

**SİVAS-YAVU BÖLGESİ DOĞAL ZEOLİTİNİN  
FİZİKOKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

Şevket ÇALIŞKAN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

ŞUBAT-2012

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Şevket Çalışkan'ın "Sivas-Yavu bölgesi doğal zeolitinin fizikokimyasal karakterizasyonu" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 04.01.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Önder ORHUN	.....
Üye	: Yard.Doç.Dr.Tevfik ÜNALDI	.....
Üye	: Yard.Doç.Dr.Meryem SAKIZCI	.....

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

Enstitü Müdürü

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **SİVAS-YAVU BÖLGESİ DOĞAL ZEOLİTİNİN FİZİKOKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

**Şevket ÇALIŞKAN**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Önder ORHUN**

**2012, 67 sayfa**

Türkiye, Dünya'nın doğal zeolit rezervleri olarak önde gelen ülkelerinden biridir. Bu yüksek lisans tezinde literatürde kısıtlı sayıda çalışma bulunan Sivas-Yavu bölgesi doğal zeolitinin ve bu zeolit batch yöntemi ile iyon değiştirilmiş  $Ca^{2+}$  ve  $K^+$  formlarının X-ışını, DTA-TG ve FT-IR analizleri yapıldı, BET adsorpsiyon izotermi çizdirilerek yüzey alanları ve gözenek yarıçapları bulundu ve SEM fotoğrafları çekildi.

Bulunan sonuçlara göre, Sivas-Yavu bölgesi zeolitinin iki zeolit fazından oluştuğu ve bunların klinoptilolit ve mordenit olduğu görüldü. Ayrıca bu zeolit doğal halinin yüksek oranda Ca içerdiği anlaşıldı. İyon değiştirilmiş formlarının yüzey alanında artışa neden olması dolayısıyla adsorbent olarak sanayide kullanılabileceği ve büyük moleküller için moleküler elek davranışı gösterebileceği görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Sivas-Yavu, zeolit, XRD, XRF, DTA-TG, FT-IR

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF NATURAL ZEOLITE FROM SIVAS-YAVU REGION

Şevket ÇALIŞKAN

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Onder ORHUN

2012, 67 pages

Turkey has one of the biggest natural zeolite reserves in the world. In this master of science thesis, natural zeolite from Sivas-Yavu region, which has limited studies on literature, and its  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{K}^{+}$  modified forms by batch method and their properties investigated by XRD, XRF, DTA-TG and FT-IR analysis and their surface areas and average pore diameters were found by BET adsorption isotherm and their SEM images were taken.

Investigations showed that, natural zeolite from Sivas-Yavu region has two zeolite phase, which were found to be clinoptilolite and mordenite. Also, it was found to be that this natural zeolite has a high Ca rate. Due to modified forms of natural zeolite has a greater surface area, it can be used in industry and it can be used as a molecular sieve for big molecules.

**Keywords:** Sivas-Yavu, zeolite, XRD, XRF, DTA-TG, FT-IR

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince yardımını, bilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Önder ORHUN'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmasında kullandığım numuneleri gönderen Cumhuriyet Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Hüseyin YALÇIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasındaki yardımlarından ve manevi desteğinden dolayı Araş. Gör. Sedef DİKMEN'e ve Araş. Gör. Zafer DİKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Zeolit numunelerinin FT-IR analizlerini yapan Yard. Doç. Dr. Türkay AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasındaki manevi desteğinden ve şekillerin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı sevgili Joana ZHENG'e teşekkür ederim.

Bu aşamaya gelinceye kadar benim üzerimde emeği geçen tüm öğretim üyesi ve öğretmenlerime şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarıma ve aileme teşekkür ederim.

Şevket ÇALIŞKAN

ŞUBAT-2012

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. ZEOLİTLER</b>	<b>2</b>
2.1. Giriş.....	2
2.2. Sınıflandırma.....	3
2.3. Klinoptilolit.....	6
2.3.1. Tarihçe.....	6
2.3.2. Klinoptilolit'in Mineralojisi ve Özellikleri.....	6
2.3.3. Klinoptilolit'in Kullanım Alanları.....	9
2.4. Mordenit.....	9
2.4.1. Mordenit'in Kullanım Alanları.....	10
<b>3. İYON DEĞİŞİMİ VE ADSORPSİYON</b>	<b>11</b>
3.1. İyon Değişimi.....	11
3.1.1. Tarihçe.....	11
3.1.2. İlkeler.....	11
3.2. İyon Değişim İşlemleri.....	13
3.2.1. Batch İşlemi.....	13
3.3. Buhar ve Gazların Katı Yüzeyinde Adsorpsiyonu.....	14
3.3.1. Adosorplanan Madde.....	15
3.3.2. Adsorpsiyon Tipleri.....	17
3.3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	19

3.4. Adsorpsiyon Denklemleri.....	21
3.4.1. Freundlich Adsorpsiyon Denklemi.....	21
3.4.2. Langmuir Adsorpsiyon Denklemi.....	22
3.4.3. BET Adsorpsiyon Denklemi.....	24
3.4.4. Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon Denklemi.....	24
<b>4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ</b>	<b>26</b>
4.1. X-Işınları Kırınım Yöntemleri.....	26
4.1.1. X-Işınları.....	26
4.1.2. X-Işınları Kırınımı.....	27
4.1.3. Toz Kristal Metodu.....	30
4.2. Termal Analiz Yöntemleri.....	31
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMA</b>	<b>32</b>
5.1. Numunelerin ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	32
5.2. X-Işını Kırınım Diyagramları.....	33
5.2.1. X-Işınları Difraktometresi (XRD).....	33
5.2.2. X-Işınları Floresans Sistemi (XRF).....	36
5.3. Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskopu Analizleri (SEM).....	38
5.4. Numunelerin Termal Analizleri.....	40
5.4.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	40
5.4.2. Termogravimetri (TG).....	41
5.5. Numunelerin Bazı Adsorpsiyon Özelliklerinin Tayini.....	43
5.6. Fourier Dönüşümü Infrared Spektrometresi (FT-IR).....	46
<b>6. DENEY SONUÇLARININ YORUMU</b>	<b>49</b>
6.1. X-Işını Analiz Sonuçları.....	49
6.1.1. XRD Analiz Sonuçları.....	49
6.1.2. XRF Analiz Sonuçları.....	50
6.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntülerinin Yorumu.....	52
6.3. Adsorpsiyon İzotermelerinden Elde Edilen Sonuçların Yorumu.....	56
6.4. Diferansiyel Termal Analiz Sonuçlarının Yorumu.....	57

6.5. FT-IR Analizi Sonuçlarının Yorumu.....	60
<b>7. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	<b>63</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>65</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri a) Tek dördü halka, b) Tek altılı halka, c) Tek sekizli halka, d) Çift dördü halka, f) Kompleks 4-1, g) Kompleks 5-1, h) Kompleks 4-4-1.....	4
2.2. Küre ve bağlantı çubukları modeli.....	5
2.3. Dörtüzlülerde a) Tek dördü halka ve b) Tek altılı halka düzenlemeleri....	5
2.4. Klinoptilolit ab kristal düzlemi.....	7
2.5. Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları.....	8
2.6. Mordenitin şematik görünümü.....	10
3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi.....	15
3.2. Adsorpsiyon izotermi.....	19
4.1. X-ışınlarının oluşumu.....	26
4.2. NaCl kristal ağı.....	27
4.3. NaCl kristalinden elde edilen 3 ayrı ağ aralığı.....	28
4.4. Bir X-ışını demetinin kristal ağ üzerinden yansması.....	28
4.5. Paralel bir X-ışını demetinin ardışık iki kristal ağ düzleminden yansması. İki ışın arasındaki yol farkı $AB+BC$ 'dir.....	29
4.6. Toz kristalli X-ışını spektrometresi (a) düzeneğin yapısı, (b) fotoğraf filmi üzerinde gözlenen girişim deseni.....	30
5.1. Isıtıcı manyetik karıştırıcı.....	32
5.2. Bir XRD spektrometresinin şematik görünümü.....	33
5.3. XRD ile elde edilen tipik bir spektrum.....	34
5.4. XRD cihazı.....	34
5.5. Sivas-Yavru doğal zeolitinin X-ışını kırınım diyagramı.....	35
5.6. (a) dalgaboyu ayırmalı, (b) enerji ayırmalı X-ışınları floresans spektrofotometresi.....	37
5.7. XRF cihazı.....	38
5.8. SEM'in şematik diyagramı.....	39
5.9. Carl Zeiss UltraPlus FE-SEM cihazı.....	39

5.10. Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi.....	40
5.11. Kristal suyunu iki aşamada kaybeden bir numunenin termogramı.....	42
5.12. DTA-TG cihazı.....	43
5.13. Adsorpsiyon cihazı.....	44
5.14. Doğal zeolitin BET adsorpsiyon izotermi.....	44
5.15. K <sup>+</sup> modifiyeli zeolitin BET adsorpsiyon izotermi.....	45
5.16. Ca <sup>2+</sup> modifiyeli zeolitin BET adsorpsiyon izotermi.....	45
5.17. Michelson interferometresi.....	47
5.18. FT-IR cihazı.....	48
6.1. Doğal zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~32KX büyütme).....	53
6.2. Doğal zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~42KX büyütme).....	53
6.3. K <sup>+</sup> modifiyeli zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~7KX büyütme).....	54
6.4. K <sup>+</sup> modifiyeli zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~67KX büyütme).....	54
6.5. Ca <sup>2+</sup> modifiyeli zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~14KX büyütme)....	55
6.6. Ca <sup>2+</sup> modifiyeli zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~23KX büyütme)....	55
6.7. Doğal zeolitin DTA ve TG eğrileri.....	57
6.8. K <sup>+</sup> modifiyeli zeolitin DTA ve TG eğrileri.....	57
6.9. Ca <sup>2+</sup> modifiyeli zeolitin DTA ve TG eğrileri.....	58
6.10. Doğal numunenin FT-IR analizi grafiği.....	61
6.11. K <sup>+</sup> modifiyeli numunenin FT-IR analizi grafiği.....	61
6.12. Ca <sup>2+</sup> modifiyeli numunenin FT-IR analizi grafiği.....	62

## ÇİZELGELER DİZİNİ

6.1. Doğal zeolitin XRF analizi sonucu.....	50
6.2. K <sup>+</sup> modifiyeli zeolitin XRF analizi sonucu.....	51
6.3. Ca <sup>2+</sup> modifiyeli zeolitin XRF analizi sonucu.....	52
6.4. Numunelerin bazı adsorpsiyon özellikleri.....	56
6.5. DTA analizi sonucu elde edilen veriler.....	59

## 1. GİRİŞ

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. Türkiye'nin doğal zeolit rezervi 45 milyar ton civarındadır. Dünyanın en geniş rezervlerinden birisi ( $\approx$  %7 ile) Türkiye'de bulunmaktadır (Yörükoğulları, 1997).

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 gibi alkali katyonları bulunmaktadır. Ancak zeolitin herhangi bir katyonik formunu iyon değişimi yoluyla başka bir katyonik forma değiştirmek mümkündür. Zeolitlerin belki de en önemli özelliklerinden birisi, gözenek çaplarının değiştirilebilmesidir. Bu amaçla çeşitli çözeltilerle muamele edilerek gözenek çapları değiştirilebilir. Zeolitin içerisindeki katyon türünün, zeolitin özellikleri üzerindeki etkisi iyi bilinmektedir.

Bu çalışmada, Sivas-Yavu bölgesinden alınan doğal zeolitin ve modifiye edilmiş formlarının fizikokimyasal özellikleri incelenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Literatür incelendiğinde bu bölge zeolitine ait yapılmış çalışmaların oldukça az olduğu görülmektedir. Ateş (2007), Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan ve demirle modifiye edilmiş zeolitlerin  $N_2O$  nun ayrıştırılması için karakteristiğinin ve  $NH_3$  ile seçici katalitik indirgenmesinin incelediği çalışmasında Yavu bölgesi zeolitine de yer vermiştir.

## 2. ZEOLİTLER

### 2.1 Giriş

“Zeolit” doğal ya da yapay olmak üzere atomik düzeyde gözenekli yapıya sahip sulu alümina silikat bileşiklerine verilen isimdir. İlk olarak İsveç’li minerolog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Bu kristaller ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca kaynayan taş anlamına gelen “zeolit” adını almıştır (Breck, 1974; Mumpton, 1986).

Minerologlar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca yerbilimleri açısından önemi olmayan, volkanik kayaçların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar 1858 yılında E. Eichorn’un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren tüm alüminosilikatler zeolit olarak tanımlanmıştır. Bu yanlış tanımlama X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte kristal yapılarının tayin edilmesine kadar sürmüştür (Dikmen, S., 1998).

Zeolitler, düşük basınç ve sıcaklıklarda yapıları içinde kanallar ile boşluklara sahip iken, bunlara H<sub>2</sub>O’nun girmesiyle oluşurlar. Bu nedenle diğer silikatlardan daha açık yapıya sahip olup, daha düşük yoğunluklara sahiptirler. Zeolitler veya herhangi bir başka mineral hakkında daha çok bilgiye, bunların kimyasal formüllerinin yorumlanmasıyla ulaşılabilir.

G.Friedel, 1896 yılında zeolitler üzerinde bazı gazların ve alkolün adsorplandığını göstermiştir. 1925 yılında Wiegel ve Steinhoff (Mumpton, 1977), suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını, büyük molekülleri ise bünyelerine kabul etmediklerini bulmuştur. Zeolitler, gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davrandıklarından dolayı 1932 yılında Mc Bain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmıştır (Yörükoğulları, 1997; Dikmen, S., 1998).

Zeolitlerin endüstriyel alanda etkin bir şekilde kullanımı ve volkanik kayaçların kovuklarında bulunan doğal zeolitlerin sınırlı miktarda bulunması,

bilim adamlarını yapay zeolit üretme metodlarını bulmaya yönlendirmiştir. İlk sentezleme çalışmaları İngiltere’de Barrer ve A.B.D’de Union Carbide firması tarafından başlatılmış, bunun yanı sıra doğada da doğal zeolit arama çalışmaları hızlandırılmıştır. 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana sürdürülen araştırmalar sonucu doğada yaklaşık 45 tür zeolit kristali bulunmuştur ve laboratuvarında sentezlenen zeolit sayısı 15 Ekim 2011 itibarıyla 201 e ulaşmıştır([www.iza-structure.org](http://www.iza-structure.org)). Bugün A.B.D., İtalya, Japonya, Yeni Zelanda, Türkiye, Bulgaristan ve Kanada’da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları şabazit ve klinoptilolit türleridir. Ülkemizde ise genel olarak gözlenen doğal zeolit türü klinoptilolit ve analsim olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır. Türkiye’nin en önemli zeolit yatakları detaylı etüdü yapılmış olan Bigadiç-Balıkesir yöresinde bulunmakta olup, 500 milyon tonluk bir rezerve sahiptir. Manisa-Gördes sahası ise yaklaşık 20 milyon ton olduğu tahmin edilen rezervi ile ikinci büyük zeolit yatağı olarak bilinmektedir. Türkiye genelindeki zeolit rezervinin ise yaklaşık 50 milyar ton olduğu ileri sürülmektedir (Yörükoğulları, 1997).

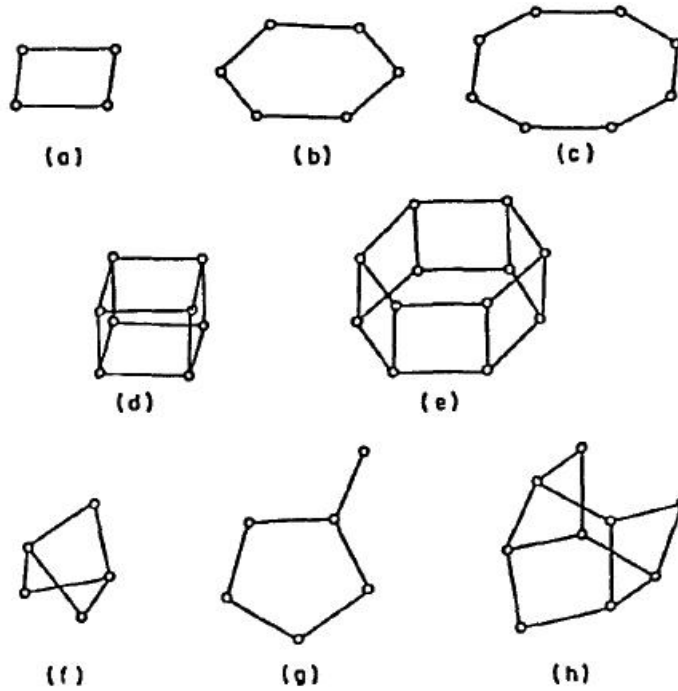
## 2.2 Sınıflandırma

Zeolitler, genellikle üç değişik şekilde sınıflandırılırlar. Bunlardan ikisi özellikle kristal yapının tanımlanmış olan kısımlarına bağlıdır. Buna karşılık üçüncüsü daha tarihsel bir temele sahiptir. Aynı grup içerisinde benzer özellikteki zeolitler yerleştirilmiştir. Mineralin fiziksel özellikleri kristal yapısıyla bağlantılı olacağı için bu üçüncü sınıflandırma da dolaylı olarak zeolit kristal yapısına bağlıdır.

Birinci tip sınıflandırma, çatı topolojisine bağlı 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 bağlı olan bir sınıflama

mantıklıdır. Bu sınıflandırma şeması, asıl ilgi alanı katyon değişimi ve sentetik zeolitlerle ilgili olan zeolit araştırmacıları için kullanışlıdır.

İkinci tip sınıflandırma, zeolit yapısındaki birim hücrelerin simetrisiyle yapı arasındaki bağıntıyı kurmaktır. Bu oldukça karmaşık bir şeydir. Ancak zeolitlerin çoğunlukla özdeş yapısal alt birimlerinin tekrarıyla oluştuğunu gözlemlemek olayı kolaylaştırır. Tekrarlanan yapılara da “ikincil yapı birimi” (İYB) adı verilir. En basit ve en geçerli tanımlama, bütün zeolitlerin yapısının Şekil 2.1’de görüldüğü gibi sekiz alt yapı biriminin birleşmesiyle oluştuğu şeklindedir.



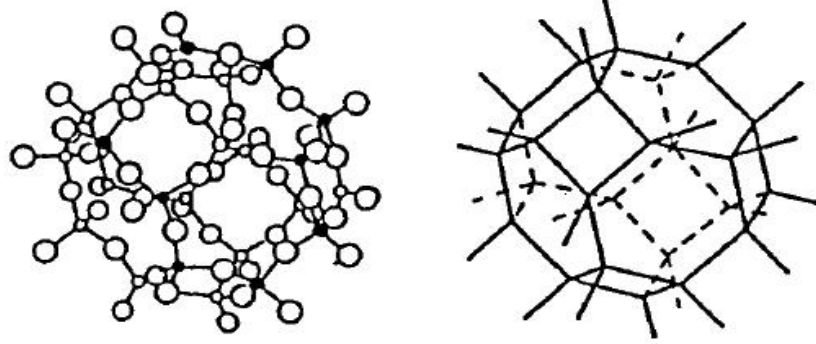
**Şekil 2.1.** Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri a) Tek dördü halka, b) Tek altılı halka, c) Tek sekizli halka, d) Çift dördü halka, e) Çift altılı halka, f) Kompleks 4-1, g) Kompleks 5-1, h) Kompleks 4-4-1 (Dyer, 1988)

Şekildeki çizimler sadece aluminosilikat iskeletini yani Si, Al ve O’ın uzayda birbirlerine göre konumlarını göstermektedir. Fakat yapıdaki kanal ve oyuklarda bulunan su zerrecikleri ve katyonları göstermemektedir. Katyonlar ve suyun yer aldığı bölgeler oldukça karmaşıktır ve ancak bazı zeolitlerde tanımlanmıştır. Bir zeolit yapısında bulunan katyonların sayısı bu çerçevedeki  $[AlO_4]^{5-}$  dörtyüzlülerinin sayısı ile hesaplanmaktadır. Bunun nedeni de dörtyüzlüde  $Si^{4+}$  ile  $Al^{3+}$ ’nın karşılıklı yer değiştirmesidir. Bu da yapıda negatif bir

yük kalmasına neden olur. Bu negatif yük yapıya giren katyonlar tarafından dengelenir ve bu katyonlar yapıdaki ara bölgelere tutunurlar. Su moleküllerinin kazandıkları konumların yeri;

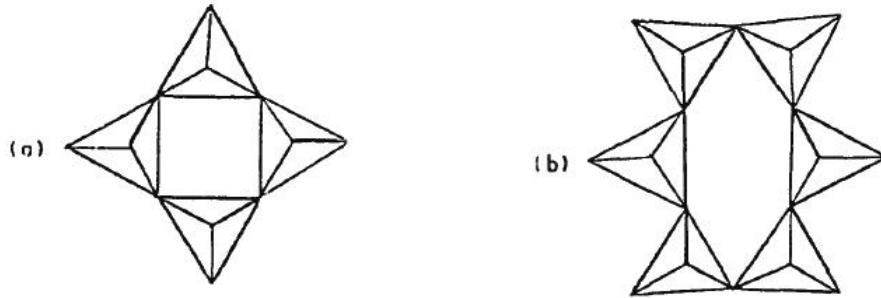
i) zeolitin moleküler yapısının mimarisine yani bulunan kanal ve boşlukların biçimine,

ii) yapıdaki katyonların doğasına ve sayısına bağlıdır. Aluminosilikat iskeleti birçok şekilde temsil edilebilir. Sözelimi geleneksel küre ve bağlantı çubukları modeli, en çok tercih edilen dörtyüzlülerin kullanımına dayalı gösterimdir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Küre ve bağlantı çubukları modeli (Dyer, 1988)

Burada sadece dörtyüzlü merkezinde bulunan Si ve Al'leri birleştiren çizgileri çizerek oksijenleri göstermeksizin oluşturulan çizgilerle yapıyı temsil etmek şekli basitleştirecektir. Bu metod Şekil 2.1'de kullanılan metoddur. Şekil 2.1 incelendiğinde görüleceği gibi her bir "İYB" dörtyüzlü halkaları içerir. Bunlar da oksijen atomlarının halkalarına eşdeğerdir. Bunlar tek dörtlü halka, tek altılı halka vb. olarak tanımlanır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Dörtyüzlülerde a) Tek dörtlü halka ve b) Tek altılı halka düzenlenmeleri (Dyer, 1988)



Bu İYB'leri sonsuz ağ ya da yapıyı oluşturacak şekilde birleştirildiklerinde bunlar 8, 10 ya da 12 birleştirilmiş dörtyüzlüyü içeren daha büyük halkaları kapsar. Bu büyük halkalar, doğal olarak önemli yapı özelliklerine sahiptir ve oksijen pencereleri olarak adlandırılır (Dyer, 1988; Dikmen, Z., 1998).

