

**DOĞAL VE MODİFİYE ZEOLİTLERDE
SU BUHARI ADSORPSİYONU**

Meryem SAKIZCI
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Ocak – 2004

"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 031016 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Meryem Sakızcı'nın Doğal ve Modifiye Zeolitlerde Su Buharı Adsorpsiyonu başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 13.02.2004 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. Önder ORHUN	
Üye	Doç. Dr. Haldun Kurama	
Üye	Yard. Doç. Dr. Tefik ÜNALDI	
Üye	Yard. Doç. Dr. Sefa ÖZCAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.02.2004. tarih ve 7/1..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

DOĞAL VE MODİFİYE ZEOLİTLERDE SU BUHARI ADSORPSİYONU

MERYEM SAKIZCI

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2004, 139 sayfa

Bu tezde, Gördes (Manisa) yöresi doğal zeolit (klinoptilolit) ve Na^+ , Ca^{+2} , Li^+ , Mg^{+2} , K^+ , ZH1 (1 N HCl), ZH2 (1 N H_2SO_4), ZH3 (5 N HCl) ve ZH4 (5 N H_2SO_4) formlarının % nem içerikleri ve 30°C , 50°C ile 80°C sıcaklıklarında zamana bağlı olarak su tutma yüzdeleri incelenmiştir. Su adsorplayıcısı olarak kullanılması düşünülen doğal ve modifiye zeolitleri karakterize eden fizikokimyasal parametrelerin saptanması ve çeşitli su adsorpsiyon modellerinin sınıanarak su adsorpsiyonu için en uygun modelin önerilmesi bu çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır. Doğal ve modifiye zeolit formları, XRD, DTA, TGA, DSC ve BET yöntemleri ile karakterize edilmiştir. BET yöntemi ile numunelerin ortalama gözenek çapları, özgül yüzey alanları ve adsorpsiyon izotermleri bulunarak sorpsiyon özellikleri saptanmıştır. Klinoptilolit numunelerinin modifiye edilmesiyle su kapasitelerinin arttığı ve bunun yüzey alanıyla ilişkili olduğu belirlenmiştir. Klinoptilolit asit formlarının en yüksek su adsorpsiyonu kapasitesine sahipken, K^+ formunun en az su adsorpsiyonu kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Çalışma sonucunda elde edilen veriler, çeşitli tuz çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numuneleri için Bish (1988) ve White & Bussey (1997)'in su adsorplama modellerine uygunluk göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Doğal Zeolit, Modifiye Zeolit, Klinoptilolit, Su Buharı Adsorpsiyonu, Kurutucular

ABSTRACT

PhD Thesis

ADSORPTION OF WATER VAPOUR IN NATURAL AND MODIFIED ZEOLITES

MERYEM SAKIZCI

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2004, 139 pages**

In the present study, moisture contents (%) and time dependent percentage of water uptake of natural zeolite (clinoptilolite) and its Na⁺, Ca²⁺, Li⁺, Mg²⁺, K⁺, ZH1 (1 N HCl), ZH2 (1 N H₂SO₄), ZH3 (5 N HCl) and ZH4 (5 N H₂SO₄) forms obtained from Manisa-Gördes region at the temperatures of 30°C, 50 and 100°C were investigated. The basic purpose of the study was to determine physicochemical parameters that characterize natural and modified zeolite that can be thought as water adsorbent and to suggest the best model for water adsorption by comparing present models. Natural and modified zeolite forms were characterized by XRD, DTA, TGA, DSC and BET methods. Sorption properties of samples were determined by using average pore diameters, specific surface areas and adsorption isotherms obtained from BET method. The results of the study revealed that adsorption capacities of clinoptilolite increased for modified ones and this is due to the increased surface area. It was found that acid forms of clinoptilolite have the highest water adsorption capacity while K⁺ form have the least water adsorption capacity. The results of study are compatible with adsorption models of Bish (1988) and White & Bussey (1997) for various salt solutions of modified clinoptilolite.

Keywords: Natural Zeolites, Modified Zeolite, Clinoptilolite, Water Vapour Adsorption, Desiccants

TEŞEKKÜR

Bu alıőmamın gerekleőmesinde her zaman benden desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, deneyimlerinden ve bilimsel katkılarından yararlandığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOğULLARI'na en içten teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım sırasında önerilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Önder ORHUN'a, bu günlere gelmemi sağlayan sevgili aileme, her zaman bana destek olan sevgili eőim Sabahattin SAKIZCI'ya ve bana sabır gösteren oğlum Berke SAKIZCI'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	2
2. ZEOLİTLER	6
2.1. Kristal Yapı.....	6
2.2. Sınıflandırma.....	10
2.3. İyon Değişimi.....	13
2.1. Kullanım Alanları.....	13
3. KLİNOPTİLOLİT	15
3.1. Tanımlanması.....	15
3.2. Kristal Yapısı.....	16
3.3. Katyon Konumları.....	19
3.1. Sorpsiyon Özellikleri.....	21
3.5. Katyon Seçiciliği.....	23
3.6. Kullanım Alanları.....	24
4. ADSORPSİYON	25
4.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	28
4.1.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	28
4.1.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	29

4.1.3. BET adsorpsiyon izotermi.....	30
4.2. Zeolitlerde Su.....	33
4.3. Doğal ve İyon Değiştirilmiş Klinoptilolit Üzerindeki Su Adsorpsiyonu ve Susuzlaştırma Özellikleri.....	35
4.3.1. Adsorplanan suyun yapıyla olan etkileşimi.....	37
4.3.2. Hidrasyon işleminden sonra yapıdaki değişimler.....	38
5. NUMUNELERİN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER.....	41
5.1. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD).....	41
5.1.1. X-ışını.....	41
5.1.2. X-ışınlarının oluşumu, üretilmesi ve özellikleri.....	41
5.1.3. X-ışınları kırınımı.....	43
5.1.4. Bragg Yasası.....	44
5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	44
5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	46
5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	48
5.4.1. DSC cihazı ve çalışma sistemi.....	50
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
6.1. Klinoptilolit Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	53
6.2. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin BET Yöntemi İle Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri.....	55
6.2.1. Numunelerin yüzey alanlarının karakterize edilmesinde kullanılan BET yöntemi.....	55
6.2.2. Numunelerin BET yüzey alanlarının bulunması.....	58
6.2.3. BET yüzey alanlarının karşılaştırılması.....	59
6.3. Numunelerin Ortalama Gözenek Çaplarının Bulunması.....	60
6.4. XRD Verilerinin İncelenmesi.....	60
6.4.1. Numunelerin x-ışını toz kırınımı tekniği ile ölçümlerinin alınması.....	60
6.4.2. Birim hücre parametrelerinin elde edilmesi.....	61

6.5. Numunelerin DTA-TGA yorumları.....	66
6.5.1. Doğal klinoptilolitin DTA-TGA yorumlaması.....	67
6.5.2. Klinoptilolitin 1 N Na ⁺ formunun DTA-TGA yorumlaması.....	67
6.5.3. Klinoptilolitin 1 N Ca ⁺² formunun DTA-TGA yorumlaması.....	69
6.5.4. Klinoptilolitin 1 N Li ⁺ formunun DTA-TGA yorumlaması.....	69
6.5.5. Klinoptilolitin 1 N Mg ⁺² formunun DTA-TGA yorumlaması....	69
6.5.6. Klinoptilolitin 1 N K ⁺ formunun DTA-TGA yorumlaması.....	70
6.5.7. Klinoptilolitin ZH1 formunun (1 N HCl) DTA-TGA yorumlaması.....	70
6.5.8. Klinoptilolitin ZH2 formunun (1 N H ₂ SO ₄) DTA-TGA yorumlaması.....	70
6.5.9. DTA-TGA eğrilerinin karşılaştırılması.....	70
6.6. Numunelerin DSC yorumları.....	71
6.6.1. Doğal klinoptilolitin DSC yorumlaması.....	71
6.6.2. Klinoptilolitin 1 N Na ⁺ formunun DSC yorumlaması.....	73
6.6.3. Klinoptilolitin 1 N Ca ⁺² formunun DSC yorumlaması.....	73
6.6.4. Klinoptilolitin 1 N Li ⁺ formunun DSC yorumlaması.....	73
6.6.5. Klinoptilolitin 1 N Mg ⁺² formunun DSC yorumlaması.....	73
6.6.6. Klinoptilolitin 1 N K ⁺ formunun DSC yorumlaması.....	73
6.6.7. Klinoptilolitin ZH1 formunun (1 N HCl) DSC yorumlaması....	74
6.6.8. Klinoptilolitin ZH2 formunun (1 N H ₂ SO ₄) DSC yorumlaması.74	
6.6.9. DSC eğrilerinin karşılaştırılması.....	74
6.7. Doğal ve İyon Değiştirilmiş Klinoptilolit Numunelerinin Su Adsorpsiyonu.....	76
6.7.1. Nemlendirme deneyi.....	76
6.8. Numunelerin % Nem İçeriklerinin Tayin Edilmesi.....	78
6.8.1. Numunelerin % nem içerikleri.....	79
7. DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI VE SONUÇ.....	81
KAYNAKLAR.....	85

EKLER

EK-1	Doğal Zeolit ve İyonik Formlarının Azot Adsorpsiyonu Eğrileri.....	93
EK-2	Doğal Zeolitin İyon Değiştirilmiş Formlarının X-ışını Diyagramları...	102
EK-3	Doğal Zeolitin İyon Değiştirilmiş Formlarının DTA-TGA Eğrileri.....	112
EK-4	Doğal Zeolitin İyon Değiştirilmiş Formlarının DSC Eğrileri.....	120
EK-5	Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Su Adsorpsiyonu Verileri.....	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. SiO ₄ veya AlO ₄ dörtyüzlüsü.....	7
2.2. Zeolit kristal yapısını oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	8
2.3. Sodalit kafesinin bileşimi ve sodalit yapıları. A zeoliti ve fojasit zeoliti (X ve Y zeolitleri).....	9
3.1. Klinoptilolit üç boyutlu kristal yapısı.....	18
3.2. Höylandit yapısı (HEU çatısı).....	19
3.3. C-eksenine paralel HEU-tipi çatının çok yüzeyle (polihedral) Modeli.....	20
3.4. Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları.....	21
4.1. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm tipi.....	32
4.2. [001] boyunca klinoptilolit yapısının izdüşümü.....	39
5.1. Bir x-ışını tüpü.....	42
5.2. Bir kristal tarafından x-ışınlarının kırınımı.....	45
5.3. Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi	47
5.4. DSC ile gözlenebilecek üç olayın eğrileri	49
5.5. DSC cihazının şematik gösterimi.....	51
5.6. DSC ölçüm başlığı.....	51
6.1. Geri soğutmalı, manyetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı iyon değişim Sistemi.....	54
6.2. Nova 2200 Yüksek Hızlı Sorpsiyon Analizörü.....	58
6.3. Basit monoklinik yapı.....	62
6.4. Doğal klinoptilolit x-ışını kırınım deseni.....	63
6.5. Doğal klinoptilolit DTA-TGA eğrisi.....	68
6.6. Doğal klinoptilolit DSC eğrisi.....	72
6.7. Su adsorpsiyonu düzeneği.....	76
6.8. 80 °C'de klinoptilolit doğal ve iyonik formlarının adsorpladıkları su yüzdelерinin zamana göre değişimi.....	77
6.9. Nem analizörü cihazı.....	78
E1.1. Doğal klinoptilolit adsorpsiyon izotermi.....	94

E1.2.	1 N Na ⁺ klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi.....	95
E1.3.	1 N Ca ⁺² klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi.....	96
E1.4.	1 N Li ⁺ klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi.....	97
E1.5.	1 N Mg ⁺² klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi.....	98
E1.6.	1 N K ⁺ klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi.....	99
E1.7.	ZH1 klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi.....	100
E1.8.	ZH2 klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi.....	101
E2.1.	1 N Na ⁺ klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni.....	103
E2.2.	1 N Ca ⁺² klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni.....	104
E2.3.	1 N Li ⁺ klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni.....	105
E2.4.	1 N Mg ⁺² klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni.....	106
E2.5.	1 N K ⁺ klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni.....	107
E2.6.	ZH1 klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni.....	108
E2.7.	ZH2 klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni.....	109
E2.8.	ZH3 klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni.....	110
E2.9.	ZH4 klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni.....	111
E3.1.	1 N Na ⁺ klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi.....	113
E3.2.	1 N Ca ⁺² klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi.....	114
E3.3.	1 N Li ⁺ klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi.....	115
E3.4.	1 N Mg ⁺² klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi.....	116
E3.5.	1 N K ⁺ klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi.....	117
E3.6.	ZH1 klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi.....	118
E3.7.	ZH2 klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi.....	119
E4.1.	1 N Na ⁺ klinoptilolitin DSC eğrisi.....	121
E4.2.	1 N Ca ⁺² klinoptilolitin DSC eğrisi.....	122
E4.3.	1 N Li ⁺ klinoptilolitin DSC eğrisi.....	123
E4.4.	1 N Mg ⁺² klinoptilolitin DSC eğrisi.....	124
E4.5.	1 N K ⁺ klinoptilolitin DSC eğrisi.....	125
E4.6.	ZH1 klinoptilolitin DSC eğrisi.....	126
E4.7.	ZH2 klinoptilolitin DSC eğrisi.....	127
E5.1.	30 °C’de klinoptilolitin doğal ve iyonik formlarının adsorpladıkları su yüzdelерinin zamana göre değişimi.....	139

E5.2. 50 °C'de klinoptilolitin doğal ve iyonik formlarının adsorpladıkları.....139
su yüzdelerinin zamana göre değişimi

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Zeolitlerin sınıflandırılması.....	12
6.1.	İyonik formları elde edilen elementlerin iyon yarıçapları.....	54
6.2.	Doğal zeolit ve iyonik formlarının yüzey alanları.....	59
6.3.	Doğal ve iyon değiştirilmiş klinoptilolit numunelerinin Ortalama gözenek çapları.....	61
6.4.	Doğal klinoptilolitin x-ışını kırınımı verileri.....	64
6.5.	Klinoptilolitin 1 N Na ⁺ formunun x-ışını kırınımı verileri.....	64
6.6.	Klinoptilolitin 1 N Ca ⁺² formunun x-ışını kırınımı verileri.....	64
6.7.	Klinoptilolitin 1 N Li ⁺ formunun x-ışını kırınımı verileri.....	64
6.8.	Klinoptilolitin 1 N Mg ⁺² formunun x-ışını kırınımı verileri.....	65
6.9.	Klinoptilolitin 1 N K ⁺ formunun x-ışını kırınımı verileri.....	65
6.10.	Klinoptilolitin ZH1 formunun x-ışını kırınımı verileri.....	65
6.11.	Klinoptilolitin ZH2 formunun x-ışını kırınımı verileri.....	65
6.12.	Doğal klinoptilolit ile iyon değiştirilmiş formlarının birim hücre parametreleri ve hacimleri.....	66
6.13.	Doğal ve iyon değiştirilmiş klinoptilolit numunelerinin % nem içeriği verileri.....	79
E5.1.	30 °C’de doğal klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	129
E5.2.	50 °C’de doğal klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	129
E5.3.	80 °C’de doğal klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	129
E5.4.	30 °C’de 1 N Na ⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	130
E5.5.	50 °C’de 1 N Na ⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	130
E5.6.	80 °C’de 1 N Na ⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	130
E5.7.	30 °C’de 1 N Ca ⁺² klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı	

	su yüzdesi.....	131
E5.8.	50 °C'de 1 N Ca ⁺² klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	131
E5.9.	80 °C'de 1 N Ca ⁺² klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	131
E5.10.	30 °C'de 1 N Li ⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	132
E5.11.	50 °C'de 1 N Li ⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	132
E5.12.	80 °C'de 1 N Li ⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	132
E5.13.	30 °C'de 1 N Mg ⁺² klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	133
E5.14.	50 °C'de 1 N Mg ⁺² klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	133
E5.15.	80 °C'de 1 N Mg ⁺² klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	133
E5.16.	30 °C'de 1 N K ⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	134
E5.17.	50 °C'de 1 N K ⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	134
E5.18.	80 °C'de 1 N K ⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	134
E5.19.	30 °C'de ZH1 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	135
E5.20.	50 °C'de ZH1 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	135
E5.21.	80 °C'de ZH1 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	135
E5.22.	30 °C'de ZH2 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	136

E5.23. 50 °C’de ZH2 klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	136
E5.24. 80 °C’de ZH2 klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	136
E5.25. 30 °C’de ZH3 klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	137
E5.26. 50 °C’de ZH3 klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	137
E5.27. 80 °C’de ZH3 klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	137
E5.28. 30 °C’de ZH4 klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	138
E5.29. 50 °C’de ZH4 klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	138
E5.30. 80 °C’de ZH4 klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi.....	138

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- A_{cs} : Adsorplanan molekülün kesit yüzey alanı
 C : BET sabiti
 e : Çözünen maddenin eşdeğer gramı
 E_1 : Adsorplanan maddenin birinci tabakasının adsorpsiyon ısısı
 E_L : Adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı
 m : kütle
 P_o : Adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı
 S : Özgül yüzey alanı
 S_t : Numunenin toplam yüzey alanı
 T : Mutlak sıcaklık
 W : P/P_o bağıl basıncında adsorplanmış gazın ağırlığı
 W_m : Çok tabakalı olarak yüzeyi örten gazın ağırlığı
 V : Hacim

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip alumina silikatları olarak tanımlanır. Zeolitlerin en önemli özelliği adsorplama, katyon değişimi ve susuzlaştırmadır. Yapılarında su molekülleri içerdikleri için, susuzlaştırma işlemi sonucunda kristal yapılarında boşluklar oluşur. Adsorpsiyon sırasında ise bu boşluklar gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Zeolitler, bu özelliklere sahip olmaları nedeniyle, endüstride çok çeşitli uygulama alanı bulmuştur. Zeolitler doğada geniş rezervler halinde bulunmaktadır. Doğal zeolit adı verilen bu zeolitlerin Türkiye rezervi 45 milyar ton civarındadır. Dünyanın en geniş zeolit rezervi (\approx %7 ile) Türkiye’de bulunmaktadır [1].

Doğal zeolitler doğal gaz kurutucu, hava kurutucu ve kömürün gazlaştırılması süresince NH_3 ’ün uzaklaştırılması gibi birtakım uygulamalarda diğer malzemelerin yerine kullanılabilirler. Bu pratik uygulamalarda zeolitleri su adsorplayıcısı olarak karakterize eden fizikokimyasal parametrelerin bilinmesi gereklidir. Zeolitler, mikrogözenekli kristal yapıya sahip olmalarından dolayı, diğer adsorplayıcı malzemeler ile kıyaslanmayacak kadar iyi adsorplama özelliğine sahiptirler. Alüminyum bakımından zengin olan zeolitlerin hepsi de, suya karşı büyük bir ilgiye sahip oldukları için, yapıları yüksek su kapasitesine sahiptir. Bu nedenle bu malzemeler kurutucu olarak, özellikle çok düşük yoğunlaşma noktası isteyen durumlarda gaz kurutucuları olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Kurutucu olarak kullanılan silikajel veya alümina gibi başka kurutucu malzemeler de vardır. Ancak bu malzemeler doğal zeolitlerden daha fazla su adsorplama kapasitesine sahip olmalarına rağmen, sadece uygun bir yoğunlaşma noktasına ihtiyaç duyulan durumlarda daha ekonomik olabilmektedirler. Doğal zeolitlerin kullanılmasının esas nedeni ekonomik olmalarıdır [2, 3].

Doğal zeolitlerin, adsorpsiyon ve iyon değişimi özellikleri nedeniyle çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Doğal zeolitlerin en yaygın olarak bilinen mineral çeşidi klinoptilolittir. Bütün doğal zeolitler gibi, klinoptilolit silikat ve alümina halkaları içeren kompleks bir çatıya ve iyi bir katyon değişimi özelliğine sahiptir. Klinoptilolitte kalsiyum, sodyum ve potasyum katyonları bulunmaktadır.

Ancak bu zeolitin katyonik formunu iyon değişimiyle değiştirmek m¼mk¼nd¼r. Zeolitlerin belki de en ¼nemli ¼zelliklerinden birisi, g¼zenek çaplarının değiştirilebilmesidir. Bu amaçla klinoptilolit çeşitli normalitedeki tuz ve asit çözeltileriyle muamele edilerek g¼zenek çapları değiştirilebilir. Zeolitin içerisindeki katyon t¼r¼n¼n zeolitin ¼zellikleri ¼zerindeki etkisi iyi bilinmektedir. İşte zeolitlerin bu ¼zellięi bize, su adsorplama çalışmalarında zeolitleri kullanma şansı vermektedir. Böylece, yurdumuzda geniş yataklar halinde bol bulunan bu mineralin kurutucu olarak kullanılabilmesi sağlanmış olacaktır [1, 4].

Bu çalışmanın amacı, su adsorplayıcısı olarak kullanılması d¼ř¼n¼len doğal ve bazı modifiye zeolitleri karakterize eden fizikokimyasal parametrelerin saptanması ve çeşitli su adsorpsiyonu modellerinin sınanarak su adsorpsiyonu için en uygun modelin ¼nerilmesidir.

1.1. Konuyla İlgili Daha ¼nce Yapılmış alışmalar

Doğal Zeolitlerin çok çeşitli uygulama alanları ile ilgili çalışmalar literat¼rde bulunmaktadır. Teknolojik ¼neminden dolayı su buharı adsorpsiyonu, birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Literat¼rde hem doğal hem de sentetik zeolitlerle yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Doğal zeolitlerle ilgili çalışmalar, genel olarak klinoptilolit ¼zerinde yoğunlaşmıştır.

Bertsch ve Habgood [5], zeolit kovuğuna giren ilk su molek¼l¼n¼n, zeolit çatısı içindeki oksijene bağlı hidrojen yoluyla ve değişebilir katyon ile iyon-dipol etkileşimi yoluyla aynı anda bağlandığını belirtmişlerdir.

Kiselev ve çalışma ark. [6], kovuklara giren ilave suyun, i kovuk alanları doluncaya kadar ¼rg¼ konumlarına bağlı kalmaya devam edeceği sonucuna varmışlardır. Kovuklara giren bu ilave su, daha sonra ¼nceki su molek¼lleri ile zayıf hidrojen bağları oluşturmaya başlayacaktır. Kovuğun su içeriği artarken, birbirlerine bağlanan su molek¼lleri yeniden d¼zenlenirler ve suyun ¼zelliklerini göstermeye başlarlar.

Vucelic ve çalışma ark. [7, 8], DSC ve EGA tekniklerinin her ikisiyle iyon-değiştirilmiş A ve X tipi zeolitlerdeki su kaybını incelemişlerdir. DSC şeklinin biçiminin, zeolit kovuğundaki su dolununun başlangıçtaki seviyesine ve

değişebilir katyonların değerliliğine bağlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca zeolitin susuzlaştırma işlemi süresince elde edilen DSC şekli örneğinin, kısmen susuzlaştırılan zeolitin ısı tarihçesine de bağlı olduğu belirtilmiştir.

Knowlton ve ark. [9], DSC ve TG deneylerinden doğal klinoptilolit numunesinde bağlı olan üç tip su için ortalama hidrasyon (su katma) entalpilerini tayin etmiştir. Bu araştırmacılar, DSC tekniği ile susuzlaştırma entalpilerinin veya ısı kapasitelerinin ölçümü ile ortaya çıkan problemleri detaylı olarak araştırmışlardır.

Bish [10], zeolitler içindeki su miktarı toplamının ekstra-çatı katyonlarına özellikle de bunların hidrasyon enerjilerine bağlı olduğunu belirtmiştir. Ca^{+2} gibi yüksek hidrasyon enerjisine sahip olan büyük yüklü katyonları içeren zeolitlerin suya karşı olan ilgilerinin, K^{+} gibi düşük hidrasyon enerjili katyonları içeren zeolitlerden daha fazla olduğunu saptamıştır. Yüksek hidrasyon enerjili katyonlara sahip olan zeolitlerin, genellikle yapılarındaki suyu daha yüksek sıcaklıklarda bile koruduklarını belirtmiştir.

Channon ve ark. [11], bilgisayar modelleme tekniklerinin bir uygulaması olarak klinoptilolit su davranışını araştırmışlardır. Klinoptilolit içindeki su moleküllerinin düzenleniş biçimlerini ve oluşturdukları hidrojen bağı örneklerini açıklamak için iki model önermişlerdir. Adsorplanan su moleküllerinin hidrojen bağı yoluyla küçük kümeler oluşturduklarını ve bu küçük kümelerin de büyük bir ağ örgüsü meydana getirdiğini belirtmişlerdir.

Roque-Malherbe ve ark. [12], su adsorpsiyonu için kullanılan doğal zeolitlerin fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir.

Özkan, Ülkü ve Demirci [13], hiçbir işleme tabii tutulmamış ve modifiye edilmiş klinoptilolit su buharı ve karbondioksit adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Dubinin-Astakhov adsorpsiyon modeline göre, su adsorpsiyonunda mikrogözenek dolumu ve tek tabakalı yayılma gibi iki farklı mekanizmanın söz konusu olduğunu saptamışlardır. Langmuir adsorpsiyon modeline göre ise, mikrogözenek dolumunu takiben çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiğini belirtmişlerdir.

White ve Bussey [4], yaptıkları çalışmada klinoptilolit hazırlanan çeşitli iyonik formlarının su davranışlarını inceleyerek, doğal zeolitleri içeren kurutucu

malzemelerin sahip olmaları gereken özellikleri belirtmişlerdir. Ayrıca elde edilen sonuçlar diğer kurutucuların özellikleriyle de karşılaştırılmıştır. Klinoptilolitin kalsiyum formunun en iyi (1 g zeolit başına 0.127 g su adsorpsiyonu), potasyum formunun da en kötü su buharı kapasitesine sahip olduğunu saptamışlardır. Sodyum formunun kapasitesi ise bu iki form arasında yer almaktadır. Zeolitin kalsiyum formunun su buharı adsorpsiyonu kapasitesi, potasyum formuna karşılık gelen su buharı adsorpsiyonu kapasitesinin yaklaşık iki katına sahiptir. Ayrıca bu çeşitli iyon değiştirilmiş klinoptilolit formları ile yapılan çalışmalar sonucunda, su adsorpsiyonunun kaybettikleri su miktarlarıyla paralel olmadığı görülmüştür. Yapısında en fazla su kaybını gösteren sodyum formunun, en fazla su adsorpsiyonu göstermesinin beklenilmesine rağmen bu gerçekleşmemiştir. Bu durumu, zeolitin yapısında bulunan katyonların büyüklüğünün, su adsorpsiyonu kapasitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olmasına bağlamışlardır. Orta büyüklükteki bir katyona sahip olan klinoptilolitin, küçük ve büyük yarıçaplı katyona sahip olan klinoptilolite kıyasla daha çok su adsorpladığını belirtmişlerdir.

Kasture ve ark. [14], hiçbir işleme tabii tutulmayan klinoptilolit numunesi ile klinoptiloliti K- ve H/NH₄-formlarının su adsorplama özellikleriyle ilgili yaptıkları çalışmada, klinoptilolitin modifiye edilmesiyle su adsorpsiyonu kapasitesinin arttığını göstermişlerdir. Bu su sorpsiyonu çalışmalarından elde edilen veriler için, farklı adsorpsiyon modellerini kullanmışlardır. İşleme tabii tutulmayan klinoptilolit numunesi ve iyon değiştirilmiş formları için uygulanan Langmuir adsorpsiyon modeline göre maksimum sorpsiyon durumunda K-klinop.>orijinal-klinop. >NH₄-klinop. sıralanması izlenmektedir.

Bish ve Carey [15], klinoptilolitin suyla doymuş durumdaki iyonik formlarının yapılarını incelemişlerdir ve elde edilen sonuçların bu konuda yapılan diğer çalışmalarla uyum içinde olduğunu saptamışlardır. Na-klinoptiloliti için aydınlatılan su konumu yerleşimleri, sulandırılan bu numunenin yapısındaki su artışıyla ilgili hiçbir belirti göstermezken, Ca-klinoptilolitinde çok küçük bir artış gözlenmiştir. Na-klinoptiloliti, sulu şartlardan % 100 bağıl nemliliğe doğru hacminde önemli bir değişme göstermezken, Ca-klinoptilolitinde sulandırılmışken

elde edilen değere göre % 100 bağıl nemlilikte hacminde çok küçük bir azalma meydana gelmektedir.

Moise ve ark. [16], Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi katyonlar ile modifiye edilmiş X ve Y sentetik zeolitleri üzerindeki su adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu zeolitlerin su adsorpsiyonuyla ilgili pek çok çalışma literatürde bulunmaktadır. Su adsorpsiyonuyla ilgili yapılan bu çalışmaların büyük çoğunluğunda, su adsorpsiyonu olayının suyu seven (hidrofilik) konumlardaki değişebilir katyonlar ve su molekülleri arasındaki özel etkileşimler sonucunda meydana geldiği düşüncesinde fikir birliğine varılmıştır. Su adsorpsiyonu, katyon dağılımının yeniden düzenlenmesini sağlamaktadır. Su adsorpsiyonunun özelliklerinin, büyük oranda değişebilir katyonların doğasıyla bağlantılı olduğunu belirtmişlerdir. Li^+ gibi kuvvetli polarlığa olan ve küçük boyutlu katyonlar ile adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Na^+ veya K^+ gibi daha büyük katyonlar ile su molekülleri arasındaki özel etkileşimler azalmaktadır. Su adsorpsiyonu kapasitesinin sadece yük dengesini sağlayan katyonların büyüklüğüne bağlı olmadığını, aynı zamanda onları yapı içindeki konumlara da bağlı olduğunu belirtmişlerdir. İki değerlikli katyonlar çatiya daha zayıf olarak tutunmakta ve kafesler içinde daha fazla yer kaplamaktadırlar. Adsorpsiyon kapasitesi, büyük yarıçaplı katyonlara doğru azalmaktadır.

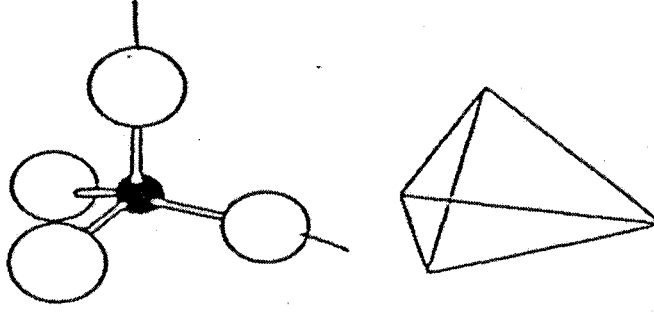
2.ZEOLİTLER

2.1. Kristal Yapı

Zeolit ismi, 1756 yılında bazı silikat minerallerinin ısıtma işlemine karşı göstermiş olduğu davranıştan yararlanılarak İsveçli mineralog A. F. Cronstedt tarafından konmuştur. Bu kristaller ısıtıldığında, yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca'da kaynayan taş anlamına gelen "zeolit" adını almıştır [1]. Gottardi ve Galli [17] tarafından, kırkaltı zeolit türü açıklanmıştır ve yenileri açıklanmaya devam edilmektedir. Zeolitin ilk kristal yapı tanımlanması, Taylor [18] tarafından analsim üzerinde yapılmıştır. Zeolit mineralleri için açıklanan terimlendirmeye göre sekizden fazla farklı zeolit grubu bulunmaktadır [19]. Zeolitler öteki silikat mineralleri gibi jeolojik olarak bol miktarda ve yaygın olarak bulunmamalarına rağmen, bu mineral gruplarına oranla daha fazla kristal yapıları açıklanmıştır [20].

Oksijen ve silisyum yer kabuğunda en bol bulunan iki elementtir. Bu elementleri Al, Fe, Ca, Na, Mg ve K elementleri izlemektedir. H, Ba ve Sr ile birlikte bu elementlerin hepsi, zeolit minerallerinin çoğunda ana elementler olarak da bulunmaktadır. Aslında zeolitler ve yer kabuğunda en fazla bulunan feldisparlar arasında birçok benzerlikler vardır. Zeolitlerin veya herhangi bir mineralin anlaşılabilmesi için çok önemli olan iki kural vardır; 1. Yük dengesi sağlanmalıdır (Kimyasal formül içindeki iyonların formal yük değerlikleri toplamı sıfır olmalıdır). 2. Kararlı bir yapı oluşturabilmeleri için, birbirine uygun atomların bir araya gelmesi gereklidir.

Zeolitler, düşük basınç ve sıcaklıklarda yapıları içinde kanallar ile boşluklara sahip olarak ve bunlara H₂O'nun girmesiyle oluşurlar. Bu nedenle diğer silikatlardan daha açık yapıya sahip oldukları için daha düşük yoğunluklara sahiptirler. Zeolitlerin veya herhangi bir başka mineral hakkında daha çok bilgiye, bunların kimyasal formüllerinin yorumlanmasıyla ulaşılabilir.

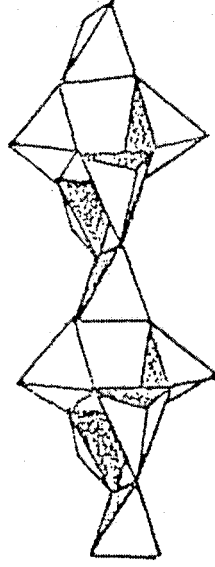


Şekil 2.1 SiO₄ veya AlO₄ dörtyüzlüsü [21]

Kuvars, feldispar ve zeolitlerin tümü, dörtyüzlü çatı yapıları olarak sınıflandırılır. Bu yapıların dörtyüzlü katyonlarının oksijene oranı 1:2'dir. Bu her TO₄ dörtyüzlüsünün (Burada T, çoğunlukla Si veya Al olarak bilinmektedir) komşu dörtyüzlü ile her oksijenini paylaştığı anlamına gelmektedir. Zeolitlerin kimyasal yapıları, feldisparlara benzemektedir. Aralarındaki fark, zeolitlerin yapısına H₂O'yun girmesidir. Si'mun yerine ne kadar çok Al geçerse, yapıya giren katyonlar tarafından dengelenmek zorunda kalınacak olan o kadar çok yük eksikliği oluşacaktır. Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi SiO₄ ve AlO₄ dörtyüzlülerinde, ortada oksijenden daha küçük olan Si⁺⁴ veya Al⁺³ iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunur. Oksijen iyonu -2, silisyum iyonu +4 ve alüminyum iyonu +3 değerliğe sahip olduğundan, silika dörtyüzlüsü ele alındığında silisyum iyonu etrafındaki oksijen iyonlarından ancak -4 değerliğini karşılar. Bu durumda her oksijen iyonun -1 değerliliği kalacağından başka bir silisyum iyonuyla birleşebilir. Birleşme sonucunda zeolit bal peteği görünümlü bir yapıya kavuşur. Alümina dörtyüzlüsü ele alındığında ise elektrik yükünün dengelenmesi ve kristal yapının oluşması için yapıdaki değişebilir katyonlarca sağlanabilecek fazlalık bir artı yüke ihtiyaç vardır [20, 22]. Şekil 2.2, zeolit yapısını oluşturan dörtyüzlülerin birbirleriyle olan bağlanışlarını göstermektedir.

Alümino silikat zeolitlerinin genel formülü,

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y]_m H_2O \quad (2.1)$$



Şekil 2.2. Zeolit kristal yapısını oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları [21]

olarak verilir. Zeolit çatı, $[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$ 'den oluşmaktadır. M, değişebilir katyondur ve çatıya ait değildir [23]. Bu çatılar, boşluklar veya kafesleri ve içerisinde boşluklar bulunan kanalları içermektedir. Birim hücreyi doldurmak için ihtiyaç duyulan katyonlar, genellikle kanal veya yük dengesini sağlamak için kanala giren ek çatı katyonudurlar. Kanal katyonları, çatı içinde bağlıdırlar. Fakat bu katyonların, kanal içinde belirlenmiş olan bir veya daha fazla konumlara sahip oldukları bilinmektedir. Bu belirlenen konumlar, bölgesel yük rahatlığından mahrumdurlar. H_2O , kanal katyonları etrafında kısmi olarak su küreleri oluşturmak için yapıya girmektedir.

En çok bilinen bazı zeolit yapılar, sodalit birimlerinin farklı şekillerde bağlanmalarıyla oluşmaktadır (Şekil 2.3). Sodalit birimi (veya β kafesi), A, X ve Y zeolitlerinin karakteristik özelliğidir ve hem altı hem de sekiz halkanın kübik sekizyüzlü formunda düzenlenişiyle meydana gelmektedir [23].

Herhangi bir zeolit dörtyüzlü çatısı, yapısal ve kimyasal olarak kanal katyonları ve su moleküllerinden çok daha fazla katı ve karardır. Zeolitler susuzlaştırılabilirler ve içlerindeki katyonu değiştirebilirler. Bu durum zeolitlerin endüstriyel uygulamalar için neden bu kadar önemli olduklarını açıklamaktadır [20].

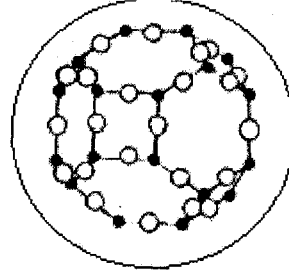
Sodalit Birimi

o : Oksijen
• : Si veya Al

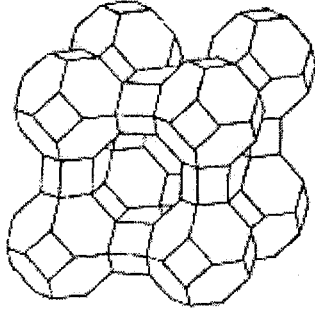
Ölçek



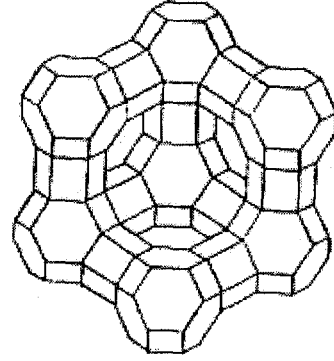
Büyütülmüş Ölçek



A Zeoliti



Fojasit



Şekil 2.3 Sodalit kafesinin bileşimi ve sodalit yapıları. A zeoliti ve fofasit zeoliti (X ve Y zeolitleri) [23]

Son zamanlarda zeolit minerallerinin tanımlanmasında daha geniş bir tanımlama kullanılmıştır. Hey [24], zeolitlerin genelde ek çatı konumlarında yerleşen gevşek bağlı alkali ve/veya toprak alkali katyonları ve su molekülleri ile alümina silikat bir yapıya sahip olduklarını açıklamıştır. Fakat yakın zamanlarda Si ve Al'dan başka elementler de bulunan dörtyüzlü konumlara sahip olan sentetik zeolitler üretilmiştir. Üstelik OH grubu ile, dörtyüzlü çatının kesilmiş olduğu bazı mineraller bulunmuştur. Ayrıca yükü dengelenmiş çatı ile büyük kovukları ve/veya kanalları olan ve ek çatı katyonlarına ihtiyacı olmayan dörtyüzlü çatılara sahip olan bazı yapılar bulunmuştur. Böyle “zeolite benzer” malzemeler bulunduğu için, zeolitler üzerinde çalışan alt komite IMA CNMMN, zeolit minerallerinin tanımını tekrar gözden geçirilmesini önermiştir. Buna göre; zeolit minerali, her biri bir katyonu çevreleyen dört oksijen atomundan meydana gelen

birbirleriyle bağılı dörtyüzlü çatı tarafından karakterize edilen yapı ile kristal bir maddedir. Bu çatı, kanalların ve kovukların oluşumunda açık kovuklar içermektedir. Bu kısımlarda, genellikle su molekülleri ve ek çatı katyonları bulunmaktadır. Kanallar dışardan gelebilecek konuk atomların geçmesine izin verecek kadar yeterli genişliktedir. Sulu fazlarda, çoğunlukla 400 °C'nin altındaki sıcaklıklarda susuzlaşma meydana gelmektedir. Çatı (OH, F) grupları ile kesilebilir; Bu durum komşu dörtyüzlü tarafından paylaşılmayan dörtyüzlünün tepesinde meydana gelmektedir. Zeolitlere bu daha genel olan bakış açısı, kimyasal bileşimde herhangi bir sınırlama getirmemektedir [20].

2.2 Sınıflandırma

Zeolitler, genellikle üç değişik şekilde sınıflandırılırlar. Bunlardan ikisi özellikle kristal yapının tanımlanmış olan kısımlarına bağılıdır. Buna karşılık üçüncüsü daha tarihsel bir temele sahiptir. Aynı grup içerisinde benzer özelliklerdeki (örneğin morfoloji) zeolitler yerleştirilmiştir. Mineralin fiziksel özellikleri kristal yapısıyla bağılantılı olacağı için bu üçüncü sınıflandırma da dolaylı olarak zeolitin kristal yapısına bağılıdır.

Birinci tip sınıflandırma, çatı topolojisine bağılı olan sınıflandırmadır. Birbirinden farklı olan çatılara üç harften oluşan bir kodlama yapılmaktadır. Örneğin höylandit ve klinoptilolit çatısı benzerdir. HEU çatı kodu, bu iki zeoliti belirtir. Höylandit, klinoptilolitten önce keşfedildiği için bu isimlendirmede ona öncelik verilmiştir ve kodlama yapılırken isminin ilk üç harfi kullanılmıştır. Kanal içindekiler değişebileceği için, çatı topolojisine bağılı olan bir sınıflandırma mantıklıdır. Bu sınıflandırma şeması, asıl ilgi alanı katyon değişimi ve sentetik zeolitlerle ilgili olan zeolit araştırmacıları için kullanışlıdır.

Yapı kodlarıyla birleşen bir başka yapısal taraf, 1000 Å³ başına T atomlarının (Al veya Si) bir sayısı olan çatı yoğunluğudur. Çatı yoğunluğu ne kadar düşükse, yapının daha büyük bir kısmında boşluklar ve kanallar bulunur. Meier ve arkadaşları, çatı yoğunluğunun 21'den daha düşük olmasını öngörmektedir [20].

İkinci tip sınıflandırma, ikincil yapı birimlerine (SBU) dayalı olan sınıflandırmadır. Zeolitler için birincil yapı birimi dörtyüzlüdür. SBU'lar dörtyüzlülerin geometrik olarak düzenlenmiş halidir. Burada silikat morfolojisi ile olan benzerlikten yararlanır. Silikat minerallerinde dörtyüzlüler; halkalar, zincirler, tabakalar veya çatılar gibi gruplar içerisinde düzenlenebilmektedir. Bu nedenle silikat mineralojisinde, bu SBU'ların her birini göz önüne alırız. Çünkü silikat mineralleri, çoğunlukla bu SBU modelinde ihmal edilen ilaveten polihedral birimlerden oluştukları için bu basitleştirme tam olarak doğru değildir. Zeolitlerde dörtyüzlü gruplar da çatı içindedir. Zeolitlerin çok çeşitliliği, SBU içinde bağlı olan TO_4 dörtyüzlüsünün farklı düzenlenişleriyle mümkün olmaktadır. Bu dörtyüzlüler birbirleriyle çok sayıda üç boyutlu ağ yapılar oluştururlar. En basit iki SBU, dört ve altı dörtyüzlü halkalardır. Diğerleri 16 T atomuna kadar daha geniş tek ve çift halkaları içermektedir. Birim hücre, daima SBU'ların tam sayısını belirtir. Bu nedenle bu SBU'ların zeolitin morfolojisini kontrol etme eğiliminde olmaları doğaldır [20, 24].

Breck [25], SBU geometrisine bağlı olarak zeolitlerin yedi ana grubunu belirtmiştir. Örneğin höylandit (HEU), klinoptilolit (HEU), stilbit (STI) ve brewsterite (BRE) içeren 7. grup zeolitleri ($T_{10}O_{20}$), doğada yassı (masa gibi düz) olmaya meyillidirler. Oluşumları SBU'ları ve kanallarının yönelimi tarafından sırasıyla açıklanmaktadır. Örneğin höylandit içindeki c-eksenine paralel olan kanallar, (010) boyunca mineralin kolaylıkla kırılmasına izin vermektedir. Böylece mükemmel düz bir (010) yarılmaları elde edilmektedir. Dolayısıyla SBU'lar, kristal yapının yanında mineralin dış morfolojisinin anlaşılmasına da yardım etmektedir [20].

Üçüncü tip sınıflandırma, zeolitlerin keşfedilmelerine ve adlandırmalarına dayalı olan bir kısım tarihsel bilgiye bağlı olan ve bunun yanında Breck'in [25] SBU sınıflandırmasına benzeyen sınıflandırmadır: Bu sınıflandırma, özel SBU'lara sahip olan ve çoğunlukla jeologlar tarafından yaygın olarak kullanılan zeolit grubu isimlerinin bir bileşimini kullanmaktadır. Bu sınıflandırma, Gottardi ve Galli [17] tarafından kullanılan bir sınıflandırmadır (Çizelge 2.1).

Zeolitleri araştırarak olan yeni araştırmacılar için bu sınıflandırma şemaları çok karışık bulunabilir. Her şema, bir kısım bilim adamı tarafından

kullanılmaktadır; Yapı kodları ve SBU'lar, daha çok zeolit araştırıcıları tarafından kullanılmaktadır (hem kristal bilimciler hemde mineraloglar tarafından). Oysa Gottardi ve Galli'nin grup isimleri, jeologlar için daha kullanışlı olup mineraloglar için ise tanımlayıcıdır. Armbruster ve Gunter [20], kanalların sayısına, büyüklüğüne ve yönelimlerine bağlı olan dördüncü bir sınıflandırma şeması oluşturmayı düşünmüşlerdir. Ancak zeolitlerin sınıflandırma şemalarını daha çok karmaşık yapmamak için Gottardi ve Gali [17] sınıflandırmasında çok az değişiklik yapma yoluna gitmişlerdir [20].

