapor by microporous carbons", *Langmuir*, **3**, 331-335, 1987.

- [54] Hernandez, M.A., Rojas F., and Lara, V.H., “Nitrogen-Sorption Characterization of the Microporous Structure of Clinoptilolite-Type Zeolites”, *J. Porous Mat.*, **7**, 443-454, 2000.
- [55] Dubinin, M.M., *Progress in Surface and Membran Science*, Edited by J.F. Danielli, M.D. Rosenberg, and D.A. Cadenhead Academic Press, London, **9**, p.1. 1975.
- [56] Roque-Malherbe, R., “Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites”, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **41**, 227-240, 2000.
- [57] Lowell, S., Shields, J.E., Thomas M.A. ve Thommes, M., *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, Springer, Netherlands, 2006.
- [58] Gregg, S.J. ve Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [59] Mumpton, F.A., *Natural Zeolites*, in *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites* (Ed: Mumpton F.A.), 1977.
- [60] Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley-Interscience Publication, 1974.
- [61] Gottardi G., Galli E., *Natural Zeolites*, Springer, Berlin, 1985.
- [62] Breck D.W., “Potential uses of natural and synthetic zeolites”, *The properties and application of zeolites* (Ed: Towsand, R.P.) The Chemical Society, London, 391-422, 1980.
- [63] Chamber of Mining Engineers of Turkey, Zeolit, <http://www.maden.org.tr/www/7.BYKP/ekutup96/0480/zeolit/zeolit.htm>
- [64] Anonim, zeolit.<http://www.enlimining.net>, 2004.
- [65] Ataman, G., Gündoğdu, N., “Analcimic zones in the Tertiary of Anatolia and their geologic positions”. *Sediment Geol.*, **31**, 89-99, 1982.
- [66] Gündoğdu M.N., *Neojen yasli Bigadiç sedimanter baseninin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Yerbilimleri Enstitüsü. Ankara, Türkiye, 1982.
- [67] Köktürk, U., “Zeolit Madenciligi ve Çevre Sağlığına Etkileri”, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, (Ed: Köse ve Kail) İzmir, Türkiye, 1995.

- [68] Mercer, B.W. ve Ames, L.L., “Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment” (Ed: Sand, L.B. ve Mumpton, F.A.), *Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Press, New York, 451-462, 1978.
- [69] Pond, W.G. ve Mumpton, F.A., *Zeo-agriculture: use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, Westview Press, Boulder, Colo, 1984.
- [70] Ackley, M. W., Rege, S.U. Saxena, H., Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Micropor. Mesapor. Mater.*, **61** 25-42, 2003.
- [71] Köksaldı, V., “Gördes ve Yenikent Zeolitlerinin Temel Tarımsal Özellikleri ve Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Kullanım Olanakları”, Yüksek Lisans Tezi, A. Ü. Fen Bil. Enstitüsü, Ziraat Fakültesi, Toprak Anabilim Dalı, Ankara, 1999.
- [72] Colella, C., *Natural Microporous Materials in the Environmental Technology*, (Ed. Misaelides, P., Macasek, F., Pinnavaia, T., Colella. C.) NATO Sciences Series E 362 (Applied Sciences) Kluwer A.P., Dordrecht, The Netherlands, p.207. 1999.
- [73] Mumpton, F.A., “La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **96**, 3463-3470, 1999.
- [74] Robinson W.L., ve Stone, G.R., “Bikini Atoll Rehabilitation Committee Summary Report” No.6, BARC, Berkeley, CA, 1998.
- [75] Chelishchev, N.F., in: D.W. Ming ve F.A. Mumpton, (Eds.), *Natural Zeolites '93. Occurrence, Properties, Use*, Int. Committee on Natural Zeolites, Brockport, N.Y. p.525, 1995.
- [76] Faghiani, H., Ghannadi M. ve Kazemian, H., “The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater”, *Appl. Radit. Isotopes.*, **50**, 655-660, 1999.
- [77] Colella, C., De Gennaro, M., Langella A., and Pansini, M., in: D.W. Ming and F.A. Mumpton, (Eds.), *Natural Zeolites' 93. Conference Volume*” p. 377, International Committee on natural zeolites, Brockport, N.Y. 1995.