Üçüncü tip sınıflandırma, zeolitlerin keşfedilmelerine ve adlandırılmalarına dayalı olan bir kısım tarihsel bilgiye bağlı olan ve bunun yanında Breck'in (1974) İYB sınıflandırmasına benzeyen sınıflandırmadır. Bu sınıflandırma, özel İYB'lere sahip olan ve çoğunlukla jeologlar tarafından yaygın olarak kullanılan zeolit grubu isimlerinin bir bileşimini kullanmaktadır.

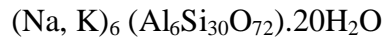
### 2.3. Klinoptilolit

#### 2.3.1. Tarihçe

İlk klinoptilolit örnekleri, Pirsson tarafından, 1890 tarihinde bulunmuştur. Ancak Pirsson, klinoptilolitin kimyasal yapısının mordenite benzediğini iddia etmiştir. 1894 yılında yayınlanan, Dana'nın kitabında bu bilgi, Pirsson'a atıf yapılarak verilmiştir. Schaller, 1932 yılında, Wyoming'deki Hoodoo Dağlarında bulunan zeolit grubu minerallerin, farklı bir doğal zeolit grubu olduğunu ileri sürmüştü ve bu minerallere klinoptilolit adını vermiştir (Galli ve Gottardi, 1985).

#### 2.3.2. Klinoptilolit'in mineralojisi ve özellikleri

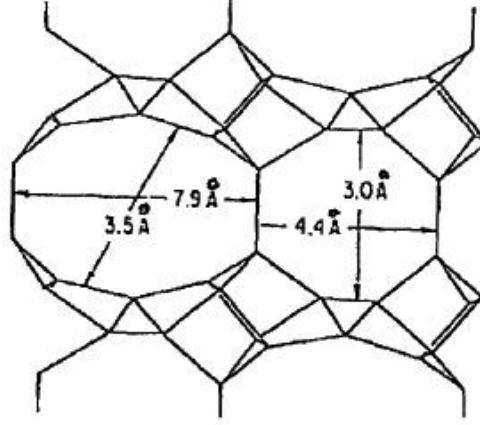
Klinoptilolit, höylandit doğal zeolit grubunun, silikaca zengin bir üyesidir ve höylandit ile benzer bir yapı gösterir. Kimyasal bileşimi,



şeklindedir (Galli ve Gottardi, 1985; Szostak, R., 1984). Klinoptilolit, monoklinik simetriye sahiptir. (İzci, 2001).

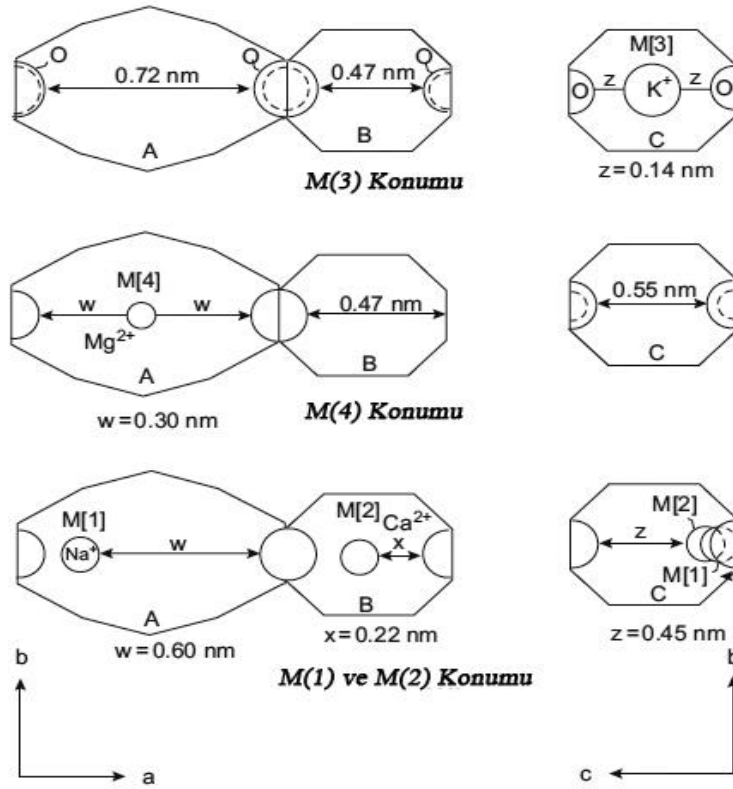
Klinoptilolit, ab düzleminde bulunan biri sekiz elemanlı, 3.3x4.6 Å boyutlarına sahip, diğeri ise on elemanlı 3.0x7.6 Å boyutlarında ve bunun yanı sıra bc düzleminde sekiz elemanlı 2.6x4.7 Å boyutlarında halkalardan oluşur. Bu katmanlar, oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanırlar. Bağlanmalar sonucunda

katmanlar arasında iki boyutlu mikro gözenekli kanal yapısı oluşur. Şekil 2.4’de gösterilen, eliptik pencere adı da verilen, bu kanalların boyutları  $7,9 \times 3,5 \text{ \AA}$  ve  $4,4 \times 3,0 \text{ \AA}$ ’dur.



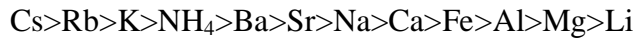
Şekil 2.4. Klinoptilolitin ab kristal düzlemi (Ackley ve arkadaşları, 1992; Ünalı, 1995)

Klinoptilolitin kation konumları ise Şekil 2.5’te gösterilmektedir. Klinoptilolitin yapısı düzlemlere göre incelendiğinde ise, ab düzleminde bakıldığında (0 0 1) kristalografik düzlemine dik, c eksenine boyunca birbirine paralel konumda bulunan, 8 ve 10 üyeli halkalardan, bc düzleminde bakıldığında ise (1 0 0) kristalografik yüzeyine dik, a eksenine boyunca, 8 üyeli halkalardan oluşan kanallar sistemi şeklinde olduğu görülmüştür.

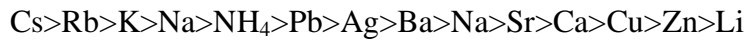


Şekil 2.5. Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları (Dyer ve Zubair, 1998)

Klinoptilolitin değişebilir katyonları,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  v.d. dir. 1960 yılında Ames ve Chelishchev ve arkadaşları tarafından klinoptilolitin katyon seçiciliği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ames, radyoaktif sezyum ( $\text{Cs}^{137}$ ) ve alkali veya toprak alkali tuz çözeltileri hazırlayarak, klinoptilolitte iyon değişimi üzerinde çalışmalar yapmıştır (Ames ve arkadaşları, 1998). Bu çalışmalar sonucunda klinoptilolitin katyon seçiciliğinin,



şeklinde olduğunu gözlemlenmiştir. Chelishchev ve arkadaşları (1973) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda da katyon seçiciliğinin aşağıdaki şekilde olduğu gözlenmiştir.



Klinoptilolitte serbest su, hafifçe bağlı su ve sıkıca bağlı su olmak üzere üç tip su bulunur. Knowlton ve arkadaşları (1981), yaptıkları çalışmalarda, serbest suyun  $65-85^\circ\text{C}$ 'de, hafifçe bağlı suyun yaklaşık  $171^\circ\text{C}$ 'de ve sıkıca bağlı suyun ise yaklaşık  $271^\circ\text{C}$ 'de yapıdan uzaklaştırılabildiğini göstermişlerdir. Bu sıcaklıklarda,

kristal yapıda herhangi bir bozulma olmaz çünkü klinoptilolit'in ısı kararlılığı yaklaşık 700°C'dir.

Filipsit ve klinoptilolit deniz dibi sedimanter kayaların kütlelerinin yaklaşık %80'ini oluştururlar ve sedimanter kayalarda en fazla bulunan içerik doğal zeolitlerdir.

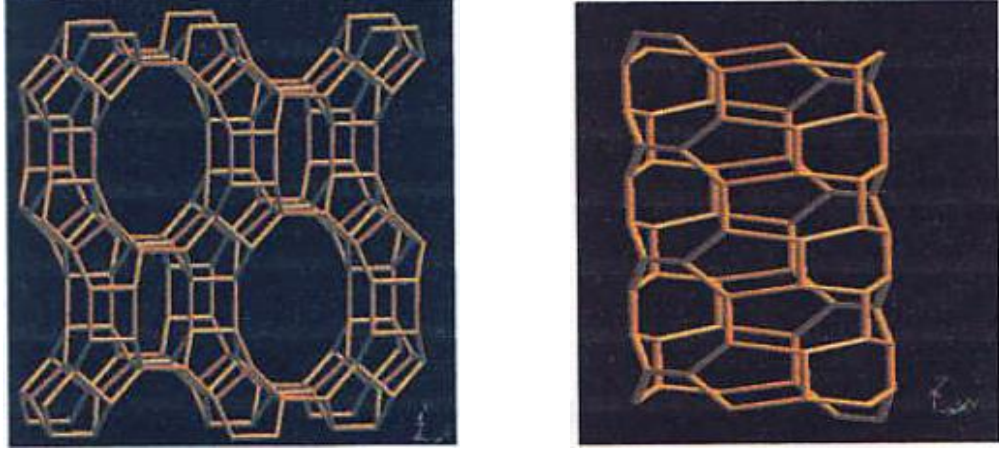
### 2.3.3 Klinoptilolit'in kullanım alanları

Klinoptilolit'in sezyumu tutma kapasitesi, iyon değiştirici reçinelerden yaklaşık 30 kat daha fazladır. Bu özelliğinden dolayı klinoptilolit, katı atıklarda Sr<sup>90</sup> ve Cs<sup>137</sup>'nin tutulmasında kullanılmaktadır. İlk olarak 1960 yılında Ames (1960), Washington'daki Hanford laboratuvarında yaptığı çalışmada klinoptilolit'in, nükleer atıklardaki radyoaktif Cs ve Sr'ü uzaklaştırabileceğini göstermiştir. 1963 yılında, A.B.D.'nin birçok nükleer santralinde benzer çalışmalar yapılmıştır. İngiltere'de Sellafield nükleer santrali, atıklardan Cs ve Sr izotoplarını uzaklaştırarak, atıkların radyoaktivitesini büyük ölçüde düşürmüştür ve atıkların denize gönderilmesi işleminde klinoptilolit kullanılmıştır. Çernobil'deki kazadan sonra çevredeki otları yiyen hayvanların besinlerine klinoptilolit karıştırılarak, hayvan vücuduna giren radyoaktif izotopları azaltmak mümkün olmuştur. Türkiye'de ise, Çekmece Nükleer Araştırma Merkezinde yapılan bir çalışmada klinoptilolit'in stronsiyumu adsorplaması incelenmiştir (Osmanlıoğlu, 2006). Aynı yerde yapılan, başka bir çalışmada ise klinoptilolit'in sezyum ve kurşun elementlerini adsorplaması incelenmiştir (Başarı ve Akyüz, 1997).

### 2.4. Mordenit

Mordenit en nadir bulunan zeolit türlerinden biridir. Ama çok geniş bölgelere dağılmıştır. Zeolit mineralleri içinde popüler bir gruptur. Koleksiyoncular için çok çeşitli renklerde, kristal yapıda ve güzellikte olanları vardır. Mordenit mineralinin şematik görünümü Şekil 2.6'da görülmektedir (Eski, 2004).

Mordenitte 5-1 üniteleri, biri 12 oksijen penceresi ve diğeri ise 8 oksijen penceresi ile sınırlanmış, bir araya gelerek iki ana kanalı oluşturan bir zincir serisine bağlıdır. Sekiz katyon ve su bölgesi tanımlanmıştır (Dyer, 1988).



Şekil 2.6. Mordenitin şematik görünümü

#### 2.4.1. Mordenit'in kullanım alanları

Sedimanter mordenit yatakları özellikle Amerika Birleşik Devletleri, Japonya, Macaristan ve Bulgaristan'da bulunmaktadır. Madenden çıkan materyal genellikle önemli ölçüdedir, örneğin Japonya'da tahmini yıllık üretim 150,000 tondur (anonim, 2006).

Tarım ve inşaat endüstrisi gibi kapsamlı uygulama alanlarının yanı sıra, sorbent ve moleküler elek olarak uygulamaları da bilinmektedir (Colella, 2005). Değişken basınçlı jeneratörlerle yüksek seviyede  $O_2$  üretimi için gaz ayırma işlemlerinde kullanıldığı da rapor edilmiştir. Mordenitçe zengin tüflerle çalışan büyük ölçekli fabrikalar Japonya'da 1960 ların sonlarından beri hizmet vermektedir.

Sekiz ve on iki elemanlı halkaların bir araya gelmesiyle ortaya çıkan birbirlerine bağlı kanalları ile mordenitin katalizör olarak kullanılabileceği de bulunmuştur. İlk olarak British Petroleum şirketi tarafından 70lerin başlarında katalitik etkisi gözlemlendi (Bennett et al., 1975).

### 3. İYON DEĞİŞİMİ VE ADSORPSİYON

#### 3.1 İyon Değişimi

##### 3.1.1 Tarihçe

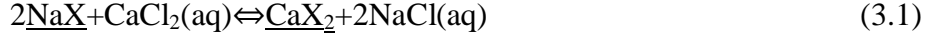
İyon değişimi doğadaki sürekli değişimin nedenlerinden biridir. Bu nedenle iyon değişimine doğada birçok yerde rastlanır. 1850’de Thompson ve Way, işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla yerdeğiştirebildikleri şeklindeki gözlemlerini yayınladılar. Bu çalışmadan yararlanarak Spence, bir cam kolonda amonyumsülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırladı ve yataktan suyu geçirdi. Sonuçta yatakta amonyumsülfat yerine alçı bulunduğunu gördü. Laboratuvarda gerçekleşen bu ilk iyon değişiminin Henneberg ve Stohmann kimyasal bir süreç olduğunu düşündüler ve bu süreçlerin tersinir olduğunu buldular. Önce Lenberg, daha sonra da Wiegner bu olayların killer ve zeolitlerde de gerçekleştiğini gösterdiler. İlk sentetik iyon değiştiriciler 1903’te Harm ve Rümpler ile 1905’te Gans tarafından hazırlanmıştır. Bu buluşlar iyon değişimi tarihinin en önemli olaylarından birisine yol göstermiştir. 1935’te Adams ve Holmes iyon değişimi özelliklerine sahip sentetik reçineleri keşfetmişlerdir.

Polycondensation yöntemiyle elde edilen ilk iyon değiştiricilerin yerini, 1945’ten sonra d’Alelio’nun sulfonik asit gruplarının çapraz bağlanmış polistren reçineye girdirilmesinde izlediği yöntem kullanılarak elde edilen polimerizasyon ürünleri almıştır. 1945’lerden günümüze değin iyon değiştiricilerle ilgili araştırmalar, çevre sorunlarının önem kazanmasıyla, giderek artan ilgiyle sürmektedir (Orhun, 1997).

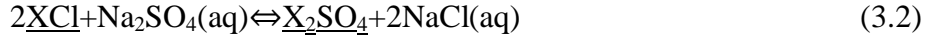
##### 3.1.2 İlkeler

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir elektrolit çözelti ile temasta iken, bu iyonlar, aynı işaretli diğer iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer miktarıyla

yerdeğiştirebilir. Değişebilir katyonların taşıyıcıları “katyon değiştiriciler”, değişebilir anyonların taşıyıcıları “anyon değiştiriciler” adını alır. Hem anyon, hem de katyon değişimi yeteneğine sahip olan maddeler de “amfoterik iyon değiştiriciler” adını alır. Tipik bir katyon değişimi;



olup, tipik bir anyon değişimi ise,



şeklindedir. Burada X iyon değiştiricinin yapısal birimini temsil etmektedir. Katı fazlar altı çizilerek, sulu çözeltiler (aq) ile gösterilmiştir. Denklem (3.1), iyon değişimiyle suyun sertliğinin giderilmesi işlemi ifade etmektedir. Suyun sertliğinin giderilmesinde,  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi (sert su) değişebilir  $\text{Na}^+$  iyonlarını içeren  $\text{NaX}$  katı iyon değiştiriciyle işleme tabi tutulmaktadır. İyon değiştirici, çözeltiden  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarını uzaklaştırır ve  $\text{Na}^+$  iyonlarıyla  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının yerdeğiştirmesini sağlar. Değişebilir  $\text{Na}^+$  iyonlarını içeren iyon değiştiricinin  $\text{Na}^+$  formunda olduğu söylenebilir. Denklem (3.1)’deki işlemde başlangıçta  $\text{Na}^+$  formundaki katyon değiştirici  $\text{Ca}^{2+}$  formuna dönüşmektedir.  $\text{Ca}^{2+}$  formuna tam dönüşüm, kalsiyum tuzu çözeltisinin yeterli miktarıyla iyon değiştiricinin işleme girmesiyle gerçekleşebilir.

İyon değişimi, birkaç istisnai durum dışında, tersinir bir işlemdir. İyon değişimi, sorpsiyonu kapsar. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ve sorpsiyon arasındaki karakteristik fark, sorpsiyonun tersine, iyon değişimi stokiyometrik işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yerdeğiştirir. Sorpsiyonda ise, elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen, diğer iyon türleriyle yerdeğiştirmeksizin tutulur.

İyon değiştiriciler, kimyasal bağlarla veya örgü enerjisiyle bir araya getirilmiş çatıya sahiptir. Bu çatı, karşıt iyon adı verilen zıt işaretli iyonlarla dengelenen pozitif veya negatif elektriksel yük fazlalığını taşır. Karşıt iyonlar çatıda serbestçe hareket ederler ve aynı işaretli diğer iyonlarla yerdeğiştirebilirler. İyon değiştirici, gözeneklerinde karşıt iyonların yüzdüğü bir sünger görüntüsü sergiler. Sünger yapı, bir çözeltiliye batırıldığında, karşıt iyonlar gözenekleri terk edebilirler. Bu işlemde elektriksel nötrlüğün korunması gerekir. Sünger yapıdaki

elektriksel yük fazlalığı, her an, gözeneklerdeki karşıt iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer sayısı ile dengelenmelidir (Orhun, 1997).

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

Elektrolitin sorpsiyonu, iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriğini artırır. Çatıdaki yükü dengeleyen yüklere ilaveten sorplanan karşıt iyonlar, eş-iyonların eşdeğer miktarı ile bir arada bulunurlar. Eş-iyon terimi, değiştirici çatısıyla aynı yük işaretli bütün hareketli iyonik türler anlamına gelmektedir. Bu nedenle, bir iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği yalnızca, çatıdaki yükün büyüklüğüne değil, eş-iyon içeriğine de bağlıdır (Orhun, 1997).