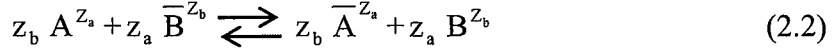
2.3. İyon Değişimi

Tipik bir "iyon-değişimi" mekanizması, çözeltideki bir iyonun başlangıçta "iyon değiştirici" olarak davranan bir katıya bağlı olan benzer yüklü bir iyonla değiştirildiği tersinir bir kimyasal reaksiyondur. Zeolitlerin söz konusu olduğu durumdaki iyon değişimi, çözünen A^{Z_a} ve B^{Z_b} katyonlarının bulunduğu ikili bir

Çizelge 2.1. Zeolitlerin sınıflandırılması [17]

Grup Adı	Zeolitler
Lifli Zeolitler (T_5O_{10})	Natrolit, Tetranatrolit, Paranatrolit, Mesolit, Skolesit, Tomsonit, Edingtonit, Gonnardit
Tek Bağlantılı 4-halkalı zincirler (Tek 4-halkalı)	Analsim, Warakit, Viseyit, Hsianghuyalit, Lamondit, Leonhardit, Yugawaralit, Roggiyanit
Çift Bağlantılı 4-halkalı zincirler	Gismondin, Garronit, Amisit, Gobbinsit, Filipsit, Harmotom, Merliyonit, Mazzit, Paulingit
6-halkalı(Tek ve Çift 6 halkalar)	Gmelinit, Şabazit, Wilhendersonit, Levynit, Erionit, Ofretit, Fojasit,
Mordenit Grubu (T_8O_{16})	Mordenit, Dakhiorit, Epistilbit, Ferrit, Bikitait
Höylandit Grubu ($T_{10}O_{22}$)	Höylandit, Klinoptilolit, Stilbit, Stellerit, Barrerit, Brewserit
Bilinmeyen Yapılar	Kovlesit, Goosekrekite, Partheyit

işlem için hemen hemen bir katyon değişimi reaksiyonudur.



Burada $z_{a,b}$, her katyonun değerliliğini; \bar{A} ve \bar{B} , katıdaki değişebilir katyonları göstermektedir (ör. $2 Na^+ + \bar{Ca}^{+2} \rightleftharpoons 2 \bar{Na}^+ + Ca^{+2}$).

İkili değişim, esas olarak belirlenen bir sıcaklıktaki ve çözelti normalitesindeki dengeyi tanımlayan bir iyon değişimi izotermi tarafından tanımlanabilir ve daha çok seçicilik katsayısı cinsinden A iyonu için B iyonuna dair zeolit "seçiciliği" ya da tercih biçimi esas alınarak açıklanabilir [26].

2.4. Kullanım Alanları

Zeolitlerin genel kullanım alanlarını dört ana başlık altında toplamak mümkündür.

Adsorbanlar, kurutucular ve ayırma işlemleri uygulamaları: Gazların arıtılmasındaki, kurutucu olarak kullanılmalarındaki ve dallanmış parafinlerden n-parafinlerinin ayrılması ile onun izomerlerinden p-ksilenin ayrılması gibi önemli ayırma işlemlerindeki uygulamaları kapsamaktadır [27]. Kükürtlü hidrojen karbondioksit gibi gazlar, petrol ve petro kimya ürünlerinden zeolitler kullanılarak arıtılabilir. Hava kirliliğinin kontrolü (baca ve egzoz gazlarından NO_x ve SO_x tutularak ayrılması), biogazın saflaştırılması, güneş enerjisini depolama-soğutma işlemleri, parçalanma ürünü gazların kurutulması, civa, fosfor gibi buharların giderilmesi ve çift camlı pencerelerde nem tutucu olarak kullanılmaları yine arıtma işlemi uygulamalarıdır. Zeolitler depolanması güç olan gazların (metan, hidrojen, doğal gaz gibi) adsorplanarak depolanmasında da kullanılmaktadır [28].

Katalizör uygulamaları: Petrol rafinerisi, Petro kimya üretimi gibi uygulamaları içermektedir. Petrol rafinerisi alanında en geniş uygulama alanına katalitik kraking sahiptir. Bunu hidrokraking katalizörleri izlemektedir. Diğer katalizör uygulamaları hidrojenleşme, izomerleşme ve parafin ayrılması gibi işlemlerdir [27].

Deterjan uygulamaları: Deterjan katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Zeolitlerdeki iyon değişimi özelliğinden, suyun sertliğini giderici bileşen olarak

deterjan üretiminde yararlanılmaktadır. Kaliteli bir çamaşır yıkamak için, deterjanlarda kullanılan ve çevreye çok zarar veren suyun sertliğini giderici bir madde olan polifosfatlar yerine zeolitler kullanılarak çevre kirliliği önlenmektedir [29].

Diğer uygulama alanları: Doğal ve sentetik zeolitlerin sayısız uygulama alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; atık suların arıtılması, nükleer atıkların arıtılması, tarım ve hayvancılık alanındaki uygulamalardır. Hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda tıpta da birçok uygulama alanı bulmuştur [27].

3.KLİNOPTİLOLİT

3.1. Tanımlanması

Klinoptilolit en çok bilinen zeolit türü olmamakla birlikte en kullanışlı olan ve doğal olarak oluşan türler arasında toprakta en bol bulunan mineraldir. Klinoptilolit, değişime uğramış volkanik tüflerde, tüflerden oluşmuş tortularda, tuzlu göllerde ve deniz tortularında bulunan yaygın bir zeolittir [30]. Camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi (devitrifikasyon) şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır. Tüfler volkanik tüflerdir. Camsı yapılar, sıcakta tuzlu sularla reaksiyona girince kristal malzemelere dönüşür. Klinoptilolit, volkanik kayalar içinde de basalt, rilyolit ve andesit şeklinde oluşmaktadır. Derin denizlerde değişik bir şekli olan filipsit şeklinde, çökelti halinde borat mineralleri ile birlikte oluşmaktadır. Ekseriyetle kil ve benzer yoğunluklu diğer silikat ve alümino silikat fazlar ile birleşmiş küçük kristaller (0.1-100µm) formunda tortu kayalarının (tüflerinin) özel tiplerinde bulunmaktadır. Ancak santimetre-ölçekli tek kristaller bile, doğal hidrotermal çözeltilerden kor kayaçların kovuklarında oluşmaktadır. Klinoptilolit'in latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir. Dünyanın bazı bölgelerinde büyük tabakalar halinde oluşmaktadır. HEU-tipi zeolitleri içeren tüfler (zeoliferous kayaları) USA, Japonya, daha önceki Sovyet Birliği, Macaristan, Bulgaristan, Avustralya, Çin, İtalya, Yunanistan ve Meksika gibi birçok bölgelerde büyük tortular oluştururlar ve birçok ticari uygulamalar ile ucuz endüstriyel mineraller sağlarlar [26, 31, 32].

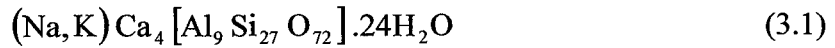
Klinoptilolit, höylandit ile çok yakın iki mineral türüdür ve birbirlerine karıştırılmaktadır. Farklılıkları, klinoptilolit'in potasyum miktarının bir miktar daha yüksek, silis miktarının ise çok daha fazla olmasıdır. Bazı mineraloglar bu ikisinin aynı mineral olarak değerlendirilmesi gerektiğini savunmaktadır. Ana farklılık Si/Al oranıdır [31]. Ortak HEU çatı topolojisi ile höylandit ve klinoptilolit, daha önceleri ısı işlemleri üzerindeki ve kimyasal bileşenleri üzerindeki davranışlarına bağlı olarak ayırt ediliyordu. Ancak Uluslararası Mineraloji Topluluğu (IMA)'nın yeni mineraller ve mineral isimleri üzerinde

çalışan Zeolit Alt Komitesi, "höylanditi özel çatı topolojisine sahip olan zeolit minerali grupları ve Si/Al oranı < 4 olarak tanımlarken klinoptiloliti ise höylandit ile aynı çatı topolojisine sahip olan zeolit minerali grupları ve Si/Al ≥ 4 olarak tanımlamıştır". Höylandit, tipik olarak Ca bakımından daha zengindir. Buna ilaveten Passaglia ve Sheppard [33], birçok zeolit numunesinin kimyasal parametreleri ve/veya termal davranışları temel alınarak klinoptilolit ya da höylandit olarak tanımlanmalarına rağmen, birçok tanımlamanın sadece oluşumlarına bağlı olduğunu ileri sürmüşlerdir; tortu (sedimentary) kayalarındaki (çoğunlukla ticarileşmiş) numuneler için "klinoptilolit" ismi kullanılırken "höylandit" ismi kor kayaçlarının kovuklarındaki numuneler için kullanılmıştır [26, 34].

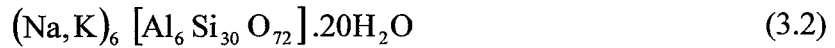
3.2.Kristal Yapısı

HEU-tipi zeolitlerin kristal yapısı , birincil yapı birimleri (PBUs) TO₄ dörtyüzlüsü (T=Si, Al) yoluyla oluşan esas olarak 4-4-1 tipi ikincil yapı birimlerini (SBU) içeren üç-boyutlu alüminosilikat çatı tarafından karakterize edilmektedir. Höylandit tipinin zincire-benzer yapı alt-birimleri (SSUs), bu SBU'lardan meydana gelmektedir ve daha çok (010) düzlemlerine paralel yapı "tabakalarının" oluşumu için 4.5²-tipi SSU'lar yoluyla birleşmektedir. Bu yapının alt-birimlerinin mesafeye ilgili düzenlenişi için çatı, hareketli su molekülleri ile bileşen başarılı konuk ek-çatı/değişebilir katyonların çatı gözenek sistemini barındırmaktadır. Yapı çatısı içindeki mikrogözenekleri (kanalları) oluşturan daha geniş sekiz ve on kenarlı halkaları içermesinin yanında, daha dar dört ve beş kenarlı halkaları içermektedir [26].

Höylandit zeoliti,



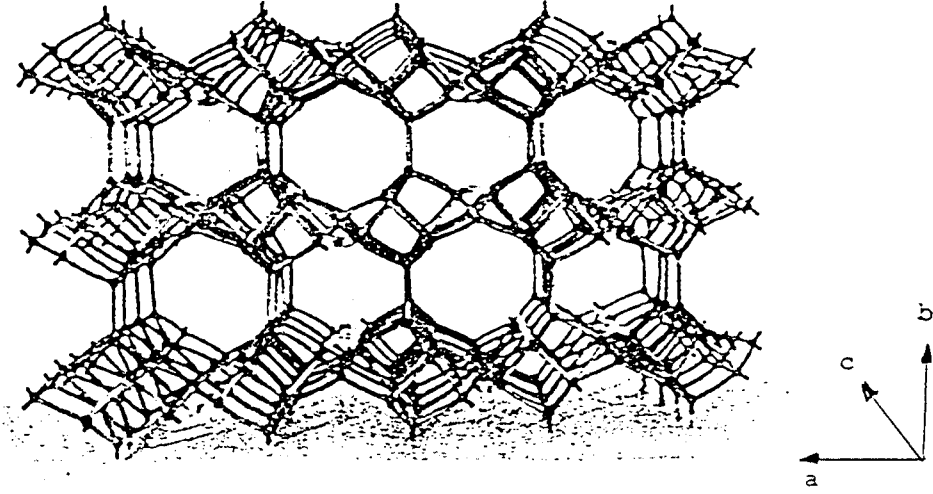
genel formülüne sahiptir. Klinoptilolit daha az Al ile benzer bir çatıya $[\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}]^{\text{f-}}$ sahiptir. Klinoptilolitin genel formülü ise,



olarak yazılabilir. Klinoptilolit, höylanditten daha az H₂O içermektedir. Ca⁺² ve Mg⁺² gibi iki değerlikli katyonlar, genellikle Na⁺ ve K⁺ gibi tek değerlikli katyonlardan daha büyük hidrasyon (su tutma) kürelerine sahip olmaktadır. Bu nedenle iki değerlikli katyonlara sahip olan zeolitlerin kanalları, tek değerlikli kanal katyonlarına sahip olan zeolitlerin kanallarından daha fazla H₂O'ya sahip olmaktadır. Bir Ca⁺², iki Na⁺'dan daha az yer kaplayacağı için de, kanallarda daha fazla boşluk olacaktır [34].

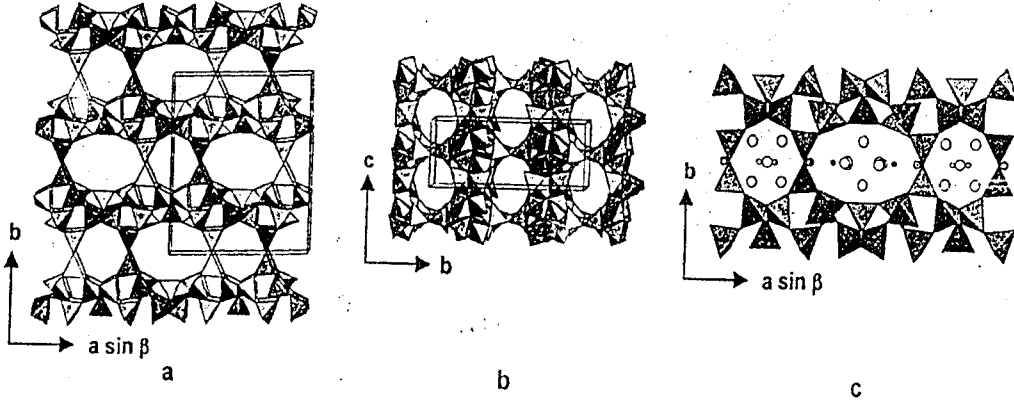
Klinoptilolitin yapısı höylandite çok benzemekte ve tabakalı yapıdadır. Her ikisi de tektosilikat yapıdadır ve her oksijen ya silis yada alüminyum iyonu ile çevrilmiştir. $[Al + Si]/O = 1/2$ 'dir. Höylandit ve klinoptilolitin kristal yapıları çoğunlukla monoklinik, uzay grubu C2/m, a= 17,7 Å, b=17,8 Å, c=7,4 Å, $\beta=116,4^\circ$, Z=1 olarak tanımlanmaktadır. Fakat Cm ve C1 gibi daha düşük olan simetriler de açıklanmıştır [31, 34]. Tabakalar birbirlerine birkaç yerinden bağlıdır ve araları oldukça açıktır. Klinoptilolitte dört, beş ve altı kenarlı halkaların oluşturduğu tabakalar, ac düzlemi üzerinde olup oksijen köprüleriyle birbirlerine bağlanmışlardır. Bu halkalar istiflenerek tabakaları oluşturur, tabakalar da istiflenerek kristal içinde kanal ve boşlukları oluşturur. Klinoptilolitte 8-10 kenarlı halkaların oluşturduğu tabakalar ise, ab düzlemi üzerinde olup oksijen köprüleriyle birbirlerine bağlanmışlardır. Bu bağlanmalar sonucunda tabakalar arasında iki boyutlu, kesişen kanallar meydana gelir. Klinoptilolit ilk olarak höylandit için karakterize edilen iki boyutlu (2-D) mikrogözenekli kanal sistemine sahiptir. Kanalların boyutları, bazı molekülleri geçirip bazılarını geçirmediği için kimyasal elek görevi görmektedir. Zeolitin yapısını, bir evin yapısına benzetebiliriz. Evin yapısındaki gibi zeolitin yapısında da kapılar, pencereler, duvarlar ve tavan vardır. Evin içindeki eşyalar ve insanların yerini de su ve iyonlar almıştır. Bunlar zaman zaman yapıdan çıkar ve tekrar yapıya girerler. Klinoptilolitin üç boyutlu kristal yapısı Şekil 3.1'de görülmektedir [3, 11, 31].

Höylandit grubu zeolitleri olan klinoptilolit ve höylandit, aynı çatı topolojisine (yapı kodu HEU) sahiptir. Bu grubun zeolitleri için yapı blokları, a-



Şekil 3.1. Klinoptilolitin üç boyutlu kristal yapısı [3]

eksenine paralel hareket eden $T_{10}O_{20}(Al, Si)O_4$ dörtyüzlüsünün zincirleridir. Bu zincirler, üç farklı yapı topolojisini oluşturmak için (010) düzleminde sırayla çapraz bağlanmışlardır (Şekil 3.2). Bu çapraz bağlanmalar, hepsi birbirine bağlı olan ve (010) düzleminde bulunan birçok kanal tipinin oluşmasını sağlamaktadır. Bu grubun zeolitleri, tabular (yassı, masa gibi düz) doğasına sahiptir. Bu doğa, $T_{10}O_{20}$ zincirlerine bağlı olan ve a-eksenine paralel olan çok katı bir yapıdan oluşmaktadır. c-eksenine paralel olan çapraz bağlanmalar, b-eksenine paralel olan çapraz bağlanmalardan daha kuvvetlidir. Bu nedenle, bu gruptaki zeolitlerin hepsi düz morfolojiye sahip ve b-ekseni yönünde yapı sağlam olmadığı için genelde mükemmel bir (010) yarılmayı göstermektedir. HEU-tipi, örgü içinde birbirleriyle bağlanmış iki farklı mikro gözenek sistemini içerir. Birincisi A- ve B-tipi kanallardan, ikincisi ise C-tipi kanallardan oluşmaktadır. Hepsi (Şekil 3.2a ve b), (010) düzleminde bulunan bu kanallar birbirleriyle kesişmektedirler. İskelet yapı birbirine paralel olan on-kenarlı A- ve sekiz-kenarlı B-kanallarından ve bunlarla kesişen sekiz-kenarlı C-kanalından oluşmaktadır. A-kanalı ve B-kanalı, c-eksenine paraleldir. C kanalı ise, a-eksenine paraleldir [3]. Kanalların serbest boyutlarının sırası ile, $4,4 \times 7,2 \text{ \AA}$ ve $4,0 \times 5,5 \text{ \AA}$ ve $4,1 \times 4,0 \text{ \AA}$ olduğu belirlenmiştir [13, 35].

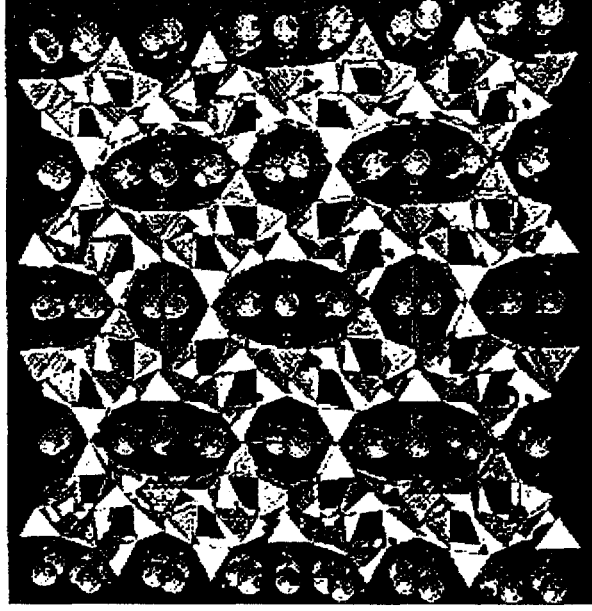


Şekil 3.2. Höylandit yapısı (HEU çatısı) (a) b-ekseni ile dikey c-eksenine yatay olan A(001) izdüşümü, [001] kanallarının bir grubundan oluşmuş olan eliptik 10-kenarlı A kanallarını ve yanında [001] boyunca daha küçük olan B kanallarından oluşan dairesel 8-kenarlı halkaları göstermektedir. (b) c-ekseni ile dikey a-eksenine yatay bakan A(100) izdüşümü, [100]'a paralel olan C kanallarını gösterir ve eliptik 8-kenarlı halkalardan oluşmaktadır. (c) b-ekseni ile dikey c-eksenine yatay bakan A(001) izdüşümü üç farklı katyon konumunu ve H₂O moleküllerini göstermektedir. A kanalı (eliptik halkalar), iki farklı metal konumuna sahiptir. Küçük siyah noktalar, genellikle Na⁺ bulunan kanal katyonu konumudur. Daha büyük olan gri-gölgeli atomlar, normalde K⁺ bulunan daha az olarak yerleşilen katyon konumudur. Daha küçük olan B kanalındaki küçük beyaz daireler, genelde Ca⁺² bulunan konumdur. Daha büyük olan beyaz daireler, H₂O moleküllerinin konumlarıdır. A kanalındaki su moleküllü konumları, kısmen doludur ve bu su konumları ,höylandit ve klinoptilolit için değişkendir [20]

HEU-tipi yapının c-eksenine paralel olan yapısı Şekil 3.3'de daha açık olarak görülmektedir.

3.3.Katyon Konumları

Bütün araştırmacılar tarafından, iki esas kanal katyon konumu açıklanmıştır. Ayrıca başka araştırmacılar tarafından da en az ikiden fazla, daha az olarak yerleşilen katyon konumu açıklanmıştır. Bu konumlar genellikle Na⁺, Ca⁺²,



Şekil 3.3. C-eksenine paralel HEU-tipi çatının çok yüzeyli (polihedral) modeli. Büyük açık gri küreler, on-kenarlı A- ve sekiz-kenarlı B-kanallarındaki ek-çatı katyonlarını gösterir. Küçük koyu gri küreler, H₂O molekülleridir. Ayrıca birim hücre şekli görülmektedir [26]

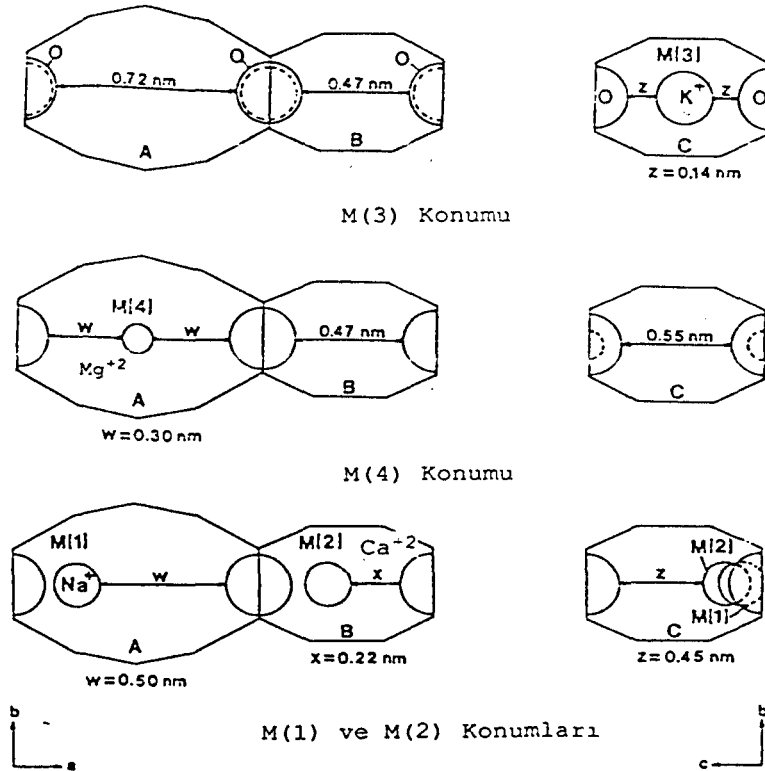
K⁺ ve Mg⁺² içermektedir. Na⁺ ve K⁺, ekseriyetle A ve C kanallarının kesişimi yakınındadır. Ca⁺², B kanalı içindedir. A kanalı içindeki Na⁺ konumu, sıklıkla Ca⁺² da içermektedir. Oysa B kanalı içindeki Ca⁺² konumu, genellikle Na⁺ içermez. K⁺ ve Na⁺, yakın konumlarda bulunmazlar. Ancak K⁺, C kanalı içinde daha çok merkezdedir. K⁺ ve Na⁺,un her ikisi de, çatıya olan uzaklıkları ile ayırt edilebilmektedir (Şekil 3.2c). Na⁺, Ca⁺² ve K⁺ iyonları, C2/m yada Cm simetrisinde mevcut olan (010) ayna düzlemi üzerindedirler ve bu iyonlar, hem çatı oksijenleri ve hem de kanal H₂O molekülleri ile bağlantılıdır. Na⁺, dört çatı oksijeni ve etkin olarak düzensiz olan ve kısmen yerleşik durumdaki beş kanal molekülü ile dokuz bağlantılıdır. Oysa Ca⁺² ve K⁺,un her ikisi de dört çatı oksijeni ve dört kanal su molekülü ile sekiz bağlantılıdır. Mg⁺², A kanalının merkezindedir ve sadece düzensiz olan altı su molekülüyle bağlantılıdır. Höylendit ve klinoptilolit, ek-çatı katyonu kimyasının ve hidrasyon durumunun bir fonksiyonu olarak farklı su miktarları içermektedir. B kanalı içerisindeki su molekülleri (Ca⁺²

ile bağlantılı, Şekil 3.2c), genellikle tamamen yerleşik durumdadır. Oysa A kanalı içindeki su molekülleri genelde kısmen yerleşik durumdadır [34].

Klinoptilolitin değişebilir katyonlarından olan K^+ , Na^+ ve Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının konumları şekil 3.4'te açıkça görülmektedir. K^+ iyonu; M(3) konumunu (C kanalı), Mg^{+2} iyonu; M(4) konumunu (A kanalı), Na^+ iyonu ; M(1) konumunda (A kanalı) ve Ca^{+2} iyonu ise M(2) konumunda (B kanalı) bulunduğu belirtilmiştir [36, 37].

3.4. Sorpsiyon Özellikleri

Klinoptilolitin sorplayıcı olarak kullanımının değerlendirilmesinde, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey alanı belirleyici bir role sahiptir. Doğal zeolitler sentetik zeolitlere kıyasla, düşük yüzey alanına ve küçük gözenek büyüklüğüne sahip olduklarından, sorpsiyon kapasitelerini artırmak için modifikasyon çalışmaları



Şekil 3.4. Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları [3]

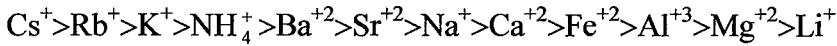
düzenlenmektedir. HEU-tipi yapılar, % 35 toplam gözenek hacmi ile oldukça “açık” yapıya sahiptirler. Bu nedenle, özellikle kanallara girmek için yeterince küçük olan azot, su, karbonmonoksit, amonyak, metan ve pridin gibi gaz şeklindeki moleküllere doğru bu mikrogözenekli katuların sorpsiyon özellikleri artmaktadır. Büyük hacimlerdeki iç yüzey alanına sahip olmaları, zeolitlerin sorbent olarak kullanıldıkları uygulamalarda en çok istenen karakteristiklerinden birisidir. Zeolit kristallerinin toplam gözenek hacmi, alüminosilikat çatının kristallografik düzenlenişi ve özellikle 1000 Å başına T (Al veya Si) atomlarının sayısı olan çatı yoğunluğu ile ilişkilidir. Ancak zeolit çatının kimyasal bileşimi (Si/Al oranı, 3-5 aralığında), zeolitlerin katyon-değişimi kapasitesi (KDK) olarak açıklanan iyon değişimi özelliklerini düzenlemektedir. Oldukça düşük Si/Al oranı ve bunun sonucunda artan KDK, sulu çözeltilerden çözünen bağlı katyonlar için HEU-tipi zeolitleri avantajlı kılmaktadır. Özellikle de HEU-tipi yapının modifiye edilmesiyle, zeolit tarafından çözeltiden sorplanan katyonların HEU-tipi yapı ile etkileşmesi ilgi çekici bir olaydır. Örneğin, metalik katyonların (çoğunlukla ağır metallerin) HEU-tipi yapı ile etkileşmesi, çevre teknolojisi (atık suların temizlenmesi) ve bazı endüstriyel uygulamalar için büyük öneme sahiptir. Çözünen metalik katyonlar, HEU-tipi zeolit kristalleri ile etkileşirler ve daha sonra genel olarak “iyon-değişimi” olarak adlandırılan bu farklı sorpsiyon mekanizması yoluyla çözeltiden uzaklaşırlar. İyon-değişimi yoluyla HEU-tipi zeolit kristalleri tarafından sulu çözeltilerden metalik katyonların sorpsiyonunun, hem çözelti hem de katının fizikokimyasal özelliklerine karşılık gelen faktörlerin birleşimi tarafından etkilendiği görülmüştür [26, 38].

Asitler ile modifikasyonda, yapıdaki katyonlar H^+ ile yer değiştirerek zeolitın yüzey kimyasında değişikliğe sebep olur. Bu değişiklik de adsorpsiyon sırasındaki adsorban-adsorplanan etkileşimlerini değiştirerek bazı moleküllerin adsorpsiyonunu seçici bir şekilde hızlandırır. Ayrıca yapıdan uzaklaşan katyonlar, zeolitın mikrogözenek alan ve hacimlerinde artışa neden olarak zeolitın daha fazla madde adsorplamasını sağlar [39].

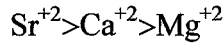
3.5.Katyon Seçiciliği

Klinoptilolitin değişim konumları genellikle Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} katyonlarına aittir. Klinoptilolitin bu değişim konumlarında bulunan katyonlar, iki değerlikli katyonlara kıyasla tek değerlikli katyonlar ile 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 ilgi göstermektedir [40 – 42]. Öncelikle iyon-değişimi, sıcaklığa, çözeltilinin pH'na, konsantrasyonuna ve özellikle de zeolitin kanalları ile bağlantılı olarak çözünen iyonların hidratlanmış iyonik çapına bağlıdır. Örneğin Cs^+ (iyonik yarıçap 1,69 Å ve hidratlanmış yarıçapı 3,29 Å), Li^+ (iyonik yarıçapı 0,60 Å ancak hidratlanmış yarıçapı 3,8 Å)'den daha kolaylıkla hatta Be^{+2} (iyonik yarıçapı 0,31 Å ve hidratlanmış yarıçapı 4,59 Å)'dan çok daha fazla kolaylıkla değiştirilir [26]. Klinoptilolit çatısı, benzer değerlikli katyonlar arasında daha düşük su tutma enerjisine sahip olan katyonları değiştirir. Bu nedenle hidrasyon kabuğu, kolaylıkla ayrılır ve zeolit çatısı içindeki negatif yüklü konuma daha yakınlaşması için katyona (örneğin pozitif yüke) imkan sağlar.

Ames, tarafından yapılan deneyler sonucunda klinoptilolitin katyon seçiciliği sıralaması;



şeklinde verilmiştir [43]. Ames, iki değerlikli katyonlar için klinoptilolitin seçicilik sıralamasının, katyonların hidrasyon enerjisinin artması ile azaldığını belirtmiştir [42]:



Klinoptilolitin iyon değişimiyle ilgili özellikleri, kirliliğin azaltılması alanındaki uygulamalarıyla bağlantılıdır. Bu alandaki uygulamaların büyük çoğunluğu, sulu çözeltilerdeki büyük katyonların seçici olarak değişimi esasına dayalıdır. Klinoptilolit üzerindeki tek değerlikli katyonların değişimi, büyük

katyonlara doğru açık bir seçicilik göstermektedir [44]. Bu özellik, deniz suyundan K^+ 'nın uzaklaştırılması için uygulanmaktadır. Benzer şekilde, klinoptilolit tek değerlikli katyonlara doğru olan seçiciliği, NH_4^+ , Ag^+ ve Hg^+ iyonlarının uzaklaştırılması için çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Klinoptilolit katyon değişimi yoluyla, özellikle kirli atık sulardaki NH_4^+ ve atık radyoaktif sulardaki Cs^+ uzaklaştırılmıştır [45].

3.6.Kullanım Alanları

Klinoptilolit büyük gözenek hacmi, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve kimyasal olarak nötral yapısı nedeni ile birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Günümüzdeki esas kullanım alanı iyi bir adsorban olarak. Katalizdeki uygulaması ise oldukça sınırlıdır.

Adsorpsiyon ve iyon değişimi özellikleri nedeni ile gaz temizliğinde, kurutulmasında, çeşitli gazların ayrımında, doğal gazın arıtılmasında, atık su ve radyoaktif atık temizlemede, baca gazı saflaştırması proseslerinde ve hayvan besiciliğinde kullanılmaktadır. Çoğunlukla doğal/atık gaz akımlarından su ve karbondioksiti uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Su sorpsiyonu, zeolitlerin en önemli karakteristiklerinden birisidir ve bu nedenle kurutucular olarak kullanılmaktadırlar. Su molekülleri, mikrogözeneklerin içerisine nüfuz ettiği için genellikle zeolitlerin serbest boşluk alanı veya boşluk hacmi, adsorplanan su miktarı ile tanımlanmaktadır. Yüksek su kapasitesi, genellikle kurutucular olarak göz önüne alınan materyallerin etkili bir performansla sahip olabilmeleri için önemlidir.

Ayrıca doğal zeolitlerin medikal yönde kullanımına yönelik umut verici çalışmalar yapılmaktadır. Doğal zeolitler mide asitinin dengelenmesinde ve ülseri tedavi etme amacıyla kullanımında, sulu ortamlardaki (asidik, bazik) kimyasal davranışları ve dayanıklılıkları nedeniyle özel bir öneme sahiptirler [38, 39, 46].

4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon terimi, 1777 yılında Fontana ve Scheele [47], tarafından saptanan bir olay olan komşu katı yüzeylerindeki gaz moleküllerinin konsantrasyonlarında meydana gelen artışı tanımlamak için 1881'de Keyser tarafından kullanılmıştır. Zeolitlerdeki adsorpsiyon olayı, ilk olarak 1910'da Grandjean tarafından açıklanmıştır ve daha sonra 1925'te Weigel ve Steinhof, 1926'da McBain, 1929'da Sameshina ve 1934'de Tiselius tarafından araştırılmıştır. Zeolitlerin "moleküler elekler" olarak adlandırılmaları fikri, moleküler adsorpsiyon olayında zeolitlerin boyut seçiciliğini tanımlamak için 1932 yılında McBain tarafından ortaya atılmıştır [48, 49]. Bu terim daha sonra seçici adsorplayıcıların hepsi özellikle doğal ve sentetik zeolitler için kullanılmıştır ve kullanılmaktadır. Barrer'in [50], zeolitlerin adsorpsiyon özellikleri üzerindeki çalışmalarının yayınlanmasının ardından, zeolitlerin adsorplayıcı malzemeler olarak endüstride kullanılmasına başlanmıştır [51].

Adsorpsiyon (gaz ya da katının iç yüzeyindeki pozitif adsorpsiyon), iç yüzey bir tabakadaki bir ya da daha çok bileşenin zenginleştirilmesi olayıdır [52]. Adsorpsiyon ayırma işleminin gelişimi için öncelikle aranan faktör, belirlenmiş bir zaman dilimi içerisinde ekonomik olarak arzulanan ayırma işlemini başarabilmek için yeterli seçiciliğe, kapasiteye ve kararlılığa sahip olan bir adsorplayıcı olmaktır. Bir adsorplayıcının pratikte kullanışlı olabilmesi için uygun büyüklükteki bir adsorplama kapasitesine sahip olması gereklidir. Aksi takdirde ayırma işlemi için istenen donanımın büyüklüğü, ekonomik boyutta olmayacaktır. Adsorplayıcıda istenen kapasitenin sağlanabilmesi için, çok özel bir yüzey alanına sahip olması gereklidir. Ayrıca mükemmel gözeneklere (mikrogözeneklere) sahip olan çok fazla gözenekli bir malzeme istenir. Zeolitler mikrogözenekli bir kristal yapıya sahip olmaları nedeniyle adsorplayıcılar sınıfı için eşsiz bir uygunluğa sahiptirler [2]. Mikrogözeneklerdeki adsorpsiyon olayı, makrogözenekli ve gözenekli olmayan (non-porous) adsorplayıcılardan farklıdır. Çünkü mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon kanal çapları, adsorplanan moleküller ile kıyaslandığı için mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon yüzey işleminden çok hacim dolumu işlemidir. Dubinin, Serpinski ve Bering, son yıllarda mikro

gözenekli katı adsorplayıcılarındaki adsorpsiyon dinamiklerini hacim doldurma teorisi içerisinde ele almışlardır [53]. Zeolit adsorplayıcıları moleküler elek boyutlarının yani mikrogözeneklerinin birbirine olan benzerliğinin bir sonucu olarak, artan moleküler büyüklüğü ile oldukça keskin bir sorpsiyon kesimi gösterirler. Son 45 yılda hem sentetik hem de doğal zeolitler, modern teknolojiye en önemli malzemeler arasında yerlerini almışlardır. Bugün endüstriyel işlemler için zeolitlerin üretimi ve uygulamaları, milyonlarca dolarlık endüstriye sahiptir. Adsorpsiyon olayı sadece zeolitlerin endüstriyel uygulamalarında değil, aynı zamanda bu malzemelerin karakterize edilmelerinde de güçlü bir araçtır. Çünkü özel bir molekülün adsorpsiyonu mikrogözenek alanı ve hacmi, gözeneklerin büyüklüğü, adsorpsiyon enerjisi ve moleküler taşınım hakkında bilgi vermektedir [2].

Gözeneklere girebilme, gaz moleküllerinin büyüklüğüne ve biçimine bağlı olduğundan iç yüzey, kaplanan hacim ve alan, adsorplanan moleküllerin boyutlarına (moleküler elek etkisine) bağlı olabilmektedir. Büyüklüklerine göre gözenekleri sınıflandırmak mümkündür: (a) 50 nm'den büyük genişlikteki gözenekler makrogözenekler, (b) 2 nm ve 50 nm arasındaki genişlikteki gözenekler mezogözenekler, (c) 2 nm'den küçük olan olan gözenekler mikrogözenekler olarak adlandırılmaktadırlar. Gözenek dolumu mekanizmaları, gözenek biçimine bağlı olmakta ve adsorplananın özelliklerinden ve adsorplanan-adsorplayıcı arasındaki etkileşimlerden etkilenmektedir. Mikrogözeneklerde nüfuz edilebilen mevcut hacmin tümü, adsorpsiyon boşluğu olarak göz önüne alınmaktadır [52]. Zeolit adsorplayıcılarındaki gözenekler, “birincil gözeneklilik” ve “ikincil gözeneklilik” kavramları kullanılarak sınıflandırılabilirler. Zeolitin çatısını oluşturan kovuklar ve kanallar (mikrogözenekler) “birincil gözenekliliği”, zeolit kristalleri arasında gelişen mezogözeneklilik ve makrogözeneklilik “ikincil gözenekliliği” açıklamaktadır. Zeolitlerin birincil gözenekliliğindeki adsorpsiyon, yüzey kaplanımını tabakadan tabakaya olarak değil, zeolitin mikrogözenek adsorpsiyon boşluğunun hacim dolumu olarak göz önüne almaktadır. Zeolitin mikrogözenek hacim kaplanımı, adsorplanan molekül ile dolan hacim kesrini tanımlayan θ ($0 < \theta < 1$) ile karakterize edilmektedir. Adsorpsiyon işlemlerinin

sayısal olarak tanımlanması, adsorpsiyon izotermi kullanılarak verilmektedir [51]. “Adsorplanan” veya “sorplanan”, ne zaman katıyla (adsorplayıcı) temas ederse etsin katı tarafından adsorplanan gazdır. Adsorplanan moleküller, yüzey tabakaya nüfuz ettikleri ve katı hacminin yapısına girdikleri zaman adsorpsiyondan bahsedilir. Zeolitler için “adsorpsiyon” ve “sorpsiyon” terimlerinin her ikisi de gözenek dolumu işlemini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bazı durumlarda absorpsiyon ve adsorpsiyon arasındaki farkı ayırt etmek zor, imkansız ya da gereksiz olmaktadır. Bu nedenle sorbent kavramını kullanmak ve her iki olayı da kapsayan daha geniş bir anlam içeren sorpsiyon terimini kullanmak daha uygun olacaktır. Bu işlemin tersi için daima “desorpsiyon” terimi kullanılmaktadır [52].

Gaz ile katı arasındaki etkileşme van der Waals kuvvetleri ile oluşuyorsa ve bunun sonucunda yoğunlaşmaya benzer bir olay varsa bu tür bir adsorpsiyona “Fiziksel adsorpsiyon” adı verilir. Eğer katı ile gaz arasında kuvvetli bir etkileşme varsa ve kimyasal reaksiyona benzer bir olay oluşuyorsa bu tür adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” adı verilir. Zeolitler, kompleks adsorpsiyon sistemleridir. Zeolitlerdeki fiziksel adsorpsiyon olayı, şu basamaklarda gerçekleşir;

(1) Mikrogözeneklerin dolumu (Birincil gözeneklerdeki adsorpsiyon).

(2) Bir sonraki basamak ise yüksek basınçlardaki yüzey kaplanımıdır. Bu basamak, tek tabakalı ve çok tabakalı adsorpsiyonu içermektedir ve mezogözeneklerin ve makrogözeneklerin çeperlerinde kapiler kondenzasyonu meydana gelmektedir (İkincil gözeneklerdeki adsorpsiyon) [51]. Tek tabakalı adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin tümü, adsorplayıcının yüzey tabakası ile etkileşmektedir. Çok tabakalı adsorpsiyonda adsorplanan bütün moleküllerin adsorplayıcının yüzey tabakası ile doğrudan olan etkileşimini önleyebilmek için moleküller adsorpsiyon boşluğunda birden fazla tabakada yerleşmektedirler. Kapiler kondenzasyonuna çoğunlukla histerisiz eşlik etmektedir. Adsorpsiyon histerisizi, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri uyuşmadığı zaman meydana gelmektedir [52].

Adsorpsiyon olayı ekzotermik bir olaydır. Zeolitler heterojen adsorplayıcı olduklarından adsorpsiyon süresince tekamül eden sıcaklık, hacim kaplanımını

ifade eden θ 'ya bağlıdır. Bilinen zeolitlerin ve ilgili malzemelerin etkin gözenek ve kovuk boyutları, 3-14 Å civarındadır ve adsorplanan moleküllerin boyutlarına benzemektedir. Bu nedenle bu gözeneklerin ve kovukların içerisindeki adsorpsiyon alanının şiddeti, birinci gözeneklerin tümünde hayli yüksektir. Aslında adsorpsiyon alanının şiddetinin zeolitin adsorpsiyon boşluğunda yüksek olması, zeolitlerdeki adsorpsiyon olayının yüzey işleminden çok hacim dolumu işlemi olduğunu doğrulamaktadır [51]. Gözenek yapısı kadar adsorpsiyon potansiyeli de, zeolitlerin adsorpsiyon özelliklerini kontrol eden en önemli özellikleridir. Zeolitlerin mikrogözenek boyutlu olan küçük kovukları içerisindeki adsorpsiyon potansiyelindeki artış van der Waals ve elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanmaktadır [54]. Zeolit yüzeyleri ile adsorplanan moleküller arasındaki etkileşim enerjisinde en baskın olan kısmın van der Waals (VDW) kuvvetleri olduğu belirtilmiştir. Zeolit içerisine adsorplanan bir molekül, karakteristik sorpsiyon alanlarını içeren bir yüzey ile karşılaşmaktadır. Yüzey bağlarının ideal olarak doymuş olması VDW etkileşimlerini ön plana çıkarmaktadır [55].

4.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıklarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon gözenekliliğinin ve yüzey alanının anlaşılması, adsorpsiyon izotermi elde edilmesiyle başarılabılır [56, 57].

4.1.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Bu denklem, Freundlich tarafından 1907 yılında verilmiştir ve klasik adsorpsiyon izotermi olarak da adlandırılır. Freundlich adsorpsiyon izotermi, tamamen deneysel verilere dayanılarak türetilmiştir. Özellikle düşük basınçlarda adsorplanmış hacmin basınçla olan değişimi,

$$V=kP^{1/n} \quad (4.1)$$

eşitliği ile açıklanabilmektedir. Eşitlikte k ve n sabit değerlerdir. Bu eşitliğin logaritması alınır

$$\text{Log}V=\text{log}k+1/n\text{log}P \quad (4.2)$$

bulunur. Bu denklemin logaritmasının grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ve kesim noktasından n ve k'nın değerleri bulunabilir [1, 58,59] .

4.1.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

1916 yılında Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için türetilmiştir. Bu izoterm denklemi, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltilen adsorpsiyon için de geçerlidir.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenerek Langmuir denkleminde kolaylıkla geçilebilmektedir [58]. Yüzeyin adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları sırayla

$$k_1(1-\theta)P \quad (4.3)$$

$$k_2\theta \quad (4.4)$$

şeklinde yazılabilir. Dinamik denge halinde, adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olacağından üstteki iki denklemin eşitlenmesinden denge durumu için

$$k_1(1-\theta)P=k_2\theta \quad (4.5)$$

denkleminde bulunur. Burada k_1 ve k_2 birer sabittir. $k_1/k_2 =b$, olmak üzere bu denklemden θ eşitliği

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (4.6)$$

olur. Adsorplayanın birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi

$$V = V_m \cdot \theta = \frac{V_m bP}{1 + bP} \quad (4.7)$$

olarak bulunur. Düşük basınçlarda paydadaki bP ihmal edilerek

$$V=(V_m b)P=k_1 \quad (4.8)$$

biçiminde Henry yasasına indirgenir. Buradan da

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (4.9)$$

elde edilir. P'ye karşı (P/V) değerlerinin grafiği düz bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi (1/V_m)'yi, ordinatı kestiği nokta ise (1/bV_m)'yi verir. Bu iki değerden tek tabaka kapasitesini gösteren V_m sabiti bulunabilir. Eğer V_m büyükse, adsorplayıcının adsorplama kabiliyeti de büyüktür [1, 60]

4.1.3. BET adsorpsiyon izotermi

Brunauer, Emmet ve Teller (BET) izotermi, Langmuir izoterminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanması olarak düşünülebilir. BET izoterm eşitliği, adsorplanan moleküler tabakaların yoğunlaşma ve buharlaşma hızlarının dengeye ulaşması temelinden hareket edilerek türetilmiştir [59]. BET çok tabakalı adsorpsiyon izotermi genellikle;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad (4.10)$$

doğrusal biçimiyle kullanılır. Burada P₀, adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı ve V_m; tek tabaka kapasitesidir. ve T; ise mutlak sıcaklıktır. C ise,

$$C \cong \exp[E_1 - E_L]/RT \quad (4.11)$$

bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsüdür. Burada E₁; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_L;adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı ve T; mutlak sıcaklıktır. P/P₀, bağıl basınç değerlerine

karşı $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ değerleri grafiğe geçirilirse BET doğrusu elde edilir. Bu doğrunun eğimi

$$\frac{C-1}{V_m C} \quad (4.12)$$

kayması ise

$$\frac{1}{V_m C} \quad (4.13)$$

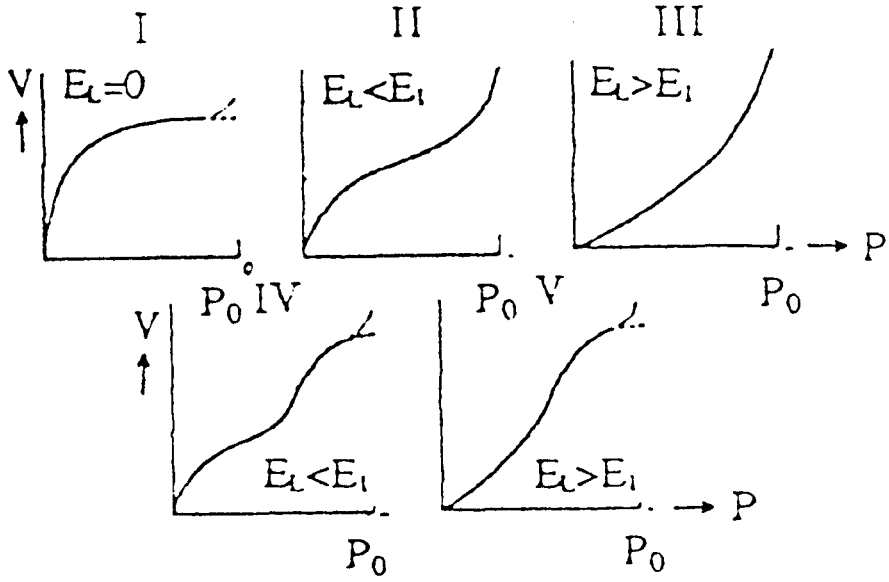
verir [1]. BET adsorpsiyon izotermi, düşük basınçlarda Langmuir adsorpsiyon izotermine indirgenebilir. Bet adsorpsiyon izotermi, Brunauer tarafından önerilen 5 tür izotermin ikincisine karşılık gelmektedir. Bu izotermier Şekil 4.1'de görülmektedir.