- [78] Vaughan, D.W., in: L.B. Sand and F.A. Mumpton (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Pres, Elmsford, N.Y., p.353, 1978.
- [79] Minato, H., and Tamura, T., in: L.B. Sand and F.A. Mumpton (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, Pergamon Pres, Elmsford, N.Y., p.509, 1978.
- [80] Galabova, I.M., in: R. Aiello (Ed.), *Proc. 3 Convegno Naz. Scienza a Tecnologia dele Zeoliti*, Associazione Italiana Zeoliti, Naples, Italy, p.253, 1995.
- [81] Aiello, R., Nastro, A., Giordano G., and Colella, C., in: D. Kallo and H.S. Sherry, *Occurrence, Properties and Utilizations of Natural Zeolites*, Akademiai Kiado, Budapest, Hungary, p.763, 1988.
- [82] Tchernev, D., in: D.W. Ming and F.A. Mumpton (Eds.), *Natural Zeolites '93. Occurrence, Properties, Use*, Int. Committee on Natural Zeolites, Brockport, NY, p.613, 1995.
- [83] Minato, H., and Tamura, T., in: D.W. Ming and F.A. Mumpton (Eds.), *Natural Zeolites '93. Occurrence, Properties, Use*, Int. Committee on Natural Zeolites, Brockport, NY, p.509, 1995.
- [84] Erdoğan, B., “Doğal ve Modifiye Doğal Zeolitlerde Etilen Adsorpsiyonu ve Bazı Uygulamalar”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [85] Erdoğan, B., Sakızcı M., ve Yörükoğulları, E., “Characterization and ethylene adsorption of natural and modified clinoptilolites”, *Applied Surface Science*, **254**, 2450-2457, 2008.
- [86] Sakızcı, M., “Zeolit ve Silikalit Üzerinde Eksoz Gazları İle Hidrokarbonların Adsorpsiyonu” (Katalitik Konvektörler), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1997.
- [87] Gray, J.A., ve Cobb, J.T., “Hydroisomerization and hydrocracking of n-pentane over various mordenite catalysts”, *J. Catal.*, **36**, 125-141, 1975.
- [88] Chen, N.Y., Reagan, W.J., Kokotailo G.T., and Childs, L.P., in “*Natural Zeolites, Occurrences, Properties, Use*” (L.B. Sand and F.A. Mumpton Eds.) p. 411.Pergamon Press, New York, 1978.

- [89] Travieso, N., González, J.A., Arcoya, A., ve Seoane, X.L., “Comparison of isomerization and disproportionation activity of H-clinoptilolite and other protonated zeolites”, *React. Kinet. Catal.L.*, **49**, 279-286, 1993.
- [90] Bish, D.L., Ming, D.W., Editors, (2001), *Natural Zeolites, Occurances, Properties, Applications*”, *Rev. Mineral. Geochem.*, 45. 2001.
- [91] Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N, Filizova, L.D., *Natural Zeolites*, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [92] Zhao, D., Cleare, K., Oliver, C., Ingram, C., Cook, D., Szostak, R. and Kevan, L.,. “Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolites”, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **21**, 371-379, 1998.
- [93] Mason, B. ve Sand, L.B., “Clinoptilolite from Patagonia”, *Amer. Miner.*, **45**, 341-350, 1960.
- [94] Alberti, A., “The crystal structure of two clinoptilolites”, *Miner. Petrol.*, **22**, 25-37, 1975.
- [95] Ackley, M., ve Yang, R.T., “Diffusion in Ion Exchanged Clinoptilolites”, *AIChE Journal*, **37**, 1645-1656, 1991.
- [96] Yamanaka, S., Malla, P.B., and Komarneni, S., “Water sorption and desorption isotherms of some naturally occurring zeolites”, *Zeolites*, **9**, 18-22, 1989.
- [97] Barrer, R.M., *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, New York, 1982.
- [98] Jayaraman, A. Yang, R.T. Chinn D. and Munson, C.L., “Tailored Clinoptilolites for Nitrogen/Methane Separation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5184-5192, 2005.
- [99] Aguilar-Armenta, G., Hernandez-Ramirez, G., Flores-Loyola, E., Ugarte-Castaneda, A., Silva-Gonzalez, R., Tabares-Munoz, C., Jimenez-Lopez, A. and Rodriguez-Castellon, E., Adsorption kinetics of CO₂, O₂, N₂ and CH₄ in cation-exchanged clinoptilolite. *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 1313-1319, 2001.
- [100] Ames, L.L., “The cation sieve properties of clinopilolite”, *Am. Mineral.*, **45**, 689-700, 1960.
- [101] Colella, C., “Ion Exchange equilibria in zeolite minerals”, *Miner. Deposita.*, **31**, 554-562, 1996.

