

**BİLECİK-DERESAKARI YÖRESİ DOĞAL
ZEOLİTİ'NİN KARAKTERİZASYONU**

Aydan ESKİ

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Şubat, 2004

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****AYDAN ESKİ****BİLECİK-DERESAKARI YÖRESİ DOĞAL ZEOLİTİNİN
KARAKTERİZASYONU****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Önder Orhun
2004, 102 Sayfa**

Dünyadaki doğal zeolit yatakları açısından önemli bir konuma sahip olan Türkiye, MTA verilerine göre 50 milyar ton doğal zeolit rezervine sahip bulunmaktadır. Önemli doğal zeolit yöreleri olarak Bigadiç ve Gördes yöreleri bilinmektedir.

Bu çalışmada yöreden alınan alt, orta, üst tabaka numunelerinin X-ışınları analizleri yapılarak birim hücre parametreleri elde edilmiştir. Ayrıca numunelerin taramalı elektron mikroskop analizleri (SEM) ve diferansiyel termal analizleri (DTA) yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermeleri çizilerek Langmuir özgül yüzey alanları ve ortalama gözenek yarı çapları bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre Bilecik-Deresakari zeolitinin klinoptilolit olduğu ve büyük boyutlu organik moleküller için moleküler elek davranışı göstereceği ve özgül yüzey alanlarının büyüklüğü nedeniyle iyi bir adsorbent olarak sanayi kuruluşlarında kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Doğal Zeolit, Karakterizasyon, X- Işını Kırınımı,
Adsorpsiyon İzotermeleri

ABSTRACT**MASTER OF SCIENCE THESIS****AYDAN ESKI****CHARACTERIZATION OF NATURAL ZEOLITE OF REGION
“BILECIK-DERESAKARI”
Physics Programme****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Science****Supervisor: Prof. ONDER ORHUN
2004, 102 Pages**

Turkey, which has an important place among the natural zeolite deposits in the world, has totally 50 milliard tons of natural zeolite reserves according to data of MTA. Bigadiç and Gördes regions are known as the important natural zeolite regions.

At this study, unit cell parameters have been obtained by analysing X-rays of the samples of lower, central and upper layers which are taken from this region. Furthermore, the analysis of scanning electron microscope (SEM) and differential thermal analysis (DTA) were carried out. By drawing adsorption isotherms, Langmuir specific surface areas and average pore radii were attained.

According to the results of this study, Zeolite of Bilecik-Deresakari region is clinoptilolite, performs an attitude of molecular sieve for the big organic molecules, because of its big specific surface area, this zeolite can be used as an adsorbent at the industrial estates.

Key Words: Natural Zeolites, Characterization, X- Ray Diffraction, Adsorption Isotherms

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	x
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Tanım ve Sınıflandırma.....	1
1.2 Kendileri ve Türevleri Olarak En Yaygın Kullanılan Doğal Zeolitler.....	10
1.2.1 Klinoptilolit	10
1.2.2 Şabazit.....	15
1.2.3 Mordenit.....	18
1.2.4 Analsim.....	20
1.3 Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	23
1.3.1 Kirlilik Kontrolü.....	23
1.3.1.1 Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi.....	23
1.3.1.2 Atık Suların Temizlenmesi.....	23
1.3.1.3 Baca Gazlarının Temizlenmesi.....	24
1.3.1.4 Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi.....	24
1.3.1.5 Oksijen Üretimi.....	24
1.3.1.6 Çöp Deponi Alanları.....	24
1.3.2 Enerji	25
1.3.2.1 Kömür İhtiyacı.....	25
1.3.2.2 Doğal Gazların Saflaştırılması.....	25
1.3.2.3 Güneş Enerjisinden Faydalanma.....	25
1.3.2.4 Petrol Ürünleri Üretimi.....	26

1.3.3 Tarım ve Hayvancılık.....	26
1.3.3.1 Gübereleme ve Toprak Hazırlaması.....	26
1.3.3.2 Tarımsal Mücadele.....	26
1.3.3.3 Toprak Kirliliğinin Kontrolü.....	26
1.3.3.4 Besicilik.....	27
1.3.3.5 Organik Atıkların Muamelesi.....	27
1.3.3.6 Su Kültürü.....	27
1.3.4 Maden ve Metalurji	27
1.3.4.1 Maden Yataklarının Aranması.....	27
1.3.4.2 Metalurji.....	28
1.3.5 Diğer Kullanım Alanları.....	28
1.3.5.1 Kağıt Endüstrisi.....	28
1.3.5.2 İnşaat Sektörü.....	28
1.3.5.3 Sağlık Sektörü.....	29
1.3.5.4 Deterjan Sektörü.....	29
1.4 Türkiye’de Durum.....	30
1.4.1 Türkiye’deki Zeolit Rezervleri.....	30
1.4.2 Türkiye’de Üretim.....	32
1.4.3 Türkiye’de Tüketim.....	32
2.ADSORPSİYON.....	34
2.1 Adsorpsiyon Tanımı.....	34
2.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon.....	36
2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	36
2.1.3 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	36
2.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	37
2.2.1 Henry Kanunu.....	37
2.2.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	38
2.2.3 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	39
2.2.4 BET İzoterm Denklemi.....	40

2.2.5 Polonyi Potansiyel Teorisi.....	41
2.2.6 Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) Denklemi.....	43
2.2.7 Kiselev Denklemi.....	46
2.2.8 Fowler Denklemi.....	47
2.2.9 De Boer-Lippens (BL) Denklemi.....	47
3.X IŞINLARI.....	50
3.1 X Işınları Spektrum Analizi.....	50
3.2 Bragg Yasası.....	50
3.3 X Işınları Spektroskopisi.....	51
3.4 Difraksiyon Yöntemleri.....	52
3.4.1 Laue Yöntemi.....	52
3.4.2 Döner Kristal Yöntemi.....	53
3.4.4 Toz Yöntemi.....	54
4.DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA).....	56
5.TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM).....	59
5.1 Taramalı Elektron Mikroskobunun Çalışma Prensibi.....	59
6.DENEYSEL ÇALIŞMA.....	61
6.1 Numunelerin Hazırlanması.....	61
6.2 Numunelerin X Işını Analizleri.....	63
6.2.1 Numunelerin Birim Hücre Parametrelerinin Elde Edilmesi.....	64
6.3 Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskop Analizleri (SEM).....	65
6.4 Numunelerin Diferansiyel Termal Analizleri (DTA).....	65
6.5 Doğal Zeolit Yoğunluklarının Tayini.....	66
6.6 Deresakarı Doğal Zeolitinin Langmuir Özgül Yüzey Alanlarının Tayini ve İzoterm Eğrilerinin Çizimi.....	66

7.DENEY SONUÇLARI	67
7.1 X Işını Analiz Sonuçları	67
7.1.1 Numunelerin Birim Hücre Hacimleri.....	67
7.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	68
7.3 Yoğunluk Tayini Sonuçları.....	69
7.4 Langmuir Özgül Yüzey Alanlarının Tayini ve İzoterm Eğrelirinin Çizimi.....	69
7.5 Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları	70
8.TARTIŞMA VE SONUÇ	71
9.KAYNAKLAR	76
10.EKLER	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1	:(a); Si^{+4} veya Al^{+3} İyonunun O^{-2} İyonları tarafından çevrelenerek oluşturduğu dört yüzlü $\text{O-O} = a\sqrt{2}$, $\text{Si-O} = a\sqrt{\frac{3}{2}}$. (b); Zeolitik yapıyı oluşturan dört yüzlülerin zincir bağlanmaları.....	2
1.2	: Zeolitlerin ikincil yapı birimleri.....	7
1.3	: Zeolitlerin iskelet yapıları.....	7
1.4	: Klinoptilolit'in şematik görünümü.....	12
1.5	: Klinoptilolit mineralinin şematik görünümü.....	13
1.6	: Klinoptilolit mineralinin SEM görüntüleri.....	14
1.7	: Şebazit mineralinin şematik görünümü.....	15
1.8	: Şebazit mineralinin SEM görüntüleri.....	16
1.9	: Mordenit mineralinin şematik görünümü.....	18
1.10	: Mordenit mineralinin SEM görüntüleri.....	19
1.11	: Analsim mineralinin şematik görünümü.....	20
1.12	: Analsim mineralinin SEM görüntüleri.....	21
2.1	: Adsorpsiyon olayına ilişkin bir model.....	34

2.2	: Birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanan kütlenin kısmi basınca bağlı değişimi.....	38
2.3	: BET izotermi.....	41
2.4	: Karbondioksitin bir aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi.....	42
2.5	: Karbondioksitin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için Polonyi karakteristik eğrisi	43
2.6	: DRK izotermi.....	45
2.7	: (a) Tabaka kalınlığının bağıl denge basıncı ile değişimini gösteren t eğrisi, (b) Makro gözenekli katılar için(1),kılcal yoğunlaşmanın olduğu mezo gözenekler için(2),mikro gözenekli katılar için(3) ve eş boyutlu mikro gözenekli katılar için (4) adsorpsiyon izotermi, (c) Verilen adsorpsiyon izoterminden çizilen $V_s - t$ de Boer - Lippens (BL) izotermi.....	48
3.1	: X-ışını spektrometresi.....	51
3.2	: Aliminyum kristalinin kübik (a) geçirme (b) geriye yansıma yöntemleriyle çekilen Laue fotoğrafları.....	52
2.4	: Laue lekelerinin geometrik yeri (a) geçirme yönteminde elipsler (b) geri yansıma yönteminde hiperboller	53
2.5	: (a) döner kristal yöntemi, (b) döner kristal yöntemiyle alınan görüntü.....	54

2.6	: (a) filmin gelen numuneye göre durumu, (b) film açıldığındaki durumu	55
2.7	: Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz.....	56
2.8	: Diferansiyel termal analiz sistemi, S, R ve M, sırasıyla örnek, referans ve fırın sıcaklığı kontrol termoçiftlerini gösterir.....	58
2.9	: Elektron mikroskobu	60
6.1	: Numunelerin alındığı alt tabakanın görüntüsü.....	61
6.2	: Numunelerin alındığı orta tabakanın görüntüsü.....	62
6.3	: Numunelerin alındığı üst tabakanın görüntüsü.....	62
6.4	: Numunelerin alındığı ocağın genel görüntüsü.....	63
6.5	: X-ışınları analiz cihazı.....	64
6.6	: Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	65
6.7	: Diferansiyel termal analiz cihazı (DTA).....	65
6.8	: Yüksek hızlı sorpsiyon analizörü.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1 : Doğal zeolitlerin sınıflandırılması ve fizikokimyasal özellikleri.....	3
1.2 : Klinoptilolit'e ait bazı bilgiler	10
1.3 : Şebazit'e ait bazı bilgiler.....	17
1.4 : Mordenit'e ait bazı bilgiler.....	19
1.5 : Analsim'e ait bazı bilgiler.....	22
1.6 : Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri.....	31
1.7 : Türkiye'de üretilen bazı ticari doğal zeolitler.....	33
7.1 : Bilecik- Deresakarı kliptonilolitinin birim hücre hacimleri.....	67
7.2 : Bilecik- Deresakarı yöresine ait zeolitik tüf numunelerinin içindeki oksit yüzdeleri.....	68
7.3 : Bilecik- Deresakarı yöresine ait zeolitik tüf numunelerinin içindeki element analiz sonuçları.....	69
8.1 : Deresakarı, Bigadiç ve Gördes yörelerine ait zeolitik tüflerin özellik yüzey alanları ve ortalama gözenek yarıçapları.....	72
8.2 : Bazı atomların ve iyonların yarıçapları.....	72
8.3 : Zeolitik tüf örnekleri içindeki oksit yüzdelerinin karşılaştırılması.....	73

8.4 : Zeolitik tuf örnekleri içindeki elementel analiz sonuçlarının Karşılaştırılması.....	74
---	----

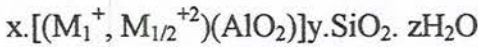
1. GİRİŞ

Bilecik-Deresakarı zeolit yatakları ile ilgili ulaşılabilen literatürde herhangi bir bilgiye rastlanamamıştır. Bu nedenle bu tezde bu yöre zeolitlerinin karakterizasyonu ve yapısı ile ilgili özellikler incelenerek bu özelliklere uygun kullanım alanlarının önerilmesi hedeflenmiştir.

1.1. Tanım ve Sınıflandırma

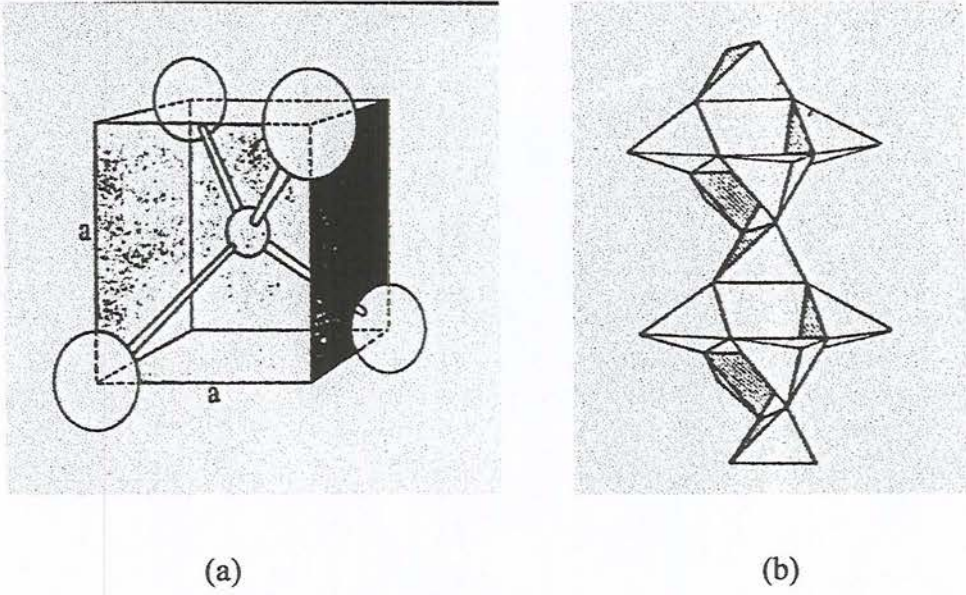
Zeolitler ilk kez 1756 yılında İsveçli mineralog Baron Cronstedt tarafından bulunmuştur. Zeolit kelime olarak "kaynayan taş (zeo-lithos)" anlamına gelmektedir. Alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alumina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir (İleri, 1978).

İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen;



genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M^{+1} alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur. Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüleridir. Bu birimde, merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al atomları, köşelerde ise oksijen atomları vardır (Yörükoğulları, 1997).

Bu dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzleşmeleri sonucu “ikincil yapı birimi” denilen tek veya çift- dörtlü, beşli ve altılı dörtyüzlülerden meydana gelmiş birimler oluşur (Şekil 2). Doğal zeolitlerin yapılarına göre sınıflandırılması, boşluk hacmi ve iyon değişim kapasitesi Çizelge 1 'de verilmiştir.



Şekil 1.1 : (a); Si^{+4} veya Al^{+3} iyonunun O^{-2} iyonları tarafından çevrelenerek oluşturduğu dörtyüzlü $\text{O-O}=a\sqrt{2}$, $\text{Si-O}=a\sqrt{3/2}$. (b); Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Dyer,1988).

Tablo 1.1 : Doğal zeolitlerin sınıflandırılması ve fizikokimyasal özellikleri (Dyer, 1988)

İsim	Formül	Boşluk Kısım (%)	Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (A)	Isıl Kararlılık	İyon Değiştirme Kapasitesi (meq/g)	Özgül Ağırlık	Çerçeve Yoğunluğu (g/cc)	Açıklamalar
Analsim [Tek 4-halkalı] (Gismondin, Roggianit, Wairikit,)	$Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96}) \cdot 16H_2O$	18	2.6	Yüksek	4.54	2.24-2.29	1.85	Sedimenter kayaçlarda bulunur
Şabazit [Çift 6-halkalı] (ZeolitX, zeolit, Wilhendersonit,)	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 18H_2O$	47	3.7x4.2	“	3.84	2.05-2.10	1.45	“

Tablo 1.1 : Doğal zeolitlerin sınıflandırılması ve fizikokimyasal özellikleri

Klinoptilolit [Kompleks 4-4-1] (T ₁₀ O ₂₀ ,Brevsterit,)	(Na ₃ .K ₃)(Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂). 24H ₂ O	34	3.9x5.4	“	2.16	2.16	-	“
Erionit [Tek 6-halkalı] (offretit, Omega,)	(Na,Ca,K) ₉ (Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂).27H ₂ O	35	3.6x5.2	“	3.12	2.02-2.08	1.51	“
Faujasit [Çift 6-halkalı] (Gmelinit, zeolitL)	Na ₅₈ (Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄). 24H ₂ O	47	7.4	“	3.39	-	1.27	“
Ferrierit [Kompleks 5-1]	(Na ₂ Mg ₂)(Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂). 18H ₂ O	28	4.3x5.5 3.4x4.8	“	2.33	-	-	“

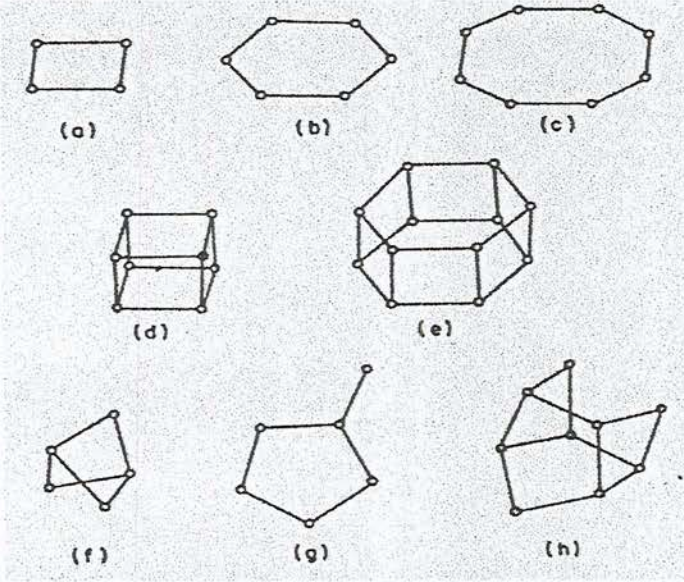
Tablo 1.1 : Doğal zeolitlerin sınıflandırılması ve fizikokimyasal özellikleri

Hölandit [Kompleks 4-4-1]	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	4.0x5.5 4.4x7.2 4.1x4.7	Düşük	2.91	2.18-2.20	1.69	“
Lamontit [Tek 4-halkalı] (Harmatom)	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	34	4.6x6.3	Düşük	4.25	2.20-2.30	-	“
Mordenit [Kompleks 5-1] (T_8O_{16} , Epistilbit, Bikitait, Dakiardit)	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2.9x5.7 6.7x7.0	Yüksek	2.29	2.12-2.15	1.70	“
Natrolit [Kompleks 4-1] (T_5O_{10} , Tomsonit, Mesolit, Skolesit,)	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	23	2.6x3.9	Düşük	5.26	2.20-2.26	1.76	“

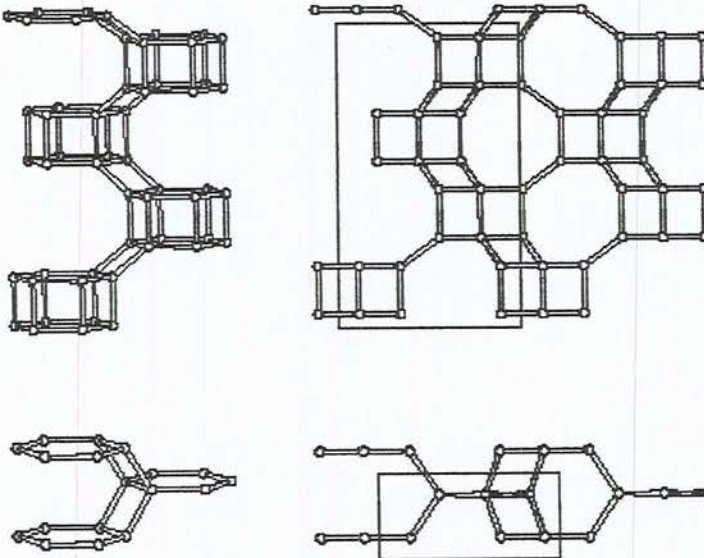
Tablo 1.1 : Doğal zeolitlerin sınıflandırılması ve fizikokimyasal özellikleri

Filipsit [Tek 4-halkalı] (Roggianit, Leonhardit)	$(\text{NaK})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	31	4.2x4.4 2.8x4.8 3.3	Orta	3.31	2.15-2.20	1.58	“
Stilbit [Kompleks 4-4-1] (Barrerit)	$\text{Ca}_5(\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	39	4.1x6.2	“	-	2.10-2.20	1.64	Yapay
Zeolit A [Çift 4-halkalı] [Paulingit, Mazzit, Merlionit)	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	47	4.2	Yüksek	5.48	1.99	1.27	“

İkincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli çokyüzlüler (polihedralar) ve sonuçta bu çokyüzlülerin bileşimi ile, zeolitlerin üç boyutlu boşluklu, iskelet yapıları ortaya (Şekil 1.3) çıkar.



Şekil 1.2: Zeolitlerin ikincil yapı birimleri



Şekil 1.3: Zeolitlerin iskelet yapıları

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çok yüzlülerin arasındaki boşluklardır. Yapı içinde tek tip kanal olabileceği gibi, farklı boyutlu birkaç tip kanal da bulunabilir. Zeolit yapısındaki boşluk ve kanallarda katyonlar ve su molekülleri bulunur (Dyer,1988). Zeolit mineral türleri arasında katyonların yerleri farklılık gösterir. Bazı katyonlar ise kolay değiştirilemeyen yerlerde, yani çok yüzlü yapı içindedir ve bunlar iyon değişiminde rol almazlar. Yapıdaki su molekülleri genellikle 150-200 °C arasında kristal suyu ise 700 °C de dehidrasyon sonucunda yapıyı terk ederler. Ancak, bu sıcaklıkta suyunu kaybeden zeolitik yapı iskeleti bozulmaz. Su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk artırılması mümkündür (Yörükoğulları,2002).

Zeolitleşmeyi denetleyen faktörler; temel yapı birimini oluşturan kimyasal bileşikler ve düzenlenişi, yapının mineralojik bileşimi, porozitesi, permabilitesi, ortam sıcaklığı, ortam basıncı, temas halinde bulunduğu sıvıların özellikleridir (pH, tuzluluk, v.b.). Volkanik camların çözünmesi ile oluşan çözeltiden, çeşitli faz dönüşümleri ile zeolitler oluşmaktadır. Örneğin, killerin ve küllerin zeolite dönüşmesi ile çeşitli türler oluşabilmektedir. Özellikle volkanik küllerin zeolit içerdikleri gelişen analiz teknikleri ile sonradan anlaşılmıştır. Alkali iyonlarını içeren göllerde ve sıcak yeraltı sularında da çökelti şeklinde zeolit oluşumlarına rastlanmıştır.

Zeolit yataklarının oluşumları, ortamlarına göre şu gruplarda toplanabilir.

-Suyu tuzlu göllerde, volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.

-Tatlı veya tuzlu göllerde volkanik malzemenin birikip, göl içindeki diğer kimyasallarla reaksiyona girmesi sonucu oluşan yataklar.

-Kıyıda veya deniz derinliklerinde volkanik malzemenin reaksiyonu ile oluşan yataklar.

-Gömülme başkalaşımı ile Al-Si'li malzemelerden çökelme yolu ile oluşan zeolitler.

-Hidrotermal sıcak su kaynaklarının Al-Si'li malzemeye etkisi ile oluşan zeolitler.

-İkincil zaman tortulları arasında oluşan zeolitler (Mumpton, 1986).

1.2. Kendileri Ve Türevleri Olarak En Yaygın Kullanılan Doğal Zeolitler

1.2.1. Klinoptilolit:

Klinoptilolit en çok bilinen değil ama en yararlı olan doğal zeolittir. Klinoptilolit, moleküler elek, gaz absorplayıcı, yem katkı maddesi, koku kontrol malzemesi ve su filtresi olarak içme ve akvaryum sularında kullanılmaktadır. Klinoptilolit, büyük gözenek hacmi, uçtaki sıcaklıklara dayanıklılığı, kimyasal olarak nötral ana yapısı nedeni ile yukarıdaki uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Yem içindeki mikroplar, küller ve mikroskobik parazitler tarafından üretilen toksinleri adsorplayarak, yemlerin daha verimli olmasını sağlar. Aynı şekilde tükettiğimiz yiyeceklerde de denenmektedir. Klinoptilolite ait bazı bilgiler Çizelge 1.2'de verilmektedir.