### 3.2. İyon Değişim İşlemleri

İyon değişimi uygulamalarında yararlanılan başlıca işlemler:

- Batch işlemi,
- Kolon işlemi

şeklindedir.

#### 3.2.1 Batch işlemi



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

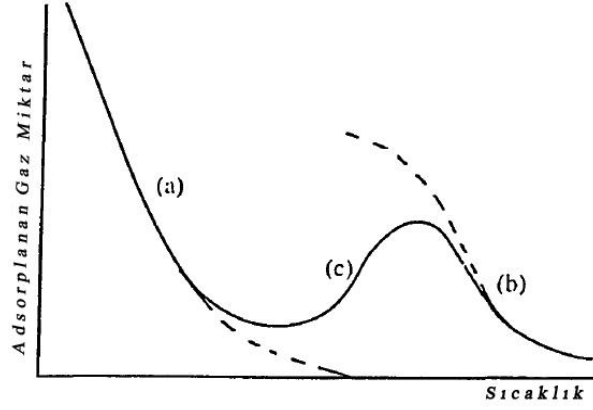


### 3.3. Buhar ve Gazların Katı Yüzeyinde Adsorpsiyonu

Gaz veya sıvı buharı, temiz bir katı yüzeyi ile temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kesimi, yüzey üzerinde adsorbe edilmiş tabaka durumuna geçirir. Bu olayda katı “adsorplayıcı”, yüzeyde tutulan gaz veya buhar ise “adsorplanan” olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon, sadece katının yüzeyinde toplanma olayı olup absorpsiyonun özel bir durumudur. Bu nedenle iki fiziksel olayı karıştırmamak gerekir. Katı yüzeyinde belirli miktar gazın adsorplanması, gaz ve katı yüzeyine bağımlı olmakla birlikte ortamın sıcaklığı ve gaz basıncıyla da değişmektedir. Porozitesi yüksek katıların adsorpsiyon yeteneği de yüksektir. Çeşitli şekillerde ortaya çıkan çekim kuvvetleri adsorpsiyonu oluşturan fiziksel kuvvetlerdir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon genelde birlikte gerçekleşmektedir. Etkin fiziksel çekim kuvvetleri kimyasal adsorpsiyonda çok daha yüksektir. Gaz molekülleri adsorplandığında katı yüzeyinde hareketlerin serbestlik derecelerinde azalma olduğundan entropi de düşer. Diğer taraftan adsorpsiyon olayında  $\Delta G$  serbest enerjisi de azalacağından daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (3.4)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H$ 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon entalpisi  $20 \text{ kJmol}^{-1}$  civarındadır. Kimyasal adsorpsiyon tabakalı ve tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilir ve tersinirdir. Bir adsorpsiyon olayında her iki tür adsorpsiyon olayı varsa önce fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir, daha sonra da fiziksel adsorpsiyon eğrisi ile kimyasal adsorpsiyon eğrisi kesişir. Kesim noktasına karşılık gelen potansiyel enerji, kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine karşılık gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyona ilişkin aktivasyon enerjisi yüksekse düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon oldukça düşük olacak ve pratikte yalnız fiziksel adsorpsiyon gözlenecektir. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3.1 de görülmektedir.



**Şekil 3.1.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi (Dikmen, S., 1998)

Şekilde a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu, b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük fakat gözardı edilemeyeceği durumlarda dengeye ulaşılamayan bölgeye ilişkin kesimi de c eğrisi ile gösterilmektedir (Cebe, 1987).

### 3.3.1 Adsorplanan madde

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol ya da adsorplayıcının gaz veya buhar olması durumunda, normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarı için  $x/m$  oranı kullanılmaktadır. Burada  $m$  deneylerde kullanılan adsorplayıcının kütlesini,  $x$  ise bu kütlede adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını ya da normal koşullara indirgenmiş gaz hacmini göstermektedir. Madde miktarlarından birinden diğerine,  $m$  ve  $M$  kütle ve molar kütle  $v$  ve  $V$  aynı koşullardaki hacim ve molar hacim olmak üzere  $n=m/M=v/V$  formülü yardımıyla kolaylıkla geçiş yapılabilir.

Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da azalma ölçülerek buradan adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltiden adsorpsiyon sırasında çözeltinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan ya da sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan adsorplanan madde miktarına rahatlıkla

geçilebilir. Adsorplayıcıda adsorplanan maddenin özellikleri yığın haldeki durumuna göre oldukça farklılıklar göstermektedir.

Genellikle bir gram katıda tutunan maddenin molar miktarı ya da normal koşullara indirgenmiş hacmi, adsorplanan madde miktarı olarak alınır ve sırasıyla  $n/\text{mol g}^{-1}$  ve  $v/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  şeklinde gösterilir. Büyük oranda adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı, gaz ve buhar adsorpsiyonlarında basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağımlıdır. Çözeltilerden adsorpsiyonda ise adsorplanan madde miktarı çözeltinin derişimine bağlıdır.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltilerden adsorpsiyonda ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere “adsorpsiyon izotermi” denir. Gaz fazından ve çözeltilerden adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları deneysel yoldan belirlenerek sırayla

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(P) \text{ ya da } n/\text{mol g}^{-1} = f(P/P_0) \quad (3.5)$$

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(c) \text{ ya da } n/\text{mol g}^{-1} = f(c/c_0) \quad (3.6)$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki P denge basıncını,  $P_0$  adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını,  $P/P_0$  değeri sıfır ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, c çözeltilerden adsorpsiyon olayında denge derişimini,  $c_0$  ise aynı çözeltilerden doygunluk derişimini göstermektedir. Gaz adsorpsiyonunda yalnızca n-p izotermi çizilebildiği halde buhar adsorpsiyonunda n-p izotermi yanında n-p/ $p_0$  izotermi de çizilebilmektedir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere “adsorpsiyon izobarı” denir. Deneysel sonuçlarından yola çıkılarak  $n/\text{mol g}^{-1} = f(T)$  adsorpsiyon izobarları çizilebilir.

Adsorplayıcı ve adsorplananla birlikte hacim de sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olur. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere “adsorpsiyon

izokoru” denir. Deney sonuçlarından yola çıkılarak adsorpsiyon izokorları rahatlıkla çizilebilir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına “tek tabaka kapasitesi” denir ve genellikle  $n_m/\text{molg}^{-1}$  ya da  $v_m/\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  olarak verilir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşit alınır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan  $a_M$  olduğuna göre tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram katının sahip olduğu yüzeyin alanı,

$$A = (v_m/22400)Na_M = n_mNa_M \quad (3.7)$$

eşitliğinden bulunur. Bulunan değerlere “özellik yüzey alanı” denir. Molekül alanları literatürden bulunabildiği gibi kinetik gaz kuramından türetilen bağıntılar yardımıyla da hesaplanabilir. Örneğin bir azot molekülünün kapladığı alan için

$$a_M = 1.096(M/N\rho)^{2/3} \quad (3.8)$$

eşitliği türetilmiştir. Buradaki M molar kütleyi, N Avogadro sabitini,  $\rho$  ise sıvı azotun yoğunluğunu göstermektedir.

Adsorplayıcının “örtülü yüzey kesri”

$$\theta = n/n_m = v/v_m \quad (3.9)$$

olarak ifade edildiğinden “çıplak yüzey kesri”  $(1-\theta)$  olur. Eğer yüzey tek tabaka ile kaplanmışsa  $\theta = 1$  olacağı açıktır.

Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak  $n/n_m$  oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin  $\sigma$  çarpışma çapına eşit kabul edilerek adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı ise

$$t = (n/n_m) \sigma \quad (3.10)$$

eşitliğinden bulunur (Dikmen, Z., 1998).

### 3.3.2 Adsorpsiyon tipleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeylerine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül ve iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler neticesinde “kapiler kondenzasyon” adı verilen iç yüzeylerde

yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür bir adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir.

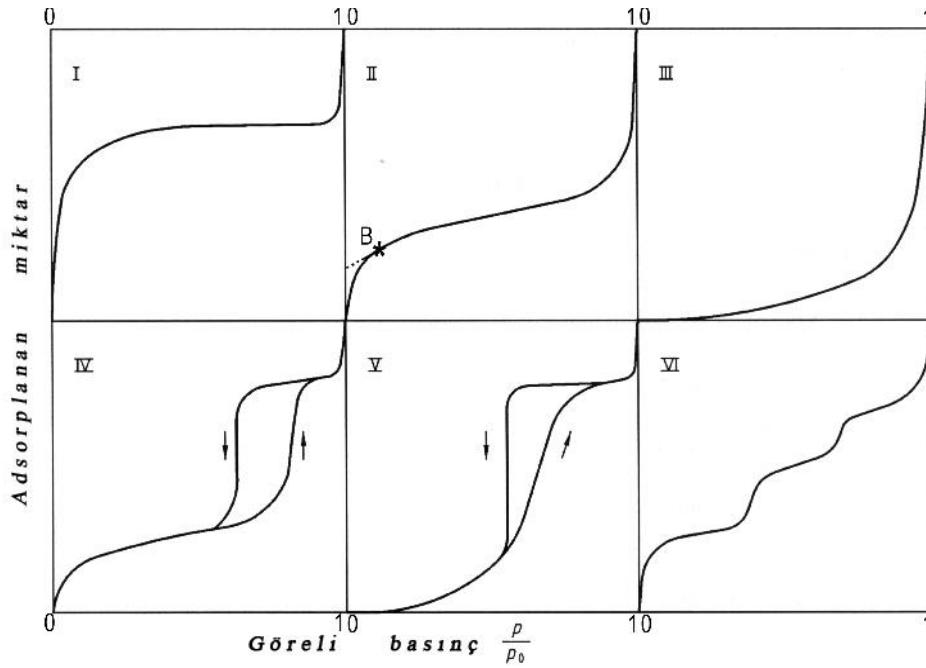
Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon şu şekilde karşılaştırılabilir:

- I- Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.
- II- Adsorpsiyon ısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük oranındadır.
- III- Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon, adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikili sistemin türüne bağlıdır.
- IV- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
- V- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
- VI- Kimyasal adsorpsiyon, en fazla tek moleküllü tabaka şeklinde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleşebilir.
- VII- Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu oldukça zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu

nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplananın tekrar kazanılması için bazı sistemlerde tercih edilmektedir.

### 3.3.3 Adsorpsiyon izotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınçla, çözülden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Denel yoldan elde edilen adsorpsiyon izotermi, Şekil 3.2’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazılarını çözülden adsorpsiyon içinde geçerlidir. Şekildeki  $P/P_0$  bağlı denge basıncını,  $c/c_0$  ise bağlı denge derişimini göstermektedir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon izotermi (Sarıkaya, 1978)

Burada  $P_0$  doymuş buhar basıncı,  $c_0$  ise doymuş çözülinin derişimini göstermektedir. Şekilde  $P/P_0=1$  ya da  $c/c_0=1$  değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlar. Dikey

yükselmenin başladığı anda adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tiplerini daha yakından inceleyelim:

1. k ve n eğrileri tek tabakalı (monomoleküler) kimyasal adsorpsiyon izotermine benzemektedir. Mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi n eğrisine yakındır. Mikrogözeneklerin adsorplanma yeteneği yüksektir ve yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında, gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Öte yandan düşük adsorplanma yeteneği olan makrogözeneklerin gözenek yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon izotermi yükseklik farkları dışında şeklen birbirine benzemektedir.
2. Kılcal yoğunlaşmanın az olduğu ve ilk tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzerler. İzotermde ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından  $n_m$  tek tabaka kapasitesi grafikten tespit edilebilir. Doygunluk noktasına gelindiği için ef boyunca adsorplanan madde, sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.
3. İlk tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Çok düşük adsorplanma yeteneği olan katıların adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden  $n_m$  tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.
4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük ve kılcal yoğunlaşma çok ise adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekildeki gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine “adsorpsiyon histerezisi” denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin, geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilir. İzotermin ab parçasında tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçasında çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçasında kılcal yoğunlaşma görülmektedir. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur

yüzeyler 'de' yolu boyunca dolmakta ve 'ef' boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. İzotermde  $n_m$  tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

5. İlk tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermde 'ac' parçasında yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra 'cd' boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Düşük adsorplama yeteneği olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.
6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Farklı boyutlarda mezo gözenek grupları ve mikro gözenekleri içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 1978).

### 3.4. Adsorpsiyon Denklemleri

#### 3.4.1. Freundlich adsorpsiyon denklemi

Herbert Max Finley Freundlich tarafından,

$$n = a c^b \quad (3.11)$$

eşitliği verilmiştir (Freundlich, 1906). Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden sırasıyla a ve b sabitleri bulunur. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklem derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için de kullanılabilir. İyonik katılardaki adsorpsiyonlarda gözlemlendiği gibi, fiziksel adsorpsiyon nicel olarak tamamlanan iyon değişimi gibi bir kimyasal olaydan sonra başlar. Çözeltinin derişimi sıfırlanarak yürüyen ve nicel olarak tamamlanan kimyasal adsorpsiyonda tutunan madde miktarını ise  $n_f$  ile gösterdiğimizde, adsorpsiyonun herhangi bir anında tutunan toplam madde miktarı  $n = n_k + n_f$  olacaktır. Bu durumda Freundlich denklemi,

$$\ln(n - n_k) = \ln a + b \cdot \ln c \quad (3.12)$$



şeklinde yazılır. Adsorpsiyon izoterminin  $c=0$  iken sahip olduğu maksimum yükseklik  $n_k$  kimyasal adsorpsiyon, daha sonraki artmalar ise,  $n_f$  fiziksel adsorpsiyon olarak alınır. Kimyasal adsorpsiyondan katyon değiştirme kapasitesi gibi bazı kimyasal özelliklere, fiziksel adsorpsiyondan ise özgül yüzey alanına geçilebilmektedir (Sarıkaya, 1978).

### 3.4.2 Langmuir adsorpsiyon denklemi

1916 yılına kadar katı yüzeyinde gaz adsorpsiyonu olgusuna ilişkin olarak, yüzeyden uzaklaştıkça sıvı ya da gaz yoğunluğunun düştüğü görüşü önerilmekteydi. Doyma olayında katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gaz moleküllerinin tabaka oluşumu bu düşünceyle açıklanmaktaydı. Langmuir 1916 yılında ortaya atmış olduğu teoriyle bu olayı açıklayabilmiştir. Langmuir'e göre adsorpsiyon ilk başladığında, yüzeye çarpan her molekül, yüzeyde tutunabilir ama adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller tutunabilir (Langmuir, 1916). Başta adsorpsiyon hızı büyük olmasına rağmen, adsorpsiyona elverişli kısmın yüzeyi küçüldükçe azalır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin temelini oluşturur. Adsorpsiyon hızı örtülen yüzeyin büyümesiyle küçülürken, aynı zamanda ısıl hareketlerden dolayı yüzeye tutunmuş moleküller gaz fazına geri dönebileceklerinden örtülmüş yüzey ne kadar büyük ise desorpsiyon hızı da o kadar büyük olacaktır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirlerine eşitlenerek Langmuir denkleme kolaylıkla geçilebilmektedir. Adsorpsiyon hızı;

$$r_a = k_a(1-\theta)p = s_0Z = s_0(2\pi mkT)^{-1/2}(1-\theta)p = A_a \exp(-E_a/RT) \quad (3.13)$$

ve desorpsiyon hızı;

$$r_d = k_d\theta = [(\ln 2)/t_{1/2}]\theta = [A_d \exp(-E_d/RT)]\theta = (\ln 2/\tau_0)[\exp(-E_d/RT)]\theta \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Adsorpsiyon hızındaki  $k_a$  adsorpsiyon hızı sabitini,  $(1-\theta)$  çıplak yüzey kesrini,  $s_0$  çıplak ve temiz yüzeye çarpan moleküllerin yüzeyde tutunma olasılığını,  $Z$  moleküllerin birim zamanda birim yüzeye çarpma sayısını,  $k$  Boltzmann sabitini,  $m$  moleküllerin kütlesini,  $p$  gazın basıncını,  $A_a$  adsorpsiyondaki Arrhenius sabitini,  $E_a$  adsorpsiyon için aktivasyon enerjisini,  $R$  evrensel gaz sabitini,  $T$  ise mutlak sıcaklığı göstermektedir. Desorpsiyon

hızındaki  $k_d$  desorpsiyon hız sabitini,  $\theta$  örtülü yüzey kesrini,  $A_d$  desorpsiyon için Arrhenius sabitini,  $E_d = -\Delta H_a$  desorpsiyon için aktivasyon enerjisini,  $t_{1/2} = \ln 2 / k_d$  birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi yürüyen desorpsiyon için yarılanma süresini,  $1/\tau_0$  ise adsorplanan tanecik ile katı yüzeyi arasında kurulmuş olan bağların titreşim frekansı ile hemen hemen aynı olan bir niceliği göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonlar için  $\tau_0$ ,  $10^{-14}$ s boyutundadır. Buna göre, adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin  $E_a$  aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlarından yüzeyde tutunabilenlerin sayısı adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında yüzeyde titreşen adsorplanan-adsorplayıcı  $E_d$  aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlarından kopabilenlerinin sayısı desorpsiyon hızını verir. Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan sırayla aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$k_a(1-\theta)p = k_d\theta \quad (3.15)$$

$$\theta/(1-\theta) = (k_a/k_d)p = k_p \quad (3.16)$$

$$\theta = kp/(1+kp) = n/n_m = V/V_m \quad (3.17)$$

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{kn_m} + \frac{P}{n_m} \text{ veya } \frac{P/P_0}{n} = \frac{1}{kn_m} + \frac{P/P_0}{n_m} \quad (3.18)$$

Çözeltiden adsorpsiyon için  $p$  denge basıncı yerine  $c$  denge derişimi alınır. Deney verilerinden son eşitliğe göre çizilen  $p/n-p$  ya da  $c/n-c$  doğrusunun eğim ve kaymasından sırayla  $1/n_m$  ve  $1/kn_m$  niceliklerinin değeri bulunur. Bu şekilde elde edilen iki basit denklemin ortak çözümünden  $k$  sabiti ve  $n_m$  tek tabaka kapasitesi bulunur. Tek tabaka kapasitesi ortak çözümünden  $k$  sabiti ve  $n_m$  tek tabaka kapasitesi bulunur. Tek tabaka kapasitesi kullanılarak,

$$A = (V_m/22400)N a_m = n_m N a_m \quad (3.19)$$

eşitliği ile adsorplayıcının özgül yüzey alanına geçilir. Burada  $a_m$  adsorplanan bir molekülün kapladığı alan,  $N$  Avogadro sabiti,  $V_m$  katının bütün yüzeyini kaplayan gaz tabakasının hacmidir (Sarıkaya, 1978).

### 3.4.3 BET adsorpsiyon denklemi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (3.20)$$

şeklinde yazılabilir. Bağlı denge basıncı  $P/P_0$  yerine, bağlı denge derişimi  $c/c_0$  alınarak çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğim ve kayması sırasıyla  $(c-1)/V_m c$  ve  $1/V_m c$  niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden  $V_m$  tek tabaka kapasitesi ile  $c$  sabiti bulunur. Tek tabaka kapasitesi,

$$A = (V_m/22400) N a_m \quad (3.21)$$

eşitliğinde yerine konularak özgül yüzey alanına geçilir. Adsorplanma yeteneğinin bir ölçüsü olan  $c$  sabiti,

$$c = \exp[(q_1 - q_L)/RT] \quad (3.22)$$

olarak verilmektedir. Buradaki  $q_1$  birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını,  $q_L$  adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını,  $q_1 - q_L = q$  net adsorpsiyon ısısını göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan  $c$  sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın  $q_1$  adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama yeteneği yüksek olduğunda  $q_1$  çok büyük olacak ve  $q_L$  sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca  $c$  sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denklemine göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi  $1/V_m$  olur (Sarıkaya, 1978).

