

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TUNÇBİLEK UÇUCU KÜLÜNDEN ZEOLİT-X SENTEZİ ve ADSORBENT
OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ**

ÖZGÜL DERE ÖZDEMİR

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TUNÇBİLEK UÇUCU KÜLÜNDEN ZEOLİT-X SENTEZİ ve ADSORBENT
OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ**

Özgül DERE ÖZDEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 03.09.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ülker BEKER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Üniversitenin ilk yıllarında itibaren birlikte çalışmaya başladığım, o günden bu yana benden hiçbir desteğini esirgemeyen, tüm akademik birikimini ve olanaklarını benimle paylaşan, her zaman yanımda olduğunu hissettiğim, doktora tezim boyunca da önerileri ve tecrübeleriyle yol göstericim olan kıymetli hocam Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Doktora tezimin hazırlanma aşamasındaki desteklerinden ve kıymetli yardımlarından dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Ülker BEKER ve Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezimin yazılması ve hazırlanması aşamalarında benden destek ve yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mehmet Burçin PİŞKİN'e, Yrd. Doç. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN'a, Yrd. Doç. Dr., Nurcan TUĞRUL'a, Arş. Gör. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e, Arş. Gör. Dr. Müge SARI YILMAZ'a, Arş. Gör. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK'a ve Arş. Gör. Meral YILDIRIM'a teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca verdikleri destek ve yardımlar için Kimya Yüksek Mühendisi Nevin KARAMAHMUT'a, Kimya Yüksek Mühendisi Fatma Tuğçe ŞENBERBER'e, Kimya Yüksek Mühendisi Bilge COŞKUNER'e, Teknisyen Cem ÇAKMAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın deneysel tasarım bölümüyle ilgili verdiği değerli öneriler için Sayın Ertan ERSOY'a, XRD çalışmalarında kıymetli bilgi birikimini benimle paylaşan Sayın Yıldız YILDIRIM'a, mikro gözeneklilik ve solvent adsorpsiyonu analizlerinde verdikleri özverili destek için Sayın Ufuk ÖZGEN'e ve Aytuğ ARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Yardımları ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Derya-Özgür YAŞAYAN'a sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Beni hep hoşgörü, sabır ve anlayışla destekleyen, hangi koşulda olursa olsun her zaman sevgilerini yanımda hissettiğim, hayatımı anlamlı kılan sevgili ailem Kamil-Gülbahar DERE'ye, Ogün-Dündar ÖZDEMİR'e, Öznur-Zafer SAKAR'a, Onur DERE'ye, Deniz Orhun ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Hayatımda karşılaştığım tüm zorluklarda benden desteğini ve sevgisini esirgemeyen, hayatıma kattığı tüm güzellikler için sevgili eşim Nami Onur ÖZDEMİR'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Eylül, 2014

Özgül DERE ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
TERMİK SANTRALLER ve ATIKLARI	5
2.1 Kömür Kaynaklı Elektrik Üretimi	5
2.2 Türkiye’deki Termik Santraller	7
2.3 Uçucu Küller	9
2.3.1 Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri	9
2.3.2 Uçucu Küllerin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri	9
2.3.3 Uçucu Küllerin Sınıflandırılması	11
2.3.4 Uçucu Küllerin Morfolojik Özellikleri	12
2.3.5 Uçucu Küllerin Kullanım Alanları	14
BÖLÜM 3	
ZEOLİTLER.....	16
3.1 Zeolitlerin Tarihçesi	16
3.2 Zeolitlerin Özellikleri	19
3.3 Zeolitlerin Sınıflandırılması	21
3.4 FAU İskelet Yapısındaki Zeolitler	22

3.5	Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	23
3.5.1	Adsorpsiyon	28
3.5.1.1	Adsorpsiyon İzotermi.....	30
3.5.1.2	Adsorpsiyon Histerezisi	31
3.5.1.3	Brunauer, Emmet, Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi	32
3.5.1.4	Horvath-Kawazoe (HK) Adsorpsiyon İzotermi	34
3.5.1.5	Dubinin-Radushkevich (DR) Adsorpsiyon İzotermi	34
3.5.1.6	Dubinin-Astakhov (DA) Adsorpsiyon İzotermi	34
3.5.1.7	Barret, Joyner, Halenda (BJH) Adsorpsiyon İzotermi	35
3.5.1.8	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	35
3.5.1.9	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	36
BÖLÜM 4		
ZEOLİT SENTEZİ		37
4.1	Hidrotermal Sentez Yöntemi	37
4.2	Uçucu Külden Zeolit Üretimi	39
4.2.1	Uçucu Külden Zeolit Sentezi Yöntemleri	40
4.2.1.1	Direkt Sentez Yöntemi	40
4.2.1.2	İndirekt Sentez Yöntemi	46
BÖLÜM 5		
KAPALI ORTAM HAVA KİRLİLİĞİ		47
5.1	Kapalı Ortam Hava Kirleticileri	48
BÖLÜM 6		
TAGUCHİ DENEY TASARIMI YÖNTEMİ		55
6.1	Taguchi Yöntemiyle Deney Tasarımı	55
6.2	Taguchi Yönteminin Dayandığı Temel Esaslar	57
6.2.1	Taguchi Kayıp Fonksiyonu	57
6.2.2	Sinyal/Gürültü Oranı.....	59
6.2.3	Ortogonal Diziler.....	60
BÖLÜM 7		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		61
7.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	61
7.1.1	Ticari Zeolit X Numunesi	61
7.1.2	Sodyum Kaynağı (Sodyum Metasilikat Pentahidrat)	61
7.1.3	Alüminyum Kaynakları	61
7.1.3.1	Sodyum Alüminat Çözeltisi	61
7.1.3.2	Al ₂ O ₃	61
7.1.4	Katyon Kaynağı (NaOH)	62
7.1.5	Uçucu Kül	62
7.1.6	Toluen	62
7.1.7	Benzen	62

7.2	Enstrümental Analizler.....	63
7.2.1	X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri	63
7.2.2	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM).....	63
7.2.3	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizleri (FT-IR).....	63
7.2.4	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES). 63	
7.2.5	Differansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı (DTA/TG)	64
7.2.6	Yüzey Alanı ve Mikro Gözeneklilik Analizleri	64
7.2.7	Solvent Buharı Adsorpsiyonu	64
7.3	DeneySEL Yöntemler.....	64
7.3.1	Farklı kaynaklardan Zeolit-X sentezi.....	65
7.3.2	Uçucu KülDen Zeolit-X Sentezi.....	66

BÖLÜM 8

DENEYSSEL SONUÇLAR	78
8.1 Farklı Kaynaklardan Zeolit-X Sentezi.....	78
8.1.1 XRD Analizi Sonuçları	78
8.1.2 SEM Analizi Sonuçları	79
8.1.3 Yüzey Alanı Analizi Sonuçları	80
8.1.4 FT-IR Analizi Sonuçları	81
8.2 Uçucu KülDen Zeolit Sentezi	82
8.2.1 Uçucu Külün Karakterizasyon Sonuçları	82
8.2.1.1 XRD Analizi Sonuçları	82
8.2.1.2 ICP Analizi Sonuçları	83
8.2.1.3 N ₂ Adsorpsiyon Analizleri	84
8.2.1.4 SEM Analizi Sonuçları	84
8.2.2 Taguchi Metoduyla Uçucu KülDen Zeolit Sentezi	85
8.2.2.1 Taguchi Metoduyla Uçucu KülDen Alkali-Füzyon Yöntemi ile Zeolit-X Sentezi	85
8.2.2.2 Taguchi Metoduyla Uçucu KülDen Ultrasonik Destekli Alkali Füzyon Yöntemi ile Zeolit-X Sentezi.....	94
8.2.3 Optimum Koşullarda Elde Edilen Zeolit-X'in Karakterizasyonu.....	103
8.2.3.1 XRD Analizi Sonuçları	103
8.2.3.2 SEM Analizi Sonuçları	104
8.2.3.3 FT-IR Analizi Sonuçları	106
8.2.3.4 DTA/TG Analiz Sonuçları	107
8.2.3.5 Yüzey Alanı ve Mikro gözeneklilik Analizleri	109
8.2.3.6 Sentezlenen Zeolit-X Örneklerinin Maliyet Analizi	113
8.2.4 Uçucu Organik Bileşik Adsorpsiyonu	117

BÖLÜM 9

SONUÇ ve ÖNERİLER.....	122
KAYNAKLAR.....	133

EK-A

XRD DİFRAGTOGRAMLARI	146
A-1 TFH Örneklerinin XRD Difraktogramları	146
A-2 TFUH Örneklerinin XRD Difraktogramları.....	156
EK-B	
SEM GÖRÜNTÜLERİ.....	166
B-1 TFH Örneklerinin SEM görüntüleri	166
B-2 TFUH Örneklerinin SEM görüntüleri	174
EK-C	
F TABLOSU (α : 0.05)	181
EK-D	
TFH, TFUH ve Ticari Zeolit-X'in TG/DTG/DTA Eğrileri	185
ÖZGEÇMİŞ	187

SİMGE LİSTESİ

A	Adsorplanan molekülün kesit alanı, m^2/g
Å	Angstrom
b	Langmuir sabiti
BEI	Back Scatter Electron Dedektörü
C	BET izotermi sabiti
D	Uçucu külün Zeolit-X'e dönüşüm yüzdesi
D_{BET}	Uçucu külün yüzey alanına bağlı Zeolit-X'e dönüşüm yüzdesi
$D_{V-mikro}$	Uçucu külün mikro gözenek hacmine bağlı Zeolit-X'e dönüşüm yüzdesi
F	F Testi
K	DA ampirik sabit
K	Freundlich sabiti
M	Adsorbatın molekül ağırlığı
N	Avagadro sayısı, 6.02×10^{23} tanecik/mol
N	DA parametresi, Freundlich sabiti
P	Basınç (mm Hg)
p^0	Doygunluk basıncı (mm Hg)
q	Adsorplanan gaz miktarı (mmol/g), (cm^3/g STP)
qm	Tek tabakada adsorplanan gaz miktarı (mmol/g), (cm^3/g STP)
R	İdeal gaz sabiti, 8.314×10^3 kJ/mol.K
$S_{BET-UKZ}$	Uçucu külden sentezlenen Zeolit-X'in yüzey alanı
S_{BET-TZ}	Ticari Zeolit-X'in yüzey alanı
T	Sıcaklık
W	Adsorplanmış ağırlık
$V_{mikro-UKZ}$	Uçucu külden sentezlenen Zeolit-X'in mikro gözenek hacmi
$V_{mikro-TZ}$	Ticari Zeolit-X'in mikro gözenek hacmi
V_0	DR izoterm modelinde mikrogözenek hacmidir
α	Kesilmiş küp oktehedra
β	Kesilmiş oktahedra, DR izoterm modelinde affinite sabitidir
γ	18 hedra
ϵ	11 hedra
Δ	D8R
μ	Performans değerinin genel ortalaması
μm	Mikro metre
ρ	Sıvı adsorbat yoğunluğu, g/mL

KISALTMA LİSTESİ

Adj MS	Adjusted Mean of Squares
Adj SS	Adjusted Sum of Squares
ANOVA	Analysis of Variance
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
DA	Dubinin-Astakhov
dB	Decibels
DF	Degrees of Freedom
DR	Dubinin-Radushkevich
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EPA	Environmental Protection Agency
EÜAŞ	Elektrik Üretim A.Ş.
FAU	Fagosit İskelet Yapısı
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizleri
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOI	Loss of Ignition
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
PA	Pik Alanı
SEM	Scanning Electron Microscope
SS	Sum of Squares
S/N	Signal/Noise
SS'	Corrected Sum of Squares
STP	Standard Temperature and Pressure
TG	Termogravimetri
TS EN	Türk Standartları Europeane Norm
XRD	X-Işını Difraksiyonu

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Örnek bir termik santralin işleyişi 5
Şekil 2. 2	Türkiye’deki elektrik enerjisi üretiminin kaynaklara göre dağılımı..... 7
Şekil 2. 3	Kömür içindeki minerallerin sıcaklık reaksiyonlarının şematik gösterimi 10
Şekil 2. 4	Uçucu kül morfolojisinin yanma odasındaki kalma süresi ile ilişkisi..... 14
Şekil 3. 1	Tetrahedraların çeşitli gösterimleri 19
Şekil 3. 2	Zeolit yapılarındaki ikincil yapı birimleri 19
Şekil 3. 3	Zeolit iskelet yapısındaki bazı polihedralar 20
Şekil 3. 4	Aynı ikincil birim hücresinden oluşan farklı polihedralar 20
Şekil 3. 5	FAU iskelet yapısına sahip zeolit 22
Şekil 3. 6	Sentetik zeolitlerin global tüketimi 23
Şekil 3. 7	Bölgelere göre yıllık global sentetik zeolit tüketimi 24
Şekil 3. 8	Adsorpsiyon sistemi 29
Şekil 3. 9	Adsorpsiyon sırasında gözenek dolumunun temel basamakları 29
Şekil 3. 10	Gaz adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırması..... 30
Şekil 3. 11	IUPAC adsorpsiyon histerezis sınıflandırması 31
Şekil 3. 12	-186 °C’de fagosit tipi zeolit için BET basınç aralıkları belirme örneği 33
Şekil 4. 1	Çözelti ortamı taşıyım ile zeolit sentezi 39
Şekil 6. 1	Kayıp fonksiyonları, a) Geleneksel, b) Taguchi..... 58
Şekil 6. 2	Taguchi kayıp fonksiyonu; Ford örneği 59
Şekil 7. 1	Farklı kaynaklardan Zeolit-X sentezi deneysel yöntem basamakları 65
Şekil 7. 2	Uçucu külden zeolit sentezi deneysel yöntem basamakları 68
Şekil 7. 3	Ultrasonik cihazlar 69
Şekil 7. 4	Uçucu külün zeolitik faza dönüşümünü belirlemede kullanılan yöntemler..... 76
Şekil 8. 1	Elde edilen ürünlerin ve Ticari Zeolit-X’in XRD difraktogramları 79
Şekil 8. 2	Deney No: 1-5 ve SEM görüntüleri 80
Şekil 8. 3	Tunçbilek ve ön işleminden geçirilmiş uçucu külün XRD difraktogramı 82
Şekil 8. 4	Tunçbilek uçucu külünde yer alan bileşenlerin yüzde bileşimi..... 83
Şekil 8. 5	Orijinal ve ön işleminden geçirilmiş uçucu külün SEM görüntüleri 85
Şekil 8. 6	Farklı morfolojide Zeolit-P kristalleri a) elmas, b) kaktüs ve c) yün topu 89
Şekil 8. 7	TFH ürünlerinin yüzey alanı için S/N değerleri ana etki grafiği..... 90
Şekil 8. 8	TFUH-3’de yer alan morfolojik yapılar 98
Şekil 8. 9	TFUH ürünlerin yüzey alanı için S/N değerleri ana etki grafiği 100

Şekil 8. 10	TFH-X, TFUH-X ve ticari Zeolit-X'in XRD difraktogramları	104
Şekil 8. 11	TFH-X, TFUH-X ve literatürde yer alan Zeolit X'in SEM görüntüleri	105
Şekil 8. 12	TFH-X, TFUH-X ve Ticari Zeolit-X'in tane boyutu sonuçları	105
Şekil 8. 13	TFH-X, TFUH-X ve Ticari Zeolit-X'in FT-IR spektrumu	106
Şekil 8. 14	Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X'in kristal yapısının sıcaklıkla	
	değişimi	109
Şekil 8. 15	Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X'in N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon	
	izotermi	113
Şekil 8. 16	TFH-X, TFUH-X ve Zeolit-X için kütle denklığı	114
Şekil 8. 17	Ticari Zeolit-X, TFH-X, TFUH-X için toluen adsorpsiyon izotermi	117
Şekil 8. 18	Ticari Zeolit-X, TFH-X, TFUH-X için benzen adsorpsiyon izotermi	119

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Farklı kömür tiplerinden oluşan uçucu kül kompozisyonları 6
Çizelge 2. 2	EÜAŞ Termik Santralleri 8
Çizelge 2. 3	Bölgelere göre uçucu kül kimyasal kompozisyonları 11
Çizelge 2. 4	ASTM C618-12a standardına göre uçucu küllerin sınıflandırılması 12
Çizelge 3. 1	Zeolit Başlangıç Tarihi..... 17
Çizelge 3. 2	Kimyasal Kompozisyona göre zeolitlerin sınıflandırılması 21
Çizelge 3. 3	İkincil yapı birimleri ve iskelet yapılarına göre sınıflandırma..... 22
Çizelge 3. 4	Farklı sektörlerde zeolitin özelliklerine göre kullanıldığı alanlar..... 24
Çizelge 4. 1	Moleküler elek zeolit hazırlama prosesleri, reaktanlar ve ürünler 38
Çizelge 5. 1	Kapalı ortam hava kirleticileri, kaynakları ve sağlık etkileri 49
Çizelge 5. 2	Kapalı ortamda bulunan uçucu organik bileşikler ve kaynakları..... 51
Çizelge 5. 3	Kapalı ortam hava kirliliğine en sık neden olan uçucu organik bileşiklerin nörotoksik etkileri 53
Çizelge 7. 1	Toluenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri 62
Çizelge 7. 2	Benzenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 62
Çizelge 7. 3	Farklı kaynaklardan Zeolit X sentezi için kullanılan deneysel koşullar 66
Çizelge 7. 4	Elektromekanik tip ultrasonik cihazların karşılaştırılması..... 70
Çizelge 7. 5	Taguchi metoduyla TFH kontrol faktörleri kombinasyonları 73
Çizelge 7. 6	Taguchi metodu ile TFUH kontrol faktörleri kombinasyonları..... 75
Çizelge 8. 1	Farklı kaynaklardan elde edilen ürünlerin yüzey alanı değerleri 80
Çizelge 8. 2	Deney no 1-5 ve ticari Zeolit-X'in fonksiyonel bağları 81
Çizelge 8. 3	Orijinal ve ön işlemden geçirilmiş uçucu külün kimyasal bileşimi 84
Çizelge 8. 4	TFH denemelerinde elde edilen zeolit tipi ve yüzey alanı değerleri 86
Çizelge 8. 5	TFH denemelerinde elde edilen ürünlerin FT-IR analizi sonuçları 87
Çizelge 8. 6	TFH denemelerinde elde edilen ürünlerin yüzey alanı için S/N oranları 89
Çizelge 8. 7	TFH denemelerinde elde edilen ürünlerin ANOVA sonuçları (S/N) 93
Çizelge 8. 8	TFH denemelerinde elde edilen ürünlerin birleştirilmiş ANOVA sonuçları (S/N)..... 93
Çizelge 8. 9	TFUH denemelerinde elde edilen zeolit tipi ve yüzey alanı değerleri 95
Çizelge 8. 10	TFUH denemelerinde elde edilen ürünlerin FT-IR analizi sonuçları..... 96
Çizelge 8. 11	TFUH denemelerinde elde edilen ürünlerin S/N oranları 99
Çizelge 8. 12	TFUH denemelerinde elde edilen ürünlerin ANOVA sonuçları (S/N).... 101

Çizelge 8. 13	TFUH denemelerinde elde edilen ürünlerin birleştirilmiş ANOVA.....	
	sonuçları	102
Çizelge 8. 14	Her iki yöntem için belirlenen optimum koşullar.....	103
Çizelge 8. 15	Optimum koşullardaki yüzey alanı değerleri.....	110
Çizelge 8. 16	Optimum koşullarda elde edilen Zeolit-X ve ticari Zeolit-X'in	
	yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri	111
Çizelge 8. 17	1 kg TFH-X üretebilmek için tahmini elektrik maliyeti	115
Çizelge 8. 18	1 kg TFH-X -X üretebilmek için tahmini hammadde maliyeti.....	115
Çizelge 8. 19	1 kg TFUH-X üretebilmek için kullanılan tahmini elektrik maliyeti	116
Çizelge 8. 20	1 kg TFUH-X üretebilmek üretebilmek için tahmini hammadde	
	maliyeti.....	116
Çizelge 8. 21	Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X zeolitlerinin toluen adsorpsiyonu	
	için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri parametreleri	118
Çizelge 8. 22	Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X zeolitlerinin benzen adsorpsiyonu	
	için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri parametreleri	120

**TUNÇBİLEK UÇUCU KÜLÜNDEN ZEOLİT-X SENTEZİ ve ADSORBENT
OLARAK KULLANIMININ İNCELENMESİ**

Özgül DERE ÖZDEMİR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Termik santrallerde, dünya çapında her yıl milyonlarca ton uçucu kül oluşmaktadır. Uçucu küllerin depolanması hem ekonomik hem de çevresel açıdan ciddi bir problemdir. 1989 yılından bu yana gündemde olan ve her geçen gün ilginin arttığı ‘endüstriyel ekoloji’ kavramı, tüm dünyada çözülememiş olan uçucu küllerin değerlendirilmesi sorununa son derece doğru bir yaklaşımdır. Uçucu küller içerdikleri silika ve alümina bileşikleri nedeniyle zeolit sentezi için hammadde olarak kullanılabilirler. Bu tez çalışması kapsamında, hem saf kimyasallardan hem de Tunçbilek uçucu külünden Zeolit-X sentezi gerçekleştirilmiştir. Tunçbilek uçucu külünden Zeolit-X sentezi, alkali füzyon ve ultrasonik destekli alkali füzyon olmak üzere iki farklı yöntemle incelenmiştir. Sentez mekanizması oldukça kompleks olan Zeolit-X sentezi için üretimi etkileyen faktörlerin etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi adına optimum sentez parametreleri Taguchi deneysel tasarım yöntemiyle belirlenmiştir. Her iki yöntem için belirlenen optimum koşullarda elde edilen örnekler, ticari Zeolit-X ile karşılaştırılarak ürünlerin özellikleri değerlendirilmiştir. Pek çok kullanım alanı bulunan Zeolit-X’in endüstride en çok kullanıldığı alanlardan bir tanesi adsorpsiyon prosesidir. Elde edilen Zeolit-X örnekleri ve ticari Zeolit-X’in, her yıl binlerce ölüme sebep olduğu tahmin edilen hasta bina sendromunun en önemli uçucu organik bileşiklerinden olan benzen ve toluenin adsorpsiyonu için kullanımı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Uçucu kül, zeolit, ultrases, adsorpsiyon, uçucu organik bileşikler, Taguchi Deney Tasarımı

ABSTRACT

SYNTHESIS of ZEOLITE-X from TUNCBILEK FLY ASH and INVESTIGATION of USAGE AS ADSORBENT

Özgül DERE ÖZDEMİR

Department of Chemical Engineering

Ph.D Thesis

Adviser: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Every year, our world faces millions of fly ash as a waste of thermal power plants. The storage of these ashes is a big economical and environmental problem. The industrial ecology concept is a valuable approach to the evaluation of fly ashes since 1989. Fly ashes can be used as a raw material for zeolite synthesis due to the silica and alumina compounds they have. In this thesis, Zeolite-X synthesis has been achieved from both pure chemicals and Tuncbilek fly ashes. Two different methods; alkali fusion and ultrasonic assisted alkali fusion have been studied for the Zeolite-X synthesis from Tuncbilek fly ashes. Taguchi experimental design method has been used to define the optimum synthesis parameters for a better understanding of the effective factors on production in the highly complex Zeolite-X synthesis. Both samples obtained in optimum conditions have been compared with the commercial Zeolite-X. Besides many other areas, Zeolite-X is commonly used in the adsorption processes. The use of Zeolite-X in the benzene and toluene adsorption - which are the common volatile organic composites for sick building syndrome that causes thousands of deaths worldwide - has been examined in the study.

Keywords: Fly ash, zeolite, ultrasound, adsorption, volatile organic compounds, Taguchi experimental design

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Enerji, endüstriyel gelişmenin artmasıyla, tüketimi durmadan artan ve gelecekte de artmaya devam edecek olan en önemli ihtiyaçlardan birisidir. Pek çok enerji kaynağı bulunmasına rağmen kömür; ekonomik ve sürekli olması, depolama ve taşıma kolaylığı, dünya üzerinde yaygın bir şekilde bulunması gibi özellikleri nedeniyle vazgeçilmez bir enerji kaynağıdır [1]. Yapılan projeksiyon çalışmaları, mevcut enerji politikalarının devamı halinde, 2035 yılında dünya enerji talebinin, ortalama yıllık % 1.45'lik artışlarla, 2011 yılına göre % 42.7 daha fazla olacağına işaret etmektedir. Kömür yakıtlı elektrik üretiminin ise 2035 yılına kadar ortalama yılda % 2.4 artması beklenmektedir.

Ülkemizdeki toplam elektrik enerjisi üretiminin yaklaşık % 32'si kömür yakan termik santrallerden sağlanmaktadır [2]. Türkiye'de petrol yataklarının bulunmaması kömür madenlerinin değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Türkiye, 2005 yılından bu yana enerji üretiminde yerli kaynaklara önem verilmesi ve dışa bağımlılığın azaltılması hedefleri çerçevesinde artan enerji talebinin karşılanması amacıyla; yeni kömür sahalarının bulunması ve bilinen sahaların geliştirilmesi çalışmalarına hız vermiştir [3].

Termik santrallerde kömürün yanması sonucu tüm dünyada milyonlarca ton uçucu kül oluşmaktadır. Enerji talebine bağlı olarak termik santrallere olan ihtiyacın artmasıyla, her geçen yıl oluşan uçucu kül miktarı da artmaktadır. Dolayısıyla bu uçucu küllerin depolanması, yarattığı çevresel etkiler nedeniyle tüm dünyanın ortak problemlerinden bir tanesidir. Uçucu küllerin global olarak kullanımı ortalama %25'tir. Taşıma

maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle, uçucu küllerin kullanımının artması, ekonomik değeri yüksek ürünler elde edilmesiyle sağlanabilecektir [4].

Endüstriyel ekoloji yaklaşımıyla uçucu küllerin farklı endüstrilerde hammadde olarak kullanılması oldukça ilgi uyandıran araştırma konuları arasında yer almaktadır [5]. İçerdikleri silisyum ve alüminyum bileşikleri, uçucu küllerin zeolit sentezi için hammadde olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Uçucu küllerin zeolite dönüştürülmesi sadece uçucu külün çevresel etkilerini azaltmakla kalmayıp aynı zamanda atık bir malzemenin ticari değeri olan bir ürüne dönüşmesini sağlamaktadır [6].

Zeolitler, endüstriyel anlamda adsorpsiyon, katalizör, tarım başta olmak üzere pek çok kullanım alanına sahip ve her geçen gün yeni kullanım alanları geliştirilen önemli mikro gözenekli malzemelerdir [7-9]. Uçucu küllerin zeolit sentezinde silisyum ve alüminyum kaynağı olarak kullanımı araştırmacılar tarafından ilgi duyulan bir alan olmuştur. Uçucu küller, farklı özelliklere sahip olmaları nedeniyle, 2 ayrı uçucu kül aynı koşullarda farklı zeolit tipine dönüşebilmektedir. Bu nedenle, öncelikle kullanılacak uçucu külün karakterizasyonu yapılarak, sentez prosesinin optimum koşulları belirlenmektedir [10]. Uçucu külden zeolit sentezi farklı yöntemlerle yapılmaktadır. Bu yöntemler sürekli olarak araştırmacılar tarafından geliştirilerek daha verimli sentez yöntemlerin oluşturulması hedeflenmektedir.

Zeolit-X, FAU iskelet yapısında ve ticari öneme sahip zeolitlerden bir tanesi olup özellikle adsorpsiyon proseslerinde kullanımı incelenmektedir [11-13]. Bu zeolitlerin, günümüzde insan sağlığını tehdit eden en önemli sorunlardan birisi haline gelen kapalı ortam hava kirliliğine neden olan uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılabileceği araştırılmaktadır [14-20].

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, Tunçbilek uçucu külünden 2 farklı yöntem kullanarak FAU iskelet yapısına sahip Zeolit-X'in sentezlenmesi ve optimum sentez koşullarının Taguchi deneysel tasarım yöntemiyle belirlenmesidir. Uçucu külden zeolit sentezi proseslerinden birisi olan yaşlandırma aşaması, ultrasonik yöntem ile gerçekleştirilerek

incelenmiştir. Böylece, endüstriyel ekoloji anlayışına hizmet eden bir yaklaşım ile zeolit sentezi gerçekleştirilecek, talebin sürekli arttığı enerji endüstrinde her yıl milyonlarca ton oluşan katı atık başka bir endüstride hammadde olarak kullanılarak, ekonomik değeri yüksek bir ürün elde edilecektir. Her iki prosese göre elde edilen Zeolit-X'in tahmini maliyeti hesaplanmıştır.

Ayrıca elde edilen bu ürün, ticari olarak kullanılan Zeolit-X örneğiyle karşılaştırılarak yapısal özelliklerinin daha iyi değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

Hazırlanan tez çalışmasının bir diğer amacı ise elde edilen Zeolit-X örneklerinin kapalı ortam hava kirleticilerinin en riskli 2 bileşiği olan toluen ve benzen adsorpsiyonunda kullanımının incelenmesidir.

1.3 Hipotez

Uçucu küllerin zeolit sentezinde silisyum ve alüminyum kaynağı olarak kullanılabileceği 1985 yılında gerçekleştirilen ilk sentez ile ortaya çıkmış ve o tarihten bu yana endüstriyel ekoloji anlayışının da her geçen gün önem kazanmasıyla ilgiyle incelenen bir konu haline gelmiştir. Bu tez çalışmasında, Tunçbilek uçucu küllerinden şimdiye kadar incelenmemiş olan alkali füzyon ve ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemleriyle Zeolit-X sentezlenebileceği sonucuna varılmıştır.

Uçucu külden zeolit sentezi için yeni bir yöntem olan ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemi geliştirilmiştir. Hem alkali füzyon hem de ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemlerinin uçucu külden zeolit sentezi mekanizmasına etkisi, Taguchi deneysel tasarım yöntemiyle incelenerek optimum koşullar istatistiksel olarak belirlenmiştir.

Hem saf kimyasalların kullanıldığı hem de uçucu külün hammadde olarak kullanıldığı Zeolit-X sentezleri gerçekleştirilerek elde edilen ürünlerin yapısal özellikleri tespit edilmiştir.