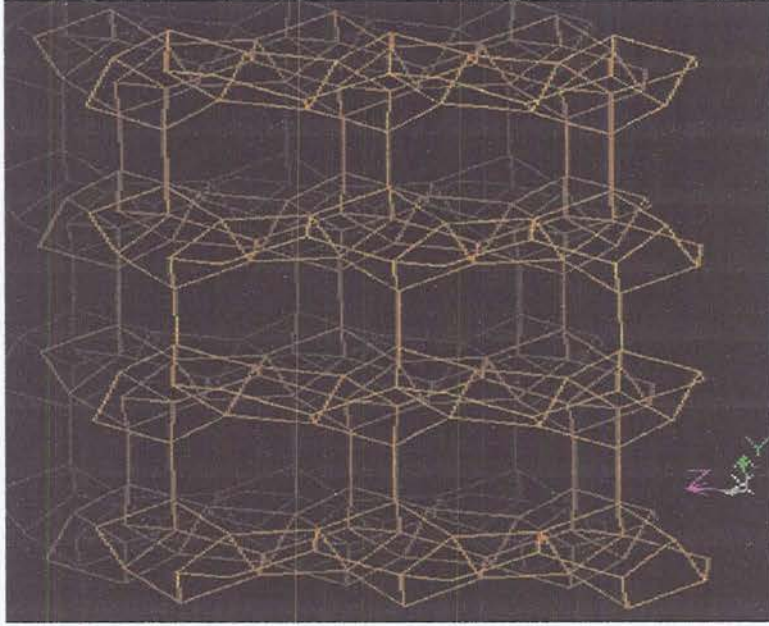
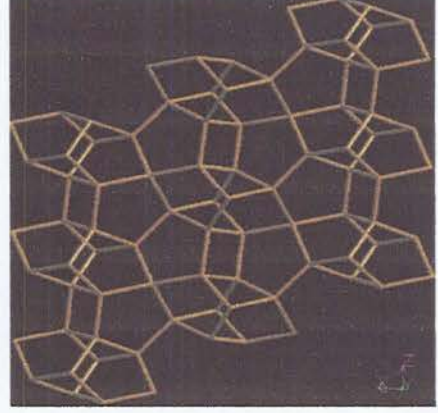
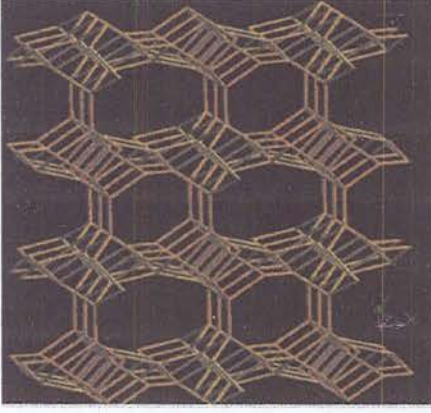
Çizelge 1.2 : Klinoptilolite ait bazı bilgiler

Kimyasal Formülü	$(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$ Hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum alüminasilikat $(Na_3.K_3)(Al_6Si_{30}O_{72}).24H_2O$
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tektosilikat
Grubu	Zeolit (Heulandite)
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı, açık kahverengi ve uçuk yeşil
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarısaydam
Kristal sistemi	Mono klinik 2 / m
Sertliği	3.5 – 4 (yüzeyde daha yumuşak)
Yoğunluk	Yaklaşık 2.2 g/cm^3
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, adsorban, su arıtma

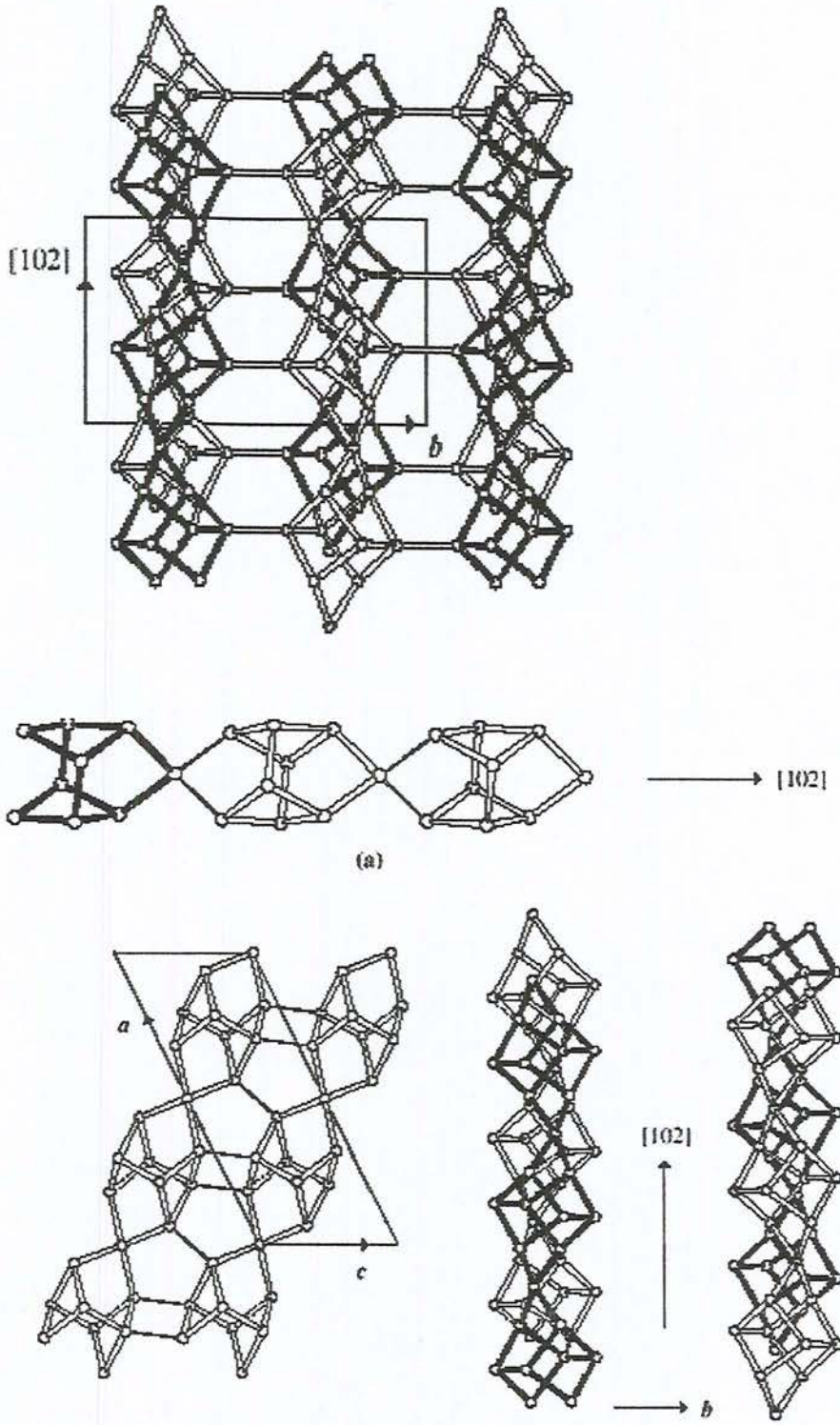
Birlikte olduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit, hektorit, kuvars apofilit, opal, kil, pirit, halit, mordenit, heulandit, şabazit, analsim, erionit, terrerit, harmotome, dachiardite, filipsit ve çeşitli borat mineralleri
Bulunduğu yerler	A.B.D.(Arizona, Nevada, Washington, Kaliforniya), Avusturya, Bulgaristan, Kolombiya, Kanada, Almanya, İtalya, Japonya, Yeni Zelanda, Çin, Hindistan, Türkiye (Bigadiç, Gördes)

Klinoptilolit, amonyak ve diğer toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplamaktadır. Klinoptilolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi (devitrification) şeklinde, volkanik cam ve tüflerden yada volkanik küllerden oluşmaktadır. Camsı yapılar, yüksek sıcaklıkta tuzlu sularla reaksiyona girince devitrifikasyon oluşumu gerçekleşir. Klinoptilolit volkanik kayalar içinde de bazalt, rilyolit ve andesit şeklinde oluşmaktadır. Klinoptilolit'in Latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristalleşmektedir.

Klinoptilolit, heulandit ile çok yakın iki minarel türüdür ve birbirlerine karıştırılmaktadır. Farklılıkları, klinoptilolitin potasyum miktarının bir miktar daha yüksek, silis miktarının ise çok az fazla olmasıdır. Bazı mineraloglar ikisinin aynı mineral olarak değerlendirilmesi gerektiğini savunmaktadır. Bu minerallere ait şematik görünüşler Şekil 1.4 ve Şekil 1.5'de verilmektedir.



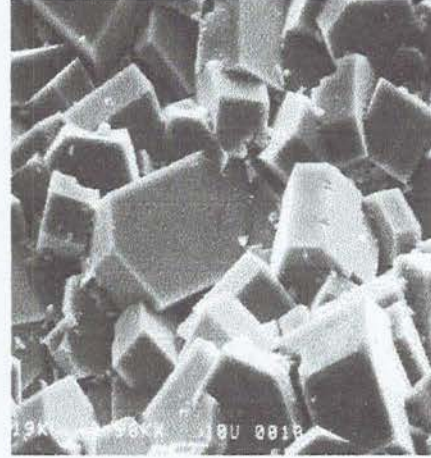
Şekil 1.4 : Klinoptilolit'in şematik görünümü



Şekil 1.5 : Klinoptilolit mineralinin şematik görünümleri

Klinoptilolitinin yapısı heulandite çok benzemekte ve tabakalı yapıdadır. Her ikisi de tektosilikat yapısındadır ve her oksijen ya silis veya alüminyum iyonu ile

çevrilmiştir. $\frac{Al + Si}{O} = \frac{1}{2}$ 'dir. Klinoptilolit mineraline ait elektron mikroskop görüntüleri Şekil 1.6 'de verilmektedir.

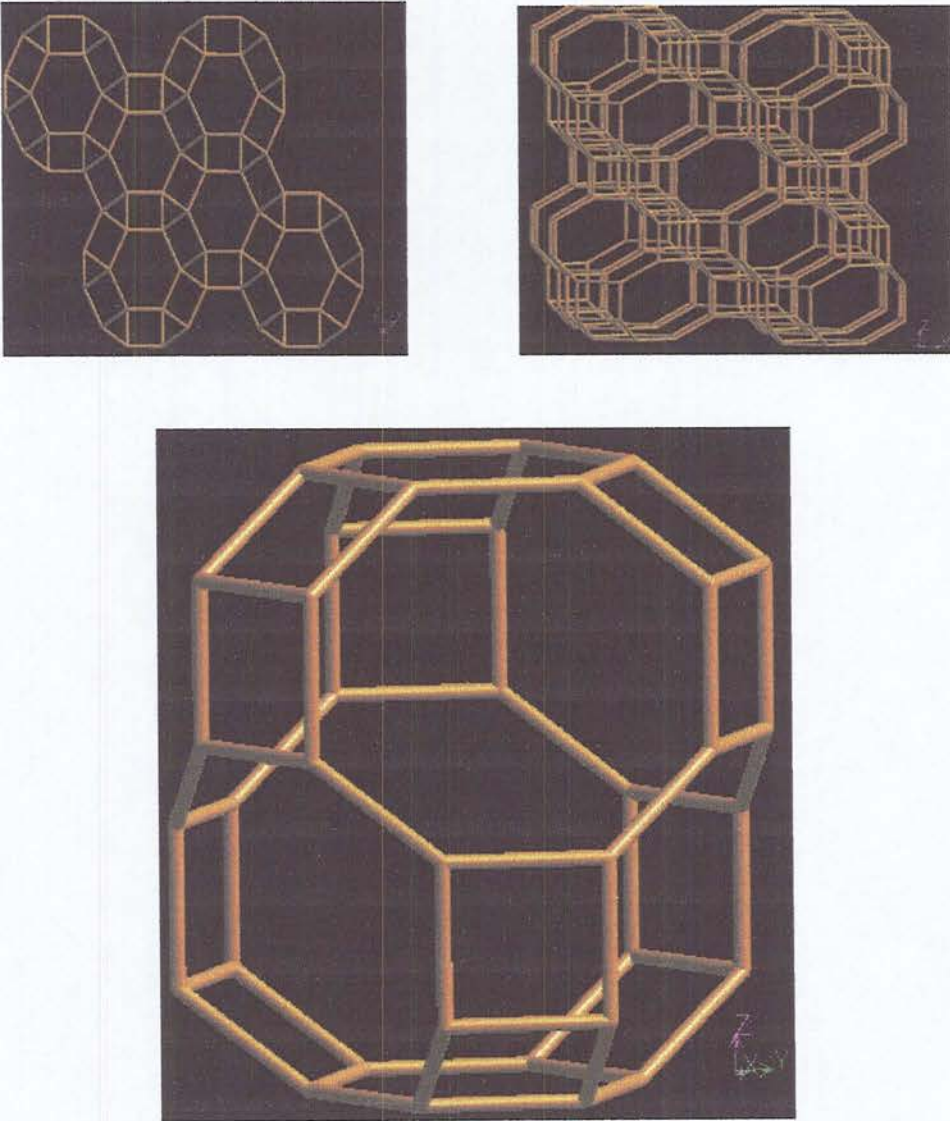


Şekil 1.6 : Klinoptilolit mineralinin SEM görüntüleri

Tabakalar birbirlerine birkaç yerinden bağlıdır ve araları oldukça açıktır. Tabakalar 8-10 kenarlı açık halkalardan oluşmaktadır. Bu halkalar, istiflenerek tabakalar oluşturur. Tabakalar da istiflenerek kristal içindeki kanal ve boşlukları oluştururlar. Kanalların boyutları, bazı molekülleri geçirip bazılarını geçirmediği için moleküler elek görevi görmektedir. **Zeolitin yapısı bir evin yapısı gibidir. Evin yapısındaki gibi zeolitin yapısında da kapılar, pencereler, duvarlar ve tavan vardır. Evin içindeki eşyalar ve insanların yerini de su ve iyonlar almıştır.** Bunlar zaman zaman yapıdan çıkar ve tekrar yapıya girerler (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

1.2.2. Şabazit

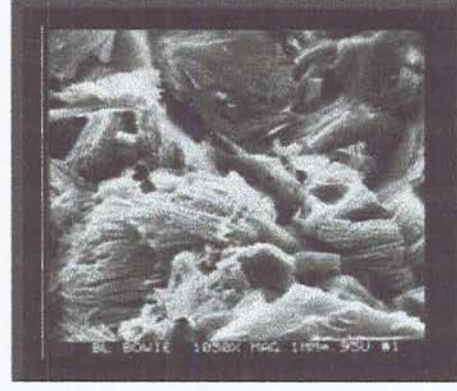
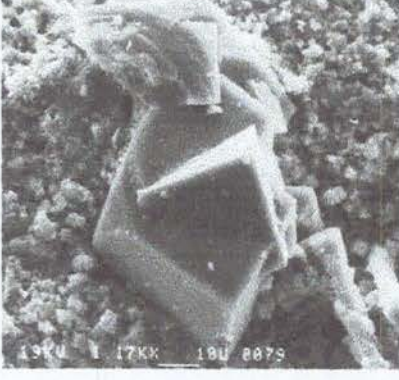
Şabazit, az rastlanan zeolitlerdendir. Volkanik kayalardan donmuş kabarcıklardan oluşmaktadır. Oluşum sırasında bir miktar başkalaşım da geçirmektedir. Şabazit hidrotermal yataklarda çökme şeklinde de oluşmaktadır. Ancak iyi kristalleşmiş durumda değildir. Hindistan'daki zeolit türleri daha çok şabazittir. Oyuk şeklinde görünen boşluklar, minerallerin sınıflandırılmasında kullanılabilir. Şabazit mineralinin şematik görünümü Şekil 1.7'de, elektron mikroskop görüntüleri Şekil 1.8 'de verilmektedir.



Şekil 1.7 : Şabazit mineralinin şematik görünümü

Çizelge 1.3 : Şabazit'e ait bazı bilgiler

Kimyasal Formülü	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hidrate kalsiyum alüminyum silikat $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tektosilikatlar
Grubu	Zeolitler
Rengi	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı kahverengi
Parlaklığı	Camsı (vitreous)
Işık geçirgenliği	Saydam, yarı saydam
Kristal sistemi	Trigonal; çubuksu 3/2m
Sertliği	4-5
Yoğunluk	Yaklaşık 2.0-2.2 g/cm^3
Kullanımı	Mineral örneği, kimyasal filtre, asite karşı dirençli ortamlarda kullanılır.
Birlikte olduğu mineraller	Kuars, kalsit, skolesit, apofillit, natrolit, heulandit, stilbit
Bulunduğu yerler	Hindistan, İrlanda, Kolombiya, Oregan-ABD, Yeni Zelanda, Almanya, İsviçre



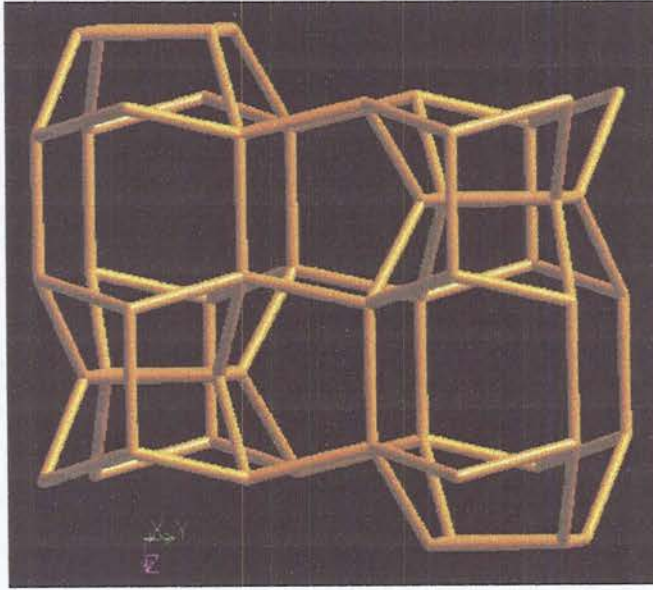
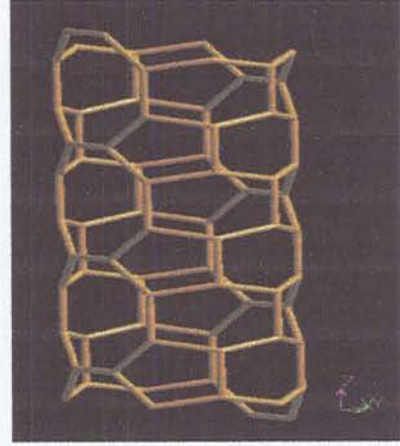
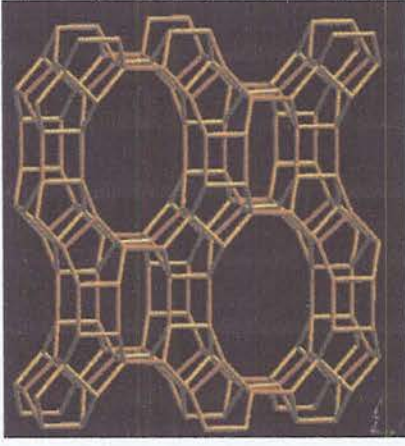
Şekil 1.8 : Şabazit mineralinin SEM görüntüleri

Şabazit kristali rombohedral yapıdadır. Rombohedral esas olarak sıkı paketlenmiş küb şeklindedir. Bununla birlikte şabazit rombohedronları sıkı paketlenmiş değildir. Kristal yüzeyler arasındaki açı yaklaşık 90° dir. Şabazit kristalleri bu nedenle kübik veya kübikimsi yapıdadır.

Şabazit yapısı tipik zeolit açıklıklarına sahiptir. Büyük moleküllerin boşluklara girmesine izin verirler. Yapı ucu açık kanallar içerir. Bu nedenle su ve büyük moleküller yapı içinde kolaylıkla gezebilir. Bu kanalların boyutlarının içeri girecek moleküllerin boyutlarına uygun olması gereklidir, aksi takdirde adsorplanamazlar bu özelliklerinden dolayı moleküller elek görevini üstlenmektedirler. Bazı iyon ve moleküllerin geçmesine izin vermediklerinden kimyasal karışımların ayrışmasına yardımcı olurlar. Şabazite ait bazı bilgiler Çizelge 1.3'de verilmektedir (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

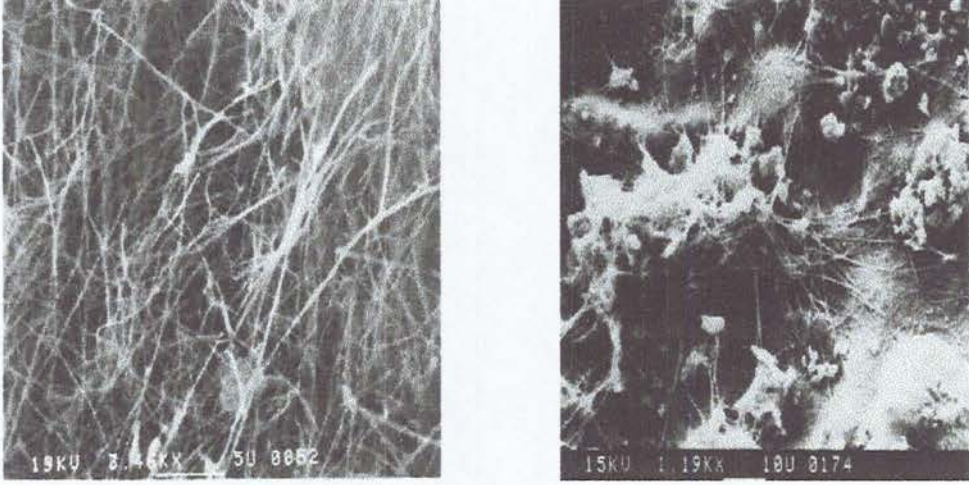
1.2.3. Mordenit

Mordenit en nadir bulunan türdür. Ama çok geniş bölgelere dağılmış bir zeolit türüdür. Zeolit mineralleri içinde popüler bir gruptur. Koleksiyoncular için çok çeşitli renklerde, kristal yapıda ve güzellikte olanları vardır. Mordenit mineralinin şematik görünümü Şekil 1.9'da görülmektedir.



Şekil 1.9 : Mordenit mineralinin şematik görünüm

Mordenit'e ait bazı bilgiler Çizelge 1.4 'de verilmektedir. Mordenit mineralinin elektron mikroskopisi görüntüleri Şekil 1.10 'de görülmektedir (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).



Şekil 1.10 : Mordenit mineralinin SEM görüntüleri

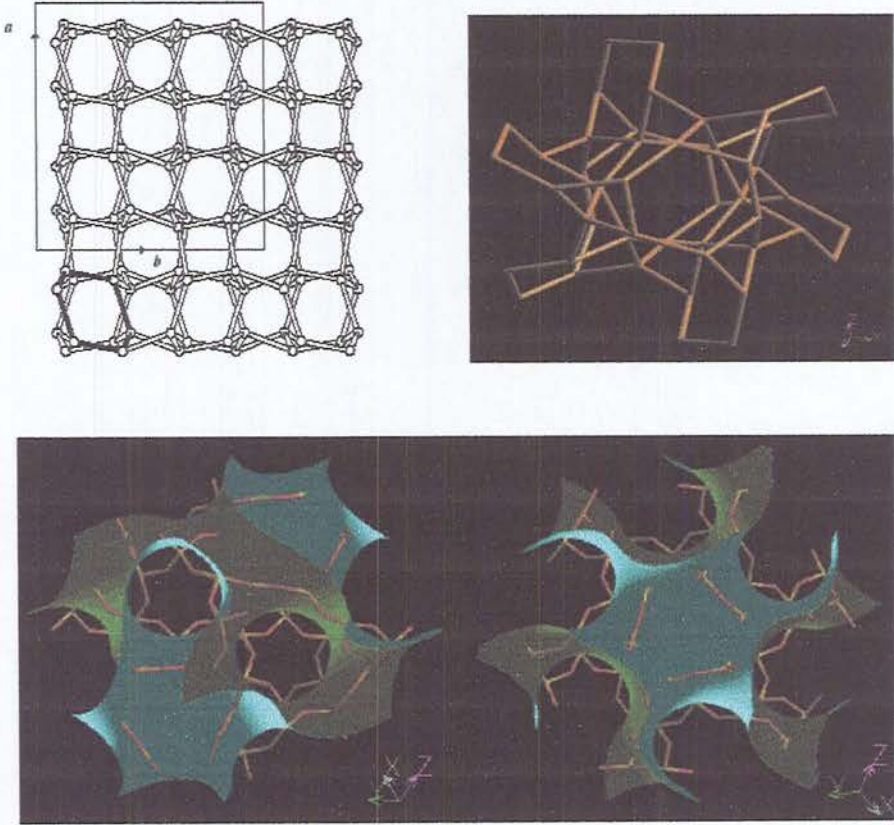
Çizelge 1.4 : Mordenit'e ait bazı bilgiler

Kimyasal Formülü	$(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$, Hidrate, kalsiyum, sodyum potasyum alüminyum silikat $Na_8 (Al_8Si_{20}O_{96}) \cdot 24H_2O$
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tektosilikatlar
Grubu	Zeolitler
Rengi	Renksiz, beyaz, sarı ve kırmızı
Parlaklığı	Camsı, ipeksi ve inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarı saydam
Sertliği	4-5

Yoğunluk	Yaklaşık 2.1 g/cm ³
Kullanımı	Mineral örneği, moleküler elek
Birlikte olduğu mineraller	Kuvarts, kalsit, şabazit, natralit, heulandit, stilbit.
Bulunduğu yerler	Kanada, Arizona-ABD, İtalya, Hindistan

1.2.4. Analsim

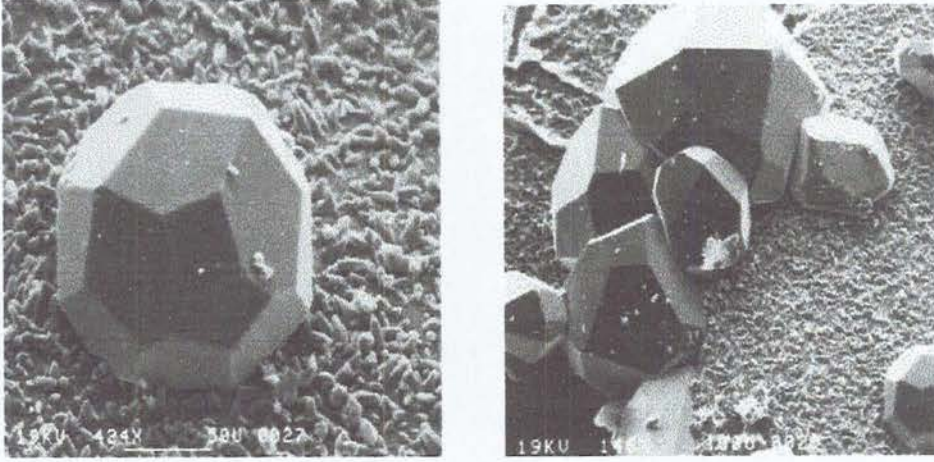
Analsim düzgün yapılı, trapezohedron şeklindedir. Trapezohedron 24 adet deltoid şeklinde yüzeyleri olan, ve tek oktahedron yüzeylerinin üçte biri diğer oktahedron yüzeyi tarafından örtülmüş yapıdadır. Analsim mineralinin şematik görünümü Şekil 1.11 'de verilmektedir.