Tip-I, tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Oldukça küçük dış yüzeylere sahip olan mikrogözenekli katılardaki (örneğin aktiflenmiş karbonlar, moleküler elek zeolitleri ve bazı gözenekli oksitler) fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermieri yaklaşık bu biçimdedir. Sınırlı olan tutunma, iç yüzeyden daha çok ulaşılabilen mikrogözenek hacmi tarafından belirlenmektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.

Tip-II, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu gösterir. B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. B noktası, tek tabakalı adsorpsiyonun tamamlandığını ve çok tabakalı adsorpsiyonun başladığını göstermektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı (E_1), yoğunlaşma ısısından (E_L) büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermieri bu eğriye benzemektedir. BET izotermier, tip-II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Fakat her tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir.

Tip-III, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük ($E_1 \leq E_L$) olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir izotermidir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermieri bu eğriye benzemektedir. Çok tabakalı adsorpsiyon, diferansiyel adsorpsiyon ısısının pozitif veya negatif oluşuna bağlı olarak sıra ile tip-II veya tip-III izotermieri verir.

Tip-IV, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu ($E_1 > E_L$) ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermidir. Kapiler kondenzasyonunun oluşmasıyla meydana gelmektedir. Katı



Şekil 4.1. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm tipi [1]

yüzeylerindeki gözeneklerde kapiler kondenzasyonun en belirgin özelliği adsorpsiyon izotermiyle desorpsiyon izoterminin çakışık olmayışıdır. Adsorpsiyon histerizisinden bu olay, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanmaktadır. Bu tip izoterm, birçok mikrogözenekli endüstriyel adsorplayıcılar tarafından verilmektedir.

Tip-V, bu tip izoterm yaygın değildir. Adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimin zayıf olduğu, adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [1, 52, 58, 59].

Fiziksel sorpsiyon yorumlanırken öncelikle yapılacak olan adım izoterm tipini belirlemek ve bundan yararlanarak adsorpsiyon işleminin doğasını tanımlamaktır: Tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyon, kapiler kondenzasyonu veya mikrogözenek doludur. İzoterm Tip-I yada Tip-III izotermden biriye, BET yönteminin esas yüzey alanının değerini vermesi olası değildir; buna karşılık Tip-II ve Tip-IV izotermelerinin her ikisi de BET analizi için uygundur. C'nin değeri, ne çok düşük ne de çok yüksektir ve BET bölgesi B noktasını içeren izoterm bölgesinde doğrusaldır. Eğer sadece dördüncü tip izoterm mevcutsa, mezogözenek büyüklüğü dağılımının hesaplanması söz konusudur(Şekil 4.1) [52].

4.2. Zeolitlerde Su

Doğal zeolitlerle ilgili termogravimetrik ve kalorimetrik yöntemler aracılığı ile daha önce yapılan analizler sonucunda, suyun birçok özel “tip”lerinin yapı kovukları içerisinde mevcut olduğu belirtilmiştir. Bunlar, “zeolitik”, “gevşek bağlı”, “yapı”, “kristal”, “dış” vb. suyu olarak farklı isimlendirmelerdir. Bu isimler, suyun farklı rolleri yanında farklı enerjilerinin de olduğunu açıkça belirtmektedir [34]. 1937 yılında Milligan ve Weiser “zeolitik su” teriminin kullanışlı bir tanımlayıcı olmadığı sonucuna varmışlardır. Bunun yerine skolesit ve natrolit içeren birçok zeolitin “belli hidratları” olduğu sonucuna varmışlardır. Yani suyun iyi-tanımlanan ve yapısal olarak kontrolü sağlanabilen konumlarda bulunduğunu belirtmişlerdir [61]. Van Reenwijk [62], kalorimetrik olarak ölçülen susuzlaştırılma sıcaklığına bağlı olarak zeolitlerdeki suyu üç sınıfta gruplamıştır; (1) Gevşek bağlı su, (2) Zeolitik su ve (3) Kristal suyu. Esas olarak kristal suyu içeren zeolitlerin daha yoğun oldukları, zeolitik su içeren zeolitleri ise daha açık oldukları bilinmektedir. Van Reenwijk, düşük-entropili (kristal) suyun yapı kovuklarındaki sabit konumlarda yer alan katyonlarla bağlandığını ve yüksek-entropili (“zeolitik”) suyun ise “özel sabit konumlarda bulunmayan katyonlar ile bağlandığını” belirterek son çalışmalarını yorumlamıştır. Yapıyı zorlamadan yapı içerisinde ve dışarısında serbestçe hareket edebilen su moleküllerine doğal olarak, “zeolitik su” adını vermiştir [62]. Knowlton ve arkadaşları [63], dışardan adsorplanmış olarak klinoptilolitte bulunan suyu, gevşek bağlı zeolitik su ve sıkı bağlı zeolitik su olarak sınıflandırmıştır. Bu terminolojiyi aydınlatmak amacıyla, zeolit içerisindeki suyu yaklaşık olarak açıklayabilmede yararlı olabilecek üç fark belirtilebilir. Bunlar;

- (1) Sıcaklık ve basıncın sürekli bir fonksiyonu olarak içerikteki suyun değişimi,
- (2) Verilen bir basınç değeri için tek bir sıcaklık değerindeki sürekli olmayan su değişimi,
- (3) Dış yüzeylere sorplanan su.

Birinci tip yani sürekli olarak değişen su, zeolitlerin bir karakteristiğidir. Bütün zeolitler için olmasa da büyük çoğunluğu için, sıcaklık aralığı uzanımında sıcaklık veya basınçta meydana gelebilecek olan küçük değişimler sonucunda

oluşacak su kaybını veya kazancını yansıtmaktadır. Bu su tiplerini, zeolitik olarak isimlendirmek uygundur. Zeolitik su terimi, üstte belirtilen terimlerin çoğunu kapsamaktadır. Bu terim, “gevşek bağlı tutulan su” veya “yüksek-enerjili su” ile enerjileri de ifade etmek için değiştirilebilir.

İkinci tip su, doğadaki hidratlarda bulunana benzemektedir (örneğin alçı, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bir kısım zeolitler, verilen bir basınç değeri için tek bir sıcaklıkta kaybedilen suya sahiptirler ve susuzlaştırmanın, daha dar sıcaklık aralıklarında olduğu izlenimini yansıtmaktadır. Bu tip su, hidrat suyu olarak isimlendirilebilir. Ancak zeolit içerisinde gerçek hidrat davranışını kanıtlayan çalışmalar yoktur. Hidrat suyunun zeolitik suyundan olan farkı, bu suyun iyi-belirlenen bir konumda yerleştiğinin gösterilmesiyle belirtilebilir. Ayrıca bu konum, verilen bir basınç değerinde sıcaklığa bağlı olarak ya tamamen dolu yada boş olmalıdır. Zeolitlerin susuzlaştırıldığı “tek” bir sıcaklık değeri yoktur (örneğin suyun kaynama noktası gibi). Sıcaklıktaki ve basıncındaki küçük bir değişim bile, zeolit içerisindeki su içeriğinde çok az da olsa bir değişime neden olmaktadır. Bu durum alçı gibi gerçek bir hidrat yada saf su için tezat oluşturmaktadır. Bazı zeolitlerin örneğin lömanditin alçının gösterdiği gibi hidrata benzer bir davranış gösterdikleri belirtilmiştir.

Üçüncü tip su, kristala dışardan sorplanan sudur ve “dış” suyu olarak belirtilebilir. Bu tip su, herhangi bir uygun büyüklükteki zeolit parçacığı için yapı içerisindeki çok daha küçük miktarlarda mevcuttur. Birçok çalışmacı dış suyu ile ilgili analiz verilerinden, bu tip suyun önemli oranda bir katkıya sahip olmadığı görüşünü benimsemiştir [34].

Bish [10] ve Armbruster [65] tarafından yapılan son çalışmada, zeolitler içerisindeki su moleküllerinin sanki-süreklilik gösteren bir enerji aralığında tutuldukları açıklanmıştır. Üstelik de bu enerji aralığının, zeolit bileşiminin ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu belirtilmiştir. Daha düşük bir sıcaklık etkisiyle yapıdan ayrılan su molekülleri, yapıda geriye kalan su molekülleri kadar, ek çatı konumları ve yüksek-enerjili çatı konumları ile yakından bağlantılıdır. Çeşitli yapı çalışmaları susuzlaştırma sırasında oluşan yapı gevşemesi ile, zeolitlerin büyük bir kısmının ek çatı katyonlarının ve su moleküllerinin sürekli bir yeniden düzenlenme hareketi içerisinde olduklarını göstermiştir. Ayrıca klinoptilolit

içerisindeki M1 konumunda verilen bir katyon koordineli su molekülü, M2, M3 veya M4'deki aynı katyon koordineli su molekülünden farklı bir davranışa sahip olacaktır. Bu nedenle zeolitler içinde “zeolitik” veya “kristal” suyu gibi suyun özel ayrılmış tipleri mevcut olmadığı belirtilmiştir. Bunun yerine mineraller, sayısız faktörlere bağlı olarak sanki süreklilik tarzında bir susuzlaştırma işlemine maruz kalmaktadırlar [64].

4.3. Doğal ve İyon Değiştirilmiş Klinoptilolit Üzerindeki Su Adsorpsiyonu ve Susuzlaştırma Özellikleri

Zeolitlerin hidrasyon davranışlarının temel karakteristikleri, bu mineral grubunun ilk defa tanımlandığı günden itibaren bilinmektedir. Zeolitler, atmosferik şartlarda ısıtma işlemine karşı dışarıya bol miktarda su verirler. Fakat dışarıya verilen bu suyun hepsi olmasa da büyük çoğunluğunun zeolitler tarafından yeniden sorplanabilmesi ve gelişimi, zeolitler arasında farklılık göstermektedir. Bu farklı davranış türleri, zeolit yapısının ve bileşiminin birçok çeşidinde suyun farklı enerjilerini yansıtmaktadır. Klinoptilolit sürekli olarak susuzlaşma davranışı göstermektedir.

Su adsorpsiyonu, zeolitin yüzey kimyasına, gözenek büyüklüğüne ve gözenek biçimine bağlı çok özel bir olaydır [66]. Zeolitlerdeki su sorpsiyonu termodinamikleri, zeolitin içerdiği sorpsiyon kapasitesine, çatının biçimine, çatının göstereceği davranışa, katyon tipine ve katyonun hareket kabiliyetine bağlıdır. Zeolit çatısı, su sorpsiyonuna karşı potansiyel olarak yüksek derecede bir davranış sergilemektedir. Dolayısıyla yapı değişimleri ve katyon hareketi meydana gelmektedir. Genelde zeolitler çok higroskopiktirler(su alan, nem çeken). Esas olarak oda sıcaklığı civarında en düşük su basınçlarında hidratlanırlar. Klinoptilolit hidrasyonu ve susuzlaştırılması sırasında önemli hacim değişimleri gözlenmiştir. Örneğin oda sıcaklığında % 100'den % 0,2 'e bağlı nemliliğe susuzlaştırılması süresince yaklaşık olarak 12 cm³/mol-klinoptilolit molar hacim değişimini ölçmüşlerdir. Susuzlaştırılma işlemine, hidrasyonun yaklaşık 1.5 cm³/mol- H₂O kısmi molar hacmi için yaklaşık olarak 8 H₂O/mol-klinoptilolit kaybı ile eşlik edilmektedir [34].

Zeolitlerin sıcaklık yada su buharı basıncındaki herhangi bir değişmeye karşı, su içeriklerinde ve yapılarında birbirleriyle bağlantılı olan birçok değişimler meydana gelmektedir. Zeolitlerin göstermiş oldukları bu tepki önemli taraflarını oluşturmakta ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Zeolitlerdeki su karışımı, aslında boşluklar arasında oluşmaktadır. Kolaylıkla buharlaşabilen suyun büyük çoğunluğu, yapı içindeki suyun yanısıra dışardan zayıf olarak adsorplanan sudur. Bunun yanında zeolitlerin ek-çatı konumlarında meydana gelebilecek yeni düzenlemelerden dolayı, karışımın konumları değişebilir. Bu durum karşısında da zeolitlerde volumetrik değişimler meydana gelir [34]. Alberti ve Vezzolini [67], zeolitlerin ısıtılmaları sonucunda hacim ve yapılarında meydana gelen etkileri üç grup içinde sınıflandırmıştır:

I. Grup Dönüşümleri: Çatı ve hacimde çok az ya da hiçbir değişme meydana getirmeyen, ek çatı katyonları ve su moleküllerinin yeniden düzenlenmesini sağlayan tersinir susuzlaştırma.

II. Grup Dönüşümleri: Zeolit çatısında büyük bozunum ve birim hücre hacminde önemli azalma meydana getiren tersinir susuzlaştırma.

III. Grup Dönüşümleri: T-O-T bağlarının kırılmasından dolayı zeolit çatısında değişimler meydana getiren kısmi tersinir susuzlaştırma [34].

II. Grup zeolitlerinden olan klinoptilolitin susuzlaştırma davranışı detaylı olarak incelenmiştir [65, 68].

Su adsorpsiyonu olayı, suyu seven (hidrofilik) konumlardaki değişebilir katyonlar ve su molekülleri arasındaki özel etkileşimler sonucunda meydana gelmektedir. Su sorpsiyonu, zeolitlerin en önemli karakteristiklerinden birisidir ve bu nedenle kurutucular olarak kullanılmaktadırlar. Su molekülleri, mikro gözeneklerin içerisine nüfuz ettiği için genellikle zeolitlerin serbest boşluk alanı veya boşluk hacmi, adsorplanan su miktarı ile tanımlanmaktadır. Adsorplanan su miktarı, verilen bir sıcaklıktaki bağıl buhar basıncının bir fonksiyonudur ve mevcut olan mezogözeneklerden, kristal yapı ile safsızlıklardan ve parçacık boyutu ve mikrogözeneklerden etkilenmektedir. Yüksek su kapasitesi, genellikle kurutucular olarak göz önüne alınan materyallerin etkili bir performansla sahip olabilmeleri için önemlidir. Ancak Colier ve arkadaşlarının son çalışmaları, en önemli faktörün su izoterminin şekli olduğunu göstermiştir [69].

4.3.1. Adsorplanan suyun yapıyla olan etkileşimi

İyonların çevresindeki su molekülleri tabakası çok kuvvetli değildir. Su molekülleri ile iyonlar arasındaki bu kuvvetlerin büyüklüğü, iyon yüküne ve iyon yarıçapına bağlıdır. Yükü büyük ve iyon yarıçapı küçük olan iyonlar H ve O atomları tarafından daha çok çekilirler. Hidrasyon işlemi sırasında iyon ile su molekülleri arasında bağlanma söz konusu olduğunda bu olayda ısı açığa çıkar. Bu ısı, hidrasyon ısısı adını alır. Hidrasyon suyu, anyon ve katyonla birleşmeden ya kristalin örgü noktalarında ya da kristal içindeki boşluklarda bulunur. Bu nedenle de kristal suyu ısı ile uzaklaştırıldığı zaman zeolitin kristal yapısında bozukluk gözlenmez [70].

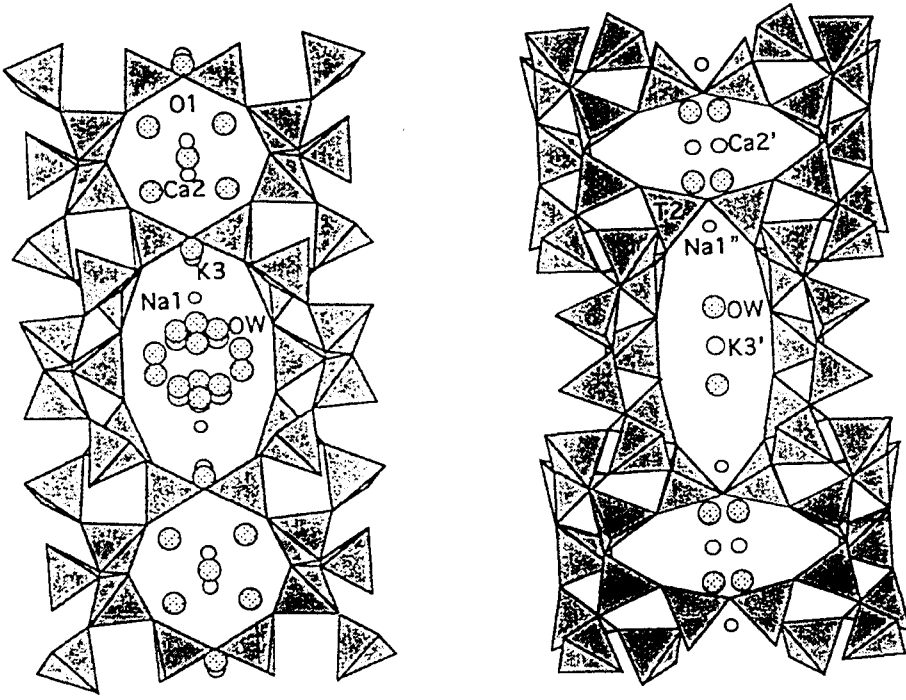
Yapı kovuklarında bulunan su moleküllerinin çoğu ek çatı katyonları ile bağlandıkları için zeolitlerin susuzlaştırılma tabiatı (ve su miktarı toplamı), ek-çatı katyonlarına özellikle de bunların hidrasyon enerjilerine kuvvetli olarak bağlıdır. Ca^{2+} ve Li^{+} gibi yüksek hidrasyon enerjili katyonları içeren zeolitler, K^{+} gibi düşük hidrasyon enerjili katyonları içeren zeolitlerden çok daha fazla önemli miktarda su içerirler ve yüksek hidrasyon enerjili katyonlara sahip olan zeolitler, yapılarındaki suyu daha yüksek sıcaklıklarda bile muhafaza ederler. Ayrıca zeolitlerin suya karşı ilgileri, büyük yüklü katyonlar ve çatı yük yoğunluğunun artması ile büyümektedir (örneğin iki değerlikli katyonlar, tek değerlikli katyonlardan daha fazla çok su çekerler). Ek çatı katyonlarının iyonik potansiyeli ne kadar yüksekse (yükü daha yüksekse) ya da büyüklüğü daha küçük ise, su moleküllerini daha kuvvetli olarak çekerler. Verilen bir zeolit yapısı içindeki katyonların iyonik potansiyeli ne kadar yüksekse, yapı içinde daha çok su molekülü toplanmaktadır. Çünkü bu katyonlar daha az yer kaplarlar ve su-katyon paketlenmesi daha etkili olur. Bu nedenle bu katyonların suyu daha kuvvetli olarak çekmesi, daha çok sayıdaki su molekülü tarafından paylaşılmaktadır. Ek çatı türleri (su molekülleri ve katyonlar) tarafından kaplanan hacim, ortalama olarak katyon büyüklüğü arttıkça zaman ya da katyon sayısı arttıkça zaman azalmaktadır. Yang ve Armbruster [71], katyon yarıçapının artmasıyla yapı içindeki boşluk alanı sınırlandırıldığından, HEU yapısındaki H_2O moleküllerinin sayısında azalma olduğunu belirtmişlerdir. Zeolit yapısındaki katyonların büyüklüklerinin, su buharı gibi küçük bir molekülün

sorpsiyon kapasitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olması doğaldır. Klinoptilolitteki en büyük kafes genişliği 4 Å'dan fazladır ve katyon su moleküllerinin yerleşebilmesi için modifiye kafesler üzerinde küçük boşluklar sağlamaktadır. Ek çatı H₂O miktarı ve susuzlaştırma reaksiyonunun tabiatı, ek çatı katyonlarının hidrasyon enerjileri ile büyük oranda kontrol edilmektedir. Buna rağmen susuzlaştırma işlemine karşı yapının davranışı, hem su moleküllerinin kaybıyla hem de ek-çatı katyonlarının hareketleri ve bunların her ikisinin çatı oksijen atomları ile sürekli olarak etkileşmesiyle bağlantılıdır [4, 64, 72].

4.3.2. Hidrasyon işleminden sonra yapıdaki değişimler

Hidratlanmış (tamamen sulu) klinoptilolit numunesinde 4 katyon konumu bulunmuştur [36, 65]. Şekil 4.2a'da, bu katyon alanları görülmektedir. Na1; 10-kenarlı halka içinde (5 H₂O molekülü ve 2 O atomu ile bağlanmış). Ca2; 8-kenarlı halka içinde (5 H₂O molekülü ve 3 O atomu ile kuşatılmış). K3; 10-kenarlı halkanın köşesinde (3 H₂O molekülü ve 6 O atomu ile bağlanmış). Mg4; 10-kenarlı halkanın merkezinde (sadece 6H₂O molekülü ile bağlanmış) [21]. Kalan katyon alanları, çatı oksijenleri ve H₂O moleküllerinin birleşimi ile bağlanmışlardır. (Na, K)1, K3 ve Mg4 alanları birbirleriyle yeterince yakındırlar ve bu alanlar, 8-kenarlı halka içinde 2Ca alanı olduğu için aynı anda oluşmazlar. Armbruster, katyonlar ile doğrudan bağlı olmayan sadece iki H₂O alanı olduğunu belirtmiştir [64].

72 oksijen atomu başına 25, 7 ve 5 H₂O içeren bu klinoptilolit numuneleri üzerinde yapılan yapısal çalışmalar, hidrasyon işleminin basamakları hakkında bilgi vermiştir [65]. Klinoptilolit numunelerinin susuzlaştırılması, su moleküllerinin kaybıyla ve dolayısıyla Na1, Ca2 ve Mg4'ün K3'e doğru hareketiyle sonuçlanır (Şekil 4.2b). Koyama ve Takeuchi, K3 içindeki K⁺ gibi büyük katyonların yapının çökmesini önlediğini, oysa Ca⁺² ve Na⁺ gibi küçük katyonların kanalların genişliğini muhafaza etmek için çok küçük olduklarını belirtmiştir [64].



Şekil 4. 2. [001] boyunca klinoptilolit yapısının izdüşümü, daha büyük olan 10-kenarlı halkayı ve daha küçük olan 8-kenarlı halkayı göstermektedir; (soldaki) doğal numune; (sağdaki) ısıyla çökmüş fazdır. Na1, Ca2 ve K3 olarak isimlendirilen küçük açık daireler, ek-çatı kation alanlarının konumlarını (ısıyla çökmüş fazda Na1'', Ca2' ve K3') ifade etmektedir. Büyük noktalı daireler, statiksel olarak yerleşen su molekülü alanlarını gösterir. O1 ve T2 sırasıyla, O1 oksijen köprüsünü ve T2 dörtyüzlüsünü belirtir. Susuzlaştırma, her iki halkanın çökmesine ilaveten su kaybını ve ek-çatı kationlarının göçünü meydana getirmektedir [64].

Susuzlaştırma işlemi süresince zeolitlerin kanal sistemlerinde çeşitli değişimler oluşmaktadır. Bunlar, (1) Katyonun hidrasyon enerjisi tarafından baskın olan ek çatı katyonu-H₂O etkileşimleri, (2) H₂O-dörtyüzlü (çatı) oksijen etkileşimleri, (3) Ek çatı katyonu-dörtyüzlü oksijen etkileşimleri, (4) Ek çatı katyonu hareketi ve bunun sonucunda meydana gelen T-O-T köprüleri üzerindeki gerilme ve baskı, (5) T-O-T köprüsü üzerindeki H⁺ saldırısı ve bunun sonucunda meydana gelen kırılmadır. Bu etkileşimler, ek çatı kationlarının ve H₂O moleküllerinin enerjik olarak daha uygun konumlara hareketinin yanında konum yerleşimlerinin değişimini de sağlamaktadır. Sonuç olarak susuzlaştırma

davranışı, ek çatı katyonlarının doğasına ve yapı kanallarının büyüklüğüne büyük ölçüde bağlıdır [34].

Katyon değişimi sırasında, su içeriğinde değişimler meydana gelmektedir. Bu nedenle katyon değişimi ve hidrasyon işlemleri birbirleriyle yakından bağlantılıdır. Bu değişimler çok önemli olabilmektedir (örneğin Na- ve K-klinoptiloliti arasında değişen her iki katyon için hemen hemen bir su molekülü). İkinci durum da katyon değişimine karşı her su molekülü başına ortalama enerjide meydana gelen değişimdir. Ancak bu değişim birincisine göre daha küçük etkiye sahiptir [73]. Klinoptilolitin modifiye edilmesi ile su adsorpsiyonu kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Klinoptilolitin doymuş şartlar altında hidratlanmaya devam edip etmediği konusu henüz kesinlik kazanmamıştır. Ancak suyla doymuş şartlar altında, sıcaklıkla artan değişimler görülmüştür [34].

5. NUMUNELERİN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER

5.1. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

5.1.1. X-ışını

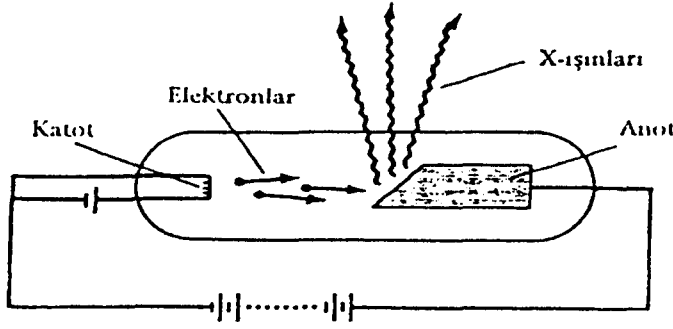
X-ışınları, 1895 yılında Alman fizikçisi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiştir. O zamanki koşullarda ne oldukları tam olarak anlaşılmadığından bu isim uygun görülmüştür. X-ışınları daha ne olmadıkları anlaşılmadan birçok alanda kullanılmışlardır [74].

Alman fizikçisi Von Laue 1912 yılında X-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına (difraksiyona) uğratıldığını keşfetmiştir. X-ışınlarının dalgasal doğaya sahip olduğunu ve atomların kristaller içinde periyodik olarak yerleştiklerini ispatladı. Bir bakır sülfat (CuSO_4) kristalini dar bir x-ışını demetinin yolu üzerine koyarak difraksiyona uğrayan demeti kaydetmek için bir fotoğraf filmi kullandı. Bu deney sonucunda x-ışınlarının kristaller tarafından difraksiyona uğratıldığını ve fotoğraf filmi üzerinde bir merkezi benek etrafında beneklerden oluşan düzenli bir örnek elde etmiştir. Sonraki deneylerde sfalerit (ZnS) kristali kullanıldığında beneklerin oluştuğu örneğin doğrudan doğruya kristalin yönelimi ile oluştuğu ortaya çıkmıştır [75]. Bu keşifle maddelerde çok daha ince detayların incelenmesi sağlanmıştır. Difraksiyon tekniği ile 10^{-7} mm (1 Å) boyutundaki detaylar dolaylı olarak ortaya çıkarılabilir.

X-ışınları kırınımında kristallerin kullanımı İngiliz fizikçiler W.L Bragg ve babası W.H. Bragg tarafından geliştirilmiştir. Bu nedenle bu kırınımına Bragg kırınımı (Bragg yansıması veya Bragg saçılması) adı da verilir. W. L. Bragg, kırınım için gerekli olan şartları kendi adıyla anılan bir yasayla ifade etmiştir [76].

5.1.2. X-ışınlarının oluşumu, üretilmesi ve özellikleri

X-ışınları temelde belli enerjiye sahip olan elektrik yüklü partiküllerin (genellikle elektronların) hedef bir metale çok hızlı bir şekilde çarpmaları sonucu



Şekil 5.1. Bir x-ışını tüpü [76]

elde edilirler. Çarpma sonucunda hedef metal atomlarının iç kabuğundaki elektronlar dışarı atılır ve bu dışarı atılan elektronların yeri daha dış kabuklardaki elektronlar tarafından doldurulur. Değişik kabuklardaki elektronların enerjileri birbirinden farklı olduğu için, elektronların bu geçişi sırasında bir enerji açığa çıkar. Bu enerji, belirli bir dalga boyuna karşılık gelen x-ışınlarıdır.

X-ışınları, x-ışınları tüpünde elde edilir ve bu tüp esas olarak elektron kaynağı ve iki metal elektrottan meydana gelir (Şekil 5.1). X-ışınları tüpü, şunları içermelidir; (1) Bir elektron kaynağı (tungsten filament) (2) Hızlandırıcı voltaj kaynağı (3) Hedef metal (4) Elektronların kinetik enerjileri ısıya dönüştüğünden hedef metalin erimemesi için bir soğutma sistemi. X-ışınları, yüksek hızla hareket eden elektronların bir metalik hedefin atomlarına (numune tozları veya kristal yüzeyine) çarptığı zaman meydana gelir. X-ışını tüpü, bu çarpışmayı sağlar. Filamentten çıkan elektronları hızlandırmak için tüp boyunca yüksek voltaj verilir. Elektrotlar arasındaki binlerce voltluk yüksek gerilim, elektronları hızlı bir şekilde anoda yani hedef metale doğru çeker ve bunun sonucunda elektronlar hedefe çok yüksek bir hızla çarparlar. X-ışınları, anotta elektronların çarptığı noktada meydana gelir ve her yöne dağılır. Büyük bir kısmı pencereden çıkar. Çıkan enerjinin ancak %1'ri x-ışınına dönüşür. Geriye kalanı ısı olarak tüpün soğutulması ile kaybolur. Çünkü elektron bombardımanı ile x-ışınlarının oluşturulması, oldukça etkisiz bir işlemdir. Çok yakın bir zamana kadar x-ışını tüplerinde soğutucuya (water cooling) ihtiyaç duyulmaktaydı. Ancak modern cihazlar ile tüpler öncekilerden daha az bir güçle çalışılabildiklerinden çoğunlukla

soğutucu gerekmemektedir. Pencereleer genellikle berilyumlu camdır. Camın kalınlığı kullanılan anot metaline bağlı olarak değişmektedir [77, 78]. Hedef metal anot görevini yapar, katot ise yüksek negatif potansiyele sahiptir. X-ışınları tüpleri, elektron kaynağı bakımından iki gruba ayrılırlar: (1) Filamentli Tüpler; Elektron kaynağı ısıtılan bir filamentdir. Coolidge tarafından 1913 yılında yapılmışlardır. Bu tip tüplere Coolidge tüpleri adı da verilir [78]. (2) Gaz Tüpleri; Tüp içerisinde bulunan az miktardaki havanın iyonlaşmasından meydana gelir. Roentgen'in orijinal tüpüne benzer [79].

İlk çarpışma sonunda duran elektronların enerjilerinin tümü, foton enerjisine çevrilir. Böylece minimum dalga boyuna sahip olan x-ışınları oluşur. Dalga boyu küçüldükçe enerjisi artar ve etkinlik gücü artar. X-ışınları, dalga boyları 0,1-0,001 nm aralığında, yani görünür ışıktan 1000 kat daha kısa dalga boylu, elektromagnetik dalgalardır. Dalga boyları kısa olduğundan foton enerjileri görünür ışığa göre daha büyük (binlerce elektron-volt mertebesinde) olur. Hızları ışık hızı (3×10^{10} cm/s) kadardır. Yüklü tanecik olmadıklarından elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler. Yansıma özellikleri vardır. Kullanılan akım 25-55 kV arasında olduğundan herhangi bir temas öldürücüdür. Görünür ışık gibi doğrusal ışınlar halinde hareket etmelerine ve fotoğraf filmini karartmalarına rağmen, X-ışınları gözle görülmez [76, 77, 80].

5.1.3. X-ışınları kırınımı

Kırınım, iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağıntılarından kaynaklanır. X-ışınlarının difraksiyona uğramaları için kristallerdeki atomlar arasındaki uzaklığa eşit bir dalga boyuna sahip olmaları ve kristalin bu saçılmaya uğrayan merkezleri eşit aralıklı atomlardan oluşmalıdır. Yani saçılan bu merkezlerdeki atomlar, çok düzenli konumlarda sıralanmalıdır. X-ışınları kristaldeki düzenli bir bölge tarafından saçılmaya uğratıldığı zaman, saçılan merkezler arasındaki mesafeler radyasyonun dalga boyuyla aynı büyüklükte ise saçılan ışınlar arasında belirli faz bağıntıları olduğu için girişim (yapıcı veya bozucu) meydana gelir. Bu olaya x-ışınlarının kırınımı denir. Kırınıma uğrayan bir demet, birbirini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışınlardan oluşmaktadır.

Bu nedenle kırınım esas olarak çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır [78, 75].

X-ışınları kırınımı 1912'de Von Laue tarafından keşfedildiğinden beri, bilim ve endüstri alanında önemli bir bilgi zenginliği sağlamıştır. Örneğin, kristal malzemelerinde atomların konumları ve dizilişleri hakkındaki daha fazla bilgi, doğrudan kırınım çalışmalarıyla elde edilmiştir. Ayrıca malzemelerin, polimerik malzemelerin ve diğer katuların fiziksel özelliklerinin daha açık olarak anlaşılabilmesi için yol gösterici olmuştur [78].

5.1.4. Bragg yasası

Bu teknik, günümüzde kristal yapıların incelenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. 1912'de Bragg, Şekil 5.2'de görüldüğü gibi bir kristali x-ışınları kırınımı işlemine tabi tutulmuştur. Işınımın dar demeti, θ açısıyla kristal yüzeyine çarpmıştır; ışınımın O, P ve R noktalarındaki atomlar ile etkileşmesi sonucunda saçılma meydana gelmiştir [78].

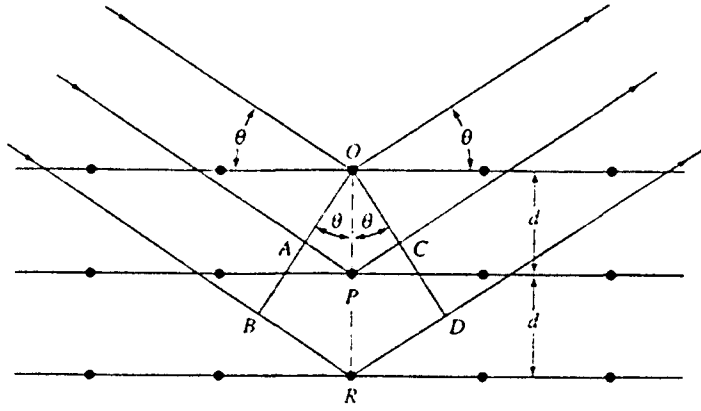
θ açısıyla kristal yüzeyine çarpan bir demetin yapıcı bir girişim oluşturması için,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

şartını sağlaması gereklidir. Bu denklem, büyük bir öneme sahip olan Bragg eşitliğidir. Bütün diğer açılarda ise yıkıcı girişim meydana gelecektir. Burada d , ardışık iki düzlem arasındaki uzaklıktır. Eğer d uzaklığı biliniyorsa, x-ışınlarının dalga boyu λ hesaplanabilir [76, 78].

5.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu yöntemde, kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir maddenin ağırlık kaybı, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ölçülmektedir [78]. Ağırlık kaybı, bir karışım içindeki mevcut mineral cinsini ve miktarını



Şekil 5.2. Bir kristal tarafından x-ışınlarının kırınımı [78]

belirlemekte kullanılmaktadır. TGA ile ısıtma veya soğutma periyodunda buharlaşma, sublimasyon, ayrışma, oksidasyon, redüksiyon ve gazların absorpsiyon ve desorpsiyonu sonucu oluşan kütle değişimi ölçülmektedir.

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak başlangıçtaki kütlenin yüzdesi yada kütle grafiği, termal bir eğridir. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay, TGA ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenemez [81]. Kütledeki değişim, kantitatif analiz için kullanılabilir. TG, 1200 °C'den düşük sıcaklıklarda buharlaşabilen bileşenlerin kaybına sahip olan malzemelerin kantitatif analizi için kullanışlıdır [74].

Bu cihaz , malzemeyi ısıtmak için fırın, ısıtma işleminin sıcaklığını ölçmek için termokopl, ağırlık değişimini ölçmek için terazi ve malzemeyi içine yerleştirmek için de bir krozeden oluşmaktadır. Terazinin hassasiyeti ve krozenin davranışı çok önemlidir. Krozenin ağırlık kaybı vermemesi gerekir. Bu nedenle, hem oksitlenmemeli hem de yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı olmalıdır. Kroze malzemesi, alümina veya platin olmalıdır. Teraziler, 1 mg ölçüm hassasiyetinde olmalıdır. Numunenin toz olması tercih edilir.

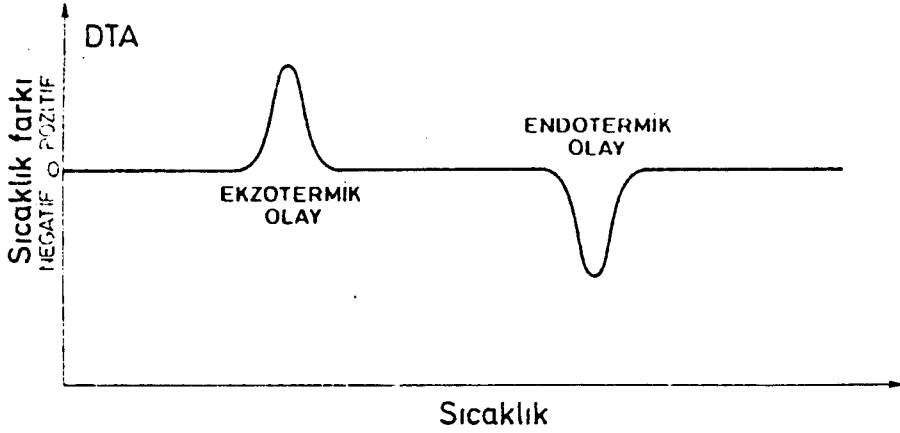
Termogravimetrik yöntemler kullanılarak elde edilen bilgi, diğer termal yöntemler (DTA, DSC) ile elde edilenlerden daha fazla sınırlıdır. Çünkü buradaki sıcaklık değişimi, kütledeki değişime neden olduğu için sadece gaz çıkışı ya da

absorpsiyonu olan reaksiyonlarda kullanılabilir [78]. TG eğrisini daha da belirginleştirmek için genellikle zamana bağlı olarak türevi alınır. TG'nın türev eğrisi olan diferansiyel termogravimetrik analizde (DTG), sıcaklığa ve zamana karşı ağırlık kaybı hızları geçirilir. Böylece TG'da saptanamayan birbirine çok yakın değişimler, DTG'da kolayca saptanmaktadır.

5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Kontrollü sıcaklık programına tabii tutulan bir madde ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir analiz yöntemidir. Normalde sıcaklık farkı, referans malzemesinin sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir [74]. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Numune ile referans maddesi arasındaki bir sıcaklık farkı, numunede bir kimyasal tepkime, faz değişimi ve yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenir [81].

DTA ile elde edilen eğriler, numune sıcaklığının referans malzemesinin sıcaklığıyla ilişkili olarak azalması yada artması sonucunda oluşan pikleri göstermektedir [74]. Diferansiyel termal analiz pikleri, sıcaklık değişimi sonucunda numunede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin her ikisinden de kaynaklanmaktadır [78]. DTA yöntemi, özellikle yüksek sıcaklıklarda bir katının yapısal değişimleriyle ilgili çalışmalarda kullanılır. Sıcaklığın artması sonucunda DTA eğrilerinde meydana gelen değişimler, maddenin içindeki bazı oluşumları ve bozulmaları göstermektedir [22]. Yukarıya doğru olan pikler ekzotermik reaksiyonlara, aşağıya doğru olan pikler endotermik reaksiyonlara karşılık gelmektedir [74]. Numune maddesinde meydana gelen olaylar sırasında sistemin entalpisi ΔH pozitif ise (endotermik tepkime), numune sıcaklığı referans malzemesinininkinin gerisinde kalacak, eğer ΔH değeri negatif ise (ekzotermik tepkime), numune sıcaklığı referansınıninkini aşacaktır (Şekil 5.3) [81]. Endotermik olaylara örnek olarak erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon



Şekil 5.3. Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi [81]

ve desorpsiyon sayılabilir. Adsorpsiyon olayı, genellikle ekzotermik bir değişimdir. Buna karşılık kristal faz değişimleri, ekzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem de ekzotermik pikler oluşturur [81]. Bu piklerin sivri olması kil ve zeolit numunesinin iyi bir kristal yapıya sahip olduğunu, piklerin yayvan olması ise numunenin iyi bir kristal yapıya sahip olmadığını bir göstergesidir [22]. Minerallerin belirlenmesi, DTA eğrisinde oluşan piklerin sıcaklıklarına ve şekline bakılarak yapılır. Her pik altındaki bölge, faz geçişleri ve madde miktarı ile orantılıdır.

Termal analiz cihazında, fırın içindeki numune taşıyıcısında iki ayrı termokapıl üzerine oturan iki tane kroze vardır. Bunlardan bir tanesi numune için diğeri ise referans malzemesi içindir. Kroze, malzemesinin seçimi önemlidir. Krozelerin aynı malzemedenden ve aynı boyutta olması gereklidir. Genelde numune kapları platinden yapılmaktadır ve aynı sıcaklığa sahip olabilmeleri için birbirlerine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilir. İki termokopul birbirlerine numune ve referans malzemesi arasındaki sıcaklık farkını ölçecek şekilde bağlanmıştır. Referans malzemesi genellikle çalışmada kullanılan sıcaklık aralığı boyunca termal olarak inert bir malzemedir [74]. Referans malzemesi olarak saf korund ($\alpha - Al_2O_3$) veya kızdırılmış kaolin kullanılır. Ancak tane şekli, tane boyutu bakımından ve termal difüzyon hızı açısından benzerliği dolayısıyla killi

hammadelerin analizinde inert madde olarak kızdırılmış kaolinit kullanılması uygundur.

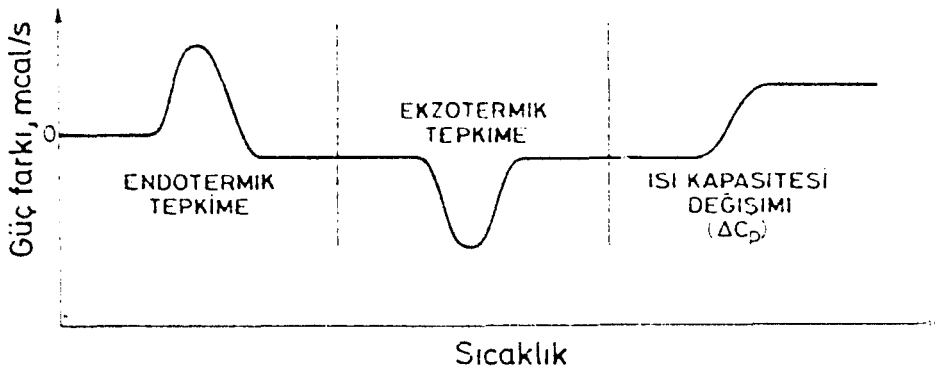
TG'daki gibi numune ile referans miktarının benzer olması ve benzer şartlar altında hazırlanması gerekir. Referans ne kadar doğruysa ölçüm o kadar iyi olacaktır [74]. Alınan madde miktarı, tanecik büyüklüğü ve ısıtma hızı pik şeklini ve pik alanını etkiler. Numune tane boyutu 250 μm 'den düşük olmalıdır. Bunun için numune 60 mesh ASTM elekten tamamen geçinceye kadar öğütülür. Genellikle sıcaklık, dakikada 5 ile 20 derece arasında arttırılır. Standart numunelerle hangi ısıtma hızında çalışılmışsa, analiz edilecek numuneler de aynı hızda ısıtılmalıdır [82].