Uçucu külden elde edilen Zeolit-X örneklerinin adsorbent olarak kullanılabilmesi için belirlenmesi gereken dokusal özellikler tanımlanmıştır. Ayrıca, elde edilen ürünlerin termal stabilitesi de uygulama alanının doğru belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

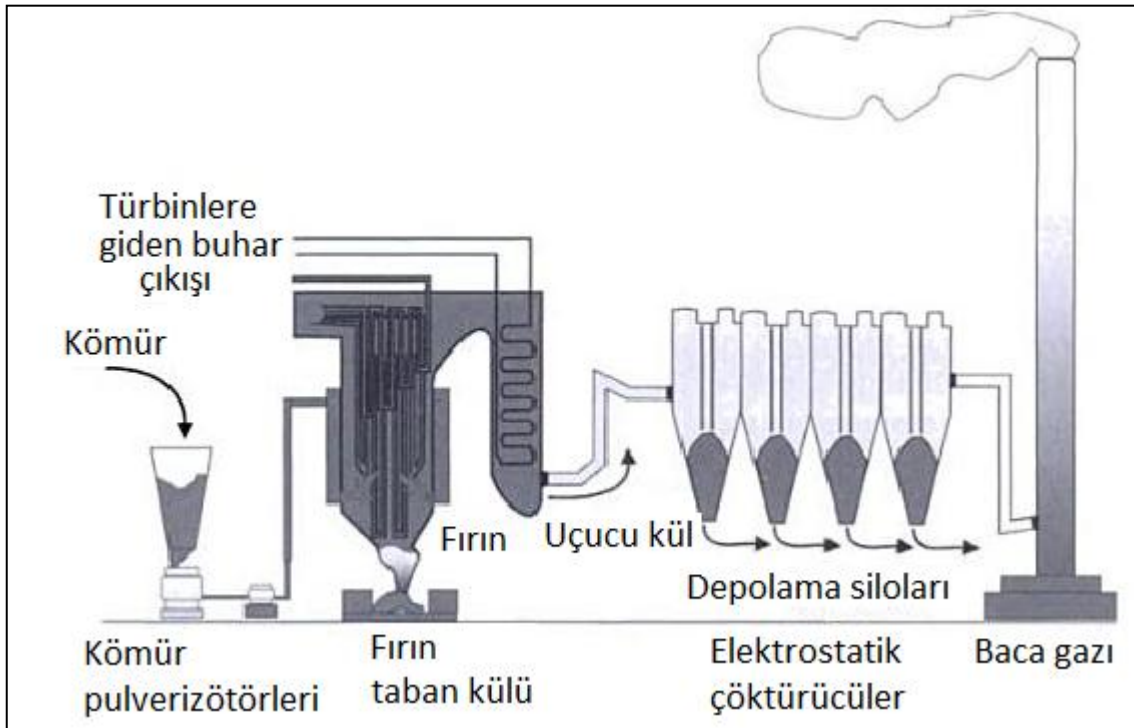
Elde edilen sonuçlar, Tunçbilek uçucu külünden elde edilen Zeolit-X örneklerinin yüksek bir dönüşüm oranıyla sentezlendiğini, dolayısıyla Ticari Zeolit-X ile yapısal ve dokusal özelliklerinin kıyaslanabilir olduğunu göstermektedir. Sentezlenen Zeolit-X örneklerinin kapalı ortam hava kirleticileri içinde oldukça tehlikeli bileşiklerden olan toluen ve benzen adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılabileceği öngörölmüş, adsorpsiyon sonuçları Ticari Zeolit-X ile kıyaslanarak bu alanda kullanılıp kullanılamayacağı incelenmiştir.

Hazırlanan bu doktora teziyle birlikte, Tunçbilek uçucu külünden Zeolit-X sentezi için günümüzde önemi daha da iyi anlaşılan endüstriyel ekoloji yaklaşımını destekleyen, daha önce incelenmemiş bir yöntem (alkali füzyon) ve ayrıca literatürde yer almayan yeni özgün bir yöntem geliştirilerek (ultasonik destekli alkali füzyon), bu uçucu küllerin başka bir endüstride hammadde olarak değerlendirilmesine olanak sağlanmıştır. Böylece, enerji sektörünün vazgeçilmez bir parçası olan termik santrallerde oluşan uçucu küller, iki farklı yöntemle ticari değeri yüksek ve uygulama alanı geniş bir ürüne dönüştürölmüştür.

TERMİK SANTRALLER ve ATIKLARI

2.1 Kömür Kaynaklı Elektrik Üretimi

Kömürle çalışan bir termik santral ısı, buhar ve elektrik üretmek için kullanılmaktadır. Tipik bir termik santral örneği Şekil 2.1’de görülmektedir. Buhar türbinlerini çalıştırmak için kullanılacak olan buharın elde edilmesi için gerekli ısıyı üretmek amacıyla termik santrallerde kömür yakılmaktadır. Kömürün enerjisi son olarak elektrik enerjisine dönüşmektedir [21].



Şekil 2. 1 Örnek bir termik santralin işleyişi [22]

Termik santrallerde antrasit, bitümlü, yarı bitümlü ve linyit olmak üzere 4 tip kömür kullanılmaktadır. Bitümlü kömürlerden oluşan uçucu küller silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3), demir oksit (Fe_xO_y) ve değişen oranlarda yanmamış karbon içermektedir. Linyit ve yarı bitümlü kömürlerden oluşan uçucu küller ise bitümlü kömürlerden oluşan uçucu küller ile kıyaslandığında yüksek kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO), daha az SiO_2 , Fe_xO_y ve yanmamış karbon içeriği ile karakterize edilmektedir. Bu teknolojiye antrasit çok az oranda kullanıldığı için az miktarda antrasit uçucu külü bulunmaktadır. Çizelge 2.1’de bitümlü, linyit ve yarı bitümlü kömürlerden oluşan uçucu küllerin karşılaştırılması verilmiştir [23].

Çizelge 2. 1 Farklı kömür tiplerinden oluşan uçucu kül kompozisyonları [23]

BİLEŞEN (%)	BİTÜMLÜ KÖMÜRLER	YARIBİTÜMLÜ KÖMÜRLER	LİNYİT
SiO_2	20-60	40-60	15-45
Al_2O_3	4-35	20-30	10-25
Fe_2O_3	10-40	4-10	4-15
CaO	1-12	5-30	15-40
MgO	0-5	1-6	3-10
SO_3	0-4	0-2	0-10
Na_2O	0-4	0-2	0-6
K_2O	0-3	0-4	0-4
LOI	0-15	0-3	0-5

Pulverize kömürle üretim yapan termik santrallerde 3 farklı proses kullanılmaktadır:

Yüksek sıcaklıkta yanma: Yanma 1500-1700 °C’de gerçekleşir. Oluşan kül erir ve katı halde toplandığı su içine düşer. Çok az miktardaki ince partikül elektrostatik çöktürücülerden kaçarak uçucu külü oluşturur.

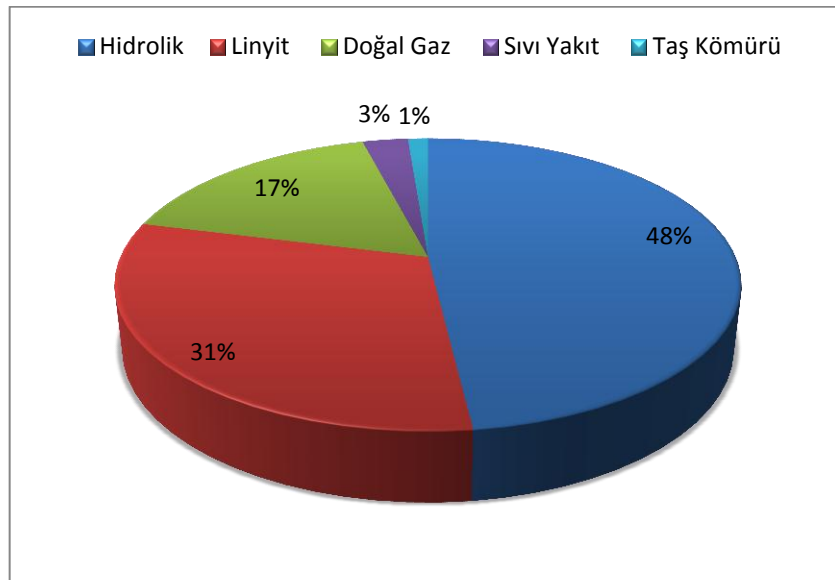
Kuru yanma: Yanma 1100-1400 °C’de gerçekleşir. Proses sonuncunda % 90 civarında ince kül elektrofiltrelerde ya da çöktürücülerde toplanır.

Akışkan Yatakta yanma: Fırın sıcaklığı 900 °C'nin altındadır. Kül düzensiz şekilli, yüksek oranda kristal yapı içerir [21].

Isının en yüksek olduğu teknolojilerde en verimli enerji üretimi gerçekleştiği gibi, yüksek sıcaklıkta, uçucu külün kristallik ve incelik düzeyi daha yüksek olmakta ve uçucu külün endüstrideki kullanımı kalite özelliklerini artmaktadır [24].

2.2 Türkiye'deki Termik Santraller

Ülkemizdeki toplam elektrik enerjisi üretimindeki kurulu gücün kaynaklara göre dağılımına bakıldığında yaklaşık % 32'si kömür yakan termik santrallerden sağlanmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2. 2 Türkiye'deki elektrik enerjisi üretiminin kaynaklara göre dağılımı [2]

Bu santrallerin toplam kurulu gücü 7.762,0 MW'tır. Söz konusu kurulu güçten yola çıkılarak, ülkemizde yılda yaklaşık 14 milyon ton uçucu kül üretildiği tahmin edilmektedir [2]. Çizelge 2.2'de Türkiye'deki EÜAŞ Termik Santralleri verilmiştir.

Çizelge 2. 2 EÜAŞ Termik Santralleri [2]

TERMİK SANTRAL ADI	YAKIT CİNSİ	KURULU GÜÇ (MW)	ÜRETİM (MWh)
Afşin-Elbistan"A"	Linyit	1.355,0	3.250.750,0
Afşin-Elbistan"B"	Linyit	1.440,0	5.732.987,0
Seyitömer	Linyit	600,0	3.896.020,0
Kangal	Linyit	457,0	2.490.711,0
Tunçbilek	Linyit	365,0	1.791.035,0
Çatalağzı B	Taşkömürü	300,0	2.004.337,0
Orhaneli	Linyit	210,0	1.300.330,0
18 Mart Çan	Linyit	320,0	2.127.077,0
Bursa Doğal Gaz	Doğalgaz	1.432,0	6.431.095,0
Ambarlı Doğal Gaz	Doğalgaz	1.350,9	7.316.823,0
Aliağa Doğal Gaz	Doğalgaz	180,0	215.947,0
Ambarlı fuel-oil	FuelOil	630,0	101.990,0
Hopa fuel-oil	FuelOil	50,0	996,0
Hakkari (Çukurca)	Motorin	1,0	0
EÜAŞ Toplam		8.690,9	36.660.098,0
Hamitabat	Doğalgaz	1.156,0	5.415.907,0
Soma A-B	Linyit	1.034,0	5.019.570,0
Kemerköy	Linyit	630,0	2.503.063,0
Yeniköy	Linyit	420,0	2.611.195,0
Yatağan	Linyit	630,0	3.273.700,0
Bağlı Ortaklık Toplam		12.560,9	55.483.533,0

2.3 Uçucu Küller

Uçucu küller, TS EN 450-1'e [25] göre "pulverize kömürün yanmaya yardımcı malzemeler ile birlikte veya tek başına yakılmasından elde edilen, puzolanik özelliklere sahip olan ve esas olarak SiO_2 ve Al_2O_3 'ten meydana gelen, TS EN 197-1'de [26] belirtildiği gibi tarif ve tayin edilen reaktif SiO_2 içeriği kütleye en az % 25 olan, büyük ölçüde küresel ve camsı taneciklerin ince tozu" olarak tanımlanmaktadır.

Uçucu küllerin kompozisyon, mineraloji, yüzey kimyası ve reaktivite ile karakterizasyonu çeşitli uygulama alanlarının geliştirilebilmesi açısından önem taşımaktadır [6].

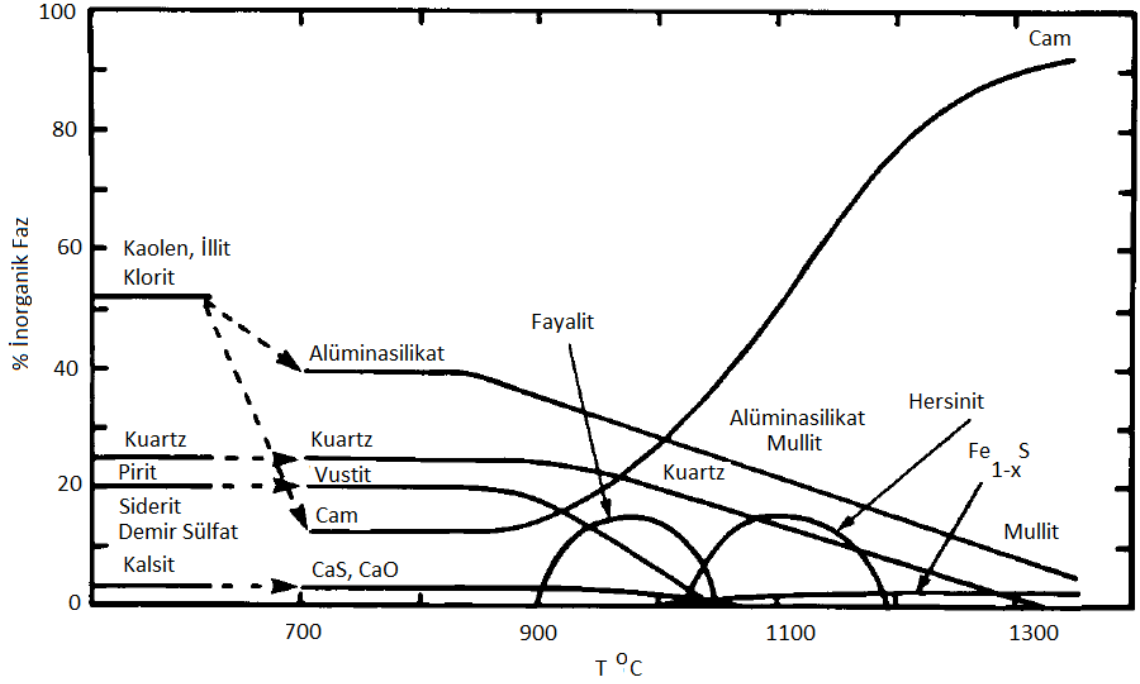
2.3.1 Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri

Uçucu küller ağırlıklı olarak küresel şekilli, hem katı hem içi boş ve çoğunlukla camsı yapıda olan ince toz parçacıklar içerirler. Spesifik yüzey alanları $0.17\text{-}1\text{ m}^2/\text{g}$ ve yoğunlukları $1.9\text{-}2.4\text{ g/cm}^3$ aralığındadır. Fakat iri taneli uçucu küllerin yoğunlukları iri tanelerin boşluklu yapılarından dolayı daha yüksektir. Renkleri, küldeki yanmamış karbon miktarına ve içeriğine bağlı olarak açık bejden kahverengiye, griden siyaha uzanan yelpazededir [6], [27].

2.3.2 Uçucu Küllerin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri

Uçucu kül içeriği santral tipi, işletim biçimi, yakılan kömürün cinsi, yanma biçimi, kömür kompozisyonu, soğuma hızı ve yakma sistemine göre değişiklik göstermektedir. Kömür içinde yer alan mineraller sıcaklıkla birlikte çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimlere uğrar. Uçucu külün ana bileşenleri SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_xO_y , kalsiyum oksit (CaO), kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pirit (FeS_2), kalsit (CaCO_3) ile birlikte değişen miktarlarda karbondur [22], [24], [27]. Potasyum içeren kil mineralleri, illit ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$), düşük erime ötektik noktaları nedeniyle kısmi eriyik hale geçen ilk fazdır (Şekil 2.3). Yaklaşık $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de FeS_2 ve diğer demir bileşiklerinden gelen vustit (FeO) kil minerallerinden gelen kuvars ve alüminosilikatlar ile reaksiyona girmeye başlayarak vustit, fayalit (Fe_2SiO_4) ve demir içeren eriyik faz karışımını oluşturur. Yüksek sıcaklıklarda ($\approx 1050\text{ }^\circ\text{C}$), fayalit yüksek oranda eriyik faza

geçer ve demir bileşikleri alüminosilikatlarla reaksiyona girerek hersiniti (FeAl_2O_4) oluşturur.



Şekil 2. 3 Kömür içindeki minerallerin sıcaklık reaksiyonlarının şematik gösterimi [28]

Bu reaksiyon erimeyi bir miktar geciktirmektedir ve küldeki Al_2O_3 içeriği ile ilgili önem taşımaktadır. Özellikle 1200 °C'nin üzerinde tüm demir içeriği erimiş fazın içinde yer almaktadır. 1200 °C'nin üzerinde erimiş alüminosilikat, mullit, kuvars ve demir sülfat gibi eriyik ama camsı silikat eriyik ile karışmayan minör bileşiklerin karışımından oluşmaktadır [28].

Çizelge 2.3'te uçucu küllerin içeriğindeki değişen metal oksitlerin ($\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2$) oranları görülmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi sadece bölgeler arasındaki kompozisyonlarda farklılıklar bulunmaktadır [5].

C sınıfı uçucu küller % 1'den daha az bir oranda yanmamış karbon içerirler. Bu küllerin tipik kristal fazları; anhidrit (CaSO_4), trikalsiyum alüminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), kireç (CaO), kuvars (SiO_2), periklas (MgO), mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), mervinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) ve magnezyum alüminyum ferrit ($(\text{Mg}, \text{Fe}) (\text{Fe}_3\text{Al})_2\text{O}_4$)' dir.

Çizelge 2. 3 Bölgelere göre uçucu kül kimyasal kompozisyonları [5]

BİLEŞEN (%)	AVRUPA	AMERİKA	ÇİN	HİNDİSTAN	AVUSTRALYA
SiO ₂	28.5-59.7	37.8-58.5	35.6-57.2	50.2-59.7	48.8-66.0
Al ₂ O ₃	12.5-35.6	19.1-28.6	18.8-55.0	14.0-32.4	17.0-27.8
Fe ₂ O ₃	2.6-21.2	6.8-25.5	2.3-19.3	2.7-14.4	1.1-13.9
CaO	0.5-28.9	1.4-22.4	1.1-7.0	0.6-2.6	2.9-5.3
MgO	0.6-3.8	0.7-4.8	0.7-4.8	0.1-2.1	0.3-2.0
Na ₂ O	0.1-1.9	0.3-1.8	0.6-1.3	0.5-1.2	0.2-1.3
K ₂ O	0.4-4	0.9-2.6	0.8-0.9	0.8-4.7	1.1-2.9
P ₂ O ₅	0.1-1.7	0.1-0.3	1.1-1.5	0.1-0.6	0.2-3.9
TiO ₂	0.5-2.6	1.1-1.6	0.2-0.7	1.0-2.7	1.3-3.7
MnO	0.03-0.2	ND	ND	0.5-1.4	ND
SO ₃	0.1-12.7	0.1-2.1	1.0-2.9	ND	0.1-0.6
LOI	0.8-32.8	0.2-11	ND	0.5-5.0	ND

F sınıfı uçucu küller ise % 2'den fazla bir oranda yanmamış karbon içerirler. Bu küllerde ana faz olarak; SiO₂, Al₆Si₂O₁₃ ve hematite (Fe₂O₃) bulunmaktadır [27].

2.3.3 Uçucu Küllerin Sınıflandırılması

ASTM C618-12a'ya [29] göre uçucu küller kimyasal kompozisyonları açısından iki grupta sınıflandırılmaktadır (Çizelge 2.4). F sınıfı uçucu küller, SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ yüzdesi %70'ten yüksek, CaO yüzdesi % 10'un altında ve bitümlü kömürlerden oluşan küllerdir. Ayrıca bu sınıfa giren uçucu küller puzolanik özelliğe sahiptir.

C sınıfı uçucu küller, SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ yüzdesi % 50'ten yüksek, CaO yüzdesi %10'un üzerinde ve linyit ya da yarı bitümlü kömürlerden oluşan küllerdir.

Çizelge 2. 4 ASTM C618-12a standardına göre uçucu küllerin sınıflandırılması [29]

UÇUCU KÜL VE CİNSİ	F	C
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (min., %)	70.0	50.0
SO_3 (MAKS., %)	5.0	5.0
NEM İÇERİĞİ (MAKS., %)	3.0	3.0
KIZDIRMA KAYBI (MAKS. %)	6.0	6.0

Uçucu küller TS EN 197-1'e [26] göre ise, silisli (V) ve kalkerli (W) olmak üzere 2 grupta sınıflandırılmaktadırlar:

V sınıfı uçucu küller, çoğunluğu puzolanik özelliklere sahip küresel taneciklerden meydana gelen ince bir toz olup; esas olarak reaktif SiO_2 ve Al_2O_3 oluşan; geri kalanı Fe_xO_y ve diğer bileşenleri içeren küllerdir. Bu küllerde, reaktif kireç oranının % 10'dan az, reaktif silis miktarının % 25'den az olmaması gerekmektedir.

W sınıfı küller ise, hidrolik ve/veya puzolanik özellikleri olan ince bir toz olup; esas olarak reaktif kireç, reaktif SiO_2 ve Al_2O_3 'den oluşan; geri kalanı demir oksit (Fe_2O_3) ve diğer bileşenleri içeren küllerdir. Bu küllerde, reaktif kireç oranının % 10-15 arasında olmalı, reaktif silis miktarının da % 25'den az olmaması gerekmektedir.

Mineralojik sınıflandırma sistemi faz-mineral uçucu kül tipine göre, puzolanik, inert, aktif ve karışık olarak adlandırılır. Bu sınıflandırmada cam, kuvars+mullit ve Fe–Ca–Mg–K–Na–Ti–Mn oksitleri, sülfatları, karbonatları ve silikatları gibi fazları taşıyan minerallerin toplamının belirgin davranışları baz alınmaktadır. Uçucu külleri bu şekilde sınıflandırmak her bir farklı uçucu kül sınıfı için uygulama alanı seçmeyi kolaylaştırmaktadır [5].

2.3.4 Uçucu Küllerin Morfolojik Özellikleri

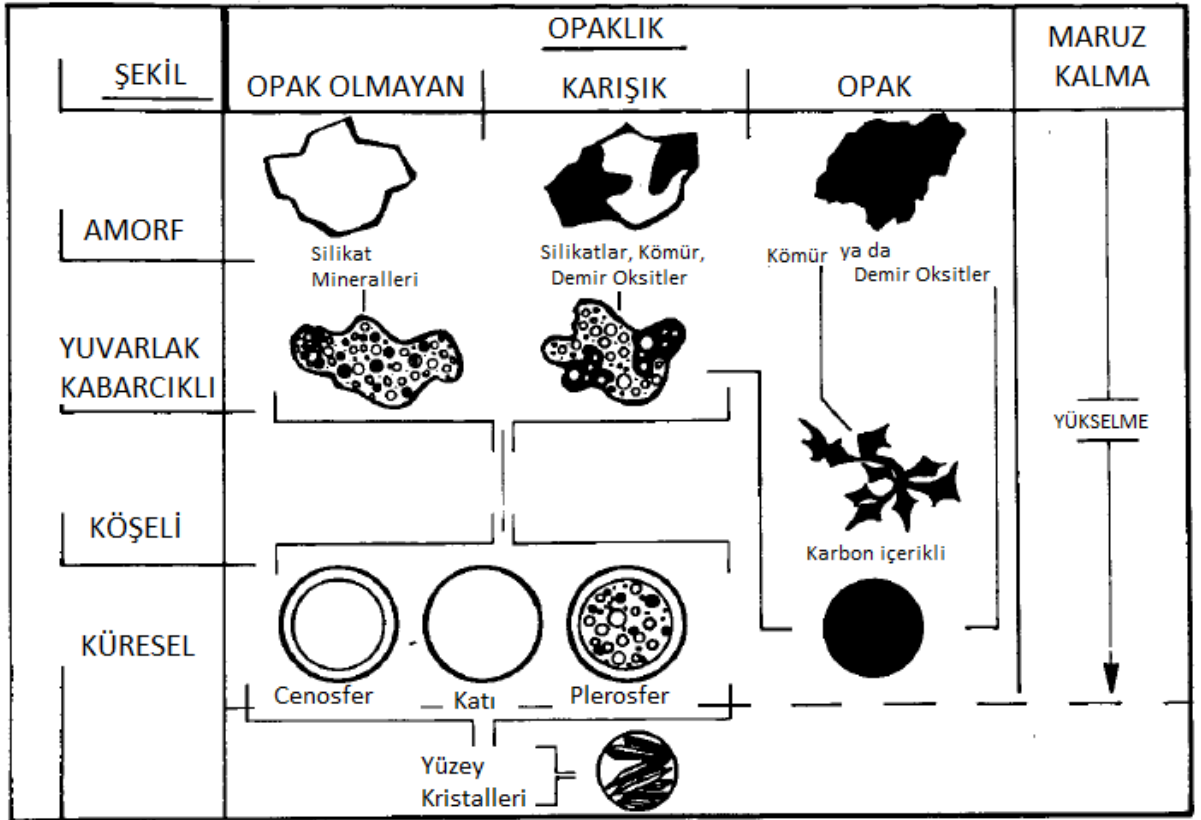
Uçucu küllerin tanecik yapısı ve büyüklüğü, kömürün orijini, homojen olması, kömürün pulverizasyon durumu, yanma sıcaklığı, yanmada kullanılan yatak tipi, toz toplama sistemi gibi pek çok parametreye bağlıdır [30].

Yapılan alışmalar uçucu küllerin heterojen ve çok farklı tane şekillerine sahip olduklarını göstermektedir. Uçucu kül içindeki tanelerin 11 temel morfolojik yapıda olduğu belirlenmiştir [28].

- şekilsiz saydam taneler
- şekilsiz opak taneler
- şekilsiz opak ve saydam karışık taneler
- Yuvarlak kabarcıklı saydam taneler
- Yuvarlak kabarcıklı opak ve saydam taneler
- Köşeli delikli opak taneler
- Senosfer (boşluklu küreler)
- Plerosfer (büyük bir küre içinde kk küresel taneler içeren yapılar)
- Saydam katı küresel taneler
- Opak küresel taneler
- Yüzeylerinde veya içinde kristal oluşumlu küresel taneler (dermosfer)

şekilsiz opak taneler yanmamış karbonu ifade etmektedir. Opak (şekilsiz veya köşeli delikli) taneler oksitlenmemiş karbonatlı malzemeler veya demir oksitler olarak tanımlanır. şekilsiz (yuvarlak kabarcıklı veya saydam) taneler, alminosilikatların kömürün yanması sırasında tanelerin yanmaya karşı maruz kaldığı sreye bağlı olarak yuvarlak veya kabarcıklı oluşum şeklinde ortaya çıkmasıdır. Küresel taneler ise (senosfer, plerosfer veya katı küresel taneler) daha uzun süreli yanma sonucu oluşmaktadırlar [31].

Fisher ve arkadaşları, yaptıkları çalışma sonucunda partikül-morfoloji şemasını geliştirmişlerdir. Bu şemaya göre opaklık, şekil ile partikül kompozisyonunun, uçucu külün yanma odasındaki bölgelerin sıcaklığına maruz kalma süresi ve derecesiyle ilgili olduğu belirlenmiştir (şekil 2.4).



Şekil 2. 4 Uçucu kül morfolojisinin yanma odasındaki kalma süresi ile ilişkisi [28]

2.3.5 Uçucu Küllerin Kullanım Alanları

1950'lerden bu yana uçucu küllerin ana kullanım alanı beton ve çimento sanayidir. İstatistiklere baktığımızda tüm dünyada hala oluşan uçucu küllerin büyük bir kısmının depolandığı görülmektedir. Bu nedenle uçucu küllerin kullanılabileceği yeni uygulama alanları araştırılmakta ve geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu uygulama alanlarına örnekler aşağıda verilmektedir:

- Endüstriyel ve atık su atıklarının immobilizasyonu için katkı maddesi olarak
- Al, Si, Fe, Ge, Ga, V, Ni gibi değerli metallerin ekstraksiyonu için
- Maden bölgelerinde toprak stabilizasyonu için
- Baca gazı desülfürizasyonu için sorbent olarak
- Yangın koruyucu materyaller
- Toprak ıslahı için uçucu kül/çamur karışımı üretimi

- Farklı ürünlerin üretimi için dolgu maddesi olarak
- Seramik uygulamalarında
- Yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip zeolit sentezi [32].

ZEOLİTLER

Zeolitler, gözenekli malzemeler sınıfında mikro gözenekli malzemeler grubunda yer alan kristal, alüminosilikat moleküler eleklerdir. Bununla birlikte zeolitler, geniş bir aralıkta gözenek boyutunda ve topolojide sentezlenebilen toksik olmayan çevreye dost malzemelerdir [33]. Bu moleküler gözenekler, zeolitlere pek çok kullanım alanının yanı sıra hem yeşil kimya, hibrit materyaller, ilaç, hayvan yemi olarak kullanımı, optik ve elektriksel bazlı uygulamalar, reaksiyon ve sensör mikrosistemleri, nanoteknoloji gibi yeni alanlarda çalışma hem de kimya endüstrisi alanında çok büyük bir önem taşıyan adsorplama, katalitik ve iyon değiştirme özelliklerini kazandırmaktadır [34].

3.1 Zeolitlerin Tarihçesi

Çizelge 3.1’de verilen bilimsel zeolit literatürü, 1756 yılında Axel Cronstedt’in zeolit adı verilen “bilinmeyen kaya parçası” nı tanımlamasıyla başlamıştır.

Sentetik zeolit üretimi tarihi, 1862 yılında StClaire Deville tarafından sentezlenen levinit ile başlamaktadır. Bununla beraber, bugün bildiğimiz zeolit sentezinin orijini 1940’ların sonunda Richard Barrer ve Robert Milton gruplarının çalışmalarına dayanmaktadır. 1948 yılında, doğal zeolitlere benzerliği olmayan ilk zeolit Barrer tarafından sentezlenmiştir. Robert Milton (Union Carbide Şirketi’nin Linde Bölümü, NewYork) daha reaktif hammadde (çöktürülmüş alüminosilikat jelleri) kullanımına öncülük etmiştir. Böylece, reaksiyonların daha ılımlı koşullar altında gerçekleşmesine olanak sağlanarak Zeolit-A ve Zeolit-X’in keşfedilmesine neden olmuştur.

1953 yılında ise Milton ve arkadaşları, 14 tanesi doğal mineral olarak bilinmeyen 20 zeolit sentezlemişlerdir. 1958 yılında ise Union Carbide Şirketi'nin Linde Bölümü'nde Milton liderliğinde ticari olarak önemli zeolitlerin neredeyse tamamı sentezlenmiştir.

1950'lerde atılan temeller takip edilerek bir sonraki yüzyılda önemli gelişmeler görülmektedir. İlk çalışmalar sadece inorganik reaktanları içermekleyen 1961'de Barrer ve Denny kuaterner amonyum katyonlarını kullanarak reaktan yelpazesinin genişlemesini sağlamışlardır. Aynı zamanda, G. Kerr Mobil Oil Şirketi'nde zeolit sentezinde organik molekülleri kullanmaya başlamışlardır.