Şekil 1.11 : Analsim mineralinin şematik görünümü

Bazı durumlarda analsimi kil minerallerinden (garnet ve leucite) ayırmak kolaydır. Garnet daha serttir ve genellikle daha renklidir. Leucite daha düşük yoğunlukta ve daha mattır. Leucite analsim kayalarının içinde masif kristal olmayan bölgelerde gömülü olarak bulunmaktadır. Volkanik kayaların boşluğunda diğer mineraller ile birlikte bulunmaktadır.

Analsim ($\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), genellikle leucite (KAlSi_2O_6) ile birlikte bulunur. Leucite kil mineralleri grubunun bir üyesidir. Kil grubu minerallerinin kimyasal formülleri alkali kil grubununkine benzer, fakat SiO_2 içeriği daha azdır. Kil grubu silisce fakir volkanik kayalıklarda analsimle birlikte bulunur. Bu nedenle analsim bazen kil grubunda sınıflandırılır. Analsim'e ait bazı bilgiler Çizelge 1.5 'de ve elektron mikroskop görüntüleri ise Şekil 1.12'de verilmektedir (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).



Şekil 1.12 : Analsim mineralinin SEM görüntüleri

Çizelge 1.5 : Analsime ait bazı bilgiler

Kimyasal Formülü	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Hidrate sodyum aliminyum silikat $\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tektosilikat
Grubu	Zeolitler
Rengi	Saydam, beyaz, gri, yeşilimsi, mavimsi, kırmızımsı, hafif renkler
Parlaklığı	Camsı
Işık geçirgenliği	Saydam, yarı saydam
Kristal sistemi	İzometrik 4/m
Sertliği	5-5.5
Özgül ağırlığı	Yaklaşık 3.2 g/cm^3
Kullanımı	Mineral örneği, moleküler elek
Birlikte olduğu mineraller	Kuvarts, kalsit, serandite, apophyllite, natrolite, stilbite, heulandite, diğer zeolitler
Bulunduğu yerler	Kanada, İzlanda, ABD, İsviçre

1.3. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişimi yapabilme, adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel ham madde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden biri veya birden fazlasının istendiği kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir (Yücel, 1987).

1.3.1. Kirlilik Kontrolü:

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.3.1.1- Radyoaktif atıkların temizlenmesi; nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır (Faghihian, Marageh ve Kazamian, 1999).

1.3.1.2- Atık suların temizlenmesi; şehir ve endüstri tesislerin atık sularında bulunan azot, balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmanın yanı sıra bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{+2} , NH_4^{+1}) zeolitler tarafından tutulmaktadır. ABD'de klinoptilolit kullanılarak atık sulardaki amonyum %99 oranında temizlenmektedir. Bu konudaki çalışmayı 1974'de Chelischev, Hashimoto ve Yoshida yapmıştır.

Ayrıca sulama ve sel suları, azotlu gübreler ve hayvan dışkıları içeriğinden, nehir ve gölleri kirletmektedir. Bunu önlemek için doğal ve suni gübreler, klinoptilolitle karıştırılarak kullanıldığında azotun fazlası tutularak zararsız hale getirilmekte ve gübre kullanımında tasarruf sağlanmaktadır (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

1.3.1.3- Baca gazlarının temizlenmesi; petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂ , SO₂ ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur(Orhun, 1997).

1.3.1.4- Petrol sızıntılarının temizlenmesi; kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 gr/cm³ ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır. Bu çalışma Körfez savaşında denize dökülen petrolün temizlenmesinde kullanılmıştır (VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, 1996).

1.3.1.5- Oksijen üretimi; yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle sabazit de kullanılabilirliği görülmektedir (Galli, Gattordi, 1985).

1.3.1.6- Çöp deponi alanları; düzenli çöp deponi alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir.

Bunun için genelde geçirgenliği az olan killer kullanılmaktadır. Killerin zamanla şişerek jelleşmeleri ve asit ortamlardan etkilenmeleri nedeniyle problem yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar bentonit türü killerle zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığı hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolitler sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak filtre görevi görmektedir(Aydemir, 1999).

1.3.2.Enerji:

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrolün yanı sıra nükleer ve güneş enerjisi gibi kaynaklarda kullanılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.3.2.1- Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO₂'nin yanında patlayıcı özellikteki NO ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir. Ancak yaygın değildir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.3.2.2- Doğal gazların saflaştırılması; zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlardan CO₂'in uzaklaştırılmasında kullanılır (Yörükoğulları, Orhun, 2000).

1.3.2.3- Güneş enerjisinden faydalanma; zeolitlerin sıcaklığa bağılı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve sabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir(Yörükoğulları, 2002).

1.3.2.4- Petrol ürünleri üretimi; burada genellikle, adsorbsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleo ortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonun da bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Tabii gazlardan su ve CO₂; mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir (Yücel,1987).

1.3.3. Tarım ve Hayvancılık:

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğini kontrol etmek ve toprağın pH'nin yükseltilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.3.3.1- Gübreleme ve toprak hazırlanması; doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlenmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.3.3.2- Tarımsal mücadele; doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadele ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır (Taşal,1991).

1.3.3.3- Toprak kirliliğinin kontrolü; doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında aynı zamanda da beslenme zincirinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin

söz konusu olduğu topraklara ilave edilerek bitki tarafından alınan S^{90} miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır (Yücel,1987).

1.3.3.4- Besicilik; yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcalar klinoptilolit ve modernittir (Kleiner, Mestric, Zadro, Breljak ve Janda, 2001).

1.3.3.5- Organik atıkların muamelesi; bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır (VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, 1996).

1.3.3.6- Su kültürü; göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır (Acar, 1998).

1.3.4. Madencilik ve Metalurji :

1.3.4.1- Maden yataklarının aranması; volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşılarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

1.3.4.2- Metalurji; çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometaroji sanayisinin de CaCO_3 ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir (Çetinel, 1993).

1.3.5. Diğer Kullanım Alanları

1.3.5.1- Kağıt endüstrisi; yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit (-10) mikrona kadar öğütüldüğünde aşındırma endeksi %3'den az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kağıda göre çok daha hafif kağıt üretimi mümkündür (VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, 1996).

1.3.5.2- İnşaat sektörü; puzzolan çimento ve beton, zeolitik tüf yatakları, bir çok ülkede puzzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ürününün daima yer altı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmektedir (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

Boyutlandırılmış taş: Zeolitik tüfler, düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı -sağlam yapıdırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar. Bir çok ülkede uzun yıllar bu amaçla kullanılan devitrifiye volkanik küller ve değişime uğramış tüflerin zeolit içerikli olduğu son yıllarda anlaşılmıştır (Sariz, Nuhoğlu, 1992). Bu konudaki çalışmalar Türkiye de

Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümünde Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından yürütülmektedir.

1.3.5.3- Sağlık sektörü; doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolitin flörürlü dış macunlarında parlatici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Çetinel, 1993). Klinoptilolitler Küba'da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu konuda alınmış patentleri bulunmaktadır. Kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için toz olarak kullanılmaktadır. Ayrıca böbrek hastalarının tedavisinde de kullanılmaktadır (Taşal, 1991).

1.3.5.4- Deterjan sektörü; çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak zeolitler fosfatlarının yerine kullanılmaktadır (Orhun, 1997).

1.4. Türkiye’de Durum

1.4.1. Türkiye'deki Zeolit Rezervleri

Ülkemiz doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına rağmen, ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpaazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volcano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır (VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı,1996).

Türkiye’de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahasıdır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tuf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye’nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv 1995 yılında tahmin edilmiştir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir (Yıldırım,2003). Türkiye’deki doğal zeolitler, mineral türleri ile birlikte Çizelge 1.6 ‘da verilmektedir.

Çizelge 1.6 : Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri

Yörelere	Mineral Bileşimler
Gördes-Manisa	Holandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç- Balıkesir.	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts,
Emet- Kütahya.	Muskovit, Şabazit, Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Kırka- Eskişehir.	Klinoptilolit, Analsim
MustafaKemalPaşa- Bursa.	Holandit, Klinoptilolit, Filipisit
Keşan-Enez-Edirne.	Holandit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü-Edirne.	Mordenit, Klinoptilolit
Gelibolu- Çanakkale, Beypazarı-Ankara, Şile- İstanbul, Urla- İzmir, Karamürsel- Yalova.	Klinoptilolit
Gediz- Kütahya.	Analsim, Klinoptilolit, Wairakit, Şabazit
Şaphane- Kütahya.	Analsim, Klinoptilolit
Ürgüp-Nevşehir, Kalecik- Ankara, Polatlı-Ayaş- Nallıhan-Çayırhan, Sandıklı- Afyon.	Analsim
Çankırı-Çorum-Şabanözü.	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit
Yağmurlu-Manisa.	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Foça,-İzmir	Klinoptilolit, Holandit, Kuvarts, Mikroklin, Kalsit
Çeşme- İzmir.	Klinoptilolit, Holandit, Mikroklin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Holandit, Şabazit,
Gölcük- Isparta.	Şabazit,
Bilecik- Deresakarı	Analsim, Klinoptilolit

Türkiye’de bilinen zeolit yöreleri ve bileşimleri ile ilgili detaylı bir çalışma ‘Türkiye’nin Doğal Zeolit Kaynaklarının Teknolojik Değerlendirilmesi’ başlığı altında TÜBİTAK-DPT desteği ile yapılmıştır. 1995 yılına kadar Türkiye’de doğal zeolit üretiminin 1 000 ton/yılın altında olduğu belirlenmiştir. Bunun en önemli nedeni zeolitlerin yapı ve bileşim farklılıkları nedeni ile hangi amaçla üretilip pazarlanacağına iyi belirlenmemiş olduğudur.

Doğal zeolit yatakları rezervlerinin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Tüketimin ise yok denecek kadar az olmasının bilgi ve bilgi akışının eksikliğinden kaynaklandığı bu raporda belirtilmiştir. Doğal zeolitlerin maden çıktı maliyetleri 10-50 \$/ton arasında değişmektedir(VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı,1996).

1.4.2. Türkiye’de Üretim

Türkiye’deki yatakların büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır. Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi hızla gelişmekte ise de ülkemizde henüz çok azdır.

1.4.3. Türkiye’de Tüketim

Türkiye’de zeolit tüketimi ile ilgili yeterli veri elde edilmemiştir. Ancak Bigadiç ve Lalapaşa yörelerinde üretilen zeolitik tüfler, tras olarak çimento fabrikalarında kullanılmaktadır. Örneğin Eskişehir Çukurhisar çimento fabrikası Bilecik-Deresakarı yöresinden sağlanan doğal zeolitler tras olarak kullanılmaktadır. Yapıtaşı ve başka amaçlı zeolit tuf kullanımı henüz Türkiye’de çok azdır.

Ülkemizde halen Gördes’deki (Manisa) iki bölgede (Softalar ve Dedetepe) özel sektöre ait iki şirket kısıtlı ölçülerde zeolit madenciliği yapmaktadır. Bu şirketler:

-Incal Biyoteknoloji, Madenciligi, Kimya San. ve Tic. Ltd., İzmir

-Enli Madencilik, İzmir

'dir. Bu firmalarca üretilen ticari doğal zeolitlere ilişkin bazı bilgiler Çizelge 1.7 de verilmektedir.

Çizelge 1.7 : Türkiye'de üretilen bazı ticari doğal zeolitler

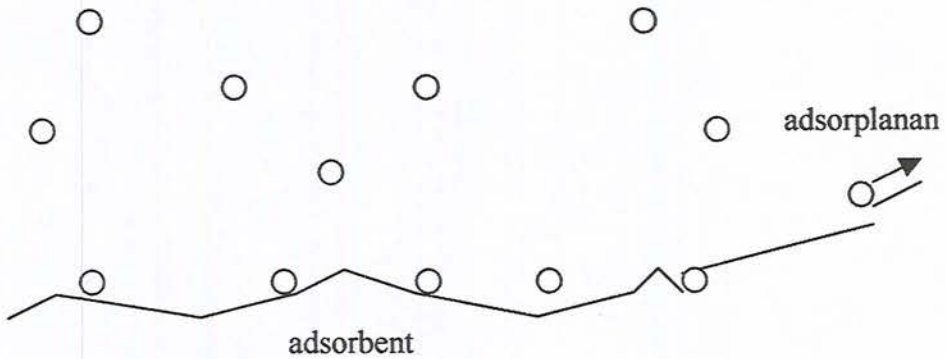
Ticari İsim	Kullanım Yeri	Boyut (µm)	Fiyat (\$/ton)
Zeta	Hayvan altlığı	2.5-3.5	70
Natmin 9000	Yem katkısı	0-0.7	85
NMF 9000	Gübre katkısı	1.5-7.0	80
Filter Clino	Filtrasyon, atık su	2.5-3.5	75
		5.0-7.0	75
		15.0-16.0	75

Doğal zeolit mineralleri (özellikle klinoptilolit, mordenit, şabazit ve analsim) gün geçtikçe daha fazla kullanım alanı için aranılan endüstriyel hammadde durumundadır. Uygulama alanları itibari ile bir çok sektörü ilgilendirirler. Zeolitler gerek bilimsel çalışmalar gerekse ticari uygulamalar açısından yer-bilimleri, fizik, kimya, ziraat, hayvancılık, inşaat disiplinlerinin ve hatta tıbbın ilgi alanındadır (Kocakuşak, Savaşçı ve Ayok, 2001).

2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyon Tanımı

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişimin den farklıdır. Dolayısıyla katı veya sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Yüzey tarafından tutunma, moleküller arası kuvvetlerin ani değişiminden dolayı her türlü ara yüzeyde (katı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-sıvı) meydana gelebilir. Tutucu yüzey (adsorplayıcı) katı veya sıvı yüzey tarafından tutulan (adsorplanan) ise gaz veya sıvı olabilir. Böylece gaz veya sıvı fazdan katı faza veya sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon meydana gelir. Genellikle bu tutunma sıvı ara yüzeyinde olursa, sıvı içerisinde difüzyon yoluyla taşınım ile tutunan madde sıvı yığını içine yayılabilir. Bu olay absorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyon olayı genellikle katı yüzeyine sıvı veya gaz moleküllerinin tutunması şeklinde olur. Adsorpsiyon, malzeme(lerin) derişiminin katı yüzeyinde yığın değişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir. Yüzeyde tutunan malzemeye "adsorblanan" ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya "adsorbent" ismi verilmektedir. Bu noktada belirtilmelidir ki adsorpsiyon bir yüzey olayı olup, absorpsiyon ile karıştırılmamalıdır.



Şekil 2.1 : Adsorpsiyon olayına ilişkin bir model.

Adsorpsiyonda malzeme yüzey üzerinde tutulurken (genellikle sıvı yüzeyinde), absorpsiyonda çözünen malzemenin çözücünün yığını içerisinde (genellikle sıvı içerisinde) çözünmesidir. Adsorblanan iyon veya moleküller, adsorplayıcı katı üzerinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak, yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi, yüzey serbest enerjisinin azalması demektir. Genellikle yüzey serbest enerjisini düşüren malzemeler adsorpsiyon işlemi ile yüzey tarafından tutulur. Adsorpsiyon sırasında serbest enerji değişimi negatiftir. Serbest enerjinin azalmasının olduğu olaylar termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğiliminde bulunduğundan, adsorpsiyon işlemi de kendiliğinden meydana gelir. Üç boyutlu hareket eden akışkan molekülleri bir katı yüzeyde adsorplandıkları zaman, düzensiz bir durumdan daha düzenli bir duruma geçerek iki boyutlu hareket etmek zorunda kalırlar. Düzenli bir duruma gelme olaylarında işlemin entropi değişimi negatiftir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

dolayısıyla adsorpsiyon entalpisinin negatif olması gerekmektedir.

Adsorpsiyon işleminin tersine, yüzey derişiminin azalmasını gösteren ‘negatif adsorpsiyon’ ile de sıkça karşılaşılmaktadır. Bu işlem ‘desorpsiyon’ olarak isimlendirilmektedir. Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorpsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları ‘sorbsiyon’ terimi ile ifade edilmektedir.

Adsorpsiyon önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım cinsinden bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir. Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki CO₂, SO₂ gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir.

Bir katı tarafından adsorplanan akışkanın miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzey özelliklerine, işlem sıcaklığı ve basıncına, adsorbe edilenin yığın derişimine bağlıdır. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorplama yeteneği yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur. Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemi etkileyen en önemli parametre özgül yüzey alanı değeridir. Artan yüzey alan değeri ile adsorpsiyon miktarı artış gösterir. Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar. Özgül yüzey alanı 10 ile 1000 m²/g arasında değışen değışik gözenekli malzemeler adsorbent olarak kullanılabilir. Sıkça kullanılan adsorbentler arasında aktif kömür, silika (SiO₂), alumina (Al₂O₃), zeolit ve moleküler elekler yer almaktadır. Adsorpsiyon, “fiziksel adsorpsiyon” ve “kimyasal adsorpsiyon” olmak üzere ikiye ayrılır.

2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbe edilen malzeme zayıf Van Der Walls kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değıştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir.

2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, adsorplanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır.

2.1.3. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T, vb) değıştirilmesi ile

desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaltıldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artar.

Bir katı tarafından adsorplanan madde miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzey özelliklerine, işlem sıcaklığı ve basıncına, adsorbe edilenin yığın derişimine bağlıdır. Adsorpsiyon verileri genellikle "adsorpsiyon izotermi" şeklinde sunulur (Yörükoğulları, 2002).

2.2.Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan madde miktarı adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Gaz ve buhar adsorplanırken sıcaklık, basınç ve hacim değişikliklerinden herhangi ikisine bağımlı olarak adsorpsiyon gerçekleşir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan madde sabit olduğu gibi sıcaklık da sabit tutulursa gaz fazındaki adsorpsiyon sadece basınca bağımlı, çözüldüden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağımlıdır. Adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle derişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi izotermiyle anlaşılabilir (Sarıkaya,1993).

2.2.1. Henry Yasası

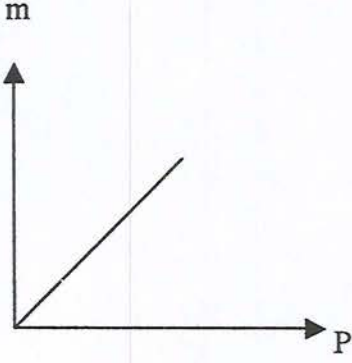
En basit adsorpsiyon izotermi Henry kanunu ile verilir.

$$m = kp \quad (2.2.1.1)$$

p: adsorplanan maddenin kısmi basıncı

$$m = \frac{\text{Adsorbe edilen kütle}}{\text{Adsorbent kütle}} \quad (\text{Birim adsorplayıcı kütle başına adsorplanan}$$

kütle)



Şekil 2.2 : Birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanan kütlenin kısmi basınca bağlı değişimi.

Bu lineer izoterm, çok düşük konsantrasyonlardaki adsorpsiyonu ifade etmek için geliştirilmiştir.

2.2.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi:

Basıncın orta değerleri için adsorpsiyon izotermi, Freundlich tarafından 1907 yılında önerilmiştir.

$$v = kp^n \quad (2.2.2.1)$$

v: Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi.

n: Adsorplanan gazın mol sayısı

k ve n değerleri deneysel olarak bulunan sabitlerdir. Bunlar adsorplanan madde, adsorbent ve sıcaklığa bağlıdır.

Freundlich denklemi orta basınç aralıklarında kullanılır. Yüksek basınçlarda, adsorplanmış hacim basınçtan bağımsızdır (Apaydın, 2003).

2.2.3. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi:

Adsorpsiyon için bu model Langmuir tarafından 1918 yılında önerilmiştir. Her basıç aralığında kullanılır.

$$r_a = k_1 p (1 - \theta) \quad (2.2.3.1)$$

r_a : adsorpsiyon hızı

k_1 : adsorpsiyon için hız sabiti (moleküllerin yüzeye çarpma frekansı ve yüzeye çarptıklarında yüzeye yapışma olasılıkları)

p : adsorbe edilen gazın kısmi basıncı

θ : adsorplanan maddenin kapladığı yüzey kesri

r_d : desorpsiyon hızı

k_2 : desorpsiyon hız sabiti (sıcaklığa bağlıdır)

$$r_d = k_2 \theta \quad (2.2.3.2)$$

Denge durumunda:

$$r_a = r_d \quad (2.2.3.3)$$

$$k_1 p (1 - \theta) = k_2 \theta \quad (2.2.3.4)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = b \quad (2.2.3.5)$$

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.2.3.6)$$

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi :

$$v = v_m \quad (2.2.3.7)$$

$$\theta = \frac{v_m b p}{1 + b p} \quad (2.2.3.8)$$

Düşük basınçlarda paydadaki bp ihmal edilir.

$$v = (v_m b) p \quad (2.2.3.9)$$

Yüksek basınçlarda paydadaki 1 terimi atılır.

$$v = v_m = \theta \quad (2.2.3.10)$$

Bu, adsorplayıcının tek tabaka ile örtülmesi anlamına gelir. Orta basınçlar da

$$v = \frac{v_m b p}{1 + b p} \quad (2.2.3.11)$$

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{v_m b} + \frac{p}{v_m} \quad (2.2.3.12)$$

(Yörükoğulları, 2002)

2.2.4. BET İzoterm Denklemleri:

Bu izoterm (Braunauer, Emmet ve Teller) BET tarafından 1938 yılında geliştirilmiştir.

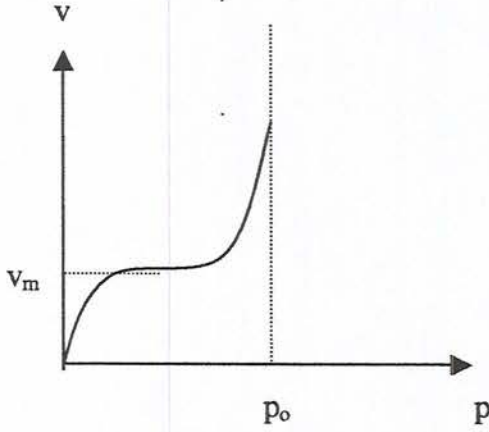
$0,35 < \frac{p}{p_0} < 0,5$ bağıl denge basınçları arasında kullanılır.

$$\frac{1}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{v_m c p_0} \quad (2.2.4.1)$$

v_m : tek tabaka kapasitesi

c : θ ya bağlı bir sabit

p_0 : doymuş buhar basıncı



Şekil 2.3 : BET izotermi

2.2.5. Polonyi Potansiyel Teorisi

Langmuir ve Freundlich denklemlerinde adsorpsiyon dengesi hesaplanırken “ k_1, k_2, n ” gibi deneysel veriler kullanılmıştır. Tipik olarak, her adsorplanan bileşik ve her sıcaklık için bu sabitlerin değeri değişmektedir. Bundan dolayı, her $\frac{\text{Adsorplanan}}{\text{Adsorplayıcı}}$ kombinasyonu için tüm deneysel prosedürler değişik sıcaklıklarda tekrarlanmalıdır.

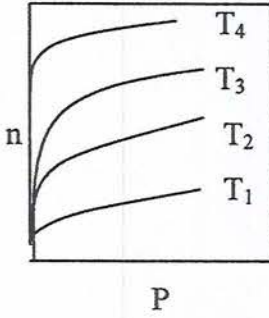
Bunun tersine Polonyi adsorpsiyon teorisi, aşağıdaki durumlar için oldukça doğru yaklaşımlar sağlar.

- Bir maddenin adsorpsiyon kapasitesi bilgisinden, diğer bir türe ait bilginin kestirilmesi
- Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması

Bu model adsorpsiyonun mikrogözeneklerde olduğunu farzeder. Gözenek yüzeylerinde çok kuvvetli çekme potansiyeli bulunur. Mikrogözeneklerdeki

potansiyel kuvvetinden dolayı, adsorpsiyon sırasında adsorplanan yoğunlaşır. Adsorplanan mikrogözenek içindeki hacmi doldurur.

Bu model aynı zamanda, referans alınan bir adsorplanan ile adsorbent hacminin karakterize edilmesi temeline dayanır. Burada özellikle adsorbent karakteristiği bilinmelidir. Bazı durumlar dikkate alındığında, üzerinde çalışılan adsorbent üzerindeki tek bir adsorplanan için, karakteristik eğrinin bilinmesi yeterlidir. Bir çok sistem için adsorpsiyon izotermi, gerçekte sadece sıcaklıktan bağımsız karakteristik bir eğri ile ilişkilendirilebilir.