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. DTA'da anlamlı bir bilgi elde edebilmek için TG'nın aksine numune kütlelerinde bir değişim meydana gelmesi gereklidir. Kimyasal suyu, farklı malzemeler farklı sıcaklıklarda ve farklı miktarlarda kaybederler (300-500 °C). Sıcaklık ve miktar gözönünde bulundurularak malzemeler tanımlanabilir. Kristal suyun yapıdan uzaklaştırılması DTA analizinde büyük bir endotermik pik verir ve bu pik killerin tanımlanmasında kullanılır. Termogravimetre (TG/TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) her ikisi de aynı cihazda yapılabilir. Çeşitli DTA eğrileri literatürde mevcuttur. Elde edilen eğrilerin değerlendirilmesinde bunlardan yararlanılabilir. DTA eğrilerinin piklerinin başlangıç ve bitim noktaları arası bir doğru ile birleştirilip pikin alanı ölçülürse, bu alanın reaksiyon alanı ile orantılı olduğu görülür. Bunlardan yararlanılarak DTA ile kantitatif tayinler yapılabilir.

5.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri yönteminde, kontrollü sıcaklık programına tabii tutulan bir madde ile 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 devre yardımı ile dışardan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir (Şekil 5.4). Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile, pik yükseklikleri de

tepkime hızı ile doğrudan orantılıdır. Sistemin entalpisi ΔH pozitif ise (endotermik tepkime), numune ısıtıcısına ısı eklenir ve pozitif bir sinyal elde edilir. ΔH negatif ise (ekzotermik tepkime), referans ısıtıcısına ısı eklenir ve bir negatif sinyal elde edilir (Şekil 5.4). Bu piklerin integrali numunenin aldığı veya verdiği ısı miktarına eşittir. Bu yöntem, temelde numunenin endotermik reaksiyonlar vermesi varsayımı üzerinde kurulmuştur. Çünkü endotermik reaksiyonlarda numunenin düşen sıcaklığını ısı vererek tekrar yükseltmek numunenin doğrusal olarak ısıtılmasına engel olmaz Ancak, numunede ekzotermik reaksiyon meydana geldiği zaman durum farklı olur. Çünkü bu durumda referansın ısıtılması gerekir (ikisinin sıcaklığını dengelemek için). Bu da numunenin doğrusal olarak ısıtılması prensibini bozar. Ekzotermik bir reaksiyon olduğu zaman cihazda bulunan ortalama sıcaklık devresi otomatik olarak ısıtma hızını düşürür. Bunun sonucu hem numunenin, hem de referansın sıcaklığı eşit olarak düşer. Sıcaklık düşme hızı, numune kısmında diferansiyel ısıtıcı, ortalama sıcaklık devresinde aldığı ısıyla eşitliğe ulaşır ve böylece doğrusal olarak ısıtma sağlanmış olur. DSC, ısı değişiminin olduğu olaylar yanında numune ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da çok duyarlıdır. Numune veya referansın ısı kapasitesindeki bir değişim, taban çizgisinin yer değiştirmesi şeklinde görülür [74, 81, 83, 84].



Şekil 5. 4. DSC ile gözlemlenebilecek üç olayın eğrileri [81]

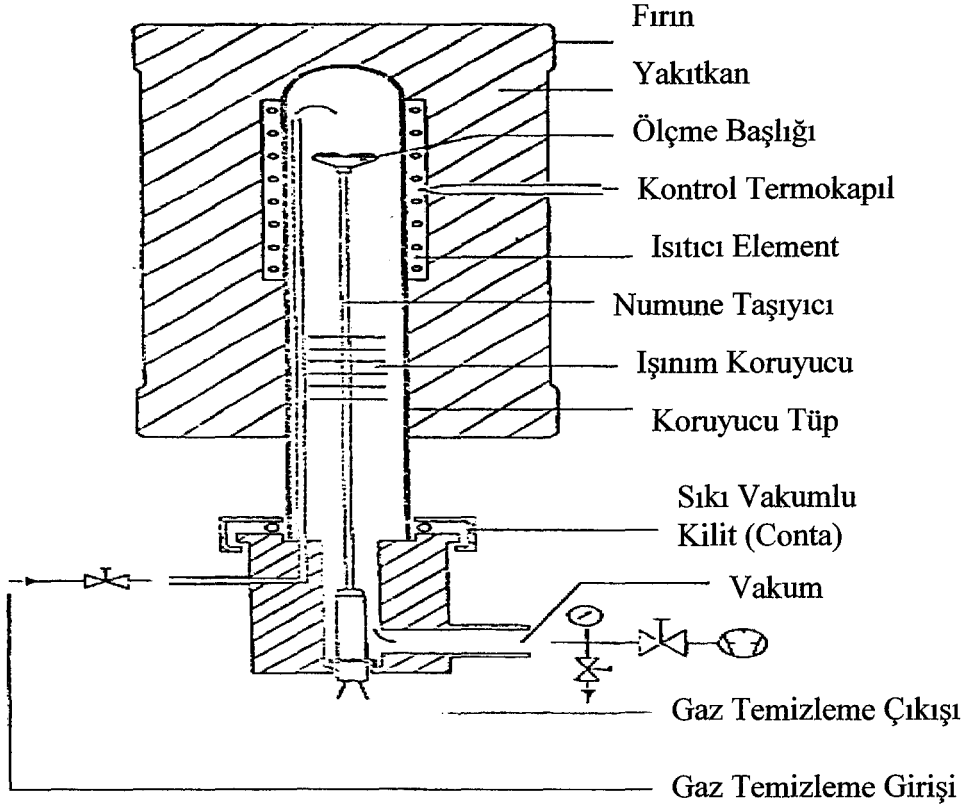
Malzemelerin karakterizasyonundaki yapısal yada mikroskopik yöntemlerin aksine DTA/DSC, ısı işlem süresince malzemede meydana gelen değişimler hakkında bilgi vermektedir [83]. DSC ile şu bilgiler elde edilebilir:

- Cam geçiş sıcaklığı
- Ergime ve kaynama noktaları
- Faz dönüşümü ve reaksiyonların entalpisi
- Kristalizasyon ve kristalleşme %si
- Oksidasyon kararlılığı
- Saflık
- Kürleşme reaksiyonları, kürleşme derecesi ve kürleşme oranı
- Reaksiyon kinetiği
- Termal kararlılık
- Spesifik ısı

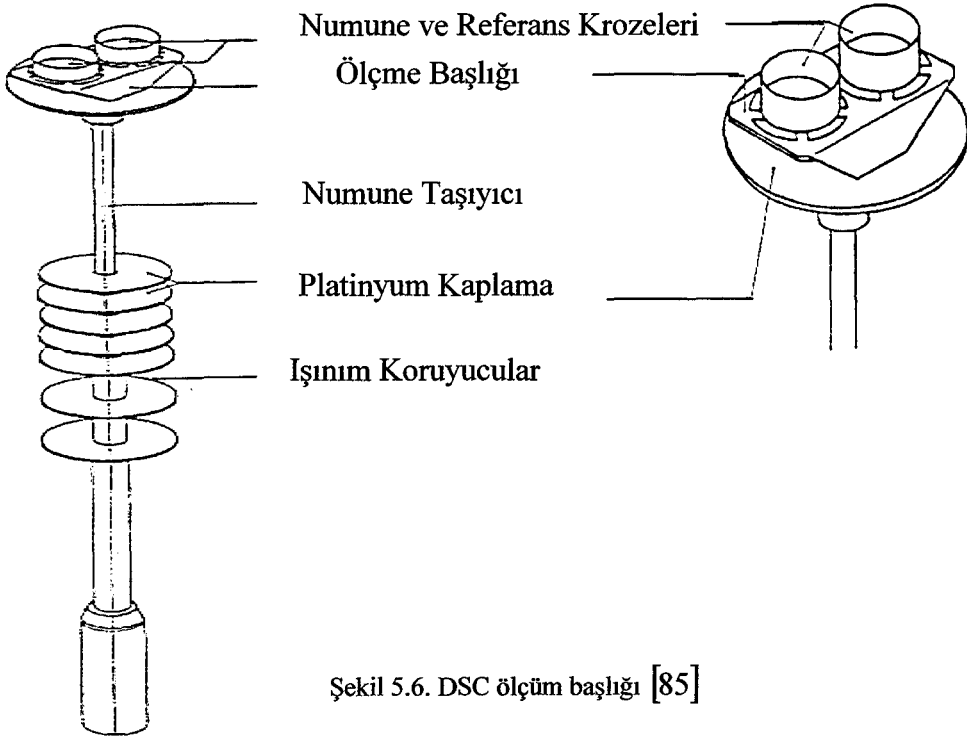
DSC piki altındaki bölge bize numunenin özellikleri hakkında bilgi verir. DSC ve DTA arasındaki temel fark, DSC'nin enerji farkının ölçüldüğü, DTA'nın ise sıcaklık farkının ölçüldüğü bir yöntem olmasıdır. İki yöntemde de sıcaklık programları benzerdir. Zamanımızda diferansiyel taramalı kalorimetri, termal yöntemler arasında en çok kullanılanıdır [78, 84]. DTA eğrilerini etkileyen faktörlerin (ısıtma hızı, ısı iletkenliği, numune boyutları gibi), DSC eğrileri üzerindeki etkisi çok azdır. Özellikle, eğri altında kalan alandan yararlanılarak yapılan ölçümler (ΔH ve numune ağırlığının hesaplanması) bunlardan etkilenmez [81].

5.4.1. DSC cihazı ve çalışma sistemi

Bu yöntemde, numune ve referans malzemesi fırına bağlı birbirlerinden yalıtılmış (ısı alış verişi olmaması için) metal kaplara konur ve numune ile referans arasındaki sıcaklık farkı ölçülür (Şekil 5.5 ve 5.6). Isıtıcılar numune ve referans hücrelerine mümkün olduğu kadar yakın konur. Isıtma dakikada 0,5-80 °C olabilir. Bu yöntemde analiz edilecek numune miktarı 1-100 mg arasında değişir. Cihazlar saniyede bir mW'dan daha küçük olan ısı absorplanmasını veya



Şekil 5.5. DSC cihazının şematik gösterimi [85]



Şekil 5.6. DSC ölçüm başlığı [85]

verilmesini duyacak kadar hassastır. Termokapılı bir sıcaklık farkı gösterdiğinde, soğuk olan tarafa sıcaklık eşitleninceye kadar ısı eklenir. Referans ile numune arasındaki sıcaklık farkı, fırından numune ve referans olan ısı akışı arasındaki fark ile orantılı olduğu için ısı akışı (mJ/s), sıcaklık farkı ölçülerek indirekt olarak elde edilir. Elektrik sinyalleri TG ve DSC' de olduğu gibi şiddetlendirilip kaydedilir. Diferansiyel termogramın y-ekseni mW/s veya mJ/s birimleri ile verilir. X-ekseni ise sıcaklığı gösterir [84].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Klinoptilolit Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, Prof.Dr.Ertuğrul Yörükoğulları tarafından sağlanan Manisa-Gördes yöresine ait olan doğal klinoptilolit kullanılmıştır. Bu numunelerin bazı özellikleri daha önce belirlenmiştir [79]. Gördes zeolitli tüfleri, Fahri Esenli tarafından ilk olarak “Alt Tüf Birimi” olarak tanımlanmış ve beyaz renkli, tabakalı ve zeolit içeren bu tüfler; kül akması (ash flow) şeklindeki volkanik faaliyetin Neojen yaşlı gölsel havzaya taşınması ve çökmesi ile oluşmuşlardır. Asidik, Riyolitik bileşimli olan ignimbrit karakterindeki tüfler gölsel alanda bazik bir ortamda altere olarak zeolitleşmişlerdir. Zeolitleşmenin geliştiği volkanik cam (kül) miktarının kayacın oldukça büyük bir hacmini oluşturması, alterasyonun ve aynı zamanda zeolitleşmenin miktarını yükseltmiştir [86]. MTA-MAT Dairesince analiz edilen Manisa-Gördes yöresine ait olan klinoptilolit kimyasal bileşimi; % 70.9 SiO₂, % 12.4 Al₂O₃, % 1.21 Fe₂O₃, % 2.54 CaO, % 0.83 MgO, % 0.28 Na₂O, % 4.46 K₂O, % 0.089 TiO₂, % <0.01 MnO ve % 0.02 P₂O₅ verilmiştir [87].

Klinoptilolit numunelerinin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için normalitesi 1 N olan tuz ve asit çözeltileri ile ayrıca 5 N’lik asit çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerdeki madde miktarı,

$$m = N e V / 1000 \quad (6.1)$$

formülü ile hesaplandı.

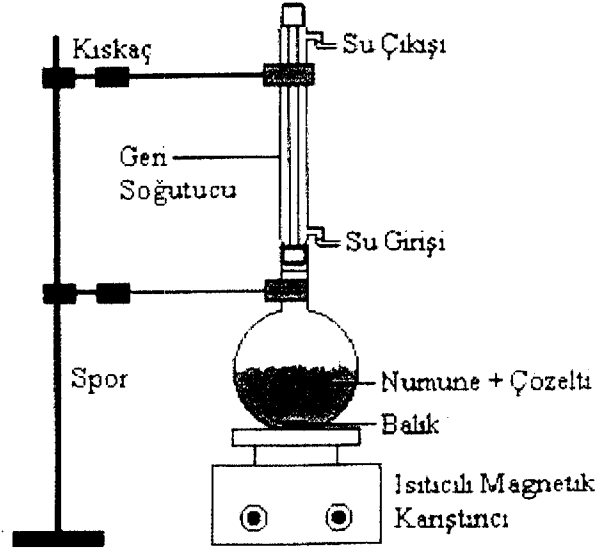
Burada; m, gram cinsinden çözünen madde miktarını

N, çözeltinin normalitesini

V, cm³ cinsinden çözeltinin hacmini

e, çözünen maddenin eşdeğer gramını göstermektedir. Bir tuz için eşdeğer gram, tuzun molekül ağırlığının toplam katyon değerliliğine bölümüdür [88].

Klinoptilolit numunelerinin iyon değişimi formları, ısıtmalı yığın yöntemi ile hazırlanmıştır. İyon değişimi işlemi için kullanılan kimyasal maddeler NaCl ,



Şekil 6.1. Geri soğutmalı, manyetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı iyon değişim sistemi

CaCl_2 , MgCl_2 , LiCl , KCl , H_2SO_4 ve HCl 'dir. Bu yöntemde, her bir kimyasal maddenin 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 1 N'lik çözeltileri içine, 10 gr'lık klinoptilolit numuneleri konmuştur. Şekil 6.1'de görülen geri soğutmalı manyetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı sistemde 98°C 'de 2 saat kaynatılmıştır. Bu işlem sonucunda çözeltiler süzülerek numune yaklaşık olarak kaynama sıcaklığındaki

Çizelge 6.1. İyonik formları elde edilen elementlerin iyon yarıçapları [89]

Element	İyon	İyonik yarıçap (nm)
Ca	Ca^{+2}	0.106
H	H^+	0.154
Li	Li^+	0.078
Mg	Mg^{+2}	0.078
K	K^+	0.133
Na	Na^+	0.098

deiyonize su ile 6 defa yıkanmıştır. Yıkanan numuneler süzülerek 110 °C'de 16 saat etüvde kurutulmuştur. Çizelge 6.1'de iyonik formları elde edilen elementlerin iyon yarıçapları verilmektedir [89].

6.2. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin BET Yöntemi İle Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri

6.2.1. Numunelerin yüzey alanlarının karakterize edilmesinde kullanılan BET yöntemi

Brunauer-Emmet-Teller (BET) gaz adsorpsiyon yöntemi, katı malzemelerin yüzey alanlarının bulunmasında en yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir ve BET denkleminin kullanımını içermektedir. BET denklemi

$$\frac{1}{W[(P/P_0)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (6.2)$$

şeklinde verilir. Bu denklemde W, bir P/P₀ bağıl basıncında adsorplanmış gazın ağırlığı; W_m ise tek tabaka olarak yüzeyi örten gazın ağırlığıdır [57]. BET sabiti olan C terimi, adsorplanan ilk tabakadaki entalpi ile üstel bir ilişkiye sahiptir. Ancak C değeri, BET aralığındaki izotermin şeklini karakterize etmek için kullanılmasına karşın adsorpsiyon entalpisinin sayısal ölçümünü vermemekte, sadece adsorplayıcı-adsorplanan etkileşme enerjisinin büyüklüğünü göstermektedir. Bu nedenle BET verilerinin elde edildiği raporda, C değerleri durumu bildirmekte ancak adsorpsiyon entalpilerine dönüşmemektedir. C (≈100)'in yüksek değer alması, keskin bir köşenin olduğunu gösterir. Böylece B noktasında meydana gelen tutunmayı, görsel olarak da elde etmeyi olanaklı kılmaktadır. Buna karşılık eğer C düşükse (<20) B noktası izoterm üzerinde tek nokta olarak belirlenemez [52].

BET denklemi azot gazının birçok katı üzerindeki adsorpsiyonu sonucunda 1/[W(P/P₀)-1] ve P/P₀ arasında doğrusal bir bağıntı verir (örneğin BET eğrisi). Doğrusallık aralığı, izotermin sınırlandırılmış bölümü için daraltılmıştır [52, 57]. Oldukça düşük basınçlarda güvenilir bir kuramdır. BET çok tabakalı adsorpsiyon izotermiyle ilgili deneysel işlemde doğru sonuçlar alabilmek için P/P₀ aralığı,

0.05 ile 0.35 arasındaki bir değerde olması zorunludur [59]. Bazı adsorpsiyon izotermi bir çok P/P. aralığında doğrusal (ya da yaklaşık olarak doğrusal) BET grafikleri vermektedir. Ancak sadece $\theta = 1$ bölgesinde BET eğrisinin tek tabaka kapasitesinin gerçek değerini vermesini beklenir. Bu aralık, yüksek adsorpsiyon enerjisine sahip olan sistemlerdeki daha düşük basınçlar için, özellikle de yüzey enerjik olarak homojense değişmektedir. Elde edilen BET eğrisinin eğimi

$$s = \frac{C - 1}{W_m C} \quad (6.3)$$

ve doğrunun kayma miktarı

$$s = \frac{1}{W_m C} \quad (6.4)$$

verir. Bu iki eşitlik kullanılarak W_m

$$W_m = \frac{1}{s + i} \quad (6.5)$$

şeklinde yazılabilir.

W_m bulunduktan sonra BET yönteminin uygulanmasında izlenecek olan ikinci aşama ise, tek tabakalı kapasiteden yüzey alanının (çoğunlukla BET olarak adlandırılır) hesaplanmasıdır. Bu işlem için adsorplanan molekülün kesit yüzey alanına (A_{cs}) ihtiyaç vardır. Azot gazı genelde yüzey alanın tanımlanmasında uygun bir adsorban olarak düşünülür ve genellikle BET tabakası sıkı paketlenir. 77 K'de kesit yüzey alanı $A_{cs}(N_2)=0.162 \text{ nm}^2$ 'dir. Bu değer, Nova 2200'ün belleğinde önceden bulunmaktadır. Numunenin toplam yüzey alanı S_t

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (6.6)$$

denklemleriyle bulunur. Burada N, Avogadro sayısı ($6,023 \cdot 10^{23}$ molekül/mol) ve M ise adsorplanan gazın molekül ağırlığıdır. Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının numunenin ağırlığına bölünmesiyle elde edilir [52, 57].

$$S = S_t / W \quad (6.7)$$

Yüzey alanı ölçümlerinde, tekli nokta BET yöntemi kullanılırsa sadece tek başına değeri (mikrogözenekli katılar için tercihen P/P.=0,3) kullanılır. BET denkleminde kaymanın sıfır olduğunun varsayıldığı durumlarda, genellikle azot

adsorpsiyonunda C sabiti oldukça büyük bir değer alır. Buna göre BET denklemi Eş. (6.2) indirgenildiğinde

$$W_m = W(1 - P/P_0) \quad (6.8)$$

şekline dönüşür. Tek tabaka kapasitesi W_m ; adsorplanmış N_2 gazının miktarı sadece tek bağıl basınç değerinde ölçülerek ve ideal gaz denklemiyle Eş.(6.8) kullanılarak hesaplanır.

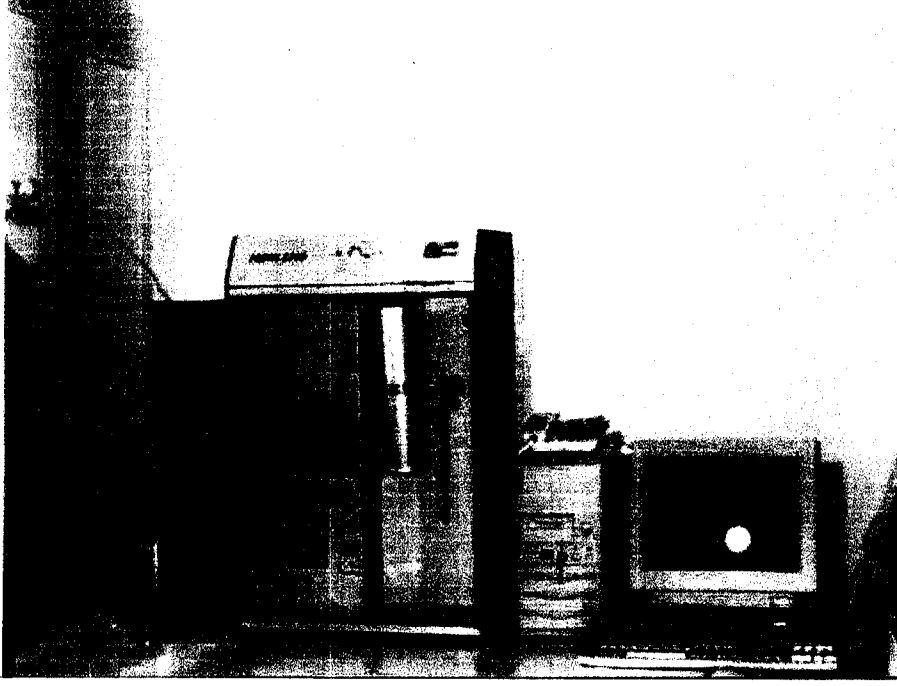
$$W_m = \frac{PVM}{RT}(1 - P/P_0) \quad (6.9)$$

Tekli nokta için toplam yüzey alanı ise, Eş.(6.2) yardımıyla hesaplamak mümkündür.

$$S_T = \frac{PVNA_{cs}(1 - P/P_0)}{RT} \quad (6.10)$$

Numunelerin tekli ve çoklu BET yüzey alanları ve izoterm eğrileri, bu temel denklemler ve sistemin bu denklemlere dayalı olan çalışma teorisine bağlı olarak elde edilir. Bunların belirlenebilmesi için öncelikle yüksek hızlı volumetrik adsorpsiyon cihazının kurgusunun yapılması gerekir. Doğal klinoptilolit ve onun iyon değiştirilmiş formlarının BET yüzey alanları, Nova 2200 yüksek hızlı sorpsiyon analizörü ile bulunmuştur (Şekil 6.2).

Standart BET işlemi, sıvı azotun normal kaynama noktasındaki N_2 adsorpsiyon izotermi üzerinde uygun basınç aralığında en az üç ve tercihen beş ya da daha fazla noktadaki ölçümlerinde yapılır [52]. Adsorpsiyon işlemi için 9 nokta seçilir. Seçilen bütün noktalar adsorpsiyonda artan, desorpsiyonda ise azalan sırada olmalıdır. Noktalar arasındaki minimum bağıl basınç 0,025 ile 0,1 arasında bir değer olmalıdır. İkinci aşama ise, adsorplanan gaza uygun olarak gazın molekül ağırlığı (g/mol), yoğunluğu (g/cm³), tesir kesiti (Å²/molekül), ideal olmayan düzeltme faktörü (1/mmHg) ve P_0 değeri (mmHg) ile soğutucunun banyo sıcaklığı gibi faz parametrelerinin girilmesidir. Analiz kurgusu tamamlandıktan sonra ağırlığı ve yoğunluğu bilinen numune hücreye konularak cihazın analiz istasyonuna yerleştirilir. Adsorpsiyon izoterminin tanımlanmasından önce bütün fiziksel olarak adsorplanmış olan nesnelere, adsorplayıcının yüzeyinden uzaklaştırılmalıdır. Bu durum, gaz alma (outgassing) işlemi ile örneğin yüzeyi



Şekil 6.2. Nova 2200 yüksek hızlı sorpsiyon analizörü

yüksek bir vakuma maruz bırakarak başarılıdır. Soğutucu olarak kullanılan dewar kabındaki $-195,8^{\circ}\text{C}$ ($77,4^{\circ}\text{K}$) sıcaklığındaki sıvı azotun seviyesi de kontrol edildikten sonra ekrana numunenin yüzey alanı (m^2/g) gelecektir. Cihazdan “Nova Data Reduction” programının yüklü olduğu bilgisayara veri aktarımı yapılarak, analizi yapılan numunenin bu program tarafından tekli ve çoklu nokta BET yüzey alanı hesaplanır [28].

6.2.2. Numunelerin BET yüzey alanlarının bulunması

Çizelge 6.2’de Manisa, Gördes yöresinden elde edilen doğal klinoptilolit ve iyon değiştirilmiş formlarının çoklu nokta BET yüzey alanları verilmiştir. Burada asitle modifiye edilen numunelerin H^+ formları için aşağıdaki isimlendirmeler kullanılmıştır:

- ZH1: 1 N HCl çözeltisi ile modifiye edilen klinoptilolit
- ZH2: 1 N H_2SO_4 çözeltisi ile modifiye edilen klinoptilolit
- ZH3: 5 N HCl çözeltisi ile modifiye edilen klinoptilolit
- ZH4: 5 N H_2SO_4 çözeltisi ile modifiye edilen klinoptilolit

Çizelge 6.2. Doğal zeolit ve iyonik formlarının yüzey alanları

Numune Adı	Çoklu Nokta BET Yüzey Alanı(m ² /g)	BET Korelasyon Katsayısı
Doğal Klinoptilolit	29,185	0,9995
1 N Na ⁺ -klinoptilolit	35,691	0,9994
1 N Li ⁺ -klinoptilolit	37,808	0,9994
1 N Ca ⁺² -klinoptilolit	34,693	0,9996
1 N Mg ⁺² -klinoptilolit	34,009	0,9996
1 N K ⁺ -klinoptilolit	38,160	0,9992
ZH1-klinoptilolit	93,422	0,9973
ZH2-klinoptilolit	89,001	0,9974
ZH3-klinoptilolit	137,440	0,9969
ZH4-klinoptilolit	109,523	0,9973

Çoklu nokta BET özgül yüzey alanları, $0,05 < P/P_0 < 0,35$ bağıl basınç aralığında belirlenmiştir. Katı bir maddenin bir gramında bulunan gözeneklerinin sahip oldukları gözenek çeperlerinin toplam yüzeyine özgül yüzey alanı denir. Birim hücre alanına ise toplam yüzey alanı denir.

Doğal klinoptilolit ve iyonik formlarının BET izoterm grafikleri ($P/P_0, [1/\{W(P/P_0 - 1)\}]$) Ek.1’de verilmiştir. Adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre tip II’dir.

6.2.3. BET yüzey alanlarının karşılaştırılması

Gözenekli katıların karakterizasyonunda kullanılan N₂’nin doğal ve iyon değiştirilmiş zeolit numuneleri tarafından elde edilen izotermi yardımıyla malzeme hakkında fikir edinilebilir.

HCl ve H₂SO₄ asitleriyle modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin, çeşitli tuz çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numunelerinden çok daha büyük BET özgül yüzey alanlarına sahip oldukları görülmektedir. Klinoptilolitin asitle muamele edilmesi sonucunda yapısındaki kristallenmeyi bozan yabancı atomlar yapıdan uzaklaştırılarak yapıdaki kristallenme ve gözeneklerin düzensizliği artırılabilir [90]. Dolayısıyla asitle aktiflenmiş olan klinoptilolit daha iyi adsorban ve moleküler elek özelliğine sahip olur. Klinoptilolitin asitle aktivasyonu sonucu, asit normalitesine bağlı olarak yüzey alanı 30 ile 380 m²/g

arasında değiştirilebilir [48].

Hazırlanan 1 N'lik klinoptilolit numuneleri arasında HCl ile modifiye edilen klinoptilolit (ZH1) en büyük BET özgül yüzey alanına sahipken, Mg⁺² formu en küçük özgül yüzey alanına sahiptir. 1 N Mg⁺² formuyla, 1 N Ca⁺² formunun yaklaşık olarak aynı BET özgül yüzey alanına sahip oldukları görülmektedir. Tuzla modifiye edilen klinoptilolit numuneleri arasında ise en büyük BET özgül yüzey alanına 1 N K⁺ formu sahiptir. Ayrıca asitle modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin normaliteleri artınca özgül yüzey alanlarının da arttığı görülmektedir.

6.3. Numunelerin Ortalama Gözenek aplarının Saptanması

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Klinoptilolit numunelerinin ortalama gözenek çapları, numunelerin analizi sırasında belirlenir. Numunelerin gözenegini dolduran N₂ gazının hacmi, o gözenegın hacmine eşit olacaktır. Toplam hacim ve yüzey alanı bilindiğine göre

$$d_p = \frac{V}{S} \quad (6.11)$$

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

Çizelge 6.3'te doğal klinoptilolit ve iyonik formlarının ortalama gözenek çapları verilmiştir. En büyük gözenek çapına klinoptilolit, Mg⁺² formu sahipken, en küçük gözenek çapına ise, 5 N HCl ile modifiye edilen klinoptilolit numunesinin (ZH3) sahip olduğu görülmektedir.

6.4. XRD Verilerinin İncelenmesi

6.4.1. Numunelerin x-ışını toz kırınımı tekniği ile ölçümlerinin alınması

Doğal klinoptilolit ve iyonik formlarının x-ışınları kırınım desenleri, Rigaku marka RINT2200 model x-ışınları cihazı ile elde edilmiştir. Kullanılan cihaz,

Çizelge 6.3. Doğal ve iyon değiştirilmiş klinoptilolit numunelerinin ortalama gözenek çapları

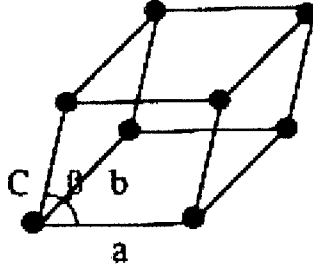
Numune Adı	Ortalama Gözenek Çapları (Å)
Doğal klinoptilolit	98,493
1 N Na ⁺ -klinoptilolit	77,155
1 N Ca ⁺² -klinoptilolit	96,877
1 N Li ⁺ -klinoptilolit	84,280
1 N Mg ⁺² -klinoptilolit	111,736
1 N K ⁺ -klinoptilolit	75,399
ZH1-klinoptilolit	54,013
ZH2-klinoptilolit	49,626
ZH3-klinoptilolit	36,891
ZH4-klinoptilolit	47,113

40 kV ve çalışma akımı 30 mA olan Cu- α 1 x-ışınları tüpü, sintilasyon sayıcısı, RINT2200 geniş açılı açölçer ve standart bir numune tutucusundan oluşur. Kullanılan x-ışınlarının dalga boyu 1,5418 Å'dur. Tarama sıcaklığı 5-40 derece arasında alınmıştır. Tarama sıcaklığının bu aralıkta alınmasının nedeni numunenin bu aralıkta kristal yapı özelliği göstermesidir. Numune 40-90 derece aralığında ise amorf yapı göstermektedir.

Doğal zeolitler, zeolitik ve zeolitik olmayan fazlar içermektedirler. Klinoptilolit tüfleri içerisinde kuvars, feldispar, illit ve mordenit minerallerine sıkça rastlanmaktadır [39]. Ayrıca smektit, volkan camı, montmorilonit ve opal mineralleri de görülmektedir.

6.4.2. Birim hücre parametrelerinin elde edilmesi

Klinoptilolit, kristal yapılıdır ve monoklinik kristal sistemine sahiptir. Basit bir monoklinik yapıda a, b ve c kenarları, hücrenin kristallografik eksenlerini gösteren vektörlerin uzunluklarıdır (Şekil 6.3). a, b ve c kenarları arasındaki açılar ise, α , β ve γ 'dır. Bu uzunluklar ve açılar birim hücrenin latis sabitleri (latis parametreleri) adını alır. Monoklinik yapıda, eksenler birbirine eşit değildir. α ve γ açıları 90°, β açısı ise 90°'den farklı değerde olan herhangi bir açıdır.



Şekil 6.3. Basit monoklinik yapı [76]

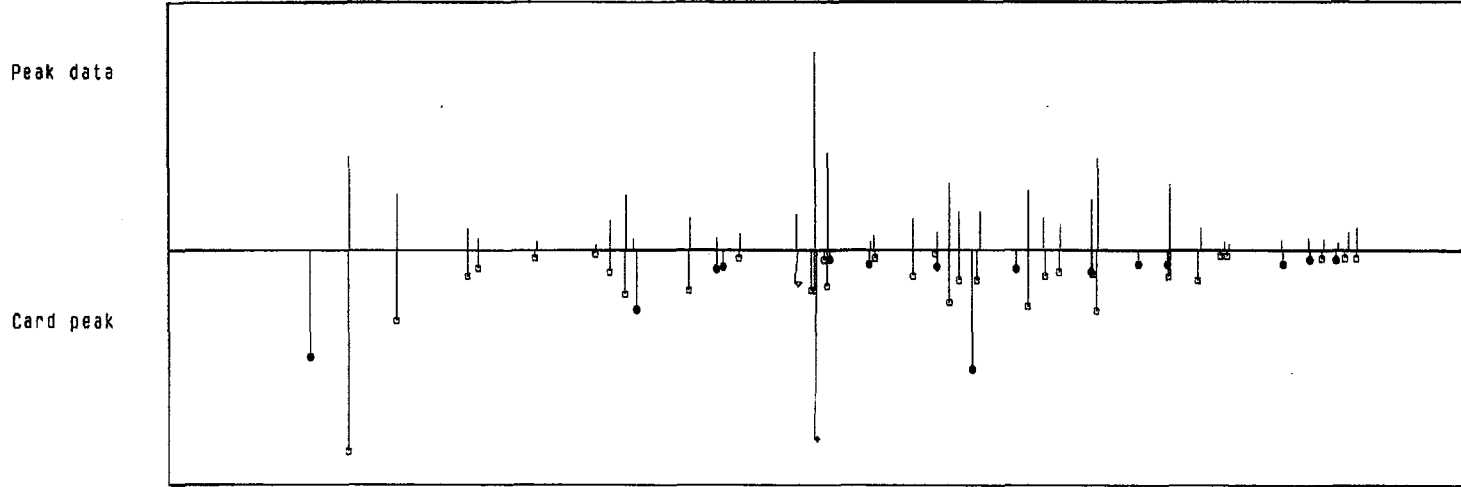
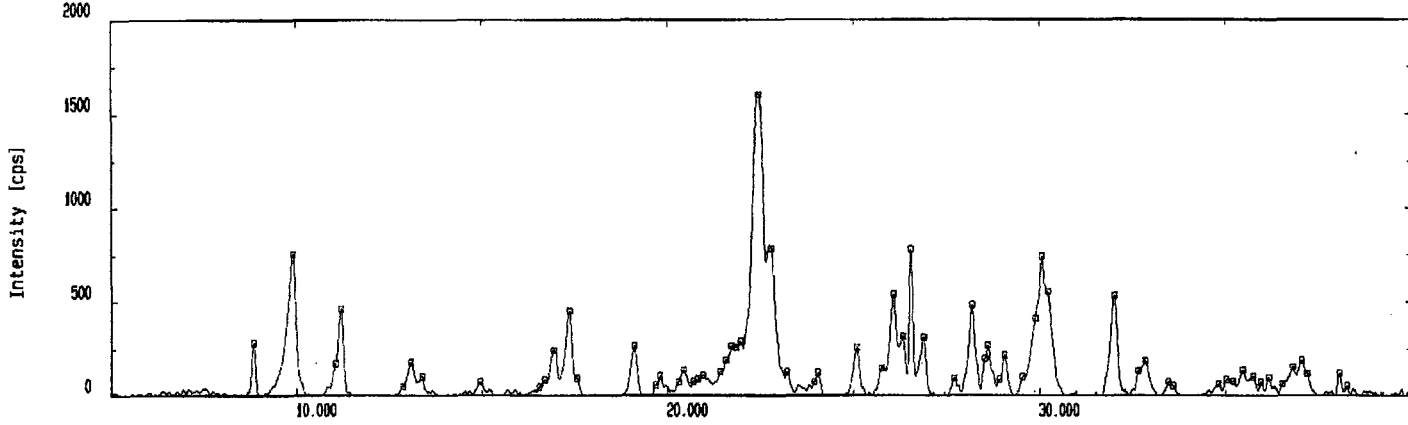
Monoklinik bir yapıya sahip klinoptilolitin h k l Miller indisleri ile a, b, c ve β birim hücreleri arasındaki genel bağıntı

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}^2}\right) = \left(\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta}\right) + \left(\frac{k^2}{b^2}\right) + \left(\frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta}\right) - \left(\frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}\right) \quad (6.12)$$

'dir. Monoklinik yapının birim hücrelerinin V hacmi ise

$$V = abc \sin \beta \quad (6.13)$$

formülünden hesaplanır [76]. X-ışını kırınımı desenleri çekilen numuneler, doğal klinoptilolit ve klinoptilolitin 1 N K^+ , 1 N Na^+ , 1 N Ca^{+2} , 1 N Li^+ , 1 N KMg^{+2} formları ile 1 N HCl (ZH1), 1 N H_2SO_4 . (ZH2), 5 N HCl (ZH3) ve 5 N H_2SO_4 . (ZH4) asit çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numuneleridir. Şekil 6.4'te doğal klinoptilolit numunesinin XRD spektrumu görülmektedir. Diğer numunelerin XRD spektrumları ise Ek.2'de verilmektedir. Çizelge 6.4'de doğal klinoptilolitin 2θ , d_{hkl} ve I/I. bağıl şiddeti gibi bazı pik değerleri verilmektedir. d_{hkl} değerlerine karşılık gelen h k l Miller indisleri, ASTM kartından bulunur [17]. Klinoptilolitin iyonik formlarının XRD verileri de aynı şekilde elde edilmiştir. Bu veriler, Çizelge 6.5 ile 6.11 arasındaki çizelgelerde görülmektedir.



- — 47-1870 (Na , K , Ca) 5 Al6 Clinoptilolite I
- ▽ — 29-0085 Si O2 Silicon Oxide
- + — 37-1460 Al0.5 Si0.75 O2.25 Aluminum Silicate
- — 26-0911 (K , H3 O) Al2 Si3 Illite-2M#1 I

Şekil 6. 4. Doğal kinoptilolitin x-ışını kırınım deseni

Çizelge 6.4. Doğal klinoptilolitin x-ışını kırınımı verileri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Å)	h k l	I/I ₀
2	9,900	8,9270	0 2 0	44
18	22,440	3,9588	4 0 0	100
19	22,780	3,9004	2 4 0	51
26	26,060	3,4165	2 2 -2	36
38	30,060	2,9703	1 5 1	47
43	32,020	2,7928	5 3 0	34

Çizelge 6.5. Klinoptilolitin 1 N Na⁺ formunun x-ışını kırınımı verileri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Å)	h k l	I/I ₀
1	9,960	8,8734	0 2 0	40
2	11,260	7,8517	2 0 0	32
7	17,380	5,0982	1 1 1	28
17	22,500	3,9483	4 0 0	100
25	26,100	3,4113	2 2 -2	37
33	28,260	3,1553	4 2 -2	31
38	30,120	2,9646	1 5 1	47
42	32,040	2,7911	5 3 0	35

Çizelge 6.6. Klinoptilolitin 1 N Ca⁺² formunun x-ışını kırınımı verileri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Å)	h k l	I/I ₀
1	9,780	9,0363	0 2 0	39
4	17,260	5,133	1 1 1	19
11	22,3440	3,9762	1 1 1	100
12	22,700	3,9140	2 4 0	54
19	25,020	3,5561	3 1 -2	27
21	25,980	3,4268	2 2 -2	37
29	28,040	3,1796	4 2 -2	40
38	29,920	2,9839	3 5 -1	40

Çizelge 6.7. Klinoptilolitin 1 N Li⁺ formunun x-ışını kırınımı verileri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Å)	h k l	I/I ₀
1	9,840	8,9813	0 2 0	48
2	11,120	7,9502	2 0 0	32
20	22,360	3,9727	1 3 1	100
21	22,700	3,9140	2 4 0	50
27	26,000	3,4242	2 2 -2	34
29	26,640	3,3434	0 0 2	35
34	28,120	3,1707	4 2 -2	32
39	30,000	2,9761	1 5 1	41

Çizelge 6.8. Klinoptilolitin 1 N Mg^{+2} formunun x-ışını kırınımı verileri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Å)	h k l	I/I ₀
2	9,880	8,9451	0 2 0	35
3	11,180	7,9077	2 0 0	16
8	17,320	5,1157	1 1 1	18
17	22,420	3,9622	1 3 1	100
25	26,020	3,4216	2 2 -2	31
34	28,140	3,1685	4 2 -2	30
41	30,020	2,9742	1 5 1	37
43	30,680	2,9117	4 0 1	28

Çizelge 6.9. Klinoptilolitin 1 N K^+ formunun x-ışını kırınımı verileri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Å)	h k l	I/I ₀
1	9,840	8,9813	0 2 0	41
2	11,120	7,9502	2 0 0	38
7	17,260	5,1334	1 1 1	26
18	22,340	3,9762	1 3 1	100
27	26,040	3,4190	2 2 -2	40
33	28,160	3,1663	4 2 -2	35
37	30,020	2,9742	1 5 1	45
41	3,900	2,8031	5 3 0	31

Çizelge 6.10. ZH1 klinoptilolitin x-ışını kırınımı verileri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Å)	h k l	I/I ₀
2	9,8800	8,9451	0 2 0	46
9	17,320	5,1157	1 1 1	24
20	22,460	3,9553	4 0 0	100
21	22,760	3,9038	2 4 0	68
29	26,040	3,4190	2 2 -2	40
31	26,600	3,3483	4 0 -2	42
34	27,660	3,2224	0 0 2	52
39	30,000	2,9761	1 5 1	36

Çizelge 6.11. ZH2 klinoptilolitin x-ışını kırınımı verileri

Pik Numarası	2θ (derece)	d_{hkl} (Å)	h k l	I/I ₀
1	9,860	8,9632	0 2 0	42
2	11,160	7,9218	2 0 0	24
21	22,420	3,9622	1 3 1	100
27	24,340	3,6539	0 4 1	53
39	27,620	3,2269	0 0 2	55
46	30,100	2,9665	1 5 1	32
32	26,020	3,4216	2 2 -2	34
40	28,100	3,1729	4 2 -2	33

Çizelge 6.12. Doğal klinoptilolit ile iyon değiştirilmiş formlarının birim hücre parametreleri ve hacimleri

Numune Adı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (Å)	V (Å ³)
Doğal klinoptilolit	17,614	17,854	7,397	115,98	2091,1406
1 N Na ⁺ -klinoptilolit	17,508	17,746	7,392	116,24	2059,9998
1 N Ca ⁺² -klinoptilolit	17,405	18,072	7,407	115,79	2097,7587
1 N Li ⁺ - klinoptilolit	17,707	17,962	7,410	116,11	2116,2668
1 N Mg ⁺² - klinoptilolit	17,638	17,890	7,408	116,27	2096,1226
1 N K ⁺ -klinoptilolit	17,685	17,962	7,396	115,96	2112,3437
ZH1-klinoptilolit	17,636	17,890	7,402	116,22	2095,0887
ZH2-klinoptilolit	17,801	17,926	7,411	117,12	2104,8484

Klinoptilolit numunelerinin her biri için elde edilen XRD verileri kullanılarak Eş.(6.12) yardımıyla oluşturulan denklemlerin ortak çözümünden numunelerin birim hücre parametreleri ve birim hücre hacimleri hesaplanır (Çizelge 6.12). Klinoptilolitin 1 N Na⁺ formunun birim hücre hacminde doğal klinoptilolite göre bir azalma olurken, diğer numunelerde bir artış görülmektedir. Bunun nedeni, iyon değişimi işlemi ile yapıdan uzaklaşan ve yerine yapıya alınan iyonlardır.

Klinoptilolit numunelerinin mineralojik özelliklerinin belirlenmesi için x-ışını kırınımı (XRD) ile Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) çalışmaları yapılmaktadır. Numunelerin XRD incelemeleri sonucunda büyük oranda klinoptilolit içerdikleri görülmüştür. Bu numuneyle ilgili SEM çalışmaları İzci [79] tarafından yapılmıştır. Doğal klinoptilolit numunesi için elde edilen XRD sonuçları, SEM fotoğraflarında da görülmüştür. Numunenin köşeli yapıya sahip olduğu ve içerisinde iğnemi ve çubuksu yapılar görüldüğü belirtilmiştir. Kansorejen olduğu ileri sürülen iğnemi yapıdaki eriyonit ve çubuksu yapıdaki mordenit mineralleri numunede görülmemiştir. Klinoptilolit numunelerinin SEM fotoğraflarının genelde birbirlerine benzedikleri belirtilmiştir.

6.5. Numunelerin DTA-TGA yorumları

Numunelerin DTA-TGA eğrileri Linseis marka cihazda çekilmiş olup, bu cihazın hücre modeli L81'dir.

DTA-TGA'ları çekilen numuneler, doğal klinoptilolit ile yığın yöntemi ile hazırlanan klinoptilolit 1 N K⁺, 1 N Na⁺, 1 N Ca⁺², 1 N Li⁺, 1 N Mg⁺² ile 1 N HCl (ZH1) ve 1 N H₂SO₄ (ZH2) asitleri ile modifiye edilen klinoptilolit numuneleridir.

Kimyasal olarak işleme tabii tutulmayan doğal klinoptilolit DTA-TGA eğrisi Şekil 6. 5'de görülmektedir. Diğer klinoptilolit numunelerinin DTA-TGA eğrileri ise Ek. 3'de sunulmuştur. Bu numunelerin DTA eğrilerinde endotermik pikler yukarıya doğru, ekzotermik pikler ise aşağıya doğrudur.

6.5.1. Doğal klinoptilolit DTA-TGA yorumlaması

DTA eğrisinde (Şekil 6.5), 99 °C'de tek bir endotermik pik görülmektedir. 40 °C ile 450 °C arasında gözlenen bu endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanır. 1000 °C'ye kadar ise başka bir reaksiyon gözlenmemiştir.