Çizelge 3. 1 Zeolit Başlangıç Tarihi [35]

ERKEN TARİH		
TARİH	BİLİM ADAMININ İSMİ	ZEOLİT GELİŞİMİ
1756	Cronstedt, A.F.	Doğal Zeolitleri Tanımladı
1840	Damour, A.	Değişebilir Dehidratasyonu Gözlemledi
1858	Eichhorn, H.	Zeolitlerin İyon Değiştirme Özelliklerini Rapor Etti
1862	Claireville, H,De St.	Erken Hidrotermal Sentezi
1876	Lew	Süngertaşı Yataklarındaki Tortul Zeolitleri Bildirdi
1896	Friedel, G.	Organik Sıvı Emilimini Gözlemledi; Açık Süngerimsi Yapıyı Önerdi
1909	Grandjean, F.	Gaz Absorpsiyonunu Bildirdi (NH ₃ ,Hava,H ₂)
1925	Weigel, O. ve Stermhoff, F.	Moleküler Elek Etkisini Gözlemledi
1930	Taylor, W.H. Ve Pauling, L.	Anaicime ve Natrolit Minarelerinin Yapısal Kararlılığı
1932-1940	Barrer, R.M.	Sentez, İyon Değişimi, Emilim ve Dehidratasyonla İlgili Sistematik Çalışmalar

Çizelge 3. 1 Zeolit Başlangıç Tarihi [35] (devamı)

ENDÜSTRİ ÇAĞI		
TARİH	FİRMA ADI	ZEOLİT GELİŞİMİ
1949-1954	Union Carbide	Zeolit A ve Zeolit X'in Sentezi
1954	Union Carbide	Zeolit Bazlı Gaz Saflaştırma ve Ayırma Proseslerinin Ticarileştirilmesi; Başlangıç Katalitik Uygulamaları
1955-1962	Mobil Oil	Nadir Toprak Zeolit-X Çatlama Katalizörünün Ticarileştirilmesi
1958-1964		Batı ABD Ve Japonya'daki Önemli Tortul Zeolit Yataklarının Keşfi Ve Ticarileştirilmesi
1958	Mobil Oil	Organik Katyonlar İle Zeolit Sentezi
1962-1980	Mobil Oil/Union Carbide	Yüksek Silisli Zeolitlerin Sentezi
1982	Union Carbide	Mikro gözenekli $AlPO_4$ Moleküler Eleklerin Sentezi
SON GELİŞMELER		
1985-1994	Akademik ve Endüstriyel Araştırmacılar	Geniş Gözenekli (VPI-5, Kloverit) Ve Mezogözenekli (MCM-41) Malzemelerinin, Yeni Silika Zeolitlerinin ve Kafeslerinin Sentezlenmesi, Gelişmiş Malzemeler Alanında Kullanımı

1961 yılında d'Yvoire pek çok alümina fosfat hidrat sentezlemiştir. Ardından Union Carbide Laboratuvarları'ndaki bilim adamları 1970'lerde yeni nesil alümina fosfat zeolitlerini sentezlemişlerdir. Alümina fosfat zeolitlerinin sentezindeki ilk başarı ise Wilson ve arkadaşlarının 1982 yılında yayınladıkları çalışmada verilmiştir.

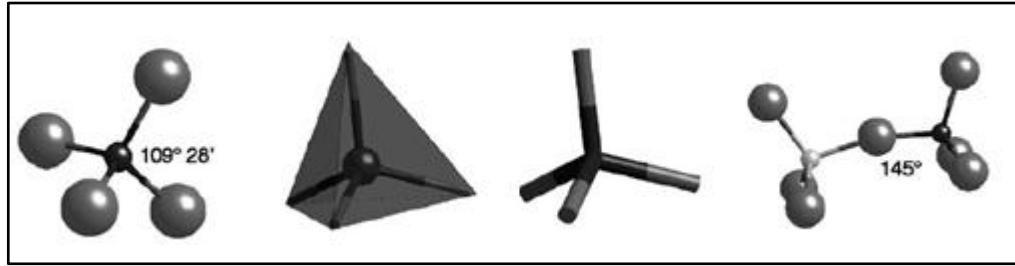
Organik bileşiklerin kullanımı zeolit sentezi üzerine önemli bir etkiye sahiptir. 1967'de ilk yüksek SiO_2 fazlı zeolit beta elde edilmiştir. 1972'de ise ZMS-5 sentezi gerçekleştirilmiştir [35], [36].

1954'ün sonlarında endüstriyel ayırma ve saflaştırma alanında adsorbent olarak kullanılmaya başlanmışlardır. 1979 yılında endüstriyel malzemelerin yeni bir sınıfı olarak ticari zeolitler piyasadaki yerini almıştır.

21. yüzyılın ilk on yıllık zaman diliminde zeolitlerle ilgili yayınlanan makale ve patent sayısı 20. yüzyılın tamamında yapılan yayınların sayısına çok yakındır. Bunun yanında, 2012 yılına kadar zeolitlerle ilgili yayınlanan makale ve patent sayısı 20. yüzyılın tamamında yapılan yayınların sayısını aşmıştır [37].

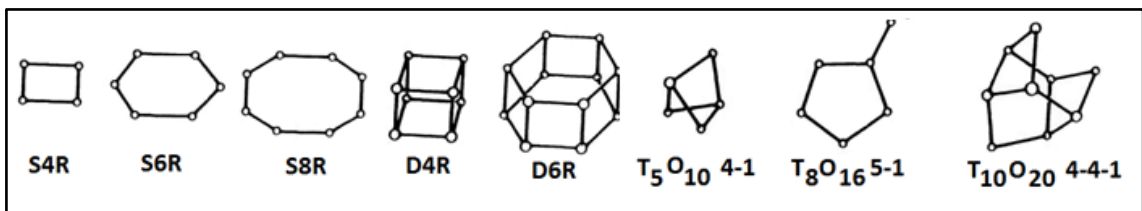
3.2 Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitler, TO_4 ($T=Si, Al$) tetrahedralarının (Şekil 3.1) oksijen (O) atomuyla komşu tetrahedral yapıya bağlandığı mikro gözenekli yapılardır [38].



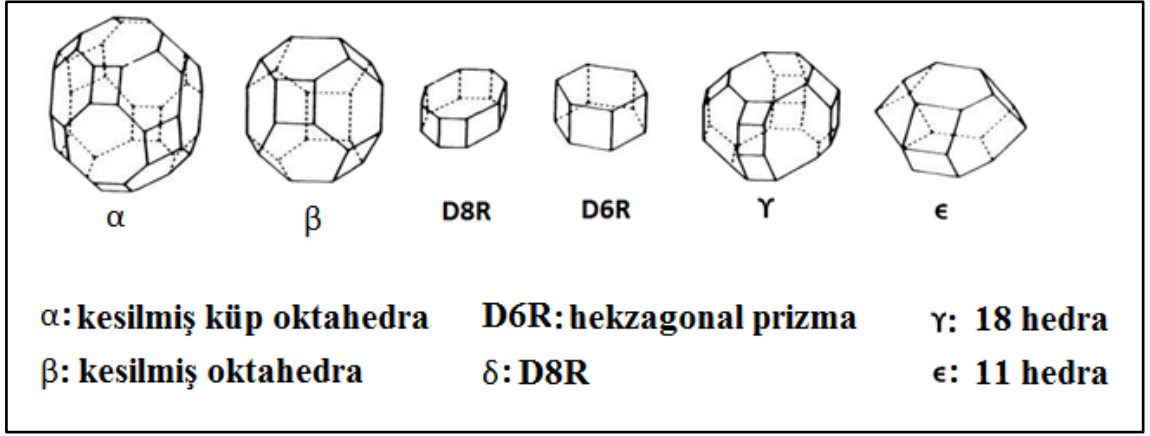
Şekil 3. 1 Tetrahedraların çeşitli gösterimleri [39]

$(Al,Si)O_4$ tetrahedralarının özel dizilişlerini içeren alt birim yapıları “ikincil yapı birimleri” olarak adlandırılmaktadır (Şekil 3.2).



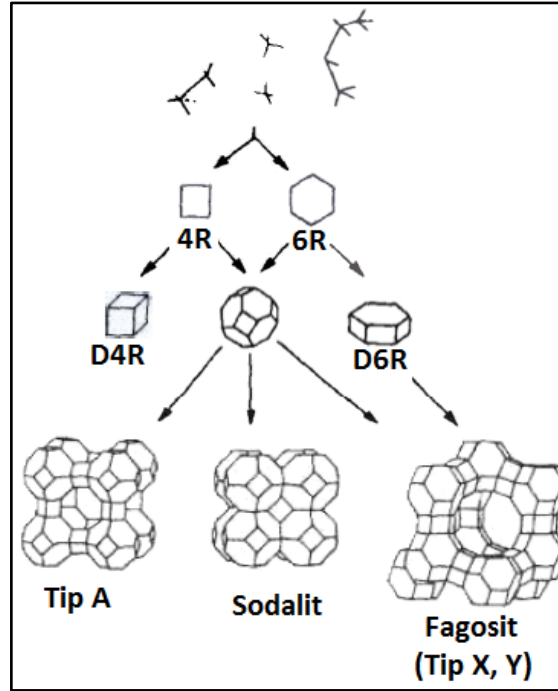
Şekil 3. 2 Zeolit yapılarındaki ikincil yapı birimleri [40]

Bu birimler tetrahedraların karakteristik konfigürasyonu ile ilişkilidir. İkincil yapı birimlerinin birleşmesi ile ise polihedrarlar oluşmaktadır. Zeolit yapısında bulunan bazı polihedrarlar Şekil 3.3'te verilmiştir. Bu kafes birimleri Yunan harfleriyle isimlendirilmektedir: α , β , γ , vs. α kafesi en büyük birimdir.



Şekil 3. 3 Zeolit iskelet yapısındaki bazı polihedralar [40]

Polihedraların birleşmesiyle zeolit yapıları oluşmaktadır. Aynı ikincil yapı biriminin farklı kombinasyonları ise birçok kendine özgü polihedral yapının oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3. 4 Aynı ikincil birim hücrelerinden oluşan farklı polihedra [35]

Tetrahedra, pek çok gözenek ve açık alan ile üç boyutlu bir ağ oluşturmaktadır. Bu gözenekler sayesinde zeolitlerin, büyük iç kanallarından moleküllerin adsorpsiyonu gibi spesifik özellikleri tanımlanabilmektedir [32].

Zeolitler, aşağıdaki ampirik formülle tanımlanmaktadır;

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O \quad (1)$$

Bu formülde, x, genellikle 2'ye eşit veya büyükken AlO_4 tetrahedraları sadece SiO_4 tetrahedraları ile birleşirler. n ise katyon değerliğidir. İskelet yapısı, katyon ve su molekülleriyle dolu kanallar ve birbirine bağlı boşluklar içermektedir.

Kristal birim hücre için en iyi yapısal formül;

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O \quad (2)$$

şeklinde. n değerliğinin katyonu M, w su molekülünün sayısıdır. Yapıya bağlı olarak y/x oranı 1-5 arasında değişmektedir. (x+y) birim hücredeki toplam tetrahedra sayısını ifade etmektedir. Köşeli parantez olarak [] ile gösterilen kısım ise iskelet kompozisyonu tanımlamaktadır [40].

3.3 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler morfolojik yapıları, etkin gözenek çapı, kimyasal kompozisyonları, kristal yapıları ve oluşumları açısından sınıflandırılabilir. Zeolitler morfolojik yapıları, etkin gözenek çapı, kimyasal kompozisyonları, kristal yapıları ve oluşumları açısından sınıflandırılabilir.

Morfolojik sınıflandırma, Bragg tarafından 1937 yılında yapılmıştır. Bu sınıflandırmaya göre zeolitler lifli, tabakalı ve iskelet yapılı olarak gruplandırılmıştır [41]. Etkin gözenek çapına göre ise küçük, orta, büyük ve ekstra büyük gözenek özelliğine göre sınıflandırma yapılmıştır [42]. Kimyasal kompozisyona göre yapılan sınıflandırmada ise Si/Al oranı göz önünde bulundurulmuştur (Çizelge 3.2). Termal stabilite düşük silikalı zeolitlerde 700 °C iken yüksek silikalı zeolitlerde 1300 °C'ye kadar çıkmaktadır [43].

Çizelge 3. 2 Kimyasal Kompozisyona göre zeolitlerin sınıflandırılması [43]

SINIF	Si/Al ORANI	ÖRNEK
Düşük Silikalı Zeolitler	1-1.5	A, X
Orta Silikalı Zeolitler	2-5	Eriyonit, Şabazit, Klinoptilolit, Mordenit, L, Y, Omega
Yüksek Silikalı Zeolitler	10-Binler	A) Direk Sentez: ZMS-5, ZMS-11, Eu-1, Eu-2, B) Termokimyasal İskelet Modifikasyonu: Mordenit, Eriyonit, Zeolit Y (Yüksek Silikalı Cinsi)
Silika Moleküler Elekler	Binler-∞	Silikalit

Zeolitler iskelet yapılarına göre ise 7 grupta sınıflandırılmaktadır (Çizelge 3.3).

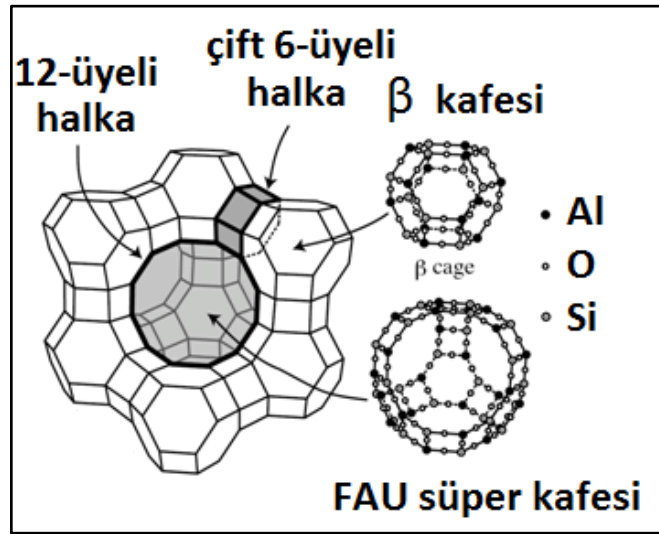
Çizelge 3. 3 İkincil yapı birimleri ve iskelet yapılarına göre sınıflandırma [40]

GRUP	İKİNCİL YAPI BİRİMLERİ
1	Tek 4-halka, S4R
2	Tek 6-halka, S6R
3	Çift 4-halka, D4R
4	Çift 6-halka, D6R
5	Kompleks 4-1, T_5O_{10} birimi
6	Kompleks 5-1, T_8O_{16} birimi
7	Kompleks 4-4-1, $T_{10}O_{20}$ birimi

Oluşumları açısından ise doğal ve sentetik olmak üzere 2 sınıftan oluşmaktadır.

3.4 FAU İskelet Yapısındaki Zeolitler

Bu çalışmada, FAU iskelet yapısına sahip Zeolit-X sentezlenmiştir. Zeolit-X'in kimyasal formülü $Na_{86}[Al_{86}Si_{106}O_{384}].264H_2O$ olarak verilmektedir [44].



Şekil 3. 5 FAU iskelet yapısına sahip zeolit [46]

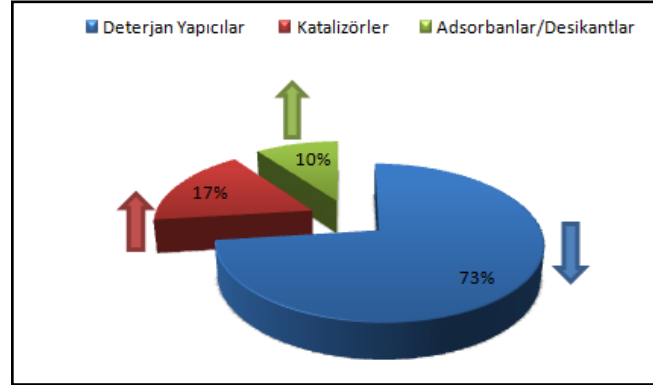
Breck tarafından iskelet yapılarına göre yapılan sınıflandırmada 4. grupta yer almaktadır. FAU iskelet yapısı, sodalit kafesinin çift 6 halka ile bağlanmasıyla oluşmaktadır. Bu yapı, süper kafes olarak adlandırılan geniş boşluklar yaratmaktadır [45]. FAU iskelet yapısı, 3 boyutlu gözenek sistemine sahiptir (Şekil 3.5).

Zeolit-X, Zeolit-Y ve ultra stabil Zeolit-Y aynı iskelet yapısına (FAU) sahip fakat farklı iskelet kompozisyonları ve özelliklerine sahip zeolitlerdir. Zeolit-X ≈ 1.25 , Zeolit-Y ≈ 2.3 , ultra stabil Zeolit-Y ≈ 5.6 ve üstü Si/Al oranına sahiptir. Bu 3 çok önemli sentetik zeolit doğal bir mineral olan fagosit (FAU)'in eşyapılarıdır [39].

Zeolit-X ve Zeolit-Y stabil kristal yapıları ve geniş gözenek hacmi nedeniyle geniş bir ticari kullanım alanına sahiptir [47].

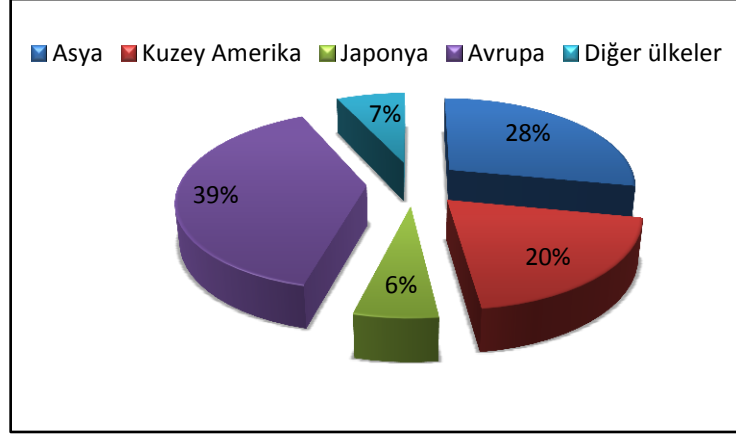
3.5 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Sentetik zeolitlerin en geleneksel uygulama alanları, deterjanlar, katalizörler ve adsorbanlar/desikantlardır. Şekil 3.6'da dünya çapındaki sentetik zeolitlerin tüketim eğilimi verilmiştir. % 73'lük bir payla deterjan endüstrisi zeolit tüketiminde en büyük payı alan sektör durumundadır. Fakat katalizör ve adsorban/desikant endüstrisi deterjan endüstrisi kadar büyük bir paya sahip olmasa da tüketimi artış gösteren iki önemli sektör olarak görülmektedir [37].



Şekil 3. 6 Sentetik zeolitlerin global tüketimi (oklar öngörülen pazar payı eğilimlerini ifade etmektedir) [37]

Dünya çapında zeolit (doğal ve sentetik) tüketimi yılda 5 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Sentetik zeolitlerin global tüketimi ise yaklaşık 1.8 milyon ton olarak öngörülmektedir. Sentetik zeolit tüketiminin bölgesel dağılımı Şekil 3.7'de verilmektedir [37].



Şekil 3. 7 Bölgelere göre yıllık global sentetik zeolit tüketimi [37]

Zeolitlerin farklı sektörlerdeki kullanımı Çizelge 3.4'te verilen başlıklar altında toplanabilmektedir.

Çizelge 3. 4 Farklı sektörlerde zeolitin özelliklerine göre kullanıldığı alanlar [48]

KULLANIM ALANI	ÖZELLİKLER			
	İyon Değiştirme	Adsorpsiyon	Katalizör	Moleküler Elek
ÇEVRE KİRLİLİĞİ KONTROLÜNDE				
Sanayi Atık Sularından Pb, Cu, Zn, Cd ve Hg Gibi Ağır Metallerin Uzaklaştırılması	X	X		
Şehir Atık Suları ve İçme Sularından Toksik Etkiye Sahip Amonyum (NH_4^+) Uzaklaştırılması	X			X
Su Sertliğinin Düşürülmesi, pH, İletkenlik Düzenleyici Ve İçme Suyu Kalitesinin Yükseltilmesi	X			
Baca Gazlarının Temizlenmesi	X	X		X
Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi	X	X		X
Hava Kirliliğine Yol Açan SO_2 , CO, CO_2 , H_2S , NH_3 , NO_x Gibi Gazların Tutulması	X	X	X	X

Çizelge 3. 4 Farklı sektörlerde zeolitin özelliklerine göre kullanıldığı alanlar [48]
(devamı)

KULLANIM ALANI	ÖZELLİKLER			
	İyon Değişirme	Adsorpsiyon	Katalizör	Moleküler Elek
Çöp Deponi Alanları	X	X		X
Metalürji Uygulamaları	X			
Kapalı Mekanlarda Kötü Kokuların Giderilmesi	X	X		X
Nükleer Atıklardaki Cs, Sr, Rb Gibi Radyoaktif Maddelerin Uzaklaştırılması	X			
ENERJİ UYGULAMALARI				
Doğal Gazların Saflaştırılmasında ve Kurutulmasında	X	X		X
Isı Depolayıcısı Olarak		X		
Oksijen Üretiminde	X	X	X	X
Kömür Gazlaştırılma İşleminde	X	X	X	X
CH ₄ /N ₂ ve N ₂ /H ₂ Gibi Endüstriyel Gaz Karışımlarının Ayrımında	X	X		X
Petrol Rafinasyonu	X		X	X
Güneş Enerjisi Depolama Sistemlerinde Kullanımları	X	X		
Gübre Katkı Maddesi Olarak	X	X		

Çizelge 3. 4 Farklı sektörlerde zeolitin özelliklerine göre kullanıldığı alanlar [48]
(devamı)

KULLANIM ALANI	ÖZELLİKLER			
	İyon Değişirme	Adsorpsiyon	Katalizör	Moleküler Elek
TARIM SEKTÖRÜ				
Tarım Topraklarındaki Fazla Suların Alınarak Toprağın Islah Edilmesinde, Toprağın Tarıma Hazırlanması	X	X		
Bitki Besin Maddelerinin Yıkanmasını Engelleme	X	X		
Tarım Topraklarının pH Dengesinin Sağlanması ve Toprak Düzenleyici	X			
Tarım İlaçları İçin Taşıyıcı Madde Olarak	X	X		
Hububat Ambarlarında Nem ve Haşare Kontrolü	X	X		
Gübrelerde Depolama Sırasında Oluşan Pişme ve Sertleşmesinin Önlenmesi	X	X		
Bitki Yetiştirme Ortamında Besleyici İyonların Bitkiye Aktarılması. Beslenme Zincirlerinde Pb, Cd, Zn, Cu Gibi İstenmeyen Ağır Metal Katyonların Tutulması	X			
Yemi Katkı Maddesi Olarak		X		X
Kedi Toprağı Olarak	X	X		
Et Kemik Unu		X		
Hayvan Ağıllarındaki Kötü Kokuların Giderilmesinde	X	X		

Çizelge 3. 4 Farklı sektörlerde zeolitin özelliklerine göre kullanıldığı alanlar [48]
(devamı)

KULLANIM ALANI	ÖZELLİKLER			
	İyon Değişirme	Adsorpsiyon	Katalizör	Moleküler Elek
Balık Üretim Çiftliklerinde Havuzların Temizlenerek Yeterli Oksijen Sağlanmasında	X			
Kemik Sağlığının İyileştirilmesi, Yumurta ve Kemik Gelişimini Olumlu Etkiler	X			
DİĞER SEKTÖRLER				
Madencilikte Uranyum Yataklarının Araştırılması	X	X		
İnşaat Sektöründe Hafif Yapı Elamanı ve Çimento Katkısı Olarak	X	X		
Çim Saha Uygulamaları	X	X		
Akvaryumda Amonyak ve Hidrojen Sülfid Seviyelerini Azaltır	X			
Su Kültürü Uygulamaları	X			
Toz Deterjan Uygulamaları	X			
Doğal Zeolitleri Karayollarında Buz/Kar Çözücü Olarak Kullanımı		X		
Tıp Sektörü	X	X	X	

3.5.1 Adsorpsiyon

Akışkan fazdaki (gaz, buhar ya da sıvı) moleküllerin katı yüzey ya da sıvı faz tarafından tutulması adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [49].

Belirlenen şartlarda, adsorplanan materyalin konsantrasyonunda farkedilebilir bir artış meydana gelir ve tüm etki ara yüzeyin boyutuna bağlıdır. Bu nedenle, tüm endüstriyel adsorbentler geniş yüzey alanına (genellikle $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ve üzeri) ve yüksek gözenekliliğe sahiptir. Adsorpsiyon prosesi teknolojik olarak büyük bir öneme sahiptir. Pek çok adsorbent desikant, katalizör, gazların ayrılması, sıvıların saflaştırılması, kirlilik kontrolü gibi geniş bir yelpazede kullanılmaktadır [50].

Etkileşim gücüne bağlı olarak, tüm adsorpsiyon prosesleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda etkileşim kimyasal bağlarla gerçekleşir. Adsorpsiyon tersinmezdir. Ayrıca tek tabakalı bir adsorpsiyon söz konusudur. Adsorpsiyon ısı $40\text{--}400 \text{ kJ/mol}$ 'dür ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Düşük sıcaklıkta düşük adsorpsiyon hızı mevcuttur.

Fiziksel adsorpsiyonda ise moleküller arası çekim kuvvetleri etkilidir. Van der Waals kuvvetleri vasıtasıyla adsorpsiyon gerçekleşir ve proses tersinirdir. Aktivasyon enerjisi düşüktür ve adsorpsiyon ısı 40 kJ/mol 'den küçüktür. Düşük sıcaklıkta yüksek adsorpsiyon hızı vardır [51-53].

Adsorpsiyon prosesinde pek çok terim kullanılmaktadır. Adsorbent, adsorbat ve adsorptiv terimlerinin şematik gösterimi Şekil 3.8'de verilmiştir. Temel olarak kullanılan terimlerin tanımları aşağıdaki gibidir;

Adsorpsiyon: Ara kesit üzerinde bir ya da birden fazla bileşenin birikmesi

Adsorbat: Adsorplanan materyal

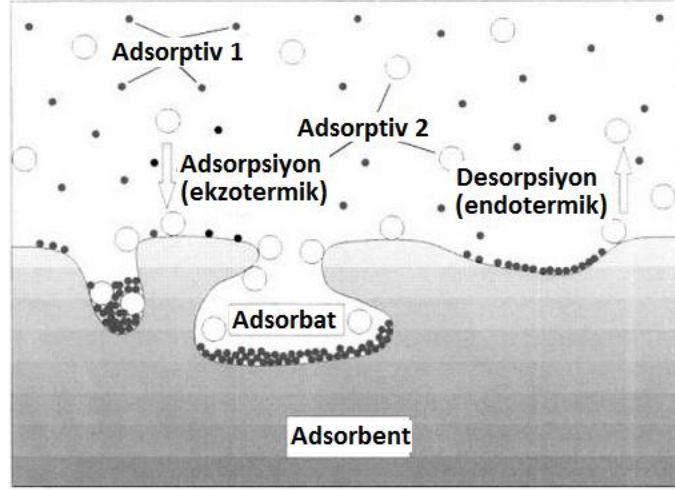
Adsorptif: Akışkan fazda adsorplanabilir maddeler

Adsorbent: Adsorpsiyonun gerçekleştiği katı materyal

Kemisorpsiyon: Kimyasal bağ ile oluşmuş adsorpsiyon.

Fizisorpsiyon: Kimyasal bağ dışında oluşan adsorpsiyon.

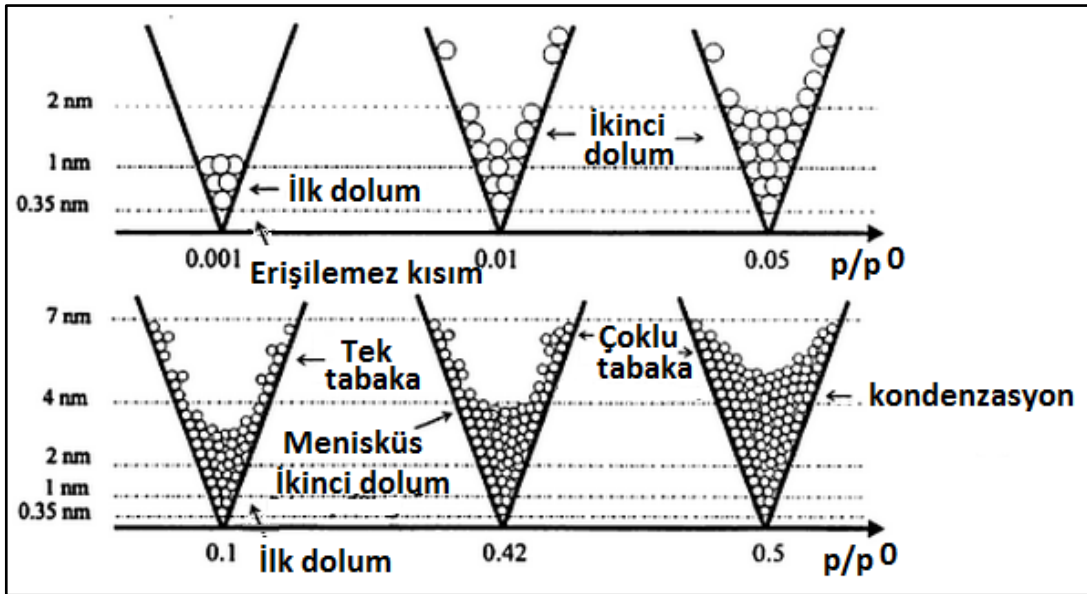
Yüzey kaplama: Adsorplanan madde miktarının tek tabaka kapasitesine oranı



Şekil 3. 8 Adsorpsiyon sistemi [49]

Tek tabaka kapasitesi: Tüm yüzeyin doldurmak için gerekli olan kimyasal olarak adsorplanmış miktar ya da yüzeyi kaplamak için gerekli fiziksel olarak adsorplanmış miktar [50].

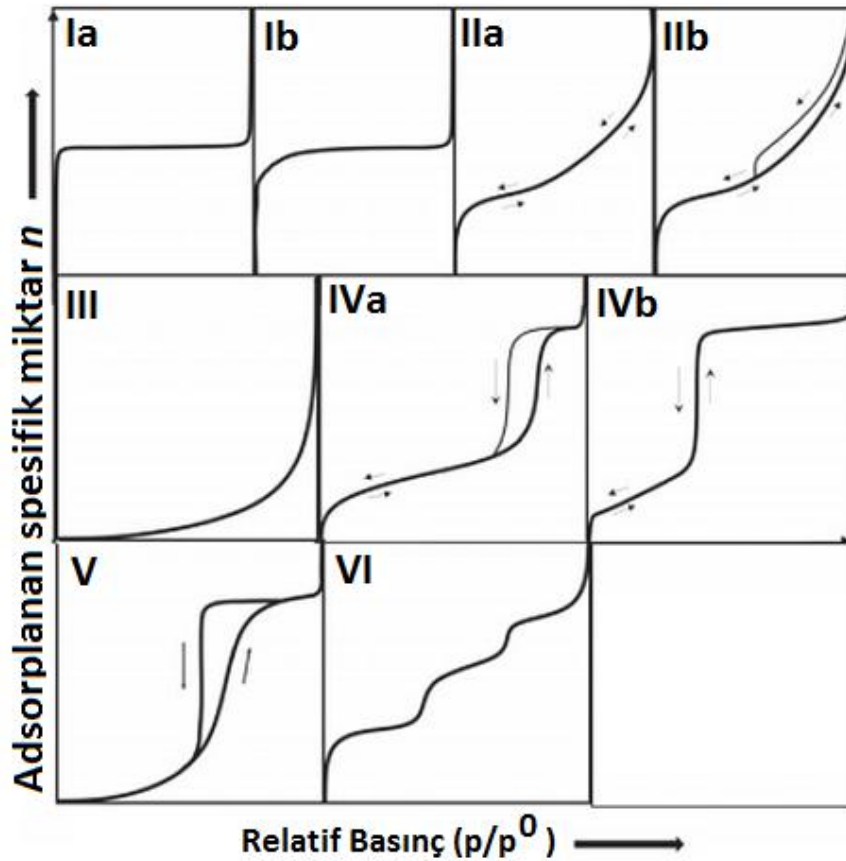
Şekil 3.9'da mikro ve mezo gözenekli malzemelerde adsorpsiyon sırasında gözeneklerin dolum mekanizması görülmektedir. Düşük basınçlarda, gözeneklerin dar bitişlerinde adsorplanan moleküllerin konsantrasyon artışı gözlenmektedir (mikro gözenek dolum etkisi). Artan p/p^0 değerleriyle, menüsküs oluşmaya başlamakta ve gözenek girişine doğru hareket etmektedir.