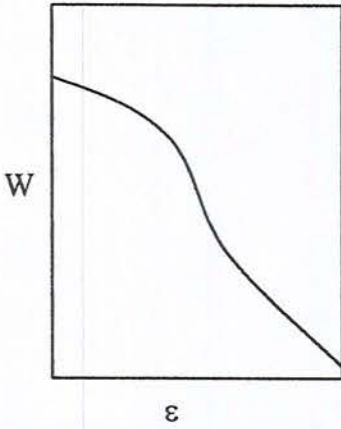
Şekil 2.4 : Karbondioksitin bir aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon izotermi

Bu teoremin kurulmasındaki ana fikir, adsorbe edilen sıvı tabakasının yüzeyinin her yerinde (ϵ) potansiyelinin aynı olmasıdır. Sonuç olarak adsorbent yüzeyinde biriken adsorplanan hacmi W , potansiyelin bir fonksiyonudur:

$$W = f(\epsilon) \quad (2.2.5.1)$$

Bu fonksiyon özel gaz-katı sisteminin bir karakteristiğidir. Bundan dolayı bu fonksiyonunun değişimini gösteren eğriye karakteristik eğri de denir. Karakteristik eğri sıcaklıktan bağımsızdır. Çünkü adsorpsiyon potansiyeli, sıcaklığa bağlı olmayan dispersiyon kuvvetlerinin yaptığı işi ifade eder. Bu denklem, bir adsorpsiyon izotermidir. Çünkü W adsorbe olmuş miktarı ifade eder. ϵ adsorpsiyon potansiyeli de basıncın fonksiyonudur.

Adsorplanan sıvı fazın hacmi, molar konsantrasyondan ve molar hacimden hesaplanır:



Şekil 2.5 : Karbondioksitin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu için Polonyi karakteristik eğrisi

Burada;

W: yoğunlaşmış adsorplanan hacim,

n : adsorbe olmuş gazın mol sayısı,

V : adsorplananın öz molar hacmi,

Adsorplayıcı ve adsorplanan değişmedikçe ϵ ve W sıcaklıkla değişmeyeceğinden karakteristik eğri de sıcaklıkla değişmez (Apaydın, 2003).

2.2.6.Dubinin- Radushkevich- Kagner (DRK) Denklemi

Dubinin ve Radushkevich Şekil 2.2.5.2 de ki Polonyi karakteristik eğrisini, mikro gözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı eğrisi olduğunu ileri sürmüşlerdir. Karakteristik eğri denklemini şu şekilde önermişlerdir.

$$W = f(\epsilon) \quad (2.2.6.1)$$

$$W = W_0 \exp \left\{ -k \left(\frac{\beta}{\epsilon} \right)^m \right\} \quad (2.2.6.2)$$

Bu denklem Dubinin- Raduskevich denklemi olarak adlandırılır.

k : adsorbentin mikro gözenekliliği

β : adsorbentin çekme katsayısı için normalizasyon çarpanı

m : adsorbentin sabit karakteristiği

Çekme katsayısı β , tek bir eğri için benzer adsorbente bütün gazlar için karakteristik eğri elde etmek amacıyla tasarlanmış bir öteleme faktörüdür. Genelde, W_0 , k ve m yi deneysel olarak bulmak için $\beta = 1$ alınır.

Aktif karbon için m 'nin tipik değeri 2 dir. W_0 , m , k değerleri adsorbente bağlıdır. β değeri ise adsorplanana bağlıdır. W_0 ; $\beta = 1$ alındığında W için bulunan referans değeridir.

Dubinin- Raduskevich denklemi aşağıdaki izotermle ifade edilir :

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{k\varepsilon^2}{\beta^2}\right) \quad (2.2.6.3)$$

$$\ln \frac{V}{V_0} = -D \left(\ln \frac{p}{p_0} \right)^2 \quad (2.2.6.4)$$

$$D = \frac{kR^2 T^2}{\beta^2} \quad (2.2.6.5)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (2.2.6.6)$$

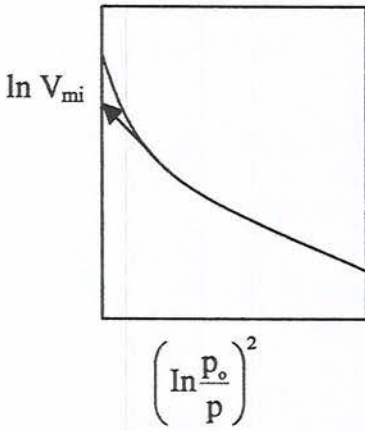
Deneysel olarak Dubinin ve çalışma arkadaşları sıvı durumunda molar hacmin β ile orantılı olduğunu bulmuşlardır. Bu W nın değeri sabitken Van Der Waals kuvvetleri için :

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \beta \cong \frac{V}{V_0} \quad (2.2.6.7)$$

Burada “ ε_0 ” indisi referans alınan bileşiğin değerlerini ifade etmekte kullanılır.

V : adsorbe olmuş sıvının öz molar hacmi

V_{mi} : Özgül mikro gözenek hacmi



Şekil 2.6 : DRK izotermi

Adsorplama yeteneği çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikro gözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolmaktadır. Yüzeysel adsorpsiyonundan çok, gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikro gözeneklerin hacim dağılımını veren bu modele hacim dolma kuramı da denir. Basınçlar yerine derişim alınarak son eşitlik çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir.

Dolan mikro gözeneklerin içindeki adsorplanan madde miktarının ancak gözenek yüzeylerinin tek tabaka ile kaplanmasına yetecek kadar olduğunu belirleyen Kaganer, tek tabaka kapasitesinin mikro gözenekleri dolduran adsorplanan madde miktarına eşit alınabileceğini göstermiştir. Buna göre V_s , adsorplayıcı sıvının molar hacmi olmak üzere

$$n_m = \frac{V_{mi}}{V_s} \quad (2.2.6.8)$$

eşitliğinden tek tabaka kapasitesine geçilebilmektedir (Apaydın, 2003).

2.2.7.Kiselev Denklemi

En küçük mezogözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezogözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sahip olduğu duvarların yüzeyleri çıplak olan gözeneklere por (pore), çok tabakalı olarak kaplanmış gözeneklere ise kor (kore) adı verilmektedir. Katının bir gramı içinde bulunan porların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı A_p , korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı ise A_k ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon tabakası ile kaplanan gözeneklerin duvar yüzeylerinin alanı azaldığından dolayı A_k değeri A değerinden biraz daha küçük olacaktır.

Kılcal yoğunlaşma başladığında adsorpsiyon filmi ile buhar arasındaki ara yüz bozulmaya başlamakta ve kılcal yoğunlaşma sonlandığında tümüyle ortadan kalkmaktadır. Kılcal yoğunlaşma sırasında ortadan kalkan A_k alanı adsorpsiyon izoterminin kılcal yoğunlaşma bölgesinden yararlanılarak bulunabilmektedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta buhar basıncı p_0 olan yığın sıvıdan buhar basıncı p olan kılcal sıvıya dn mol madde aktarımı için iki farklı şekilde yazılan serbest entalpi değişimi, birbirine eşitlendikten sonra ;

$$dg = dnRT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \sigma dA_k \quad (2.2.7.1)$$

$$A_k = \frac{RT}{\sigma \int_{n_k}^n \ln \frac{p}{p_0} dn} \quad (2.2.7.2)$$

Kılcal yoğunlaşma başladığında A_k değerinde olan özgül kor yüzeyi, kılcal yoğunlaşma tamamlandığında ortadan kalkmakta yani sıfır olmaktadır. Kiselev denklemindeki σ , sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimini, n_k korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin molar miktarını, n ise mezo gözenekler tümüyle dolana dek katıda tutunan maddenin toplam molar miktarını göstermektedir. Bu amaçla adsorpsiyon eğrisinden yararlanarak $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) - n$ grafiği çizildikten sonra n_k ve n sınırları arasında kalan eğrinin altındaki alan bulunur (Apaydın, 2003).

2.2.8.Fowler Denklemi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için türetilen bu eşitlik

$$b_p = \frac{\theta}{(1-\theta) \exp\left(\frac{2\theta\omega}{kT}\right)} \quad (2.2.8.1)$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki P denge basıncı, θ örtülü yüzey kesrini, k Boltzman sabitini, T sıcaklığı, b bir sabiti, ω ise adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir niceliği göstermektedir (Apaydın, 2003).

2.2.9.De Boer- Lippens (BL) Denklemi

İki boyutlu en sık küresel istiflenme ile oluşan bir azot tabakasının kalınlığı azotun çarpışma çapına yakın olup 0,354 nm ile 0,430 nm arasında değişmektedir. Bir tabakanın kalınlığı bilindiği zaman çok tabakalı adsorpsiyondaki toplam tabaka kalınlığı adsorpsiyon verilerinden bulunabilir. Azotun normal yoğunlaşma sıcaklığı olan 77 K deki adsorpsiyonunda, tabaka kalınlığı de Boer ve Lippens tarafından

$$t = 0,354 n/n_m = 0,354 V/V_m = 10^{-5} V_s/A = 0,43 \left[-5 / \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right]^{1/3}$$

şeklinde verilmiştir.

t : Tabaka kalınlığını (nm)

n : Bir gram katıda adsorplanan azotun molar miktarını (mol g^{-1})

V : Bir gram katıda adsorplanan azotun normal koşullardaki gaz hacmini ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

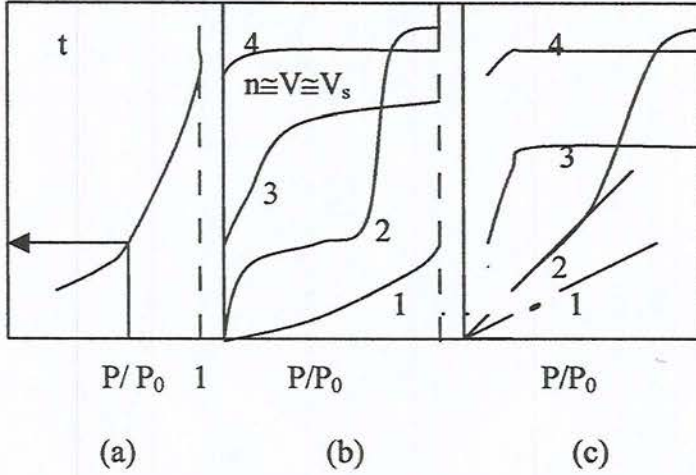
n_m (mol g^{-1}) ; V_m ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) : Mol ve normal koşullardaki gaz hacmi olarak tek tabaka kapasitesini

V_s ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) : Adsorplanan azotun sıvı haldeki hacmini

A ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) : Özgül yüzey alanını

$\frac{P}{P_0}$: Adsorpsiyondaki bağıl denge basıncını göstermektedir.

Buna göre BL denklemi ile tek tabaka kalınlığı, adsorplanan madde miktarı, tek tabaka kapasitesi, özgül yüzey alanı ve bağıl denge basıncı birbirine bağlanmaktadır.



Şekil 2.7 : (a) Tabaka kalınlığının bağıl denge basıncı ile değişimini gösteren t eğrisi, (b) Makro gözenekli katılar için(1),kılcal yoğunlaşmanın olduğu mezo gözenekler için(2),mikro gözenekli katılar için(3) ve eş boyutlu mikro gözenekli katılar için (4) adsorpsiyon izotermeleri, (c) Verilen adsorpsiyon izotermelerinden çizilen $V_s - t$ de Boer – Lippens (BL) izotermeleri

Azotun, gözenek yapısı farklı katılardaki adsorpsiyon izotermi ve bu izoterm ile t eğrisinden yararlanılarak çizilen De Boer-Lippens izotermi sırasıyla Şekil 20 (b ve c) de görülmektedir. BL izoterminin denklemi olarak;

$$V_s = 10^5 A(m^2g^{-1}) \times t(nm)$$

eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik orijinden geçen bir doğru denklemi olduğundan dolayı de Boer –Lippens denklemine uyan izotermilerin doğrusal kısımlarının uzantısı şekil 20.c de görüldüğü gibi orijinden geçmek zorundadır. İzotermilerin doğrusal olan kısımlarının eğimi son denkleme göre $10^5 A$ niceliğine eşittir. Buna göre eğim $V_s - t$ grafiğinden okunarak kolaylıkla özgül yüzey alanına geçilebilir (Apaydın, 2003).

3. X-IŞINLARI

3.1. X- Işınları Spektrum Analizi

X-ışınları radyo, kırmızı altı, görünür, morötesi gibi elektromagnetik dalgalardır. 1895'te Alman Fizikçi Röntgen tarafından keşfedilmiş ve bu tarihte sahip olduğu özellikler bilinmediğinden bu elektromagnetik dalgalar "X-ışınları" olarak isimlendirilmiştir. X-ışınlarının kristaller tarafından kırınıma uğradığının belirlenmesi, materyallerin kristal yapıları hakkında bilgi sağlamıştır. X-ışınları dalga boyları 0,1-100 Å olan elektromagnetik dalgalardır. Dalga boylarının küçük olması demir, kemik, fotoğraf plakası gibi katı materyallerden kolayca geçmesini sağlar. Bu nedenle x-ışınlarına "girciliği" yüksek ışınlarda denir.

Klasik elektrodinamiğe göre ivmelenen yüklü parçacıklar ışın yayar. X-ışınları kinetik enerjiye sahip herhangi bir yüklü parçacığın aniden yavaşlatılmasını veya durdurulması sonucu ortaya çıkar. X-ışınları kinetik enerjiye sahip elektronların bir metal hedef tarafından durdurulmasıyla elde edilir. Elektronların hedefe çarpmaları sonucunda durdurulan elektronlar, maksimum enerjili, minimum dalga boylu fotonlar x-ışınlarını meydana getirirler.

3.2. Bragg Yasası

Bir X-ışınları demetinin kristal tarafından saçılmaya uğratılmasında aşağıdaki özellikler görülmüştür.

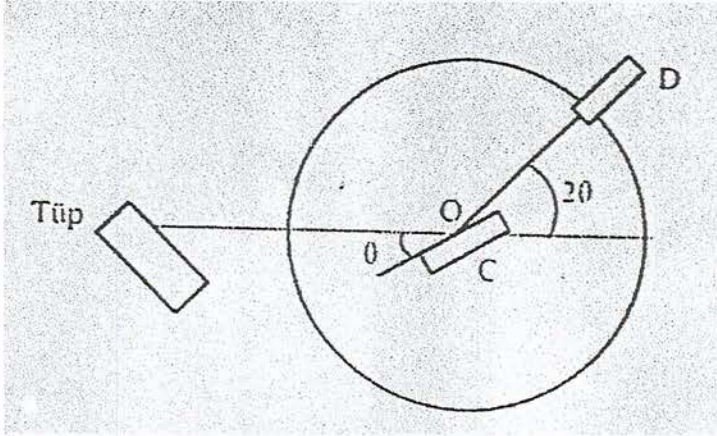
- 1) Gelen demet, yansıtan düzlemin normali ve kırınım demeti her zaman aynı düzlemedir.
- 2) Kristal düzlemi ile gelen demet arasındaki açı θ olmak üzere, kırınım demeti ile gelen demet arasındaki açı daima 2θ dir. Bu açı kırınım açısı olarak adlandırılır (Şekil 3.1).

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta < 1 \quad (3.2.1)$$

Yukarıdaki eşitsizlikten gelen ışınların dalga boyunun düzlemler arası uzaklıktan küçük olması gerektiği anlaşılır. Örneğin kristal düzlemleri arası mesafe 3 \AA civarında ise kristal yapı tayini deneylerinde maksimum 6 \AA dalga boylu ışınlar kullanılacak demektir.

3.3. X-Işınları Spektroskopisi

DeneySEL olarak Bragg yasasından iki şekilde yararlanılabilir: i) Dalga boyu bilinen x-ışınını kullanarak, θ açısının ölçüp, kristal düzlemlerinin d mesafesi belirlenir. ii) d düzlemler arası mesafesi bilinen kristal kullanılarak dalga boyu belirlenir.



Şekil 3.1 : X- ışını spektrometresi

X-ışınları tüpünden çıkan ışınlar, spektrometrenin O merkezinden geçen bir eksen etrafında döndürülerek gelen demete göre istenilen açıda bulunan C kristaline düşürülür. D, iyonizasyon odası veya kırınımına uğramış ışınları ölçebilen herhangi bir dedektördür. Kristal, D ve O merkezi etrafında istenilen konuma gelecek şekilde döndürebilir. O merkezine düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal yerleştirilerek ve 2θ açıları ölçülerek kaynaktan gelen X-ışınlarının dalga

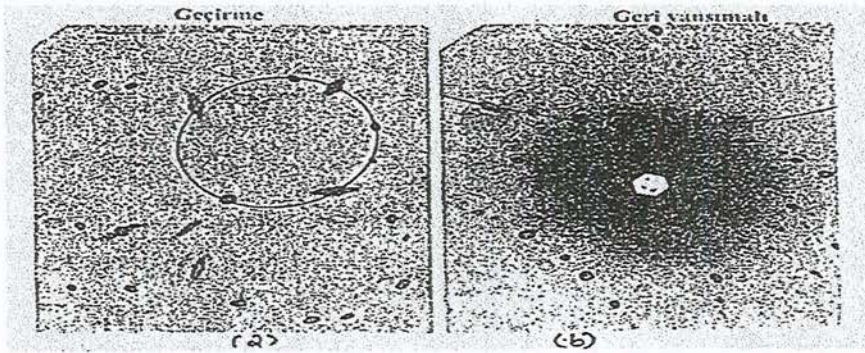
boyu belirlenir. Bu şekilde gerçekleştirilen X-ışınları spektrometresi ilk olarak W.H. Bragg tarafından yapılmış ve kullanılmıştır.

3.4. Difraksiyon Yöntemleri

Bir kristalde kırınım, Bragg yasası sınırları içinde meydana gelir. Bu durumda kırınımı gerçekleştirebilmek için λ veya θ sürekli olarak değiştirilerek Bragg yasasının sağlandığı koşullar aranmalıdır. Bunlar üç değişik yöntemle yapılır;

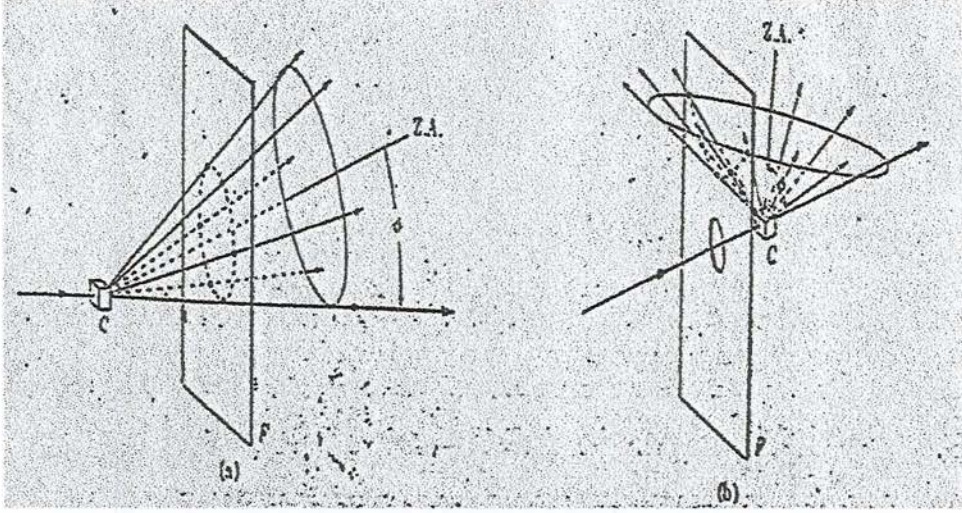
3.4.1. Laue Yöntemi:

Sabit bir kristalin üzerine değişen dalga boylarında x-ışınları demeti gönderilerek Bragg koşulu gerçekleştirilir. Laue yöntemi iki değişik şekilde uygulanır. İlk yöntemde x-ışınları kristal üzerine gönderilir ve kristal tarafından kırınıma uğrayan ışınlar kristali kat ederek film plağı üzerine düşer. İkinci yöntemde ise ortasından bir delik açılarak hazırlanmış film plağı x-ışınları kaynağı ile kristal arasına konur ve difraksiyona uğrayan ışınlar film plağı üzerine düşer (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : Alüminyum kristalinin kübik (a) geçirme, (b) geriye yansıma yöntemiyle çekilen Laue fotoğrafları

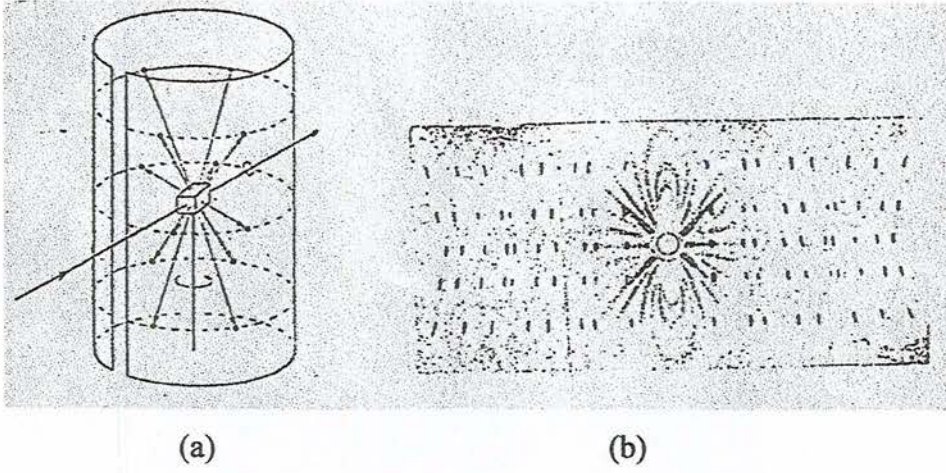
Fotoğraf plakaları üzerindeki lekeler kristal düzlemlerin verdiği lekelerdir. Lekeler dikkatli incelendiğinde, lekelerin belirli şekiller meydana getirdiği görülmektedir. Bu şekillerin kristalden itibaren çizilerek bir koni üzerinde toplandıkları anlaşılmaktadır.



Şekil 3.3 : Laue lekelerinin geometrik yeri (a) geçirme yönteminde elipsler, (b) geri yansıma yönteminde hiperboller

3.4.2.Döner Kristal Yöntemi:

Bir tek kristal, bir eksenini veya önemli bir kristalografik doğrultusu tek renkli x-ışını demetine dik olarak yerleştirilir. Silindirik bir film kristalin etrafına sarılır ve kristal, seçilen bir eksen etrafında döndürülür, filmin eksenini kristalin eksenini ile çakışmaktadır.



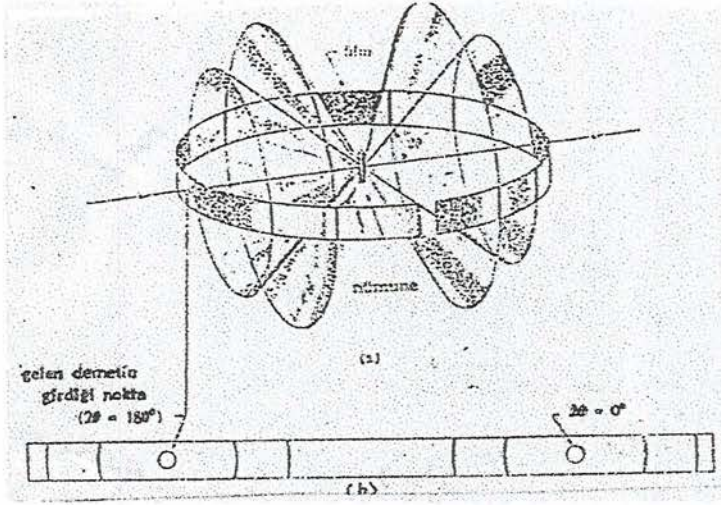
Şekil 3.4 : (a) Döner kristal yöntemi, (b) Döner kristal yöntemi ile alınan görüntü

Kristal belirlenmiş bir eksen etrafında döndürülürken, Bragg yasasını gerçekleyen açılarda kırınım meydana gelecek ve fotoğraf plağı üzerinde düzenli lekeler oluşacaktır.

Döner kristal yöntemi ile kristal yapı belirlenirken, yapıya ait eksenlerden biri bilinmelidir.

3.4.3. Toz Yöntemi:

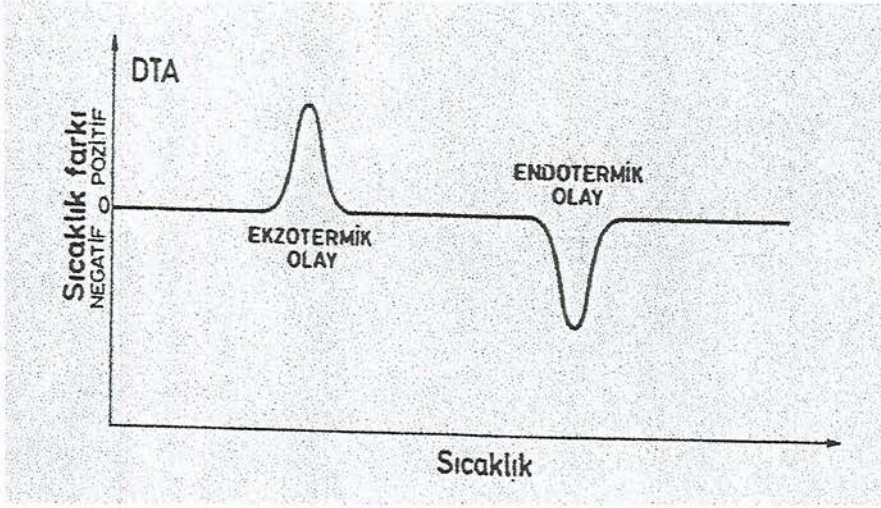
Bu yöntemde incelenecek kristal çok ince toz haline getirilir ve monokromatik X-ışınları demeti içine yerleştirilir. Bu durumda Bragg koşulunu sağlayan kristal yönelmelerinde kırınım meydana gelir. Tozun tamamı ele alındığında, bir eksen etrafında değil fakat bütün mümkün eksenler etrafında döndürülen bir kristale denktir.