- [102] Ames, L.L., "Cation sieve properties of the open zeolites chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite", *Amer. Miner.*, **46**, 1120-1131, 1961.
- [103] Roque-Malherbe, R., Lemes, L., de las Pozas, C., Lopez L., and Montes A., In: D.W. Ming ve F.A. Mumpton, Editors, *Natural Zeolites 93 Conference Volume*, International Committee on Natural Zeolites, Brockport, NY p. 299. 1995.
- [104] Ertan, A., CO₂, "N₂ and Ar adsorption on zeolites", Master Tezi, İYTE, Kimya Mühendisliği, İzmir, Türkiye, 2004.
- [105] Ames, L.L., "U.S. Atomic Energy Comm. Unclass. Report" HY 62607 1959.
- [106] Kocasoy, G. ve Şahin, V., "Heavy metal removal from industrial wastewater by clinoptilolite", *J. Environ. Sci. Heal. A.*, **42**, 2139-2146, 2007.
- [107] Osmanlıoğlu A.E., "Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey", *J. Hazar. Mater.*, **137**, 332-335, 2006.
- [108] Liang, T.J., ve Tsai, Y.-Ch. *Appl. Radiat. Isotopes* **40**, p. 7. 1995.
- [109] Constantinodopoulo, C., Loizidou, M., Loizou Z., and Sperillis, N., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles.*, **178**, p. 143, 1994.
- [110] Pond, W.G. ve Mumpton, F.A., "Zeo-agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture", Boulder, CO, Westview, 1984.
- [111] de las Pozas, C., Lopez-Cordero, R., Gonzalez-Morales, J.A., Travieso N., and Roque-Malherbe, R., *J. Mol. Catal.*, **83**, p. 145, 1993.
- [112] Onyestyak, G., ve D. Kallo In: D.W. Ming and F.A. Mumpton, Editors, *Natural Zeolites 93 Conference Volume International Committee on Natural Zeolites*, Brockport, NY p. 437, 1995.
- [113] Moore, D.M., ve Reynolds, R.C., *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, Oxford Univesity Press, New York, 1997.
- [114] Meyers, R.A., *X-ray Techniques: Overview* Ron Jenkins in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [115] Connolly, J.R., *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, Spring, 1-9, 2007.

- [116] Chen, Z.W., Gibson W.M., and Huang, H., *High Definition X-Ray Fluorescence: Principles and Techniques*, Hindawi Publishing Corporation, X-Ray Optics and Instrumentation, Volume, 1-10, 2008.
- [117] Arai, T., *The Discovery of X-Rays and Origin of X-Ray Fluorescence Analysis*, in: Handbook of practical X-ray fluorescence analysis, p.1-31, 2006.
- [118] Brown, M.E., *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, (2nd Edition). Secaucus, NJ, USA: Kluwer Academic Publishers, p 93, 2001.
- [119] Ünaldı, T., “Bigadiç yöresi doğal zeolit in iyon değiştirilmiş formlarının CO₂ adsorpsiyonu”, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 1995.
- [120] Gündüz, T., *Instrumental Analiz*, A.Ü. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1999.
- [121] Karge, H.G., “Characterization by Infrared Spectroscopy”, *Micropor. Mesapor. Mater.*, **22**, 547-549, 1998.
- [122] Van Hooff, J.H.C., ve Roelofsen, J.W., “Techniques of Zeolite Characterization”., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, (Ed: van Bekkum, H., Flenigen, E. M., Jansen, J. C.), Elsevier, Amsterdam, pp. 241-283, 1991.
- [123] Ming, D.W., Dixon, J.B., “Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method”, *Clays Clay Miner.*, **35**, 463–468, 1987.
- [124] Esenli, F. ve Sirkecioğlu, A., “The relationship between zeolite (heulandite–clinoptilolite) content and the ammonium-exchange capacity of pyrodastic rocks in Gördes, Turkey”, *Clay Miner.*, **40**, 557–564, 2005.
- [125] Mumpton, F.A. “Clinoptilolite redefined”. *Am Mineral*, **45**, 351-369, 1960.
- [126] Bish, D.L., “Effects of composition on the dehydration behavior of clinoptilolite and heulandite”. *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. (Ed: Kalló, D. ve Sherry, H.S.) Akademiai Kiado, Budapest, pp. 565-576, 1988.

- [127] Castaldi, P., Santona, L., Cozza, C., Giuliano, V., Abbruzzese, C., Nastro, V., Melis, P., "Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations". *J. Mol. Struct.*, **734**, 99–105, 2005.
- [128] Smith, W.F., *Principles of Materials Science and Engineering*, 2nd ed. McGraw Hill, New York, 1990.
- [129] Rodriguez-Fuentes, G., Ruiz-Salvador, A.R., Mir, M., Picazo, O., Quintana, G., Delgado, M., "Thermal and cation influence on IR vibrations of modified natural clinoptilolite", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **20**, 269-281, 1998.
- [130] Mozgawa, W., "The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites", *J. Mol. Struct.*, **596**, 129-137, 2001.
- [131] Korkuna, O., Lebeda, R. Skubiszewska-Zeiba, J. Vrublevska, T. Gunko V.M. ve Ryczkowski, J., "Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite", *Micropor. Mesopor. Mater.*, **87**, 243-254, 2006.
- [132] Mozgawa, W. ve Bajda, T., "Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites", *J. Mol. Struct.*, **792-793**, 170-175, 2006.
- [133] Daulo, M., Ioannou, A., ve Dimirkou, A., "Copper adsorption and Si, Al, Ca, Mg and Na release from clinoptilolite", *J. Colloid and Interf. Sci.*, **245**, 237-250, 2002.
- [134] Koyama, K. ve Takeuchi, Y., "Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability", *Z Kristallogr.*, **145**, 216-239, 1977.
- [135] Nasluzov, V.A., Shor, A.M., Nörtemann, F., Staufer, M., Yudanov, I.V. ve Rösch N., Density functional study of SO₂ adsorption in HY zeolites, *J. Mol. Struct.*, **466**, 235-244, 1999.