Şekil 3. 9 Adsorpsiyon sırasında gözenek dolumunun temel basamakları [50]

3.5.1.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon biliminin temel kavramlarından bir tanesi “adsorpsiyon izotermi” dir. Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarıyla gaz fazının derişimi ya da basıncı arasındaki denge ilişkisi adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanmaktadır. İzoterm, adsorpsiyon prosesiyle ilgili temel bilgi kaynağıdır [54]. Fiziksel adsorpsiyon izotermi Şeki 3.10’da da görüldüğü gibi 6 farklı tipten oluşmaktadır.



Şeki 3. 10 Gaz adsorpsiyon izotermi sınıflandırması [50]

Tip I izotermi: Mikro gözenekli adsorbentlerde (zeolit, aktif karbon, vb.) gözlemlenen adsorpsiyon izotermidir. Tip I (a) daha dar mikro gözeneklerin dolumunu, Tip I (b) ise daha geniş mikro gözeneklerin dolumunu ifade etmektedir.

Tip II izotermi: Gözenekli olmayan ve makro gözenekli adsorbentlerde gözlemlenen adsorpsiyon izotermidir. Tek ve çok tabakalı adsorpsiyonu ifade eder. Tip II (a) izotermi, tam tersinir bir adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (adsorpsiyon histeresisinin bulunmaması) ve açık ve stabil bir yüzeyde gerçekleşen normal tek-çok tabaka adsorpsiyonunu göstermektedir. Kil, pigment, çimento gibi malzemelerde görülen Tip

II(b) izoterminde yer alan dar histerezis, parçacıklararası kılcal kondenzasyondan kaynaklanmaktadır.

Tip III izotermi: Gözenekli olmayan ve makro gözenekli adsorbentlerde gözlemlenen adsorpsiyon izotermidir. Yaygın olmayan bir izotermidir.

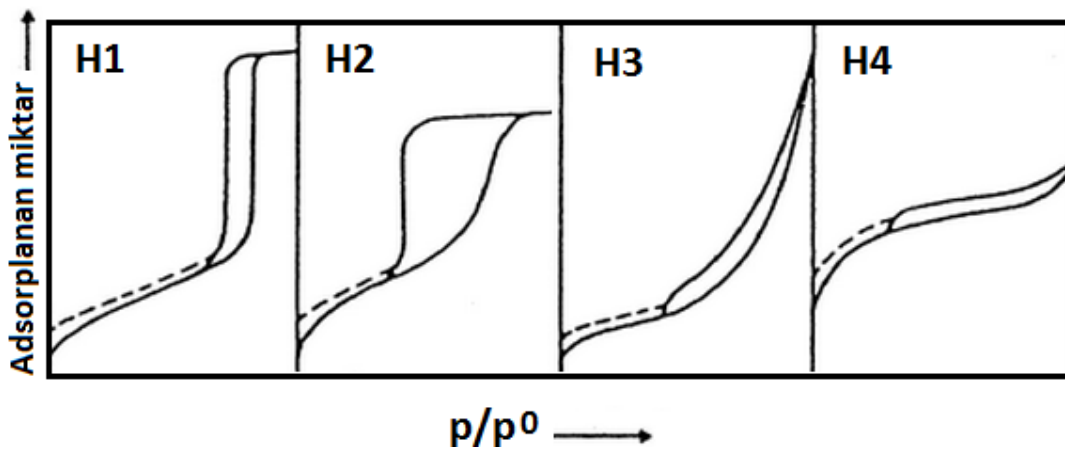
Tip IV izotermi: Mezo gözenekli adsorbentlerde gözlemlenen adsorpsiyon izotermidir. Düşük basınçlarda Tip II izotermi ile aynı olsa da basınç artışıyla izoterm farklılaşır. Tip IV (a), Tip IV (b) izoterminden daha yaygın olarak görülmektedir. Tip IV (a), Kılcal kondenzasyonun olduğu bir izotermidir. Karakteristik özelliği histerezisi olmasıdır fakat histerezisi sistemden sisteme değişiklik gösterebilmektedir. Tip IV (b) izotermi, tam tersinir bir izotermidir ve az sayıdaki MCM-41 gibi düzenli mezogözenekli yapılarda görülmektedir.

Tip V izotermi: Mezo gözenekli adsorbentlerde gözlemlenen adsorpsiyon izotermidir. Yaygın olarak görülmez. Kılcal kondenzasyonun olduğu ve zayıf adsorbat-adsorbent etkileşimini ifade etmektedir.

Tip VI izotermi: Gözenekli olmayan adsorbentlerde gözlemlenen basamaklı ve çok tabakalı bir adsorpsiyon izotermidir. Yaygın olarak görülmez [50], [55].

3.5.1.2 Adsorpsiyon Histerezisi

Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir.



Şekil 3. 11 IUPAC adsorpsiyon histerezis sınıflandırması [56]

Adsorpsiyon histerezi yarık şeklindeki, silindirik ve küresel gözeneklere sahip materyallerde gözlemlenmektedir. IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre 4 tip histerezis bulunmaktadır (Şekil 3.11).

H1 Tip histerezi silindirik gözenek kanallarına sahip gözenekli malzemelerde ya da homojen küresel aglomeratlarda oluşmaktadır. H2 Tip histerezis çoğunlukla düzensiz materyallerde gözlemlenmektedir. H3 Tip histerezi içeren materyallerde, yüksek relatif basınçlarda adsorpsiyon gerçekleşmemektedir. Bu histerezis, rijit olmayan plaka benzeri parçacıklardan yarık şekilli gözenekli malzemelere kadar gözlemlenmektedir. H4 histerezi ise hem mikro hem de mezogözeneklerin birarada bulunduğu sistemlerde oluşmaktadır [56], [57].

3.5.1.3 Brunauer, Emmet, Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyon için genişletilmiş hali olan ve Tip II karakterinde olan BET adsorpsiyon izotermi, 1938 yılında Brunauer, Emmett ve Teller tarafından önerilmiştir. BET modeline göre, bir tabakada adsorplanan moleküller, doyumluk buhar basıncının (p^0) altındaki herhangi bir basınçta, bir sonraki tabakadaki moleküller için adsorpsiyon bölgeleri olarak hareket etmektedir [50].

Gazlar için BET adsorpsiyon izoterm modeli aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir;

$$\frac{p/p^0}{q(1 - (p/p^0))} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (3.1)$$

q ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) belirli bir p/p^0 'da adsorplanan gazın miktarı, q_m ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) tek tabakayı oluşturan adsorbatın miktarı, C , BET denklemi sabitidir.

BET denklemi $p/p^0=0.05-0.3$ aralığında güvenilir bir modeldir. Katı maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde en yaygın kullanılan izoterm modelidir.

$1/q(1-(p/p^0))$ 'e karşı p/p^0 grafiği çizildiğinde, eğim ve kesim noktaları bulunarak tek tabakada adsorplanan gazın miktarı bulunabilmektedir.

Eğim= $(C-1)/q_m C$, kesim noktası= $1/q_m C$, $q_m = 1/(\text{eğim} + \text{kesim noktası})$

Yüzey alanı ise; aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir;

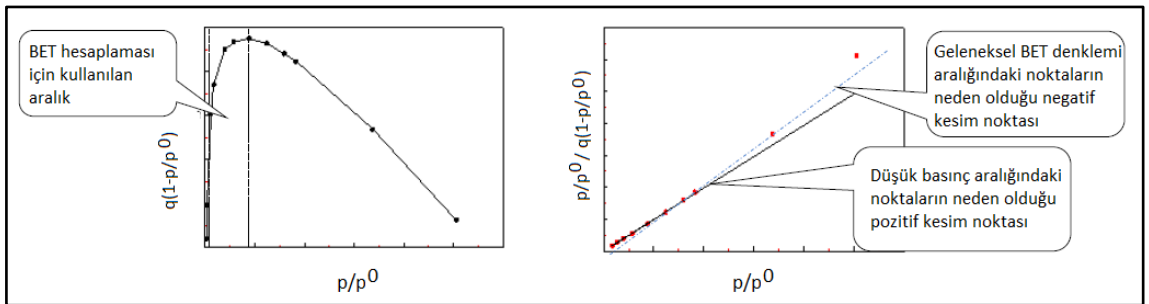
$$S_t = \frac{q_m NA}{M} \quad (3.2)$$

$$S_{BET} = \frac{S_t}{a} \quad (3.3)$$

S_t , toplam yüzey alanı, N, Avagadro sayısı, A, adsorplanan molekülünün kesit alanı, M, adsorbatın molekül ağırlığı, q_m ise tek tabakada adsorplanan adsorbatın ağırlığı, a, adsorbent ağırlığı olarak ifade edilmektedir [50].

BET denklemi gözenekli olmayan ve geniş gözenek boyutuna sahip katılar için uygulanabilir bir denklemdir. Malzeme yüzeyinin kimyasal ve geometrik heterojenliği, gözenek tipi (makro gözenek, mezo gözenek, mikro gözenek) BET denkleminin uygulanabilirliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Mikro gözenekli malzemelerde ortaya çıkan problem ise genellikle 0.1'in altındaki relatif basınçlarda (p/p^0) tamamlanan mikro gözenek dolumundan, tek-çok tabakalı adsorpsiyonun ayrılmasının zor olmasından kaynaklanmaktadır [58]. Bu nedenle mikro gözenekli malzemelerde BET eğrisinde yer alan lineer aralığı bulmak önemli bir sorun olmaktadır. Bu problemin üstesinden gelebilmek için Rouquerol ve arkadaşları 3 kriter içeren bir prosedür önermişlerdir:

1. C, BET denklemi sabiti pozitif olmalıdır.
2. BET denkleminin uygulaması, $q(p^0 - p)$ ya da $q(1 - p/p^0)$ değerlerinin p/p^0 değerlerine karşı sürekli arttığı aralıkla sınırlandırılmalıdır. Maksimum noktanın üzerindeki tüm değerler gözardı edilmelidir (Şekil 12).



Şekil 3. 12 -186 °C'de fagosit tipi zeolit için BET basınç aralıkları belirme örneği [59]

3. q_m 'e karşılık gelen basınç değeri, hesaplama için seçilen basınç aralığında olmalıdır [50].

3.5.1.4 Horvath-Kawazoe (HK) Adsorpsiyon İzotermi

Horvath ve Kawazoe, mikro gözenekli materyallerde adsorpsiyon izotermelerini kullanarak efektif gözenek boyutu dağılımını hesaplamak için ampirik analitik bir model önermişlerdir [52].

HK modeli mikro gözenek dolum teorisine dayanmaktadır. Horvath ve Kawazoe yarık gözenek içeren adsorbentlere uygun bir model önermiştir. Bu model, karbon moleküler elekler ve aktif karbon için uygun bir modeldir. Fakat zeolitler için uygun değildir. Saito ve Foley (SF), HK metodunu silindir geometrisine sahip gözenekler için genişletmişlerdir. Bu genişletilmiş metot ZSM-5 gibi zeolitler için kullanılsa da küresel gözenek şekline sahip Zeolit-A, Zeolit-X ve Zeolit-Y gibi kavite tip zeolitler için Cheng ve Yang (CY)'ın geliştirdiği metot tercih edilmektedir [58]. Bu çalışmada da HK yaklaşımının Zeolit-X için Cheng ve Yang tarafından geliştirilen metodu kullanılmıştır.

3.5.1.5 Dubinin-Radushkevich (DR) Adsorpsiyon İzotermi

DR modeli, HK modeli gibi mikro gözenek dolum teorisine dayanmaktadır.

$$\log W = \log(V_0\rho) - k \left[\log \frac{p^0}{p} \right]^2 \quad (3.4)$$

W adsorplanmış ağırlık, ρ sıvı adsorbat yoğunluğu, V_0 mikro gözenek hacmidir. k aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$k = 2.303K \left(\frac{RT}{\beta} \right)^2 \quad (3.5)$$

B afinite katsayısı, K gözenek boyut dağılımının şekli ile belirlenen bir sabittir.

Log W'ya karşı $[\log (p^0/p)]^2$ grafiği çizildiğinde kesim noktasının $\log(V_0\rho)$ olduğu düz bir çizgi olmalıdır. Buradan V_0 mikro gözenek hacmi hesaplanmaktadır [52].

3.5.1.6 Dubinin-Astakhov (DA) Adsorpsiyon İzotermi

Bazı mikro gözenekli karbonlar, geniş bir (p^0/p) aralığında lineer DR grafikleri verseler de çok sınırlı bir aralıkta lineerlik gösteren pek çok örnek bulunmaktadır. Bu tip grafiklerde lineerlik aralığı genellikle çok düşük $(p^0/p) < 10^{-2}$ basınçlarında yer almaktadır. DR denklemi, yüzey kimyasının yüksek heterojenlik gösterdiği mikro

gözenekli adsorbentlerde verilerin lineerize edilmesinde yetersiz kalmaktadır. DR eşitliğinin bu eksikliğini gidermek için Dubinin ve Astakhov tarafından DA denklemi önerilmiştir:

$$\ln W = \ln(V_0\rho) - K \left[\ln \frac{p^0}{p} \right]^n \quad (3.6)$$

W adsorplanmış ağırlık, ρ sıvı adsorbat yoğunluğu, V_0 mikro gözenek hacmidir. K ampirik sabit, n ise Dubinin-Astakhov parametresidir. Karbon moleküler eleklere yakın olan homojen mikro gözenekli yapıları içeren adsorbentler için n, 2 ye yakın bir değerdir. Fakat mikro gözenek sisteminin tipine ve heterojenliğine bağlı olarak, n, 2 ile 5 arasında değişmektedir. n, 2 olduğunda ise eşitlik DR eşitliğine karşılık gelmektedir [52].

3.5.1.7 Barret, Joyner, Halenda (BJH) Adsorpsiyon İzotermi

BJH modeli 1951 yılında Barrett, Joyner, Halenda tarafından önerilmiştir. BJH metodu, dengedeki gaz basıncının, kapiler kondenzasyonun gerçekleştiği gözeneklerin boyutuna oranıyla ilgili olan Kelvin metoduna dayanmaktadır. Bu modelde, gözenek çapı ve çok tabaka kalınlığı ile birlikte adsorplanan tabakaların sayısındaki değişimi açıklanmaktadır. Bu nedenle, kalınlık hesaplanabilmektedir [60].

3.5.1.8 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

1918 yılında öne sürülen teoremden, bir gazın katı bir yüzey tarafından adsorpsiyonunun tek tabakadan oluşacağı belirtilmiştir [61]. Langmuir modelinin temel kabulleri;

- Her bir bölge bir adsorbat molekülü tutabilir.
- Her bölge adsorpsiyon enerjisi açısından eşittir.
- Komşu bölgelerde adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur

şeklindedir [50].

Langmuir denklemi,

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b(p)}{1 + b(p)} \quad (3.7)$$

q (mmol/g) belirli bir p 'de adsorplanan gazın miktarı, q_m (mmol/g) adsorpsiyon kapasitesi, b adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabittir.

Denklem doğrusal hale getirildiğinde denklem 3.7'deki hali almaktadır.

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{bq_m} + \frac{p}{q_m} \quad (3.8)$$

p/q 'ya karşı p grafiği çizilirse doğrunun eğiminden $1/q_m$ 'i, doğrunun y eksenini kestiği noktadan ise $1/bq_m$ 'i hesaplamak mümkün olmaktadır [50].

3.5.1.9 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

1909 yılında Freundlich tarafından önerilen denklem aşağıdaki gibidir;

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log p \quad (3.9)$$

q (mmol/g) belirli bir p 'de adsorplanan gazın miktarı, p basınç, k ve n adsorbent ve adsorbata bağlı sabitlerdir.

Log p 'ye karşı çizilen log (q) grafiğinin eğimi ve kesim noktası hesaplanarak k ve n sabitleri belirlenmektedir [62].

ZEOLİT SENTEZİ

4.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal sentez yöntemi, Barrer ve Milton'un zeolit sentezinde öncülük eden çalışmalarından bu yana, zeolit üretimi için temel yöntem haline gelmiştir. Araştırmacıların hidrotermal yöntemle olan ilgisinin artması, bu yöntemin reaktanların yüksek reaktivitesi, çözeltinin kolay kontrol edilmesi, metastabil faz ve tek kondense fazın oluşması, hava kirliliğini azaltması, düşük enerji tüketimi gibi avantajlara sahip olmasından kaynaklanmaktadır [63].

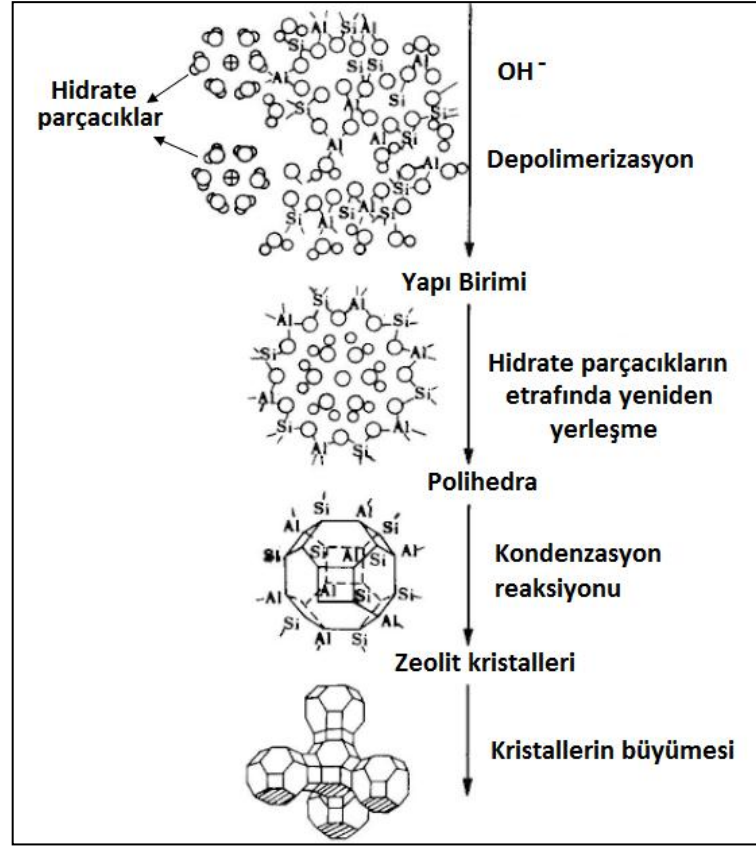
Ticari zeolit üretim yöntemleri Çizelge 4.1'de gösterildiği gibi 3 grup altında sınıflandırılmaktadır. Sentetik zeolitler genellikle alüminat ve silikat çözeltilerinin karıştırılıp jel elde edilmesinin ardından 100 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda belirlenen sürelerde karışımın ısı işleme tabi tutulmasıyla elde edilmektedir.

Çizelge 4.1'de de görüldüğü gibi reaktanlar silisyum, alüminyum kaynakları, mineralizatör (alkali metallerin hidroksitleri ve floritleri vb.) ve sudan oluşmak zorundadır. Si ve Al zeolit yapısının ana bileşenlerini oluşturmaktadır. Mineralizatörler ise yapı bileşenlerinin su fazında çözünmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda, alkali metal katyonları, negatif yüklü zeolit iskeleti için yük dengeleyici element olarak davranırlar [64].

Çizelge 4. 1 Moleküler elek zeolit hazırlama prosesleri, reaktanlar ve ürünler [35]

MOLEKÜLER ELEK PROSESİ	ZEOLİT HAZIRLAMA PROSESİ	
	REAKTANLAR	ÜRÜNLER
Hidrojel	Reaktif oksitler Çözünebilir silikatlar Çözünebilir alüminatlar Kostik	Yüksek saflıkta tozlar Jel şeklinde Jel matriksinde zeolit
Kil dönüşümü	Ham kaolin Metakaolin Kalsine kaolin Çözünebilir silikat Kostik sodyum Klorit	Düşük-yüksek saflıkta toz Katkısız, yüksek saflıkta Kil içinde zeolit şeklinde Türetilmiş matriks
Diğer	Doğal SiO ₂ Asitle muamele edilmiş kil Amorf mineral Volkanik cam Kostik Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	Düşük-yüksek saflıkta toz

Zeolit sentezi Şekil 4.1'deki basamaklardan oluşmaktadır. Alüminat, silikat veya alüminasilikat parçacıkları sıvı fazdan difüze olarak kristal büyüme için çekirdeklenmeyi başlatır. Oluşan tetrahedral yapıların birleşmesiyle polihedral yapılar ve zeolit kristalleri meydana gelmektedir.



Şekil 4. 1 Çözelti ortamı taşıyım ile zeolit sentezi [35]

4.2 Uçucu Külden Zeolit Üretimi

Uçucu külden zeolit eldesi, volkanik kaya yataklarında doğal zeolit oluşumunun laboratuvar ortamındaki prosesidir. Hem volkanik kayalar hem de uçucu küller ince tanelidir ve yüksek miktarda alüminat ve silikat camı içermektedirler. Doğal koşullarda, bu cam içeriği, sıcak yer altı sularının süzülmesinin etkisiyle zeolitlere dönüşürken, zeolitler de diğer minerallere dönüşebilir. Uçucu küller ve volkanik minerallerin bu benzerliği uçucu kül gibi zararlı bir atığı sentetik zeolitlere dönüştürme fikrini ortaya çıkarmıştır. Ön çalışmaların sonucu umut verici olunca pek çok araştırmacı bu konuda çalışmaya başlamıştır. Pek çok dönüşüm prosedürü, farklı sıcaklıkların, basınçların, kristalizasyon sürelerinin uygulandığı alkali hidrotermal kristalizasyona bağlıdır. Bu dönüşüm doğada binlerce yıl sürsede, laboratuvar koşullarında, reaksiyon süresi birkaç gün hatta saate düşürülmüştür. Bu da göstermektedir ki uçucu kül, sentetik zeolit üretmek için hem ucuz hem de yeterli bir Si ve Al kaynağı olan bir katı atıktır [65].

4.2.1 Uçucu Kül Den Zeolit Sentezi Yöntemleri

Uçucu külden zeolit sentezi için kullanılan pek çok farklı yöntem bulunmaktadır. Bunlar temel olarak direk ve indirek yöntemler olarak 2 başlık altında toplanmaktadır. Direk yöntem uçucu külün tümünün kullanıldığı yöntemdir. Bu yöntem kendi içinde de geleneksel hidrotermal, alkali füzyon-hidrotermal, eriyik tuz, mikrodalga destekli yöntemler gibi farklı yöntemlerden oluşmaktadır. İndirek yöntem ise uçucu kül içindeki silisyum ve alüminyumun ekstrakte edilerek uçucu külden alınması ile gerçekleştirilmektedir.

4.2.1.1 Direkt Sentez Yöntemi

Geleneksel hidrotermal sentez yöntemi

Uçucu külden zeolit sentezlemek için en çok kullanılan ve pek çok araştırmacı tarafından incelenen [66-93] yöntem, uçucu külün farklı sıcaklık (80-200 °C), alkali çözelti konsantrasyonu, reaksiyon süresi (3-48 saat) ve basıncı gibi farklı koşullarda alkali bir çözeltiyle reaksiyona girmesiyle oluşan hidrotermal yöntemdir. Bu koşullar kombine edilerek aynı uçucu külden 15 farklı zeolit elde edilebilmektedir. Üründeki zeolit içeriği ise % 20-65 aralığında değişmektedir. Fakat oluşan sentetik ürün hala dikkate değer miktarda uçucu kül artığı içermektedir. Elde edilen zeolitik fazlar, genellikle düşük por hacmine sahip olmaktadır. Bu durum da katyon değiştirme kapasitesi ve ürünün adsorpsiyon kapasitesini sınırlandırmaktadır. Dolayısıyla potansiyel kullanım alanlarına engel teşkil etmektedir [78], [94].

Alkali füzyon-hidrotermal sentez yöntemi ve mekanizması

Geleneksel hidrotermal yöntemin dezavantajlarının üstesinden gelebilmek için, Shigemoto ve Hayashi (1993) geleneksel yöntemde modifikasyon yaparak füzyon metodu olarak bilinen, hidrotermal işlem den önce prosese alkali füzyon basamağı eklemişlerdir. Yazarların elde ettiği sonuçlara göre, 500 °C'de 1 saatlik füzyon işlemi sonunda uçucu kül partiküllerinin çoğunluğu sodyum silikat ve alüminata dönüşmüştür. Füzyon ürününün 6 saatlik hidrotermal aktivasyonundan sonra Na-X, Na-A, Na-P1 ve Hidroksisodalit zeolitleri oluşmuştur [95].

Bu gelişmeyle birlikte araştırmacılar bu yöntemi de incelemeye başlamışlardır.

Berkgaut ve Singer (1996) ise geleneksel hidrotermal yöntem ile alkali füzyon-hidrotermal yöntemi kıyaslamışlar ve füzyon işlemiyle birlikte mullitin tamamen çözündüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca alkali füzyon-hidrotermal yöntemiyle uçucu külün %100 zeolit ürüne dönüştüğü belirlenmiştir [96].

Rayalu vd., alkali füzyon-hidrotermal yöntemiyle uçucu külden Zeolite-Y elde etmişlerdir. Uçucu küldeki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3.3-3.5 iken en iyi Zeolit-Y oluşumu sağlanmıştır. Yazarlar, ayrıca reaksiyona sodyum alüminat ilavesiyle $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ayarlanarak Zeolit-X ve A ürünlerinin de elde edilebileceğini belirtmişlerdir [82], [83].

Molina ve Poole (2004), DRAX Termal Santral'i uçucu küllerinden alkali füzyon ve hidrotermal yöntemlerle Zeolit-X ve Zeolit-P sentezi üzerinde çalışmışlardır. Sentez prosesinden önce manyetik seperasyon ile ön işlem gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon ajanı olarak NaOH kullanılmıştır. Füzyon prosesi 550 °C'de 1 saat süreyle ve 1:1, 1.2:1, 1.4:1, 1.6:1 ve 2:1 oranlarında NaOH:uçucu kül ile gerçekleştirilmiştir. 1.2:1 oranında daha yüksek verim elde edilmiştir. Elde edilen katı numune, 1/8.5 oranında su ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında 24 saat yaşlandırma işlemi yapılmıştır. Oluşan jel ise farklı sıcaklıklarda (40 °C, 60 °C ve 90 °C) kristallendirilmiştir. Sonrasında pH 10'un altına inene dek distile suyla yıkanmıştır. Ürün 105 °C'de 1 gece kurutulmuştur. Ayrıca hidrotermal yöntem ile de sentez gerçekleştirilmiş ve iki yöntem kıyaslanmıştır. Füzyon yöntemiyle elde edilen ürünlerin kristalinitesinin daha yüksek olduğu ve daha kısa kristalizasyon süresinde daha yüksek CEC değerine ulaşıldığı görülmüştür [86].

Somerset ve arkadaşları (2005), yaptıkları çalışmada 1:1-1:5 oranlarında uçucu kül:NaOH bileşiminde, 600 °C'de 1-2 saat sürelerde füzyon işlemi uygulamışlardır. Elde edilen katı suyla karıştırılmış, 8 saat süreyle yaşlandırılmıştır. Eklenen suyun etkisini incelemek için farklı oranlarda su eklenmiştir. Kristalizasyon prosesi ise 100 °C'de 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün pH 10'un altına düşene dek distile suyla yıkanmıştır. Sonrasındaysa 70 °C'de kurutulmuştur. 1:1, 1.2:1, 1.5:1 oranlarında NaOH: uçucu kül oranlarının her birinde fagosit elde edilmiştir. 2 ml suyla yapılan deneylerde zeolitik faz elde edilmemiştir. 3 ve 6 ml ile yapılan deneylerde sonuç alınmıştır [88].

Terzano ve arkadaşları, İtalya'nın Brindisi bölgesinde yer alan termik santral uçucu küllerinden Zeolit-X ve Zeolit-P elde etmişlerdir. Gerçekleştirdikleri füzyon prosesi 6:5 oranında, 550 °C'de 1 saatte tamamlanmıştır [97].

Ojha ve arkadaşları da alkali füzyon-hidrotermal yöntemiyle uçucu külden zeolit elde etmişlerdir. Yazarlar, uçucu küle kalsinasyon, eleme, HCl ile dealüminasyon adımlarından oluşan ön işlemler uyguladıktan sonra NaOH ile 1:1.5 oranında, 1 saat süreyle, 500-650 °C sıcaklıklarda füzyon işlemi uygulanmıştır. 90 °C'de 6 saat kristallendirilmiş ve yüksek kristaliniteye Na-X Zeolit elde edilmiştir [98].

Türkiye'de kömürle çalışan termik santrallerden elde edilen uçucu küllerden (Çatalağzı, Çayırhan, Seyitömer, Tunçbilek, Orhaneli, Çan, Soma B1-4, Soma B5-6, Yatağan, Yeniköy, Kemerköy, Kangal ve Afşin-Elbistan) zeolit sentezi Karayiğit ve Onacak tarafından yürütülen projede incelenmiştir. Hidrotermal yöntem kullanılarak sentez işlemi gerçekleştirilmiştir. Ürünlerde değişik oranlarda Na-P1, Şabazit, Fillipsit, Analsim, Hidroksi-Sodalit ve Tobermorit tanımlanmıştır. Zeolit Na-P1, Çatalağzı, Çayırhan, Seyitömer, Tunçbilek, Orhaneli, Soma B5-6 ve Yatağan; filipsit, Çatalağzı ve Çayırhan; analsim, Çayırhan; hidroksi-sodalit, Çan, Yatağan ve Yeniköy; Tobermorit, Soma B1-4 ve Kangal sentez ürünlerinde tanımlanmıştır. Katoit oluşumları ise Kemerköy ve Afşin-Elbistan sentez ürünlerinde belirlenmiştir [99].

Yao ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, uçucu külden alkali füzyon-hidrotermal yöntemiyle Li-ABW zeoliti elde etmişlerdir. Füzyon basamağının ardından hidrotermal işlem LiOH.H₂O ortamında gerçekleştirilmiştir. 3M LiOH.H₂O, 80-180 °C hidrotermal işlem sıcaklığı, 2-16 saat yaşlandırma süresi ile % 97.8 kristaliniteye sahip zeolit elde edilmiştir [100].

Chunfeng ve arkadaşları, Çin'deki bir termik santralden temin ettikleri uçucu küllerden alkali füzyon yöntemini kullanarak Zeolit-A ve Zeolit-X elde etmişlerdir. Uçucu kül örnekleri HCl ile ön işleme tabi tutulmuş daha sonra sentez prosesine geçilmiştir. Aktivasyon ajanı olarak 1:1.3 oranında uçucu kül ve NaOH kullanılmıştır. Füzyon prosesi ise, 600 °C'de 1.5 saatte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı numune, 0.17/1 oranında su ile karıştırılmış, alüminosilikat jel oluşumu için 24 saat yaşlandırma işlemi yapılmıştır. zeolit A için ise yaşlandırma işleminden önce ayrıca belirlenen miktarda NaAlO₂

eklenmiştir. Kristalizasyon işlemi Zeolit-X için 100 °C'de 24 saat, Zeolit-A için ise 100 °C'de 5 saat olarak belirlenmiştir. Kristalizasyon sonrası ürünler pH 7'nin altına inene kadar distile suyla yıkanmış, 100°C'de 12 saat kurutulmuştur [94].