Şekil 3.5 : (a) Filmin gelen numuneye göre durumu, (b) film açıldığındaki durumu (Cullity, 1948).

4. DİFERANSİYEL TERMAL ANALİZ (DTA)

Örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki bir sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Örnek ile referans maddesi arasında bir sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi olaylar gerçekleştiğinde gözlenecektir. Eğer bu olaylarda ΔH pozitif ise örnek sıcaklığı referans maddesinininkinin gerisinde kalacak, eğer ΔH değeri negatif ise örnek sıcaklığı referansınıkini aşacaktır.



Şekil 4.1 : Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli, örneğin bileşim tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, taneciğin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli, tepkime kinetiğinin değerlendirilmesinde yardımcı olur.

$$A = -\frac{m\Delta H}{gk} \quad (4.1)$$

$$A = k' m\Delta H \quad (4.2)$$

$$k' = \frac{1}{gk} \quad (4.3)$$

$$m_{\text{bilinmeyen}} = m \left[\frac{A_{\text{bilinmeyen}}}{A} \right] \quad (4.4)$$

$$\mu_m = \frac{1}{m} \quad (\text{kg/m}^3) \quad (4.5)$$

$$\mu_m = \frac{m^2}{\text{kg}} \quad (\text{k\u00fctle absorpsiyon katsayısı}) \quad (4.6)$$

olup, bu bağıntılarda geçen kavramlar;

A: DTA pik alanı

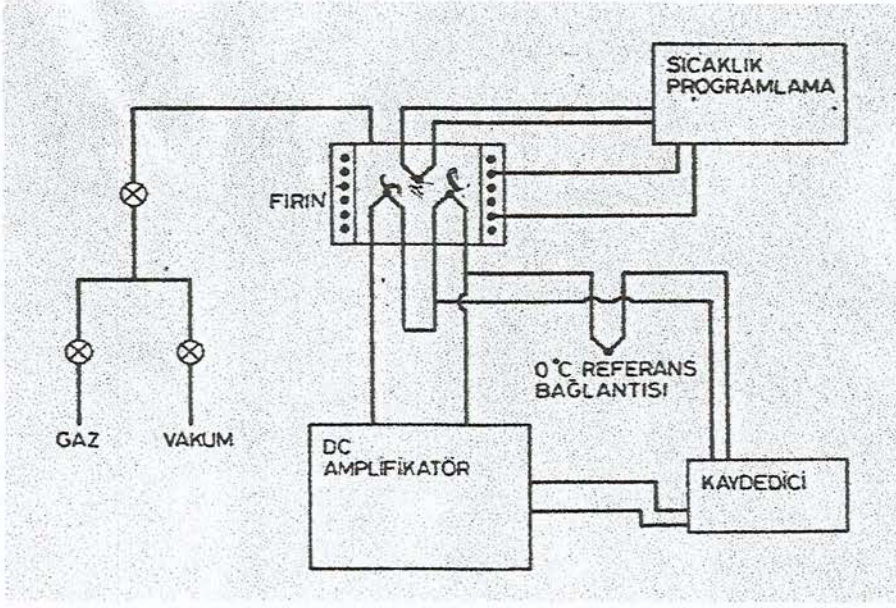
m: Aktif bileşenin mol sayısı

k: Isısal iletkenlik sabiti

g: Örneğin geometrisine ait bir sabit

ΔH : Entalpi değişimi

Örnek ve referans maddeleri aynı fırın içinde ayrı kaplara konulur. Kaplar, çoğunlukla platinden yapılmıştır ve birbirlerine oldukça yakın yerleştirilirler. Referans maddesi olarak alumina, silisyumkarbur veya cam boncuklar kullanılır.



Şekil 4.2 : Diferansiyel termal analiz sistemi, S, R, ve M, sırası ile örnek, referans ve fırın sıcaklığı kontrol termoçiftlerini gösterir.

DTA'nın başlıca uygulamaları; alaşım, seramik, cam ve mineral örneklerinin yüksek sıcaklıklarda incelenmesinin sağlar. Diferansiyel termal ölçümler, silikatlar, ferritler, oksitler, seramikler ve camlar gibi inorganik maddelerin termal davranışlarının incelenmesinde kullanılmaktadır (Yıldız, Genç, 1993).

5. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile büyük boyutlu numunelerin yüzeyini veya yüzeyine yakın bölgelerin yapısı incelenir. Bir optik mikroskop ile odaklamanın yapılacağı alan seçildikten sonra, elektron bombardımanı sonucu örnekten yayılan X-ışınları ölçülür. Elektron kaynağı olarak ısıtılmış Tungsten katot kullanılır. Örneğe gönderilen elektron demetinin enerjisi katot ve anot arasındaki potansiyel farkına eşittir.

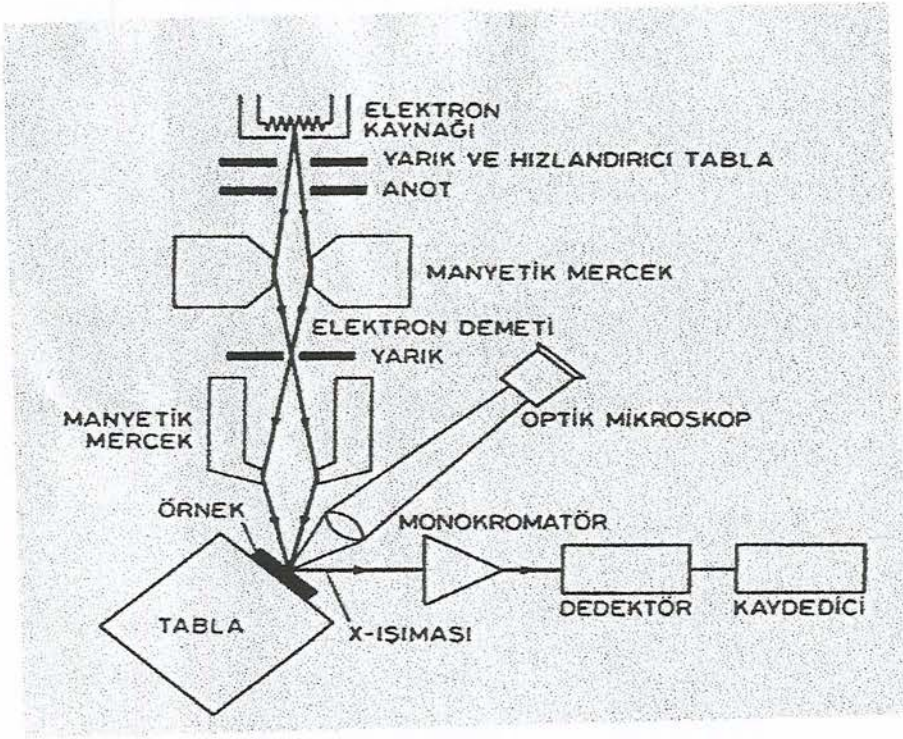
Elektronlar örnek maddesine çarptığında yük yoğunluğunda bir artış gözlemlenir. Eğer örnek iyi bir iletken ise dağılma kendiliğinden gerçekleşir. Elektron mikroskobu da proton mikroskobu gibi yüzey haritası çıkartmak için kullanılır.

5.1. Taramalı Elektron Mikroskobunun Çalışma Prensipleri

Taramalı Elektron Mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır.

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta açıklıklar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Yıldız, Genç, 1993).



Şekil 5.1 : Elektron mikroskobu.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Numunelerin Hazırlanması

1970'li yıllarda Maden Tetkik Arama Enstitüsünde Jeofizik Mühendisi olarak çalışan Cahit Ayhan tarafından Bilecik-Deresakarı zeolit yatakları ortaya çıkarılmıştır. Zeolit yataklarının bulunduğu yöreyi belirten harita Ek-1 de verilmektedir. Bugün Cinoğlu Madencilik tarafından işletilen zeolit yatakları hakkında tam bir araştırmaya rastlanamamıştır. Ne yazık ki bu ocaklardaki klinoptilolit zeoliti çimento fabrikalarına tras malzemesi olarak satılmaktadır.

Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi hızla gelişmekteyken, ülkemizde buna neden önem verilmediği düşündürücüdür. Bu kadar geniş ve işletilebilir zeolit yataklarına sahip olup kullanmamak ve ülke ekonomisine katkıda bulunmamak ne kadar mantıklıdır?

Zeolit numuneleri alt, orta ve üst tabakadan alınmıştır. Alınan numuneler agat havanda öğütülerek, elek analiziyle 63 µm boyutunda parçacıklardan oluşan numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 6.1 : Numunelerin alındığı alt tabakanın görüntüsü



Şekil 6.2 : Numunelerin alındığı orta tabakanın görüntüsü



Şekil 6.3 : Numunelerin alındığı üst tabakanın görüntüsü



Şekil 6.4 : Numunelerin alındığı ocağın genel görüntüsü

6.2. Numunelerin X-Işını Analizleri

Numunelerin X-ışını analizleri MTA (Maden Tetkik Arama Enstitüsü)'da Rigaku Geigerflex (CuK α , $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) cihazıyla yapılmıştır.

Deresakarı klinoptilolitinin X-ışını kırınım desenindeki pikler üzerinde "d" değeri yazılı olduğundan, kırınım desenindeki 2θ , θ ve $\sin\theta$ değerleri,

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (6.1.1)$$

Bragg Yasasından hareketle hesaplanmış ve piklerin büyüklük ve şiddet sırasına göre verilmiştir. Kırınım verilerindeki "d" mesafelerine karşılık gelen Miller İndisleri ise klinoptilolite ait genel ASTM kartından bulunarak yazılmıştır (Gottardi and Galli, 1985).



Şekil 6.5 : X- ışınları analiz cihazı

6.2.1. Numunelerin Birim Hücre Parametrelerinin Elde Edilmesi

Monoklinik yapıya sahip klinoptilolit "h k l" Miller İndisleri ile a,b,c ve β birim hücre parametreleri arasındaki genel bağıntı,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (6.1.1.1)$$

şeklinde olup en büyük pikten başlanarak d ile h k l değerleri denklemde yazılarak çözümü olabilecek dört bilinmeyenli dört denkleme indirgenerek a, b, c ve β birim hücre parametreleri bulunur. Bu parametrelerden yararlanarak monoklinik yapının birim hücre hacmi

$$V = abc \sin \beta \quad (6.1.1.2)$$

formülü ile bulunur.

6.3. Numunelerin Taramalı Elektron Mikroskop Analizleri (SEM)

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu analizleri, Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümündeki Camscan marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.



Şekil 6.6 : Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

6.4. Numunelerin Diferansiyel Termal Analizleri (DTA)

Numunelerin diferansiyel termal analizleri MTA (Maden Tetkik Arama Enstitüsü)'da Bilgisayar Donanımlı Rigaku marka Thermofleks modelli diferansiyel termal analiz cihazıyla yapılmıştır.



Şekil 6.7 : Diferansiyel termal analiz cihazı (DTA)

6.5. Doğal Zeolit Yoğunluklarının Tayini

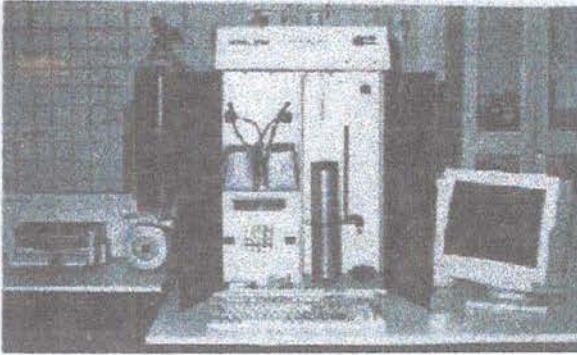
Birim hacmin kütlesine yoğunluk adı verilir. m kütlesi ve V hacimli cismin yoğunluğu

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6.2.1)$$

şeklinde tanımlanır. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Cihazında (Nova 2200) yoğunluğu tayin ederken, sağlıklı sonuç almak için numunenin aktiflenmesi gerekir. Aktiflenen numuneden alınan miktarın kütlesi ölçülerek hücre içindeki istasyonlardan birine yerleştirilir. Yoğunluk tayininin başlaması için, önceden iç hacmi bilinen hücreye N₂ gönderilerek, numunenin hacmi bulunur. Böylece hacmi ve kütlesi bilinen numune yoğunluğu Eş.(6.2.1) den hesaplanarak, ekranda izlenir.

6.6. Deresakarı Doğal Zeolitinin Langmuir Özgül Yüzey Alanlarının Tayini ve İzoterm Eğrilerinin Çizimi

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. Ekran numunenin özgül yüzey alanı gelir. Langmuir özgül yüzey alanları bulunur ve izoterm eğrileri çizilir (Yörükoğulları, 1997).



Şekil 6.8 :Yüksek hızlı sorpsiyon analizörü

7. DENEY SONUÇLARI

Yaptığımız bu çalışmada, Bilecik-Deresakarı yöresine ait zeolitik tüflerin yapısı incelenmiştir.

7.1. X-Işını Analiz Sonuçları

Deneylerde kullanılan Bilecik-Deresakarı yöresine ait zeolitik tuf numuneleri X-ışını analizleri sonucunda içinde doğal zeolitlerden klinoptilolit bulunduğu tespit edilmiştir (Ek-2, Ek-3, Ek-4). Literatürdeki değerler ile bizim değerlerimiz karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmüştür (Ek-5 ve Ek-6).

7.1.1. Numunelerin Birim Hücre Hacimleri

Deresakarı klinoptilolitinin birim hücre hacimleri Çizelge 7.1 de gösterilmektedir.

Çizelge 7.1 : Bilecik-Deresakarı klinoptilolitinin birim hücre hacimleri

	a(Å)	b(Å)	c (Å)	β	V (Å ³)
Alt Tabaka	17.65	18.12	7.39	116.43°	2118.57
Orta Tabaka	17.65	18.08	7.38	116.8°	2101.48
Üst Tabaka	17.61	17.92	7.43	115.86°	2109.9

7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Deneylerde kullanılan Bilecik-Deresakarı yöresi zeolitik tuf numunelerinin taramalı elektron mikroskobu sonuçlarına göre, klinoptilolitin içerdiği elementlerin yüzdelerinin kullandığımız zeolitik tuf numunelerinde bulunduğu tesbit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile klinoptilolitin yapısının görüntüleri incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobunun bir görüntüsünün fotoğrafını alabilmek için incelenecek numune, önce altın ile kaplanmaktadır. Bizim incelemek istediğimiz Bilecik-Deresakarı yöresi zeolitik tüflerinin, altını adsorplaması sonucu zeolitik tüflerin görüntülerinin fotoğrafı alınmıştır (Ek-7).

Bilecik-Deresakarı yöresine ait zeolitik tuf numunelerinin elementel analiz sonuçları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile bulunmuştur. Çizelge 7.2 da Deresakarı yöresine ait zeolitik tuf numunelerinin içindeki oksitlerin yüzdeleri verilmiştir. Çizelge 7.3 da Deresakarı yöresine ait zeolitik tuf numunelerinin içinde bulunan elementler ve oranları verilmiştir (Ek-8 ve Ek-9).

Çizelge 7.2 :Bilecik-Deresakarı yöresine ait zeolitik tuf numunelerinin içindeki oksitlerin yüzdeleri

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)
77.21	10.14	4.22	4.14	3.70	0.60

Çizelge 7.3 : Bilecik-Deresakarı yöresine ait zeolitik tuf numunelerinin elementel analiz sonuçları

Si (%)	O (%)	Al (%)	Ca (%)	K (%)	Fe (%)	Na (%)	Mg (%)
36.09	49.12	5.37	2.96	3.07	2.95	0.44	-

7.3. Yoğunluk Tayini Sonuçları

Deneyde kullanılan zeolitik tuf numunelerinin yoğunlukları Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon cihazından ölçülmüştür. Buna göre; Bilecik-Deresakarı yöresinden çıkarılan zeolitik tuf numunelerinin yoğunlukları, alt tabaka 1.69 g/cm^3 , orta tabaka 2.18 g/cm^3 , üst tabaka 2.19 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

7.4. Langmuir Özgül Yüzey Alanlarının Tayini ve İzoterm Eğrilerinin Çizimi

Bilecik-Deresakarı yöresine ait zeolitik tuf numunelerinin Langmuir özgül yüzey alanlarının tayini ve izoterm eğrilerinin çizimi yüksek hızlı gaz sorpsiyon cihazı (Nova 2200) ile bulunmuştur. Langmuir özgül yüzey alanı alt tabaka için $53.11 \text{ m}^2/\text{g}$, orta tabaka için $44.3 \text{ m}^2/\text{g}$, üst tabaka için $54.44 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur. Ortalama gözenek çapları üst tabaka için $265.813 \text{ }^\circ\text{A}$, orta tabaka için $86.795 \text{ }^\circ\text{A}$, alt tabaka için $81.546 \text{ }^\circ\text{A}$ olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm eğrileri Ek-10, Ek-11 ve Ek-12 de görülmektedir.

7.5. Diferansiyel Termal Analiz Sonuçları ve Yorumlanması

Bilecik-Deresakarı yöresi zeolitinin MTA dan alınan analiz sonuçları Ek-13 de görülmektedir.

i) 133.7 °C de görülen endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir.

ii) 236.5 °C de görülen endotermik pik, örgü suyunun yapıdan uzaklaşmaya başlamasının sonucudur.

iii) 492.7 °C de görülen ekzotermik pik, yapı içerisindeki safsızlıklardan kaynaklandığı söylenebilir.

iv) 873.4 °C de görülen endotermik pik, kristal suyunun yapıdan uzaklaşmaya başlaması sonucudur ve yapıdaki kristalleşmeleri karakterize etmektedir.

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

1970'li yıllarda MTA da jeofizik mühendisi olarak çalışan Cahit Ayhan tarafından keşfedilen Bilecik-Deresakarı zeolit yatakları ile ilgili ulaşılabilen literatürde herhangi bir bilgiye rastlanamamıştır. Bu nedenle bu tezde bu yöre zeolitlerinin karakterizasyonu ve yapısı ile ilgili özellikler incelenerek bu özelliklere uygun kullanım alanlarının önerilmesi hedeflenmiştir.

Eş 6.5.1'de verilen bağıntıdan yararlanılarak bu yöreye ait zeolitik tüf yoğunlukları alt tabaka 1.69 g/cm^3 , orta tabaka 2.18 g/cm^3 , üst tabaka 2.19 g/cm^3 olarak bulunmuştur. Balıkesir-Bigadiç yöresi doğal zeolitinin üst katman numunelerine ait yoğunluk 2.46 g/cm^3 , Manisa-Gördes doğal zeolitinin üst katman numunelerine ait yoğunluk 2.30 g/cm^3 olarak bulunmuştur (Serbest, 1999). Bilecik- Deresakarı yöresi zeolitinin daha düşük yoğunluklu olması hacminin daha büyük olduğunu göstermektedir.

Çizelge 7.1 de verilen Bilecik-Deresakarı klinoptilolitinin birim hücre hacimleri alt tabaka için 2118.56 Å^3 , orta tabaka için 2101.48 Å^3 , üst tabaka için 2109.9 Å^3 olarak bulunmuştur. Manisa-Gördes yöresi klinoptilolitinin birim hücre hacmi üst katman için 2051 Å^3 , Balıkesir-Bigadiç yöresinin üst katman için birim hücre hacmi 2129 Å^3 olarak bulunmuştur (Serbest, 1999). Bu değerler karşılaştırıldığında Bilecik-Deresakarı yöresi klinoptilolitinin birim hücre hacminin verilere uygun olduğu görülmektedir.

Ek-10, Ek-11, Ek-12 de verilen adsorpsiyon izoterm sonuçları dikkate alınarak Bigadiç ve Gördes yörelerine ait zeolitik tüflerin özgül yüzey alanları ve ortalama gözenek yarı çapları Çizelge 8.1 de verilmektedir (Dikmen, 1998).

Çizelge 8.1: Deresakarı, Bigadiç ve Gördes yörelerine ait zeolitik tüflerin özgül yüzey alanları ve ortalama gözenek yarı çapları (Dikmen, 1998, Sakızcı, 1998)

	Özgül Yüzey Alanları m ² /g	Ortalama Gözenek Yarı Çapları (Å)
Balıkesir- Bigadiç	65.42	32.79
Manisa- Gördes	48.80	49.25
Bilecik- Deresakarı		
Üst Tabaka	54.44	132.91
Orta Tabaka	44.29	43.39
Alt Tabaka	53.11	40.773

Yüzey alanları karşılaştırıldığında Bilecik- Deresakarı zeolitinin Bigadiç ve Gördes yöresi zeolitlerinin arasında bir değer taşıdığı, dolayısıyla adsorplama yetekleri açısından da arada bir değere sahip olduğu söylenebilir. Gözenek yarı çapları karşılaştırıldığında Bilecik- Deresakarı zeolitinin alt tabaka ve orta tabakadan alınan numunelerin, Bigadiç ve Gördes yöresi zeolitlerinin arasında bir değer taşıdığı görülmüştür. Üst tabaka için alınan veriler diğer değerlerden yüksek çıkmıştır.

Çizelge 8.2 : Bazı atomların ve iyonların yarı çapları (Vainshtein, 1982)

Atomun Adı	Atomun Yarı Çapı (Å)	İyonun Adı ve Değerliği	İyon Yarı Çapı (Å)
Li	1.55	Li ⁺¹	0.68
Na	1.89	Na ⁺¹	0.98
K	2.36	K ⁺¹	1.33
Mg	1.60	Mg ⁺²	0.74
Ca	1.97	Ca ⁺²	1.04
Rb	2.48	Rb ⁺¹	1.49
Fe	1.26	Fe ⁺²	0.80

Ni	1.24	Ni ⁺²	0.74
Hg	1.60	Hg ⁺²	1.12
Ra	2.35	Ra ⁺²	1.44
Co	1.25	Co ⁺²	0.78

Çizelge 8.2 de verilen atom ve iyon yarı çapları ile karşılaştırıldığında Bilecik- Deresakarı yöresi zeolitinin gözenek yarı çapının listede verilen bütün atom ve iyonlardan büyük çıktığı görülmektedir. Bu nedenle atom ve iyonlar için zeolit kanallarına girişte bir sorun yaşanmayacaktır. Ancak bu yarı çaplardan büyük boyutlara sahip büyük organik moleküller açısından moleküler bir eleme yapılabilir.

Bu çalışmada Ek-8, Ek-9 da verilen elektron mikroskobu görüntülerinin analizi sonucunda elde edilen oksit yüzdeleri ve elementel analiz sonuçlarının verileri ile Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç yöresi klinoptilolitleri ile karşılaştırılarak aşağıdaki gibi verilmiştir.

Çizelge 8.3 : Zeolitik tuf örnekleri içindeki oksit yüzdeleri karşılaştırılması (Serbest, 1999)

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	ppp (%)
Bilecik Deresakarı	77.21	10.14	4.22	4.14	3.70	0.60	-	-	-
Manisa Gördes	66.07	15.07	8.24	5.65	2.83	0.64	0.31	1.17	0.01
Balıkesir Bigadiç	79.21	15.31	0.01	1.61	1.78	0.37	0.01	1.68	0.02

Çizelge 8.4 : Zeolitik tüf örnekleri içindeki elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması (Serbest, 1999)

	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ca (%)	K (%)	Na (%)	O (%)	Mg (%)	Ti (%)
Bilecik Deresakarı	36.09	5.37	2.95	2.96	3.07	0.44	49.12	-	-
Manisa Gördes	59.13	13.49	11.47	8.61	5.04	0.72	-	1.12	0.42
Balıkesir Bigadiç	74.43	17.71	0.01	2.13	2.44	0.67	-	2.31	0.01

Çizelge 8.1 den görüldüğü gibi üç yöre zeolitleri içerisinde SiO_2 yüzdeleri açısından en zengin olan Balıkesir-Bigadiç yöresi zeolitidir. Al_2O_3 yüzdeleri karşılaştırıldığında en düşük değeri Bilecik-Deresakarı yöresi zeolitinin aldığı görülmektedir. CaO yüzdeleri karşılaştırıldığında Bilecik-Deresakarı zeolitinin Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç yöreleri arasında yer aldığı görülmektedir. K_2O açısından Bilecik-Deresakarı yöresi en yüksek orana sahip olduğu görülmektedir. Fe_2O_3 yüzdeleri açısından Bilecik-Deresakarı yöresi zeoliti Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç zeolitleri arasında bir değere sahiptir. Bilecik-Deresakarı Na_2O yüzdeleri açısından Manisa-Gördes zeolitine yakın olduğu görülmektedir.

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ oranı Manisa-Gördes yöresinde 4.384, Balıkesir-Bigadiç yöresinde

5.174, Bilecik-Deresakarı yöresi 18.296 olarak bulunmuştur. Bu oranlara göre iyon değişimi ve yapı kararlılığı açısından Bilecik-Deresakarı zeolitlerinin daha kaliteli olduğu sonucu çıkmaktadır.