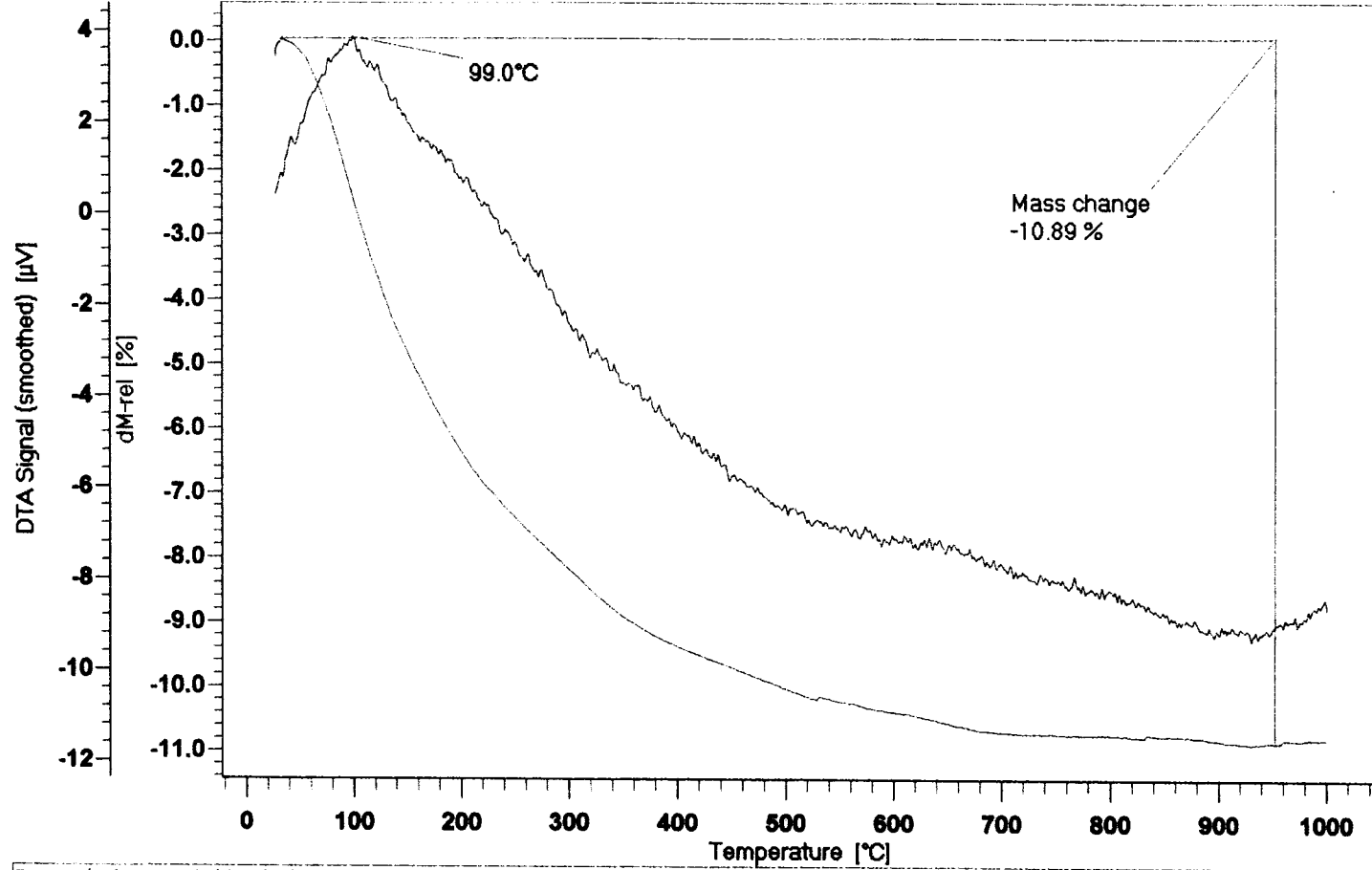
TGA eğrisinde, susuzlaştırmadan kaynaklanan esas su kaybı 40 °C yakınında başlar ve 550 °C yakınında tamamlanır. Bu aralık % 10,89'luk bir kütle kaybı gösterir.

6.5.2. Klinoptilolit 1 N Na⁺ formunun DTA-TGA yorumlaması

DTA eğrisinde (Şekil E3.1), 87,7 °C'de tek bir endotermik pik gözlenmiştir. Gözlemlenen bu geniş endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir.

TGA eğrisinde su kaybı 40 °C'de başlar ve 400 °C yakınında tamamlanır. En çok su kaybı ise 40-200 °C arasında oluşmaktadır. Numunenin göstermiş olduğu toplam kütle kaybı, genellikle susuzlaştırmadan kaynaklanmaktadır. Bu aralık, % 11,46 kütle kaybı göstermektedir.

Şekil 6.5. Doğal Klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi



Date/Time: 7/11/03 8:42:53	Sample: Doğal Zeolit 28.0 mg
Operator: Erkan SARIN	Reference: Al ₂ O ₃ 24.3 mg
Laboratory: SAM Termal Analiz	Atmosphere: Air 1/min
Comment: Meryem SAKIZCI	Zero File: 10F

6.5.3. Klinoptilolitin 1 N Ca⁺² formunun DTA-TGA yorumlaması

DTA eğrisinde (Şekil E3.2), 85,7 °C'de yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını gösteren tek bir endotermik pik görülmektedir. 1000 °C'ye kadar başka bir termal reaksiyona rastlanmamıştır.

TGA eğrisinde susuzlaştırmadan kaynaklanan su kaybı 450 °C yakınında tamamlanır. Bu aralıktaki su kaybına karşılık olarak, % 9,94 kütle kaybı görülmektedir.

6.5.4. Klinoptilolitin 1 N Li⁺ formunun DTA-TGA yorumlaması

DTA eğrisinde (Şekil E3.3), 83,9 °C'de tek bir endotermik pik görülmektedir. Bu geniş endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir. 1000 °C'ye kadar başka bir termal reaksiyon gözlenmez.

TGA eğrisinde su kaybı 40 °C'de başlar ve 500 °C yakınında tamamlanır. Bu aralık, % 11,44'lük kütle kaybına karşılık gelir.

6.5.5. Klinoptilolitin 1 N Mg⁺² formunun DTA-TGA yorumlaması

DTA eğrisinde (Şekil E3.4), 86,5 °C'de yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanan tek bir geniş endotermik pik görülmektedir. 1000 °C'ye kadar başka bir termal reaksiyon meydana gelmemektedir.

TGA eğrisinde genellikle susuzlaştırmadan kaynaklanan su kaybı 450 °C yakınında tamamlanır. Bu aralıktaki su kaybına karşılık olarak % 12,74 kütle kaybı görülmektedir.

6.5.6. Klinoptilolitin 1 N K⁺ formunun DTA-TGA yorumlaması

DTA eğrisinde (Şekil E3.5), 93,8 °C'de yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanan tek bir geniş endotermik pik görülmektedir. 1000 °C'ye kadar başka bir termal reaksiyona rastlanmamaktadır.

TGA eğrisinde esas su kaybı 40 °C'de başlar ve 350 °C yakınında tamamlanır. Bu aralık % 8,52 kütle kaybına karşılık gelmektedir.

6.5.7. Klinoptilolit ZH1 formunun (1 N HCl) DTA-TGA yorumlaması

DTA eğrisinde (Şekil E3.6) 103,4 °C'de tek bir endotermik pik görülmektedir. Bu pik yapıdaki adsorplanmış suyun atılması sonucudur. 1000 °C'ye kadar başka bir termal reaksiyona rastlanmamaktadır.

TGA eğrisinde esas su kaybı 35 °C'de başlar ve 500 °C yakınında tamamlanır. Susuzlaştırma sonucunda % 11,73 kütle kaybı meydana gelmektedir.

6.5.8. Klinoptilolit ZH2 formunun (1 N H₂SO₄) yorumlaması

DTA eğrisinde (Şekil E3.7), 124,2 °C'de gözlenen endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış olan suyun atılmasından kaynaklanır. 1000 °C'ye kadar başka bir pike rastlanmamaktadır.

TGA eğrisinde esas su kaybı 40 °C'de başlar ve 450 °C yakınında tamamlanır. Bu aralık, % 10,97'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir.

6.5.9. DTA-TGA eğrilerinin karşılaştırılması

Hiçbir kimyasal işleme tabii tutulmayan klinoptilolit ve onun iyon değiştirilmiş formlarının DTA-TGA eğrilerini birbirine benzemektedir. Bu eğrilerde buharlaşabilen materyalin yaklaşık % 50'si 150°-200°C'de atılmaktadır. DTA eğrilerinde klinoptilolit susuzlaştırma davranışının incelenmesi sonucunda, bir tek endotermik pik gözlenmiştir. 40°C ve 450°C arasında gözlemlenen bu geniş pik yapıdaki adsorplanmış olan suyun atıldığını göstermektedir. Bütün numunelerin DTA eğrileri, 1000 °C'ye kadar gözlemlenen bu endotermik pikten başka hiçbir termal reaksiyon göstermemektedir. Numuneler, 450 °C civarında daha zayıf bir susuzlaşma göstermektedir.

TGA analizinde ise, ağırlık kaybını gösteren eğride farkına varılabilecek kadar belirgin bir kıvrıma rastlanmamıştır. Doğal klinoptilolit ve iyon

değiştirilmiş formlarının TGA eğrilerinde, 40°-450°C aralığında % 8-13 arasında bir kütle kaybı görülmektedir. 500°C'nin üstündeki kütle kayıpları, oksijen kaybı nedeniyle olabilir. Zeolitlerin oksijen kaybı genellikle yavaş gerçekleşir ve 600°-800°C aralığında meydana gelir. Numunelerin TGA eğrilerini karşılaştıracak olursak en az kütle kaybı 1 N K⁺ formunda % 8.52 iken, en çok kütle kaybı ise 1 N Mg⁺² formunda % 12.74 olarak görülmektedir. Genellikle numunelerde en çok su kaybının meydana geldiği aralık 40°-200°C arasındadır.

6.6. Numunelerin DSC yorumları

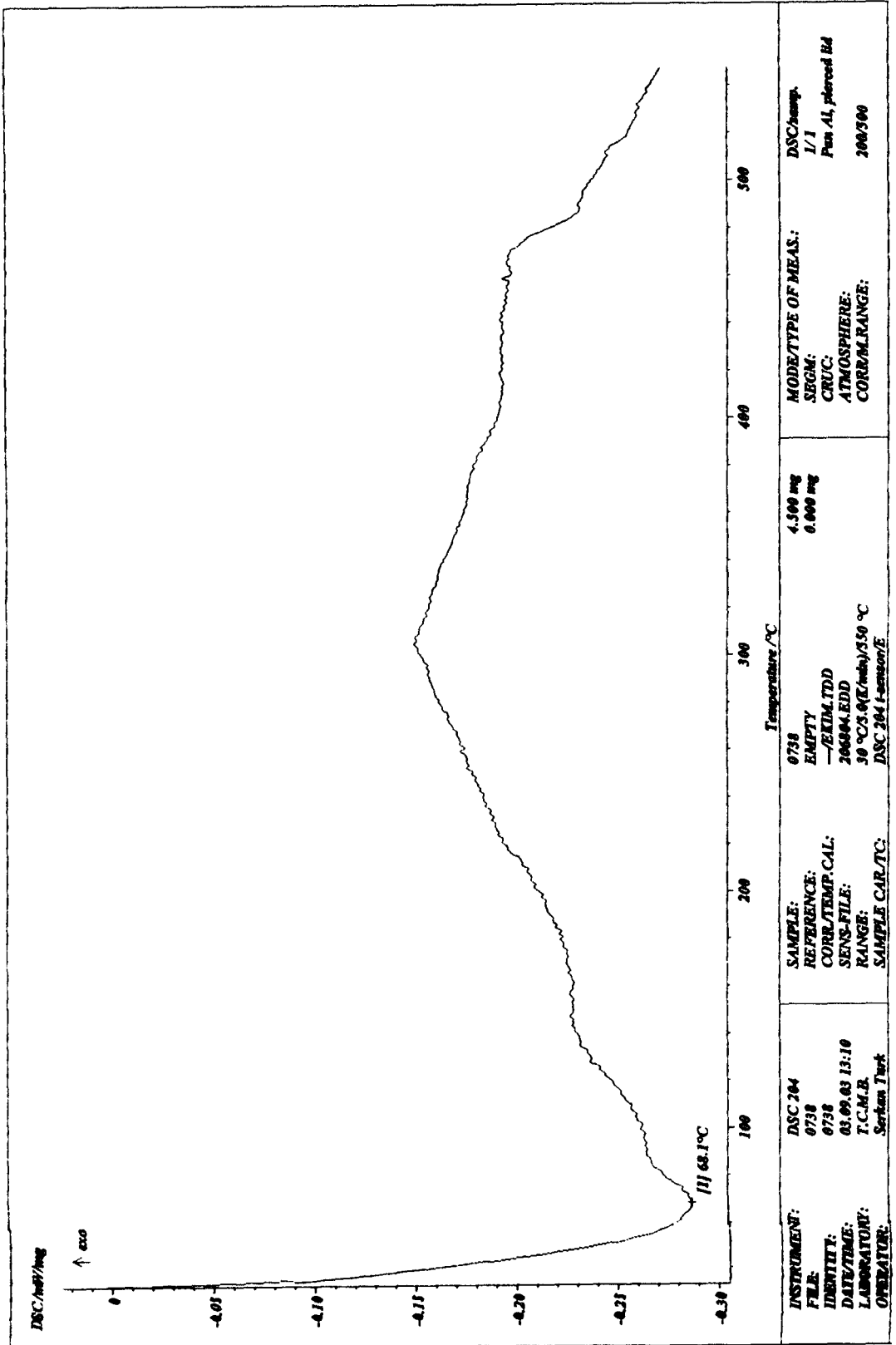
Numunelerin DSC eğrileri Netzsch marka cihazda çekilmiş olup, bu cihazın modeli DSC-204'dür.

DSC'leri çekilen numuneler, doğal klinoptilolit ile klinoptilolitin 1 N K⁺, 1 N Na⁺, 1 N Ca⁺², 1 N Li⁺, 1 N Mg⁺² ile 1 N HCl (ZH1) ve 1 N H₂SO₄ (ZH2) asitleri ile modifiye edilen klinoptilolit numuneleridir. Doğal klinoptilolitin DSC eğrisi Şekil 6. 6'da görülmektedir. Diğer klinoptilolit numunelerinin DSC eğrileri Ek. 4'de sunulmuştur.

Numunelerin termogramları, 30 °-550 °C sıcaklıkları arasında 5 °C/dak. ısıtma hızı ile çekilmiştir. Reaksiyonlar birbirine çok yakın ise 1 ile 5 °C/dak. gibi düşük ısıtma hızları seçilir. Doğal klinoptilolit ve iyonik formlarının DSC eğrilerinden yararlanılarak reaksiyonların dehidrasyon entalpileri de hesaplanmıştır.

6.6.1. Doğal klinoptilolitin DSC yorumlaması

Doğal klinoptilolit numunesinin DSC eğrisinde (Şekil 6. 6), 68,1 °C'de bir tek endotermik pik görülmektedir. Susuzlaştırma 50 °C yakınında başlar ve 100 °C yakınında tamamlanır. Yapıdaki su kaybından dolayı oluşan bu endotermik reaksiyona karşılık gelen entalpi değeri, 6,463 j/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. 6. Doğal klinoptilolitin DSC eğrisi

6.6.2. Klinoptilolitin 1 N Na⁺ formunun DSC yorumlaması

DSC eğrisinde (Şekil E4.1), yapıdaki suyun atılmasından kaynaklanan birbirine yakın iki endotermik pik görülmektedir. Birinci DSC piki, 50 °-120 °C arasında, ikinci DSC piki ise 120 °-220 °C arasında görülmektedir. Sırayla 64,2 °C ve 174,7 °C'de oluşan bu endotermik reaksiyonlara karşılık gelen entalpi değerleri 17,91 j/g ve 23,07 j/g olarak bulunmuştur.

6.6.3. Klinoptilolitin 1 N Ca⁺² formunun DSC yorumlaması

DSC eğrisinde (Şekil E4.2), 72,5 °C'de endotermik pik görülmektedir. Yapıdaki suyun atılmasından kaynaklanan bu DSC pikinden başka bir reaksiyon gözlenmemektedir. Bu DSC pikine karşılık gelen entalpi değeri ise 4,676 j/g olarak hesaplanmıştır.

6.6.4. Klinoptilolitin 1 N Li⁺ formunun DSC yorumlaması

DSC eğrisinde (Şekil E4.3), 92,8 °C'de endotermik bir DSC piki görülmektedir. Yapıdaki adsorplanmış olan suyun atılmasından kaynaklanan bu pike karşılık gelen entalpi değeri ise 24,22 j/g olarak bulunmuştur.

6.6.5. Klinoptilolitin 1 N Mg⁺² formunun DSC yorumlaması

Numunenin DSC eğrisinde (Şekil E4.4), 69,9 °C'de yapıdaki suyun atılmasından kaynaklanan endotermik bir pik görülmektedir. 500 °C 'ye kadar başka bir reaksiyon gözlenmemektedir. Bu DSC pikine karşılık gelen entalpi değeri ise 14,65 j/g olarak hesaplanmıştır.

6.6.6. Klinoptilolitin 1 N K⁺ formunun DSC yorumlaması

Numunenin DSC eğrisinde (Şekil E4.5), 71 °C'de endotermik bir pik görülmektedir. 500 °C 'ye kadar başka bir reaksiyon gözlenmemektedir. Yapıdaki

suyun atılmasından kaynaklanan bu DSC pikine karşılık gelen entalpi değeri ise 1,729 j/g olarak hesaplanmıştır.

6.6.7. Klinoptilolit ZH1 formunun (1 N HCl) yorumlaması

DSC eğrisinde (Şekil E4.6), 94,5 °C’de endotermik bir pik görülmektedir. Bu DSC piki yapıdaki suyun atılmasından kaynaklanmaktadır. Su kaybı 50 °C’de başlar ve 150 °C yakınında tamamlanır. Bu DSC pikine karşılık gelen entalpi değeri ise 93,33 j/g olarak hesaplanmıştır

6.6.8. Klinoptilolit ZH2 formunun (1 N H₂SO₄) yorumlaması

DSC eğrisinde (Şekil E4.7), 92,1 °C’de gözlemlenen endotermik pik yapıdaki suyun atılmasından kaynaklanmaktadır. Su kaybı 50 °C’de başlar ve 140 °C yakınında tamamlanır. Bu DSC pikine karşılık gelen entalpi değeri ise 81,03 j/g olarak hesaplanmıştır

6.6.9. DSC eğrilerinin karşılaştırılması

Doğal klinoptilolit ve iyon değiştirilmiş formlarının DSC eğrileri birbirine benzemektedir. Termogramlardaki reaksiyon eğrilerinin incelenmesi sonucunda, numunelerde 50-100 °C arasında endotermik reaksiyonlar görülmektedir. Sadece 1 N NaCl ile modifiye edilen klinoptilolit numunesinde 120 °-220 °C arasında ikinci bir endotermik reaksiyon gözlenmiştir. Literatürde bu sıcaklıklar arasında gözlemlenen endotermik reaksiyonların su kaybına ait olduğu belirtilmektedir. Numunelerde gözlemlenen bu susuzlaştırma piklerine karşılık gelen entalpi değerleri arasında en büyük değere, 1 N HCl (ZH1) numunesinin olduğu görülmektedir. ZH1’den sonra en büyük susuzlaştırma entalpi değerine 1 N H₂SO₄ (ZH2) numunesinin sahip olduğu görülmektedir. Bu durum bize asitle modifiye edilen klinoptilolit formlarının, tuzla modifiye edilen formlardan daha büyük entalpi değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. Bu sonuçlardan, asitle

modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin yapılarındaki suyu atmak için, daha büyük enerjiye ihtiyaç duydukları çıkarılabilir.

Çeşitli tuz çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numuneleri arasında ise en büyük susuzlaştırma entalpi değerine 1 N Li^+ formu sahip olurken, en küçük susuzlaştırma entalpi değerine ise 1 N K^+ formunun sahip olduğu görülmektedir. Bu durumdan, Li^+ formunun yapısındaki suyu daha zor attığı, K^+ formunun ise daha kolay atabileceğini göstermektedir.

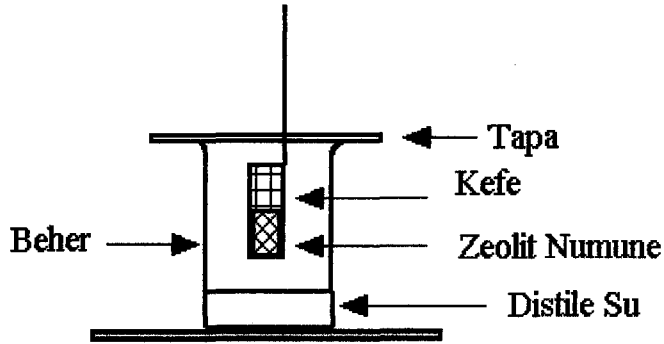
6.7. Doğal ve İyon Değiştirilmiş Klinoptilolit Numunelerinin Su Adsorpsiyonu

1 N K^+ , 1 N Na^+ , 1 N Ca^{+2} , 1 N Li^+ , 1 N KMg^{+2} formları ile 1 N HCl (ZH1), 1 N H_2SO_4 . (ZH2), 5 N HCl (ZH3) ve 5 N H_2SO_4 (ZH4) asit çözeltileri ile modifiye klinoptilolit numunelerinin su adsorpsiyonu davranışı, Şekil 6.7’de görülen düzeneğin kullanılmasıyla belirlenmiştir. Klinoptilolit numuneleri önce 110 °C sıcaklıktaki fırın içinde 16 saat ön işleme tabii tutulmuştur. Daha sonra ise de 16 saat etüvde kurutulan bu numunelerin 30 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarda, sekiz saat süreyle nemlendirme işlemi yapılmıştır.

Nem tutmayan bir kefe içerisinde 2,20 gr zeolit doldurularak, dibinde 150 ml’lik distile edilmiş su bulunan bir beher içerisine sarkıtılır. Beher içindeki su kaybını önlemek için de beherin ağzı, içinde zeolit bulunan kefenin durmasını sağlayan bir tapayla kapatılır. Kurulan bu sistemin tümü, etüv içine konularak nemlendirme işlemi gerçekleştirilir.

6.7.1. Nemlendirme deneyi

Fırın sıcaklığının ilk ayarı 30 °C’dir ve numune dengeye gelmesi için 1 saat fırın içinde tutulur. Bu süre sonunda kefenin ağırlığı ölçülür. Aynı işlem, 30 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarının her biri için sekiz saat boyunca tekrar edilir. Nemlendirme işlemi sırasında her bir sıcaklık değeri için birer saat arayla yapılan

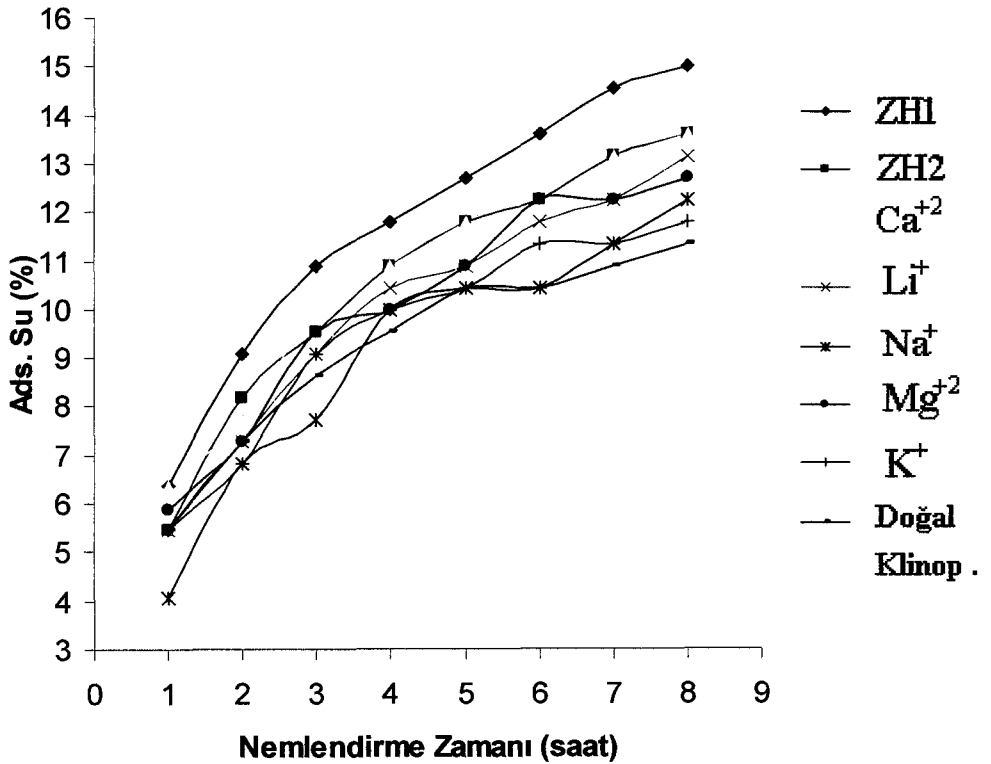


Şekil 6.7. Su adsorpsiyonu düzeneği

tartım işlemleri sonucunda numunelerin su tutma yüzdeleri aşağıdaki ifade kullanılarak bulunur:

$$\% \text{ Ads. Su} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (6.14)$$

Bu denklemde m_1 , numunenin su buharı adsorplanmadan önceki kütlesi; m_2 ise numunenin su buharı adsorlandıktan sonraki kütlesidir. Nemli ortamın içine su konulan beherdeki suyun 30 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarının her biri için sekiz saat boyunca buharlaşması ile sağlandığı bu deneyde, numunelerin zamana karşı su adsorplama kapasitelerini gösteren çizelgeler ve Ek.5'te verilmiştir. Her bir sıcaklık değeri için elde edilen verilerden, sıcaklığın artmasıyla numunelerin su adsorpsiyonu kapasitelerinin arttığı görülmüştür ve en çok su adsorpsiyonu kapasitesi 80 °C'de görülmüştür (Şekil 6.8). 30 °C ve 50 °C sıcaklık değerleri için elde edilen veriler kullanılarak her numuneye ait olan grafikler ise Ek.5'te verilmiştir .



Şekil 6.8. 80 °C'de klinoptilolitin doğal ve iyonik formlarının adsorpladıkları su yüzdelерinin zamana göre değişimi

6.8. Numunelerin % Nem İçeriklerinin Tayin Edilmesi

Numunelerin % nem içerikleri, Ohaus marka MB45 model nem analizöründe yapılmıştır (Şekil 6.9). Ohaus halojen nem analizörü, herhangi bir malzemenin içindeki nem miktarını yaklaşık olarak tayin etmek için kullanılmaktadır. Cihaz termogravimetrik prensipte çalışmaktadır: Numunedeki nem miktarı, ısıtılarak kurutulan numunenin ağırlık kaybından tanımlanır. Öncelikle nem tayini yapılacak olan numunenin ilk ağırlığı belirlenir. Daha sonra numune, halojen kurutucu ile hızlı bir şekilde ısıtılır. Kurutma işlemi tamamlanınca numunenin % nem içeriği ekranda görülür. Nem analizörü



Şekil 6.9. Nem analizörü cihazı

cihazında, önemli olan ısıtma oranıdır. Nem analizöründe bulunan halojen kurutucu birimi, bu cihazı diğer termogravimetrik yöntemlerden (etüv, infrared, mikrodalga) farklı kılmaktadır. Halojen kurutucu, daha kısa sürede maksimum ısıtma gücüne ulaşmayı sağlamaktadır. Böylece numunenin ısıtılma hızı arttığından, kurutma işlemi daha kısa sürede tamamlanmaktadır. Ayrıca bu cihaz yüksek sıcaklıklarda da kullanılmaktadır.

6.8.1. Numunelerin % nem içerikleri

% nem tayini yapılan numuneler 1 N K⁺, 1 N Na⁺, 1 N Ca⁺², 1 N Li⁺, 1 N KMg⁺² formları ile 1 N HCl (ZH1), 1 N H₂SO₄. (ZH2), 5 N HCl (ZH3) ve 5 N H₂SO₄ (ZH4) asit çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numuneleridir (Çizelge 6.13).

Her bir numuneden yaklaşık 1,5 kg alınarak, 110 °C'de 4-5 dak. gibi çok kısa süren bir işlemde sonra bütün numunelerin % nem içerikleri sırayla bulunmuştur. Numunelerin % nem içeriklerinin tayin edilmesi sonucunda, en büyük nem içeriğine asitle modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin sahip oldukları görülmektedir. Numunelerin nem içerikleriyle ilgili elde edilen bu

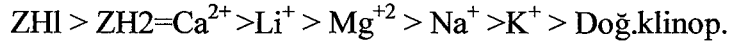
Çizelge 6.13. Doğal ve iyon değiştirilmiş klinoptilolit numunelerinin % nem içeriği verileri

Numune Adı	% Nem
Doğal klinoptilolit	4,79
1 N Na ⁺ -klinoptilolit	4,75
1 N Ca ⁺² -klinoptilolit	4,49
1 N Li ⁺ -klinoptilolit	4,66
1 N Mg ⁺² -klinoptilolit	4,43
1 N K ⁺ -klinoptilolit	4,40
ZH1-klinoptilolit	5,12
ZH2-klinoptilolit	5,76
ZH3-klinoptilolit	6,23
ZH4-klinoptilolit	6,26

dışardan adsorplanan su bakımından en büyük değerlere bu asit formlarının sahip oldukları sonucu çıkmaktadır. % 5,76'lık nem içeriği ile en büyük değere 1 N H₂SO₄ (ZH₂) formu sahipken, en küçük nem içeriğine % 4,40 ile 1 N K-formunun sahip olduğu görülmektedir. Diğer numunelerin nem içerikleri ise bu iki değer arasındadır. Asitle modifiye edilen numunelerin normalitesi artınca nem içeriklerinin de arttığı görülmektedir.

7. DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI VE SONUÇ

Manisa Gördes yöresine ait olan doğal ve modifiye klinoptilolit su adsorplama kapasitelerini belirlemek amacıyla 30 °C, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarının her biri için sekiz saat boyunca yapılan nemlendirme işlemleri sonucunda, numunelerin en çok su adsorpsiyonu kapasitesine 80 °C'de sahip oldukları bulunmuştur (Şekil 6.8). Bu sıcaklıkta elde edilen sonuçlara göre numunelerin su adsorplama yeteneklerinin sıralamasının formlara göre dizilişinin,



şeklinde olduğu saptanmıştır. Modifiye edilen klinoptilolit numuneleri arasında büyük yarıçaplı katyona sahip olan K^{+} formunun en az su adsorpsiyonu kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Klinoptilolit K^{+} formunun DTA-TGA ve DSC analizleriyle de bu durum doğrulanmaktadır. Klinoptilolit potasyum formunun DTA-TGA analizlerinde, % 8,52 ile en az kütle kaybına sahip olduğu görülmektedir. Bu numunenin DSC analizinde ise, en küçük susuzlaşma entalpi değerine sahip olduğu görülmektedir. K^{+} -klinoptiloliti yapısında bulunan 1 g suyu atmak için 1,729 J gibi çok düşük bir enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Elde edilen bu sonuç K^{+} formunun yapısındaki suyu diğer numunelere kıyasla daha kolay verdiğini göstermektedir. K^{+} katyonları düşük su tutma enerjili ve büyük yarıçaplı katyonlar olduklarından daha çok yer kapladıkları için yapıya daha az suyun tutunmasına neden olmaktadır. Ayrıca nem analizörü cihazıyla, klinoptilolit K^{+} formunun nem içeriğinin % 4,40 ile en küçük değere sahip olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu verilerin tümü, klinoptilolit K^{+} formunun kurutucu olarak en kötü form olduğunu göstermekte ve literatürle uyum göstermektedir [64].

Asitle modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin, çeşitli tuz çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numunelerine kıyasla, yapılarındaki suyu daha yüksek sıcaklıklarda attıkları görülmektedir. Klinoptilolit en büyük su kapasitesine ZH1 formunun sahip olduğu görülmektedir. Bu numuneye ait olan DSC analizinden elde edilen susuzlaşma entalpisinden de görüleceği gibi, yapısındaki 1 g suyu atmak için 93,33 J gibi diğer numunelere oranla çok daha büyük bir enerjiye ihtiyaç duymakta ve yapısındaki suyu daha zor vermektedir.

Bu numuneye ait olan TGA eğrisinde ise numunede kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değerinin (124,2 °C), diğer numunelere kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı şekilde klinoptilolitin ZH2 formunun DSC analizinden de görüldüğü gibi, yapısındaki 1 g suyu atmak için 81,03 J gibi büyük bir enerjiye ihtiyaç duymaktadır. TGA eğrisinde de kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değerinin yüksek olması (103,4 °C) yapısındaki suyu ZH1-formundan sonra diğer numunelere kıyasla daha yüksek sıcaklıklara kadar muhafaza ettiğini göstermektedir. Bu durum klinoptilolitin asit formlarında suyun daha sıkı paketlenmiş olduğunu göstermektedir. ZH1 ve ZH2 ile modifiye edilen klinoptilolit formlarının BET özgül yüzey alanlarının ve nem içeriklerinin diğer numunelere kıyasla daha büyük oldukları görülmektedir. Klinoptilolitin 1 N'lik iyonik formları arasında en büyük nem içeriklerine, sırasıyla % 5,76 ile ZH2 ve % 5,12 ile ZH1 formlarının sahip oldukları görülmektedir. En büyük BET özgül yüzey alanlarına da sırasıyla 93,42 m²/g ile ZH1 formu ve 89,001 m²/g ile ZH2 formu sahiptir. Asit formlarının normalitesinin artmasıyla, nem içeriklerinin, özgül BET yüzey alanlarının ve su adsorpsiyonu kapasitelerinin arttığı görülmektedir. Asitle muamele ederek bir katı içindeki mikro- ve mezogözeneklerin sayısı ve dolayısıyla özgül yüzey alanı artırılabilir. Gözenekler küçüldükçe gözenek çeperlerinin sayısı da artacaktır. Başka bir deyişle özgül yüzey alanının büyüklüğü, özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Doğal klinoptilolit ve iyonik formlarının gözenek çapı dağılımının artmasıyla, özgül yüzey alanlarının küçüldüğü görülmektedir. Diğer klinoptilolit numunelerine kıyasla en küçük gözenek çaplarına sahip olan asit formlarının su adsorpsiyonu kapasitelerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durumu asitle modifiye edilen klinoptilolit formların yapılarındaki kimyasal değişikliklere bağlayabiliriz. Adsorplanan su miktarı, kristal yapı ile safsızlıklardan ve mikrogözeneklerden etkilenmektedir. Klinoptilolitin asitle modifiye edilmesi sonucunda yapısındaki safsızlıkların uzaklaştırılmasıyla kristal yapısındaki gözeneklerin düzensizliği ve sayısı artırılarak daha iyi bir adsorbent olması sağlanmıştır. Çok mikrogözenekli yapıdaki malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksektir. Zeolit yapısındaki kationların, H⁺ atomları ile yer değiştirmesi sonucunda yapının adsorplama

özellikleri değişmiştir. Bütün bu faktörlerden dolayı, numunelerin asitle modifiye edilmelerinin su moleküllerinin yapı tarafından adsorplanmasını hızlandırdığını göstermektedir.

Çeşitli tuz çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numuneleri arasında ise, Ca^{+2} formunun da su adsorplama kapasitesinin ZH1 formundan sonra en büyük su kapasitesine sahip olan ZH2 formuyla aynı olduğu görülmektedir. Ca^{+2} gibi su tutma enerjisi büyük olan katyonları içeren zeolitler, su adsorpsiyonuna karşı daha çok ilgi göstermektedir. Büyük yüklü katyonlar yapı içerisinde daha az yer kapladıklarından, daha etkili su-katyon paketlenmesi meydana getirirler. Çünkü iki değerlikli katyonlar, tek değerlikli katyonlardan daha çok su çekerler. Bu nedenle de klinoptilolitin Ca^{+2} formunun diğer formlara oranla su adsorplama kapasitesinin daha büyük olması doğaldır.

Klinoptilolitin Li^{+} formunun da su adsorplama kapasitesinin büyük olduğu görülmektedir. Bu durum da bize Li^{+} gibi kuvvetli polarlığa ve küçük boyutlu katyonlar ile su adsorpsiyonu kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Li^{+} formunun tuzla modifiye edilen klinoptilolit formları arasında da en büyük susuzlaşma entalpisine sahip olduğu görülmektedir. Klinoptilolitin Li^{+} formunun DSC analizinden yapısındaki 1g suyu atmak için 24,22 J enerjiye ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Ancak bütün numunelerdeki kütle kayıpları su adsorplama kapasiteleri ile bir paralellik göstermemektedir. TGA analizinde en büyük kütle kaybına Mg^{+2} formunun sahip olduğunun görülmesine rağmen, en büyük su kapasitesine sahip olmadığı görülmektedir. Bu durumu iki değerlikli katyonların zeolit yapısı içinde daha zayıf olarak çatıya bağlı olduklarına ve kafesler içinde daha fazla yer kapladıklarına yorumlayabiliriz. Mg^{+2} katyonu, Li^{+} katyonu ile aynı yarıçapa sahip olmalarına rağmen Mg^{+2} formunun daha düşük su adsorplama kapasitesine sahip olması bize, su adsorplama kapasitesinin sadece katyonlara bağlı olmadığını, aynı zamanda onların yapı içindeki konumlarına da bağlı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla Mg^{+2} katyonu yapı içerisinde daha fazla yer kapladığı için, yapı içerisine daha az su girecektir. Klinoptilolitin Na^{+} ve Mg^{+2} formlarının su adsorplama kapasitelerinin bu formlara kıyasla daha düşük oldukları görülmektedir. Klinoptilolitin Mg^{+2} formunun iyonik formlar arasında en küçük yüzey alanına sahipken, en büyük gözenek çapına sahip olduğu

görülmektedir. Na^+ ve Mg^{+2} formlarının her ikisinin de su adsorplama kapasiteleri, doğal klinoptilolitten ve klinoptilolit K^+ formundan daha büyüktür.

Bu sonuçlara göre Manisa-Gördes yöresine ait olan klinoptilolit ve iyon değiştirilmiş formları ile yapılan çalışma sonucunda, en iyi su adsorplama kapasitesine klinoptilolit asit formları ile Ca^{+2} formunun sahip olduğu görülürken, K^+ formunun ise en az su adsorpsiyonu kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum bize kurutucu olarak klinoptilolit asit formları ile Ca^{+2} formunun en iyi forma sahip olduğunu, K^+ formunun ise en kötü forma sahip olduğunu göstermektedir. Çalışma sonucunda tuzla modifiye edilen klinoptilolit numuneleri için elde edilen veriler, Bish[10] ve White & Bussey'in su adsorplama modellerine uygunluk göstermektedir. Carey ve Bish [30] tarafından yapılan kalorimetrik ölçümler sonucunda, klinoptilolit bazı katyonik formlarının hidrasyon entalpileri sırasıyla 74,3 kJ/mol Ca^{+2} -klinoptilolit, -66,4 kJ/mol K^+ -klinoptilolit ve -67,4 kJ/mol Na^+ -klinoptilolit olarak elde edilmiştir. Bazı katyonların hidrasyon enerjilerinin $\text{Mg}^{+2} \approx \text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ sırasında azaldıkları belirtilmiştir [34].

Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} gibi katyonlarca değiştirilmiş X ve Y zeolitleri üzerindeki su adsorpsiyonu pek çok çalışmacı tarafından çalışılmıştır. X ve Y zeolitlerinin 800 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda suya karşı iyi bir kararlılığa sahip oldukları görülmüştür. Ancak katyon yoğunluğu arttığı zaman, örneğin Si/Al oranı azaldığı zaman hidrotermal kararlılıkları azalmaktadır. Uygulamalarda sentetik zeolitler yerine doğal zeolitlerin tercih edilmelerinin nedeni bol miktarda bulunmaları ve daha ekonomik olmalarıdır.

Yapılan bu çalışmada Manisa Gördes yöresine ait olan klinoptilolit modifiye edilmesiyle su adsorpsiyonu kapasitesinin attığı görülmektedir. Bu özellikleri nedeniyle doğal zeolitlerin endüstride gaz kurutma alanındaki kullanımının uygun olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).
- [2] RUTVEN, D.M., *Zeolites as selective adsorbents*, Chemical Engineering Progress, 42-50 (1988).
- [3] ACKLEY, M.W., GIESE, R.F. ve YANG, R.T., *Clinoptilolite: Untapped potential for kinetic gas separations*, Zeolites, **12**, 780-788 (1992).
- [4] WHITE, D.A. ve BUSSEY, R.L., *Water sorption properties of modified clinoptilolite*, Separation Purification Technology, **11**, 137-141 (1997).
- [5] BERTSCH, L. ve HABGOOD, H.W., *An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide by linde molecular sieve x*, Journal of Physical Chemistry, **67**, 1621-1628 (1963).
- [6] KISELEV, A.V., LYGIN, V.I. ve STARODUBCEVA, R.V., *Spectral and energetic aspects of water adsorption by Li-, Na-, K- and Cs-X Zeolites*, Faraday Transactions, **68**, 1793-1798 (1972).
- [7] VUCELIC, V., VUCELIC, D., KARALIC, D. ve SUSIC, M., *Thermal quality analysis of water on synthetic zeolite type A*, Thermochemica Acta, **7**, 77-85 (1973).
- [8] VUCELIC, V., DONDUR, V., DJURDJEVIC, P. ve VUCELIC, D. *An analysis of elementary process of water adsorption from zeolites of type A. Part I. Zeolites with monovalent counterions*, Thermochemica Acta, **14**, 341-347 (1976).
- [9] KNOWLTON, G.D., WHITE, T.R. ve MCKAQUE, H.L., *Thermal study of types of water associated with clinoptilolite*, Clays and Clay Minerals, **29**, 403-411 (1981).
- [10] BISH, D. L., *Effects of composition on the dehydration behavior of clinoptilolite and heulandite*, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (Ed: KALLO, H. S. ve SHERRY, H. S.), Akademiai Kiado, Budapest, 565-576 (1988).
- [11] CHANNON, Y.M., CATLOW, C.R.A., JACKSON, R.A. ve OWENS, S.L., *Loading and location of water molecules in the zeolite clinoptilolite*,

- Proceeding of the International Zeolite Symposium, Zeolites: A refined tool for designing catalytic sites (Ed: Bonneviot, L. ve Kaliaguine, S.), Quebec, Canada, 117-124 (1995).
- [12] ROQUE-MALHERBE, R., LEMES-FERNANDEZ, L. LOPEZ-COLADO, L., DE LAS POZAS, C. ve MONTES-CARBALLAL, A., *Physicochemical properties of natural zeolites used for adsorption of water*, Natural Zeolites'93 (Ed: Ming, D.W. ve Mumpton, F.A.), Brockport, New York, 299-308 (1995).
- [13] ÖZKAN, F. Ç., ÜLKÜ, S. ve DEMİRCİ, A., *Doğal ve modifiye edilmiş klinoptilolitte su buharı ve karbondioksit adsorpsiyonu*, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Konferansı, Erzurum, Türkiye (1998).
- [14] KASTURE, M.W., JOSHI, P.N., SONI, H.S., JOSHI, V.V., CHOUDHARI, A.L. ve SHIRALKAR, V.P., *Sorption properties of the natural, K and partially deammoniated CH/NH₄ forms of clinoptilolite*, Adsorption Science of Technology, **16**, **2**, 135-151 (1998).
- [15] BISH, D.L. ve CAREY, J.W., *Coupled x-ray powder diffraction and thermogravimetric behavior*, In Natural Zeolites for the Third Millennium (Ed: Colella, C. Ve Mumpton, F.A.), Napoli, 249-257 (2000).
- [16] MOISE, J.C., BELLAT, J.P. ve METHIVIER, A., *Adsorption of water vapor on X ve Y zeolites exchanged with barium*, Microporous and Mesoporous Materials, **43**, 91-101 (2001).
- [17] GOTTORDI, G. ve GALLI, E., *Natural Zeolites*, Mineral and Rock, Springer Verlag, Berlin (1985).
- [18] TAYLOR, W.H., *The structure of analcite (Na.Al.Si₂O₆.H₂O)*, Z. Kristallogr., **74**, 1-19 (1930).
- [19] COOMBS et al., *Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association*, Commission on new minerals and mineral names, The Canadian Mineralogist, **35**, 171-1606 (1997).
- [20] ARMBRUSTER, T. ve GUNTER, M.E., *Crystal structures of natural zeolites*, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications (Ed: Bish,

- D.L. ve Ming, D.W.), Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry, **45**, 1-57 (2001).
- [21] DYER, A., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Willey and Sons Pres (1988).
- [22] ÜNALDI, T., *Bigadiç yöresi doğal zeolitinin iyon değiştirilmiş formlarının CO2 adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1995).
- [23] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. ve SING, K., *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, London (1999).
- [24] HEY, M., *Studies on zeolites: Part I. General Review*, Mineral Mag., **22**, 422-437 (1930).
- [25] BRECK, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Willey and Sons Press, New York (1974).
- [26] GODELITSAS, A. ve ARMBRUSTER, T., *HEU-type zeolites modified by transition elements and lead*, Microporous and Mesoporous Materials, **61**, 3-24 (2003).
- [27] MOSCOU, L., *The zeolite scene, Introduction to Zeolite Science and Practice* (Ed: Van Bekkum H., Flanigen, E.M. ve Jansen, J.C.), Elsevier Science Publishers, The Netherlands, **58**, 1-12 (1991).
- [28] DİKMEN, S., *Doğal gazın (metan) doğal zeolitlerde adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye (1998).
- [29] İZCİ, E., *Doğal zeolitlerin deterjan üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1995).
- [30] CAREY, J.W. ve BISH, D.L., *Calorimetric measurement of the enthalpy of hydration of clinoptilolite*, Clays and Clay Minerals, **45**, 6, 826-833 (1997).
- [31] KOCAKUŞAK, S., SAVAŞCI, O.T. ve AYOK, T., *Doğal zeolitler ve uygulama alanları*, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Kurumu Marmara Araştırma Merkezi, No: KM382, Proje No: 5015202 (2001).
- [32] FOLDESOVA, M., LUKAC, P., DILLINGER, P., BALLEK, V. ve SVETÍK, S. *Thermochemical properties of chemically modified zeolite*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **58**, 671-675 (1999).