Kazemian ve arkadaşları ise İran Ferrosilis Firması'ndan temin edilen uçucu külleri kullanarak zeolit NaP1 elde etmişlerdir. Aktivasyon ajanı olarak NaOH kullanılmıştır. Füzyon işlemi: 1.2/1 oranında uçucu kül ve NaOH ile, 550 °C'de 1 saatte gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon deneyleri 120 °C'de 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon basamağı tamamlandıktan sonra distile suyla yıkanmış ve 60 °C'de 1 gece kurutulmuştur [65].

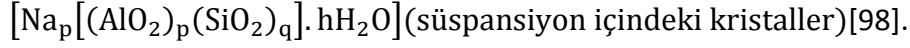
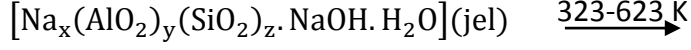
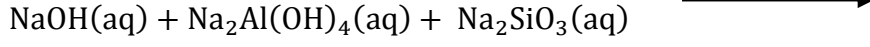
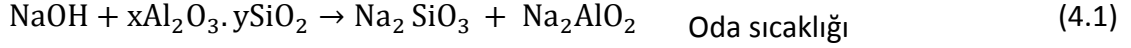
Medina ve arkadaşları, uçucu külden Zeolit-W sentezlemiş ve uyguladıkları füzyon prosesinde NaOH, KOH ve LiOH aktivasyon ajanlarının zeolit oluşumu üzerine etkisini incelemişlerdir. Optimum koşulların KOH/uçucu kül oranının 0.87, füzyon sıcaklığının 400 °C, süresinin ise 2 saat olduğunu belirlemişlerdir. Kristalizasyon koşulları ise 150 °C, 8 saat ve 350 rpm karıştırma hızı olarak tespit edilmiştir [101].

Belsivo vd., uçucu külü 550 °C'de NaOH ile füzyon işlemine tabi tuttuktan sonra deniz suyu kullanılarak oda sıcaklığında kristallendirilmişlerdir. Yazarlar, Mg'un veya Ca'un oda sıcaklığında, zeolit kristalizasyonu ve büyümesinde şablon olarak görev aldığını öne sürmüşlerdir [102].

Alkali füzyon-hidrotermal yönteminin mekanizması aşağıda anlatıldığı gibidir.

Genel olarak bu yöntem, uçucu külün NaOH gibi bir alkali hidroksit ile karıştırılması ve Si ve Al içeriğini suda çözünebilir sodyum silikat ve sodyum alüminat formuna dönüştürmek amacıyla belirli bir sıcaklıkta ergitilmesini içeren alkali hidrotermal kristalizasyon prosesidir. Ardından elde edilen çözeltinin kimyasal kompozisyonu, elde edilmek istenen zeolitik faza göre, istenilen miktarda Al ya da Si miktarının eklenmesiyle ayarlanmaktadır. Böyle bir proses farklı Si/Al oranlarında Zeolit P, A, X gibi farklı tiplerde zeolitlerin oluşmasına imkan sağlar. Oluşan zeolit tipi sıcaklığın, basıncın, sentezlenen jel/solun kimyasal kompozisyonunun, yaşlandırma süresinin, pH'ın ve kristalizasyon süresinin bir fonksiyonudur [65]. Yöntemin genel denklemi aşağıda verilmiştir:

Füzyon



Hidrotermal sentezden önce füzyon basamağının uygulanmaması, mikro gözenekleri kısmi olarak kapalı zeolitlerin sentezlenmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, uygulama alanları kısıtlanmaktadır [103].

Mikrodalga destekli sentez yöntemi

Mikrodalga sentez yöntemi, uçucu küllerden zeolit sentezi için gerekli süreyi azaltabilmek amacıyla pek çok araştırmacı tarafından incelenen bir yöntemdir.

Querol ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, geleneksel yöntemle mikrodalga destekli hidrotermal yöntemi kıyaslamıştır. Elde edilen sentez veriminin ve zeolit tipinin her iki yöntemde de çok benzer olduğu fakat mikrodalga ısıtma kullanımıyla aktivasyon süresinde şiddetli bir düşüş meydana geldiği belirtilmiştir (24-48 saatten 0.5 saate) [76].

Inada ve arkadaşları yaptıkları çalışma sonucunda, sürekli mikrodalga ısıtmanın, ara fazdaki zeolit kristallerinin oluşumunu geciktirdiğini, kısmi mikrodalga ısıtmanın ise geleneksel ısıtmada farklı etkiler yarattıklarını ortaya koymuşlardır. Erken dönemde uygulanan mikrodalga ısıtma zeolit oluşumunu arttırmaktadır. Bu durum, hızlı ısıtma hızı ve aktif su moleküllerinin cam faza güçlü hucüm etmeleriyle, uçucu külden SiO_2 ve Al_2O_3 bileşiklerinin çözünmesi ile açıklanabilmektedir. Diğer taraftan, orta aşamada mikrodalga ısıtma, zeolit oluşumunu geciktirmektedir. Bunun nedeni ise, orta ara fazdaki alüminosilikat jeldeki çekirdeklenmenin gecikmesi olarak açıklanmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmada, uçucu külden zeolit üretimi için erken aşamada mikrodalga ısıtmayı takiben geleneksel ısıtma yapmanın etkili olacağı sonucuna varılmıştır [104].

Fukui ve arkadaşları uçucu külü 100°C 'de NaOH ile hidrotermal olarak hem mikrodalga ısıtma ile hem de geleneksel ısıtma ile işleme tabi tutmuştur. Elde ettikleri sonuçlara

göre oluşan zeolitin kristal yapısı ve kimyasal kompozisyonunun ısıtma yöntemine bağlı olmadığını tespit etmişlerdir. Fakat, mikrodalga ısıtma oluşan filipsitin partikül boyutunun küçülmesine neden olmuştur. Ayrıca mikrodalga ısıtma kristalizasyon başlama süresini geleneksel ısıtmaya göre kısaltırken, kristal büyüme hızının azalmasına neden olmuştur. Tüm bunlara ek olarak elde edilen bulgular, mikrodalga ısıtma ürünün adsorpsiyon kapasitesinin artma hızını yükselttiği de belirlenmiştir [105].

Tanaka ve arkadaşları ise mikrodalga ısıtmayı hem ön işlem olarak hem de yaşlandırma aşamalarında uygulayarak, iki basamaklı bir yöntemle saf Zeolit-A elde etmişlerdir. Uçucu kül ön işlem aşamasında, önce bilyalı öğütücü ile öğütülmüş ardından mikrodalga uygulanarak Si^{4+} ve Al^{3+} iyonlarının çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. İkinci aşamada ise uçucu kül uzaklaştırılarak çözeltinin $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı NaAlO_2 çözeltisi ile ayarlanmış ve mikrodalga ısıtma ile yaşlandırılarak saf Zeolit-A elde edilmiştir [106].

Kim ve Lee uçucu külden geleneksel ve mikrodalga ısıtmayı birlikte kullanarak yüksek kristaliniteye sahip Zeolit 4-A sentezlemişlerdir. İlk basamakta geleneksel ısıtma kullanımı çekirdek oluşumunda çok önemli bir rol oynamaktadır. İkinci basamakta mikrodalga kullanımı ise kristalizasyon hızını yükselterek küçük Zeolit 4-A çekirdeklerinden daha fazla Zeolit 4-A kristalleri oluşmasını sağlamıştır 1 saatlik geleneksel ısıtmanın ardından 1 saatlik mikrodalga ısıtma kullanımı % 91 kristaliniteye sahip ürün elde edilmesine neden olmuştur [107].

Ultrasonik destekli sentez yöntemi

Belsivo vd., yaptıkları çalışmada, geleneksel hidrotermal yöntem ile ultrasonik destekli sentez yöntemi kıyaslamışlardır. Geleneksel yöntemde uçucu kül ve NaOH (1:1.2 oranında) karıştırılarak mekanik bir havan içinde öğütülmüş ve 550°C'de 1 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen karışım yeniden öğütülerek saf suyla gece boyunca karıştırılmıştır. Yaşlandırma işleminden sonra 4 gün boyunca (25-60 °C) kristallendirilmiştir. Elde edilen ürün santrifüj edilerek distile suyla yıkanmış ve 80°C'de 12 saat kurutulmuştur. Ultrasonik destekli yöntemde ise 1 gece yapılan yaşlandırma işleminden sonra ultrasonik su banyosunda (240 W; 35 kHz) 1 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuş, ardından aynı işlemler uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yaşlandırma

aşamasında uygulanan 1 saatlik ultrases ile düşük sıcaklıklarda (25 °C) Zeolit-X üretimi gerçekleştirilmiştir [108].

Eriyik tuz sentez yöntemi

Park ve arkadaşları, uçucu kül ve diğer mineral atıkları kullanarak su eklemesi olmaksızın bazı tuz karışımlarının eriyik fazında termal işlem uygulayarak zeolit üretmişlerdir. Mineralizör olarak NaOH, KOH ve NH_4F , stabilizör olarak ise NaNO_3 , KNO_3 ve NH_4NO_3 kullanmışlardır. Bu yöntemle oluşan zeolit tuz karışımının tipine ve kullanılan hammaddelere bağlı olduğu belirtilmiştir [109].

4.2.1.2 İndirekt Sentez Yöntemi

Chunfeng ve arkadaşları, uçucu küldeki Si kaynağını NaOH ile ekstrakte ederek elde etmiş, Al kaynağı olarak NaAlO_2 kullanarak 100 °C'de hidrotermal olarak zeolit sentezlemişlerdir [110].

BÖLÜM 5

KAPALI ORTAM HAVA KİRLİLİĞİ

TS 12281'ye göre kapalı ortam; insanlar tarafından yapılmış olan ve onları dış çevreden ayırarak, dış çevreye oranla daha uygun bir iç çevre meydana getirmek amacıyla yapılan yapıların tümü olarak tanımlanmaktadır. Kapalı ortam havası ise konutlar, ev, kamu binaları, okullar, oteller, tiyatro, sinema, kütüphane, hastane, alışveriş merkezleri, taşıtlar ve bekleme odaları v.b. kapalı alan içindeki hava olarak ifade edilmektedir [111].

İnsanlar zamanlarının yaklaşık % 90'lık bir kısmını, çoğu zaman dış ortamdan daha yüksek kirliliğe sahip kapalı ortamlarda geçirmektedir [57]. EPA'ya göre kapalı ortam hava kirliliği dış ortam hava kirliliğinden 2-10 kat daha tehlikelidir [112]. Dolayısıyla, kapalı ortam hava kirliliği, insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri ve dış ortama göre çok daha tehlikeli olması nedeniyle son yıllarda oldukça önem kazanmış dolayısıyla bu alanda yapılan araştırmalar artmıştır.

1970'li yıllarda yaşanan enerji krizi, enerji tasarrufunu zorunlu kılmıştır. Bu nedenle, bina havalandırma ve klima sistemleri yarı kapasite ile çalıştırılmış, ısı yalıtımı amacıyla binalar hava sızdırmaz özellikte tasarlanmıştır. Tüm bu önlemler kapalı ortam havasına bağlı sağlık sorunlarının ortaya çıkmasını kolaylaştırmıştır. 1990'lı yıllarda prefabrik konut yapımının ve sentetik yapı malzemesi kullanımının artması ve kapalı ortamlarda elektronik cihazların (faks makinesi, bilgisayarlar vb.) yaygınlaşmasıyla kapalı ortam hava kalitesi sorunu daha da ciddi bir boyut kazanmıştır [113].

1992 yılında, Dünya Bankası, kapalı ortam hava kirliliğinin gelişmekte olan ülkelerdeki en önemli 4 kritik küresel çevre sorunundan biri olduğunu açıklamıştır. 2002 Dünya

Sağlık Raporu'na göre ise kapalı ortam hava kirliliğinin küresel hastalıkların %2.7'sinden sorumlu olduğu belirlenmiştir [114].

Kapalı ortam hava kirliliğinin, her yıl binlerce kanser ölümü ve yüzbinlerce solunum yolu hastalığına sebep olduğu tahmin edilmektedir [55].

5.1 Kapalı Ortam Hava Kirleticileri

Kapalı ortam kirleticileri biyoaerosoller, ince partiküler maddeler, ağır metaller, uçucu organik bileşikler, formaldehit ve kirletici gazlar (karbondioksit, karbonmonoksit, azot oksitler, kükürt oksitler) olarak sınıflandırılabilir. Kapalı ortam hava kirleticileri, potansiyel kaynakları ve sağlık etkileri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Biyoaerosoller; bakteri, mantar, mantar sporları, virüsler ile polen ve onların parçacıklarını içeren biyolojik kökenli hava kaynaklı tüm organik tozlar olarak tanımlanmaktadır [115]. Mikroorganizmalar kapalı ortama ısıtma, havalandırma ve soğutma sistemlerinden, kapılardan, pencerelerden, duvar açıklıklarından, su tesisat borularından gelebildiği gibi, insanlar tarafından, özellikle de ayakkabı veya kıyafetleri ile iç ortama taşınabilmektedir [113]. Biyoaerosollere maruz kalmak göz, burun ve boğaz tahrişine, solunum zorluğuna, baş dönmesine, ateşli hastalıklara, şuur kaybına, mide rahatsızlıklarına, alerji, zehirlenme ve diğer enfeksiyonel hastalıklara neden olmaktadır [116].

Partiküler maddeler; aerodinamik çapı 2.5 μm 'den büyük (kaba partiküller) ve 2.5 μm 'den küçük (ince partiküller) olmak üzere 2 grupta toplanmaktadır. Aerodinamik çapı 10 μm 'den büyük partiküller vücudun toraks dışı bölümünde, 5-10 μm 'den küçük partiküller ise burun solunumu ile vücuda girdiklerinde bronşlarda, ağız yoluyla girdiklerinde ise, akciğerlerde birikirler [117]. Partiküler maddeler; sigara içimi, yemek pişirme, kerosenle ısıtma, odun yakma, elektrikli motorların çalıştırılması ve ev hayvanlarından kaynaklanmaktadır. Evlerdeki kapalı ortam partiküllerinin % 25'inin yemek pişirmeden kaynaklandığı belirtilmiştir [118]. 0.5-5 μm boyutundaki partiküller solunum yoluyla akciğerlerdeki alveollere ulaşabildikleri ve pnömokonyoz adı verilen hastalığa neden oldukları için sağlık açısından önem taşıyan gruptur [116]. Ayrıca

partikül boyutu 2.5 µm olan partiküller kardiyovasküler, solunum yolu, merkezi sinir sistemi, mutagenetik hastalıkları ve kansere neden olmaktadır [119].

Çizelge 5. 1 Kapalı ortam hava kirleticileri, kaynakları ve sağlık etkileri [113]

KİRLETİCİ	POTANSİYEL KAYNAKLARI	SAĞLIK ETKİLERİ
Biyoaerosoller	Bitkiler, hayvanlar, insanlar, yastıklar, yataklar, ev tozları, ıslak veya nemli malzemeler, dış ortam	Enfeksiyon hastalıkları, astım, solunum yolu hastalıkları, alerji, zehirleyici etkiler
İnce partiküler maddeler	Sigara içimi, yemek pişirme aktiviteleri, toz, toprak, deri döküntüleri, mantar sporları, ev hayvanları, kağıt ve kumaş fiberlerinden oluşan tozların tekrar ortama yayılması	Solunum yolları hastalıkları, akciğer fonksiyonları ile ilgili hastalıklar, kalp hastalıkları
Ağır metaller	Sigara içimi, dışarıdan içeriye taşınan parçacıklar, boya, yakıt yakılması	Toksisite, gelişim, üreme bozuklukları, akciğer kanseri
Uçucu organik bileşikler	Sigara içimi, parfümler, saç spreyleri, mobilya cilaları, temizlik maddeleri, hobi ve sanat malzemeleri, pestisitler, halı boyaları, tutkal, yapıştırıcı ve yalıtım malzemeleri, boyalar, vernikler, yapıştırıcı bantlar, ahşap koruyucular, kuru temizlenmiş elbiseler, güve ilaçları, yakıtlar ve otomotiv ürünleri	Bu kirleticilerin çoğu sinirsel/davranışsal zehirdir ve kalbi etkiler
Formaldehit	Kontraplaklar, laminant parkeler, dolaplar, mobilyalar, formaldehit köpük yalıtım katkıları, halı ve kumaşlar, sigara içimi	Gözlerde sulanma, gözlerde ve boğazda yanma, mide bulantısı ve solunum zorluklarına yol açar, kanserojendir
Kirletici gazlar: Karbondioksit Karbonmonoksit Azot oksitler Kükürt oksitler Radon	Eksik yanma ürünleri, uygunsuz çalıştırılan gaz veya yağ kazanları, sıcak su ısıtıcıları, ocaklar, kömür, odun sobaları, kombiler, havalandırmaz gaz sobaları-kerosen ısıtıcılar, tütün ürünleri, gazlı pişirme sobaları, araç egzozları	Hastalarda boğulma etkisini güçlendirir, baş ağrıları, göz küçülmesi, hastalarda kalp-akciğer fonksiyonlarını olumsuz etkiler, akciğer kanserine neden olur

Kapalı ortam hava kirleticilerinde en çok bulunan **ağır metaller** kurşun, kadmiyum ve cıvadır. En önemli kaynakları ise sigara içimidir. Kadmiyuma maruz kalmak böbrek ve kemik hasarına neden olmaktadır.

Kadmiyum akciğer kanserine neden olan potansiyel kanserojen olarak tanımlanmıştır. Kurşun ise boyalarda ve evlere gelen su borularında bulunmaktadır. Kurşuna maruz kalmak fetüs, bebek ve çocukların gelişimine, yetişkenlerde ise kan basıncının artmasına neden olmaktadır [113], [120]. Boyaların içinde yer alan kurşun nedeniyle bu sektörde alternatif olarak lateks boyalar üretilmiştir. Fakat bu tür boyalar da ürünün raf ömrünü uzatmak için kullanılan fenil-civa asetat içermektedir. Fakat 1991 yılında lateks boyalarda civa bileşiklerinin kullanımı yasaklanmıştır. Civanın bir diğer kaynağı ise bazı etnik gruplar tarafından kullanılan tıbbi bitkiler aracılığı ile kapalı ortama yayılmaktadır [121].

Uçucu organik bileşikler ve formaldehit, yüksek toksisiteleri nedeniyle en önemli kapalı ortam hava kirleticileri arasında yer almaktadır. Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve stiren insan sağlığını olumsuz tehdit eden en önemli uçucu organik bileşiklerdir. Özellikle benzen ve toluen kanserojenik olmaları sebebiyle kapalı ortamda bulunan en tehlikeli uçucu organik bileşiklerdir [122].

Uçucu organik bileşikler, pek çoğu solventlerde, kokularda ve tüketilen pek çok ürünün katkı maddesi olarak kullanılan binlerce bileşikte yer almaktadır. Çizelge 5.2 genel olarak, kaynama noktası aralığı ya da buhar basıncına göre tanımlanırlar. Uçucu organik bileşikler, buhar basıncı 10^{-2} kPa'dan büyük bileşiklerdir. Kaynama noktalarına göre, çok uçucu organik bileşikler (<0 ile 50-100 °C), uçucu organik bileşikler (50-100 °C ile 240-260 °C), yarı uçucu organik bileşikler (240-260 °C ile 380-400 °C) ve organik bileşik içeren partiküller (>380 °C) olarak Dünya Sağlık Örgütü tarafından sınıflandırılmıştır [123], [124], [125].

Dış ortam hava örnekleri genel olarak 50-100 arasında ve 0.01-1 ppbv oranında uçucu organik bileşik içermektedir. Kapalı ortam hava örneklerinde ise 2 katı daha fazla ve dış ortam hava örneklerinde bulunan konsantrasyondan çok daha yüksek miktarda uçucu organik bileşik yer almaktadır. Özellikle yeni binalarda bazı uçucu organik bileşiklerin konsantrasyonu dış ortamdan 100 kat daha fazla bulunmaktadır [123].

Çizelge 5. 2 Kapalı ortamda bulunan uçucu organik bileşikler ve kaynakları [113], [122], [123], [126]

BİLEŞİK ADI	KİRLLETİCİ KAYNAKLARI
Alkoller (etanol, isopropanol)	Temizleyiciler, alkollü içkiler, boyalar, yapıştırıcılar
Aromatik hidrokarbonlar (toluen, ksilen, etilbenzen, trimetilbenzen, stiren)	Boyalar, yapıştırıcılar, yanma kaynakları, temizlik maddeleri, pestisitler, sentetik tekstil, mum, yalıtım malzemeleri, işlem görmüş ahşap ve yapay ahşap ürünler, ofis gereçleri
Alifatik hidrokarbonlar ve olefinler (pentan, penten, n-hekzan, hekzen, siklohekzen, iso-oktan, nonan, nonen, oktan, dekan, undekan)	Boyalar, yapıştırıcılar, yanma kaynakları, kaplamalar, preslenmiş ahşap mobilyalar, temizlik maddeleri, pestisitler, parfüm içeren sıvılar, fotokopi makineleri
Halojenli hidrokarbonlar (Metilen klorit, 1, 1, 1-trikloroetan, trikloroetan, perkloroetilen)	Boya soyma, solvent kullanımı, aerosol spreyleyiciler, yapıştırıcılar, temizlik maddeleri, döşeme ve kumaşlar
Ketonlar (Aseton, metil etil keton)	Boyalar, yapıştırıcılar, kozmetik, döşeme ve kumaşlar
Esterler (etil asetat, vinil asetat)	Boyalar, yapıştırıcılar, döşeme ve kumaşlar
Aminler	Yapıştırıcılar
Asetaldehit	Yalıtım malzemeleri, doğramalar, iklimlendirme sistemleri, işlem görmüş ahşap ve yapay ahşap ürünler, ofis aygıtları
Benzen	Sigara içimi, otomobil egzoz gazları, pasif sigara içimi, park garajlar, araç sürme, doğramalar, işlem görmüş ahşap ve yapay ahşap ürünler
Bütil hidroksitoluen	Üretan halılar
Karbon tetraklorür	Mantar ilaçları
p-diklorobenzen	Oda deodorantları, güve
Etilen glikol, teksanol	Boyalar
Furfural	Parke döşeme kaplamaları

Çizelge 5. 2 Kapalı ortamda bulunan uçucu organik bileşikler ve kaynakları [113], [122], [123], [126] (devamı)

BİLEŞİK ADI	KİRLETİCİ KAYNAKLARI
Kloroform	Duş alma, kıyafet yıkama, bulaşık yıkama, işlem görmüş ahşap ve yapay ahşap ürünler
Formaldehit	Preslenmiş ahşap ürünler, döşeme ve kumaşlar, yalıtım malzemeleri, doğramalar, iklimlendirme sistemleri, ofis aygıtları, duvar kağıtları
Metil ter bütil eter (MTBE)	Benzin, yeraltı sularının kirlenmesi
Fenol	Parke döşeme kaplamaları, vinil kaplamalar
Terpenler (limonen, α -pinen, β -pinen, isopiren)	Deodorantlar, cilalar, sigara, içecekler, gıdalar, ahşap mobilyalar, biyogenik kaynaklar, kumaşlar ve yumuşatıcılar
Tetrakloroetilen	Kuru temizleme kıyafetlerinin kullanımı ve depolanması
Tetrahidrofuran	Vinil kaplamaları için kullanılan sızdırmazlık malzemeleri
Trikloroetilen	Kozmetikler, elektronik parçalar, yazıcılar, daksil, işlem görmüş ahşap ve yapay ahşap ürünler

Uçucu organik bileşiklerin hem akut hem de kronik sağlık etkileri bulunmaktadır. Uçucu organik bileşiklerin kronik etkileri ciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi hasarları olarak ortaya çıkmaktadır. Uçucu organik bileşiklerin en sık görülen semptomları arasında astım ve “hasta bina sendromu” yer almaktadır. Bazı uçucu organik bileşikler (benzen, 1,3-bütadien, formaldehit, naftalin, p-diklorobenzen, perkloroetilen, sitiren ve trikloroetilen) kansere neden olmaktadır.

Formaldehidin akut semptomları, göz, burun ve boğaz tahrişlerine ve akciğer rahatsızlıklarına sebep olmaktadır [127]. Kapalı ortam hava kirliliğine en sık neden olan uçucu organik bileşiklerin nörotoksik etkileri Çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5. 3 Kapalı ortam hava kirliliğine en sık neden olan uçucu organik bileşiklerin nörotoksik etkileri [128]

BİLEŞİK	ETKİLER
Benzen	Depresyon, vertigo, spazm
N-Bütilasetat	Depresyon
2-Bütanon (MEK)	Depresyon, vertigo, görme kaybı
Siklohekzan	Sarsıntılar, refleks kaybı, nevroz
1, 1-Dikloroetan	Uyuşma, mental yavaşlama, kas koordinasyon bozukluğu
Etilbenzen	Yorgunluk, vertigo, asabilik
Formaldehit	Eksitasyon, uykusuzluk, sarsıntılar, zayıflık, görme bozukluğu, karıncalanma
n-Hekzan	Depresyon, motor fonksiyon bozukluğu, periferik nöropati
Toluen	Hafıza kaybı, görüntü kayıpları, tepki süresi azalışı, sarsıntılar, denge kaybı
p-ksilen	Depresyon, vertigo, spazm

Karbondioksit, zehirli bir gaz olmamasına karşın yüksek konsantrasyonlarda oksijensizlik nedeniyle merkezi nefes sinir alıcılarını etkileyerek boğulma problemlerine neden olur [129]. En önemli kaynağı sobalar olan **karbon monoksit** düşük konsantrasyonlarda dahi yorgunluk ve kalp ağrılarına sebep olmaktadır. Konsantrasyonun artmasıyla, duyma ve görme fonksiyonlarının azalmasına, baş dönmesi, dengesizlik ve mide bulantısına, konsantrasyonun çok yükseldiği durumlarda ise ölüme neden olmaktadır. Sigara dumanı, ısıtıcılar, çıkışı olmayan gaz sobaları ve kerosen ısıtıcılardan kaynaklanan **azot dioksit** ise göz, burun ve boğaz tahrişlerine, akciğer fonksiyonlarında yavaşlamaya ve solunum yolu enfeksiyonlarına sebep olmaktadır [130]. **Kükürtdioksidin** kaynakları ise gaz yağı sobaları veya gaz ocaklarıdır. Kapalı ortamlarda bulunması ise akciğer fonksiyonlarında azalmaya, alt ve üst solunum yolu sorunlarına yol açmaktadır. **Radon gazı** doğal olarak oluşan radyoaktif bir gazdır. Radona maruz kalındığında, havadaki partiküllere yapışan bozunma ürünleri, üst

solunum yollarında ve akciğerlerde çökerek akciğer kanserine neden olurlar. Sigara dumanı ve radonun sinerjik etki gösterdiği belirlenmiştir [113].

TAGUCHİ DENEY TASARIMI YÖNTEMİ

6.1 Taguchi Yöntemiyle Deney Tasarımı

1920'lerde Sir Ronald Fisher ile başlayan deney tasarımı, tarım, kimya ve ilaç sektörlerinde uygulanmış olmasına rağmen imalat sektöründeki uygulamaları 1970'lere kadar kısıtlı kalmıştır. Amerikan imalat sektörü 1980'lerin başında, Japon kalitesinin nedenlerini araştırırken deney tasarımı yeniden keşfetmiştir. Japonya'da deney tasarımı, o tarihlerde Prof. Dr. Genichi Taguchi'nin önderliğinde yoğun ve etkin olarak uygulanmaktaydı [131]. Taguchi, klasik deney tasarım tekniklerinden yararlanarak sanayide kullanılabilecek tasarımlar önermiştir. Taguchi yaklaşımına göre kalite, ürünün tasarım aşamasında gerçekleştirilir [132].

Taguchi yöntemi, farklı parametrelerin farklı seviyeleri arasında en iyi kombinasyonu saptamak için oldukça yararlı bir yöntemdir. Her bir parametrenin, her bir seviyesini içeren tüm kombinasyonlar için çok fazla deneysel çalışma yapılması gereken durumlarda, hem maliyet çok artmakta hem de zaman kaybı yaşandığı için uygulamak zorlaşmaktadır. Taguchi yöntemi ile çok daha az sayıda deneysel çalışma yaparak sonuca ulaşmak mümkündür [133].

Taguchi yönteminde, varyansa neden olan faktörler kontrol edilebilen (tasarım faktörleri) ve kontrol edilemeyen faktörler (gürültü faktörleri) olarak iki grup altında toplanmaktadır. Gürültü faktörlerinin kontrol edilmesi ya çok zor ve pahalıdır, ya da kontrolü imkansızdır. Taguchi, gürültü faktörlerine karşı kontrol edilebilir faktörlerde uygun optimal değerler bulunarak varyansın minimuma düşürülebileceği bir tasarım geliştirmiştir. Bu tasarıma robüst (dayanıklı) tasarım ismi verilmektedir [134].

Taguchi yönteminde deney tasarımı 3 aşamadan oluşmaktadır;

- Sistem tasarımı
- Parametre tasarımı
- Tolerans tasarımı

Sistem tasarımı: Sistem tasarımı Taguchi yönteminin ilk adımıdır. Bu aşama, tasarımcının elde etmek istediği ürün için en uygun sistemi seçebilmesi amacıyla teknik bilgi ve deneyimlerin bir araya getirildiği bölümdür [135]. Sistem tasarımının araçları;

- Kalite Fonksiyonu Yayılımı: Müşterinin isteklerinin mühendislik hedef ve terimlerine dönüştürülmesi.
- Dinamik S/N Optimizasyonu: Robüst tasarım tekniğinin mühendislik fonksiyonlarını optimize etmesi.
- Yaratıcı Problem Çözme Teorisi: Teknik problemlere yaratıcı çözümler geliştirmek için patent literatürünün analizinden elde edilen veriler oldukça kullanışlıdır.
- Deney Tasarımı: Tam faktöriyel ya da kısmi faktöriyel tasarım deneyleri ile pek çok parametrenin etkisinin araştırılması.
- Rekabetçi Teknoloji Değerlendirmesi: İçsel ve dışsal geliştirilen teknolojilerin sağlamlıklarının karşılaştırılması.
- Pugh Kavram Seçimi Prosesi: Uzman kişilerden gerekli bilgilerin toplanması, kavram çeşitliliğinin kalitesi ve özelliklerinin karşılaştırılması ve kesin olarak üstün olan kavram belirlenene dek bu kavramların geliştirilmesi [136].

Parametre tasarımı: Kontrol edilebilen proses parametreleri için optimal düzey ve ayarların belirlenmesi anlamında kullanılmaktadır. Robüst tasarım kullanılarak varyans en aza indirilmektedir [131]. Parametre tasarımının araçları;

- Mühendislik Analizi: Değişken kaynaklarını tespit etmek ve etkili önlemler almak için sahip olunan deneyim ve eğitim kullanmak ve deneyler yapmak.
- P-Diyagramı Sistemi: Sistem çıktılarına etki eden pek çok parametreyi tespit ve karakterize etmek için kullanılan güçlü bir araçtır.