Çizelge 8.2 den görüldüğü gibi üç yöre zeolitleri içerisinde Si yüzdeleri açısından en zengin olan Balıkesir-Bigadiç yöresi zeolitidir. Al yüzdeleri karşılaştırıldığında en düşük değeri Bilecik-Deresakarı yöresi zeolitinin aldığı görülmektedir. Ca yüzdeleri karşılaştırıldığında Bilecik-Deresakarı zeolitinin Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç yöreleri arasında yer aldığı görülmektedir. K açısından Bilecik-Deresakarı yöresi Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç yöreleri arasında yer aldığı görülmektedir. Fe yüzdeleri açısından Bilecik-Deresakarı yöresi zeoliti Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç zeolitleri arasında bir değere sahiptir. Bilecik-Deresakarı Na yüzdeleri açısından en düşük değeri aldığı görülmektedir.

$\frac{Si}{Al}$ oranı Manisa-Gördes yöresinde 4.383, Balıkesir-Bigadiç yöresinde 4.203, Bilecik-Deresakarı yöresi 6.72 olarak bulunmuştur. Boles'e göre $\frac{Si}{Al} > 4$ olduğu zaman zeolitin klinoptilolit olduğuna ilişkin bir isimlendirme yapılması gerektiği belirtilmiştir. Bu oran ne kadar büyük olursa klinoptilolit o kadar kaliteli olduğu söylenebilir (Boles, 1972)

7. bölümde yer alan DTA eğrilerindeki pikler Klinoptilolit zeoliti olduğunu göstermektedir.

Yukarıdaki tartışmaların ışığı altında Bilecik- Deresakarı zeolitinin gaz moleküllerinden NH₃, Ar, CO, CO₂ gibi büyük boyutlu moleküller için moleküler elek davranışı göstereceği ve özgül yüzey alanının büyüklüğü nedeniyle iyi bir adsorbent olarak sanayi kuruluşlarında kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Bu yöre zeolitlerinin iyon değişim özelliklerinin ve rezerv çalışmalarının yapılması durumunda Türkiye ekonomisine katkısının hangi boyutta olabileceği konusunda daha sıhatli bilgi verilebilir.

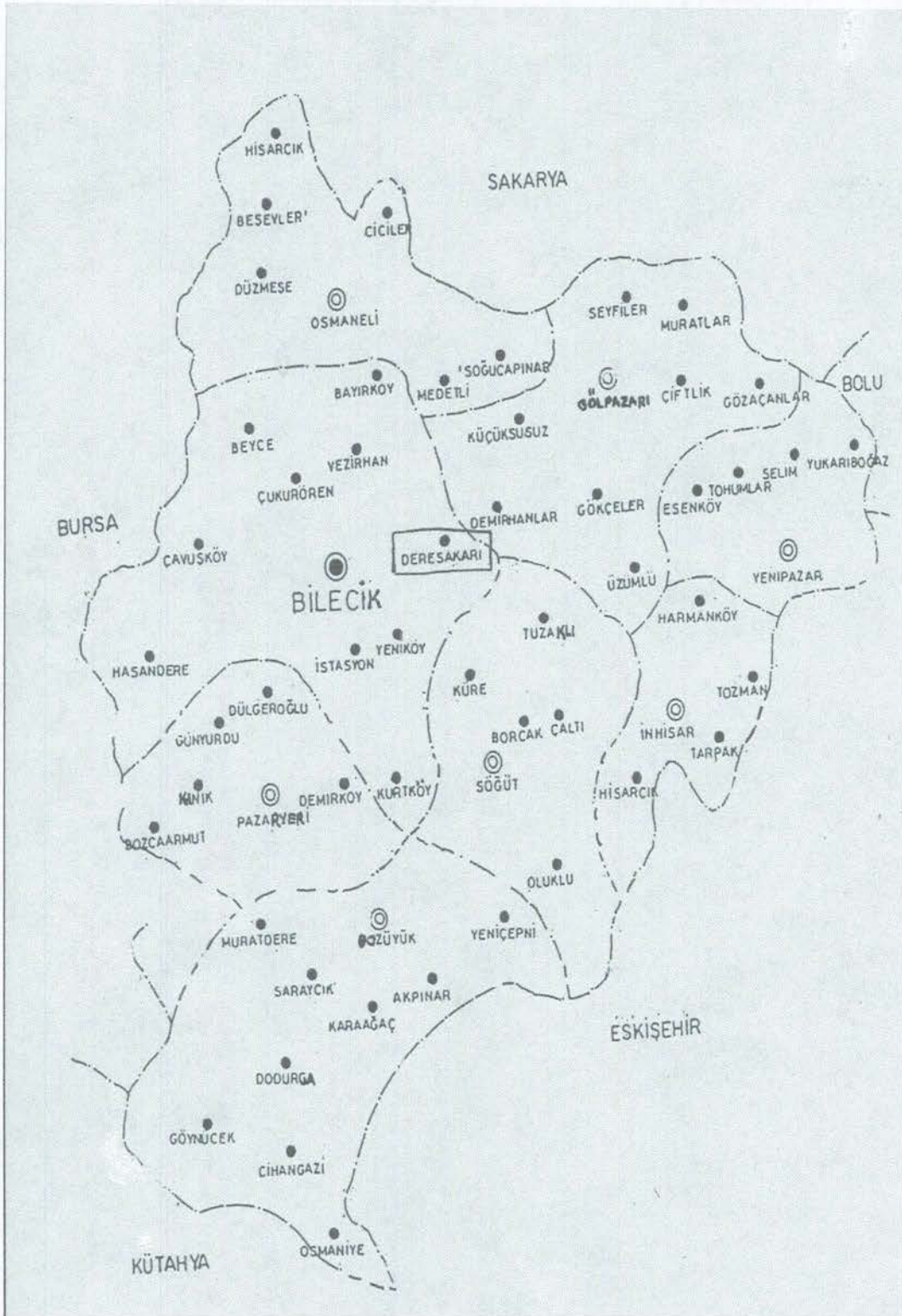
KAYNAKLAR

1. GOTARDI, G. ve GALLI, E., Natural Zeolites, Spinger Verlag, Berlin, (1985).
2. İLERİ, S., Yeryuvarı ve İnsan, 40-45, Şubat, (1978).
3. SARIKAYA, Y., Fizikokimya(2), Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara, (1993).
4. KOCAKUŞAK, S., SAVAŞCI, Ö.T. ve AYOK, T., Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları, TÜBİTAK, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Kocaeli, (2001).
5. YÜCEL, H., Zeolitler ve Uygulama Alanları, III. Kil Sempozyumu, (1987)
6. ACAR, C., 'Yem katkı Maddesi Olarak Zeolit Kullanımının Yumurta Özelliklerine Etkisi' Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1998).
7. TAŞAL, E., 'Doğal Zeolit'in Biyofiziksel Bir Uygulaması: BUN(Kandaki Üre Azotu)' nun Temizlenmesi', Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1991).
8. AYDEMİR, İ., 'Katı Atıkların Depolanmasında Doğal Zeolitlerin Kullanılması', Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1999)
9. ORHUN, Ö. ve YÖRÜKOĞULLARI, E., CO₂ , NO_x, SO_x Gazlarının Tutulmasına yönelik Baca Gazı Filtresi Geliştirilmesi Projesi, Anadolu Üniversitesi, (2000).
10. VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Diğer End. Mineralleri, C.1, Ankara, (1996).
11. ÜNALDI, T. ve ORHUN, Ö., Bazı Doğal Klinoptilolitlerin Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2000).
12. SARIİZ, K. ve NUHOĞLU, İ., Endüstriyel Ham Madde Yatakları ve Madenciligi, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:636, Eskişehir, (1992).
13. ÇETİNEL, G. ve Dünyada ve Türkiye de Zeolit, MTA, Hizmetiçi Eğitim Çalışması, Ankara, (1993).

14. MUMPTON, F.A., Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Short Course Notes, Mineralogy Society of America, (1986).
15. YILDIZ, A. ve GENÇ, Ö., Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi yayınları, Ankara, (1993).
16. DYER, A., An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley, 149p, (1988).
17. YÖRÜKOĞULLARI, E., Fiziksel Adsorpsiyon, Yüksek Lisans Ders Notları, (2002).
18. APAYDIN, H., Adsorpsiyon İzotermi, Yüksek Lisans Semineri, (2003).
19. YILDIRIM, B., 'Gördes Yöresi Doğal Zeolitinin NH_4^+ Formlarının İncelenmesi', Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2003).
20. YÖRÜKOĞULLARI, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, s 58, (1997).
21. CULLITY, B.D., Elements of X-Ray Diffraction Mass: Addison-Wesley, Pub.co, C (1948).
22. SERBEST, D., Doğal Zeolitlerin Hafif Yapı Endüstrisinde Kullanımı, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1999).
23. BOLES, J.R., Composition , Optical Properties, Cell Dimensions and Thermal Stability of Some Heulandite Group Zeolites, Am Miner, (1972).
24. VAINSHTEIN, B. K., Modern Crystallography II, Spring-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1982).
25. DİKMEN, S., Doğal Gazın (Metan) Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1998).
26. D.P.T. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri II, (Mika- Zeolit- Lüle Taşı) Çalışma Grubu, Ankara, (2001).
27. FANGHIHIAN, N., MARAGEH, M.G. ve KAZAMIAN, H., The Use of Clinoptilolite and Sodium Form For Removal of Radioactive Cesium And Strontium From Nuclear Wastewater and Pb^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , Ba^{+2} From Municipal Wastewater, Applied Radiation and Isotopes 50, (1999).

28. ORHUN, Ö., Zeolitlerde İyon Değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:989, Eskişehir, (1997).
29. SAKIZCI, M., Zeolit ve Silikalit üzerinde Egzoz Gazları ile Hidrokarbonların Adsorpsiyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (1997).
30. KLEINER, M.I., MESTRIC, F.Z., ZADRO,R., BRELJAK, D., JANDA, S., STOJKOVIC, R., MARUSIC, M., RADACIC, M. ve BORANIC, M., The Effect of The Zeolite Clinoptilolite On Serum Chemistry and Hematopoiesis in Mice, Food and Chemical Toxicology 39, (2001).

EKLER



Ek-1 : Zeolit yataklarının bulunduğu yöreyi belirten harita

Sample identification: alttb
Data measured at:

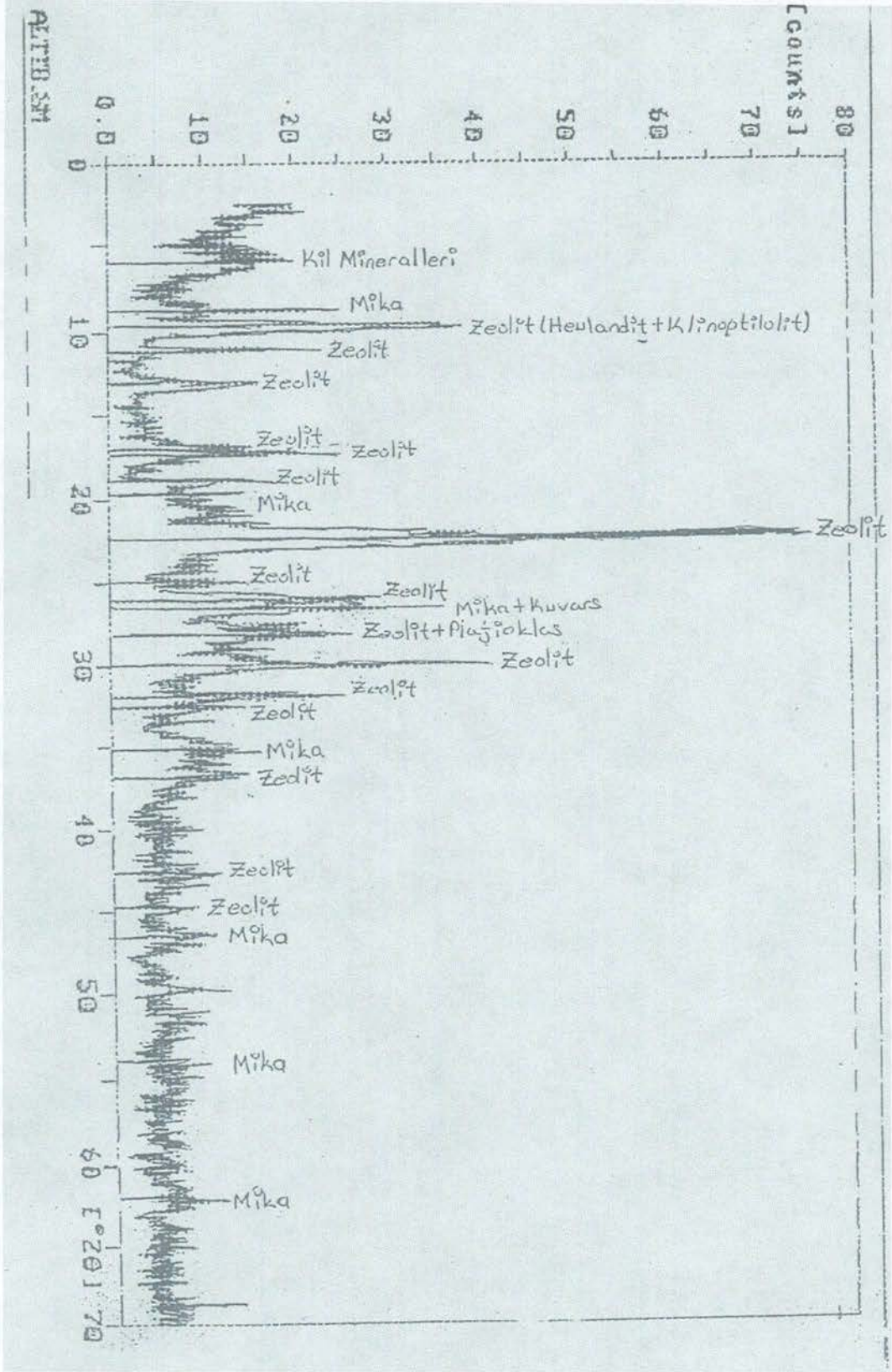
Diffractometer type: PW3710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 40
Generator current [mA]: 55
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: 1°
Receiving slit: 0.2
Monochromator used: YES

Start angle [°2θ]: 2.510
End angle [°2θ]: 69.910
Step size [°2θ]: 0.020
Maximum intensity: 72.2500
Time per step [s]: 0.250
Type of scan: CONTINUOUS
Smooth factor: 1

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 24

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
6.025	14.6574	14.6934	0.640	8	8	11.6	0.77
8.820	10.0178	10.0425	0.100	19	5	26.8	0.99
9.700	9.1109	9.1333	0.280	30	5	41.9	2.66
11.190	7.9008	7.9203	0.080	19	4	26.8	1.03
13.060	6.7735	6.7901	0.480	10	3	14.2	2.78
16.860	5.2544	5.2673	0.240	11	3	15.1	0.98
17.350	5.1071	5.1197	0.140	22	3	30.6	1.95
18.980	4.6720	4.6835	0.320	11	3	15.1	1.41
19.655	4.5131	4.5242	0.200	11	3	15.1	0.93
22.400	3.9658	3.9756	0.200	72	3	100.0	1.65
25.020	3.5562	3.5649	0.200	11	4	15.1	0.95
26.085	3.4133	3.4217	0.240	22	4	30.6	1.49
26.640	3.3435	3.3517	0.120	29	4	40.4	0.86
28.105	3.1724	3.1802	0.240	20	4	28.0	1.08
30.135	2.9632	2.9705	0.400	28	4	38.9	2.96
31.945	2.7993	2.8062	0.200	20	4	28.0	1.40
32.730	2.7339	2.7407	0.320	8	4	11.6	1.12
35.110	2.5539	2.5601	0.640	6	5	8.7	1.37
36.805	2.4400	2.4461	0.480	7	5	9.4	0.78
42.610	2.1201	2.1253	0.320	5	4	6.7	0.81
44.770	2.0227	2.0277	0.480	4	4	5.5	1.18
46.625	1.9465	1.9512	0.640	4	4	5.0	2.54
53.895	1.6998	1.7040	0.480	3	4	4.5	0.85
62.250	1.4902	1.4939	0.960	2	4	2.7	0.76

Ek-2.1 : Deresakarı doğal zeolitinin alt tabaka X-ışını kırınım diyagramı



Ek-2.2 : Deresakari doğal zeolitinin alt tabaka X-ışını kırınım diyagramı

File: ORTATB.DI

a:

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: ortatb
Data measured at:

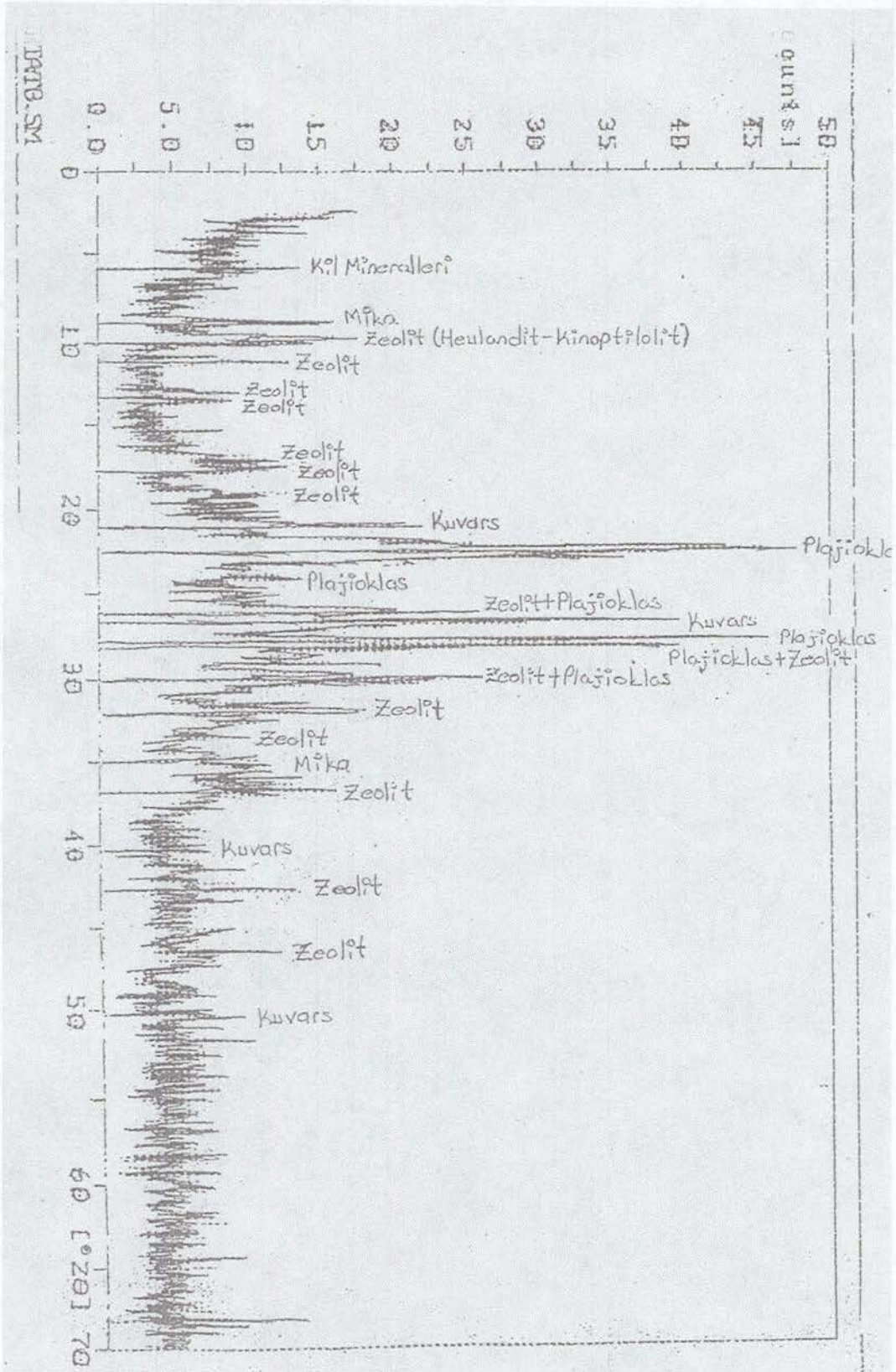
Diffractometer type: PW3710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 40
Generator current [mA]: 55
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: 1°
Receiving slit: 0.2
Monochromator used: YES

Start angle [°2θ]: 2.510
End angle [°2θ]: 69.910
Step size [°2θ]: 0.020
Maximum intensity: 38.4400
Time per step [s]: 0.250
Type of scan: CONTINUOUS
Smooth factor: 1

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 20

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
5.825	15.1602	15.1975	0.960	3	6	7.5	1.03
8.940	9.8836	9.9079	0.140	12	4	31.9	1.40
9.970	8.8647	8.8865	0.280	12	4	31.9	1.89
11.335	7.8001	7.8193	0.280	9	3	23.4	1.66
13.210	6.6969	6.7133	0.640	3	3	6.7	1.26
17.625	5.0280	5.0404	0.400	5	4	13.8	0.88
20.990	4.2289	4.2393	0.160	13	8	33.7	1.89
22.525	3.9441	3.9538	0.280	37	10	96.8	1.63
26.080	3.4140	3.4224	0.240	14	8	35.6	0.95
26.735	3.3318	3.3400	0.160	31	7	81.6	0.95
27.785	3.2082	3.2161	0.060	38	7	100.0	0.75
28.110	3.1719	3.1797	0.120	32	7	84.5	1.91
30.190	2.9579	2.9652	0.640	14	6	37.6	2.40
32.125	2.7840	2.7909	0.240	11	6	28.3	1.28
34.965	2.5641	2.5704	0.800	4	5	9.4	0.84
36.810	2.4397	2.4457	0.800	8	4	20.4	1.67
40.305	2.2359	2.2414	0.140	3	4	6.7	1.05
42.770	2.1125	2.1177	0.240	8	4	20.4	1.25
50.190	1.8162	1.8207	0.320	2	4	5.1	0.77
68.285	1.3725	1.3758	0.480	3	4	8.4	0.85

Ek-3.1 : Deresakarı doğal zeolitinin orta tabaka X-ışını kırınım diyagramı



Ek-3.2 : Deresakari doğal zeolitinin orta tabaka X-ışını kırınım diyagramı

a:

Sample identification: usttb
Data measured at:

Diffractometer type: PW3710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 40
Generator current [mA]: 55
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: 1°
Receiving slit: 0.2
Monochromator used: YES

Start angle [°2θ]: 2.510
End angle [°2θ]: 69.910
Step size [°2θ]: 0.020
Maximum intensity: 53.2900
Time per step [s]: 0.250
Type of scan: CONTINUOUS
Smooth factor: 1

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 13

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
9.905	8.9228	8.9447	0.120	20	4	38.0	0.77
11.230	7.3728	7.8921	0.160	12	4	23.0	0.88
13.170	6.7171	6.7336	0.320	9	3	16.9	0.81
16.960	5.2236	5.2365	0.240	9	4	16.9	1.03
19.060	4.6526	4.6640	0.240	8	6	14.7	1.15
22.430	3.9606	3.9703	0.200	53	10	100.0	1.10
25.100	3.5450	3.5537	0.240	6	8	11.7	0.82
26.125	3.4082	3.4166	0.160	21	8	39.7	0.83
23.150	3.1697	3.1775	0.430	12	8	23.0	3.10
30.135	2.9632	2.9705	0.400	21	7	39.7	2.15
32.080	2.7878	2.7047	0.320	8	7	14.7	1.15
35.135	2.5521	2.5584	0.640	3	6	6.1	1.14
46.455	1.9532	1.9580	0.480	4	4	7.5	1.44

Ek-4.1 : Deresakarı doğal zeolitinin üst tabaka X-ışını kırınım diyagramı

Ek-5 : Latis parametreleri

1 Heulandite			2 Heulandite-clinoptilolite			3 Phillipsite			4 Analcime		
d	l	hkl	d	l	hkl	d	l	hkl	d	l	hkl
8.85	80	020	9.054-8.970	57-100	020	8.19	6	101	9.14	2	110
7.80	70	200	7.935-7.894	20- 55	200	7.19	100	020;002	7.93	2	111
6.63	60	001	6.808-6.752	10- 25	20 $\bar{1}$	6.41	12	012	6.88	2	200
5.95	10	220	6.666-6.626	7- 17	001	5.37	10	121	6.21	2	210
5.28	50	311	5.932-5.925	5- 20	220	5.06	25	022	5.60	60	211
5.10	70	310	5.262-5.218	10- 37	31 $\bar{1}$	4.98	18	200	4.85	20	220
4.65	60	131	5.124-5.105	22- 40	111	4.69	4	210	4.15	2	311
4.36	20	401	4.679-4.640	22- 67	13 $\bar{1}$	4.31	10	103	3.80	2	222
3.92	100	421	4.513-4.467	5- 15	040	4.13	40	131;113	3.67	8	321;320
3.72	20	241	4.367-4.345	7- 15	40 $\bar{1}$	4.07	14	202;220	3.43	100	400
3.56	20	321	3.848-3.835	10- 17	221	3.96	6	032	3.24	2	
3.42	70	222	3.713-3.699	10- 15	20 $\bar{2}$	3.70	4	123	2.979	2	331
3.32	10	002	3.566-3.548	10- 20	31 $\bar{2}$	3.54	6	222	2.927	50	332
3.19	50	422	3.433-3.416	17- 47	222	3.47	6	014	2.803	8	422
3.13	40	510	3.405-3.384	20- 42	311+	3.26	30	141	2.693	16	431;510
2.959	90	350	3.181-3.165	17- 42	42 $\bar{2}$	3.19	85	024;042+	2.506	14	521
2.805	70	530;621	3.136-3.119	20- 30	44 $\bar{1}$	3.14	35	311	2.427	8	
2.730	40	522	3.084-3.072	10- 22	13 $\bar{2}$	2.930	14	321	2.226	40	611;532
2.667	10	042	2.989-2.966	45- 80	151+	2.893	6	240;204	2.169	2	620
2.529	20	152				2.857	4	034	2.118	8	541
2.430	30	261;441+				2.754	20	143;105	2.024	2	631
2.350	10	223				2.698	35	151;115	1.9418	2	543
2.270	10	603				2.667	10	331;313	1.9041	14	640
2.196	10	623				2.577	6	125	1.8681	8	633
2.120	20	730				2.542	8	323	1.8353	2	642
2.078	20	172				2.389	8	341	1.7430	20	732;651
2.010	20	752;753				+13 lines to 1.733 Å			1.7166	6	800
1.963	30	841;572							1.6902	6	741
1.850	10	082							1.6650	2	820
1.814	10	840							1.6178	2	822
1.770	30	102;243							1.5958	6	831
1.722	10	2,10,1;0,10,1							1.4985	2	842
1.698	20	951;10,2,1							1.4811	4	761
1.662	10	004							+7 lines to 1.3586 Å		
1.639	10	554;024									
			+4 lines to 1.512 Å								

Ek-6 : ASTM kartları

39-1383

Chloropilloite

$KNa_2Ca_2(Al_2PO_4)_2 \cdot 24H_2O$	d Å	hkl	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate Bak. CuK α_1 λ 1.54051 Filter Ni Cut off Int. Diffractionmeter M_{100} Ref. Ostwald, G., Gahl, E., <i>Natural Zeolites</i> , 341 (1985)	8.85	100	16	100,621	2.795	16	132
	7.93	101	16	361	2.720	16	331
	6.78	9	201	4	2.667	6	151
	5.94	3	220	6	2.527	4	401
	5.59	5	180	2	2.485	3	611,530
	5.24	10	111	3	2.438	3	661
	4.65	19	111	5	2.417	5	602
	4.45	19	151	5	2.412	5	602
	4.35	5	401	3	2.319	3	351
	3.974	61	111	3	2.189	3	372,61
	3.955	61	403,330	2	2.166	2	113,31
	3.865	4	200	2	2.016	2	613,311
3.415	4	211	2	1.974	4	190	
3.308	4	211	4				
3.207	5	601	4				
3.154	9	312	3				
3.113	4	117	2				
3.024	18	222	2				
3.016	6	602	2				
3.170	16	432	2				
3.170	13	441	2				
3.074	9	132	2				
2.998	18	331	2				
2.971	4	402	2				
2.955	4	402	2				

Color Colorless
Specimen from Agours, California, USA. Empirical formulae: $K_{1.0}Na_{1.0}Ca_{1.0}Al_{1.0}Si_{1.0}O_{10}F_{0.2} \cdot 24H_2O$, Zeolite group, heulandite subgroup. C.D. Cell: $a=11.63(3)$, $b=11.63(3)$, $c=11.63(3)$, $V=1584.4(10)$, $Z=1$, $D_x=2.410$, $D_m=2.397$, $D_w=2.400$, $\rho_{calc}=2.317$, $\rho_{meas}=2.317$, $\rho_{float}=2.317$, $\rho_{float}^{25^\circ C}=2.317$, $\rho_{float}^{25^\circ C}$ used as internal standard. PSC: mC183. To replace 22-1126, 24-319 and 25-1349.