- [33] PASSAGLIA, E. ve SHEPPARD, R.A., *The crystal chemistry of zeolites*, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications (Ed: Bish, D.L. ve Ming, D.W.), Mineral. Soc. Am. Rev. Mineral. Geochem., **45**, 69-116 (2001).
- [34] BISH, D.L. ve CAREY, J.W., *Thermal behavior of natural zeolites*, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications (Ed: Bish, D.L. ve Ming, D.W.), Mineral. Soc. Am. Rev. Mineral. Geochem., **45**, 403-449 (2001).
- [35] DEMİRÇİ, A., *Gas and water vapor adsorption on local clinoptilolite*, Ms. Thesis, Graduate Sc. Nat. App. Sci. Ege University, İzmir, Türkiye (1996).
- [36] KOYAMA, K. ve TAKEUCHI, Y., *Z. Kristallog.*, **145**, 216 (1977).
- [37] MERKLE, A. B. ve SLAUGHTER, M., *Structure of heulandite*, Amer. Mineral., **53**, 1120-1138 (1968).
- [38] KURAMA, H., ZIMMER, A. ve RESCHETİŁOWSKI, W., *Chemical modification effect on the sorption capacities of natural clinoptilolite*, Chemical Engineering and Technology, **25**, 3, 301-305 (2002).
- [39] ERTAN, A., AVŞAR, H. ve ÖZKAN, F., *Doğal zeolitlerin sulu ortamlardaki kimyasal davranışlarının incelenmesi*, XI. Ulusal Kil Sempozyumu (Ed: YAPAR, S. ve YILMAZ, H.), İzmir, Türkiye (3-6 Eylül 2003).
- [40] EISENMANN, G., *Cation selective glass electrodes and their mode of operation*, Biophysical Journal, **2**, 259-323 (1962).
- [41] SHERRY, H.S., *The ion-exchange properties of the zeolites*, *İon Exchange*, A Series of Advances (Ed: MARİNSKY, J.A.), Marcel Dekker, New York, USA (1969).
- [42] COLELLA, C., *Ion exchange equilibria in zeolite minerals*, Mineralium Deposita, **31**, 554-562 (1996).
- [43] AMES, L.L., *The cation sieve properties of clinoptilolite*, Am. Mineral., **45**, 689-700 (1960).
- [44] AMES, L.L., *Cation sieve properties of the open zeolites chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite*, Am. Mineral., **46**, 1120-1131 (1961).
- [45] PANSINI, M., *Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection*, Mineralium Deposita, **31**, 563-575 (1996).

- [46] ÖZKAN, F., BECER, M., BALKÖSE, D. ve ÜLKÜ, S., *Asit ile modifiye edilmiş klinoptilolitin karakterizasyonu*, XI. Ulusal Kil Sempozyumu (Ed: YAPAR, S. ve YILMAZ, H., İzmir, Türkiye (2003).
- [47] GREGG, S.J. ve SING, K.S.W., *Adsorption Surface Area and Porosity*, Acedemic Press, London, 1-2, 111-247 (1982).
- [48] VAUGHAN, D.E.W., *Properties of Natural Zeolites: Natural Zeolite Occurrence, Properties, Uses* (Ed: Sand, L. B. ve Mumpton, F. A.), Pergamon Press, New York, 353-371 (1978).
- [49] KERR, G. T., Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 368,(1988).
- [50] BARRER, R. M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Acedemic Press, London, 1-22 (1978).
- [51] ROQUE-MALHERBE, R., *Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites*, Microporous and Mesoporous Materials, 41, 227-240 (2000).
- [52] SING, K.S.W. et al., *Reporting Physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure and App. Chem., 57, 4, 603-619 (1985).
- [53] ROQUE-MALHERBE, R., *Solution thermodynamics of adsorption in microporous adsorbents*, Journal of Thermal Analysis, 32, 1367 (1987).
- [54] WISNIEWSKI, K. E. ve WOJSZ, R., *Description of water vapor adsorption on various cationic forms of zeolite Y*, Zeolites, 12, 37-41 (1992).
- [55] LEHERTE, L., ANDRE, J. M., DEROVANE, E. G. ve VERCAUTEREN, E. G., *What does zeolitic water look like?: Modelization by molecular dynamics simulations*, International Journal of Quantum Chemistry, 42, 1291-1326 (1992).
- [56] BERKEN, A. ve BAYKUT, S., *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul (1980).
- [57] *Nova 2200 Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizörü*, Kullanım Klavuzu
- [58] SARIKAYA, Y., *Fizikokimya (2)*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Ana Bilim Dalı, Ankara, 632-649 (1993).
- [59] CEBE, A. ve BAYKUT, S., *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul (1980).

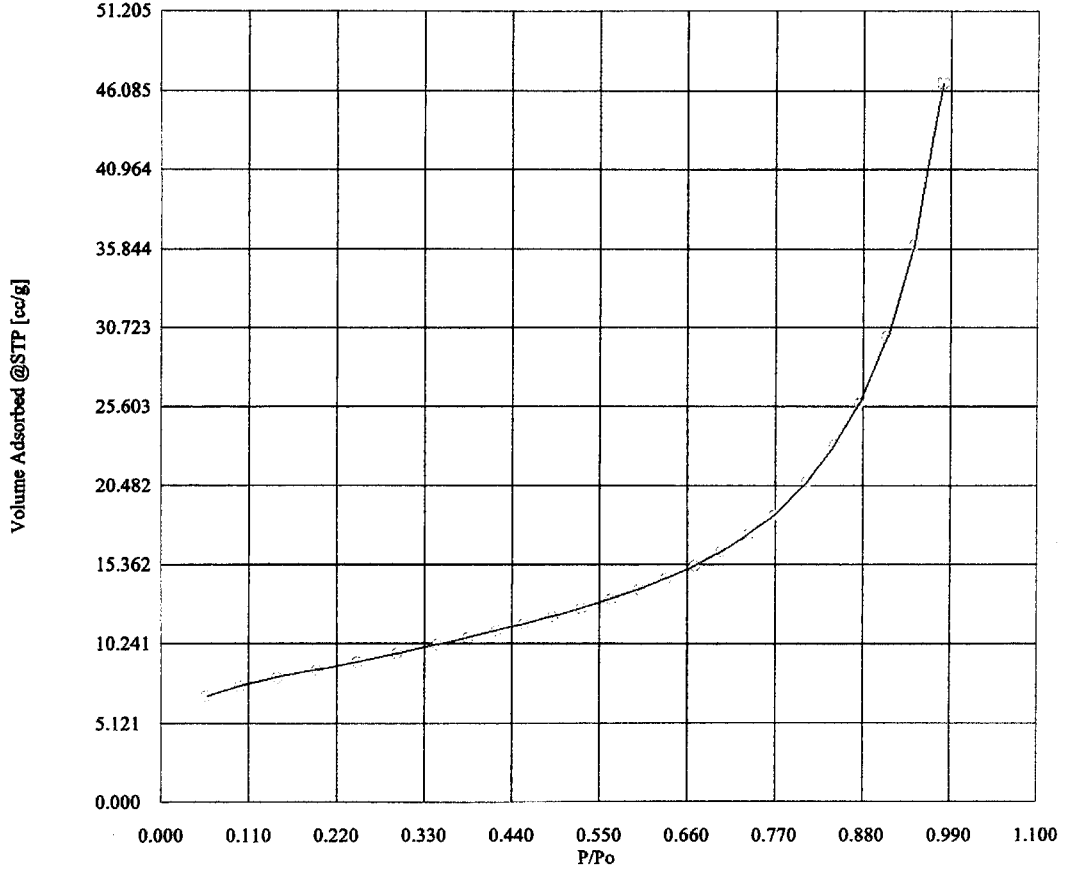
- [60] PEKİN, B., *Fizikokimya (2)*, Çağlayan Kitapevi, İstanbul (1985).
- [61] MILLIGAN, W.O. ve WEISER, H. B., *The mechanism of the dehydration of zeolites*, J. Phys. Chem., **41**, 1029-1040 (1937).
- [62] VAN REEUWIJK, L. P., *The thermal dehydration of natural zeolites*, Meded. Landbouwhogeschool Wageningen, **74**, 1-88 (1974).
- [63] KNOWLTON, G. D., WHITE, T. R. ve MCKAQUE, H. L., *Thermal study of types of water associated with clinoptilolite*, Clays and Clay Minerals, **29**, 403-411 (1981).
- [64] BISH, D.L., *Thermal behavior of natural zeolites*, Natural Zeolites'93 (Ed: Ming, D.W. ve Mumpton, F.A.), Brockport, New York, 259-269 (1995).
- [65] ARMBRUSTER, T., *Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K*, Am. Mineral, **78**, 260-267 (1993).
- [66] SING, K.S.W., *The use of gas adsorption for the characterization of porous solids, Third International Conference On Fundamentals of Adsorption* (Ed: MERSMANN, A. B. ve SCHOLL, S. S.), may 5-9, Sonthofen, Germany (1989).
- [67] ALBERTI, A. ve VEZZALINI, G., *Topological changes in dehydrated zeolites: Breking of T-O-T bridges, Proc Sixth Int. Zeolite Conf.* (Ed: OLSOW, A. ve BÍŠÍO, A.), Reno, Nevada, Butterworths, Guildford, UK, 834-841 (1984).
- [68] ARMBRUSTER, T. ve GUNTER, M.E., *Stepwise dehydration of a heulandite-clinoptilolite from succor Greek, Oregon, U.S.A: A single crystal x-ray study at look*, Am. Mineral, **76**, 1872-1883 (1991).
- [69] YAMANAKA, P. B. ve KOMARNENI, S., *Water sorption and desorption isotherms of some naturally occuring zeolites*, **9**, 18-22 (1989).
- [70] SARIKAYA, Y., GÜLER, Ç. ve SARIKAYA, F., *Genel Kimya*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No: 115, İzmir, Bornova (1989).
- [71] YANG, P. ve ARMBRUSTER, T., *Na, K, Rb and Cs exchange in heulandite single-crystals: x-ray strucure refinements at 100 K*, J. Solid State Chem. **123**, 140-149 (1996).

- [72] YANG, S., NAUROTSKY, A. ve WILKIN, R., *Thermodynamics of ion-exchanged and natural clinoptilolite*, Am. Mineral., **86**, 438-447 (2001).
- [73] PETROV, O., *Cation exchange in clinoptilolite*, Natural Zeolites'93 (Ed: Ming, D.W. ve Mumpton, F.A.), Brockport, New York, 259-269 (1995).
- [74] BRAUN, R. D., *Introduction to Instrumental Analysis*, Mc. Graw Hill Pub., New York (1987).
- [75] CULLITY, B. D., *X- Işınlarının Difraksiyonu*, Çev. Prof. Dr. Ali Sümer, İstanbul, 83-102 (1966).
- [76] TAYLOR, J. R. ve ZAFERİTOS, C., *Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik*, Çev. B. Karaoğlu, İTÜ Yayınları, İstanbul, 77-80 (1996).
- [77] AKINCI, Ö. T., *Cevher Mikroskopisi ve Mineral Tanımları*, Süleyman Demirel Üniversitesi Yayınları, Isparta, **4**, 138-140 (1999).
- [78] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. ve NIEMAN, J. A., *Principles of Instrumental Analysis 5. Edition*, Sounders College Publishing, Philadelphia, 799-809, 278-280 (1998).
- [79] İZCİ, E., *Gördes yöresi doğal klinoptilolit in doğal ve iyon değiştirilmiş formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2001).
- [80] FORMICA, J., *X-ray diffraction, Handbook of Instrumental Technigues for Analytical Chemistry*, (Ed: SETTLE, F.), Prentice Hall PTR., London, 339-361 (1997).
- [81] YILDIZ, A. ve GENÇ, Ö., *Enstrümental Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 439-451 (1993).
- [82] MACKENZIE, R. C., *The Differential Thermal Investigations of Clays*, Mineral Soc.(Clay Mineral Group), London (1957).
- [83] SPEYER, R. F., *Thermal Analysis of Materials, School of Materials Science and Engineering Georgia Institute of Tehnology*, New York, N.Y: Marcel Dekker, 35-49 (1994).
- [84] TURGUT, G., *Instrümental Analiz*, Gazi Kitapevi, Ankara, 748-769(2002).
- [85] POST, E. ve WINKLER, S., *TA for Ceramic Materials*, NETZSCH Industrial Applications, 6/93, 15 (1993).

- [86] ESENLİ, F., *Gördes çevresindeki zeolitli tüflerde höylandit-klinoptilolit miktarlarının x-ışınları difraksiyonu ile kantitatif tayini*, İ.T.Ü Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Maslak, İstanbul, 42-49 (1993).
- [87] <http://www.enlimining.net/anasayfa.htm>
- [88] SARIKAYA, Y., *Fizikokimya ve Uygulamaları*, Türk Tarih Kurumu Basımevi, Ankara (1979).
- [89] SMITH, W. F., *Principles of Materials Science and Engineering*, Mc Graw-Hill Inc., New York, 845-847 (1990).
- [90] YÜCEL, H. ve ÇULFAZ, A., *Yerel ve doğal klinoptilolit zeolitinin fiziksel ve kimyasal özellikleri*, Doğa Bilim Dergisi, Mühendislik ve Çevre, B, 9,1, 288-296 (1985).

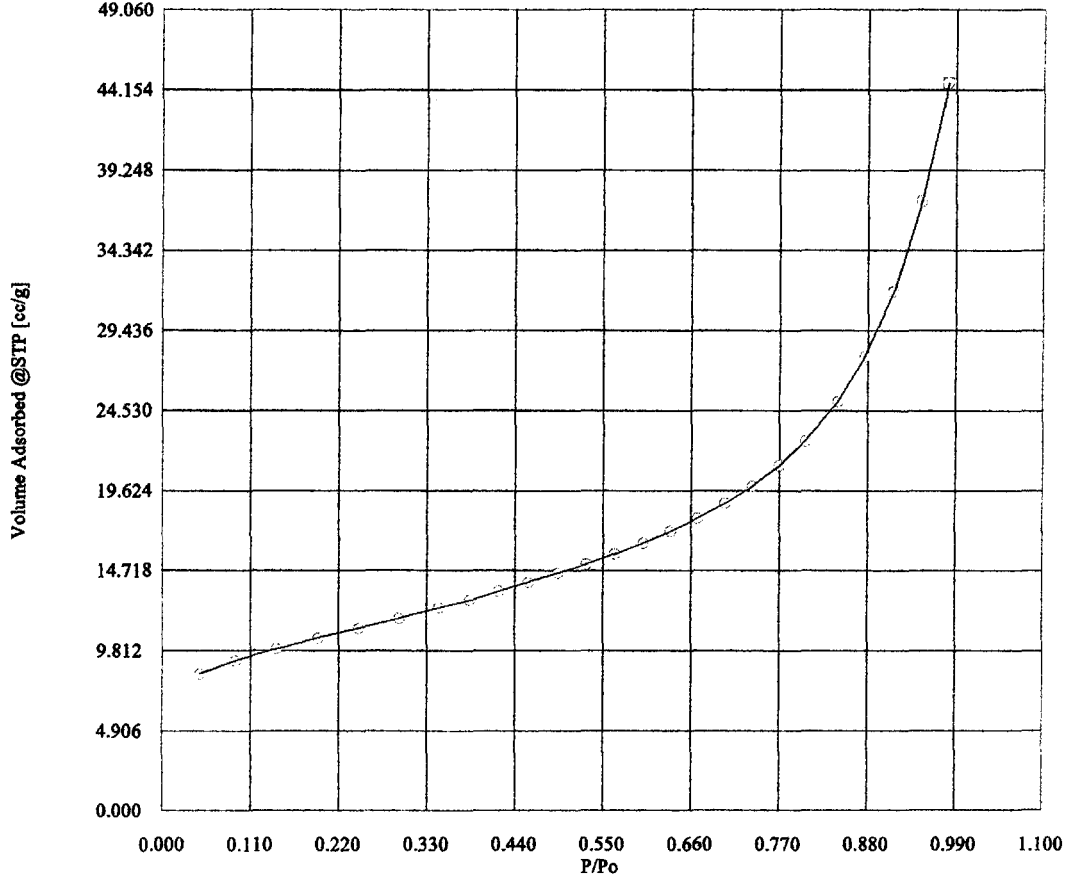
EK-1
DOĞAL ZEOLİT VE
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
AZOT ADSORPSİYONU
İZOTERM EĞRİLERİ

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)



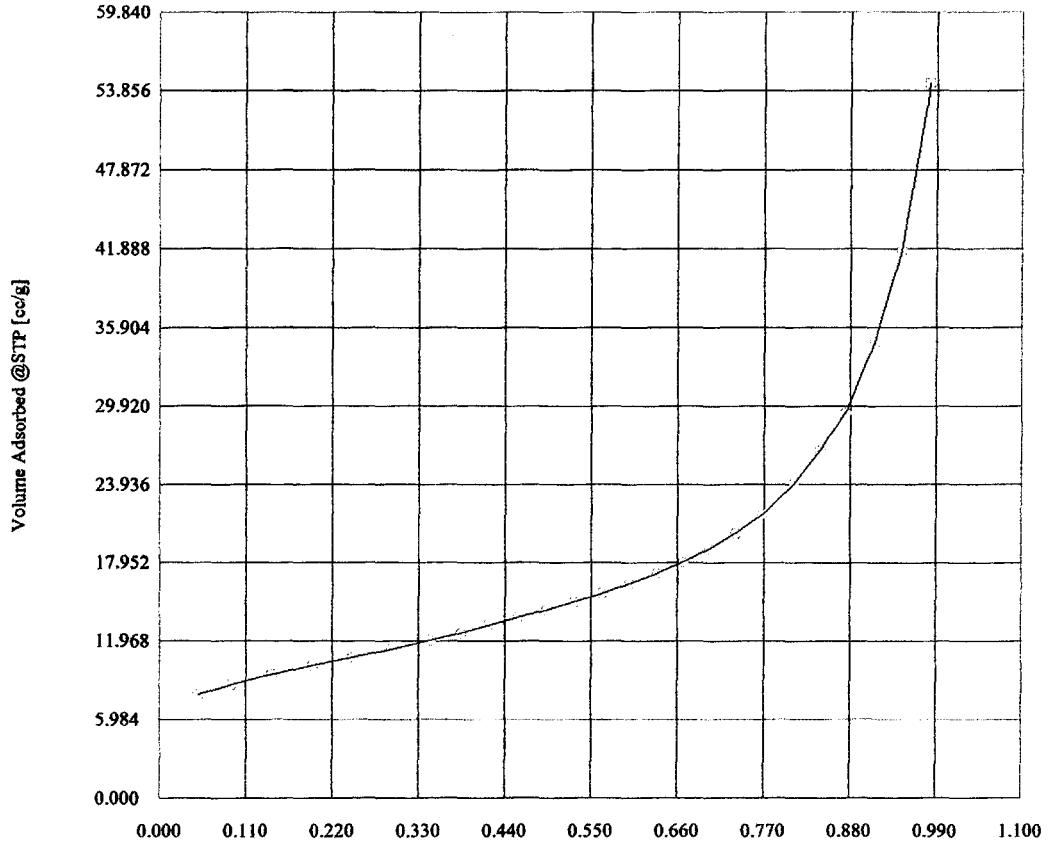
Şekil E1. 1. Doğal klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)



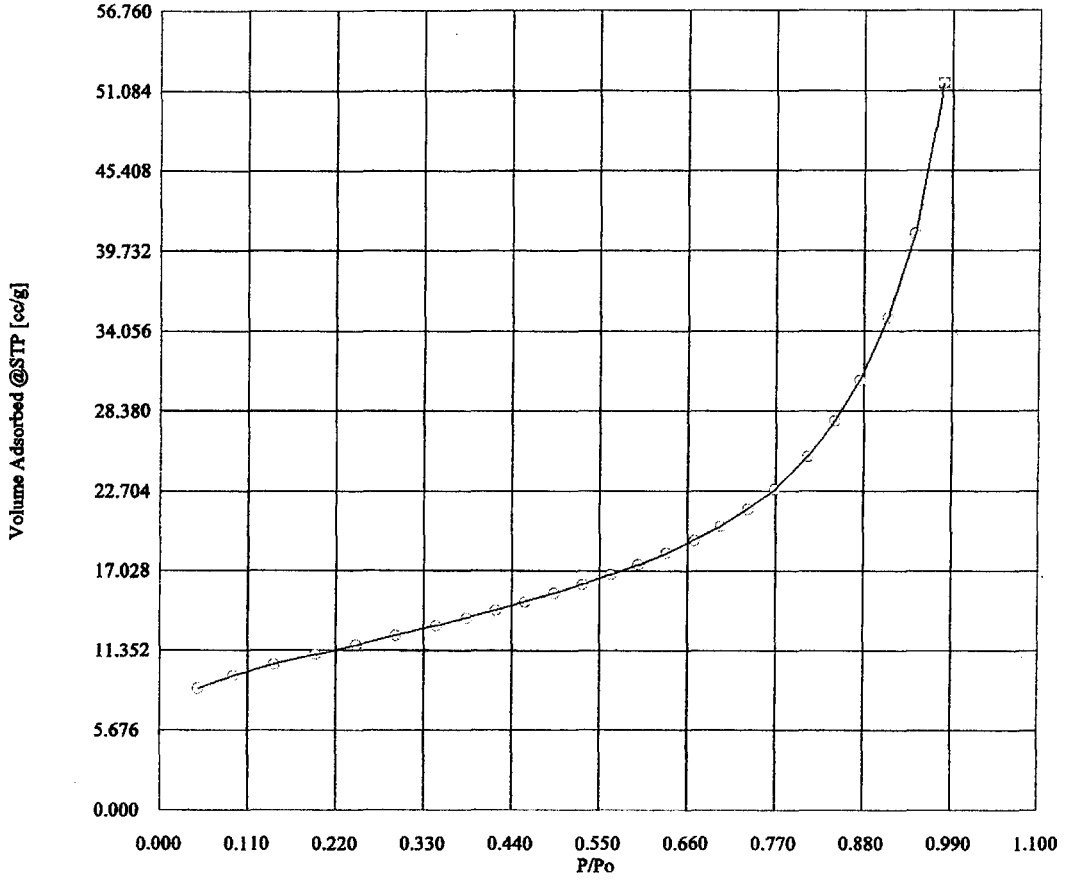
Şekil E1. 2. 1 N Na⁺ klinoptilolit adsorpsiyon izotermi

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)



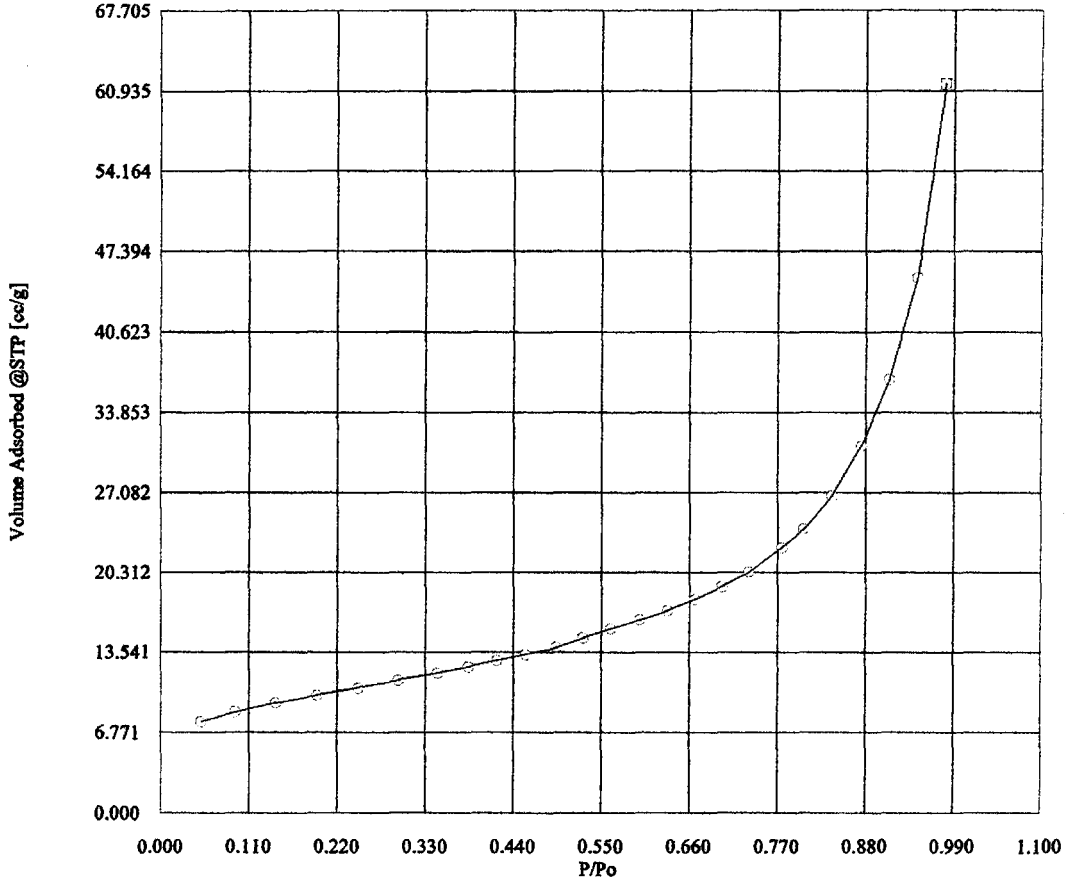
Şekil E1. 3. 1 N Ca⁺² klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)



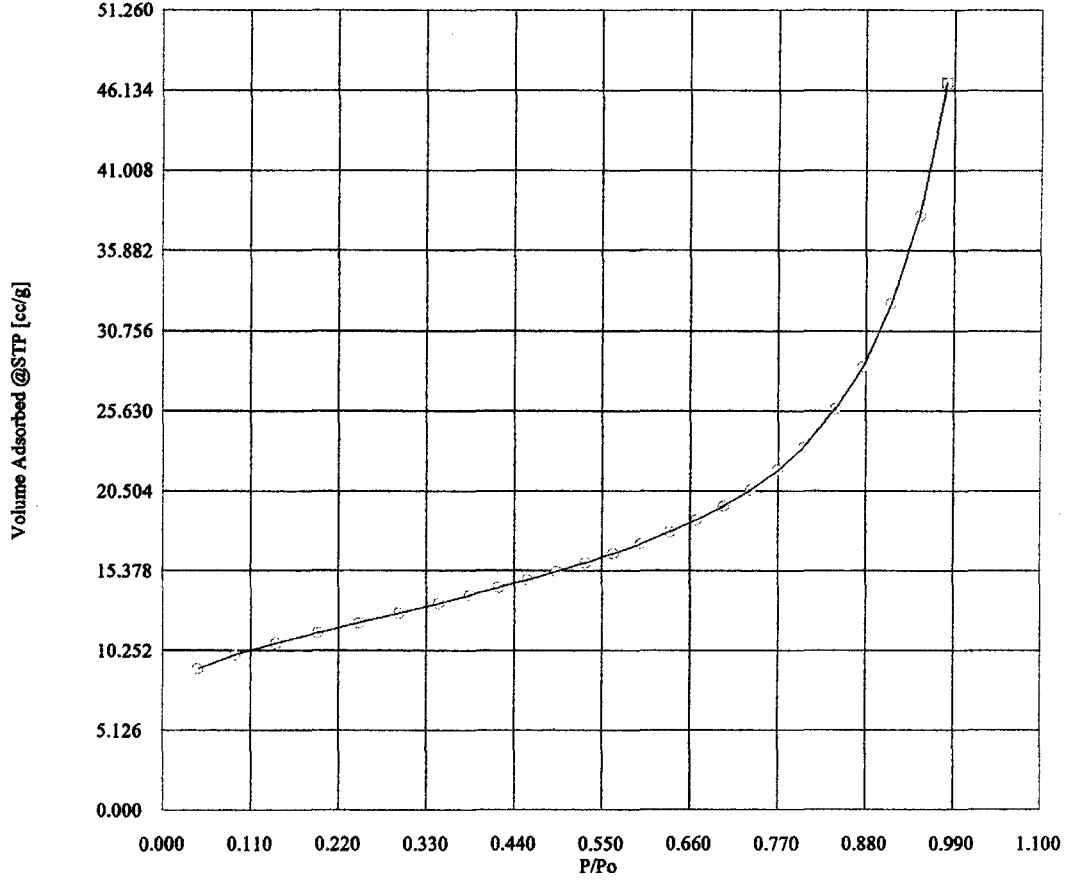
Şekil E1. 4. 1 N Li⁺ klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)



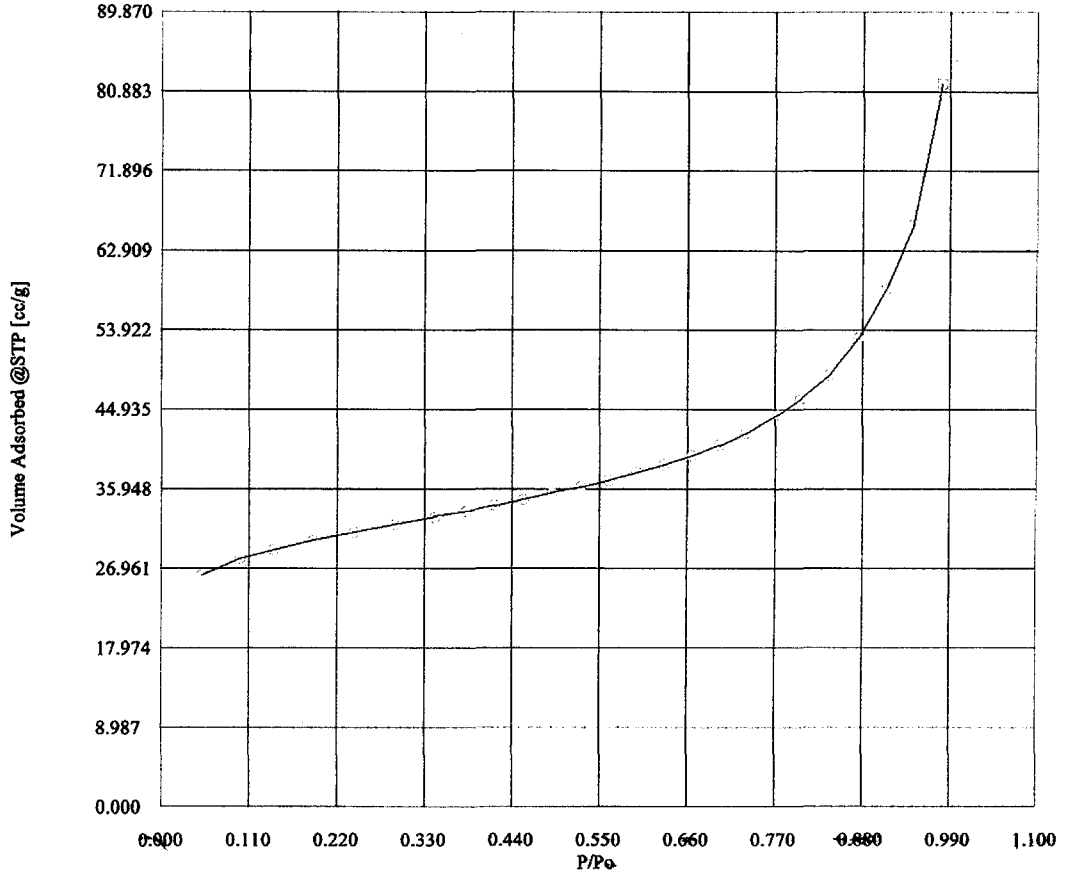
Şekil E1. 5. 1 N Mg⁺² klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)



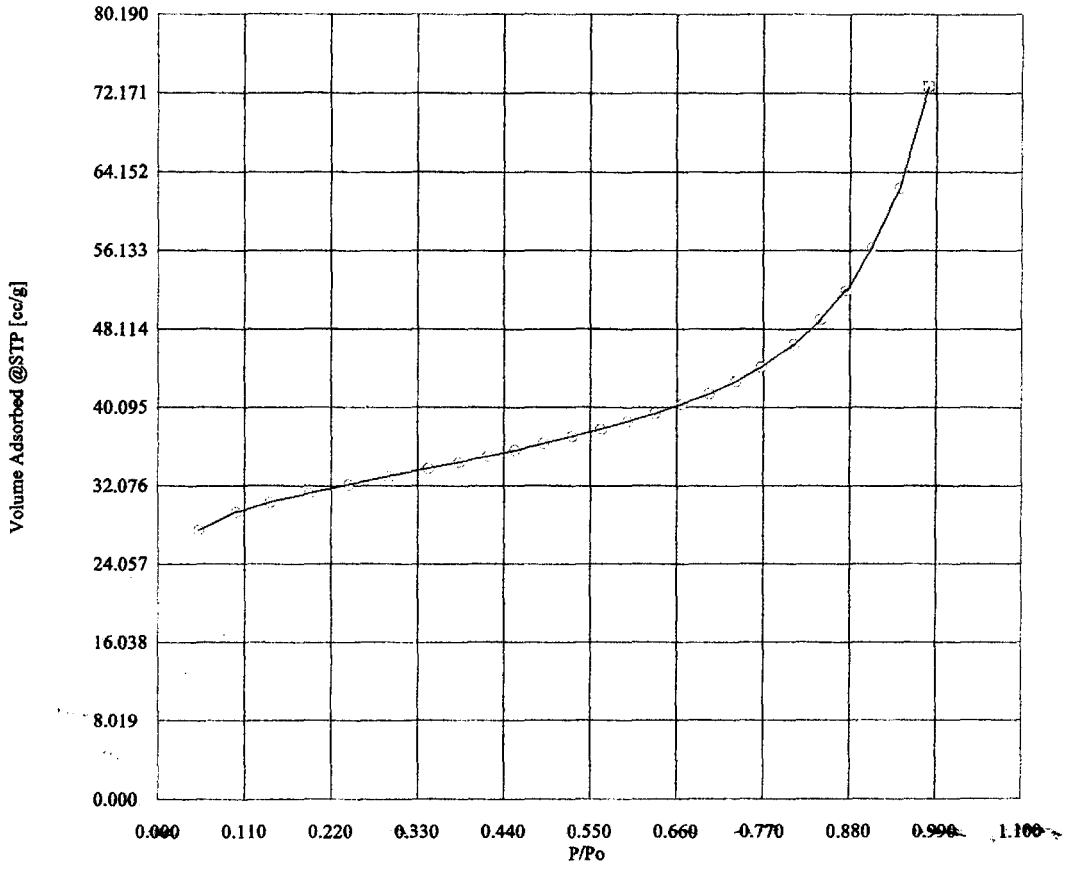
Şekil E1. 6. 1 N K⁺ klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)



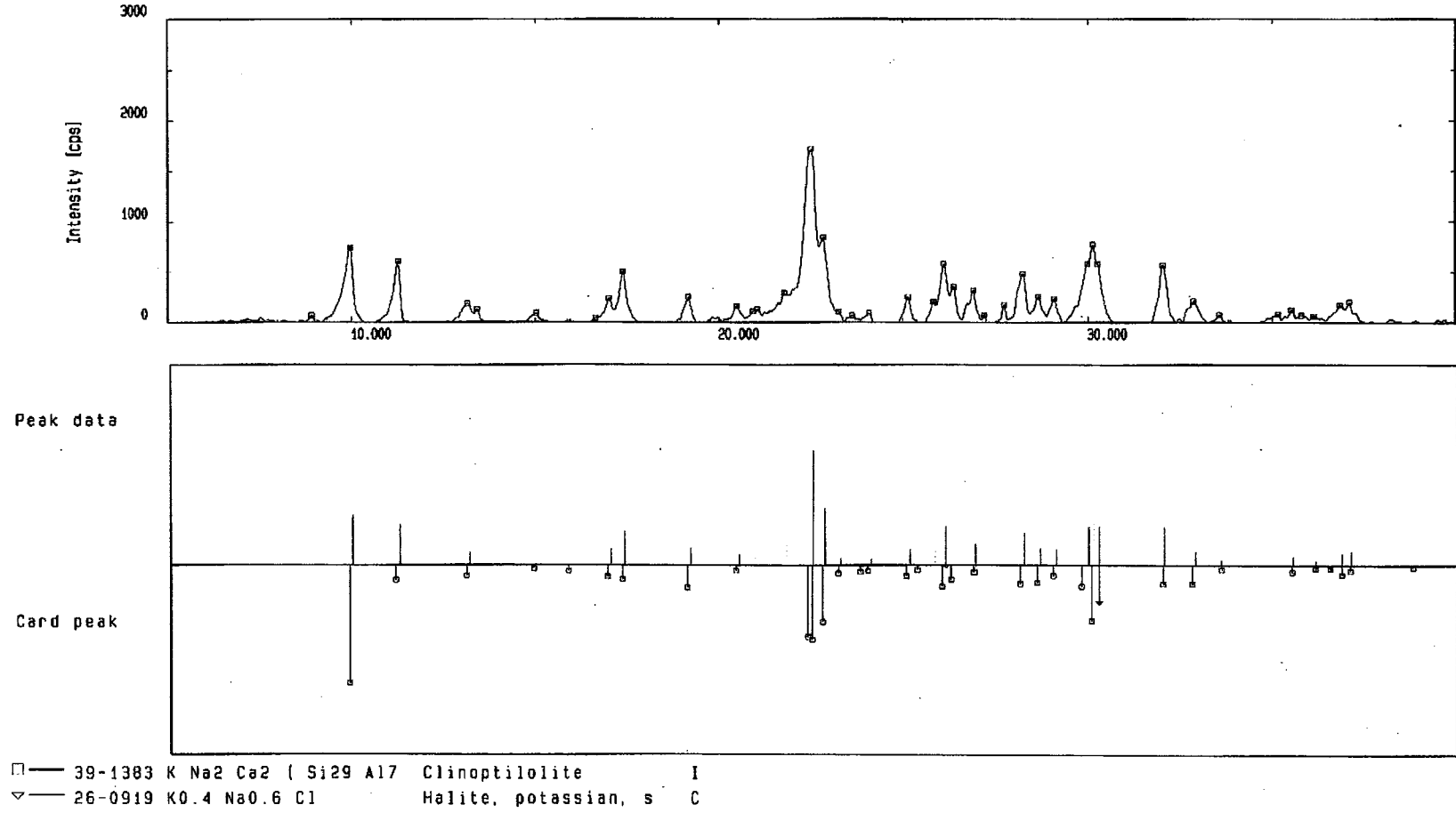
Şekil E1. 7. ZH1 klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)

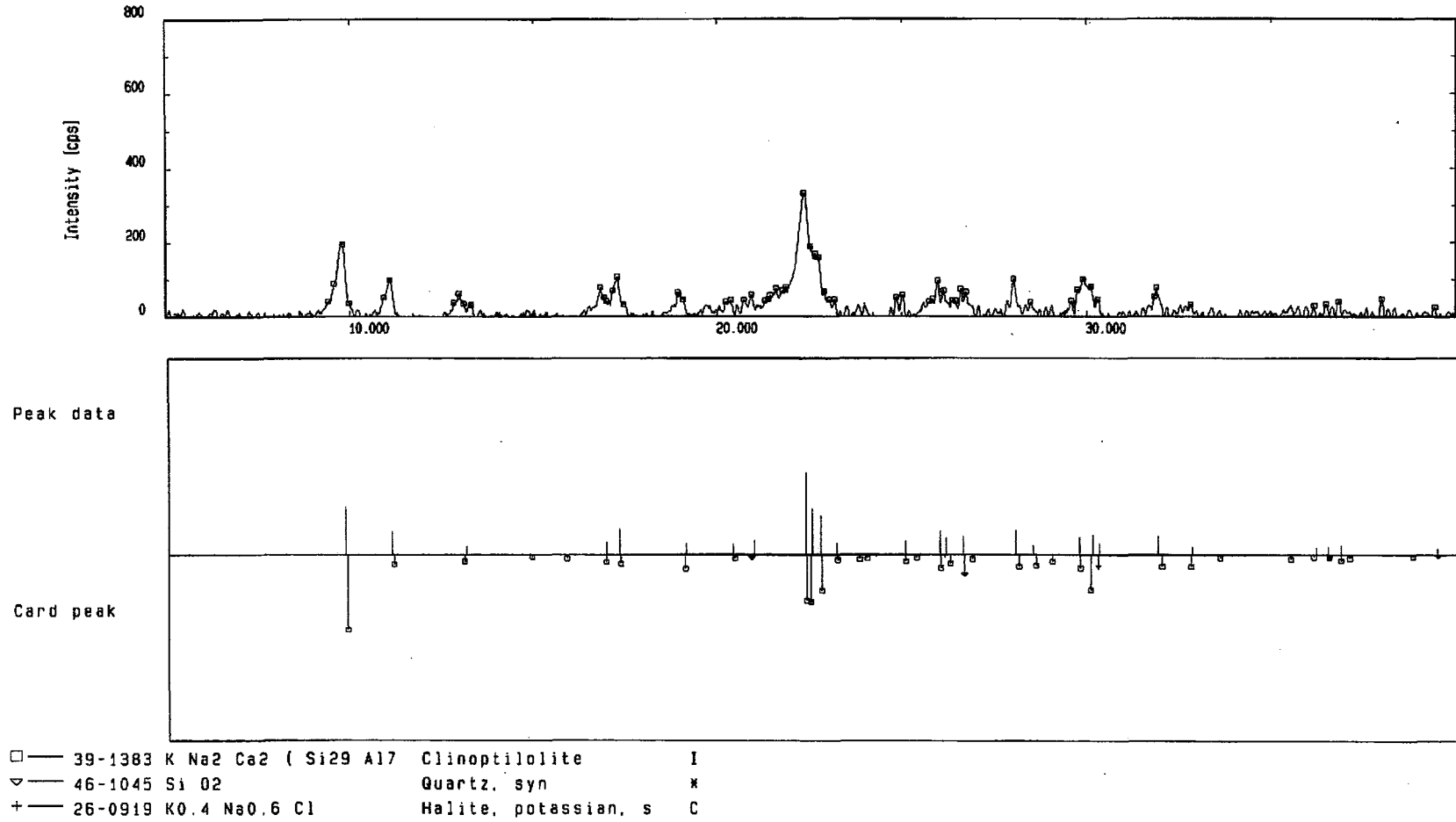


Şekil E1. 8. ZH2 klinoptilolitin adsorpsiyon izotermi

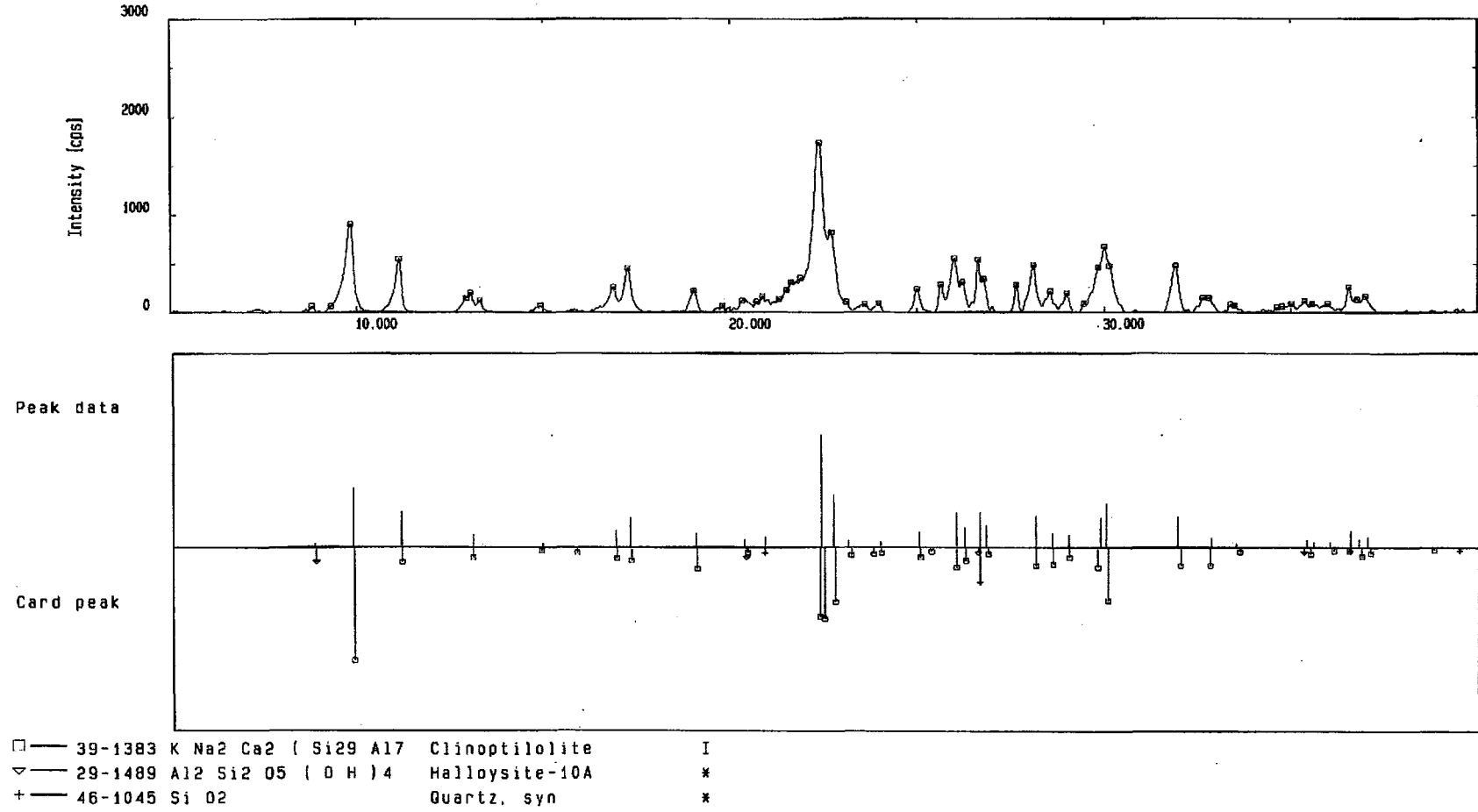
EK-2
DOĞAL ZEOLİTİN
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
X İŐİNİ KİRİNİM DİYAGRAMLARI