### 3.4.4 Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon denklemi

DR izotermi olarak da bilinen Dubinin ve Radushkevich denklemi (Dubinin, 1975) Polanyi karakteristik eğrisini (Polanyi, 1914) mikro gözeneklerin ( $r < 15 \text{Å}$ ) hacim dağılımı gösteren bir Gauss eğrisi olarak kabul eder ve dolayısıyla,

$$V = V_G \exp(-k\varepsilon^2/\beta^2) \quad (3.23)$$

dağılım denklemi yazılabilir. Burada  $k$  ve  $\beta$  birer sabit,  $V_0$  ise özgül gözenek hacmidir. Eğer Polanyi potansiyeli  $\varepsilon$ , (3.23) de yerine konulup düzenlenirse,

$$\log V = \log V_G - (B/\beta^2) T^2 \log^2(P_0/P) \quad (3.24)$$

şeklinde DR denklemi elde edilir.  $\log V$ 'ye göre  $\log^2(P_0/P)$  grafiği çizilecek olursa, doğrunun eğimi  $(B/\beta^2)$  niceliğini, ordinatı kestiği nokta ise  $\log V_G$ 'yi verir. Bu yöntemin uygulanabilirliği her şeyden önce bir doğru elde edilmesine bağlıdır. Eğer bir doğru elde edilemiyorsa adsorplayıcının mikrogözenekli olmadığı sonucuna varılır. Bu durumda daha kaba gözenekli katılar için DR denklemi,

$$\log V = \log V_G - (A/\beta) \log(P_0/P) \quad (3.25)$$

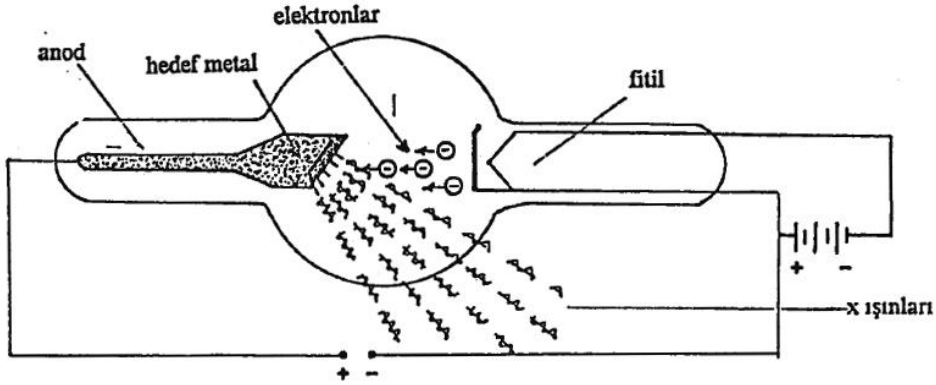
şeklinde verilir. Burada A, adsorplayıcıya bağlı bir sabit,  $\beta$  ise adsorplanana bağlı bir sabittir (Dubinin, 1967).

## 4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

### 4.1. X-Işınları Kırınım Yöntemleri

#### 4.1.1. X-ışınları

Dalgaboyları 0.01-10nm arasında değişen X-ışınları, W.C.Röntgen tarafından boşalım tüpleri ile çalışmaları sırasında bulunmuş ve özellikleri henüz bilinmediği için X-ışınları olarak adlandırılmıştır. (Gündüz, 1988, Dikmen, Z., 1998). Şekil 4.1'de x-ışınlarının oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.1. X-ışınlarının oluşumu

i) X-ışınları, dalgaboyları çok küçük (0.1-10nm), enerjileri ve dolayısıyla giricilikleri çok büyük elektromagnetik dalgalardır.

ii) Normal ışıktaki olduğu gibi kırınım, girişim, kutuplanma özellikleri vardır.

iii) X-ışınları gazları iyonlaştırabilirler.

iv) X-ışınları floresans ve fotoelektrik olay oluşturur.

v) X-ışınları fotoğraf plağı üzerine etkiler.

vi) X-ışınları, oldukça kalın ve sıvı ortamlardan geçebilirler.

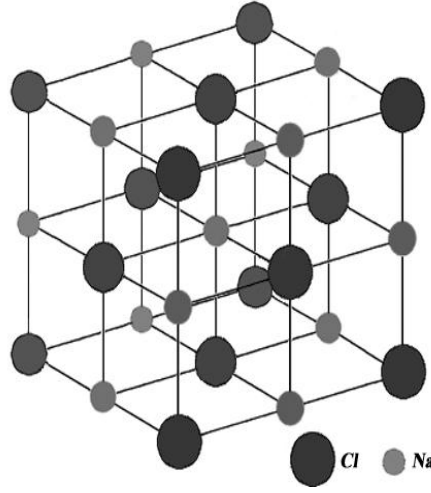
vii) Yüksüz olmaları sonucu elektrik ve magnetik alandan etkilenmezler.

viii) X-ışınları canlı hücrelerde mutasyonlara ve doku yapısının bozulmasına neden olabilirler.

#### 4.1.2. X-ışınlarının kırınımı

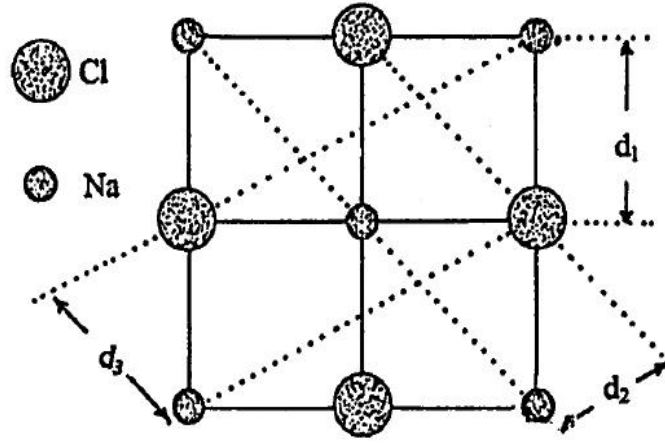
Bir X-ışınları tüpünde, hızlı elektronların anod (antikatod) metaline çarparak frenlenmeleri sonucu ortaya çıkan X-ışınlarının dalga karakterinde olduklarını, kırınım deneyleri ile kanıtlayabiliriz. X-ışınları ile kırınım deneylerinin yapılmasında bazı doğal güçlükler vardır. Kırınım olayının etkin olarak gözlenebilmesi için, kullanılacak kırınım ağlarının çizgi aralıklarının (ağ sabitlerinin) mertebesi X-ışınlarının dalgaboyları ile kıyaslanabilir bir düzeyde (örneğin 1Å) olmalıdır ki bunun da teknik açıdan gerçekleşmesi olanaksızdır. Bu güçlük M.Von LAUE (1912) tarafından çözümlenmiştir.

Laue kristaller içindeki atomların dizilme aralıklarının yaklaşık 1Å mertebesinde olduğuna dikkat çekmiş ve düzgün kristal düzlemlerinden X-ışınları için kırınım ağları yapmakta yararlanılabileceğini ileri sürmüştür. Bu “kristal ağ”ın optik ağdan tek farkı, düzlemsel olacak yerde uzaysal bir dizilme şekli göstermesidir. Örnek olarak, kayatuzu (NaCl) kristalinden elde edilen bir kristal ağı Şekil 4.2’deki görünümündedir.



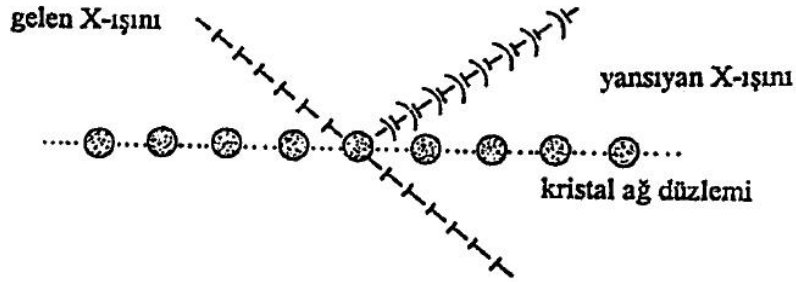
Şekil 4.2. NaCl kristal ağı

Aynı kristalden ağ düzlemleri arasındaki uzaklıklar birbirinden farklı olan çeşitli kristal ağlar elde edilebilir. Şekil 4.3 ağ sabitleri  $d_1$ ,  $d_2$  ve  $d_3$  olan üç ayrı kristal ağ konumunu göstermektedir.



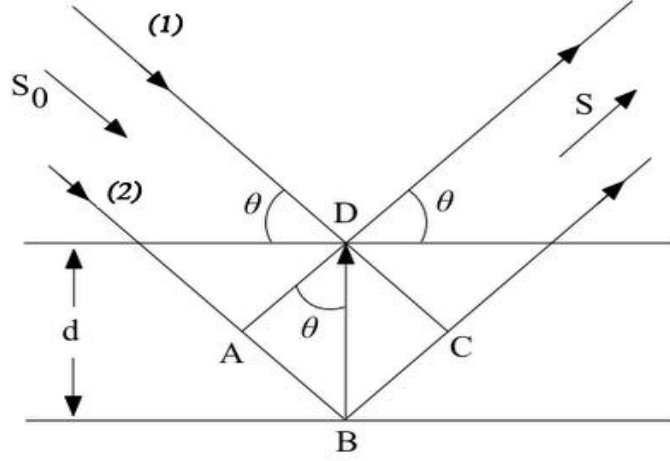
Şekil 4.3. NaCl kristalinden elde edilen 3 ayrı ağ aralığı

X-ışınları demeti Şekil 4.4'deki gibi bir kristal ağdan geçirilirse, atomların her biri bir kırınım merkezi halini alır. Kristalden geçen ışınlar bir fotoğraf plağı üzerine düşürülürse, burada kristal yapıya özgü ve X-ışınlarının dalgaboylarına bağlı karakteristik bir kırınım deseni ortaya çıkar (Gündüz, 1988).



Şekil 4.4. Bir x-ışını demetinin kristal ağ üzerinden yansması

İngiliz fizikçi W.L. Bragg (1913), X-ışınları kırınımını basit bir yöntemle incelemiş, kırınım olayının ışınların dalgaboylarına ve kristaldeki atomların diziliş düzenine bağlı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bragg yöntemi ile elde edilen desenler, ışınların birbirine paralel çeşitli ağ düzlemlerinde yansımaları sonucu oluşmakta, dolayısıyla yorumlanmaları da kolay yapılabilmektedir. Bragg tarafından yapılan X-ışınları deneyine bakalım.



**Şekil 4.5.** Paralel bir X-ışını demetinin ardışık iki kristal ağ düzleminde yansımaları. İki ışın arasındaki yol farkı  $AB+BC$ 'dir.

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi, sayfa düzlemine dik konumdaki bir kristalin ağ düzlemi üzerine düzlem bir X-ışını demetinin kristal düzlemiyle bir  $\theta$  açısı yaparak düşürülmüş olduğunu kabul edersek, Huygens ilkesi uyarınca, ağ düzleminin her atomunun bir dalga merkezi olarak görev yaptığı ve ancak sayfa düzlemi içinde gelme açısına eşit açılarla yansıyan ışınların görülen bu tür bir yansımaya "Bragg Yansımaları" denir. Birbirine paralel ve ardışık ağ düzlemlerinde yansıyan ışınların birbirini kuvvetlendirmesi için, aralarındaki yol farkının dalgaboyunun tam katlarına eşit olması gerekmektedir. Kristal düzlemi ile  $\theta$  açısı yapacak biçimde ardışık iki ağ düzlemi üzerine düştükten sonra yansımaya uğrayan (1) ve (2) ışınları arasındaki yol farkı,  $d$  ağ sabiti olmak üzere,  $2d\sin\theta$ , bu iki ışının birbirini kuvvetlendirme koşulu ise;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.6)$$

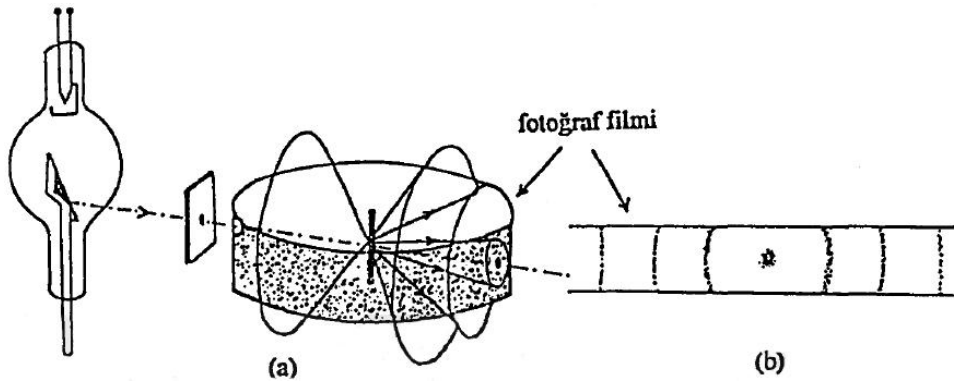
dır. Burada,  $n=1, 2, 3, \dots$  gibi tam sayıları,  $\lambda$  ise X-ışınının dalgaboyunu göstermektedir. "Bragg Eşitliği" denilen (4.1) eşitliğinden faydalanarak,  $d$  ağ sabitinin bilinmesi halinde  $\lambda$  dalgaboyunun tayin edilmesi mümkündür.  $\lambda$  biliniyorsa kristal ağ sabitinin ( $d$ ) değerini de yine bu eşitlikten bulmak mümkündür. Kırınım ağlarının görüntülenmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan Laue metodu, bir X-ışınları tüpünden çıkan dar bir ışın demeti, üzerinde ince dairesel delikler bulunan kurşun levhalardan geçirildikten sonra ince bir çinko sülfür (ZnS) kristal levhası üzerine gönderilmesine dayanır. Kristali geçen ışınların oluşturduğu kırınım deseni bir fotoğraf plağı aracılığıyla görünür hale



getirilir. Bir diğerk metod olan döner kristal metodunda, fotoğraf plağı üzerinde belirli bir spektrum çizgisinin daima belirli bir  $\theta$  açısına karşılık geldiğı görülür. Diğerk çizgilerin gözlenebilmesi için kristalin üzerine konduğı döner tablanın çevrilmesi gerekir.

#### 4.1.3. Toz kristal metodu

Debye, Scherrer ve Hull (1916) tarafından geliştirilen bu yöntemde, dar bir X-ışınları demeti ince toz haline getirildikten sonra preslenmek suretiyle hazırlanmış çok kristalli bir levha üzerine gönderilmektedir. Böyle bir sistemde gelişigüzel biçimde yönelmiş kristal parçacıklarından pek azı için Bragg koşulu sağlanabilir. Şekil 4.6'da toz kristalli x-ışını spektrometresi görölmektedir.



Şekil 4.6. Toz kristalli x-ışını spektrometresi (a) düzeneğın yapısı, (b) fotoğraf filmi üzerinde gözlenen girişim deseni

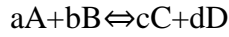
Bragg koşulu  $\lambda$  dalgaboyu ve  $\theta$  geliş açısına bağılı olarak sağlanabilir.  $\lambda$  ve  $\theta$ 'ya bağılı olarak Bragg koşulunu sağlayan parçacıklar üzerindeki yansımalar sonucu, aletin yapısı ve mevcut silindirik simetri düzeninden dolayı film üzerinde, merkezde sıfırncı mertebeden bir maksimum ve bunun etrafında merkeze uzaklıkları  $2\theta$ ,  $4\theta$ ,  $6\theta$ ,... olan ve şiddetleri giderek azalan eş-merkezli daireler şeklindeki birinci, ikinci, üçüncü... mertebeden maksimumlardan oluşan karakteristik bir girişim deseninin meydana geldiğı görülür. Daire yarıçaplarını ölçerek ve düzeneğın geometrik konumunu dikkate alarak deneyde kullanılan X-ışınlarının dalgaboylarını veya kristal sabitlerini kolayca bulmak mümkündür (Gündüz, 1988; Dikmen, Z., 1998).

## 4.2. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz, örneğe ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan ya da açığa çıkan ısının izlendiği yöntemlerin tümüdür. Bu yöntemler termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termometrik titrasyon ve doğrudan enjeksiyon entalpi metredir. Termal analizler, genellikle sabit basınçta yürütüldüğünden,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1)$$

Termodinamik eşitliği geçerlidir. Gibbs-Helmholtz eşitliğinde, G sistemin enerjisi, H sistemin entalpisi, S sistemin entropisi ve T Kelvin sıcaklığıdır.



gibi genel bir kimyasal tepkime için;

$\Delta G < 0$  ise tepkime olur,

$\Delta G = 0$  ise sistem dengededir,

$\Delta G > 0$  ise tepkime olmayacaktır.

Termal analiz, kendiliğinden olan ( $\Delta G < 0$ ) tepkimelerin incelenmesini kapsar. Sıcaklığın bağımsız değişken olduğu yöntemler (TG, DTA, DSC) için, (4-1) eşitliğindeki  $T\Delta S$  terimi önemlidir. Gibbs-Helmholtz denkleminin sıcaklığa göre türevi alınır,

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad (4.2)$$

elde edilir. Denklemden,  $\Delta S > 0$  ise, sıcaklığın artmasıyla sonuçta  $\Delta G < 0$  olacaktır, eğer  $\Delta S < 0$  ise, sıcaklığın azalması ile istenilen kendiliğinden olan tepkime elde edilecektir. Tepkime bir kere başladıktan sonra, olayı izlemek için bu üç yöntemden uygun olan biri kullanılabilir.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Sivas-Yavu bölgesinden alınan zeolit numunelerini Fritsch Pulverisette 2 marka öğütücüde öğüterek ve daha sonra Retsch marka elek sistemi yardımıyla yapılan elek analizinde  $-63\mu\text{m}$  boyutunda parçacıklar halinde doğal zeolit numuneleri elde edildi.

### 5.1. Numunelerin ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Sivas-Yavu bölgesinden alınan zeolit numunelerinin iyon değiştirilmiş K ve Ca formları Batch işlemi yardımıyla gerçekleştirildi.

Bu yöntemde, her iki formun hazırlanmasında 500 mL deiyonize su ile hazırlanan 1M'lık KCl ve  $\text{CaCl}_2$  çözeltileri kullanıldı. 500 mL çözelti içerisine 50 g doğal zeolit eklenerek manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca karıştırılarak iyon değişimi işleminin gerçekleşmesi sağlandı. İyon değişimi işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi.



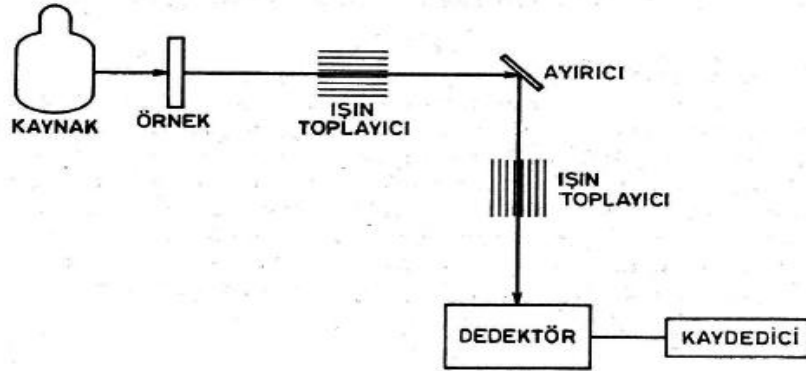
Şekil 5.1. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı

30 dakika sonunda zeolit numuneleri filtre kağıdı yardımıyla süzüldü ve deiyonize su ile parçacıkların dış yüzeylerinde oluşabilecek KCl ve CaCl<sub>2</sub> birikmelerini uzaklaştırmak amacıyla 3 defa yıkandı. Daha sonra, bu numuneler etüvde 120°C’de 16 saat boyunca kurutuldu.

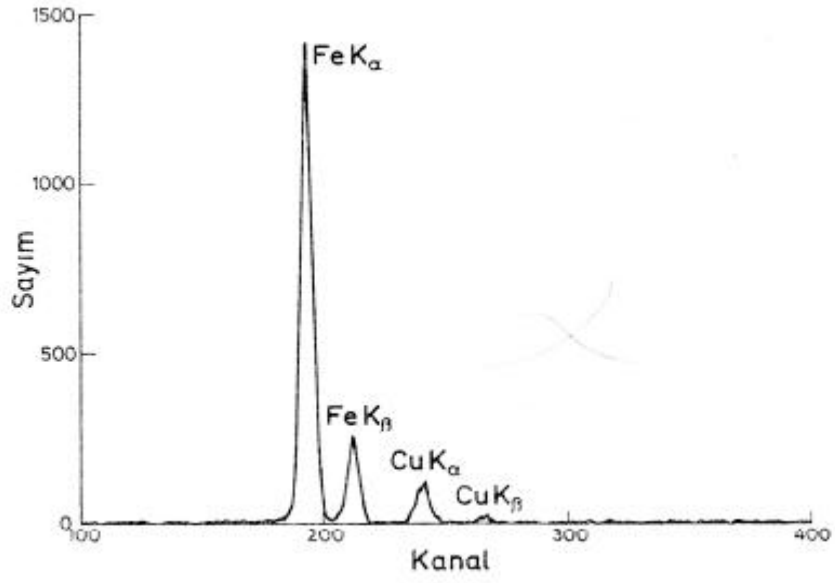
## 5.2. X-ışını Kırınım Diyagramları

### 5.2.1. X-ışınları difraktometresi (XRD)

Şekil 5.2, bir XRD’nin genel görünümünü göstermektedir. Bu sistemde bulunan dedektörlerde çıkış gerilimi veya akımı, dedektör üzerine düşen ışımının enerjisi veya frekansı ile orantılıdır. Dedektörün çıkış devresine yerleştirilen uygun elektronik kanallar ile monokromatör kullanılmamasına gerek kalmaksızın ayırma yapılabilir. Çok kanallı analizleyici adı da verilen bu düzenek, üzerine düşen ışımaya enerjisini 100-1000 gruba ayırabilir. Monokromatör yerine, ışımayı frekansın fonksiyonu olarak ayıran dedektörlerin kullanıldığı aletlere enerji ayırmalı adı verilir. Enerji ayırmalı aletlerin ayrıcalığı, dalgaboyu ayırmalı aletlerin ayrıcalığından daha düşüktür fakat geniş bir aralıktaki frekansları aynı anda kaydetme üstünlüğü nedeniyle özellikle rutin analizlerde dedektör kullanılarak kaydedilen bir spektrum Şekil 5.3’de görülmektedir (Yıldız ve Genç, 1993).