41-1357

Heulandite

$Ca_{10}(Al_2Si_6O_{40}) \cdot 8H_2O$	d Å	hkl	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Calcium Aluminum Silicate Hydrate Bak. CuK α_1 λ 1.54051 Filter Ni Cut off Int. Diffractionmeter M_{100} Ref. Ostwald, G., Gahl, E., <i>Natural Zeolites</i> , 340 (1985)	8.86	100	12	100	3.075	12	132
	7.94	101	20	200	2.992	29	331
	6.81	6	301	6	2.972	91	151
	6.65	5	401	5	2.900	4	401
	5.84	4	220	2	2.805	23	611,530
	5.59	3	130	3	2.725	29	661
	5.33	7	021	7	2.663	7	602
	5.26	10	111	10	2.537	10	351
	5.12	11	111	11	2.519	10	351
	5.08	14	310	14	2.486	6	351
	4.65	32	131	32	2.438	7	641,603
	4.45	32	020	32	2.416	32	703
4.31	9	401	9	2.374	10	423	
4.28	9	401	9	2.374	10	423	
3.98	43	311	43	2.296	5	242	
3.897	43	240	43	2.239	9	600	
3.845	11	221	11	2.189	5	132	
3.715	9	341	9	2.088	4	621	
3.715	9	341	9	2.088	4	621	
3.564	8	312	8	2.019	4	643,352	
3.479	8	312	8	1.960	9	153	

Color Colorless
Specimen from Mossyrock Dam, Lewis County, Washington, USA. Optical data on specimen from Glettsbach, Freich, Wallis, Switzerland. Zeolite group, heulandite subgroup. C.D. Cell: $a=15.869$, $b=17.885$, $c=7.430$, $\beta=91.70^\circ$, $ab=618.84$, $cb=614.54$, $S.G.=P6mm(12)$, $P6_3(12)$, used as internal standard. PSC: mC184. To replace 21-131, 24-182 and 24-469 and validated by calculated pattern 25-144.

39-1382

Ferrierite

$NaMg(Si_3Al)_2O_{12} \cdot 9H_2O$	d Å	hkl	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydrate Bak. CuK α_1 λ 1.54051 Filter Ni Cut off Int. Diffractionmeter M_{100} Ref. Ostwald, G., Gahl, E., <i>Natural Zeolites</i> , 337 (1985)	11.38	100	4	132	2.991	4	132
	9.60	100	4	440	2.846	4	440
	6.96	5	211	5	2.726	5	211
	5.61	10	310	10	2.616	10	310
	5.33	10	310	10	2.616	10	310
	4.97	2	311	2	2.561	2	830,200
	4.80	5	400	5	2.513	5	102
	4.78	5	400	5	2.513	5	102
	4.01	21	521	21	2.375	9	451
	3.974	36	420	36	2.319	9	451
	3.888	14	411	14	2.252	2	811
	3.797	20	310	20	2.212	2	353
3.708	31	310	31	2.160	2	412	
3.562	14	412	14	2.115	4	460	
3.535	26	610	26	2.099	3	910	
3.493	22	202	22	2.051	3	901	
3.416	8	501	8	2.021	3	802	
3.318	7	240	7	2.006	5	523,642	
3.310	5	602	5	1.969	4	921	
3.199	9	600	9				
3.151	10	141	10				
3.130	4	222	4				
3.076	12	531	12				
2.971	13	530	13				
2.955	4	402	4				

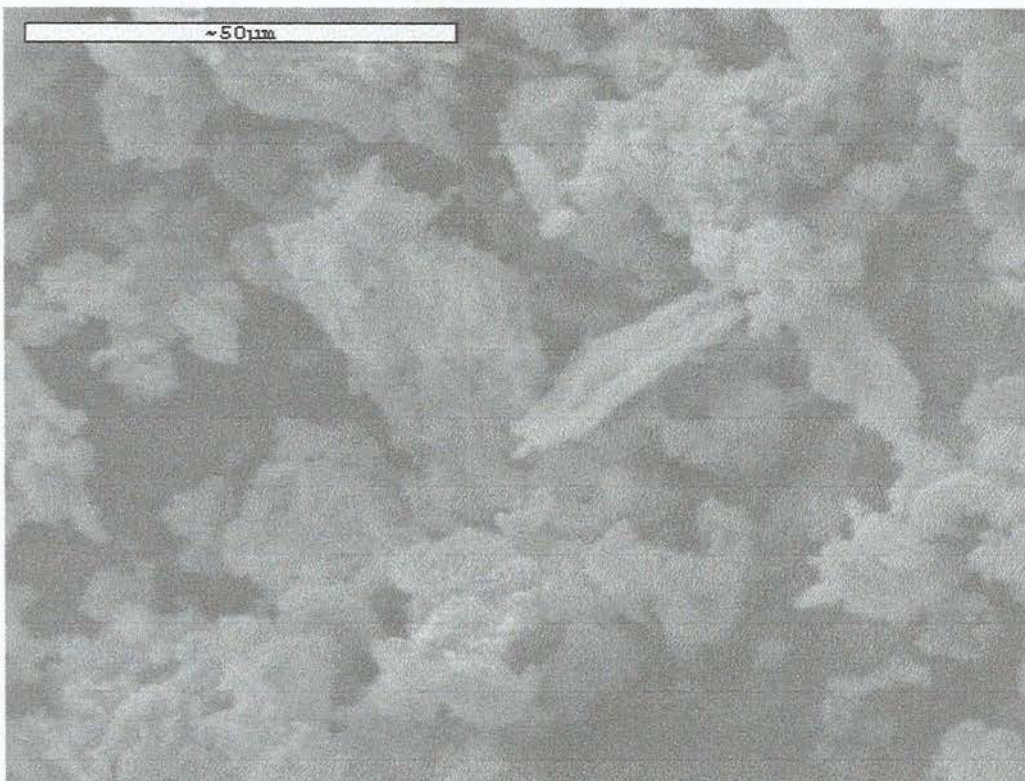
Color Colorless to white
Specimen from Alberto Bassi, Vicenza, Italy. Optical data on specimen from Kamloops, British Columbia, Canada. Gramlich-Meier, R., Gramlich, V., Meier, W., *Am. Mineral.*, 70 619 (1985) show some ferrierite may be P2₁/m. Zeolite group, moonenite subgroup. C.D. Cell: $a=14.136$, $b=18.202$, $c=7.498$, $ab=613.61$, $cb=613.61$, $\rho_{calc}=2.318$, $\rho_{meas}=2.318$. To replace 11-429 and 22-1338.

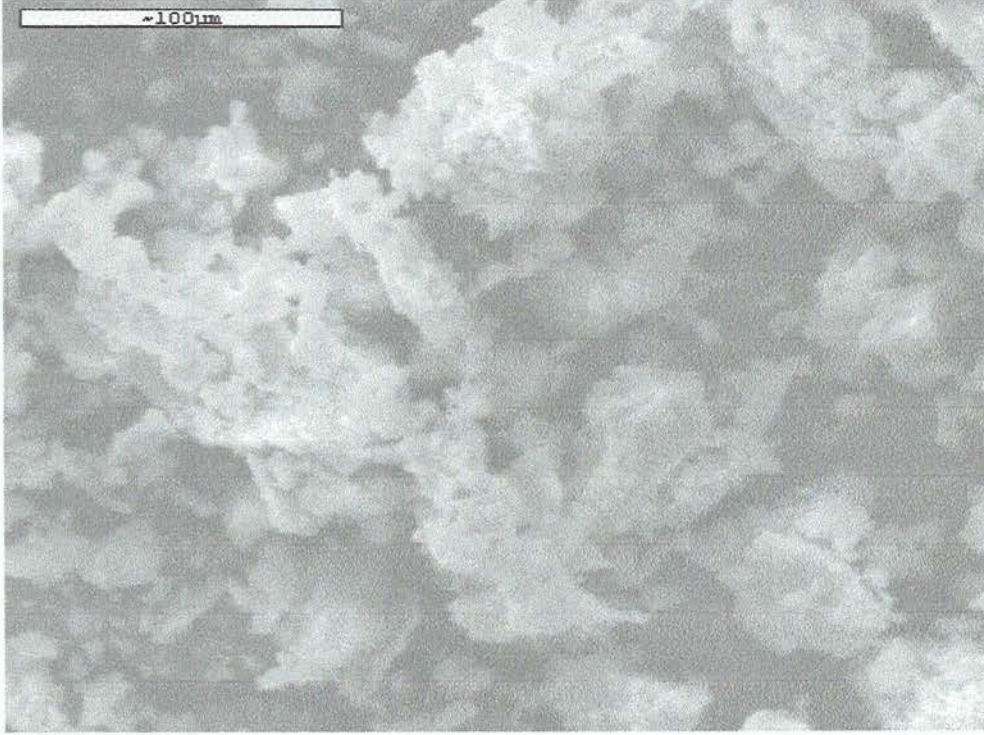
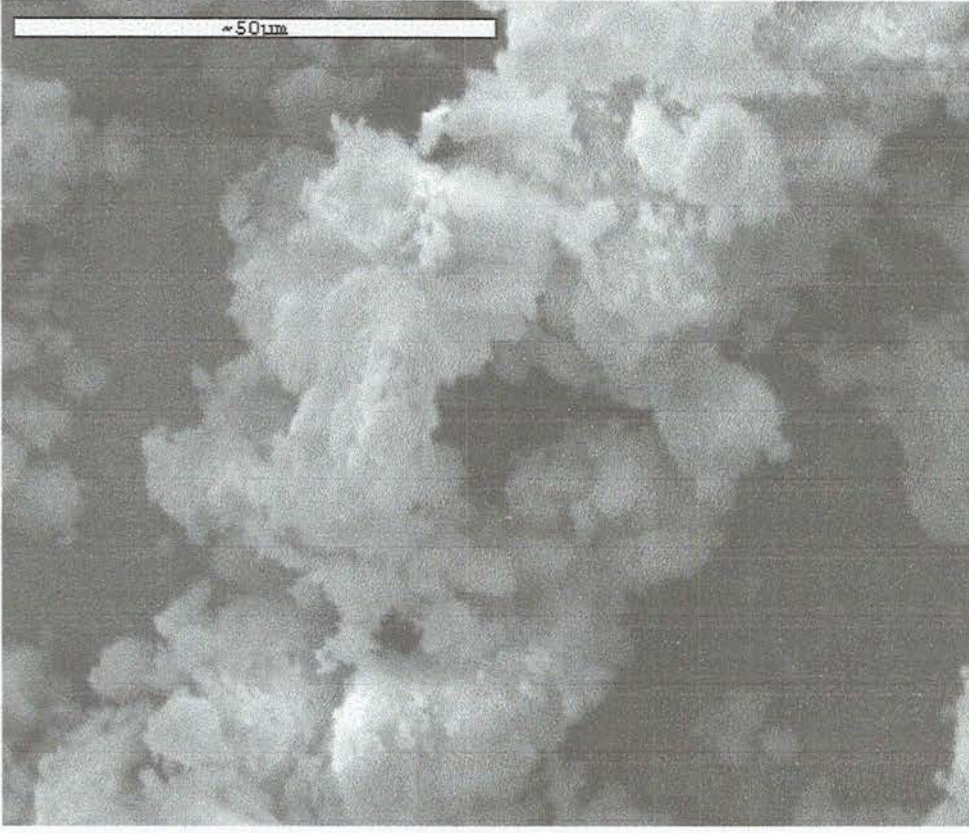
29-712

Ferrihydrite, syn

$Fe_2O_3(OH) \cdot 4H_2O$	d Å	hkl	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Iron Oxide Hydroxide Hydrate Bak. NiK α_1 λ 0.7107 Filter Beta Cut off Int. Visual Ref. Chakraverty, F., et al., <i>Adv. X-ray Anal. Res.</i> , 5556, 25 (1973)	2.5	100	100	100	1.00	100	100
	1.54	80	105	80	1.00	100	100
	1.34	50	114	50	1.00	100	100
	1.32	70	115	70	1.00	100	100
	1.31	70	115	70	1.00	100	100
	1.48	80	106	80	1.00	100	100

Color Yellow, dark brown
Prepared by slow hydrolysis of ferric salts at pH 3, and below 9.3. Measured density and color from *Am. Mineral.*, 60 482 (1975). PSC: 1026. To replace 22-1117.





Ek-7 : Deresakarı yöresi zeolitinin elektronmikroskop görüntüleri

SEMQuant results. Listed at 16:42:15 on 04/06/03

Operator: crman
Client: Aydan Eski
Job: Zeolit Ust Tabaka
Spectrum label:

Calibration data: Energy Resn. Area
Strobe: -11.2 104.94 4359844
Calib. element: 6918.7 171.97 79792
Gain factor = 50.032
Livetime = 300.0 seconds

Sample data: Energy Resn. Area
Strobe: -7.4 104.59 323395
Total spectrum counts = 14843
Livetime = 20.8 seconds

System resolution = 109 eV

Geometry (degrees):
Tilt = 0.00

ED geometry (degrees):
Elevation = 30.00
Azimuth = 0.00
Entry angle = 0.00

Accelerating voltage = 22.50 kV

Quantitative method: ZAF (3 iterations).
Analysed elements combined with: O (Valency: -2)
Method : Stoichiometry Normalised results.
Nos. of ions calculation based on 32 anions per formula.

3 peaks possibly omitted: 0.02, 2.14, 9.70 keV

Standards :

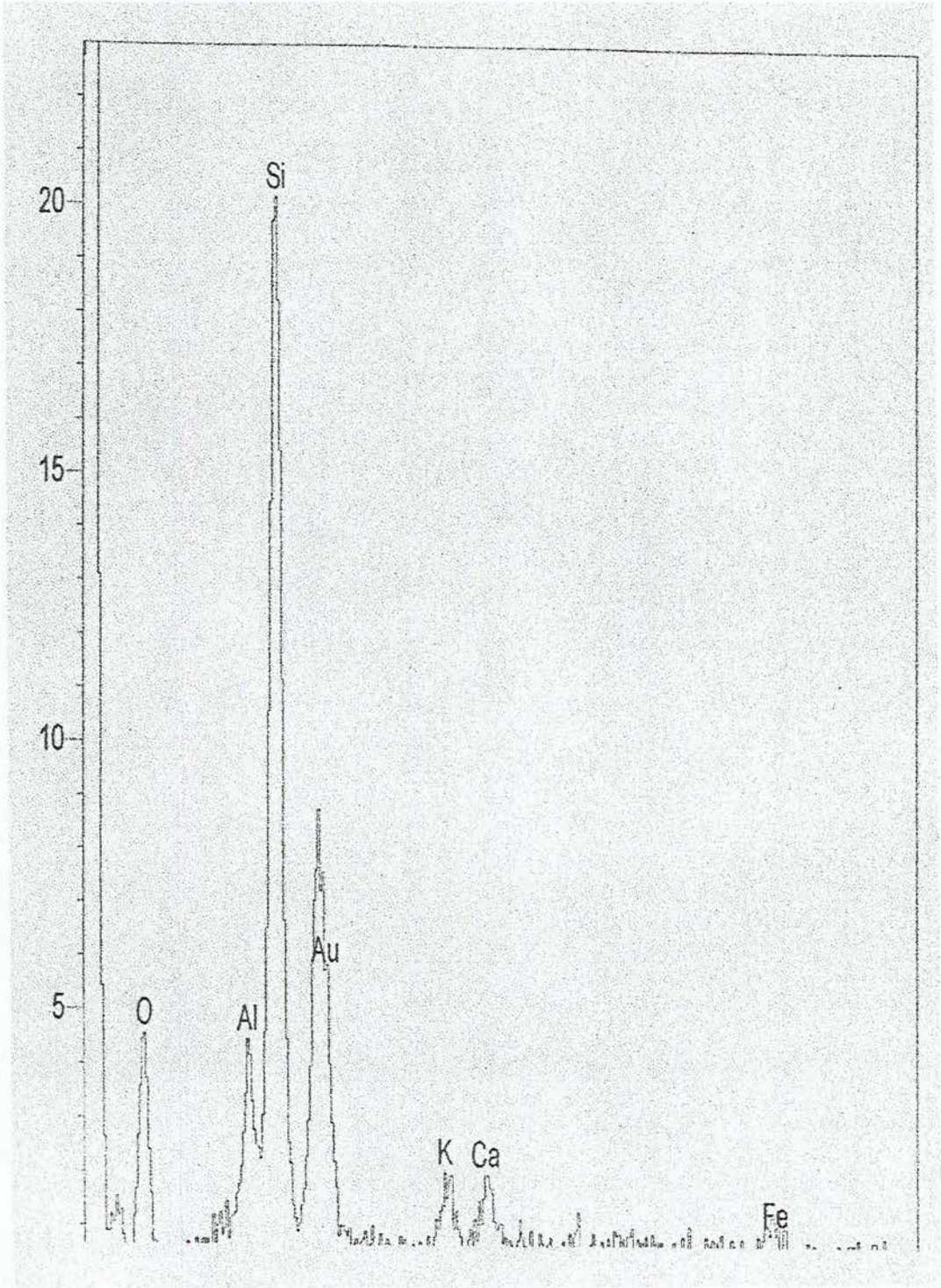
Na K Albite 02/12/93
Al K Al2O3 23/11/93
Si K Quartz 01/12/93
K K MAD-10 02/12/93
Ca K Wollas 23/11/93
Fe K Fe 01/12/93

Elmt	Spect.	Apparent	Stat.	k Ratio	k Ratio
	Type	Conc.	Sigma		Sigma
Na K	ED	0.225*	0.342	0.02640*	0.04022
Al K	ED	3.170	0.405	0.05988	0.00766
Si K	ED	21.777	0.683	0.46582	0.01460
K K	ED	2.119	0.395	0.16571	0.03085
Ca K	ED	1.970	0.397	0.05743	0.01159
Fe K	ED	1.831	0.692	0.01831	0.00692

Elmt	Spect.	Inten.	Std	Element	Sigma	Atomic	Compound	Nos. of	
	Type	Corrn.	Corrn.	%	%	%	%	ions	
Na K	ED	0.684	0.71	0.44*	0.67	0.40*	Na2O	0.60*	0.20*
Al K	ED	0.796	0.77	5.37	0.66	4.16	Al2O3	10.14	2.07
Si K	ED	0.814	0.85	36.09	1.12	26.89	SiO2	77.21	13.39
K K	ED	0.931	0.89	3.07	0.56	1.64	K2O	3.70	0.82
Ca K	ED	0.898	0.90	2.96	0.58	1.54	CaO	4.14	0.77
Fe K	ED	0.837	0.98	2.95	1.08	1.11	Fe2O3	4.22	0.55
O				49.12	1.31	64.25			32.00
Total				100.00		100.00	100.00		
									Cation sum 17.80

* = <2 Sigma

Ek-8 : Deresakarı yoresine ait zeolitik tuf numunelerinin içinde bulunan element oranları



Ek-9: Deresakarı yöresine ait zeolitik tüf numunelerinin içinde bulunan elementler

Quantachrome Corporation
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name = ayd1.dat

Instrument	= NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	= A
User ID	= 16	User Setup	= 28
Comments	= Klinoptilolit+Deresakarı (Alt Tabaka)		
Sample ID	= 01	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3320 g	Sample Volume	= 0.1509 cc
Sample Density	= 1.6983 g/cc		
Po Type	= User	Po	= 714.72 mm Hg
Adsorbate	= Nitroçen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Wed Jul 02 11:55:38 2003	Elapsed Time	= 91.72 Minutes.

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.051563	6.252701
0.094112	10.342719
0.144407	14.594675
0.195887	18.478154
0.246790	21.902889
0.296701	24.853841
0.346711	27.460370
0.385702	29.261928
0.421256	30.738217

Slope = 65.569300
Intercept = 4.526588
Correlation Coefficient = 0.992443
Langmuir Constant = 14.485370

Total Surface Area in Cell = 17.633185 m²
Specific Surface Area = 53.112003 m²/g

BJH Cumulative Pore Size Distribution (Desorption)

Pore Diameter [Å]	Cumulative Pore Area [m ² /g]	Cumulative Pore Volume [cc/g] x 10e-3
----------------------	---	--

Total Pore Volume is 0.06059 cc/g for
all pores of diameter smaller than 504.679 Å.

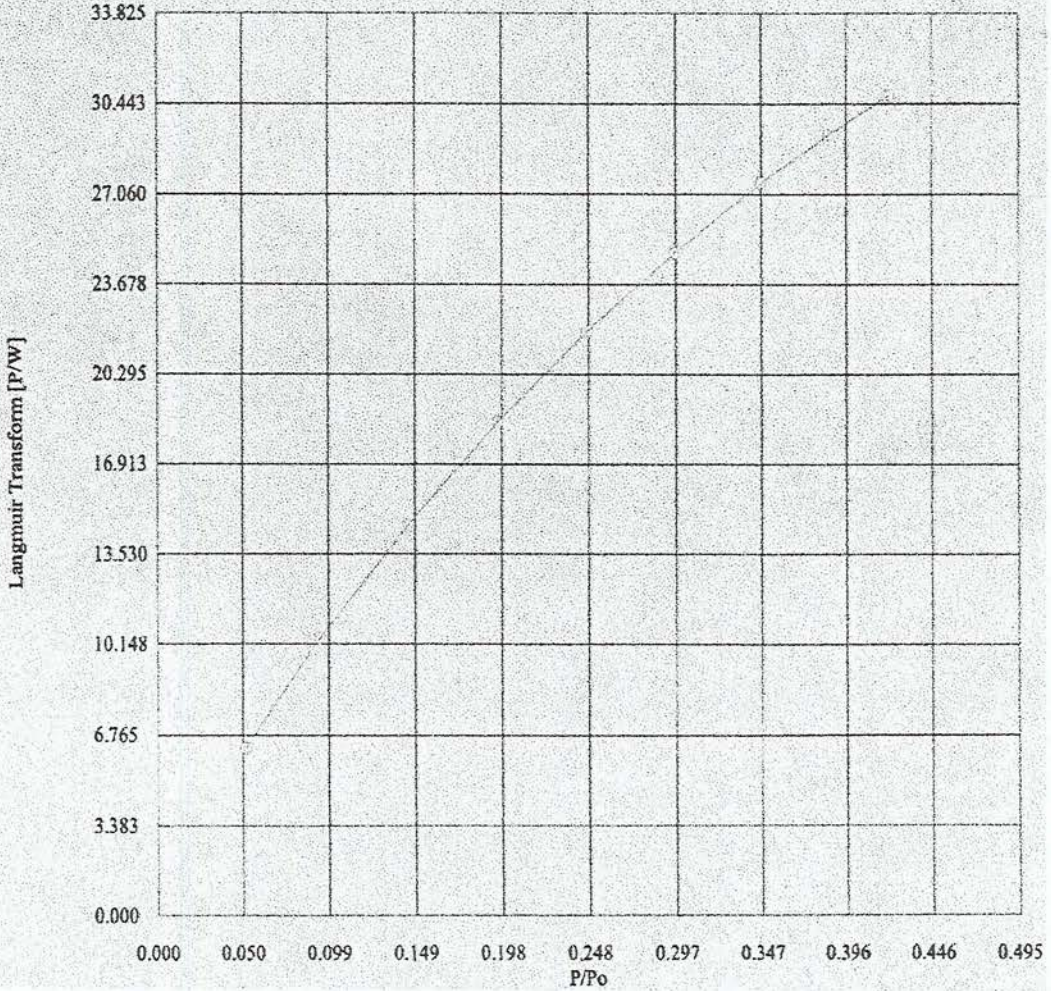
Average pore diameter is 81.546 Å.