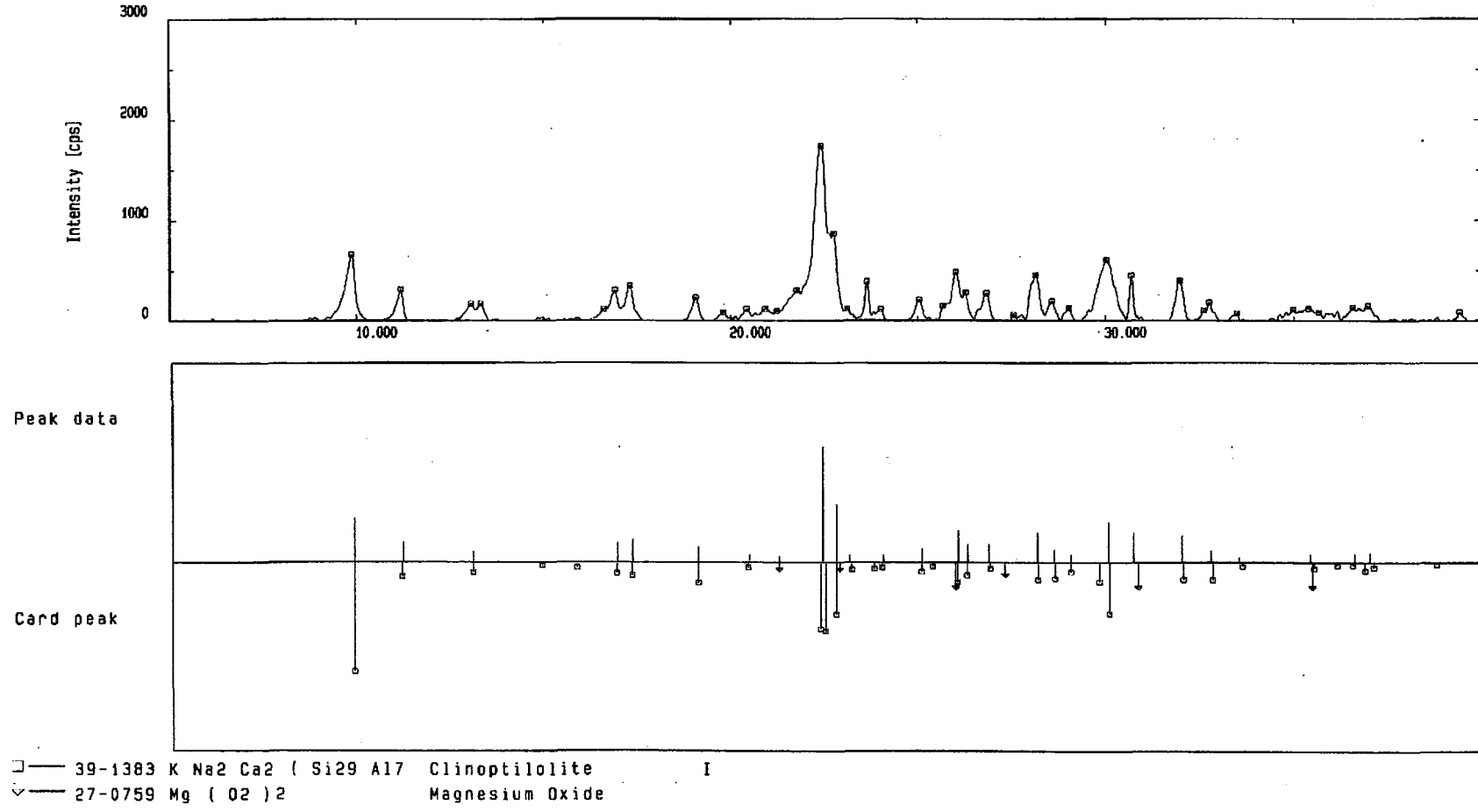
Şekil E2. 1. 1 N Na⁺ klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni



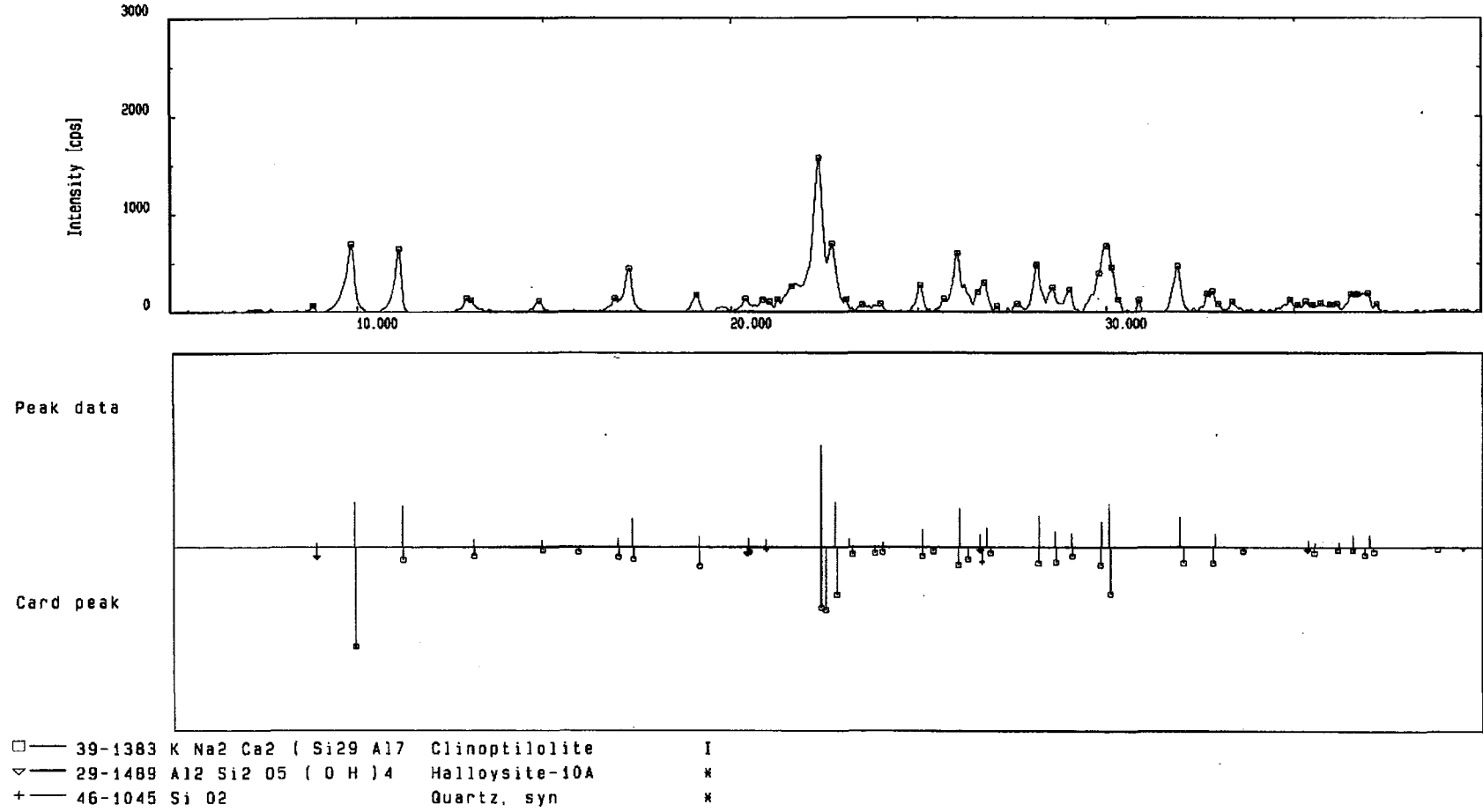
Şekil E2. 2. 1 N Ca⁺² klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni



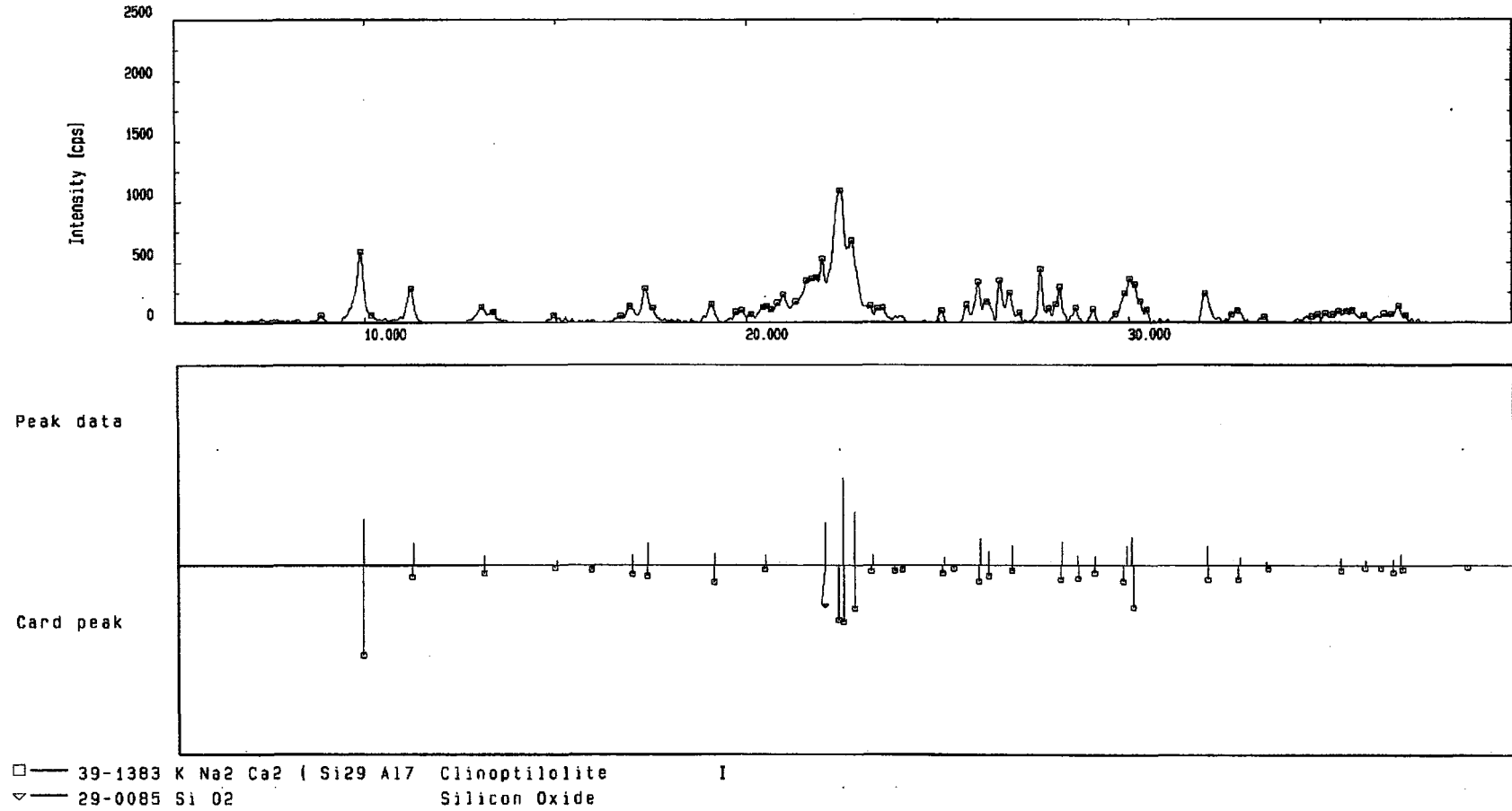
Şekil E2. 3. 1 N Li⁺ klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni



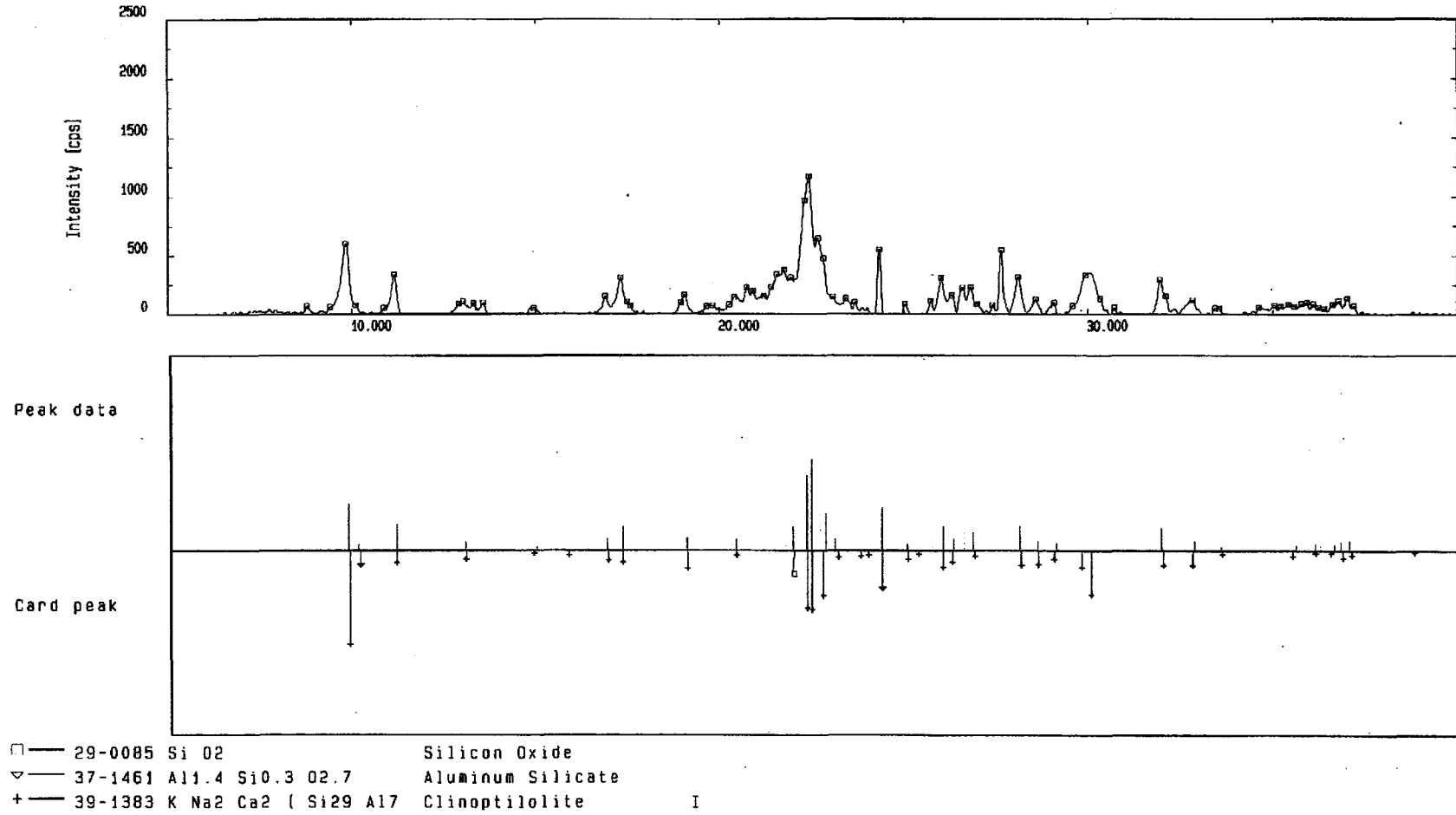
Şekil E2. 4. 1 N Mg⁺² klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni



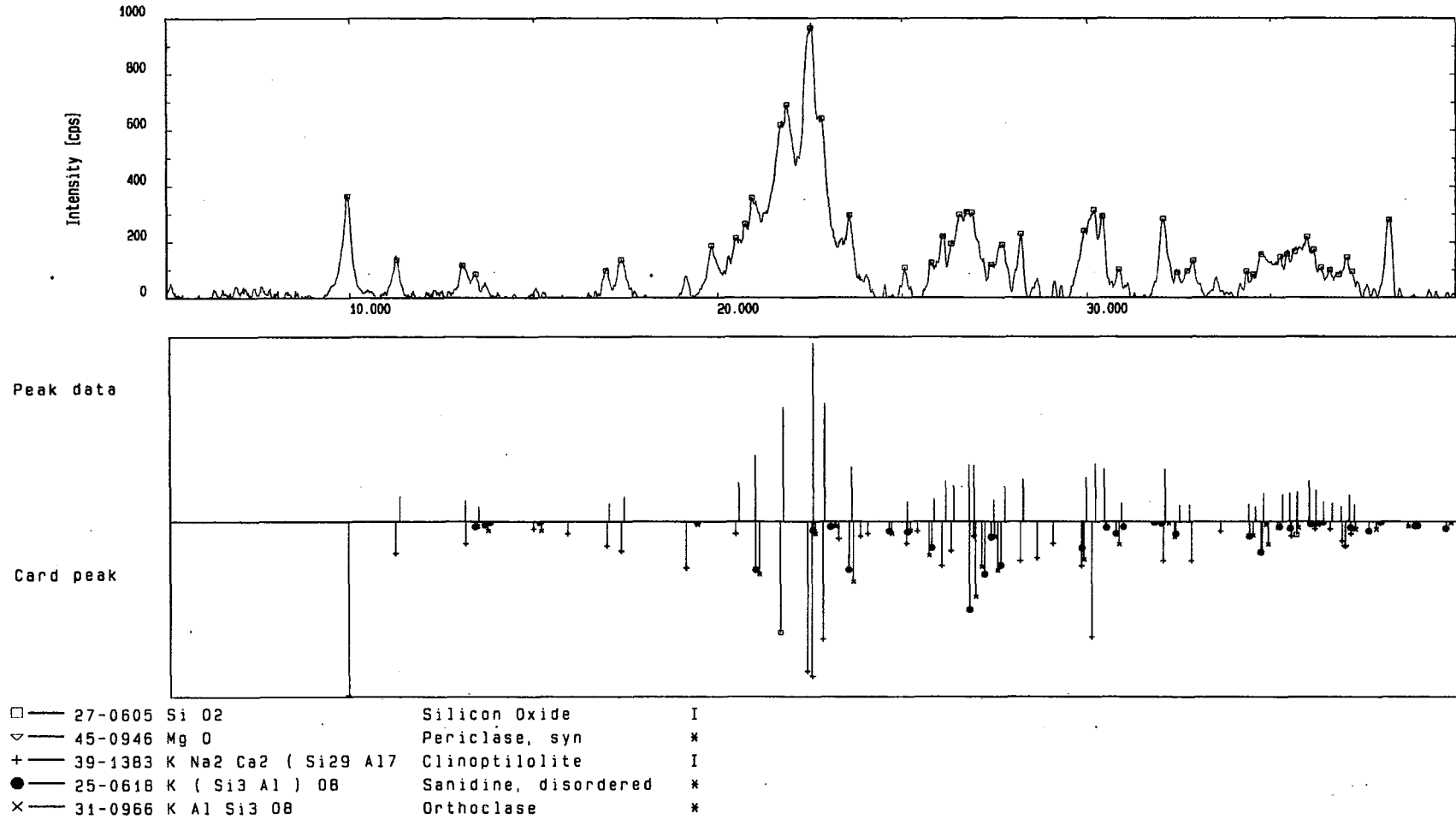
Şekil E2. 5. 1 N K⁺ klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni



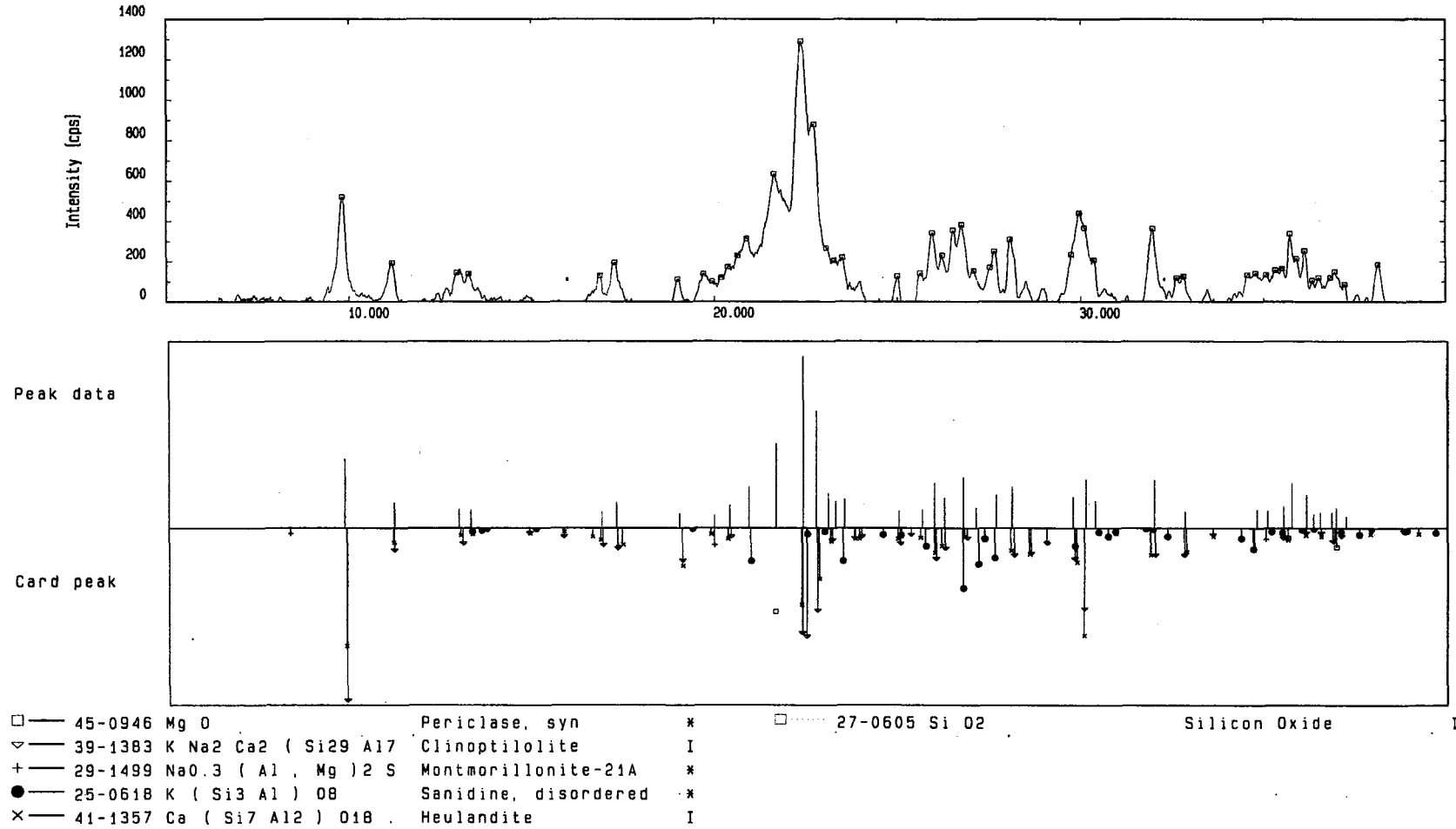
Şekil E2. 6. ZH1 klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni



Şekil E2. 7. ZH2 klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni

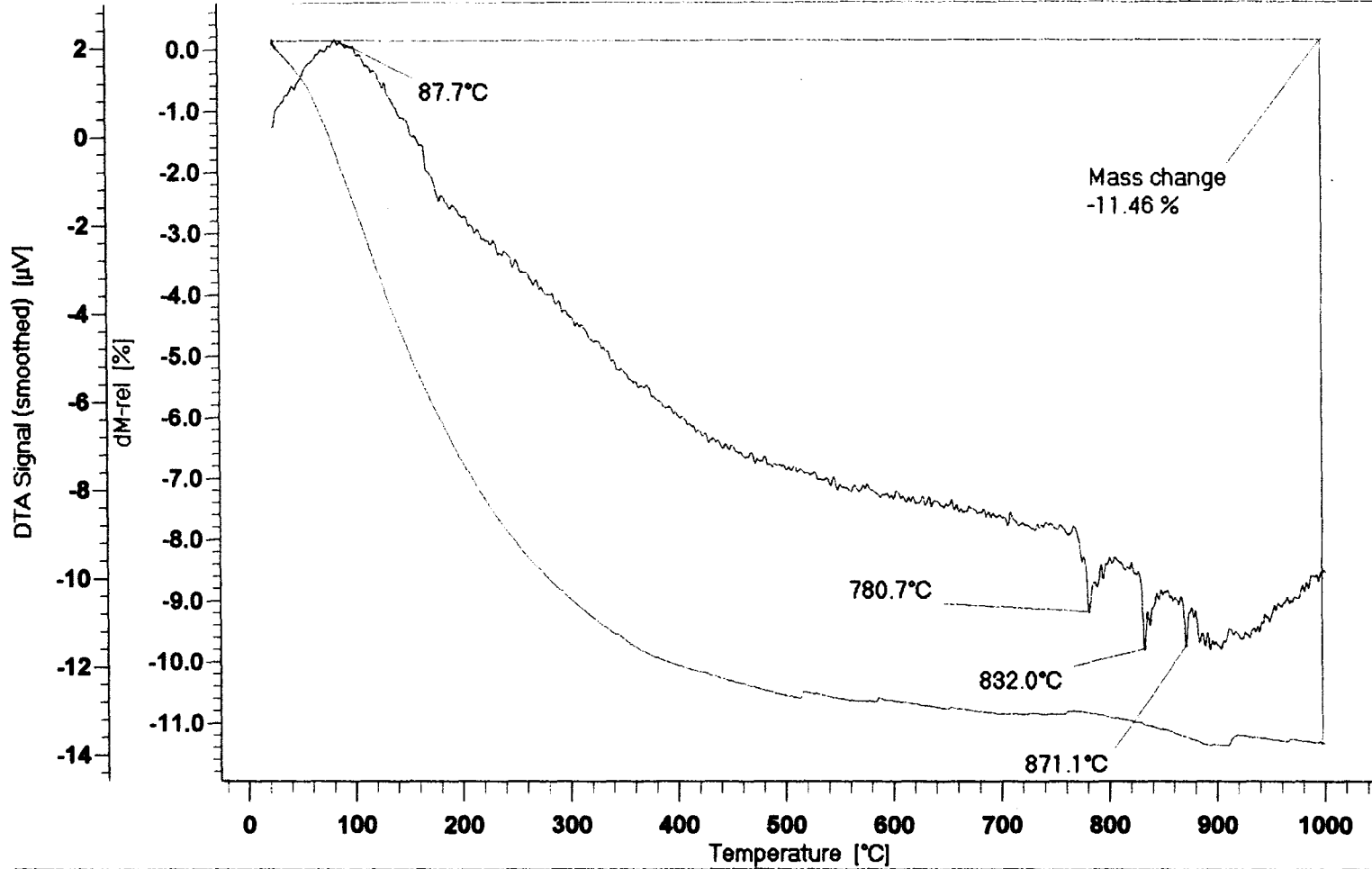


Şekil E2. 8. ZH3 klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni



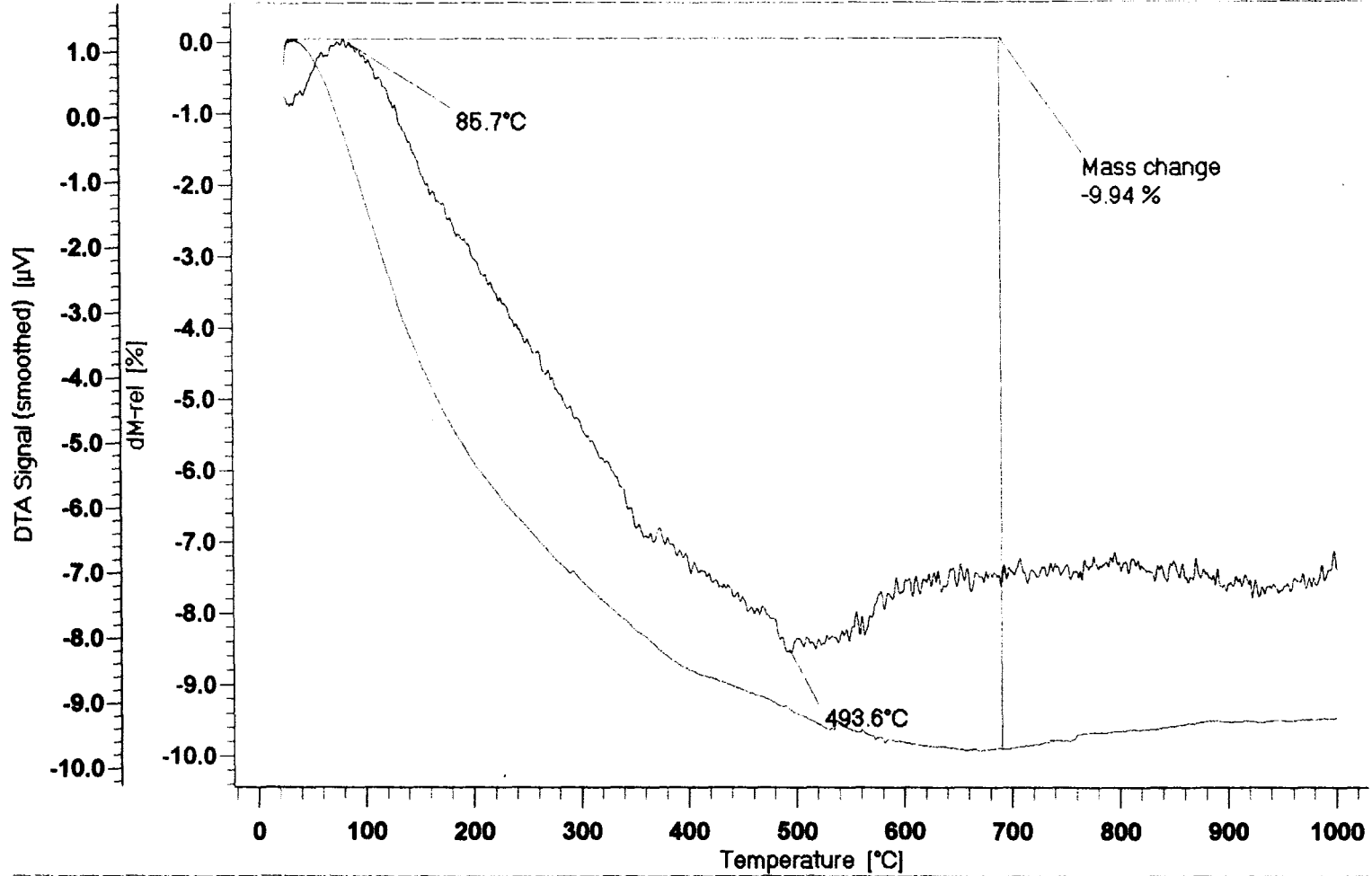
Şekil E2. 9. ZH4 klinoptilolitin x-ışını kırınım deseni

EK-3
DOĞAL ZEOLİTİN
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
DTA-TGA EĞRİLERİ



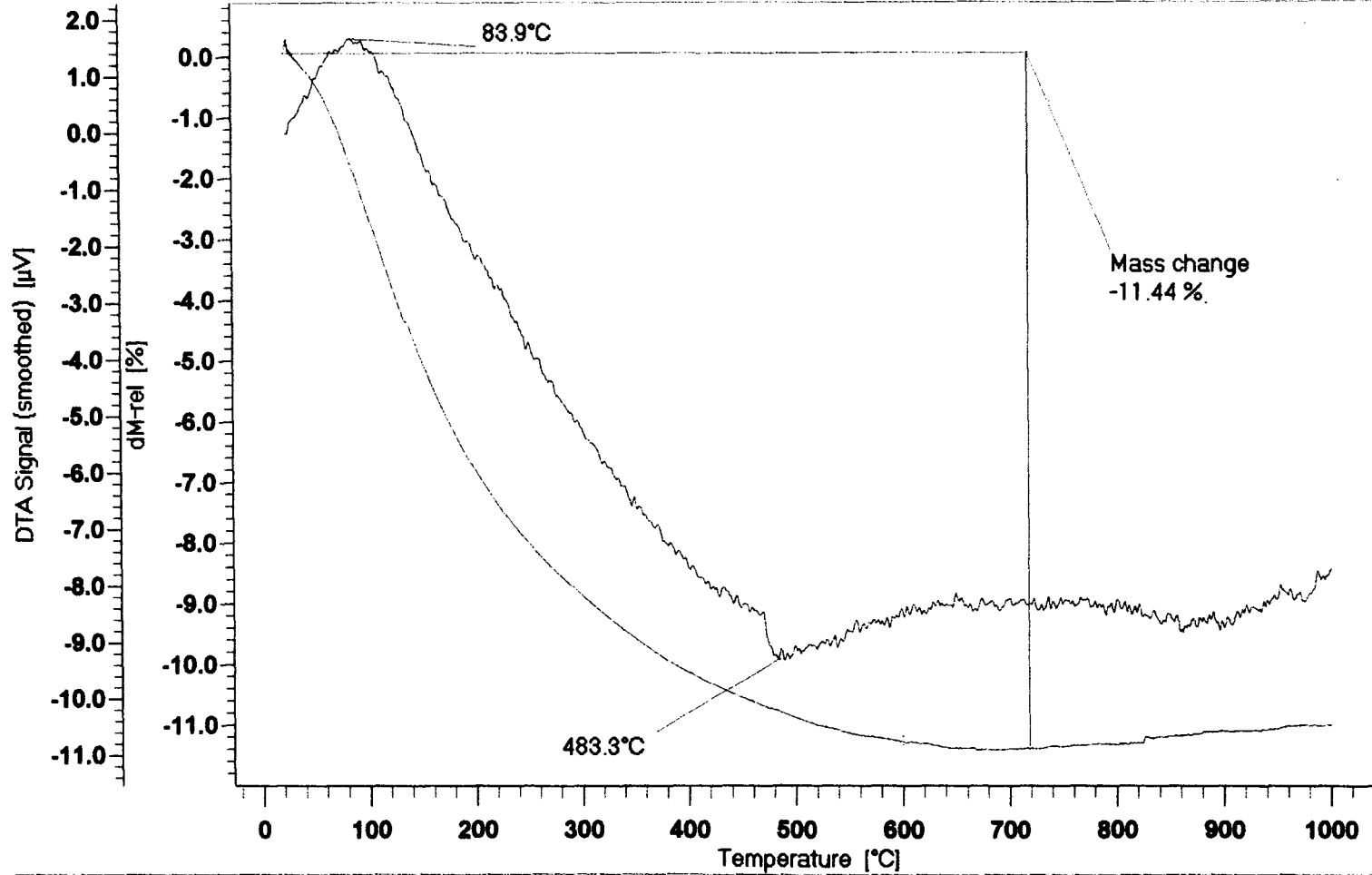
Date/Time: 7/14/03 13:57:38	Sample: 1NNaCl	27.6 mg
Operator: Erkan SARIN	Reference: Al ₂ O ₃	24.3 mg
Laboratory: SAM Termal Analiz	Atmosphere: Air	l/min
Comment: Meryem SAKIZCI	Zero File: 10F	

Şekil E3. 1. 1 N Na⁺ klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi



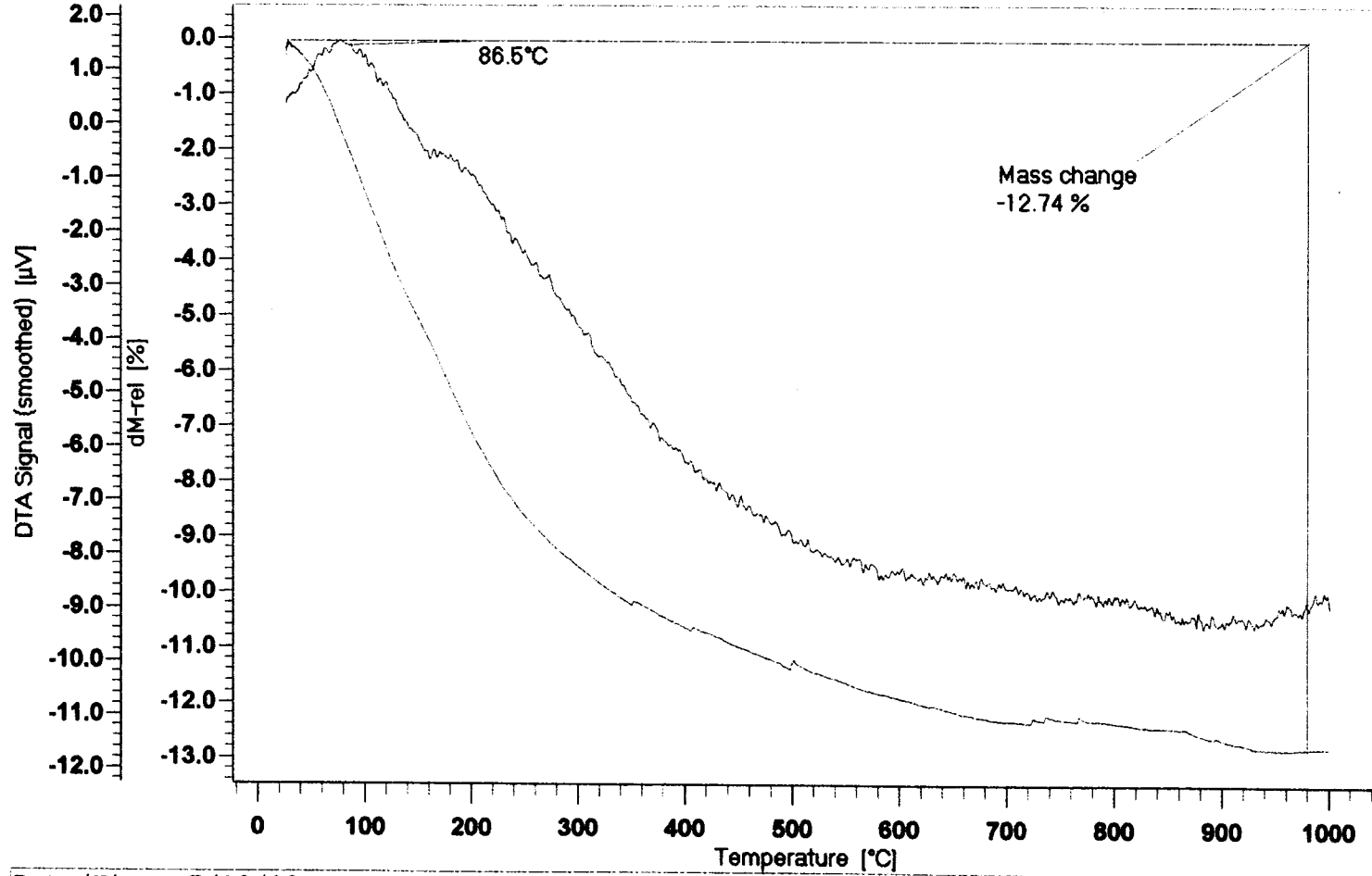
Date/Time: 7/10/03 8:56:41 Sample: 1N CaCl₂ 22.1 mg
Operator: Erkan SARIN Reference: Al₂O₃ 24.3 mg
Laboratory: SAM Termal Analiz Atmosphere: Air 1/min
Comment: Meryem SAKIZCI Zero File: 107

Şekil E3. 2. 1 N Ca⁺² klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi



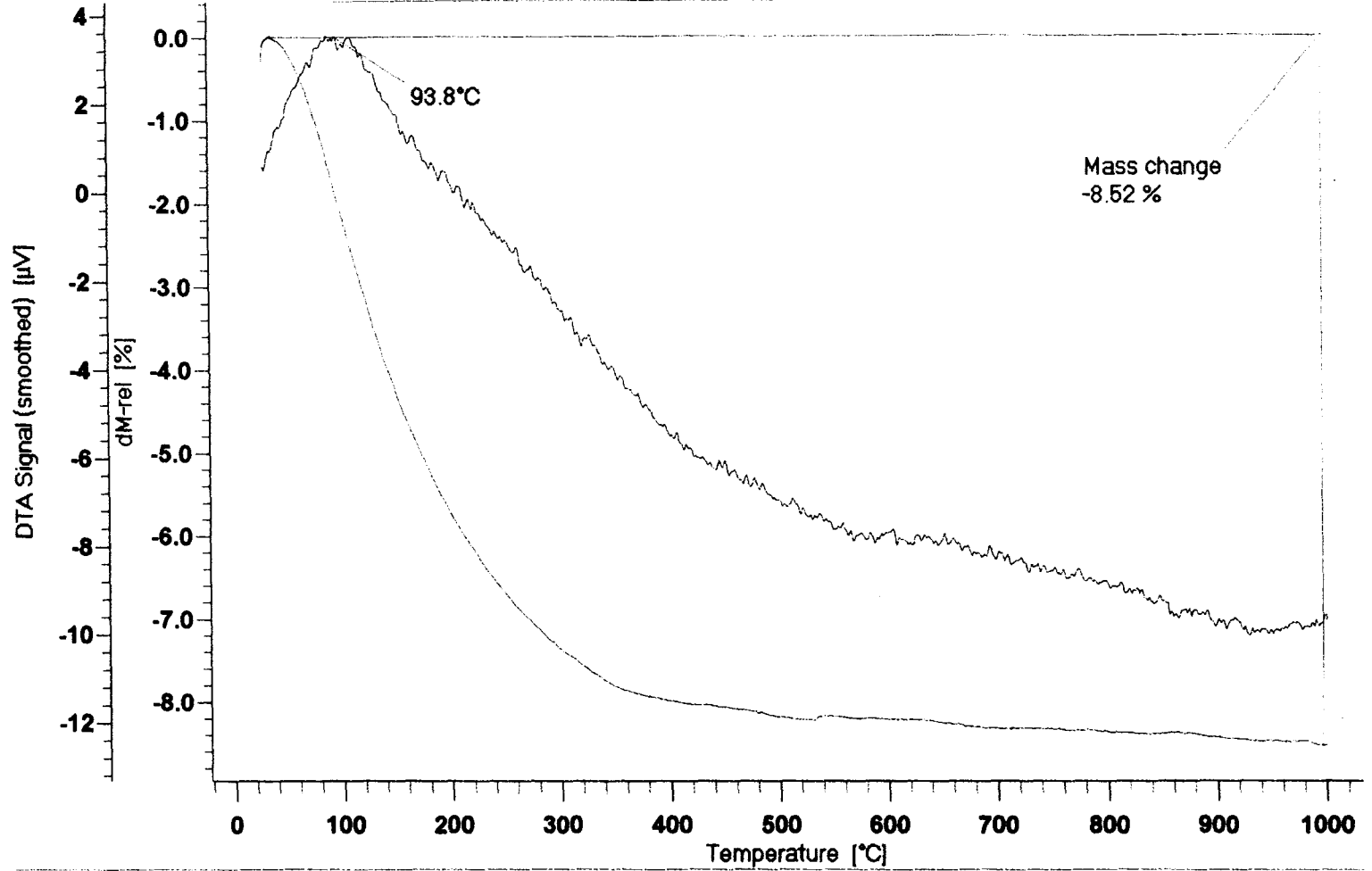
Date/Time: 7/15/03 13:49:35	Sample: 1N LiCl	26.1 mg
Operator: Erkan SARIN	Reference: Al ₂ O ₃	24.3 mg
Laboratory: SAM Termal Analiz	Atmosphere: Air	1/min
Comment: Meryem SAKIZCI	Zero File: 10F	

Şekil E3. 3. 1 N Li⁺ klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi



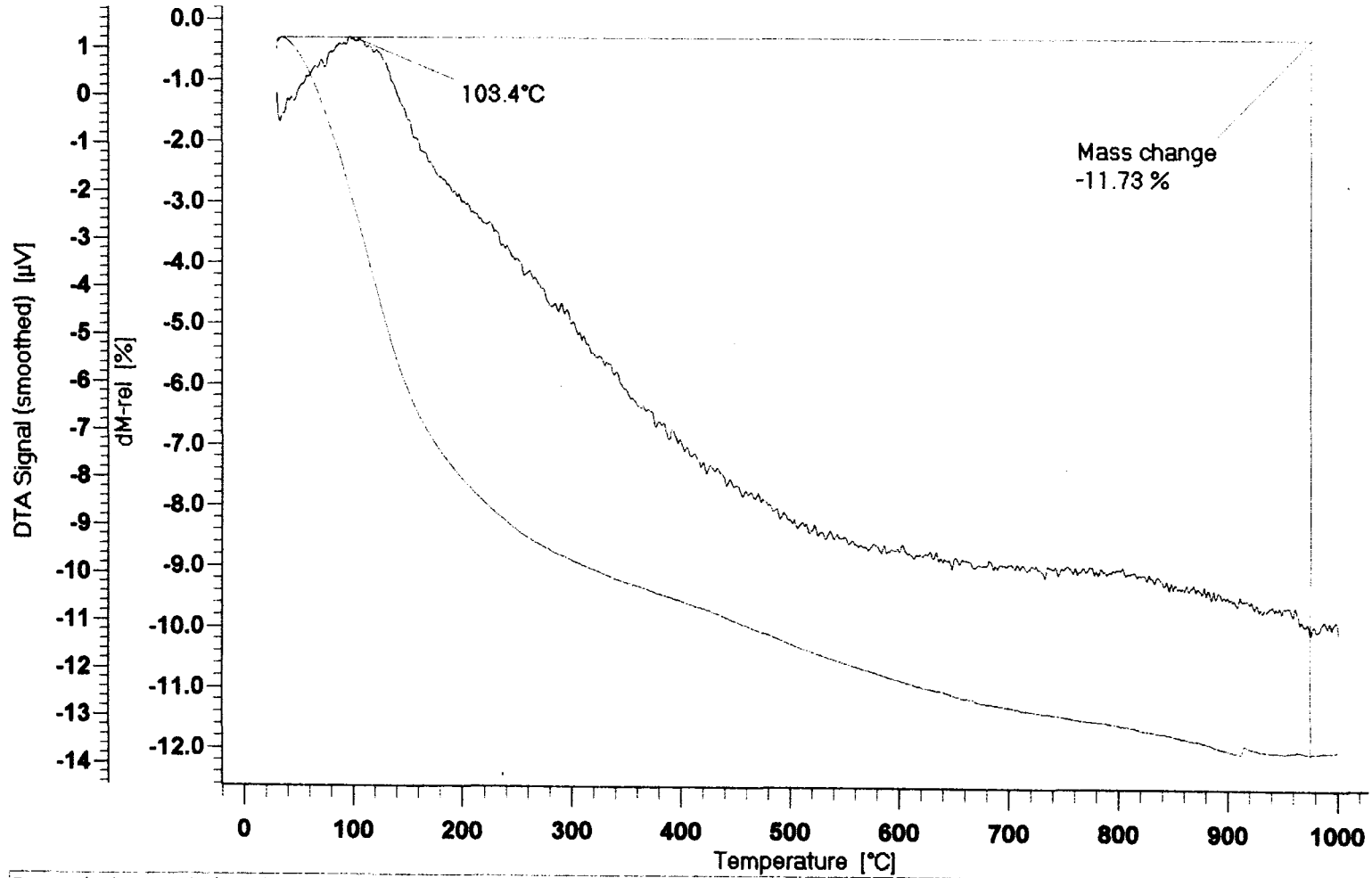
Date/Time: 7/10/03 13:25:21	Sample: 1N MgCl ₂	20.7 mg
Operator: Erkan SARIN	Reference: Al ₂ O ₃	24.3 mg
Laboratory: SAM Termal Analiz	Atmosphere: Air	1/min
Comment: Meryem SAKIZCI	Zero File: 10F	