- Dinamik ve Statik S/N Optimizasyonu: S/N oranı kullanılarak ölçülen değişkenlerin azaltılabilmesi için tasarım parametrelerinin optimize edilmesi [136].

Tolerans tasarımı: Bu tasarımda maliyeti minimize etmek ve ekonomik toleranslar elde etmek için, hedef değerden sapmalar kabul edilebilir ölçülerde tutulmaya çalışılır. Bu tasarımın temelini kayıp fonksiyonu oluşturmaktadır [134]. Tolerans tasarımının araçları;

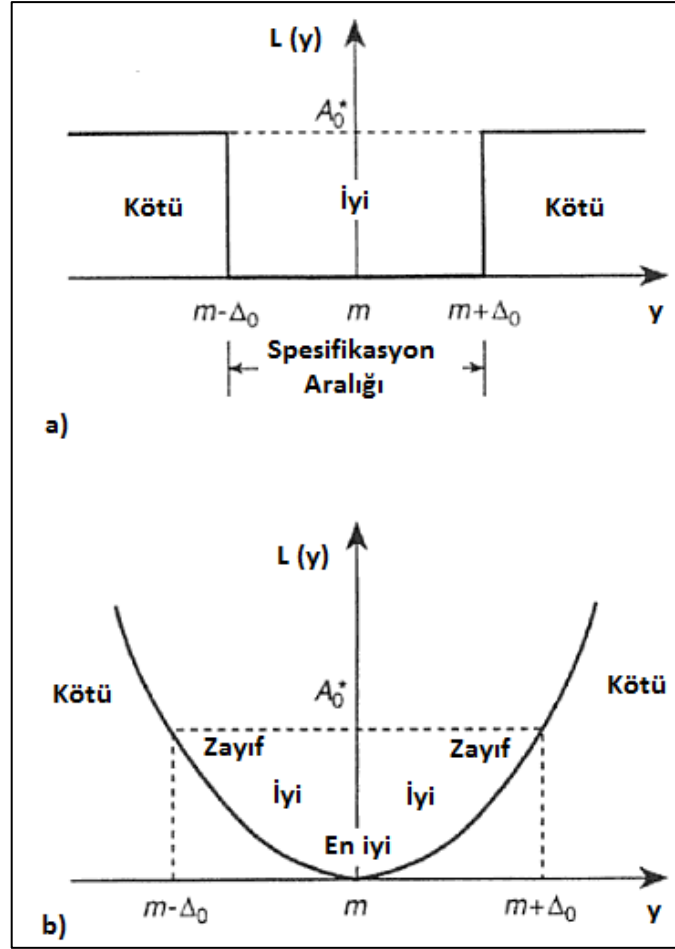
- Kayıp Fonksiyonu: Hedeften sapma seviyesinin ürünün kalite maliyeti ile ilişkili denklik.
- Varyans Analizi (ANOVA): Tasarım deneylerinde çalışılan her bir kontrol ve gürültü faktörü tarafından yaratılan toplam varyasyon katkısını kantitatif olarak belirlemek için kullanılan istatistiksel teknik.
- Deney Tasarımı: Tam faktöriyel ya da kısmi faktöriyel tasarım deneyleri ile pek çok parametrenin etkisinin araştırılması [136].

6.2 Taguchi Yönteminin Dayandığı Temel Esaslar

6.2.1 Taguchi Kayıp Fonksiyonu

Geleneksel kalite anlayışına göre ürünün istenilen spesifikasyonlarda olması kaliteli olduğu anlamına gelmektedir.

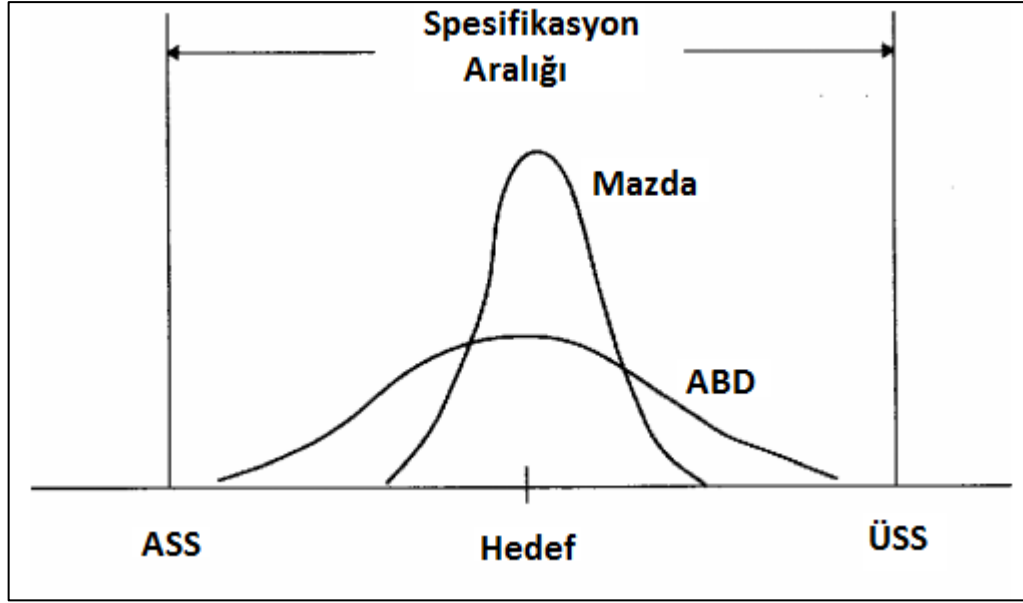
Taguchi Yöntemi ise bu bakış açısına farklılık getirmiştir. Taguchi Yöntemi, ürünün hedef değerden sapmaya başlamasıyla kalitesizliğin başladığını ifade etmektedir.



Şekil 6. 1 Kayıp fonksiyonları, a) Geleneksel, b) Taguchi [137]

Aradaki fark gerçek bir durumla örneklendirecek olursa;

Ford Firması 1980'lerde kullandıkları oto şanzımanlarını birisi Japon (Mazda) diğeri Amerikan (Motorola) olmak üzere iki ayrı firmadan temin etmektedir. Her iki firma da ürünü Ford'un spesifikasyonlarına göre üretmesine rağmen bazı şanzımanlarda garanti süresi dahilinde sorunlar oluşmaktadır. Sorunlu şanzımanları üretici firmaya göre ayırdıklarında; Amerikan firmasının ürettiği şanzımanların diğeri firmaya göre birkaç kat daha fazla olduğunu görürler. Anlaşılmıştır ki, üretilen şanzımanlar spesifikasyon aralığında olsa da Amerikan firmasının ürünlerinde değişkenlik daha fazladır. Dolayısıyla, diğeri ürüne göre daha sık ve erken arıza yapmaktadır.



Şekil 6. 2 Taguchi kayıp fonksiyonu; Ford örneği [131]

6.2.2 Sinyal/Gürültü Oranı

Haberleşme mühendisliğinde sinyal/gürültü oranı olarak adlandırılan sayısal değer, kalite karakteristiği olarak kullanılmaktadır. Elektronik ve haberleşme mühendisliği geçmişi olan Taguchi, bu kavramı deney tasarımına taşımıştır. S/N kavramı, varyansın azaltılmasına ve ölçümlerin iyileştirilmesine bağlı olarak kalitenin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [137].

Taguchi tasarımında, kalite değişkeninin ortalama değeri en iyi noktaya getirilirken varyans küçültülmektedir. Belirlenecek hedeflere göre farklı S/N oranları kullanılmaktadır.

Taguchi bu değerleri, en büyük en iyi, en küçük en iyi ve nominal en iyi olarak adlandırmaktadır. Her bir durum için S/N oranları aşağıdaki gibidir:

- Nominal en iyi durumu: $-10\log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - m)^2 \right]$ (6.1)

- En küçük en iyi durumu: $-10\log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right]$ (6.2)

- En büyük en iyi durumu: $-10\log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right]$ (6.3)

Hesaplanan S/N oranlarını en büyük yapacak etken düzeylerinin tespiti, beklenen kaybın en küçük yapılması anlamına geldiği için çok önemlidir [132].

6.2.3 Ortogonal Diziler

Tarihte “sihirli kareler” olarak bilinen ortogonal diziler, faktörlerin seviyelerinin ya da etkileşimlerinin dengeli bir şekilde karşılaştırıldığı fraksiyonel matrislerdir. Bir dizinin tüm kolonları birbirinden bağımsız ise ortogonal özelliği kazanmaktadır (Park, 1996).

Ortogonal diziler, az sayıdaki veri ile anlamlı ve onaylanabilir sonuçlar elde etmede çok verimlidir. Taguchi ortogonal dizileri, hem faktörlerin ortalama sonuca etkisini hem de ortalama sonuçtaki varyansı hesaplamak için kullanmıştır. Ortogonal diziler aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$L_n(x^y) \quad (6.4)$$

n: Deney sayısı,

x: Faktör seviyesi

y: Faktör ve etkileşim sayısı

y her zaman tek bir sayı olmayabilir. Örneğin; $L_{18}(2^1 \times 3^7)$ 1 tane 2 seviyeli, 7 tane 3 seviyeli 8 tane faktör ve etkileşim içeren 18 tane deney yapıldığını ifade etmektedir [138].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

7.1.1 Ticari Zeolit X Numunesi

Ticari Zeolit 13 X numunesi, sodyum formunda olup, CECA SA. (Fransa/Arkema Group) firmasının SILIPORITE G5 XP isimli ürünüdür.

7.1.2 Silisyum Kaynağı (Sodyum Metasilikat Pentahidrat)

Zeolit sentezi çalışmalarında kullanılan sodyum metasilikat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Sigma Aldrich'ten temin edilmiş olup % 99 saflıktadır.

7.1.3 Alüminyum Kaynakları

7.1.3.1 Sodyum Alüminat Çözeltisi

ECC Kimya Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.'den temin edilen sodyum alüminat çözeltisi (NaAlO_2) % 38'lidir.

7.1.3.2 Al_2O_3

Al_2O_3 Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir ve % 98 saflıktadır.

7.1.4 Katyon Kaynağı (NaOH)

Uçucu külden zeolit sentezi deneylerinde kullanılan NaOH toz formda olup teknik saflıktadır ve Labor Teknik'ten temin edilmiştir.

7.1.5 Uçucu Kül

Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu kül, Tunçbilek Termik Santrali'nden temin edilmiştir. Uçucu kül zeolit sentezi için hem silisyum hem de alüminyum kaynağıdır. Alınan uçucu kül örneği 105 °C'de Binder marka etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Tüm karakterizasyon ve zeolit sentezi deneylerinde kurutulmuş uçucu kül kullanılmıştır.

7.1.6 Toluen

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan toluen ($C_6H_5CH_3$), % 99.0 saflıkta olup Merck'ten temin edilmiştir. Bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7. 1 Toluenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [139]

	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluğu (g/ml), (20 °C)
Toluen	92.14	110.63	0.87

7.1.7 Benzen

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan benzen (C_6H_6), % 99.5 saflıkta olup Merck'ten temin edilmiştir. Bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7. 2 Benzenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [139]

	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluğu (g/ml), (20 °C)
Benzen	78.11	80.09	0.88

7.2 Enstrümental Analizler

7.2.1 X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri

Uçucu külün, elde edilen zeolitlerin ve ticari zeolitin kristal faz analizleri Phillips PanAnalytical, X'Pert Pro, XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz Cu X-Işını tüpüne sahiptir ve Cu K α ışınları kullanılmaktadır. Analizler uçucu küller için, 5-70° , zeolit örnekleri için ise 3-50° 2 θ aralığında, 45 KV ve 40 mA analiz koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Kristalinite: Uçucu külün kristal fazlarının oranları %50 oranında kil ve uçucu kül karışımı kullanılarak hesaplanmıştır. Maksimum pik seçilmiş ve pik alanları (PA) hesaplanarak aşağıdaki denkleme göre belirlenmiştir.

$$\% \text{ Kristalinite} = \left[\frac{\text{Numune PA}}{\text{Kil PA}} \right] \times \left[\frac{\text{Kil PA} - \text{karışımın PA}}{\text{Karışım PA} - \text{Kil PA}} \right] \times \left[\frac{1}{2} \right] \quad (7.1)$$

7.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

Uçucu kül, elde edilen zeolitlerin ve ticari zeolitin morfolojik analizleri, CamScan (Apollo 300) marka SEM cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Örnekler, analiz öncesi, karbon bantlar yardımıyla numune tutuculara yerleştirilerek altın kaplanmıştır. Daha sonra örneklerin morfolojik görüntüleri BEI yardımı ile elde edilmiştir.

7.2.3 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizleri (FT-IR)

Elde edilen zeolitlerin ve ticari zeolitin fonksiyonel bağları, 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında, FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum One) spektrometresi ile numune/KBr oranı 1/100 olacak şekilde KBr peletleri hazırlanarak fonksiyonel grupları tayin edilmiştir.

7.2.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Hem orijinal hem de ön işlem görmüş uçucu külün elementel kompozisyonu, ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 2100 DV) cihazıyla belirlenmiştir. ICP-OES analizinden önce numuneler Berghof (MWS³⁺) mikrodalga cihazıyla, H₃PO₄, HCl, HNO₃, HF asitleri kullanılarak çözömlendirilmiş daha sonra elementel konsantrasyon analizleri yapılmıştır.

7.2.5 Differansiyel Termal Analiz/Termogravimetri Cihazı (DTA/TG)

Uçucu külün, elde edilen zeolitlerin ve Ticari Zeolit-X'in termal davranışları, Perkin Elmer Marka, Pyris Diamond DTA/TG cihazı ile 25-1100°C sıcaklıkları arasında, oksijen gazı (O₂) atmosferinde belirlenmiştir. Kademeli olarak gerçekleştirilen analizlerde, 20 °C'de 5 dk beklenip, 20 °C'den 600 °C'ye kadar 30 °C/dk ısıtma hızıyla çıkılmış, 600 °C'de 15 dk beklenmiş ve 600 °C'den 1100 °C'ye 1 °C/dk ısıtma hızıyla çıkılmıştır.

7.2.6 Yüzey Alanı ve Mikro Gözeneklilik Analizleri

Uçucu külün ve ürünlerin yüzey alanı ölçümleri ve gözeneklilik analizleri, yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazıyla (Micromeritics ASAP 2020) belirlenmiştir. N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi -196 °C'de gerçekleştirilmiştir. Analiz edilecek numuneler, içerdikleri su ve uçucu maddelerin uzaklaştırılması amacıyla 350 °C'de 8 saat süresince ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey alanları, BET adsorpsiyon izoterm modeline göre hesaplanmıştır. Ürünlerin gözenek boyutu dağılımları ve gözenek hacimleri HK, DR, DA ve BJH yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

7.2.7 Solvent Buharı Adsorpsiyonu

Elde edilen zeolitlerin ve Ticari Zeolit-X'in toluen ve benzen buharı adsorpsiyonları yüzey alanı ve gözeneklilik analiz cihazının solvent buharı adsorpsiyonu sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Numuneler analiz öncesi 3 kademeli olarak 350 °C'de ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Analizlerden elde edilen veriler ile p/p^0 bağıl basıncına karşı adsorplanan hacim grafikleri çizilmiştir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich olmak üzere 2 farklı izoterm modeli incelenerek deneysel verilere uyumu ve izoterm parametreleri belirlenmiştir.

7.3 Deneysel Yöntemler

Deneysel yöntemler;

- Farklı kaynaklardan Zeolit-X sentezi,
 - Uçucu külden zeolit sentezi,
 - Uçucu organik bileşik adsorpsiyonu,
- olmak üzere, üç ana başlık altında incelenmiştir.

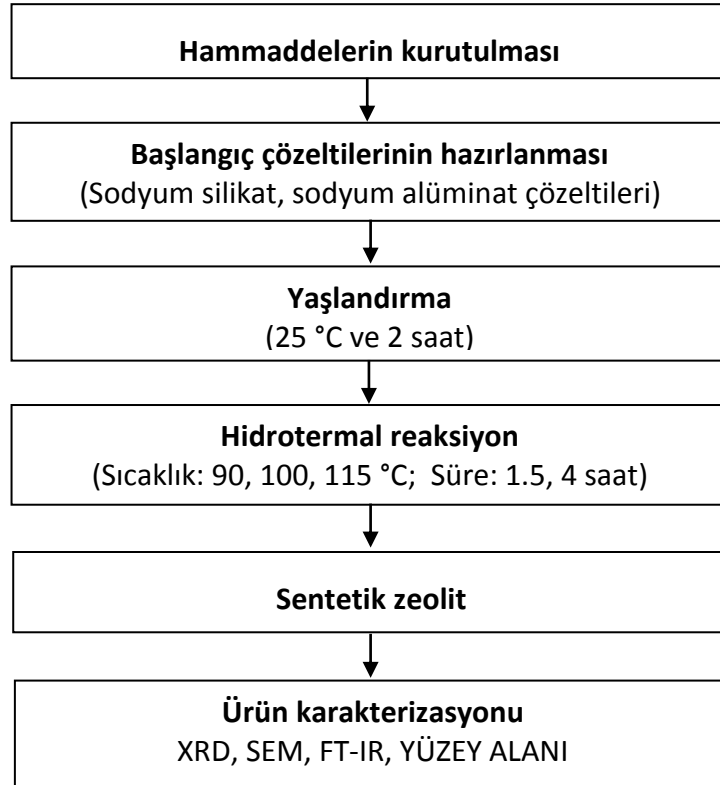
7.3.1 Farklı kaynaklardan Zeolit-X sentezi

Bölüm 4.1’de anlatıldığı gibi zeolit sentezi için farklı alüminyum ve silisyum kaynakları kullanılmaktadır. Elde edilen ürünün karakteristik özellikleri ise kullanılan hammaddeye göre farklılık göstermektedir. Bu bölümde, farklı çözünebilir aluminatlar hammadde olarak kullanılmıştır.

Farklı kaynaklardan Zeolit-X sentezi deneysel yöntem basamakları Şekil 7.1’de verilmiştir.

Farklı alüminyum (Al_2O_3 , NaAlO_2), SiO_2 kaynağı ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sodyum hidroksit ve distile su kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde hidrotermal yöntemle Zeolit-X sentezlenmiştir (Çizelge 7.3). Hesaplanan mol miktarlarına sahip sodyum silikat ve NaAlO_2 çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmıştır.

- Sodyum alüminat çözeltisi: Al_2O_3 : 1.70 Na_2O : 46.5 H_2O
- Sodyum silikat çözeltisi: SiO_2 : Na_2O : 38.314 H_2O



Şekil 7. 1 Farklı kaynaklardan Zeolit-X sentezi deneysel yöntem basamakları

Hidrotermal reaksiyon, 2 saat yaşlandırma süresinin ardından 90, 100 ve 115 °C’de, 1.5 ve 4 saat süre ile Parr Instrument Company (Illinois, USA)’den alınan politetrafloroetilen (PTFE) kaplı, paslanmaz metal ceketli asit çözündürme kabında gerçekleştirilmiştir. Kabin maksimum operasyon sıcaklığı 250°C, maksimum operasyon basıncı 1900 psi ve hacmi 125 mL’dir. Zeolit-X sentezi için gerekli deneysel koşullar Çizelge 7.3’te verilmiştir.

Çizelge 7. 3 Farklı kaynaklardan Zeolit X sentezi için kullanılan deneysel koşullar

Deney No	Silisyum Kaynağı	Alüminyum Kaynağı	Yaşlandırma	Kristalizasyon	
				Süre (saat)	Sıcaklık (°C)
1	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3	Oda sıcaklığında ve 2 saat	4	100
2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAlO_2		4	100
3	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAlO_2		4	90
4	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAlO_2		4	115
5	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaAlO_2		1.5	115

Elde edilen ürün pH 10’un altına inene kadar distile su ile yıkanmış ve 105 °C’de 12 saat kurutmuştur. Elde edilen ürün XRD, SEM, FT-IR ve yüzey alanı ölçümleriyle karakterize edilmiş ve elde edilen zeolitler ticari ürün ile kıyaslanmıştır.

7.3.2 Uçucu Külden Zeolit-X Sentezi

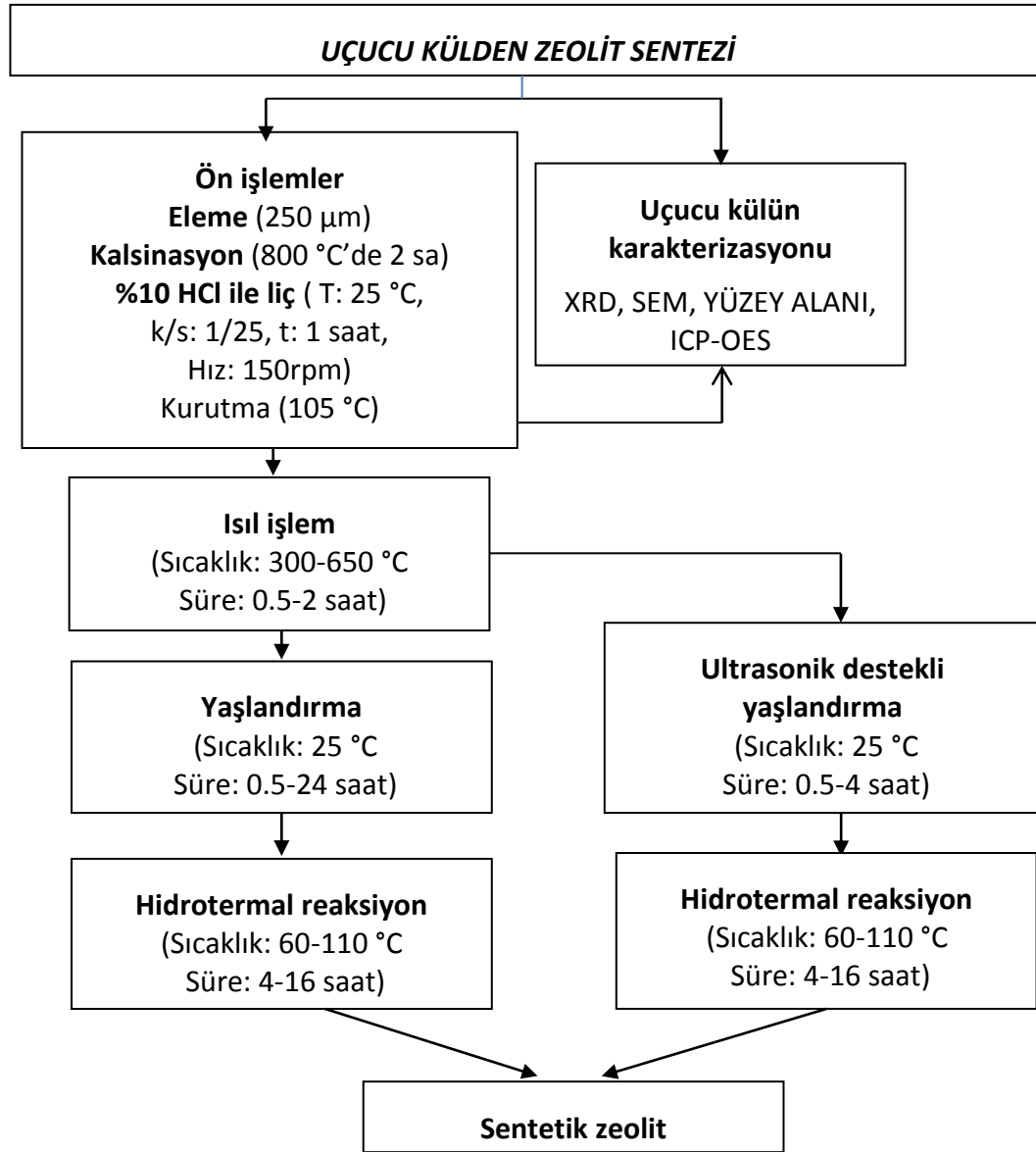
Uçucu külden bulunan alümina silikat camın farklı metotlar ile zeolit sentezi için hammadde olarak kullanımı pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir [140-148]. Böylece uçucu kül çevresel açıdan değerlendirilirken diğer yandan uçucu külün ekonomik değeri de artmaktadır.

Uçucu külden zeolit sentezine etki eden parametrelerin NaOH/UK oranı, füzyon sıcaklığı, füzyon süresi, yaşlandırma süresi, kristalizasyon sıcaklığı ve süresi olduğu farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Fakat farklı araştırmacılar farklı optimum koşullar elde etmişler ve uçucu kül kullanılmasına rağmen benzer koşullarda farklı zeolit tipleri oluşmuştur [86], [88], [94], [97].

Uçucu külden sentezlenen zeolit tiplerinin ve optimum koşulların farklılık göstermesi kullanılan uçucu küllerin özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Uçucu külün orijininin farklı olması özelliklerinin de değişkenlik göstermesine neden olmaktadır. Bu durum, elde edilen zeolit üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle her bir termik santral uçucu külü, zeolit sentezi için ayrı ayrı değerlendirilmeli ve optimum koşulları belirlenmelidir. Uçucu küllerden zeolit sentezi deneylerinden önce Tunçbilek uçucu külünün XRD, SEM, BET, ICP-OES ve yüzey alanı analizleri yapılarak karakterizasyonu belirlenmiştir. Daha sonra uçucu küller aşağıdaki ön işlemlere tabi tutulmuştur.

- a) **Eleme:** Uçucu kül örnekleri büyük parçaları elimine etmek için 250 µm'lik elek ile elenmiştir.
- b) **Kalsinasyon:** Uçucu külün içerdiği yanmamış karbon ve diğer uçucu bileşikleri uzaklaştırmak için 800 °C'de 2 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.
- c) **HCl ile liç:** Uçucu küller, zeolit oluşum aktivitesini arttırmak için % 10'luk HCl çözeltisi ile (T: 25 °C, k/s: 1/25, t: 1 saat, hız: 150 rpm) liç edilmiştir.

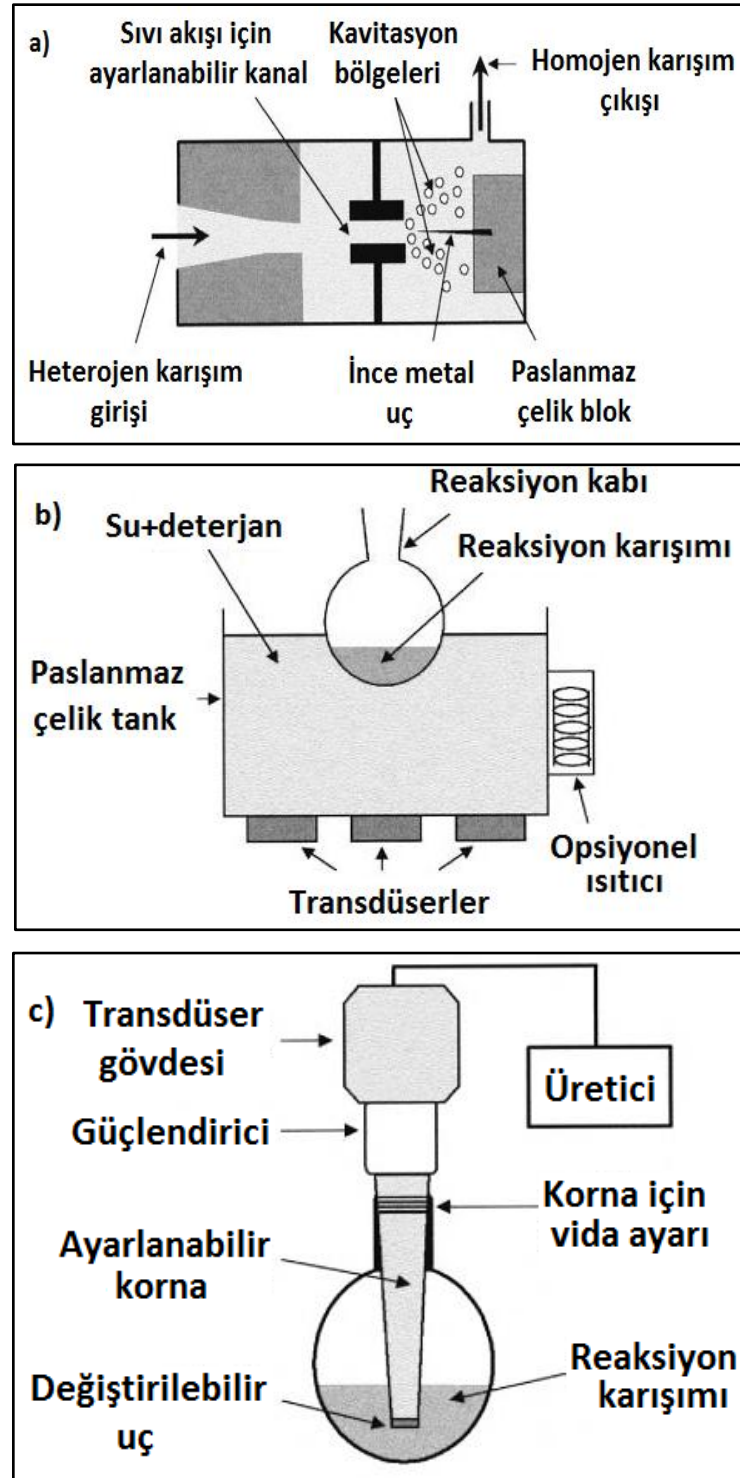
Uçucu külden zeolit sentezi deneysel yöntem basamakları Şekil 7.2'de verilmiştir. Uçucu külden zeolit sentezi için alkali füzyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemi geliştirebilmek amacıyla ikinci aşamada ultrasonik destekli yaşlandırma uygulanarak alkali füzyon yöntemi modifiye edilmiştir.



Şekil 7. 2 Uçucu külden zeolit sentezi deneysel yöntem basamakları

Sonokimya, ultrases dalgalarının kimyasal proseslere uygulanarak fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelendiği bilim alanıdır. Proses ve kimya alanında ultrasesin kullanım alanları her geçen gün artmaktadır [149]. Sonokimyada kullanılan ultrasonik cihazların (Şekil 7.3), avantajları ve dezavantajları Çizelge 7.4'te verilmiştir. En çok kullanılan ultrasonik banyo ve ultrasonik homojenizatördür. Her ikisi de transdüser tipine bağlı olarak karışık frekans ile çalışırlar. Prob için genellikle 20 kHz, banyolar için de 40 kHz kullanılmaktadır. Homojenizatör sistemi özel bir bölgede çok daha fazla yoğunluk oluşturabildiği için kavitasyon etkisi ultrasonik banyolara göre çok daha fazladır.

Ultrasonik banyolarda, homojenizatör sistemine göre hesaba alınması gereken banyodaki su hacmi, numunenin pozisyonu ve banyodaki suyun sıcaklığı olmak üzere daha fazla değişken bulunmaktadır.



Şekil 7.3 Ultrasonik cihazlar: a) Sıvı sürücülü transdüser içeren cihazlar, b) Ultrasonik

Banyo, c) Ultrasonik homojenizatör sistemi [149]

Prob kullanarak yapılan ultrasonik proses bu kadar çok değişkeni kontrol etmeye gerek kalmadan gerçekleştirilebilmektedir. Diğer taraftan ultrasonik banyo ve homojenizatör arasındaki seçim yapılmak istenen analizin gerekliliklerine bağlıdır [150].