Ek-10.1: Alt tabaka Langmuir izoterm eğrileri

Quantachrome Corporation
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name = ayd1.dat

Instrument	= NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	= A
User ID	= 16	User Setup	= 28
Comments	= Klinoptilolit+Deresakari (Alt Tabaka)		
Sample ID	= 01	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3320 g	Sample Volume	= 0.1509 cc
Sample Density	= 1.6983 g/cc		
Po Type	= User	Po	= 714.72 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Wed Jul 02 11:55:38 2003	Elapsed Time	= 91.72 Minutes.

Langmuir (Adsorption)



Ek-10.2: Alt tabaka Langmuir izoterm eğrileri

File Name = ayda.dat

Instrument	= MCV 4-2200 Ver. 1.20	Station	= B
User ID	= 16	User Setup	= 28
Comments	= Klinoptilolit+Deresakari (Orta Tabaka)		
Sample ID	= 65	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3650 g	Sample Volume	= 0.1685 cc
Sample Density	= 2.1867 g/cc		
P ₀ Type	= User	P ₀	= 714.72 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Thu Jul 03 11:08:06 2003	Elapsed Time	= 182.07 Minutes.

Langmuir (Adsorption)

P/P ₀	Langmuir Transform [P/W]
0.056719	8.309600
0.099448	13.239482
0.145930	17.979552
0.196345	22.616386
0.246609	26.695214
0.296927	30.282520
0.346643	33.386289
0.385214	35.480462
0.421624	37.268316

Slope = 78.616197
 Intercept = 5.851015
 Correlation Coefficient = 0.992054
 Langmuir Constant = 13.436334

Total Surface Area in Cell = 16.168661 m²
 Specific Surface Area = 44.297702 m²/g

BJH Cumulative Pore Size Distribution (Desorption)

Pore Diameter [Å]	Cumulative Pore Area [m ² /g]	Cumulative Pore Volume [cc/g] x 10e-3
----------------------	---	--

Total Pore Volume is 0.05204 cc/g for
 all pores of diameter smaller than 496.456 Å.

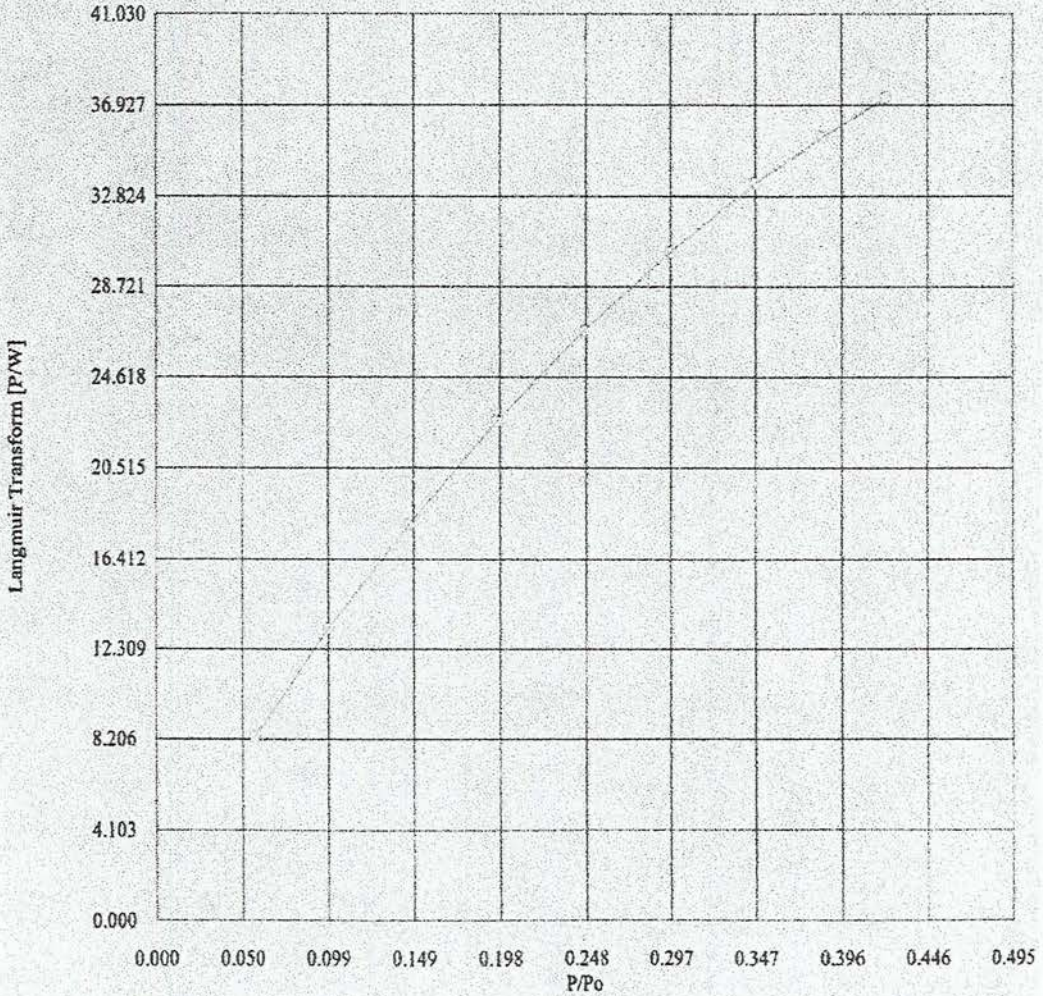
Average pore diameter is 86.795 Å.

Ek-11.1: Orta tabaka Langmuir izoterm eğrileri

Quantachrome Corporation
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name = ayd4.dat

Instrument	= NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	= B
User ID	= 16	User Setup	= 28
Comments	= Klinoptilolit+Deresakarı (OrtaTabaka)		
Sample ID	= 03	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3650 g	Sample Volume	= 0.1685 cc
Sample Density	= 2.1867 g/cc		
Po Type	= User	Po	= 714.72 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Thu Jul 03 11:08:06 2003	Elapsed Time	= 182.07 Minutes.

Langmuir (Adsorption)



Ek-11.2: Orta tabaka Langmuir izoterm eğrileri

NOVA CORPORATION
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name - ayd3.dat

Instrument	- NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	- A
User ID	- 16	User Setup	- 28
Comments	Kilnoptimil+Deresakan (Üst Tabaka)		
Sample ID	- 02	Sample Cell Number	- 30
Sample Weight	- 0.3580 g	Sample Volume	= 0.1627 cc
Sample Density	= 2.1900 g/cc		
Po Type	- User	Po	- 714.72 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	- 0.000 mm Hg	Desorption Tolerance	- 0.000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	- Thu Jul 03 11:08:06 2003	Elapsed Time	= 174.63 Minutes.

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.046827	5.526474
0.091583	9.698351
0.143131	13.926682
0.195031	17.740100
0.246047	21.077302
0.296026	23.963709
0.346148	26.504716
0.384501	28.232903
0.421151	29.695955

Slope = 63.965305
Intercept = 4.169703
Correlation Coefficient = 0.992363
Langmuir Constant = 15.340495

Total Surface Area in Cell = 19.490895 m²
Specific Surface Area = 54.443840 m²/g

BJH Cumulative Pore Size Distribution (Desorption)

Pore Diameter [Å]	Cumulative Pore Area [m ² /g]	Cumulative Pore Volume [cc/g] x 10e-3
----------------------	---	--

Total Pore Volume is 0.06600 cc/g for
all pores of diameter smaller than 486.208 Å.

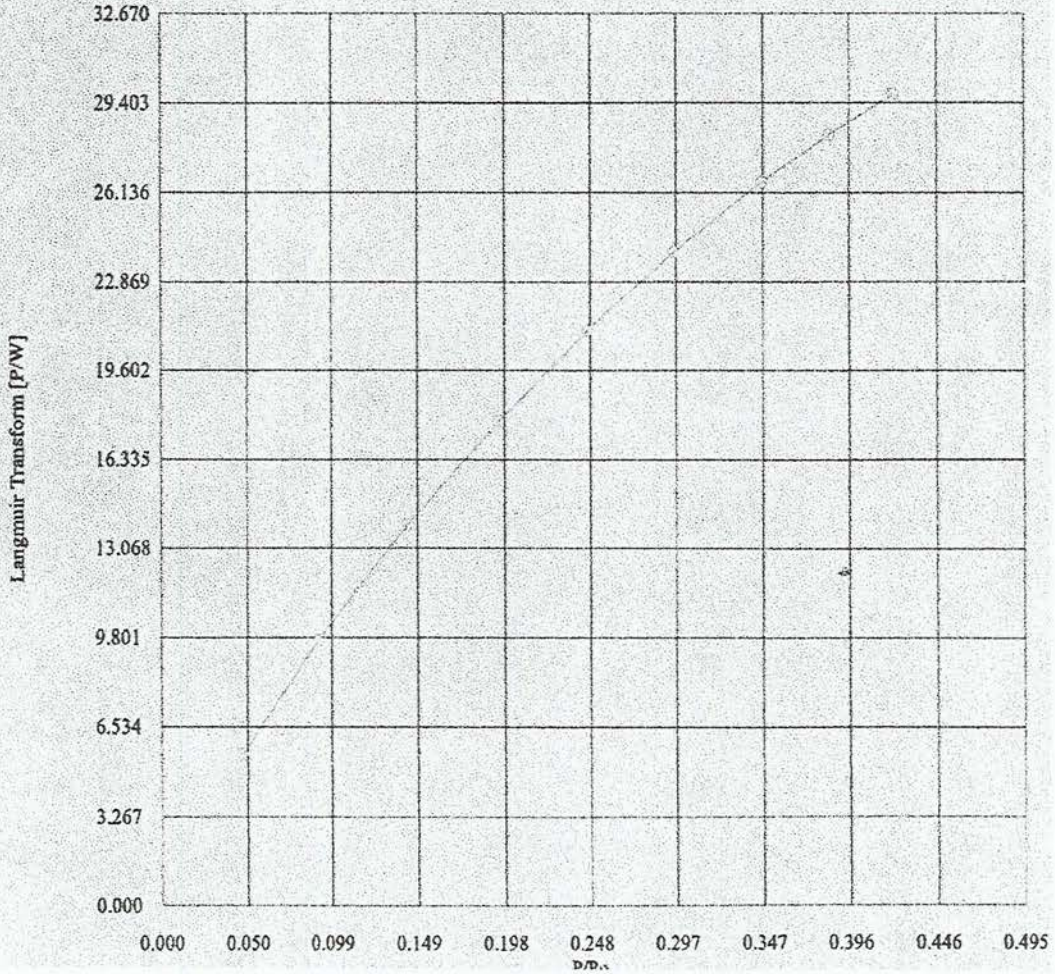
Average pore diameter is 265.813 Å.

Ek-12.1: Üst tabaka Langmuir izoterm eğrileri

Quantachrome Corporation
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name = ayd3.dat

Instrument	= NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	= A
User ID	= 16	User Setup	= 28
Comments	= Klimofilolit+Deresakari (Üst Tabaka)		
Sample ID	= 02	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3580 g	Sample Volume	= 0.1627 cc
Sample Density	= 2.1900 g/cc		
Po Type	= User	Po	= 714.72 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Thu Jul 03 11:08:06 2003	Elapsed Time	= 174.63 Minutes.

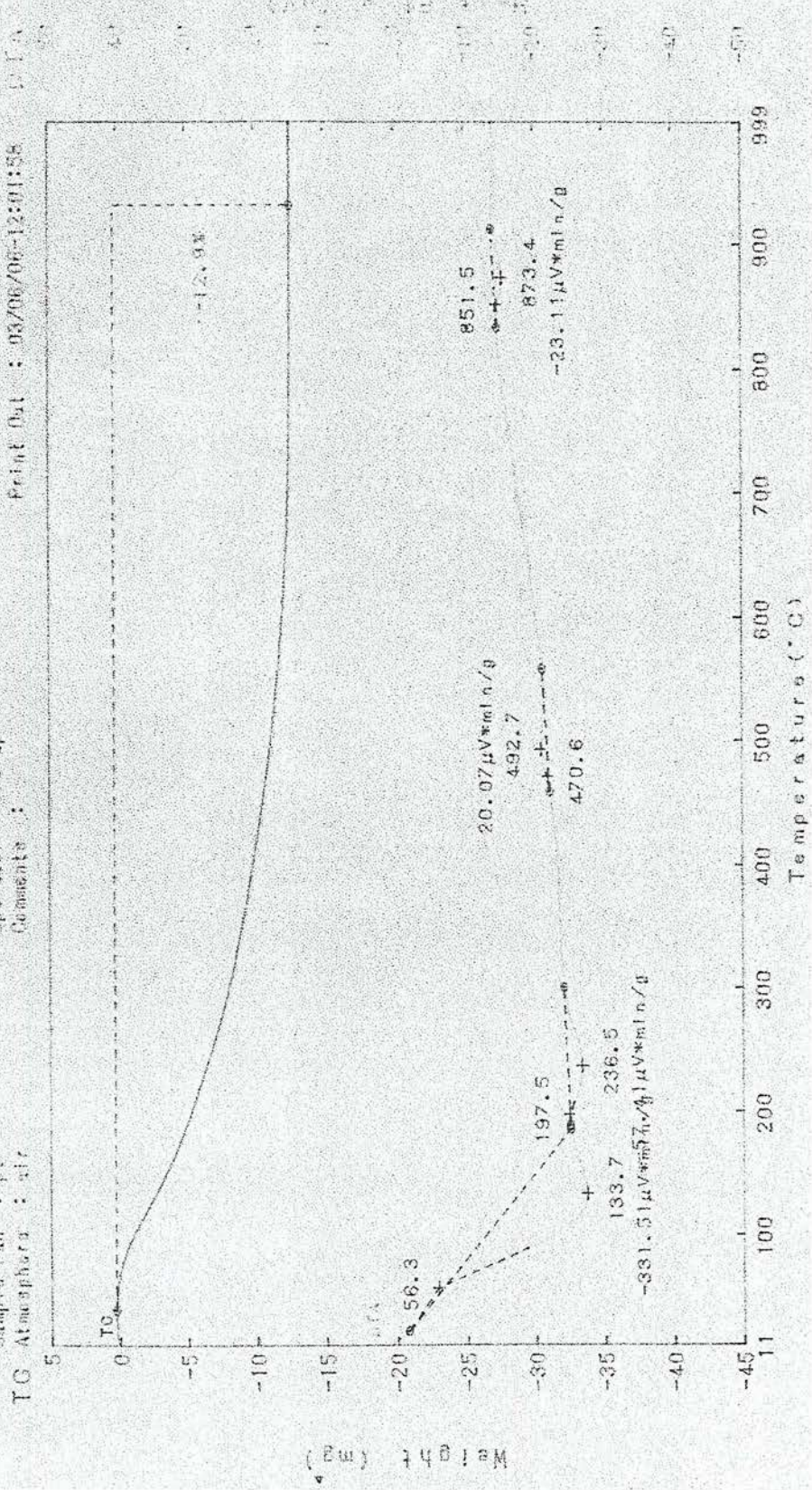
Langmuir (Adsorption)



Ek-12.1: Üst tabaka Langmuir izoterm eğrileri

Higaku Thermal Analyzer Ver.2.22E3 (SN#39421)

Method : TG-DTA
 Sample : ust. tabaka
 Weight : 100.000mg
 Sample Pan : Pt
 Atmosphere : air
 Rate : 20 °C/min
 Sample : 1.0 g/g
 Reference : SERAF
 Operator : rcrap
 Comments :
 Max. File : UT100 .DT
 Blank File :
 Disk Name : SERAF
 Record : 03/06/06-11:54:27
 Print Out : 03/06/06-12:01:58



Ek-13: Diferansiyel termal analiz eğrisi

Quantachrome Corporation
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name = meryzeo.dat

Instrument	= NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	= B
User ID	= 02	User Setup	= 28
Comments	= Klinoptilolit+Gördes		
Sample ID	= 02	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3100 g	Sample Volume	= 0.0000 cc
Sample Density	= 0.0000 g/cc		
Po Type	= User	Po	= 714.72 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Tue Jan 14 12:29:42 2003	Elapsed Time	= 207.13 Minutes.

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.057635	6.685736
0.099396	10.575992
0.145863	14.476863
0.196090	18.296183
0.246579	21.722453
0.296454	24.709297
0.346426	27.297596

Slope = 71.349780
Intercept = 3.528444
Correlation Coefficient = 0.995477
Langmuir Constant = 20.221315

Total Surface Area in Cell = 15.130814 m²
Specific Surface Area = 48.809077 m²/g

BJH Cumulative Pore Size Distribution (Desorption)

Pore Diameter [Å]	Cumulative Pore Area [m ² /g]	Cumulative Pore Volume [cc/g] x 10e-3
----------------------	---	--

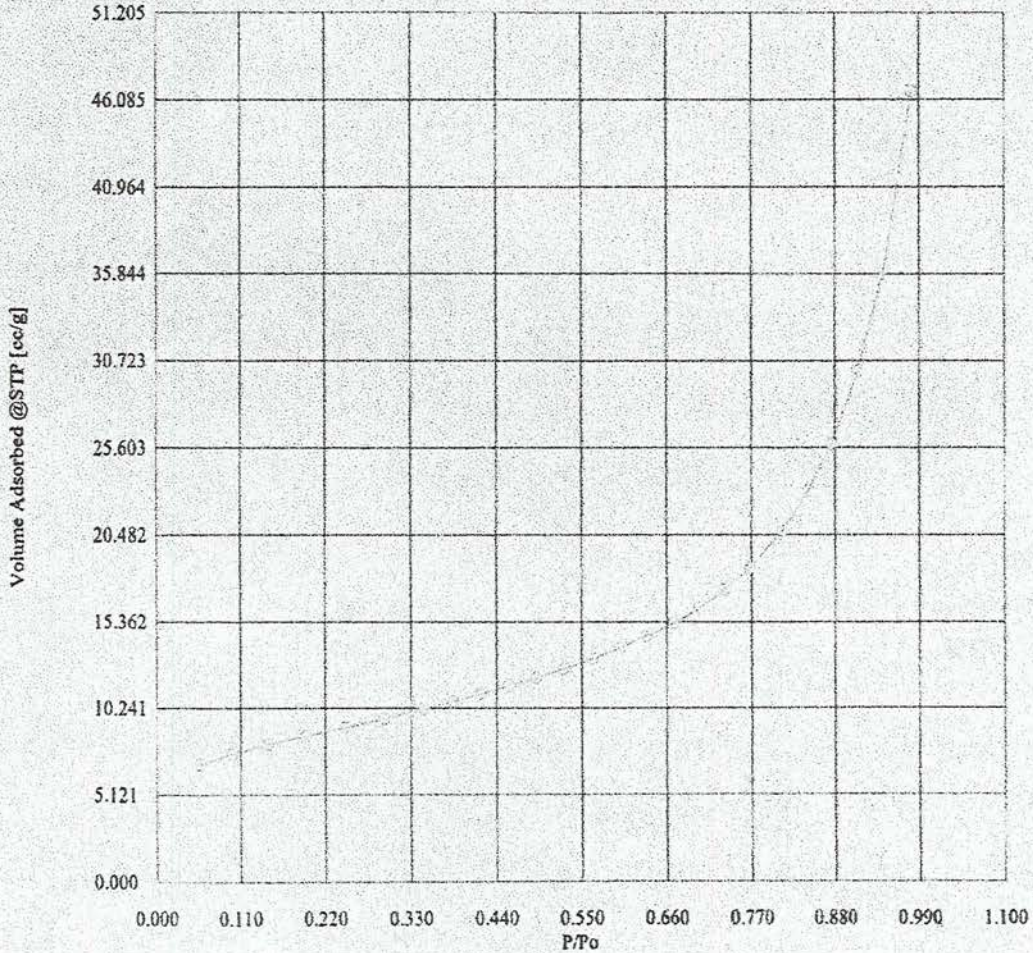
Total Pore Volume is 0.07186 cc/g for
all pores of diameter smaller than 484.887 Å.

Average pore diameter is 98.493 Å.

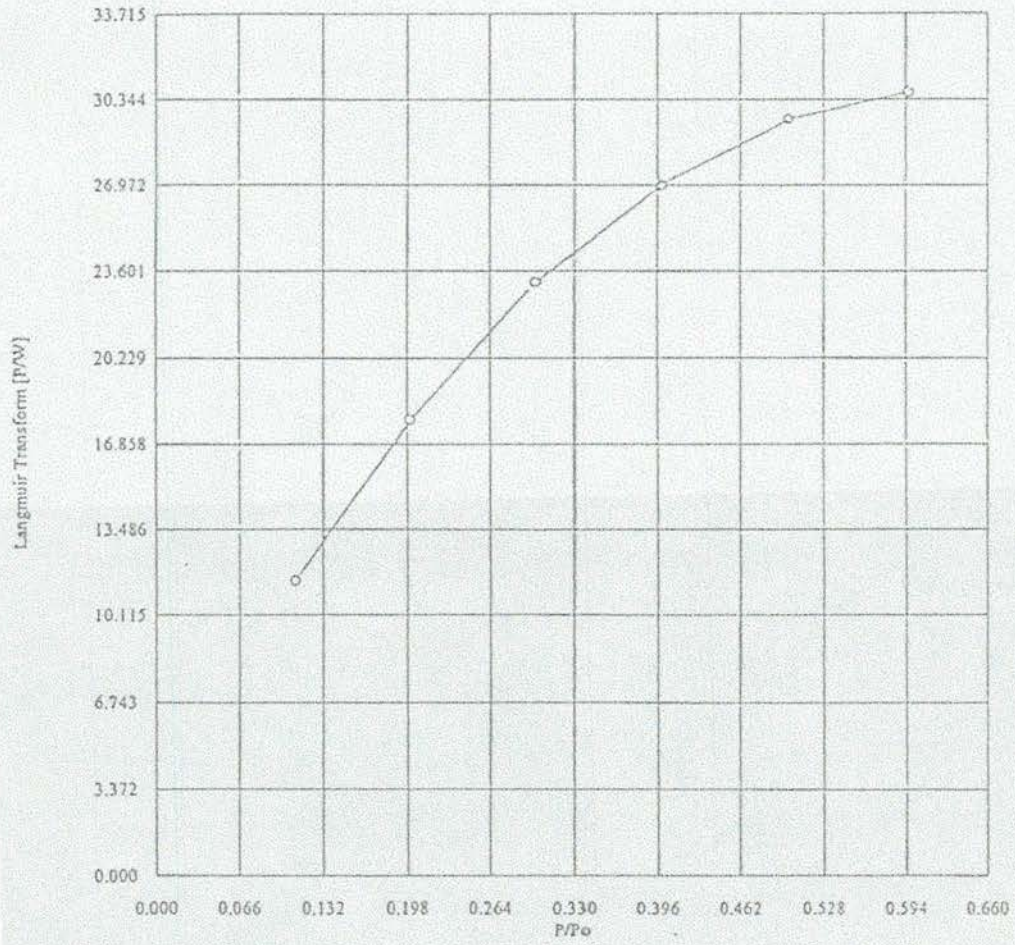
Quantachrome Corporation
NOVA Enhanced Data Reduction Software Ver. 2.11
File Name = meryzeo.dat

Instrument	= NOVA-2200 Ver. 1.20	Station	= B
User ID	= 02	User Setup	= 28
Comments	= Klinoptilolit+Gördes		
Sample ID	= 02	Sample Cell Number	= 50
Sample Weight	= 0.3100 g	Sample Volume	= 0.0000 cc
Sample Density	= 0.0000 g/cc		
Po Type	= User	Po	= 714.72 mm Hg
Adsorbate	= Nitrogen	Bath Temperature	= 77.40 deg K
Adsorption Tolerance	= 0.1000 mm Hg	Desorption Tolerance	= 0.0000 mm Hg
Adsorption Equil Time	= 60 sec	Desorption Equil Time	= 0 sec
Adsorption Dwell Time	= 120 sec	Desorption Dwell Time	= 0 sec
Analysis Start Time	= Tue Jan 14 12:29:42 2003	Elapsed Time	= 207.13 Minutes.

ISOTHERM (Adsorption/Desorption)



Ek-14.2: Manisa-Gördes yöresi zeolitinin Langmuir izoterm eğrileri



Ek-15.1 : Balıkesir-Bigadiç yöresi zeolitinin Langmuir izoterm eğrileri