Şekil E3. 4. 1.1 N Mg²⁺ klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi



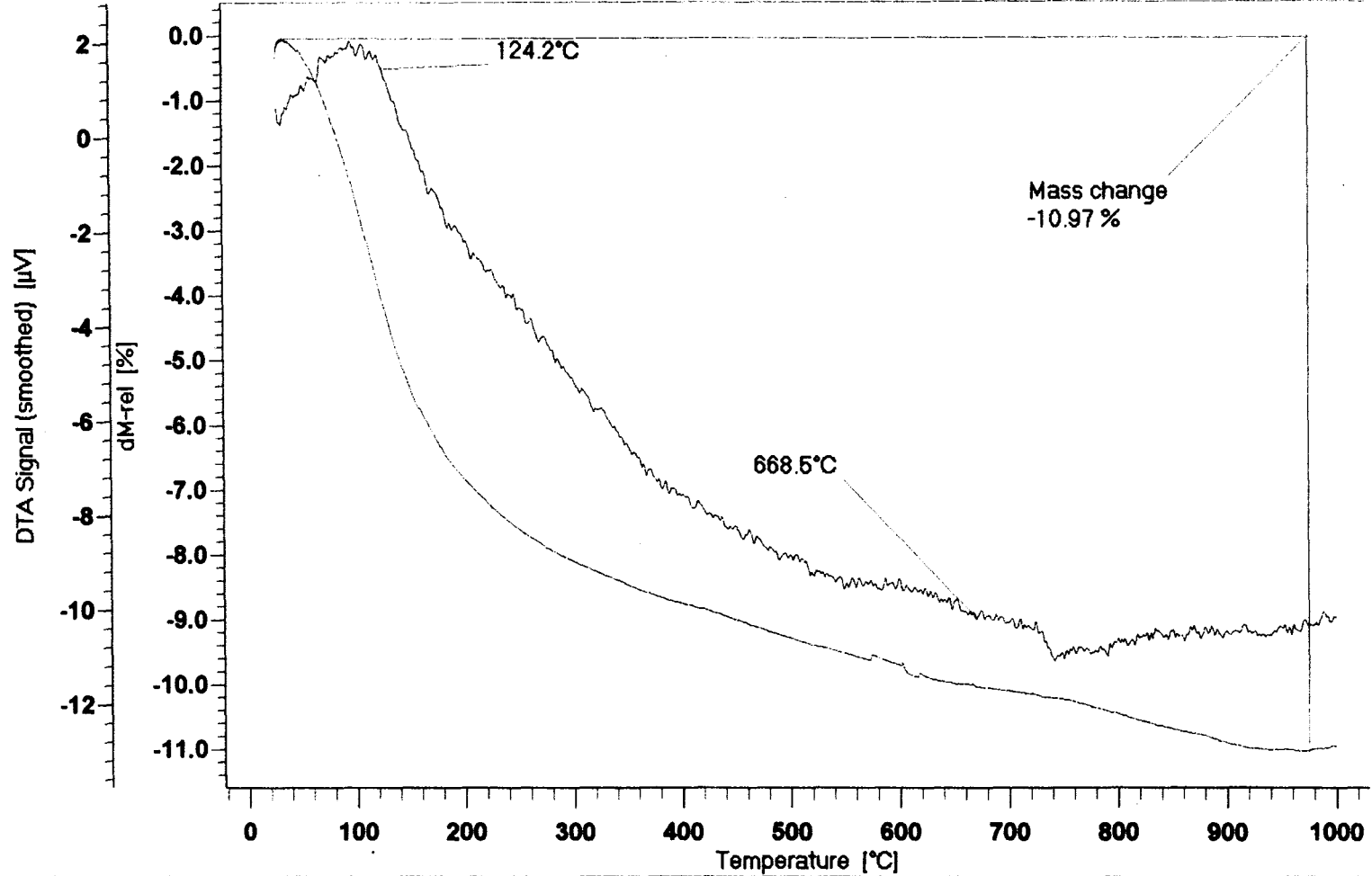
Date/Time: 7/15/03 8:36:37 Sample: 1NKCl 28.9 mg
Operator: Erkan SARIN Reference: Al2O3 24.3 mg
Laboratory: SAM Termal Analiz Atmosphere: Air 1/min
Comment: Meryem SAKIZCI Zero File: 10F

Şekil E3. 5. 1 N K⁺ klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi



Date/Time: 7/11/03 12:53:05	Sample: 1N HCL	22.6 mg
Operator: Erkan SARIN	Reference: Al2O3	24.3 mg
Laboratory: SAM Termal Analiz	Atmosphere: Air	1/min
Comment: Meryem SAKIZCI	Zero File: 10F	

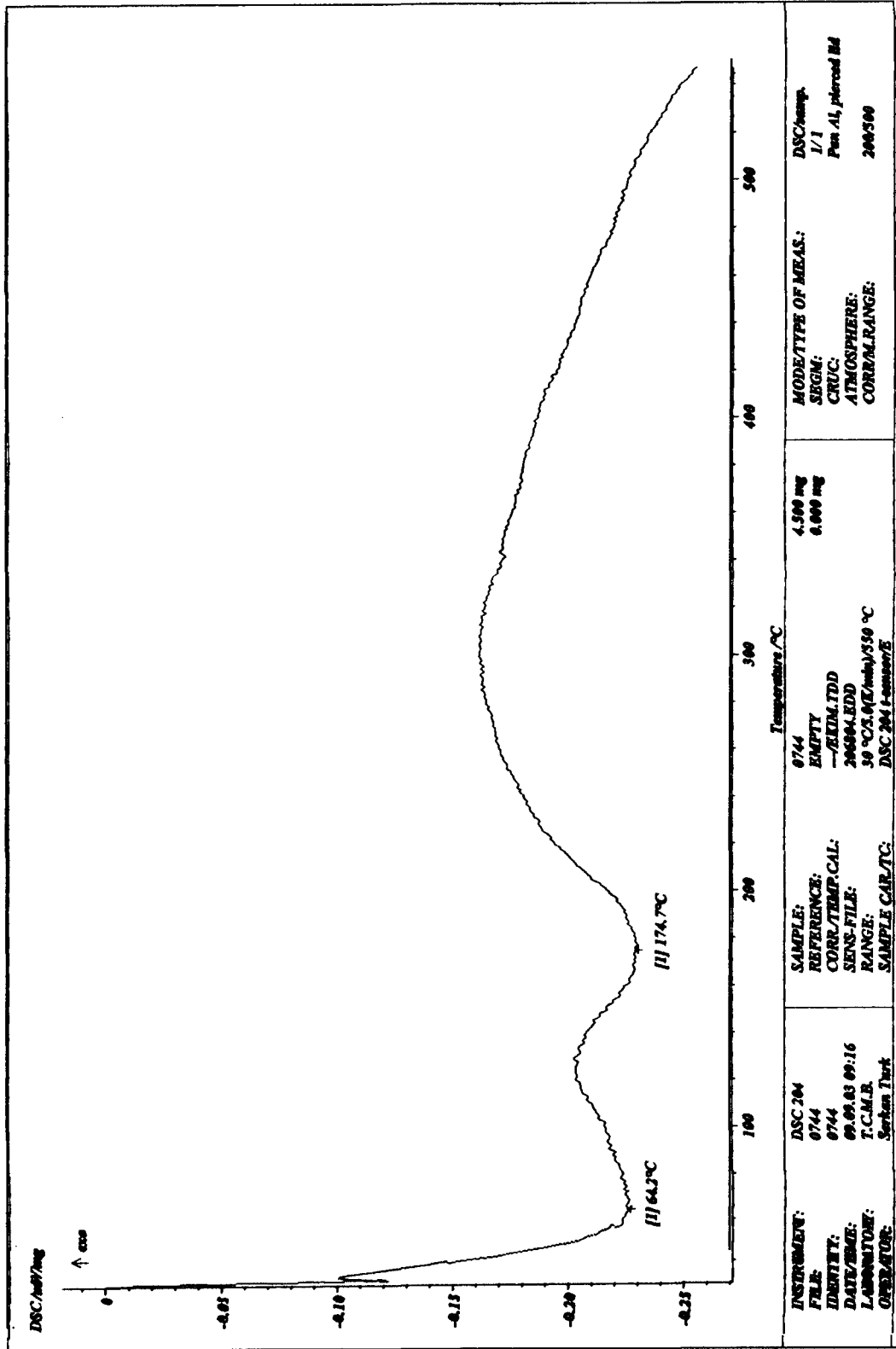
Şekil E3. 6. ZH1 klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi



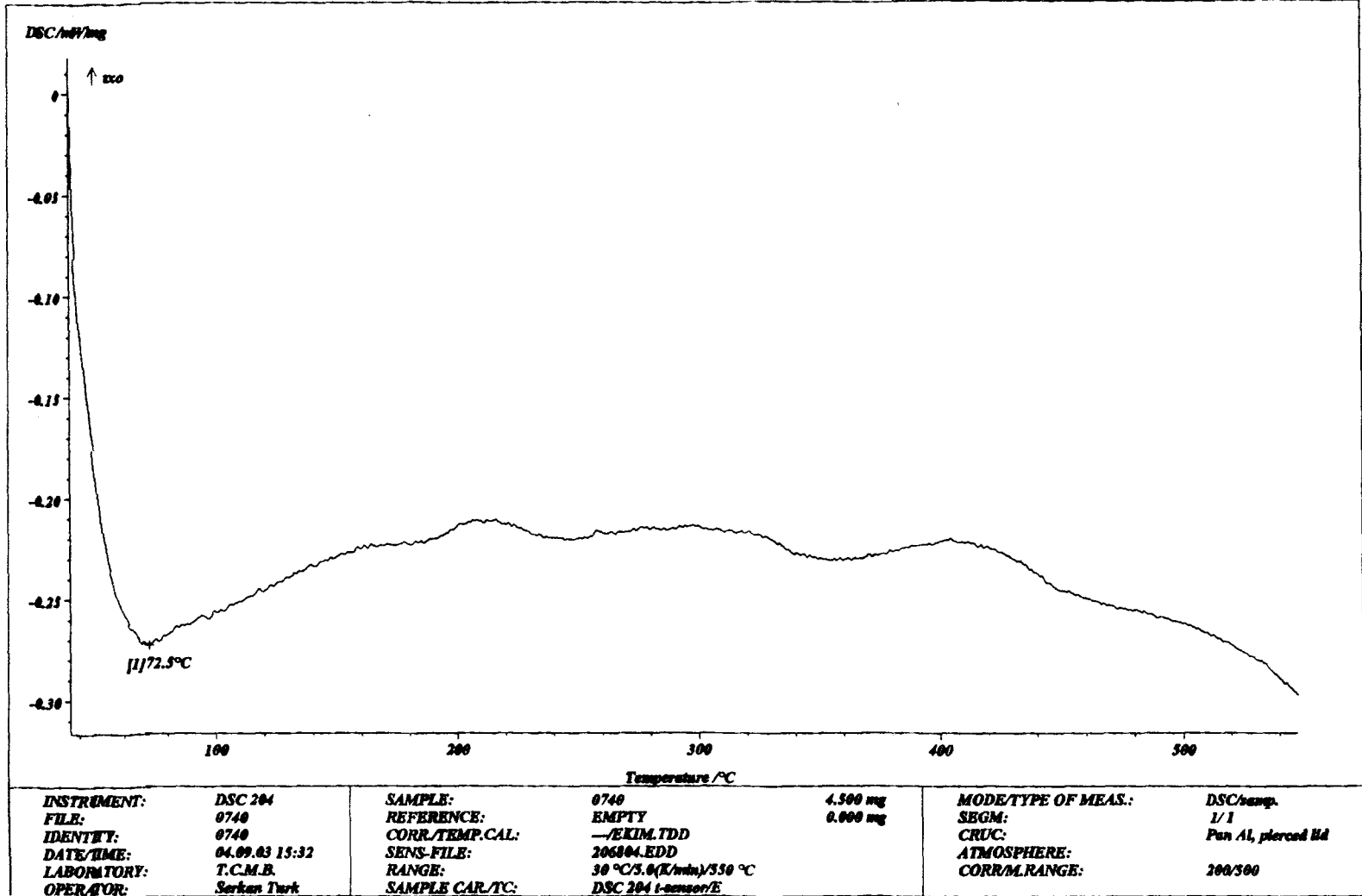
Date/Time: 7/14/03 8:58:09 Sample: 1NH₂SO₄ 23.10 mg
 Operator: ozgur Reference: Al₂O₃ 24.3 mg
 Laboratory: SAM Termal Analiz Atmosphere: Air 1/min
 Comment: Meryem SAKIZCI Zero File: 10F

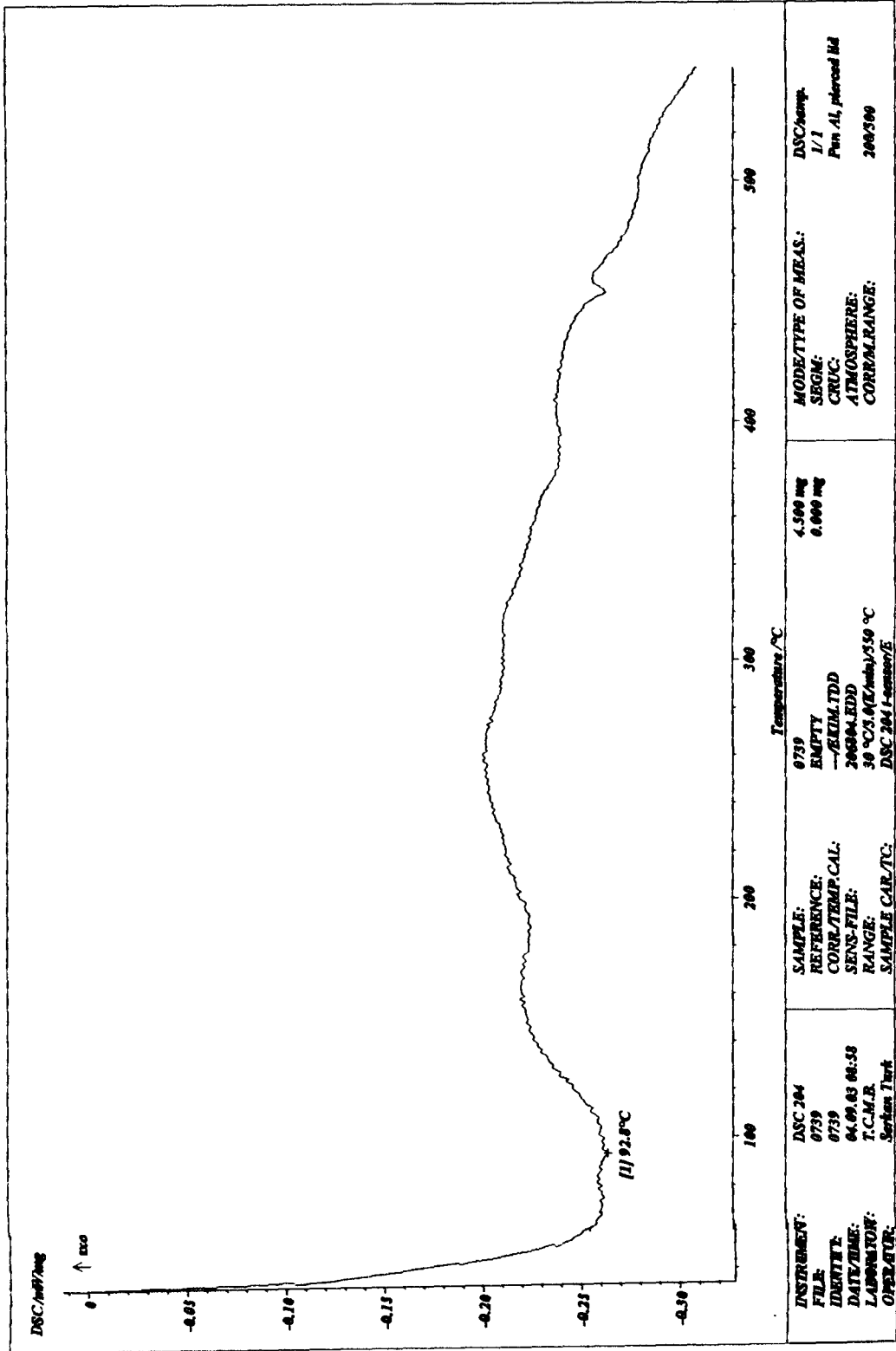
Şekil E3. 7. ZH₂ klinoptilolitin DTA-TGA eğrisi

EK-4
DOĞAL ZEOLİTİN
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
DSC EĞRİLERİ

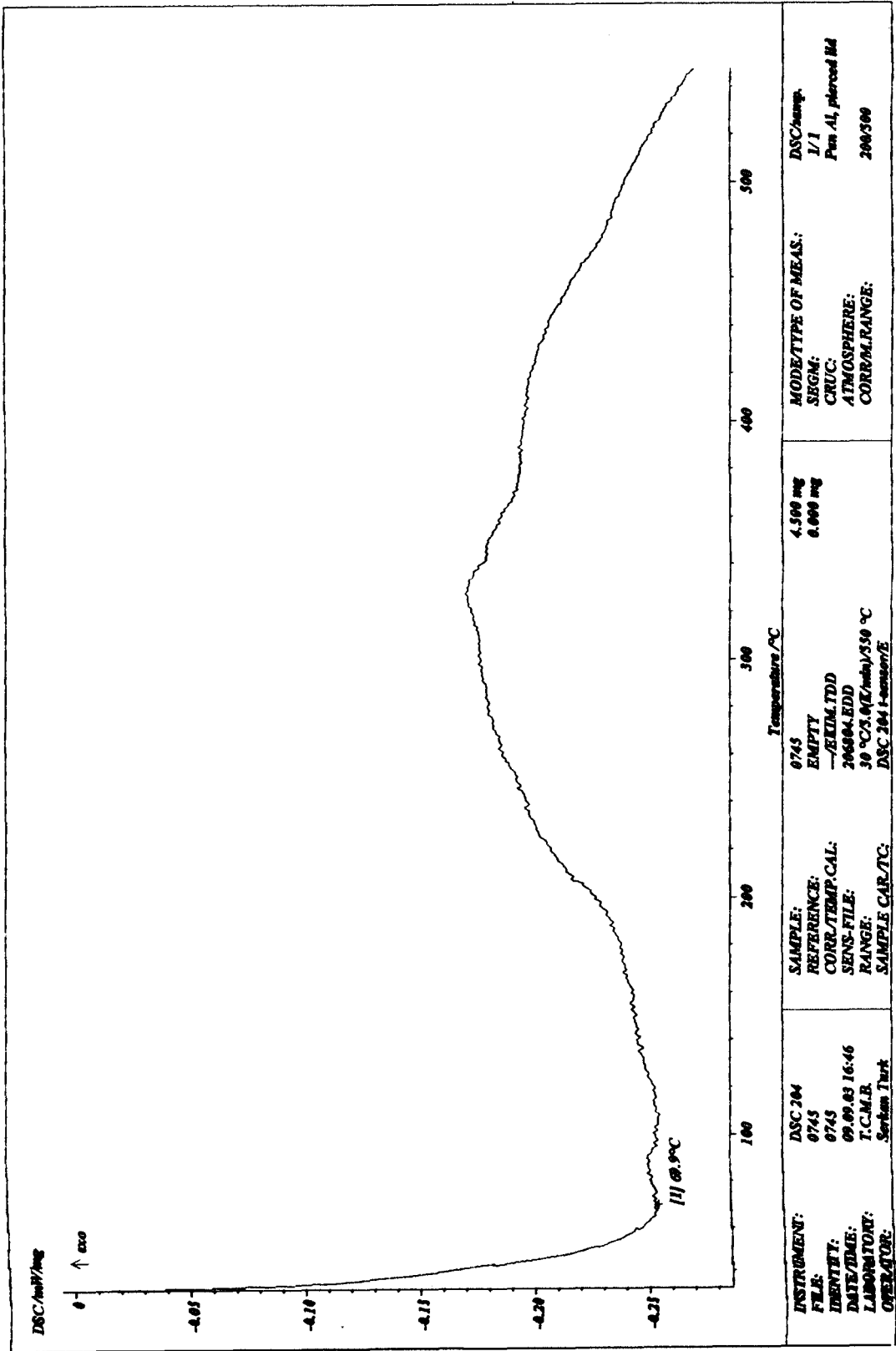


Şekil E4.1.1 N Na⁺ klinoptilolitin DSC eğrisi

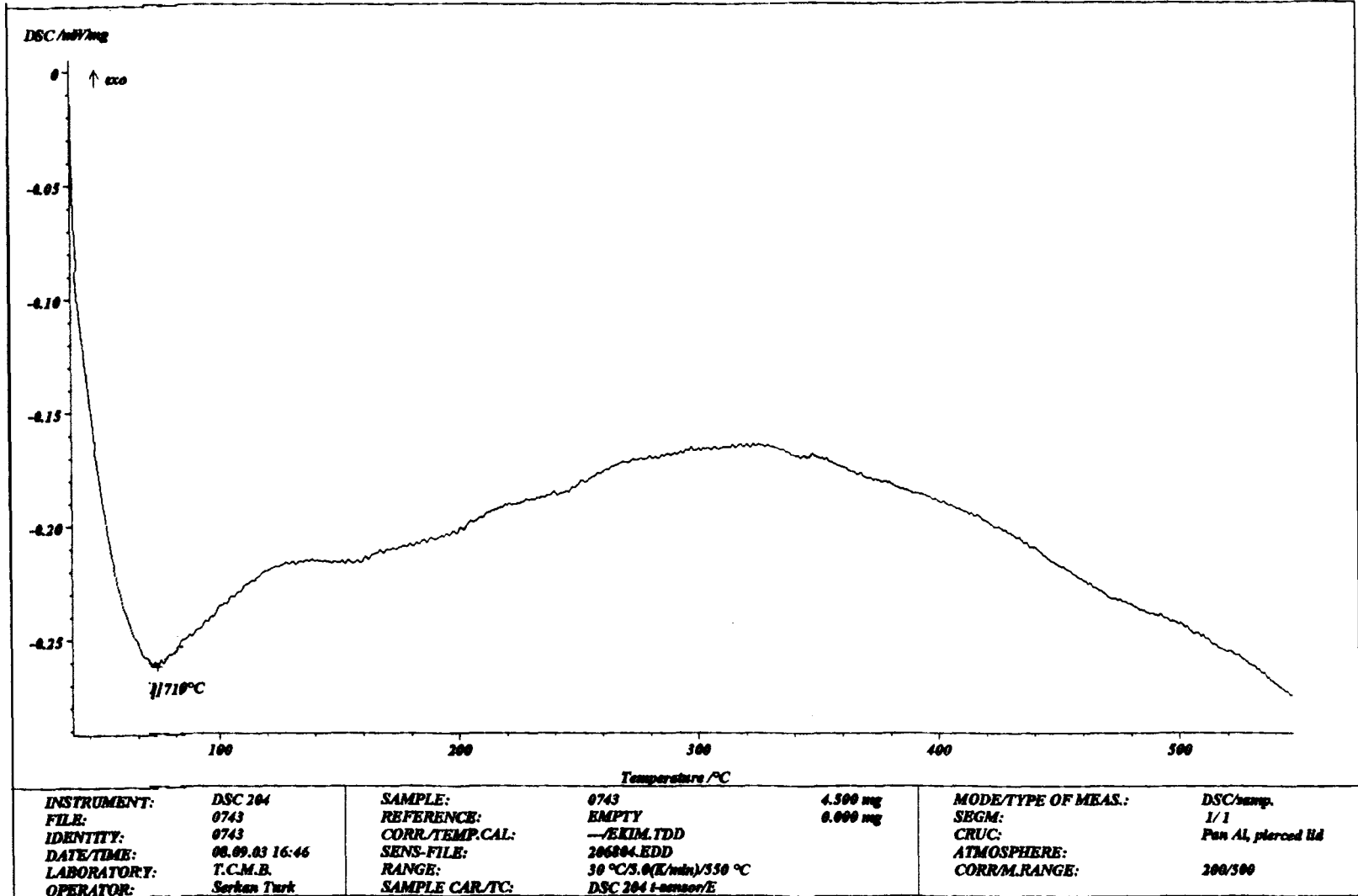
Şekil E4.2. 1 N Ca⁺² klinoptilolitin DSC eğrisi

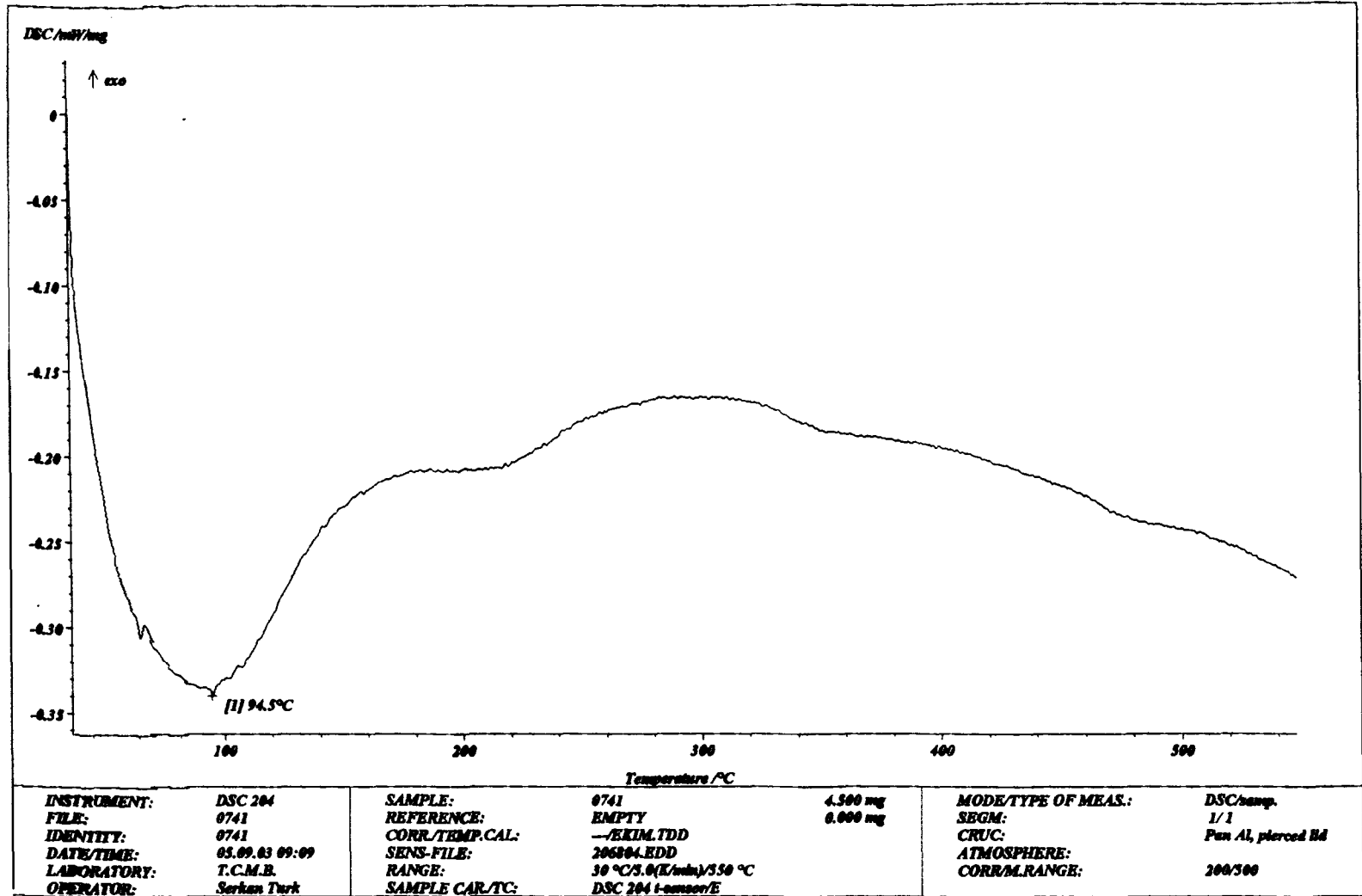


Şekil E4. 3. 1 N Li⁺ klinoptilolitin DSC eğrisi

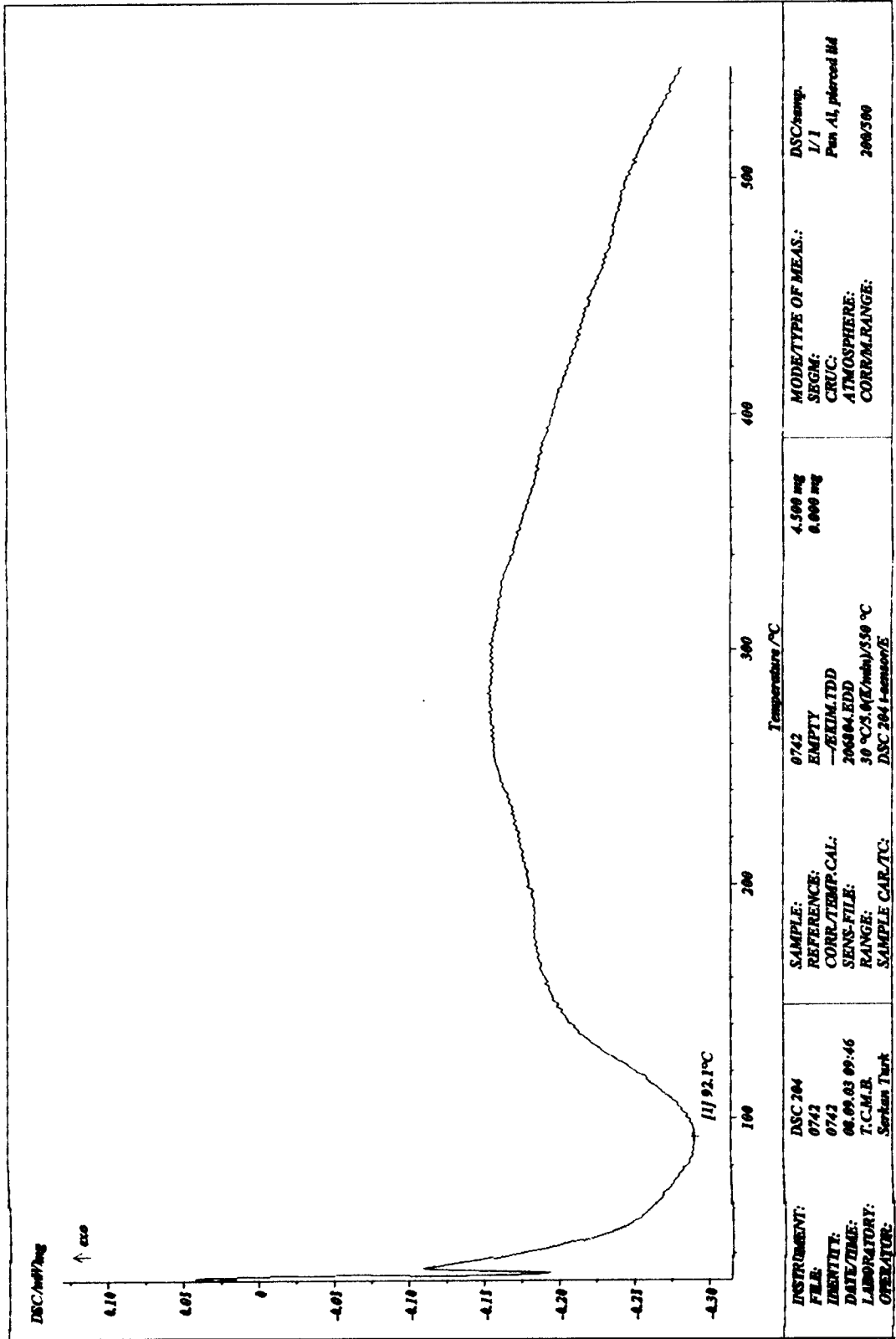


Şekil E4. 4.1 N Mg⁺² klinoptilolitin DSC eğrisi

Şekil E4. 5.1 N K⁺ klinoptilolitin DSC eğrisi



Şekil E4. 6. ZHI klinoptilolitin DSC eğrisi



Şekil E4. 7. ZH2 klinoptilolitin DSC eğrisi

EK-5
DOĞAL ZEOLİT VE
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
SU ADSORPSİYONU VERİLERİ

Çizelge E5.1

doğal klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr doğal klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,28	2,33	2,37	2,38	2,39	2,39	2,41	2,41
Ads.Su (%)	3,63	5,90	7,72	8,18	8,63	8,63	9,54	9,54

Çizelge E5.2. 50 °C'de doğal klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr doğal klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,30	2,33	2,36	2,37	2,37	2,40	2,41	2,43
Ads.Su (%)	4,54	5,90	7,27	7,72	7,72	9,09	9,54	10,45

Çizelge E5.3. 80 °C'de doğal klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr doğal klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,32	2,36	2,39	2,41	2,43	2,43	2,44	2,45
Ads.Su (%)	5,45	7,27	8,63	9,54	10,45	10,45	10,90	11,36

Çizelge E5.4. 30 °C'de Na⁺ klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr Na⁺ klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,32	2,36	2,39	2,40	2,41	2,41	2,43	2,43
Ads.Su (%)	5,45	7,27	8,63	9,09	9,54	9,54	10,45	10,45

Çizelge E5.5. 50 °C'de Na⁺ klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr Na⁺ klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,33	2,37	2,39	2,43	2,45	2,46	2,47	2,47
Ads.Su (%)	5,90	7,70	8,60	10,45	11,36	11,81	12,27	12,27

Çizelge E5.6. 80 °C'de Na⁺ klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr Na⁺ klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,29	2,35	2,37	2,42	2,43	2,43	2,45	2,47
Ads.Su (%)	4,06	6,81	7,72	10,00	10,45	10,45	11,36	12,27

Çizelge E5.7. 30 °C'de 1 N Ca⁺² klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr Ca⁺² klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,32	2,36	2,38	2,40	2,40	2,43	2,43	2,45
Ads.Su (%)	5,45	7,27	8,18	9,09	9,09	10,45	10,45	11,36

Çizelge E5.8. 50 °C'de 1 N Ca⁺² klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr Ca⁺² klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,36	2,40	2,44	2,45	2,47	2,48	2,50	2,51
Ads.Su (%)	7,27	9,09	10,90	11,36	12,27	12,70	13,63	14,09

Çizelge E5.9. 80 °C'de 1 N Ca⁺² klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr Ca⁺² klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,34	2,37	2,42	2,44	2,46	2,48	2,49	2,50
Ads.Su (%)	6,36	7,72	10,00	10,90	11,80	12,72	13,18	13,63

Çizelge E5.10. 30 °C'de 1 N Li⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr 1 N Li⁺ klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,31	2,35	2,36	2,39	2,40	2,41	2,42	2,44
Ads.Su (%)	5,00	6,80	7,27	8,63	9,09	9,54	10,00	10,90

Çizelge E5.11. 50 °C'de 1 N Li⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr 1 N Li⁺ klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,33	2,38	2,40	2,43	2,43	2,46	2,47	2,48
Ads.Su (%)	5,90	8,18	9,09	10,45	10,45	11,81	12,27	12,70

Çizelge E5.12. 80 °C'de 1 N Li⁺ klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr 1 N Li⁺ klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,32	2,36	2,40	2,43	2,44	2,46	2,47	2,49
Ads.Su (%)	5,45	7,27	9,09	10,45	10,90	11,80	12,27	13,18

Çizelge E5.13. 30 °C'de 1 N Mg⁺² klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr Mg⁺² klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,30	2,35	2,37	2,39	2,39	2,42	2,43	2,43
Ads.Su (%)	4,54	6,80	7,70	8,60	8,60	10,00	10,45	10,45

Çizelge E5.14. 50 °C'de 1 N Mg⁺² klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr Mg⁺² klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,32	2,36	2,38	2,40	2,44	2,44	2,45	2,46
Ads.Su (%)	5,45	7,27	8,18	9,09	10,90	10,90	11,36	11,81

Çizelge E5.15. 80 °C'de 1 N Mg⁺² klinoptilolitın zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr Mg⁺² klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,33	2,36	2,41	2,42	2,44	2,47	2,47	2,48
Ads.Su (%)	5,90	7,27	9,54	10,00	10,90	12,27	12,27	12,72

Çizelge E5.16. 30 °C'de 1 N K⁺ klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr 1 N K ⁺ klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,33	2,36	2,38	2,38	2,40	2,41	2,42	2,42
Ads.Su (%)	5,90	7,27	8,18	8,18	9,09	9,54	10,00	10,00

Çizelge E5.17. 50 °C'de 1 N K⁺ klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr 1 N K ⁺ klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,32	2,37	2,39	2,42	2,42	2,44	2,45	2,45
Ads.Su (%)	5,45	7,70	8,60	10,00	10,00	10,9	11,36	11,36

Çizelge E5.18. 80 °C'de 1 N K⁺ klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr 1 N K ⁺ klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,32	2,35	2,40	2,42	2,43	2,45	2,45	2,46
Ads.Su (%)	5,45	6,81	9,09	10,00	10,45	11,36	11,36	11,81

Çizelge E5.19. 30 °C’de ZH1 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH1 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamani(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,37	2,41	2,42	2,42	2,46	2,47	2,48	2,48
Ads.Su (%)	7,70	9,54	10,00	10,00	11,80	12,27	12,70	12,70

Çizelge E5.20. 50 °C’de ZH1 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH1 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamani(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,36	2,42	2,43	2,46	2,47	2,49	2,50	2,52
Ads.Su (%)	7,27	10,00	10,45	11,80	12,27	13,18	13,63	14,54

Çizelge E5.21. 80 °C’de ZH1 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH1 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamani(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,34	2,40	2,44	2,46	2,48	2,50	2,52	2,53
Ads.Su (%)	6,36	9,09	10,90	11,81	12,72	13,63	14,54	15

Çizelge E5.22. 30 °C'de ZH2 klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH2 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,29	2,34	2,37	2,39	2,40	2,40	2,43	2,45
Ads.Su (%)	4,09	6,36	7,70	8,60	9,09	9,09	10,45	11,36

Çizelge E5.23. 50 °C'de ZH2 klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH2 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,35	2,41	2,42	2,45	2,46	2,48	2,49	2,50
Ads.Su (%)	6,8	9,54	10,00	11,36	11,81	12,70	13,18	13,63

Çizelge E5.24. 80 °C'de ZH2 klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH2 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,32	2,38	2,41	2,44	2,46	2,47	2,49	2,50
Ads.Su (%)	5,45	8,18	9,54	10,90	11,81	12,27	13,18	13,63

Çizelge E5.25 . 30 °C'de ZH3 klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH3 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,37	2,39	2,40	2,43	2,45	2,45	2,46	2,49
Ads.Su (%)	7,70	8,63	9,09	10,45	11,36	11,36	11,80	13,80

Çizelge E5.26. 50 °C'de ZH3 klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH3 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,34	2,37	2,41	2,43	2,46	2,49	2,52	2,53
Ads.Su (%)	6,36	7,70	9,54	10,45	11,81	13,18	14,54	15

Çizelge E5.27. 80 °C'de ZH3 klinoptilolitine zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH3 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,33	2,39	2,42	2,45	2,49	2,51	2,52	2,54
Ads.Su (%)	5,90	8,63	10,00	11,36	13,18	14,09	14,54	15,45

Çizelge E5.28 . 30 °C'de ZH4 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

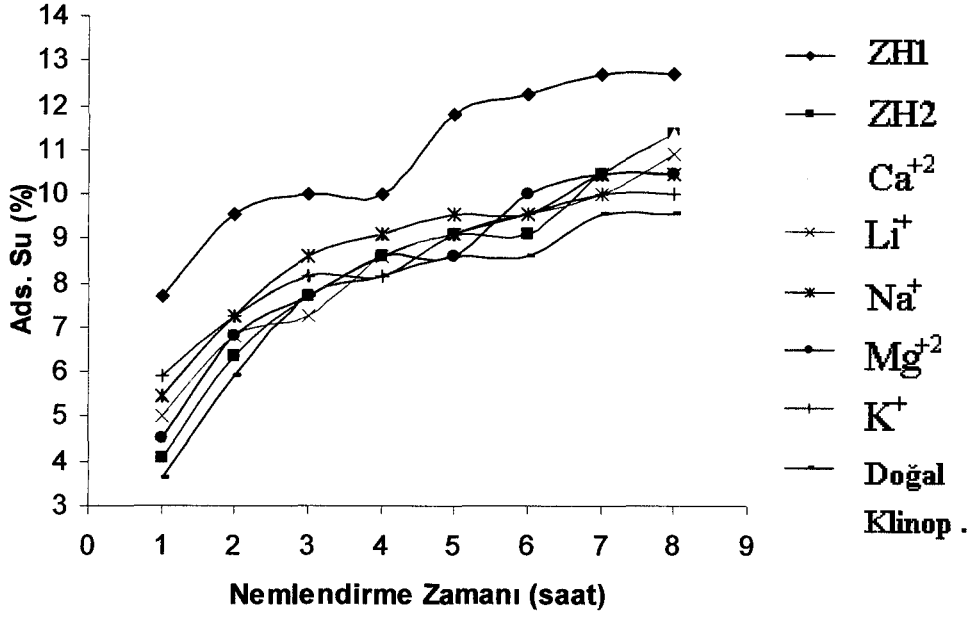
Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH4 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (30 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,34	2,38	2,41	2,42	2,44	2,44	2,45	2,46
Ads.Su (%)	6,36	8,18	9,54	10,00	10,90	10,90	11,36	11,81

Çizelge E5.29. 50 °C'de ZH4 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

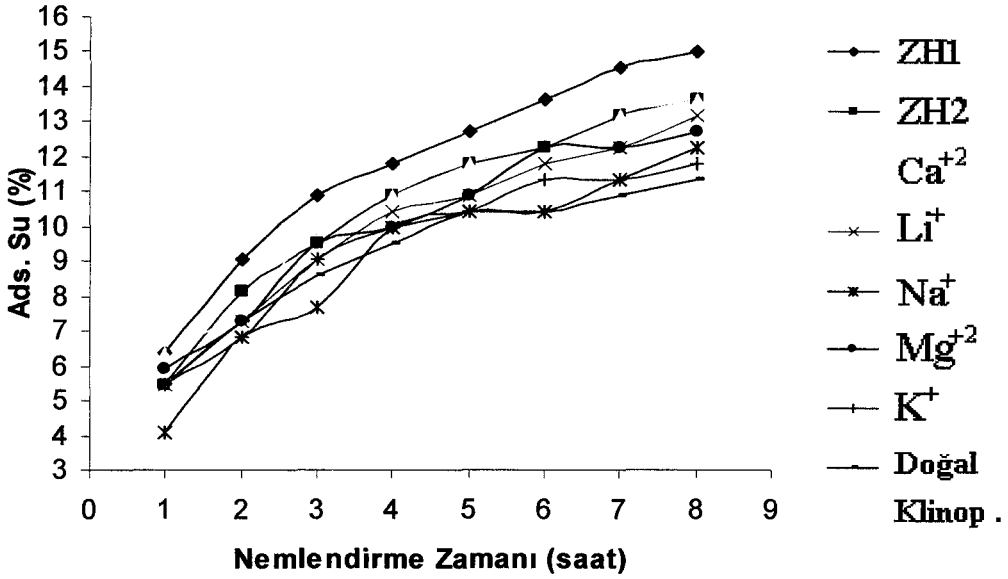
Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH4 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (50 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,34	2,38	2,42	2,44	2,48	2,49	2,50	2,51
Ads.Su (%)	6,36	8,18	10,00	10,90	12,70	13,18	13,63	14,09

Çizelge E5.30. 80 °C'de ZH4 klinoptilolitin zamana bağlı olarak adsorpladığı su yüzdesi

Başlangıçtaki Numune Miktarı ve Adı: 2,20 gr ZH4 klinoptilolit								
Numunenin Nemlendirme Sıcaklığı (80 °C)								
Nemlendirme Zamanı(Saat)	1	2	3	4	5	6	7	8
N. Nem. Son Küt.(gr)	2,32	2,37	2,41	2,44	2,47	2,49	2,51	2,51
Ads.Su (%)	5,45	7,72	9,54	10,90	12,27	13,18	15,45	15,45



Şekil E5. 1. 30 °C'de klinoptilolitin doğal ve iyonik formlarının adsorpladıkları su yüzdelерinin zamana göre değışimi



Şekil E5. 2. 50 °C'de klinoptilolitin doğal ve iyonik formlarının adsorpladıkları su yüzdelерinin zamana göre değışimi