Kontrol edilmesi gereken daha az değişken olması ve Çizelge 7.4'te anlatılan avantajlar nedeniyle ultrasonik destekli yaşlandırma Bandelin 2070 HD ultrasonik homojenizatör sistemiyle (70 W) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7. 4 Elektromekanik tip ultrasonik cihazların karşılaştırılması [149], [151]

	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Sıvı sürücülü transdüser içeren cihazlar	Dayanıklı ve güçlü	Kavitasyon yaratabilmek için yüksek sıvı hızına ihtiyaç duyulmaktadır ve viskoz sıvılar için uygun değildir
	Homojenizasyon ve karıştırma için idealdir	Geniş partiküler maddeler tarafından bloke edilebilir
	Pompa sadece hareket kaynağı için gereklidir	
	Hidrodinamik kavitasyon çok miktarda radikal üretmez	
Ultrasonik banyo	Laboratuarda en çok kullanılan ultrasonik radyasyon kaynağıdır	Prob sistemle karşılaştırıldığında güç daha düşüktür
	Reaksiyon kabı her hangi bir özel adaptasyon gerekmeden banyonun içine daldırılabilir	Karışık frekans (tipe bağlı olarak farklı frekanslar)
	Banyo içine doğru şekilde yerleştirildiğinde reaksiyon kabının duvarları boyunca enerji kaynağı sağlanmış olur	Sıcaklık kontrolü gerekmektedir
		Reaksiyon kabının pozisyonu ultrases yoğunluğunun verimini etkilemektedir

Çizelge 7. 4 Elektromekanik tip ultrasonik cihazların karşılaştırılması [149], [151]
(devamı)

	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Ultrasonik Homojenizatör sistemi	Yüksek güç mümkündür (akustik enerjisinin tank duvarlarına transferi sırasında kayıp olmamaktadır)	Karışık frekans
	Prob optimum performans için farklı güçlerde ayarlanabilmektedir	Sıcaklık kontrolü gerekmektedir
	Modern cihazlarda titreşim kullanımı mevcuttur. Bu sayede titreşimler arasında soğuma süreleri ayarlanabilmektedir.	Uç bölgede radikal oluşabilir
		Uç bölgenin erozyonu, metalik partiküllerle ortamın kirlenmesine yol açabilmektedir

Klasik yöntemle gerçekleştirilen deneylerde, her seferinde bir parametre değiştirilirken diğer parametreler sabit tutulmaktadır. Dolayısıyla, sadece değiştirilen parametrenin sisteme etkisi incelenmektedir. Oysa deneysel bir sistemde kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörler bulunmaktadır. Bu faktörlerin sisteme etkisinin en etkin şekilde belirlenebilmesi istatistiksel deney tasarımı ile mümkün olmaktadır [131].

Tam faktöriyel deney tasarımı, uçucu külden zeolit sentezi deneyleri için uygulandığında, 3 seviyeli 6 parametrelili tasarım için $3^6=729$ adet deney yapılması gerekmektedir.

Bu nedenle, Taguchi metodu kullanılarak 3 seviyeli 6 parametrelili deney sistemi Minitab yazılımı ile belirlenmiş, bu sistem için uygun olan $L_{27} (3^{13})$ ortogonal dizisine atanan kontrol faktörleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir (Çizelge 7.5). Her bir deney (TFH) olarak kodlanmıştır.

Çizelgede yer alan A, (NaOH/UK), B, (füzyon sıcaklığı, °C), C, (füzyon süresi, h), D, (yaşlandırma süresi, h), E, (kristalizasyon sıcaklığı°C), F, (kristalizasyon süresi, h) olarak tanımlanmıştır.

Çizelge 7.5'te deney parametreleri verilen alkali füzyon yönteminde, ön işlemde geçirilmiş uçucu küller NaOH ile belirlenen oranlarda karıştırılarak öğütülmüş, ardından farklı sıcaklık ve sürelerde nikel krozelerde ısı işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen katı karışım oda sıcaklığına soğutularak öğütülmüş ve distile su eklenmiştir (g uçucu kül/10 ml H₂O). Elde edilen çözelti farklı yaşlandırma sürelerinde, 25 °C'de, 150 rpm hız ile Zhicheng Marka (ZHWY-200B) çalkalamalı inkubatör ile karıştırılmıştır. Karışım farklı sıcaklık ve sürelerde kristallendirilmiştir.

Çizelge 7. 5 Taguchi metoduyla TFH kontrol faktörleri kombinasyonları

DENEY NO	A	B	C	D	E	F
1	1.1/1	300	0.5	0.5	60	4
2	1.1/1	300	0.5	0.5	90	8
3	1.1/1	300	0.5	0.5	110	16
4	1.1/1	550	1.0	16	60	4
5	1.1/1	550	1.0	16	90	8
6	1.1/1	550	1.0	16	110	16
7	1.1/1	650	2.0	24	60	4
8	1.1/1	650	2.0	24	90	8
9	1.1/1	650	2.0	24	110	16
10	1.2/1	300	1.0	24	60	8
11	1.2/1	300	1.0	24	90	16
12	1.2/1	300	1.0	24	110	4
13	1.2/1	550	2.0	0.5	60	8
14	1.2/1	550	2.0	0.5	90	16
15	1.2/1	550	2.0	0.5	110	4
16	1.2/1	650	0.5	16	60	8
17	1.2/1	650	0.5	16	90	16
18	1.2/1	650	0.5	16	110	4
19	1.4/1	300	2.0	16	60	16
20	1.4/1	300	2.0	16	90	4
21	1.4/1	300	2.0	16	110	8
22	1.4/1	550	0.5	24	60	16
23	1.4/1	550	0.5	24	90	4
24	1.4/1	550	0.5	24	110	8
25	1.4/1	650	1.0	0.5	60	16
26	1.4/1	650	1.0	0.5	90	4
27	1.4/1	650	1.0	0.5	110	8

Taguchi ortogonal dizisi NaOH/UK, füzyon sıcaklığı, füzyon süresi, yaşlandırma süresi, kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon süresi parametrelerinin zeolit sentezine etkisini belirlemek için kullanılmıştır. Elde edilen ürünün yüzey alanı ise yanıt değişkeni olarak kullanılmıştır. Performans karakteristikleri ile ilgili sonuçlar elde edildikten sonra performans istatistiklerinin (S/N) hesaplanmasında “daha büyük daha iyi” S/N oranı;

$$S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (7.2)$$

kullanılmıştır.

ANOVA, her bir değişkenin sentez mekanizmasına etkisinin ve optimum zeolit sentezi koşullarının belirlenmesi için gerçekleştirilmiştir.

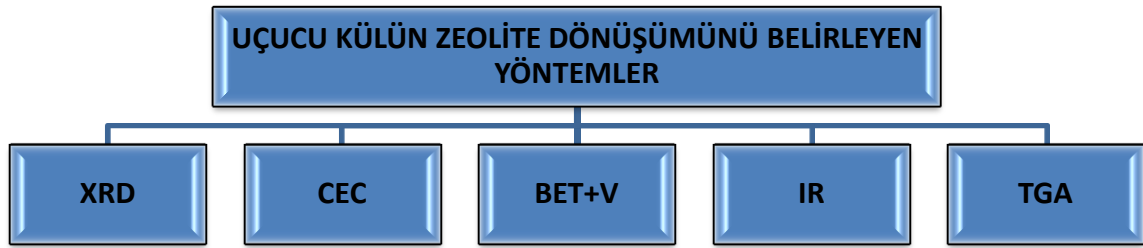
Ultrasonik destekli yaşlandırma ile modifiye edilmiş alkali füzyon yöntemi için tam faktöriyel deney tasarımı uygulandığında $3^8 = 6.561$ adet deney yapılması gerekmektedir. Taguchi yöntemi kullanıldığında, 3 seviyeli 8 parametrelili deney sistemi için 27 adet deney ile optimum koşulların belirlenebildiği görülmektedir. Taguchi ortogonal dizisi NaOH/UK, füzyon sıcaklığı, füzyon süresi, yaşlandırma süresi, güç, titreşim periyodu, kristalizasyon sıcaklığı ve kristalizasyon süresi parametrelerinin zeolit sentezine etkisini belirlemek için kullanılmıştır. $L_{27} (3^{13})$ ortogonal dizisine atanan kontrol faktörleri ile belirlenen deneyler Çizelge 7.6’te verilmiştir. Her bir deney (TFUH) olarak kodlanmıştır.

Çizelgede yer alan A, (NaOH/UK), B, (füzyon sıcaklığı, °C), C, (füzyon süresi, h), D, (yaşlandırma süresi, h), E, (güç (W)), F, (titreşim periyodu), G, (kristalizasyon sıcaklığı, °C), H, (kristalizasyon süresi, h) olarak tanımlanmıştır.

Çizelge 7. 6 Taguchi metodu ile TFUH kontrol faktörleri kombinasyonları

DENEY NO	A	B	C	D	E	F	G	H
1	1.1/1	300	0.5	0.5	14	4	60	4
2	1.1/1	300	0.5	0.5	35	6	90	8
3	1.1/1	300	0.5	0.5	70	8	110	16
4	1.1/1	550	1.0	2.0	14	4	60	8
5	1.1/1	550	1.0	2.0	35	6	90	16
6	1.1/1	550	1.0	2.0	70	8	110	4
7	1.1/1	650	2.0	4.0	14	4	60	16
8	1.1/1	650	2.0	4.0	35	6	90	4
9	1.1/1	650	2.0	4.0	70	8	110	8
10	1.2/1	300	1.0	4.0	14	6	110	4
11	1.2/1	300	1.0	4.0	35	8	60	8
12	1.2/1	300	1.0	4.0	70	4	90	16
13	1.2/1	550	2.0	0.5	14	6	110	8
14	1.2/1	550	2.0	0.5	35	8	60	16
15	1.2/1	550	2.0	0.5	70	4	90	4
16	1.2/1	650	0.5	2.0	14	6	110	16
17	1.2/1	650	0.5	2.0	35	8	60	4
18	1.2/1	650	0.5	2.0	70	4	90	8
19	1.4/1	300	2.0	2.0	14	8	90	4
20	1.4/1	300	2.0	2.0	35	4	110	8
21	1.4/1	300	2.0	2.0	70	6	60	16
22	1.4/1	550	0.5	4.0	14	8	90	8
23	1.4/1	550	0.5	4.0	35	4	110	16
24	1.4/1	550	0.5	4.0	70	6	60	4
25	1.4/1	650	1.0	0.5	14	8	90	16
26	1.4/1	650	1.0	0.5	35	4	110	4
27	1.4/1	650	1.0	0.5	70	6	60	8

Kullanılan uçucu küllerin yüzde kaçının zeolitik faza dönüştüğü farklı yöntemlerle belirlenebilmektedir. Şekil 7.4’de bu amaçla kullanılan yöntemler verilmiştir:



Şekil 7. 4 Uçucu külün zeolitik faza dönüşümünü belirlemede kullanılan yöntemler [152].

XRD yönteminde;

- Uçucu külden sentezlenmiş zeolitin seçilmiş piklerinin relatif şiddetlerinin toplamının ticari zeolitin aynı piklerinin relatif şiddetlerinin toplamına oranıyla hesaplanmaktadır.
- Uçucu külden sentezlenmiş zeolitin pik alanlarının ticari zeolit ile oranından hesaplanmaktadır.

CEC yönteminde;

- Uçucu külden sentezlenmiş zeolitin CEC değerlerinin ticari zeolit ile karşılaştırılmasıyla hesaplanmaktadır.

BET+V yönteminde;

- Uçucu külden sentezlenmiş zeolitin yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin ticari zeolitin yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi ile karşılaştırılmasıyla hesaplanmaktadır.

IR yönteminde;

- Uçucu külden sentezlenmiş zeolitin IR spektrumunda elde edilen karakteristik pik şiddetinin ticari zeolit ile karşılaştırılmasıyla hesaplanmaktadır.

TGA yönteminde;

- Uçucu külden sentezlenmiş zeolitin dehidrasyon basamağındaki kütle kaybının ticari zeolitin dehidrasyon basamağındaki kütle kaybı ile karşılaştırılmasıyla hesaplanmaktadır [152].

Bu tez çalışmasında, uçucu külün yüzde kaç oranında zeolitik faza dönüştüğü, BET+V yöntemiyle, aşağıda verilen denkleme göre hesaplanmıştır [92].

$$D_{BET} = \left(S_{BET-UKZ} / S_{BET-TZ} \right) * 100 \quad (7.3)$$

$$D_{V-mikro} = \left(V_{mikro-UKZ} / V_{mikro-TZ} \right) * 100 \quad (7.4)$$

$$D = D_{BET} + D_{V-mikro} / 2 \quad (7.5)$$

D_{BET} , uçucu külün yüzey alanına bağlı Zeolit-X'e dönüşüm yüzdesini, $S_{BET-UKZ}$, uçucu külden sentezlenen Zeolit-X'in yüzey alanını, S_{BET-TZ} , Ticari Zeolit-X'in yüzey alanını ifade etmektedir.

$D_{V-mikro}$, uçucu külün mikro gözenek hacmine bağlı Zeolit-X'e dönüşüm yüzdesi, $V_{mikro-UKZ}$, uçucu külden sentezlenen Zeolit-X'in mikro gözenek hacmini, $V_{mikro-TZ}$, Ticari Zeolit-X'in mikro gözenek hacmini, D , uçucu külün Zeolit-X'e dönüşüm yüzdesini ifade etmektedir.

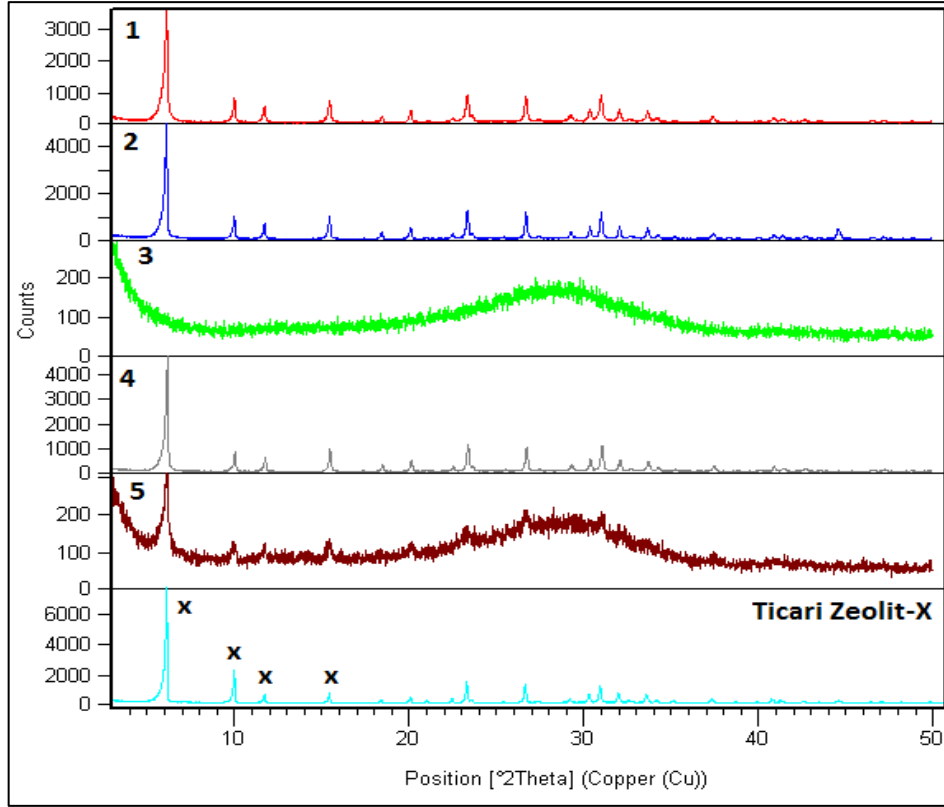
DENEYSEL SONUÇLAR

8.1 Farklı Kaynaklardan Zeolit-X Sentezi

8.1.1 XRD Analizi Sonuçları

Farklı kaynaklardan hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen 5 adet denemede elde edilen zeolitlerin XRD analizi ile kristal yapıları belirlenmiştir. Ürünlerin XRD sonuçları ticari Zeolit-X örneği ile kıyaslanmıştır.

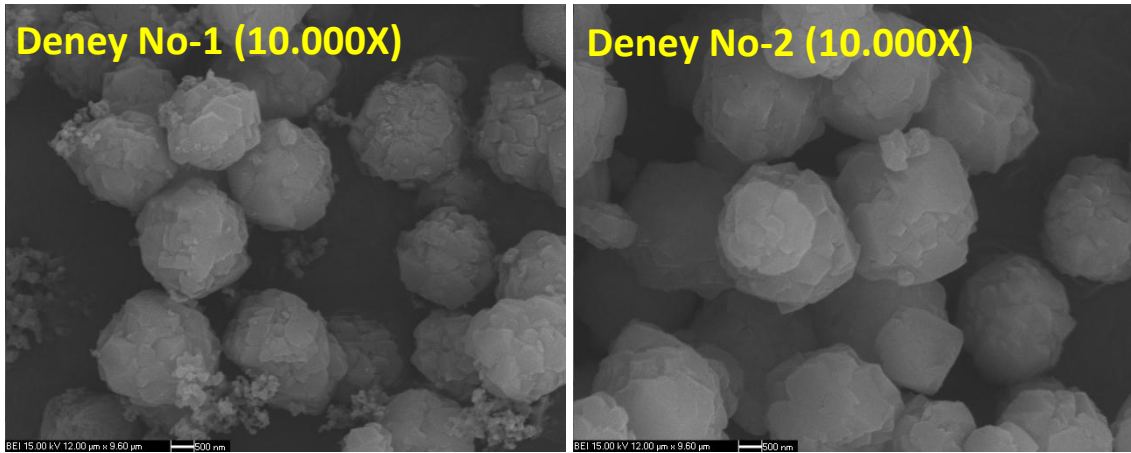
Elde edilen XRD sonuçlarına göre, alüminyum ve silisyum kaynaklarının farklılığı ürünün kristalinitesini etkilemektedir. Alüminyum kaynağı olarak Al_2O_3 'ün kullanıldığı 1 nolu deneyde ve $NaAlO_2$ ' in kullanıldığı 2 nolu deneyde Zeolit-X oluşumu gözlenmektedir. Deney 3'ün XRD sonuçlarından görüldüğü gibi 90 °C, 4 saatlik kristalizasyon koşulları yeterli olmamış ve yapı kristallenememiştir. Deney 4'te elde edilen ürün, ticari ürüne çok yakın bir kristal yapı sergilemektedir. Fakat sıcaklık 115 °C iken kristalizasyon süresini 1.5 saate düşürdüğümüzde ürünün amorf ve kristal faz karışımından oluştuğu görülmüştür (Şekil 8.1). Elde edilen kristal fazlar, International Center of Diffraction Data (ICDD) veri tabanında yer alan (00-38-0237) nolu Powder Diffraction File (PDF) kartı ile Zeolit-X olarak tanımlanmıştır.

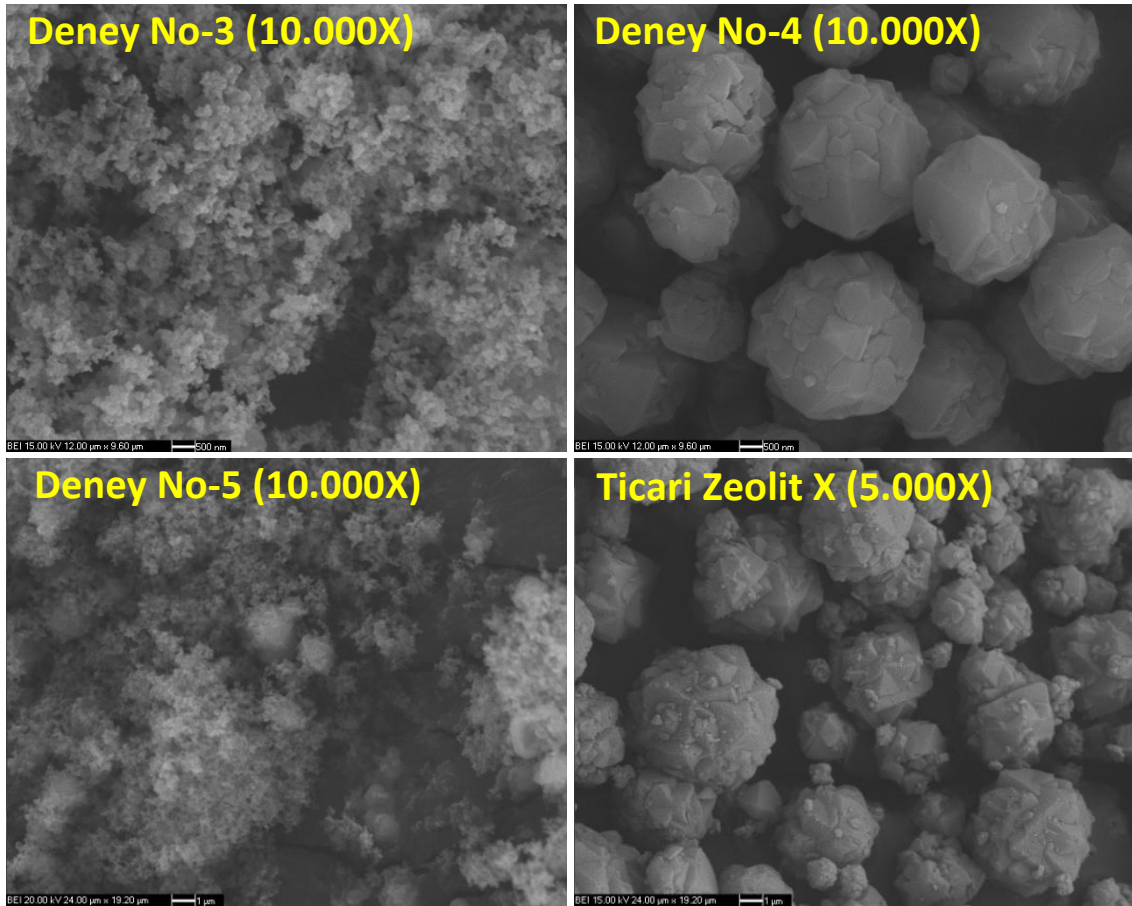


Şekil 8. 1 Elde edilen ürünlerin ve Ticari Zeolit-X'in XRD difragtogramları

8.1.2 SEM Analizi Sonuçları

Kristallenen ürünler 1, 2 ve 4 nolu deneylerden elde edilen ürünlerdir. Şekil 8.2'de de görüldüğü gibi morfolojik yapıları oktahedra şeklindedir. Deney no-5'te ise amorf yapının içinde kristallenen taneler görülmektedir. Deney no-3'te hiçbir kristal faz oluşmaması nedeniyle amorf bir yapı gözlemlenmektedir.





Şekil 8. 2 Deney No: 1-5 ve SEM görüntüleri

8.1.3 Yüzey Alanı Analizi Sonuçları

Elde edilen ürünlerin yüzey alanları Çizelge 8.1’de verilmiştir. Al_2O_3 ’ın alüminyum kaynağı olarak kullanıldığı 1 nolu deneyde yüzey alanı $552.60 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, $NaAlO_2$ ’in kullanıldığı 2 nolu deneyde $645.52 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a ulaşmıştır. Dolayısıyla $NaAlO_2$ ’in alüminyum kaynağı olarak kullanılması daha yüksek yüzey alanı değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır.

Çizelge 8. 1 Farklı kaynaklardan elde edilen ürünlerin yüzey alanı değerleri

DENEY NO	1	2	3	4	5	TİCARİ ZEOLİT-X
Yüzey Alanı (m^2/g)	552.60	645.52	28.93	970.96	63.42	603.49

115 °C, 4 saat süreyle (Deney No: 4) gerçekleştirilen hidrotermal reaksiyon sonucunda ticari Zeolit-X’in yüzey alanının çok üzerinde bir değer olan $970.96 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a ulaşmıştır.

Deney no 3 ve 5 gibi kristal yapının elde edilemediği denemelerde yüzey alanı çok düşük değerlerde kalmıştır.

8.1.4 FT-IR Analizi Sonuçları

Çizelge 8.2’de zeolitlerin genel bağ titreşimleri ve elde edilen ürünler ile ticari Zeolit-X’in bağ titreşimleri (Li ve Wu,) verilmiştir. FT-IR sonuçlarına göre amorf ürünlerde T-O eğilme bandı oluşmamıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu yapıldığında 1,2 ve 4 nolu deneylerde oluşan fonksiyonel bağların, Zeolit-X ile çok benzer özelliklerde olduğu görülmüştür.

Çizelge 8. 2 Deney no 1-5 ve ticari Zeolit-X’in fonksiyonel bağları [153]

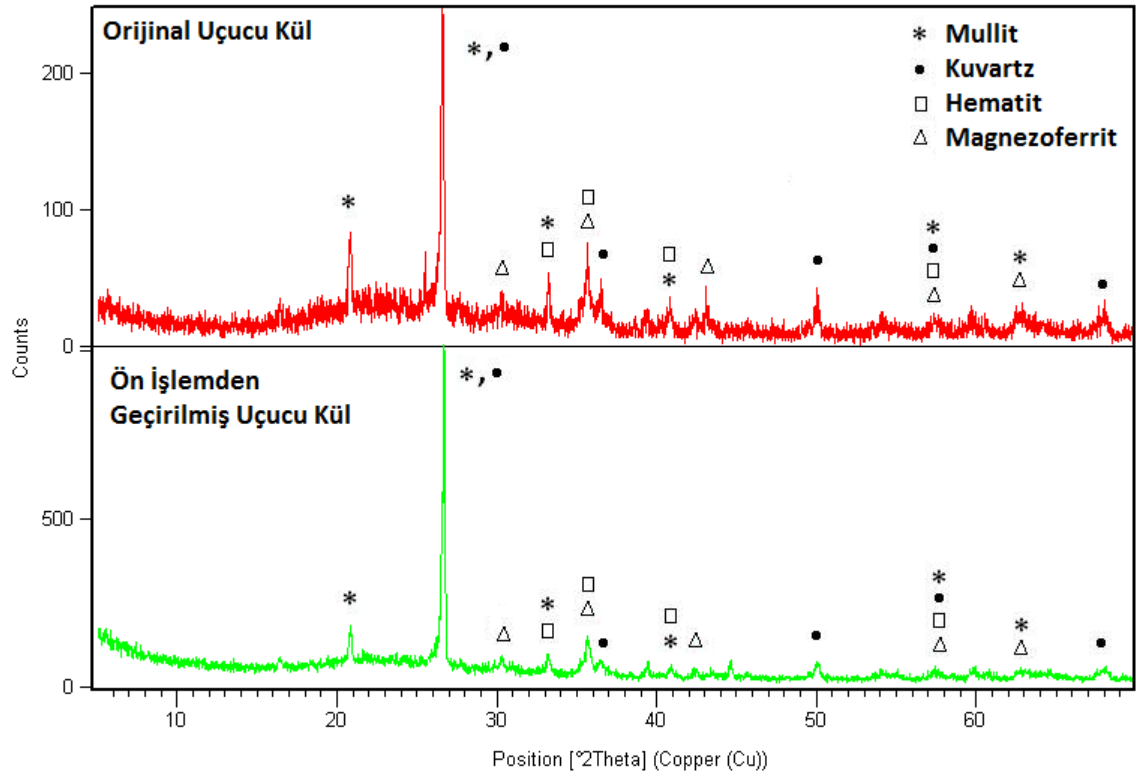
	İÇ TETRAHEDRA BAĞLARI			DIŞ BAĞLAR	
	Asimetrik gerilme (Si-O-Si), T-O gerilmesi (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (Si-O-Al) O-T-O gerilmesi (cm ⁻¹)	T-O eğilme (Si-O-Al) (cm ⁻¹)	Çift halka (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (cm ⁻¹)
Genel zeolitler	1250-920	720-650	500-420	650-500	870-750
Ticari Zeolit-X	972	665	458	558	743
Deney No-1	979.17	671.15	463.52	563.45	753.89
Deney No-2	982.21	674.19	464.01	563.58	754.13
Deney No-3	1000	706	-	583	867
Deney No-4	979	671	463	563	753
Deney No-5	998	700	-	567	871

8.2 Uçucu Külünden Zeolit Sentezi

8.2.1 Uçucu Külün Karakterizasyon Sonuçları

8.2.1.1 XRD Analizi Sonuçları

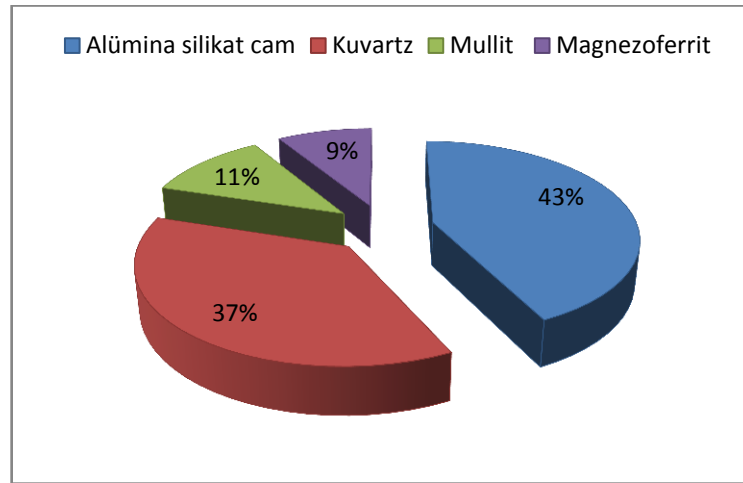
Şekil 8.3'te görüldüğü gibi Tunçbilek uçucu külü camsı fazla birlikte kuvars, mullit, hematit ve magnezyoferrit gibi kristal fazlar içermektedir. Arka planda görünen ve 23-25° 2θ aralığında maksimum olarak yer alan tümsek, silisyumca zengin alüminosilikat bileşiminde olan camsı fazı (amorf faz) temsil etmektedir. Ön işleminden geçirilmiş uçucu külün XRD difraktogramı incelendiğinde orijinal uçucu kül ile benzer yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 8. 3 Tunçbilek ve ön işleminden geçirilmiş uçucu külün XRD difraktogramı

Uçucu külden zeolit sentezinin dönüşüm verimi, reaktif olmayan (temel olarak hematit, magnetit, kireç) fazların ve mullit, kuvars gibi dirençli alüminosilikat fazların içeriğine bağlıdır. Şekil 8.4'te Tunçbilek uçucu külünde yer alan kristal fazların bileşimi % 43 alüminosilikat cam, % 37 kuvars, % 11 mullit, % 9 magnezyoferrit olarak verilmektedir.

Uçucu kül yüksek alüminosilikat camı içeriğine sahip olduğunda yüksek zeolit sentez verimi elde edilmektedir. Al ve Si içeren fazlar farklı zeolit oluşum aşamalarında çözünmektedir (alüminosilikat cam>kuvars>mullit). Dolayısıyla benzer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip olan 2 uçucu kül kullanıldığında, farklı kuvars–mullit/alüminosilikat cam oranları, çok farklı alüminosilikat cam matris kompozisyonlarına neden olacağından, çekirdeklenme prosesi, çözünme farkı sebebiyle 2 ayrı şekilde gerçekleşecek ve sentez çözeltisindeki Al/Si oranları farklılık gösterecektir.



Şekil 8. 4 Tunçbilek uçucu külünde yer alan bileşenlerin yüzde bileşimi

Dolayısıyla sadece uçucu külün $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranını belirlemek yeterli bir bilgi sağlamamakta aynı zamanda alüminosilikat cam, kuvars ve mullit miktarlarının da belirlenmesi gerekmektedir [77].