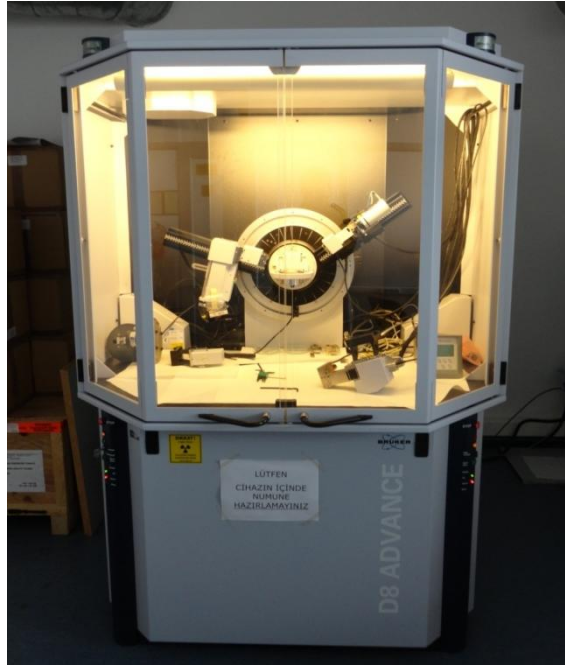


Şekil 5.2. Bir XRD spektrometresinin şematik görünümü



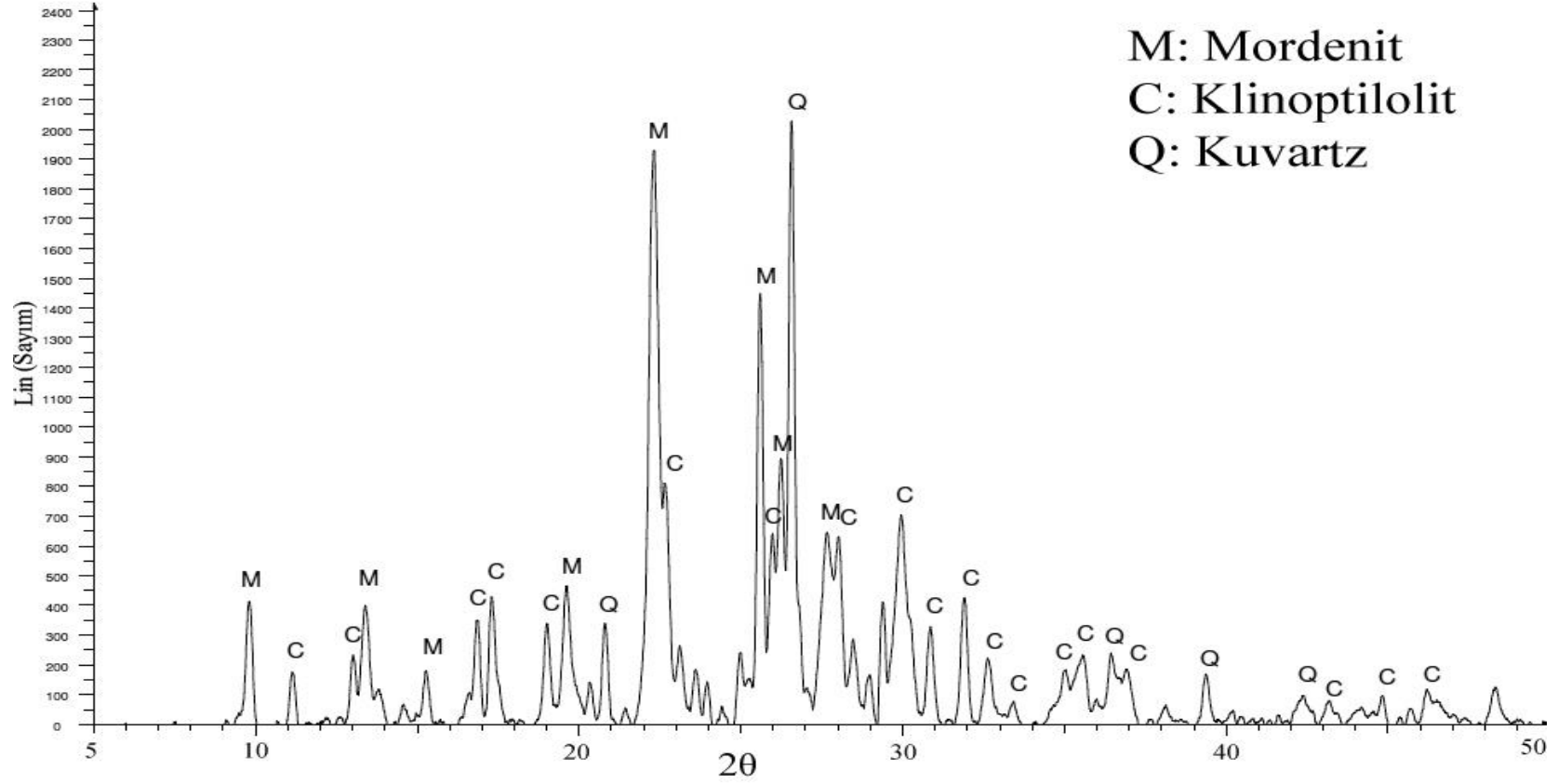
Şekil 5.3. XRD ile elde edilen tipik bir spektrum

Numunelerin X-ışını kırınım analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde bulunan Bruker ASX, D8 Advance (X-ışını kaynağı Cu-K $\alpha$ ) cihazıyla yapıldı.



Şekil 5.4. XRD cihazı

Doğal zeolitin X-ışını kırınım diyagramı Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5. Sivas-Yavu doğal zeolitinin X-ışını kırınım diyagramı

Doğal zeolit örneğinin mineral içeriği Şekil 5.5'deki doğal zeolitin X-ışını kırınım diyagramındaki piklerin yarıgenişliklerinden yola çıkılarak aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplandı:

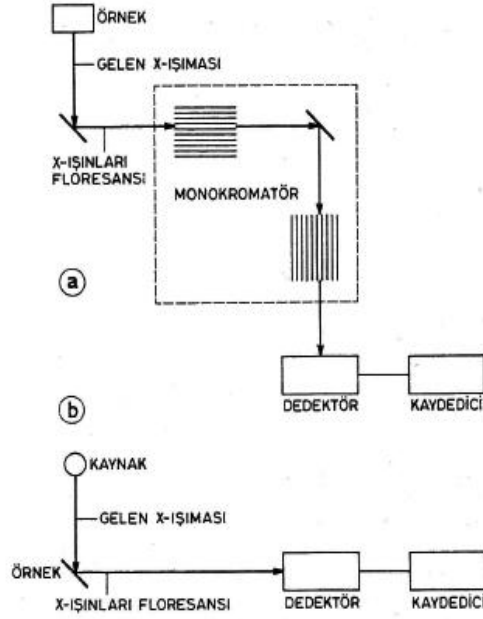
$$W_i = (K_i I_i / \sum K_i I_i) \times 100 \quad (5.1)$$

Burada,  $W_i$  mineral yüzdesi,  $K_i$  belirli bir pik alanının toplam pik alanına oranı,  $I_i$  bazal pikin yoğunluğudur (Müller, 1967; Ünalı ve arkadaşları, 2009).

### 5.2.2. X-ışınları floresans sistemi (XRF)

Analizi yapılan örnekte iç kabuk boşluğunun x-ışınları kullanılarak oluşturulması ve bu boşluğun dış kabuk elemanları tarafından doldurulması sırasında yayılan x-ışınlarının ölçülmesi ilkesine dayanan yöntem *x-ışınları floresans spektroskopisi* adı verilir. Örneğe gönderilen x-ışınları, örnekten yayılan x-ışınlarından daha büyük enerjiye sahiptir, yani floresans ışımalarının dalgaboyu, örneğe gönderilen ışımaların dalga boyundan daha büyüktür. X-ışını kaynağı olarak x-ışını tüpü kullanıldığında, hızlandırma gerilimi, analiz elementinin absorpsiyon kenarından daha küçük bir kısa dalgaboyu sınırı oluşturacak şekilde seçilmelidir. Ultraviyole ve görünür bölgede olduğu gibi, floresans ışımalarının şiddeti, örnek tarafından adsorplanan ışımaların fonksiyonudur ve örnek derişimi ile doğru orantılıdır.

X-ışınları floresansının kaydedilmesi ve ölçülmesi için kullanılan alet, x-ışınları absorpsiyonu için kullanılanlarla aynıdır. Şekil 5.6'da, x-ışınları floresansının ölçülmesi için kullanılan dalgaboyu ve enerji ayırmalı sistemler görülmektedir.



Şekil 5.6. (a) dalgaboyu ayırmalı, (b) enerji ayırmalı x-ışınları floresans spektrofotometresi

X-ışınları floresans spektroskopisi yöntemi ile katı, sıvı ve gaz halindeki örnekler incelenebilir. Katı örnekler toz haline getirildikten sonra bir bağlayıcı madde ile yüksek basınç altında preslenerek tablet haline getirilir. Çözeltiler ise, plastik veya hafif elementlerden yapılmış metalik hücreler içinde örnek bölmesine yerleştirilirler. Gaz halindeki örneklerin analizi için yüksek basınca dayanıklı kaplar kullanılır.

X-ışınları floresans spektroskopisi yöntemi ile nitel analizde, floresans şiddeti veya şiddetin logaritmasına karşı dalgaboyu, enerji veya kanal sayısının kaydedildiği spektrumlar, bilinen spektrumlarla karşılaştırılır (Yıldız ve Genç, 1993).

Numunelerin X-ışını floresans analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde bulunan Bruker ASX S8 Tiger marka cihazla yapıldı.

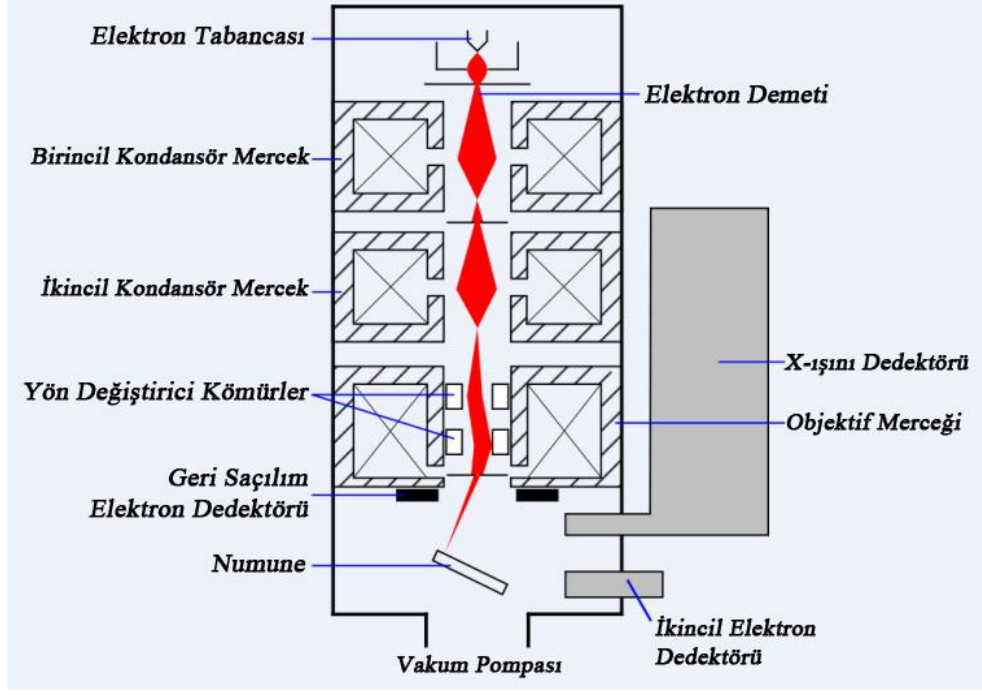




Şekil 5.7. XRF cihazı

### 5.3. Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

Elektron mikroskobuna benzeyen taramalı elektron mikroskobunda, elektron demeti yine örnek yüzeyine odaklanır. Örnek yüzeyinin görüntüsünün yüzeyden geri saçılan elektronların şiddeti şeklinde ölçüldüğü taramalı elektron mikroskobu tekniğinde, sabit enerjili elektron demeti ile örnek yüzeyinin tümü taranabilir. Bu yöntemde kullanılan elektron demeti çapı 2nm kadardır. Yüzey görüntüsünün elde edilebilmesine ek olarak, taramalı elektron mikroskobunun x-ışınları spektrometresi ile birleştirilerek kullanılması ile örnek maddesinin element bileşimi de belirlenebilir. Bu amaçla taramalı elektron mikroskobu, genellikle enerji ayırmalı bir spektrometre ile birlikte kullanılır.



Şekil 5.8. SEM'in şematik diyagramı

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu analizleri, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesindeki Carl Zeiss UltraPlus FE-SEM marka cihazla yapıldı.



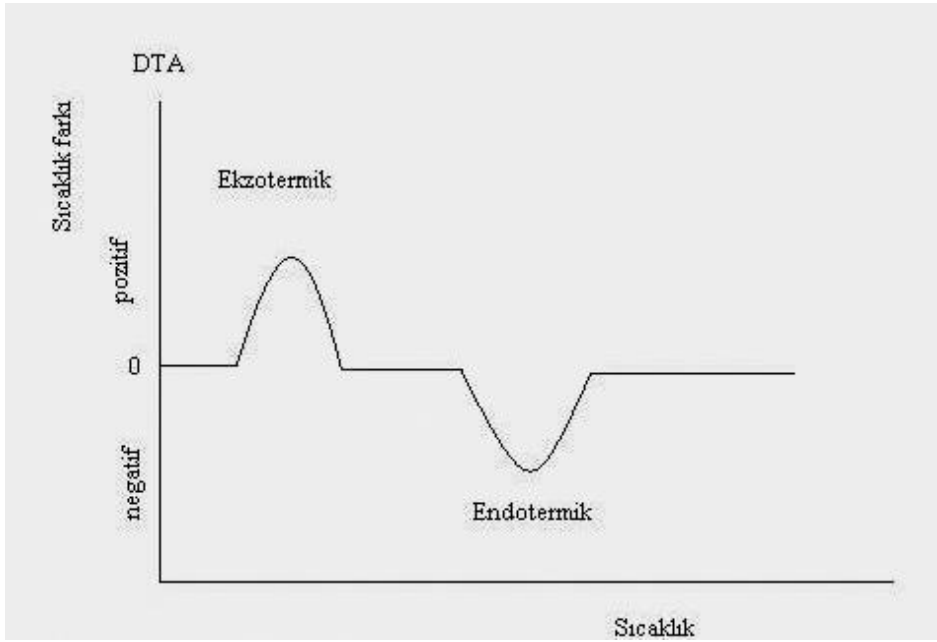
Şekil 5.9. Carl Zeiss UltraPlus FE-SEM cihazı

Taramalı elektron mikroskobu ile bir fotoğraf alabilmek için incelenecek numune, önce altın ile kaplanmakta daha sonra numunenin fotoğrafı alınabilmektedir.

## 5.4. Numunelerin Termal Analizleri

### 5.4.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz yönteminde, numune ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilen termal eğri çizilir.



Şekil 5.10. Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi

Numune ile referans maddesi arasında bir sıcaklık farkı, örnekte kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleşince gözlenecektir. Bu olaylarda  $\Delta H > 0$  iken (endotermik tepkime) örneğin sıcaklığı referans maddesinin sıcaklığının gerisinde kalacak,  $\Delta H < 0$  iken (ekzotermik tepkime) örnek sıcaklığı referans maddesinin sıcaklığını aşacaktır. DTA sadece kütle değişimi içeren tepkimelerle sınırlı değildir, ısının absorplandığı veya

verildiği her olaya uygulanabilir. DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlendiği ve şekli örneğin bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli tepkime kinetiğinin değerlendirilmesine yardımcı olur.

DTA pik alanları (A), madde miktarına, tepkime ısısına ve numuneden veya numuneye ısı akışına bağlıdır. Bunlar aşağıdaki denklemde birleştirilmiştir:

$$A = - \frac{m\Delta H}{gk} \quad (4-3)$$

Burada g, numunenin geometrisine ilişkin bir sabit; k, ısı iletkenliğe ait bir sabit; m, numunedeki aktif bileşenin mol sayısıdır. g ve k sabitlerinin değerleri deneysel olarak saptanabilir. Genellikle, bu sabitler birleştirilerek basit bir ampirik çevirme faktörü k' ile ifade edilir. Buna göre:

$$A=k' m(\Delta H) \quad (4-4)$$

olur. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi pik alanı ile kütle arasında doğru orantı vardır. Böylece nicel analiz için, kütlesi (m) bilinen bir örneğin pik alanı (A), aynı koşullarda bilinmeyen örneğinki ile karşılaştırılır.

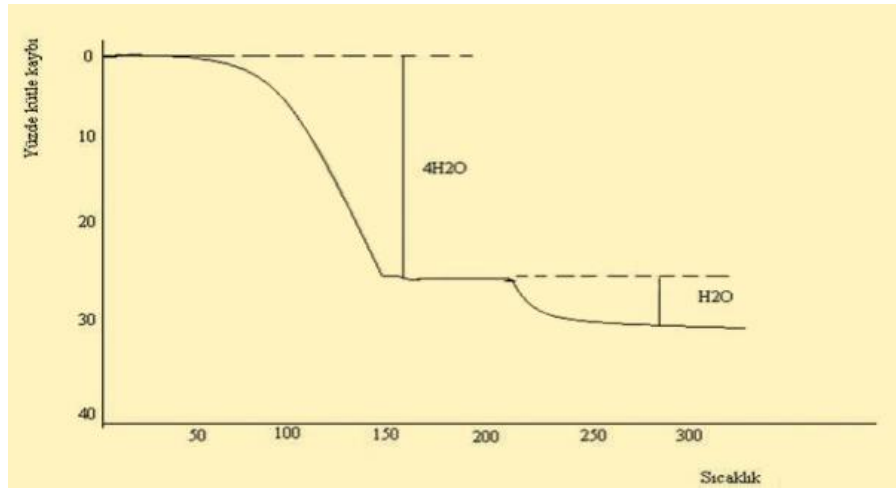
$$m_{\text{bilinmeyen}} = m \left( \frac{A_{\text{bilinmeyen}}}{A} \right) \quad (4-5)$$

Numune ve referans maddeleri aynı fırında aynı kaplara yerleştirilir. Kaplar genellikle platinden yapılmıştır ve birbirlerine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilir. Sıcaklıklar ise numune kaplarına yakın yerleştirilmiş termoçiftler ile izlenir. Bu sistemde kullanılan fırın, ısıtma programları, atmosfer kontrolü ve kaydediciler termogravimetride kullanılan ile aynıdır. Referans maddesi olarak genelde alumina, silisyum karbür veya cam boncuklar kullanılır. DTA'nın en sık kullanıldığı alanlar, alaşım, seramik, cam ve mineral numunelerinin yüksek sıcaklıklarda incelenmesine ihtiyaç duyulan çalışma alanlarıdır.

#### 5.4.2 Termogravimetri

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay TG 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. Şekil 5.11’de kristal suyunu iki aşamada kaybeden bir numunenin termogramı görülmektedir. Burada, analitik açıdan önemli iki bulgu vardır. Bunlardan birincisi, termogramdaki kütle değişimlerinin büyüklüğü, ikincisi ise bu değişimlerin olduğu belirli sıcaklıklardır. Bu bilgilerden, belli koşullarda bileşikler tanımlanabilir. Ancak, kütle değişimlerinin meydana geldiği sıcaklıklar deney koşullarından önemli ölçüde etkilenir. Kütle değişiminin büyüklüğü, termogramın şeklini etkileyen faktörlerden bağımsız olduğundan daha çok kullanılır.



Şekil 5.11. Kristal suyunu iki aşamada kaybeden bir numunenin termogramı

Kütle değişimleri doğrudan tepkimenin stokiyometrisine bağlıdır. Nitel bileşimi bilinen örneklerin kesin nicel analizi yapılabildiği gibi, yeni bileşiklerin bileşimi de öngörülebilir.

Termal yöntemler, doğal veya üretilmiş maddelerin bileşimlerinin tayin edilmesinde çok yaygın olarak kullanılır. Diferansiyel termal ölçümler silikatlar, ferritler, oksitler, seramikler ve camlar gibi inorganik maddelerin termal davranışlarının incelenmesinde kullanılmaktadır.

Numunelerin diferansiyel termal analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümünde bulunan SETARAM Setsys Evolution 1750 cihazı kullanılarak yapıldı.



Şekil 5.12. DTA-TG cihazı

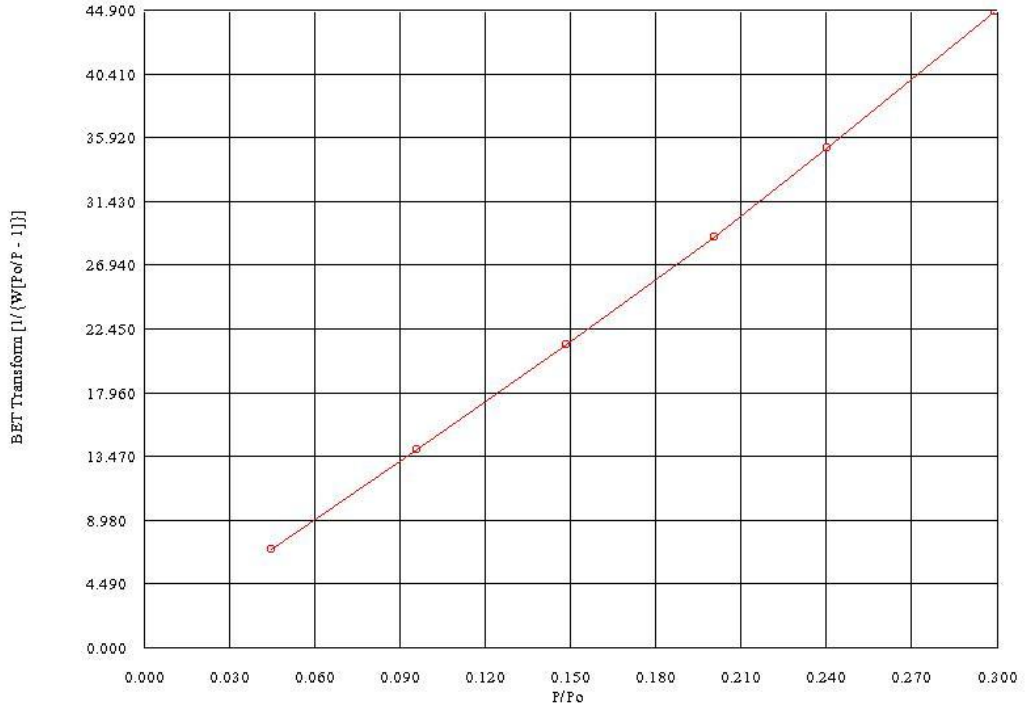
### 5.5. Numunelerin Bazı Adsorpsiyon Özelliklerinin Tayini

Langmuir özgül yüzey alanlarının tayini ve izoterm eğrilerinin çizilmesi için önce cihazın analiz kurgusu yapılır. Sonra ağırlığı ve yoğunluğu bilinen numune hücreye konularak, cihazın analiz istasyonuna yerleştirilir. Ekranı analizi yapılan numunenin adsorpsiyon izotermi ve bu izotermilerden elde edilen bazı adsorpsiyon özellikleri gelir. (Yörükoğulları, 1997).

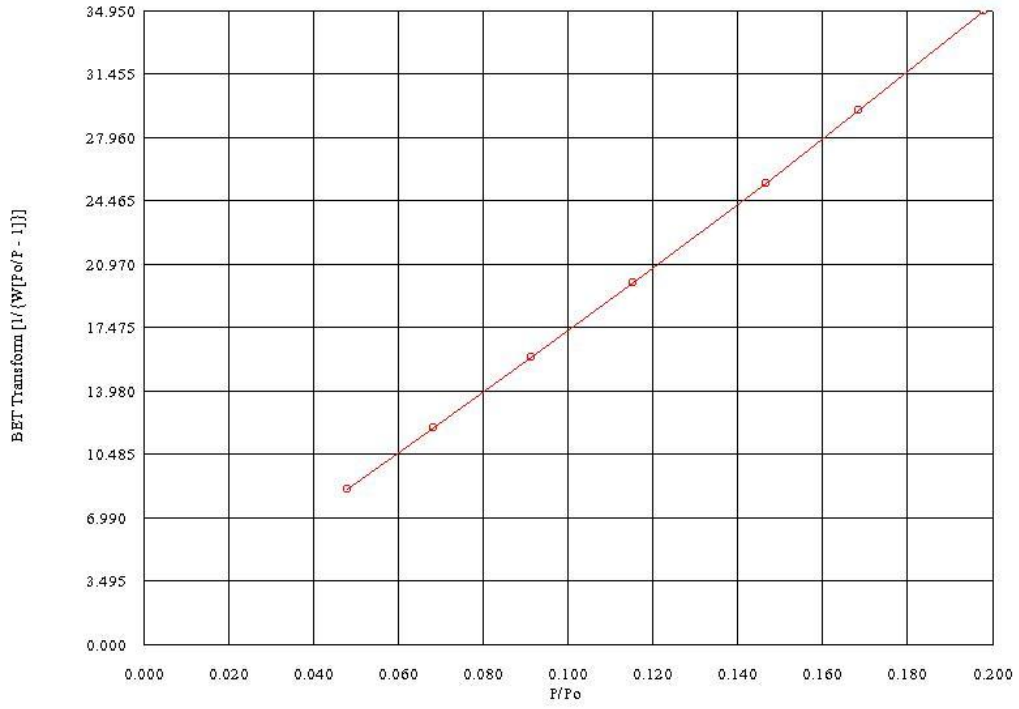
Numunelerin adsorpsiyon özelliklerinin tayini Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik bölümündeki Quantachrome Nova 2200 cihazı ile yapıldı. Numuneler analizden önce Nova 2200 cihazında 4 saat boyunca aktiflendi.



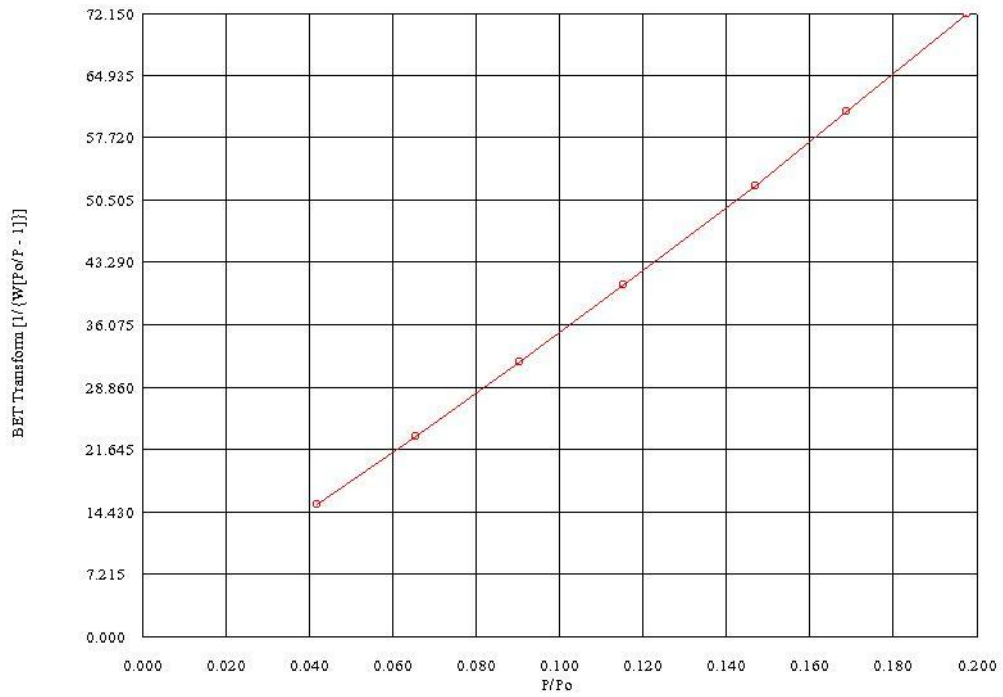
Şekil 5.13. Adsorpsiyon cihazı



Şekil 5.14. Doğal zeolitin BET adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.15. K modifiyeli zeolitin BET adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.16. Ca modifiyeli zeolitin BET adsorpsiyon izotermi

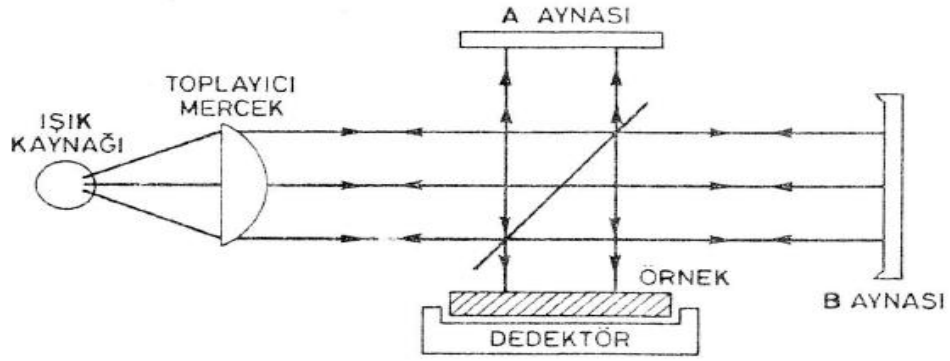


## 5.6. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi (FTIR)

Monokromatörler yardımıyla dalgalı boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda sadece seçilen dalgalı boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalgalı boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılmaz. Ancak dalgalı boyunun bir değere bir değere değiştirilmesi ile yani dalgalı boyu taraması ile tüm dalgalı boylarındaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli absorpsiyon spektrumu elde edilir. Spektrofotometrelerde, bazı özel yöntemler kullanılarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla, bu tür uygulamada spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler *interferogram* adını alır. İnterferogram, alışılan adsorpsiyon spektrumunun *Fourier dönüşümü*dür. Alette bulunan bir bilgisayarda *ters Fourier dönüşümü* adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorpsiyon spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmesi, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerine eklenmesi gürültüyü arttırmaz, gürültü her eklemede kendini telafi eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem, daha duyarlı hale getirilmiş olur.

Fourier dönüşümlü spektrometrelerde, *Michelson interferometresi* adı verilen ve Şekil 5.16'da görülen bir düzenek kullanılır. Işın demeti, bu düzeneğin ortasına yerleştirilen yarı geçirgen bir yüzey yardımıyla şiddetleri birbirine eşit iki demete ayrılır. Bu ışıklardan birisi, A ile gösterilen sabit aynaya kadar yol alır ve buradan yansıtılarak örneğe ulaşır. Işığın öteki kısmı, belli bir frekansla titreşen ve yerini periyodik olarak birkaç mm kadar değiştiren hareketli bir B aynasından

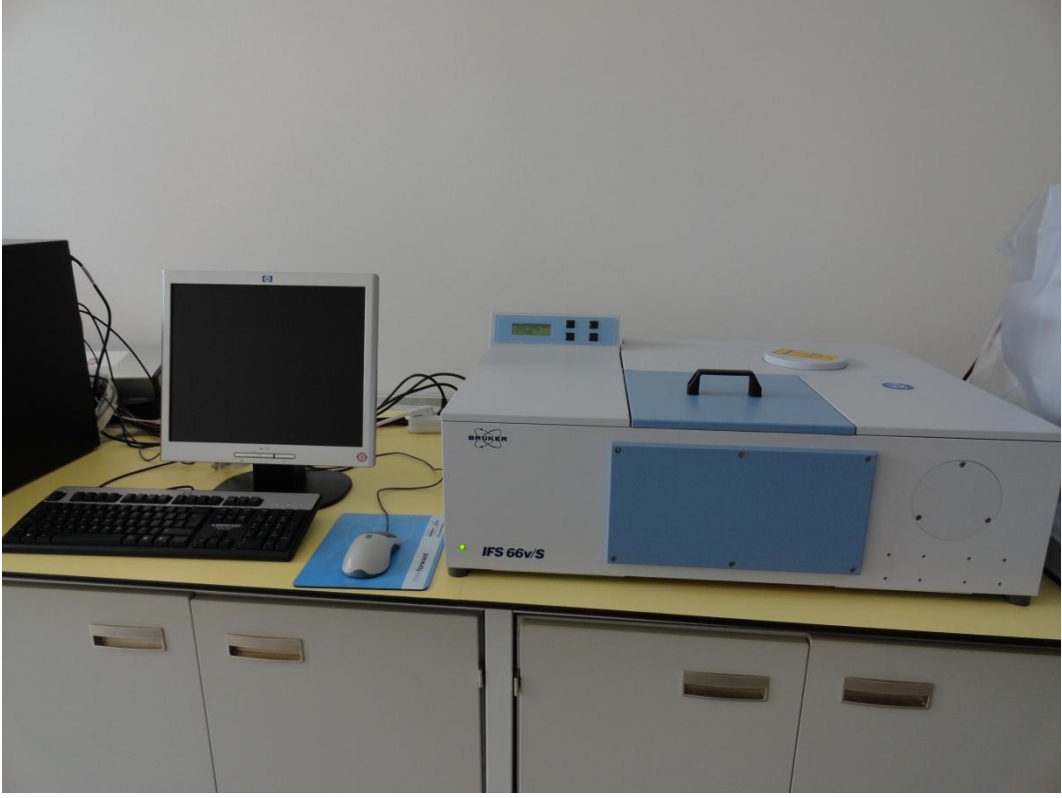
yansıyarak örnekle etkileşir. Böylece örneğe ulaşmasından önce, ışığın A aynasından yansıyan sabit bir yol, B aynasından yansıyan demeti ise değişken bir yol almış olur. A ve B aynalarından yansıyarak örneğe ulaşan iki ışın demetinin aldıkları yollar birbirine eşit ise, iki ışın arasında yapıcı bir girişim olur ve dalga kuvvetlenir. Bu iki demetin yol farkı  $\lambda/2$  ise, yani B aynası ilk konumuna göre  $\lambda/4$  kadar öteye gitmiş ise, iki ışının yol farkının  $\lambda$  kadar farklı olmasını sağlar ve bu durumda da yapıcı girişim ortaya çıkar ve  $\lambda$  dalgaboyundaki ışık kuvvetlenir.



Şekil 5.17. Michelson İnterferometresi

Michelson interferometresinin ışığı  $2v\bar{u}$  frekansı ile bölen bir ışık bölücü gibi davrandığı düşünülebilir. Burada  $v$ , hareketli aynanın hızı (cm/s),  $\bar{u}$  ise dalgasayıdır. Hareketli B aynasının her bir konumu için belli bir dalgasayısına sahip infrared ışını, bu eşitliği sağlayarak ve yapıcı bir girişim yaparak örneğe ulaşır. Örnek, herhangi bir veya birkaç dalgaboyundaki ışığı absorpluyorsa o dalgaboylarındaki ışığın şiddeti azalır. Bu bilgi birbiriyle örtüşen bir dizi dalga içinde saklı kalır. Ancak ters Fourier dönüşümü işleminden sonra ışığın şiddetinin azaldığı dalga sayısı, yani absorpsiyon spektrumu ortaya çıkar.

FT-IR deneyleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesinde Fizik bölümünde bulunan Bruker IFS 66v/S marka cihazla yapıldı.



Şekil 5.18. FT-IR cihazı

## 6. DENEY SONUÇLARININ YORUMU

### 6.1. X-Işını Analiz Sonuçları

#### 6.1.1. XRD analiz sonuçları

Deneylede kullanılan Sivas-Yavu bölgesine ait zeolit numunesinde X-ışını kırınım analizleri sonucunda, Şekil (5.5)'ten %15,2 oranında klinoptilolit, %81,5 oranında mordenit ve %3.3 oranında kuvars bulunduğu tespit edilmiştir. Ancak bulunan bu sonuçlar yarı kantitatif olarak hesaplandığı için pek güvenilir olmayabilir. Bu nedenle Rietveld metodu ile tekrar hesaplanmasında yarar vardır. Literatürdeki verilerle benim bulduğum değerler karşılaştırıldığında uyumlu oldukları görülmüştür (Treacy ve Higgins, 2001).

### 6.1.2. XRF analiz sonuçları

Çizelge 6.1. Doğal zeolitin XRF analizi sonucu

Bulunan Madde	Ağırlıkça Yüzde Bulunma Oranı (%)
SiO <sub>2</sub>	63.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.39
CaO	11.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.24
MgO	0.98
K <sub>2</sub> O	1.86
Na <sub>2</sub> O	0.48
BaO	0.53
H <sub>2</sub> O	7.10

XRF datalarına göre, Sivas-Yavu zeolitinin 6.07 gibi bir Si/Al oranına sahip olduğu görüldü. Ayrıca, CaO'in %11.28'lik oranda bulunmasından dolayı, Sivas-Yavu zeolitinin doğal formunun kalsiyumca zengin olduğu görüldü. Sivas-Yavu bölgesi zeolitinin renginin beyaz olması da kalsiyumca zengin olduğuna bir işarettir.

**Çizelge 6.2.** K modifiyeli zeolitin XRF analizi sonucu

Bulunan Madde	Ağırlıkça Yüzde Bulunma Oranı (%)
SiO <sub>2</sub>	56.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.03
K <sub>2</sub> O	15.38
CaO	6.96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.22
MgO	0.69
BaO	0.46
Na <sub>2</sub> O	0.15
H <sub>2</sub> O	6.71

Çizelge 6.1'deki K<sub>2</sub>O yüzdesinin Çizelge 6.2'deki K<sub>2</sub>O yüzdesinden çok daha az olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu da bize, batch işlemi yoluyla çözelti ile zeolit arasındaki K<sup>+</sup> değiştirme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

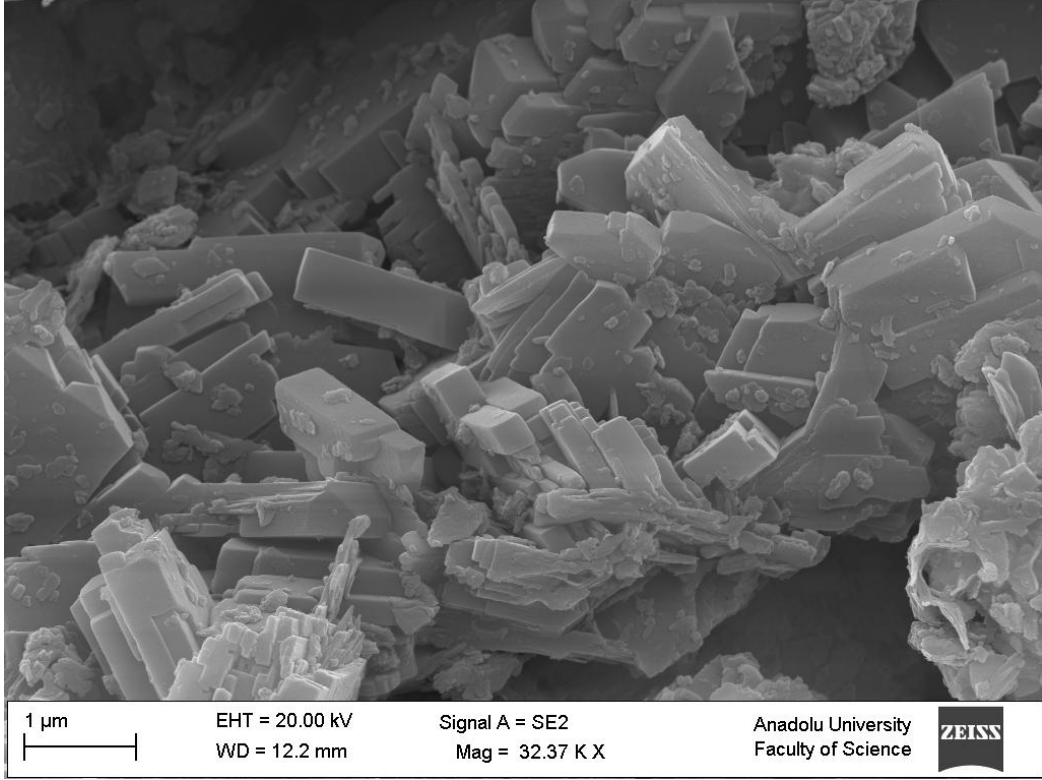
**Çizelge 6.3.** Ca modifiyeli zeolitin XRF analizi sonucu

Bulunan Madde	Ağırlıkça Yüzde Bulunma Oranı (%)
SiO <sub>2</sub>	43.96
CaO	21.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.35
K <sub>2</sub> O	1.76
MgO	0.99
Na <sub>2</sub> O	0.45
BaO	0.74
H <sub>2</sub> O	12.46

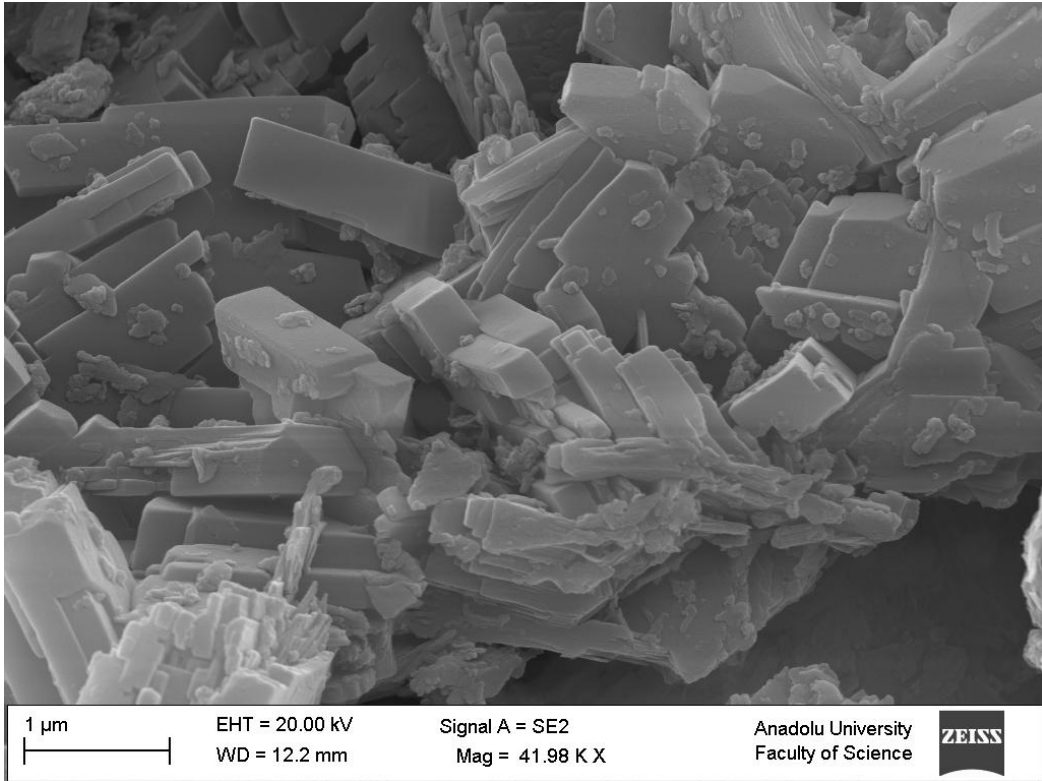
Çizelge 6.3'deki CaO oranı ile Çizelge 6.1'deki CaO oranını karşılaştırdığımızda Çizelge 6.3'deki CaO oranının çok daha yüksek olduğunu görüyoruz. Buradan, uyguladığımız batch işleminin başarılı olduğunu ve çözeltideki Ca<sup>2+</sup> iyonlarının zeolitte adsorplandığını söyleyebiliriz.

## 6.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntülerinin Yorumu

Taramalı elektron mikroskobu ile zeolit numunesinin yapısının görüntüleri incelenmiştir. Klinoptilolit monoklinik bir kristal yapıya, mordenit ise ortorombik bir kristal yapıya sahiptir. Bunun yanı sıra, kuvars hekzagonal yapıdadır.

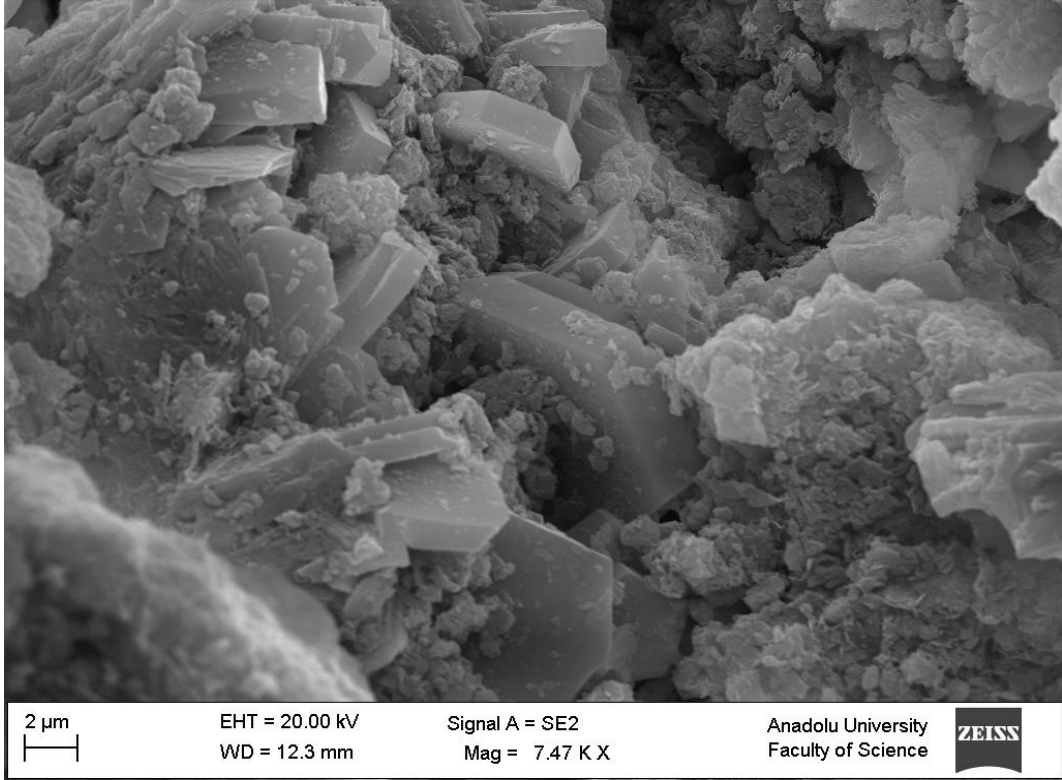


Şekil 6.1. Doğal zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~32K X büyütme)

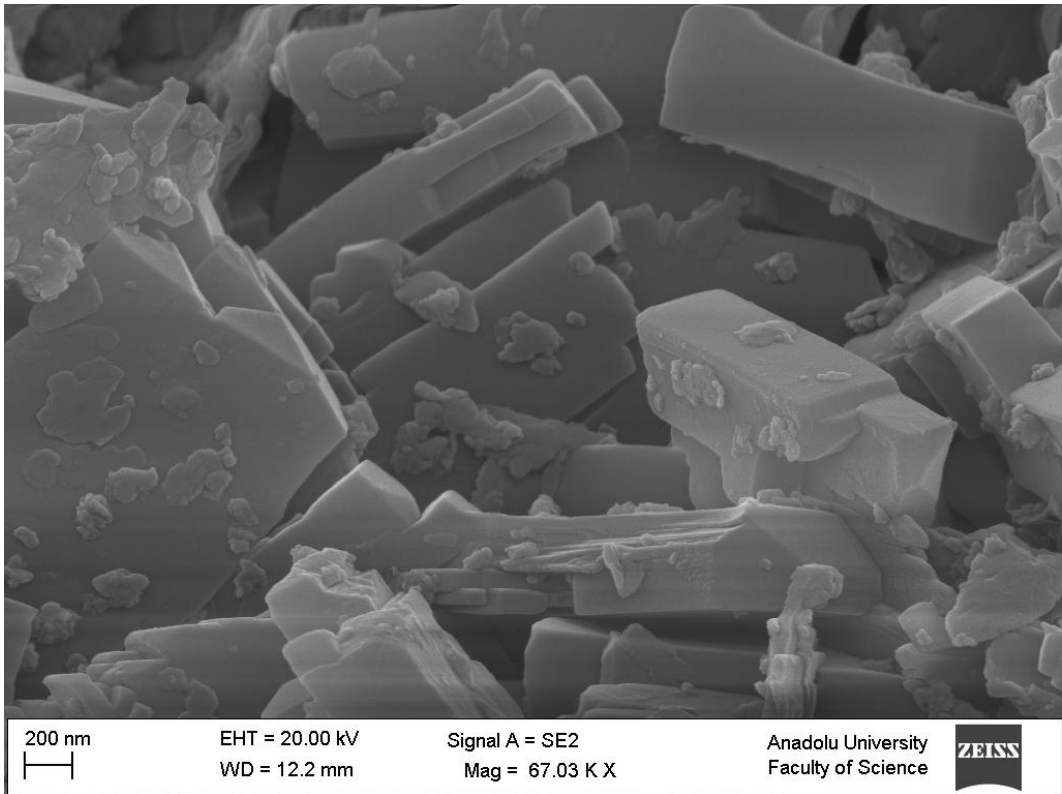


Şekil 6.2. Doğal zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~42K X büyütme)

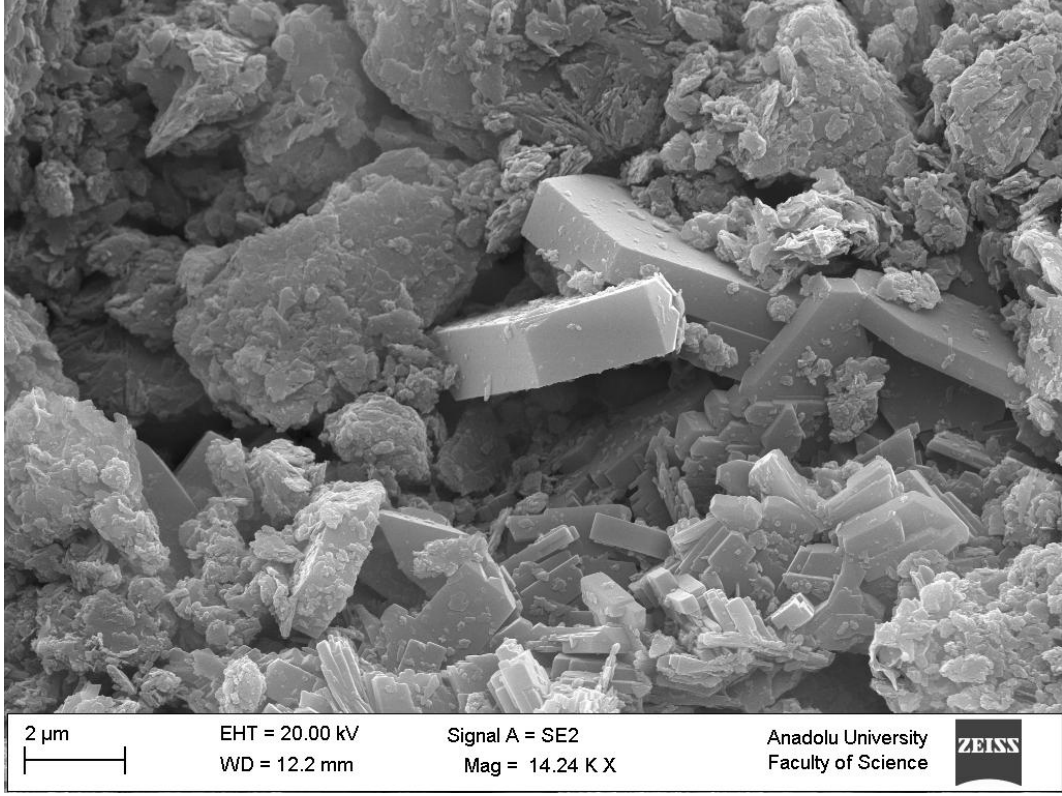




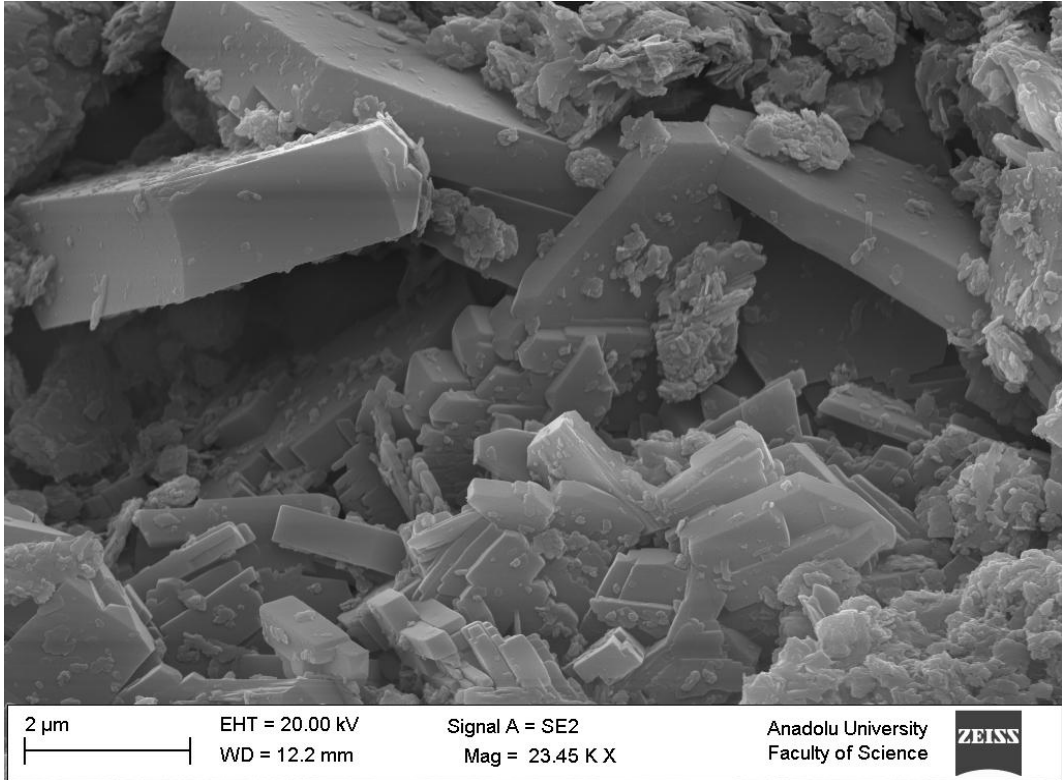
Şekil 6.3. K modifiyeli zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~7K X büyütme)



Şekil 6.4. K modifiyeli zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~67K X büyütme)



Şekil 6.5. Ca modifiyeli zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~14K X büyütme)



Şekil 6.6. Ca modifiyeli zeolit numunesinin SEM görüntüsü (~23K X büyütme)

SEM görüntülemesi ana karakterizasyon yöntemlerinden biri değildir. Ancak bize yapı hakkında bilgi verebilir. Görüntülerdeki kristal yapılardan monoklinik olanlar klinoptilolite, ortorombik olanlar mordenite, hekzagonal olanlar kuvartza aittir.

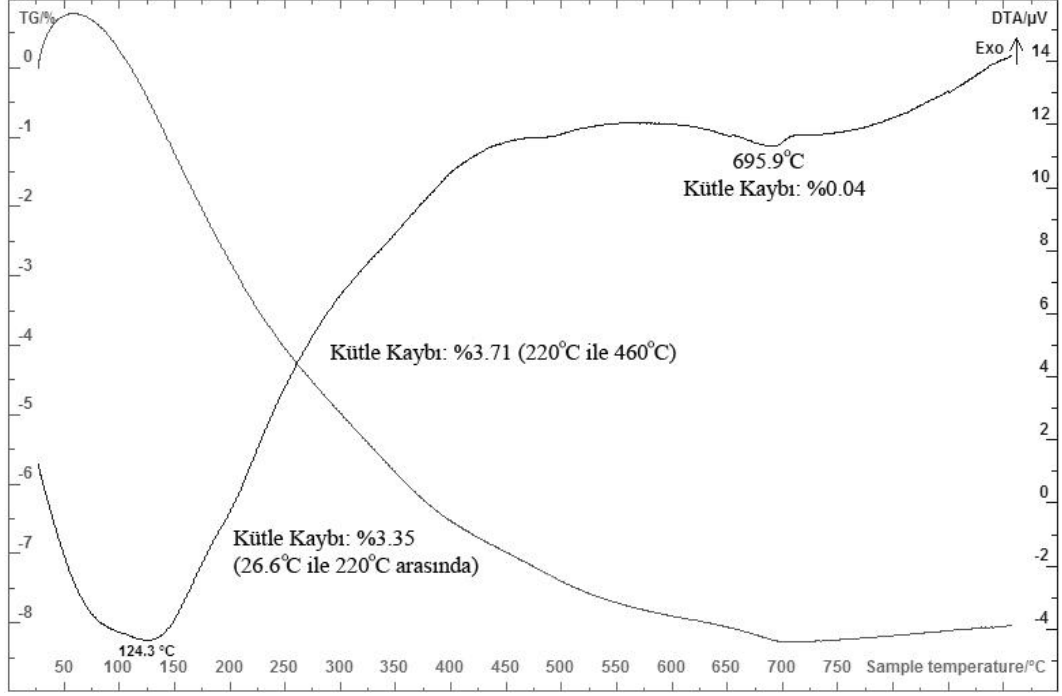
### 6.3. Adsorpsiyon İzotermelerinden Elde Edilen Sonuçların Yorumu

Çizelge 6.4. Numunelerin bazı adsorpsiyon özellikleri

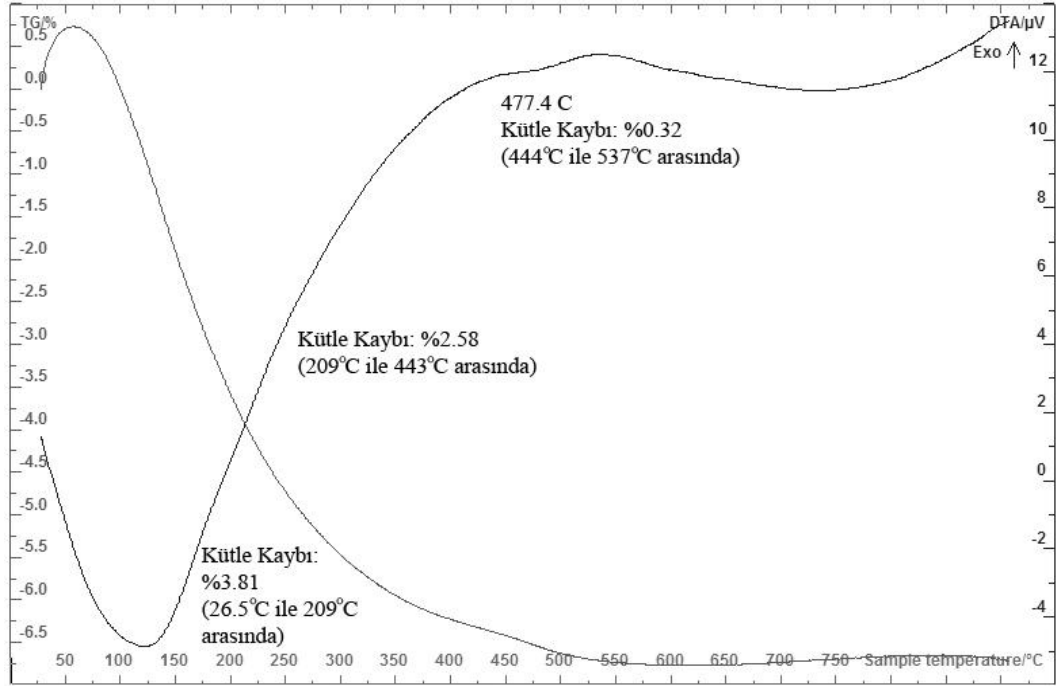
	Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)	Ortalama Gözenek Çapı(Å)	Korelasyon Katsayısı
Doğal Zeolit	9.189721	125,584	0.983105
Ca modifiyeli	9.561931	64.021	0.999573
K modifiyeli	19.866604	58.365	0.999798

Çizelge 6.4'teki veriler doğal zeolitin yüzey alanının en küçük olduğunu göstermiştir. Potasyumun atomik çapı 2.2 Å ve kalsiyumun atomik çapı 1.8 Å dur. İyon değişimi sırasında zeolitin gözeneklerine iyonların girmesi dolayısıyla K ve Ca modifiyeli formların ortalama gözenek çaplarının küçüldüğü gözlemlendi. Daha küçük gözenek çapına sahip numunenin daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu Çizelge 6.4'te görülmektedir. Ca<sup>2+</sup> ile modifiye etmenin gözenek çapını doğal zeolite göre yaklaşık olarak yarı yarıya azalttığını ancak yüzey alanında doğal zeolite göre çok büyük bir değişikliğe neden olmadığını görüyoruz. Bunun nedenlerinden biri iyon değişimi sırasında değişen Ca<sup>2+</sup> iyonlarının zeolit üzerinde yerleştiği yer olabilir. K<sup>+</sup> ile modifiye edilmiş zeolit numunesinin yüzey alanı doğal zeolitin yüzey alanına göre oldukça fazladır. Bu sonuç adsorpsiyon ile ilgili endüstriyel işlemler uygulanacağına daha fazla adsorpsiyon yapılabilmesi için Sivas-Yavru bölgesi zeolitine ait Ca<sup>2+</sup> modifiyeli yerine K<sup>+</sup> modifiyeli zeolit kullanmanın daha yararlı olacağını göstermektedir.

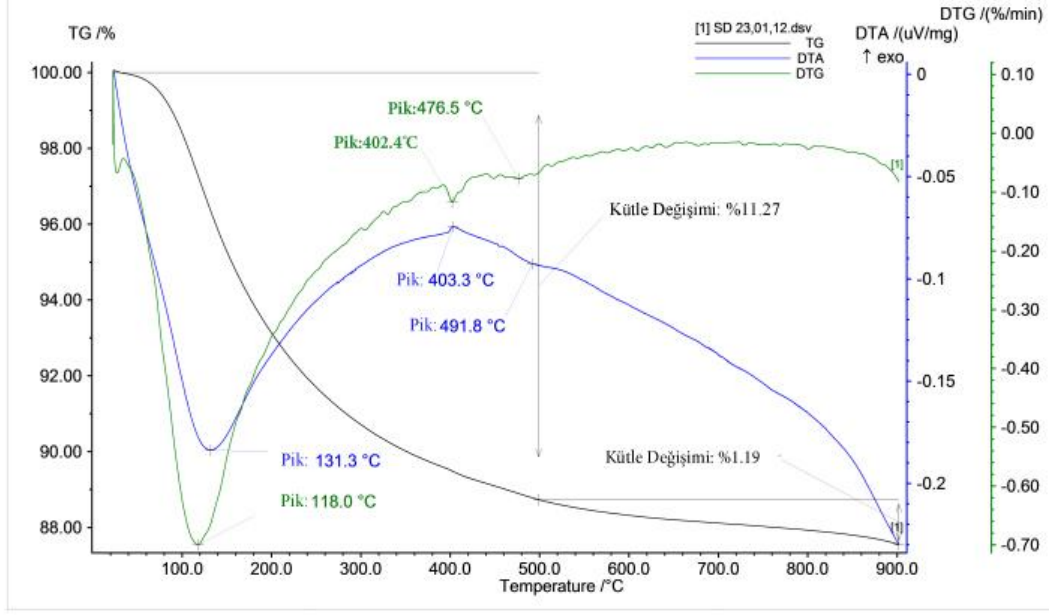
#### 6.4. Diferansiyel Termal Analiz Sonuçlarının Yorumu



Şekil 6.7. Doğal zeolitin DTA ve TG eğrileri



Şekil 6.8. K<sup>+</sup> modifiyeli zeolitin DTA ve TG eğrileri



Şekil 6.9. Ca<sup>2+</sup> modifiyeli zeolitin DTA ve TG eğrileri

Çizelge 6.5. DTA analizi sonucu elde edilen veriler

DTA ve TG eğrilerindeki piklerin bilgileri	Doğal Form	Ca <sup>2+</sup> Formu	K <sup>+</sup> Formu
Yüzey suyu desorpsiyonunun minimal sıcaklığı (°C)	124.3	131.3	119.8
Yüzey suyu desorpsiyonunda kütlece kayıp oranı (%)	7.07 (26.6°C ile 460°C aralığında)	11.27 (30°C ile 500°C aralığında)	6.39 (26.5°C ile 450°C aralığında)
Diğer endotermik piklerin sıcaklığı (°C)	695.9	-	477.4
Diğer endotermik piklerdeki kütle kayıp oranı (%)	0.04	-	0.32

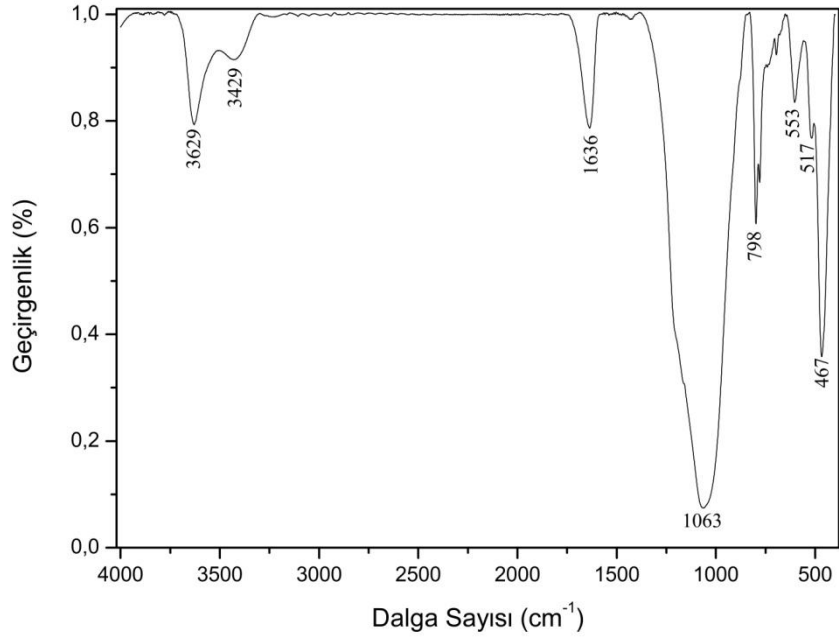
Çizelge 6.5 incelendiğinde, en düşük sıcaklıktaki yüzey suyu desorpsiyonunun Ca<sup>2+</sup> formunda gerçekleştiği görülmektedir. Ca<sup>2+</sup> iyon değişimi sonucunda Ca modifiyeli numunenin daha rahat bir şekilde yüzey suyunu desorpladığı anlaşılmaktadır. İyon değiştirilmiş formların kanal genişlikleri daha dar olduğu için daha az suyu yapılarında tutabilmektedirler. Bunun bir sonucu olarak iyon değiştirilmiş formların doğal zeolite göre daha az su desorpladığını görüyoruz.

## 6.5. FT-IR Analizi Sonuçlarının Yorumu

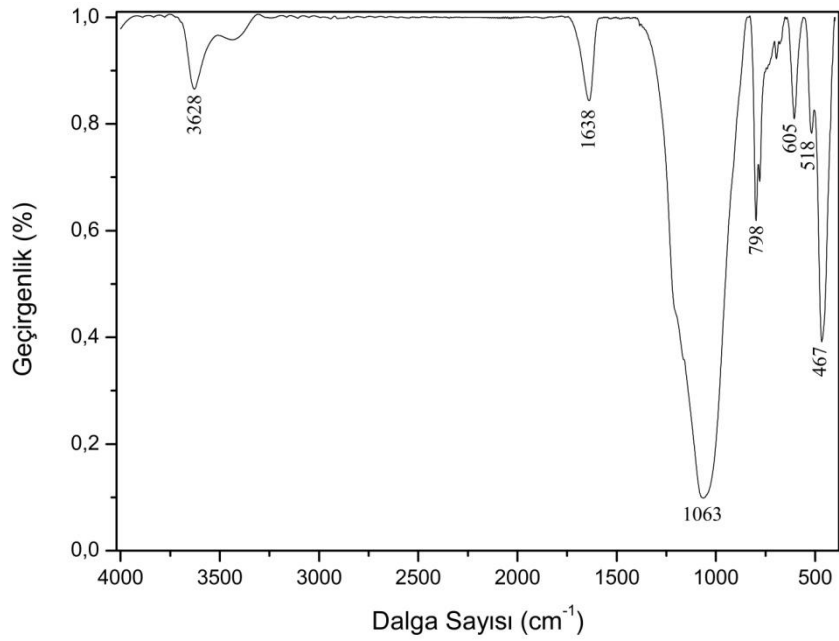
Zeolitlerin FTIR analizi aluminasilikat ağındaki gözenekler ve kanallar sistemi hakkında bilgi sağlar (Mozgawa, 2001; Zhao ve arkadaşları, 1998). Dörtüzlü yapılarındaki farklı zincir üyelerinin arasındaki bağlantının sağlanması sonucu kanallar meydana gelir. Zeolitlerin FTIR spektrumunda ortaya çıkan başlıca pikler hem  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  dörtüzlüleri, hem de Si-O-Si ve Si-O-Al köprülerinin içsel titreşimleri ile ilişkilidir. Tüm numunelerin FTIR spektrumlarında görülen ve yaklaşık  $1063\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik kristal yapısındaki alüminyum içeriğinin belirlenmesinde önemlidir (Mozgawa ve arkadaşları, 1999). Bu pikin yeri Si/Al oranına bağlı olarak  $1000\text{cm}^{-1}$  ile  $1100\text{cm}^{-1}$  değerleri arasında değişmektedir ve dörtüzlü yapısındaki Al atomlarının sayısının artmasıyla bu pik daha düşük dalga sayısında ortaya çıkar. Mozgawa'nın (2001) çalışmasına göre, klinoptilolit (birim hücre başına 6 Al atomu içerir)  $1059\text{cm}^{-1}$  de pik verirken, hoylandit (birim hücre başına 9 Al atomu içerir)  $1022\text{cm}^{-1}$  de pik vermektedir. Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12'de görülen FTIR spektrumlarında ortaya çıkan  $1063\text{cm}^{-1}$  deki pik, numunedeki Al içeriğinin az olduğunu göstermektedir. Si/Al oranının 6.07 gibi yüksek bir değerde olması bu sonucu doğrulamaktadır.

Si-O-Si simetrik gerilmesi  $798$  ile  $678\text{cm}^{-1}$  arasında meydana gelmektedir.  $603$  ile  $517\text{cm}^{-1}$  arasındaki titreşimler sekizli, onlu ve onikili halkaların titreşimleri sonucunda ortaya çıkmaktadır.  $467\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkan güçlü pik ise T-O bükülme modu nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

$1600-3700\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler zeolit yapısındaki su ve  $\text{OH}^-$  gruplarının titreşimleri nedeniyle ortaya çıkmaktadır (Mozgawa, 2009).

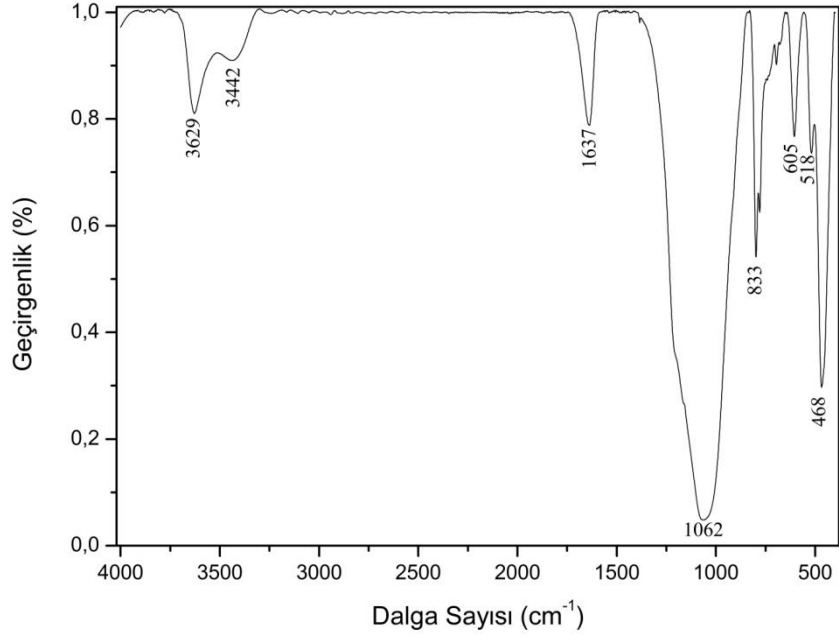


Şekil 6.10. Doğal numunenin FT-IR analizi grafiği



Şekil 6.11. K<sup>+</sup> modifiyeli numunenin FT-IR analizi grafiği





Şekil 6.12. Ca<sup>2+</sup> modifiyeli numunenin FT-IR analizi grafiği

## 7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Sivas-Yavu bölgesi zeolit yatakları ile ilgili literatürde çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu tezde bu yöre zeolitinin karakterizasyonu yapılarak uygun kullanım alanlarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

Sivas-Yavu bölgesinden alınan doğal numunenin XRD analizinden elde edilen sonuçlara göre incelenen numune mordenit ve klinoptilolit içermektedir. Bu iki zeolit türünün asitlere dayanıklılığı, absorblayıcı özelliği, ağır metallerin tutulması özelliği nedeniyle pek çok kullanım alanı olabilir. Nükleer santrallerdeki atıkların çevre sağlığına olumsuz etkisi nedeniyle radyoaktif izotoplar zeolit ile tutularak gömülebilir. Klinoptilolit ve mordenitin yüksek Si/Al oranına sahip olmasından dolayı asitlere karşı dayanıklılığı vardır. Bu nedenle bu alanda kullanılmaktadır. Buradan yola çıkarak numunemizin bu alanda kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

Yaptığım XRF analizleri sonucunda batch işlemi ile yapılan iyon değişimi işlemlerinin başarılı olduğu görülüyor. Si/Al oranı hesaplandığında bulunan 6.07 lik değer, bu yöre zeolitinin oldukça yüksek bir yapı kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir.

Yapılan SEM araştırması sırasında elde edilen görüntüler incelendiğinde, numunenin yapısında en yüksek oranda mordenit, klinoptilolit ve kuvarz oluşumları görülmektedir.

Adsorpsiyon analizinden elde edilen sonuçlara göre,  $Ca^{2+}$  ile modifiye edilmiş numunenin yüzey alanı doğal numuneye oranla fazla değişmemiştir. Fakat  $K^+$  ile modifiye edilmiş numunenin yüzey alanında büyük bir artış görülmektedir. Bu da yüzey alanının büyük olması gereken uygulama alanlarında  $Ca^{2+}$  ile modifiye yerine  $K^+$  ile modifiye edilmiş zeolit kullanılması gerektiğini göstermektedir.

Yapılan DTA analizleri sonucunda, numunelerin zeolitlerdeki karakterisitik piklerden olan adsorpsiyon piki olarak adlandırabileceğimiz genellikle  $30^{\circ}C$  den başlayan ve  $400^{\circ}C$  civarında son bulan büyük piklere sahip olduğu bulundu. Analiz sonucunda elde edilen grafiklerden görüldüğü üzere bu yöre zeolitinin  $Ca^{2+}$  formu iyi bir su tutucu olarak kullanılabilir.

FT-IR analizleri sonucunda, tüm numunelerin zeolitlerde rastlanan karakteristik piklere sahip olduğu görüldü. İyon değiştirilmiş formların doğal numune ile farkı bulunmamaktadır. Bunun nedeni, değiştirdiğimiz iyonların çok küçük boyutlu olmasından dolayı, titreşimlerinin ölçüm için gerekli eşik değerini aşamamasıdır.

Atık sulardan ağır metal katyonlarının tutulması için özellikle ABD ve Japonya'da klinoptilolit yaygın olarak kullanılmaktadır. Numunenin içinde klinoptilolit varlığı dolayısıyla, bu alanda kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

Petrol ve kömür kullanılan tesislerin baca gazlarının temizlenmesinde mordenit ve klinoptilolit etkili sonuçlar verdiği bilinmektedir. Ayrıca, mordenitin azotu seçici olarak adsorblamasından dolayı oksijence zenginleştirilmiş havanın sağlanmasında etkili bir rol oynamaktadır.

## KAYNAKLAR

- ACKLEY, M.W., GIESE, R.F. ve YANG, R.T., *An untapped potential for kinetic gas separations*, Zeolites, 12, 1992, p. 780-787.
- ATEŞ, A. *Characteristics of Fe-exchanged natural zeolites for the decomposition of N<sub>2</sub>O and its selective catalytic reduction with NH<sub>3</sub>*, Applied Catalysis B: Environmental, 76(3-4), 2007, p. 282-290.
- BAŞSARI, A. ve AKYÜZ, T., *Zeolit ve pomza taşının stronsiyum soğurmasının incelenmesi*, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed: Işık, İ.), Ekspres Matbaası, Kütahya, 1997, 125-129.
- BRECK, D.W., *Zeolite molecular sieves structure, chemistry and uses*, Wiley, Interscience, New York, 1974.
- CEBE, M., *Fizikokimya (2)*, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 1987.
- CHELİSHCHEV, N.F., Berenshtein, B.G., Berenshtein, T.A., Gribova, N.K. ve Martynova, N.S., *Ion-exchange properties of clinoptilolites*, Doklady Akademii Nauk, 210, 1973, p. 1110-1112.
- DIKMEN, S. *Doğal Gazın (Metan) Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 1998.
- DİKMEN, Z., *Karbonmonoksitin doğal zeolitlerde adsorpsiyonu*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 1998.
- DUBININ, M. M., *Adsorption in Micropores*, Journal of Colloid Interface Sci., 23, 487-495, 1967.
- DUBININ, M.M., *Progress in Surface and Membrane Science*, D.A. Cadenhead ve arkadaşları (Eds.), Academic Press, New York, (1975).
- DYER, A. ve ZUBAIR, M., *Ion-exchange in chabazite*, Microporous and Mesoporous Materials, 22, 1998, p. 135-150.
- ESKİ, A., *Bilecik-Deresakarı yöresi doğal zeolitinin karakterizasyonu*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2004.
- FREUNDLICH, H.M.F., *Over the adsorption in solution*, The Journal of Physical Chemistry, 57, 1906, p. 385-470.
- GALLI, E. ve GOTTARDI, G., *Natural Zeolites, Mineral and Rock*, p. 409, Springer Verlag, Berlin, (1985).
- İZCİ, E., *Gördes yöresi doğal klinoptilolitin doğal ve iyon değiştirmiş formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, (2001).

- KNOWLTON, G.D., WHITE, T.R. ve McKAGUE, H.L., *Thermal study of types of water associated with clinoptilolite*, Clays and Clay Minerals, 29(5), 1981, p. 403-411.
- LANGMUIR, I., *The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum*, Journal of the American Chemical Society, 40, 1916, p. 1361-1368.
- MOZGAWA, W., SITARZ, M., ROKITA, M., *Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures*, Journal of Molecular Structure, 512 (1999), pp. 251-257.
- MOZGAWA, W., KROL, M., PICHOR, W., *Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites*, Journal of Hazardous Materials, 168 (2009), pp. 1482-1489.
- MOZGAWA, W., *The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites*, Journal of Molecular Structure, 596 (2001), pp. 129-137.
- MULLER, G., *Methods in Sedimentary Petrology*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Germany, 1967.
- MUMPTON, F.A., *Mineralogy and geology of natural zeolites*, Michigan Book Crofters Inc., 1986, p. 19-27.
- ORHUN, Ö., *Zeolitlerde iyon değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:989, Eskişehir, 1997.
- OSMANLIOĞLU, A.E., *Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey*, Journal of Hazardous Materials, B137, 2006, p. 332-335.
- POLANYI, M., *Über die adsorption vom standpunkt des dritten warmesatzes*, Verh. Dtsch. Phys. Ges., 16, 1914, p. 1012-1016.
- SARIKAYA, Y., *Fizikokimya ve Uygulamaları*, Türk Tarih Kurumu Basımevi, Ankara, 1978.
- SZOSTAK, R., *Handbook of Molecular Sieves*, p.126-132, Van Nostrand Reinhold, New York, (1984).
- TREACY, M. M. J. ve HİGGİNS, J.B., *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, 2001.
- ÜNALDI, T., ORHUN, Ö., ve KADİR, S., *Physicochemical Characterization of Natural and Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>-modified Clinoptilolite from Gördes (Manisa, Turkey)*, Adsorption Science & Technology, 27(6), 2009, p. 615-631.
- ÜNALDI, T., *Bigadiç yöresi doğal zeolitin iyon değiştirilmiş formlarının CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 1995.
- YÖRÜKOĞULLARI, E. *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).

ZHAO, D., CLEARE, K., OLIVER, C., INGRAM, C., COOK, D., SZOSTAK, R. ve KEVAN, L., *Characteristics of the synthetic heulandite–clinoptilolite family of zeolites*, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21** (1998), pp. 371–379.

[www.iza-structure.org](http://www.iza-structure.org)