8.2.1.2 ICP Analizi Sonuçları

ICP-OES analizleriyle elde edilen sonuçlara göre (Çizelge 8.3) ise, ana komponentlerin Si ve Al oksitleri olduğu belirlenmiştir. $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ değerinin % 70'in üzerinde olması ve Tunçbilek uçucu külünün CaO'in % 10'un altında olması nedeniyle ASTM C 618 standardına göre F sınıfı uçucu küller sınıfında yer aldığı görülmektedir. ICP-OES analizi ile orijinal uçucu kül ile ön işleminden geçirilmiş uçucu külün benzer kompozisyonlara sahip olduğu belirlenmiştir. Fakat gerçekleştirilen ön işlem ile SiO_2 'nin % 56.04, Al_2O_3 'ün % 17.49'a, Fe_2O_3 'ün % 9.42'ye, K_2O 'in % 1.62'e yükselirken, MgO'nun % 1.45'e, CaO'nun ise % 1.45'e düştüğü gözlenmiştir.

Çizelge 8. 3 Orijinal ve ön işlemden geçirilmiş uçucu külün kimyasal bileşimi

(%)	Orijinal uçucu kül	Ön işlemden geçirilmiş uçucu kül
SiO ₂	52.69	56.03
Al ₂ O ₃	16.53	17.49
Fe ₂ O ₃	9.18	9.42
MgO	2.35	2.10
CaO	1.98	1.45
K ₂ O	1.53	1.62

8.2.1.3 N₂ Adsorpsiyon Analizleri

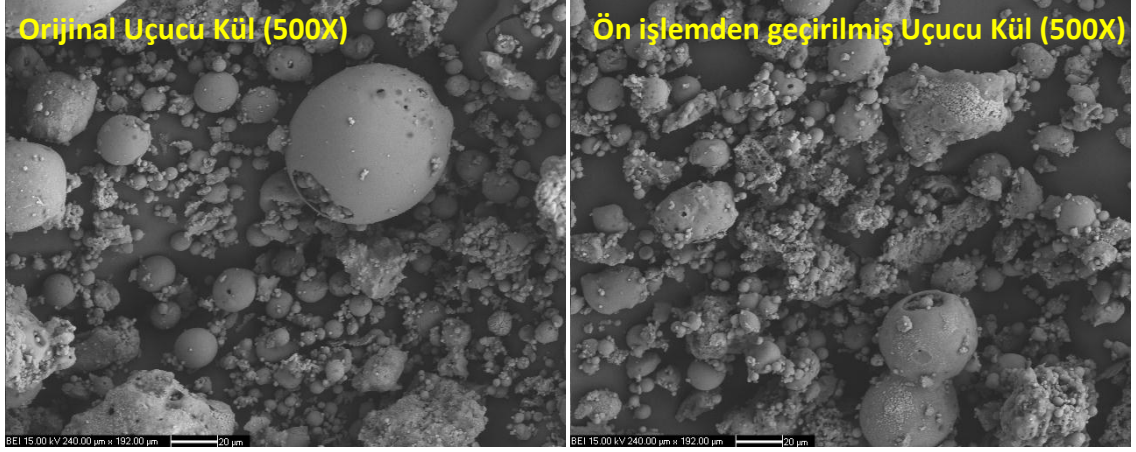
Orijinal Tunçbilek uçucu külünün yüzey alanı 0.78 m²/g iken ön işlemden geçirilmiş uçucu külün yüzey alanı 1.67 m²/g'a yükselerek yaklaşık 2 kat artmıştır.

8.2.1.4 SEM Analizi Sonuçları

Orijinal Tunçbilek uçucu külünün ve ön işlemden geçirilmiş uçucu külün morfolojik analizler sonucunda elde edilen görüntüleri Şekil 8.5'te verilmiştir. Tunçbilek uçucu külünün SEM görüntülerinde farklı boyutlarda küresel tanecikler görülmektedir. Küresel taneciklerin büyük çoğunluğunu katı camsı taneciklerden oluşmaktadır.

Kömürün içinde yer alan kilin yüksek sıcaklıklarda ergimesi sonucu oluşan gaz kabarcıklarının soğumasıyla senosfer (içi boşluklu küreler) oluşmuş, ergimiş kildeki gaz çıkışının düzensiz olması sebebiyle de senosfer haricinde farklı boyutlarda camsı kabarcıklar (plerosfer) meydana gelmiştir.

Ön işlemler sonucunda, küresel taneciklerin birçoğunun küçüldüğü görülmektedir.



Şekil 8. 5 Orijinal ve ön işlemden geçirilmiş uçucu külün SEM görüntüleri

8.2.2 Taguchi Metoduyla Uçucu Külden Zeolit Sentezi

8.2.2.1 Taguchi Metoduyla Uçucu Külden Alkali-Füzyon Yöntemi ile Zeolit-X Sentezi

Tunçbilek uçucu külünden Zeolit-X sentezine etki eden parametrelerin optimum değerlerini bulmak için yanıt değişkeni olarak BET yüzey alanı kullanılmıştır. Yapılan deneysel tasarımın amacı en yüksek yüzey alanına sahip ürünü elde etmek olduğu için en büyük en iyi yaklaşımı kullanılmıştır. Çizelge 8.4'te, alkali füzyon yöntemiyle Taguchi metodu kullanılarak, L27 (3^6) ortogonal dizisine göre elde edilen kristal fazlar ve yüzey alanı değerleri verilmiştir.

60 °C kristalizasyon sıcaklığında herhangi bir zeolitik faz oluşmazken, zeolitik faz elde edilen tüm denemelerde Zeolit-X sentezlenmiş, TFH-3, 9 ve 21 kodlu denemelerde Zeolit-X'in yanında Zeolit-P de oluşmuştur (Çizelge 8.4). 90 °C'de gerçekleştirilen 1 denemede ise herhangi bir zeolitik oluşum elde edilememiştir (TFH-26). 90 °C ve 4 saat kristalizasyon prosesi içeren diğer denemelerden farklı olarak 0.5 saatlik yaşlandırma süresi çekirdek büyüme adımı için yeterli olmamıştır. 27 denemeye ait XRD difraktogramları EK A-1 bölümünde verilmiştir.

Çizelge 8.4'ten de görüldüğü gibi zeolitik fazın oluşumuyla yüzey alanı artmaktadır. Oluşan Zeolit-X yüzdesinin artmasıyla yüzey alanı da artarak ticari olarak kullanılan Zeolit-X'in yüzey alanına yaklaşmıştır.

Çizelge 8. 4 TFH denemelerinde elde edilen zeolit tipi ve yüzey alanı değerleri

DENEY NO (TFH)	ZEOLİT X	ZEOLİT P	BET (m ² /g)	DENEY NO (TFH)	ZEOLİT X	ZEOLİT P	BET (m ² /g)
1	-	-	54.51	15	X	-	161.60
2	X	-	133.96	16	-	-	57.50
3	X	X	416.31	17	X	-	558.54
4	-	-	54.32	18	X	-	423.23
5	X	-	439.95	19	-	-	15.43
6	X	-	534.53	20	X	-	524.44
7	-	-	63.27	21	X	X	419.19
8	X	-	227.13	22	-	-	92.98
9	X	X	464.64	23	X	-	473.37
10	-	-	38.66	24	X	-	587.53
11	X	-	424.16	25	-	-	72.30
12	X	-	399.99	26	-	-	135.60
13	-	-	65.81	27	X	-	413.18
14	X	-	393.93				

Zeolit fazın oluşumu, XRD analizlerinin yanı sıra FT-IR ve SEM analizleri ile de teyit edilmiştir. Her bir deneme için elde edilen FT-IR sonuçları Çizelge 8.5'te verilmiştir. Zeolit oluşan tüm denemelerde fonksiyonel bağların oluştuğu, amorf fazlarda (TFH-1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 26) ise eksik fonksiyonel bağların olduğu görülmektedir.

Çizelge 8. 5 TFH denemelerinde elde edilen ürünlerin FT-IR analizi sonuçları

	İÇ TETRAHEDRA BAĞLARI			DIŞ BAĞLAR	
	Asimetrik gerilme (Si-O-Si), T-O gerilmesi (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (Si-O-Al) (O-T-O grubu) (cm ⁻¹)	T-O eğilme (Si-O-Al) (cm ⁻¹)	Çift halka (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (cm ⁻¹)
Genel zeolitler	1250-920	720-650	500-420	650-500	870-750
Ticari Zeolit-X	972	665	458	558	743
1	1007.49	695.06	451.14	-	-
2	995.69	678.90	462.97	562.19	-
3	995.10	671.78	458.74	560.00	748.49
4	1002.95	699.09	-	-	-
5	987.08	675.47	465.04	564.12	755.00
6	983.68	672.31	462.89	564.01	755.23
7	1003.75	689.92	447.83	-	-
8	992.02	695.59	463.16	562.19	743.25
9	988.03	673.23	459.04	562.19	748.49
10	1003.68	694.27	458.90	-	-
11	982.75	671.10	465.04	562.40	751.61
12	986.95	670.99	462.85	562.76	750.75
13	1007.23	-	467.68	-	712.70
14	986.88	671.18	462.74	561.93	752.87
15	991.58	671.09	463.11	564.12	748.49
16	1002.88	695.53	446.61	-	-
17	980.02	672.05	462.90	563.17	752.90

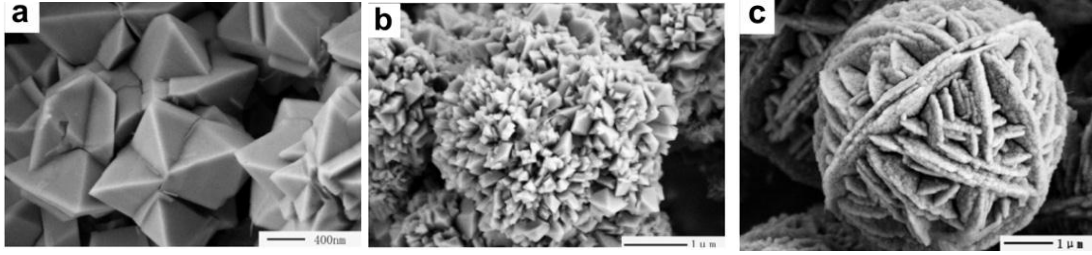
Çizelge 8. 5 TFH denemelerinde elde edilen ürünlerin FT-IR analizi sonuçları (devamı)

	İÇ TETRAHEDRA BAĞLARI			DIŞ BAĞLAR	
	Asimetrik gerilme (Si-O-Si), T-O gerilmesi (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (Si-O-Al) O-T-O gerilme (cm ⁻¹)	T-O eğilme (Si-O-Al) (cm ⁻¹)	Çift halka (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (cm ⁻¹)
18	983.51	670.81	462.84	562.12	751.59
19	1003.38	695	450.59	562.19	-
20	983.39	667.47	462.89	562.24	750.45
21	986.90	668.02	459.27	562.90	750.50
22	995.45	694.89	447.09	-	-
23	983.16	670.49	463.10	561.77	751.79
24	987.02	668.07	463.08	563.12	750.55
25	999.17	699.15	447.05	-	-
26	998.16	695.97	450.96	-	-
27	987.01	668.33	459.64	562.26	748.49

Sentezlenen zeolitlerin morfolojik yapıları, SEM görüntüleri ile EK B-1 bölümünde verilmiştir. Zeolit-X içeren denemelerin literatür ile uyumlu olarak oktahedral yapıda oldukları belirlenmiştir. Zeolit-P'nin ise aykırı küresel (pseudo-spherical) morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.

Huo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, sentez koşullarının kontrol edilmesiyle elmas, kaktüs ve yün topu benzeri farklı morfolojiye sahip Zeolit-P kristallerinin meydana gelebileceğini söylemişlerdir [154]. Morfolojiyi etkileyen en önemli parametrenin SiO₂/Al₂O₃ oranı olduğunu belirlemişlerdir. Zubowa (2008) ise oluşan farklı morfolojinin jel kompozisyonuna (alkalinite, Si/Al oranı) ve kristalizasyon koşullarına (süre) bağlı olduğunu belirtmiştir [155]. Şekil 8.6'de b ile gösterilen yapı bazı araştırmacılar

tarafından ‘kaktüs benzeri’ [154] olarak tanımlanırken, bazı araştırmacılar tarafından ‘aykırı küresel morfoloji’ (pseudo-spherical) olarak tanımlanmıştır [155], [156].



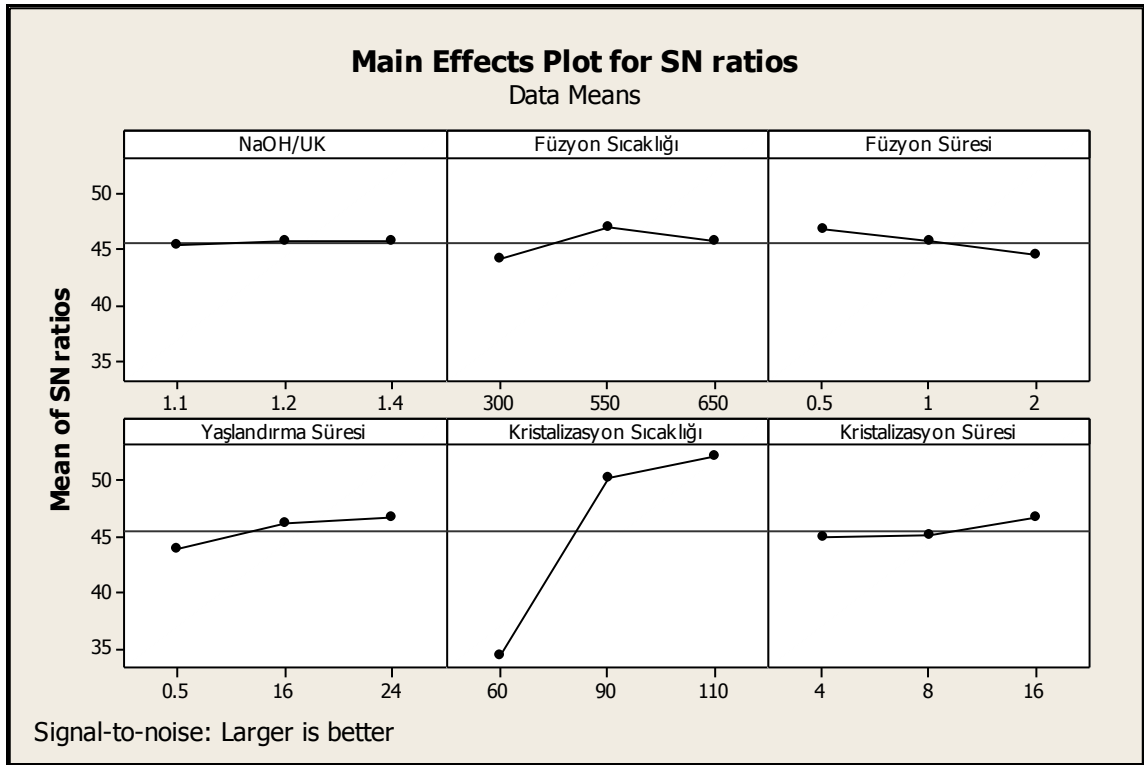
Şekil 8. 6 Farklı morfolojide Zeolit-P kristalleri a) elmas, b) kaktüs ve c) yün topu [154]

Taguchi deneysel tasarımında, tasarım çerçevesinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçların değerlendirilmesi için en iyi faktör seviyelerinin belirlenmesinde kullanılan temel araçlardan birisi her parametre için elde edilen S/N ana etki grafiğidir. Yüzey alanına etki eden parametrelere (NaOH/UK, füzyon sıcaklığı, füzyon süresi, yaşlandırma süresi, kristalizasyon sıcaklığı, kristalizasyon süresi) ait S/N oranları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu grafikte her bir parametrenin maksimum yüzey alanı elde etmedeki etkisi görsel olarak ifade edilmektedir. Bu grafik yine MINITAB istatistik programı kullanılarak çizilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çizilen S/N için ana etki grafiği Şekil 8.7’ de verilmiştir. Ayrıca Çizelge 8.6’da elde edilen S/N tepki çizelgesi verilmiştir. Delta maksimum ve minimum değerler arasındaki farkı, rank ise değişkenlerin önem sırasını ifade etmektedir.

Çizelge 8. 6 TFH denemelerinde elde edilen ürünlerin yüzey alanı için S/N oranları

Seviye	A	B	C	D	E	F
1	45.36	44.07	46.73	43.81	34.34	44.97
2	45.72	46.98	45.62	46.16	50.28	45.11
3	45.67	45.70	44.39	46.79	52.13	46.67
Delta	0.35	2.91	2.34	2.98	17.79	1.70
Rank	6	3	4	2	1	5

Çizelge 8.6’daki verilerden optimum koşulların ($A_2B_2C_1D_3E_3F_3$) kombinasyonu ile gerçekleşeceği görülmektedir. NaOH/Uçucu kül oranı 1.2/1, füzyon sıcaklığı 550 °C, füzyon süresi 0.5 saat, yaşlandırma süresi 24 saat, kristalizasyon sıcaklığı 110 ° C ve kristalizasyon süresi 24 saat olduğunda, elde edilen Zeolit-X’in yüzey alanının en yüksek değere ulaşacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 8. 7 TFH ürünlerinin yüzey alanı için S/N değerleri ana etki grafiği

NaOH/Uçucu Kül Oranının Yanıt Değişkenine Etkisi

Uçucu kül, NaOH ile ısıtılma tabi tutulduğunda, karışımdaki NaOH uçucu külde yer alan Si ve Al bileşiklerini, çözünabilir silikat ve alüminat tuzlarına dönüştürmek için aktivasyon ajanı olarak görev yapmaktadır. Ayrıca hidrotermal proseste zeolit oluşumu sırasında Na iyonları ikincil yapı birimlerinin stabilize edilmesinde rol almaktadır [98], [65]. Şekil 8.7’de görüldüğü gibi yüzey alanına etki eden parametreler için NaOH/uçucu kül oranı incelendiğinde, NaOH/uçucu kül oranı 1.2/1 iken en yüksek yüzey alanı elde edilmiştir.

Sentezlenen ürünün yüzey alanında meydana gelen farklılıklar NaOH/uçucu kül oranının artmasıyla çözünen silisyum ve alüminyum bileşiklerinin oranında meydana gelen farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Füzyon Sıcaklığının Yanıt Değişkenine Etkisi

Füzyon sıcaklığı, elde edilen zeolit kristallerinin özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Uçucu külde bulunan Si ve Al bileşiklerinin, suda çözünabilir silikat ve alüminat tuzlarının oluşumu için gerekli reaksiyonların tamamlanması, elde edilecek

zeolitin kristalinitesini, dolayısıyla yüzey alanını etkilediğinden mutlaka optimum koşulunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu sıcaklık değeri uçucu külün kaynağına göre farklılık gösterebilmektedir. Füzyon sıcaklığının yüzey alanı üzerine etkisi değerlendirildiğinde 300 °C’de en düşük yüzey alanı elde edilirken 550°C’de en yüksek yüzey alanı değerine ulaşılmıştır (Şekil 8.7).

Füzyon Süresinin Yanıt Değişkenine Etkisi

Füzyon süresi de elde edilen zeolit kristallerinin özelliklerini etkilemektedir. Sürenin kısa tutulması, suda çözünebilir silikat ve alüminat tuzlarının oluşumu için gerekli reaksiyonların tamamlanamamasına neden olurken, sürenin gereğinden fazla uzun olması, oluşan zeolitin kristal yapısının bozulmasına sebep olmaktadır.

0.5, 1 ve 2 saat olmak üzere çalışılan farklı füzyon sürelerinin yüzey alanı üzerine etkisi incelendiğinde füzyon süresinin artmasıyla yüzey alanı değerlerinin azaldığı görülmüş ve en yüksek değerin 0.5 saat süreyle gerçekleştirilen füzyon süresinde elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 8.7).

Yaşlandırma Süresinin Yanıt Değişkenine Etkisi

Yaşlandırma süresi ise, kristal çekirdeğin büyümesine etki etmektedir. Yaşlandırma adımı, kristalizasyon süresini azaltabilmektedir [98]. Yaşlandırma süresi füzyon süresinin tersine, sürenin artmasıyla yüzey alanının yükselmesine neden olmaktadır. En yüksek yüzey alanına 24 saatlik yaşlandırma süresinde ulaşılmaktadır (Şekil 8.7).

Kristalizasyon Sıcaklığının Yanıt Değişkenine Etkisi

Kristalizasyon, zeolitin kristal iskeletinin olduğu procestir ve yüksek sıcaklıklarda kristalizasyon hızı artmaktadır. ANOVA analizi sonucunda kristalizasyon sıcaklığı, önemli olarak belirlenen tek faktördür.

Kristalizasyon sıcaklığının artmasıyla yüzey alanı değeri de artış göstermektedir. Özellikle 60 °C’den 90 °C’ye çıkıldığında oldukça yüksek bir artış meydana geldiği görülmektedir. 110 °C’de ise en yüksek yüzey alanı değerine ulaşılmıştır (Şekil 8.7).

Kristalizasyon Süresinin Yanıt Değişkenine Etkisi

Kristalizasyon süresi, zeolit kristallerinin oluşması için gerekli olmakla birlikte bu sürenin gereğinden uzun olması zeolit iskeletinde bozulmaya ve yüzey alanının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca önceki çalışmalar, kristalizasyon süresinin uzun olmasının Zeolit-X'in Zeolit-P'ye dönüşmesine sebep olduğunu göstermektedir [157]. 16 saatlik kristalizasyon süresi ile en yüksek yüzey alanı değerine ulaşılmıştır (Şekil 8.7).

ANOVA Analizi

Tasarlanan deneylerden elde edilen yüzey alanı verileri MINITAB istatistik programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve elde edilen Varyans Analizi (ANOVA) sonuçları Çizelge 8.7'de verilmiştir.

F değeri, hangi faktörlerin önemli olduğunu belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Hesaplanan F değeri, istenilen güven sınırındaki kritik F değerinden büyük ise faktörün önemli olduğu kabul edilmektedir [158].

Gerçekleştirilen ANOVA analizi sonuçlarına göre F kritik değerinin altında olan faktörler birleştirilmiştir. Etkisiz faktörlerin birleştirilmesi şiddetle önerilen bir uygulamadır. Aksi halde olması gerekenden daha yüksek tahminler yapılır [158]. % 95 anlamlılık düzeyinde, F değeri EK C-1'de yer alan F tablosundan 3.74 olarak bulunmuştur. 3.74 değerinin üzerinde elde edilen deneysel F değeri sadece kristalizasyon sıcaklığında elde edilmiş ve 110 °C'nin en yüksek yanıt değişkeni değerini verdiği görülmüştür. Sadece etkili olan kontrol faktörünün yanıt değişkenine olan yüzde katkısı hesaplanarak Çizelge 8.8'de verilmiştir.

Çizelge 8. 7 TFH denemelerinde elde edilen ürünlerin ANOVA sonuçları (S/N)

Değişkenlik Kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p	SS'	Katkı yüzdesi (%)
A	2	0.66	0.66	0.33	0.01	0.98	-43.51	-2.02
B	2	38.38	38.38	19.19	0.87	0.44	-5.79	-0.27
C	2	24.60	24.60	12.29	0.56	0.58	-19.57	-0.91
D	2	44.42	44.42	22.21	1.01	0.39	0.25	0.01
E	2	1721.39	1721.39	860.69	38.97*	0	1677.22	77.84
F	2	15.97	15.97	7.99	0.36	0.70	-28.20	-1.31
Hata	14	309.19	309.19	22.08				
Toplam	26	2154.62						

Çizelge 8.8’de dikkat edilmesi gereken bir diğer unsur ise parametrelerin deneye katkı yüzde oranlarıdır. Kristalizasyon sıcaklığının deneye katkı oranı % 78.22 olup deneyde % 21.78’lik bir hata katkı payı olduğu gözlemlenmektedir. Taguchi metodunda, ANOVA analizinde ortaya çıkan hatalar, kontrol edilemeyen faktörlerin etkisi olarak tanımlamaktadır [159].

Çizelge 8. 8 TFH denemelerinde elde edilen ürünlerin birleştirilmiş ANOVA sonuçları (S/N)

Değişkenlik Kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p	SS'	Katkı yüzdesi (%)
E	2	1721.39	1721.39	860.69	38.97	0	1685.29	78.22
Birleştirilmiş hata	(24)	(433.23)	(433.23)	(18.05)				(21.78)
Toplam	26	2154.62						

* %0.05 anlam düzeyinde etkili olan kontrol faktörü

Tahmin edilen yüzey alanı değeri aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir.

$$\mu = T + (A_2 - T) + (B_2 - T) + (C_1 - T) + (D_3 - T) + (E_3 - T) + (F_3 - T) \quad (8.1)$$

T, S/N oranının ortalaması olup, N ise deney sayısı olarak ifade edilmektedir.

$$T = \frac{\sum \text{BET}}{N} = \frac{1230.73}{27} = 45.58 \quad (8.2)$$

Sadece etkili kontrol faktörü dikkate alınarak belirlenen tahmini yüzey alanının S/N değeri,

$$\mu = 52.13 - (1 - 1) * 45.58 = 52.13 \text{ db} \quad (8.3)$$

olarak hesaplanmıştır. Alkali füzyon yöntemi ile elde edilen zeolitlerin tahmin edilen yüzey alanı 404.11 m²/g'dır.

8.2.2.2 Taguchi Metoduyla Uçucu Külden Ultrasonik Destekli Alkali Füzyon Yöntemi ile Zeolit-X Sentezi

Ultrasonik destekli alkali füzyon yönteminde de yanıt değişkeni olarak BET yüzey alanı kullanılmıştır. Yapılan deneysel tasarımın amacı en yüksek yüzey alanına sahip ürünü elde etmek olduğu için en büyük en iyi yaklaşımı kullanılmıştır. Çizelge 8.9'da ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemiyle Taguchi metodu kullanılarak, L27 (3⁸) ortogonal dizisine göre elde edilen kristal fazlar ve yüzey alanı değerleri verilmiştir.

Alkali füzyon yöntemiyle 60 °C'de herhangi bir zeolitik ürün elde edilemezken yaşlandırma aşamasında ultrasonik desteğin kullanılmasıyla 60 °C'de zeolit oluşumu elde edilmiştir (TFUH-1 ve TFUH-24). TFUH-1 nolu denemede Zeolit-X'in yanında Zeolit Upsilon oluşmuştur. TFUH-24 nolu denemede ise Zeolit-X ve Filipsit kristallerinin oluşmaya başladığı belirlenmiştir. Fakat oluşan zeolitik faz yüzdesinin az olması nedeniyle yüzey alanı ticari zeolite göre oldukça düşüktür.

90 °C'de gerçekleştirilen 2 denemede ise herhangi bir zeolitik oluşum elde edilememiştir (TFUH-8 ve TFUH-15).

Oluşan Zeolit-X yüzdesinin artmasıyla yüzey alanı da artarak ticari olarak kullanılan Zeolit-X'in yüzey alanına yaklaşmıştır (Çizelge 8.9).

Çizelge 8. 9 TFUH denemelerinde elde edilen zeolit tipi ve yüzey alanı değerleri

DENEY NO	ZEOLİT-X	ZEOLİT-P1	BET (m ² /g)	DENEY NO	ZEOLİT-X	ZEOLİT-P1	BET (m ² /g)
1	X	-	120.34	15	-	-	45.98
2	X	-	83.73	16	X	-	354.88
3	X	X	333.04	17	-	-	65.29
4	-	-	77.78	18	X	-	503.82
5	X	-	298.33	19	X	X	247.66
6	X	X	465.97	20	X	X	290.29
7	-	-	46.71	21	-	-	48.75
8	-	-	49.43	22	X	-	545.66
9	X	X	469.06	23	X	-	467.12
10	X	-	427.70	24	X	-	101.14
11	-	-	31.63	25	X	-	399.66
12	X	-	354.63	26	X	-	354.39
13	X	-	345.53	27	-	-	78.25
14	-	-	130.47				

Zeolitik fazın oluşumu, XRD analizlerinin yanı sıra FT-IR ve SEM analizleri ile de karakterize edilmiştir. Her bir deneme için elde edilen FT-IR sonuçları Çizilge 8.10'da verilmiştir. Zeolit oluşan tüm denemelerde fonksiyonel bağların oluştuğu, amorf fazlarda (TFUH- 4, 7, 8, 11, 14, 15, 17, 21, 27) ise eksik fonksiyonel bağların olduğu görülmektedir.

Çizelge 8. 10 TFUH denemelerinde elde edilen ürünlerin FT-IR analizi sonuçları

	İÇ TETRAHEDRA BAĞLARI			DIŞ BAĞLAR	
	Asimetrik gerilme (Si-O-Si), T-O gerilmesi (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (Si-O-Al) O-T-O grubu (cm ⁻¹)	T-O eğilme (Si-O-Al) (cm ⁻¹)	Çift halka (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (cm ⁻¹)
Genel zeolitler	1250-920	720-650	500-420	650-500	870-750
Ticari Zeolit X	972	665	458	558	743
1	1000.54	669.58	443.56	567.24	724.38
2	1004.93	693.69	459.08	560.00	772.60
3	991.78	668.82	451.76	557.80	744.10
4	1000.54	668.01	454.98	-	-
5	991.43	667.96	458.88	557.80	744.10
6	985.20	668.05	458.97	561.71	749.83
7	1002.73	692.01	446.99	-	-
8	1002.73	692.13	447.04	-	-
9	989.58	668.07	463.04	562.47	750.89
10	989.39	667.76	459.16	562.69	741.91
11	1002.73	692.27	455.13	562.19	-
12	983.01	667.20	449.11	562.72	748.34
13	987.39	665.95	459.22	561.86	741.91
14	993.97	691.20	451.14	-	-
15	1002.73	694.95	446.92	-	-
16	983.01	665.07	462.82	562.91	733.15

Çizelge 8.10 TFUH denemelerinde elde edilen ürünlerin FT-IR analizi sonuçları
(devamı)

	İÇ TETRAHEDRA BAĞLARI			DIŞ BAĞLAR	
	Asimetrik gerilme (Si-O-Si), T-O gerilmesi (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (Si-O-Al) O-T-O grubu (cm ⁻¹)	T-O eğilme (Si-O-Al) (cm ⁻¹)	Çift halka (cm ⁻¹)	Simetrik gerilme (cm ⁻¹)
17	998.35	689.31	443.32	-	-
18	985.20	666.91	459.30	560.0	744.10
19	991.78	664.78	462.80	560.07	798.90
20	989.58	665.16	462.79	559.75	744.10
21	1004.93	693.69	455.49	-	-
22	980.82	667.33	459.04	562.43	750.68
23	978.63	665.83	459.31	560.21	748.13
24	993.97	667.39	447.14	581.91	730.95
25	983.01	665.64	459.18	559.71	748.14
26	985.20	664.29	462.83	557.80	746.30
27	1000.54	695.61	443.35	-	-

27 denemeye ait SEM görüntüleri EK-B-2’de verilmiştir. Alkali füzyon yöntemiyle sentezlenen örneklerde olduğu gibi ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemi ile elde edilen zeolitlerin morfolojik yapıları, SEM görüntüleri ile oktahedral morfolojiye sahip Zeolit-X ve aykırı küresel (pseudo-spherical) morfolojiye sahip olan Zeolit-P kristallari ile tanımlanmıştır.

Ultrasonik destekli yaşlandırma adımı, TFUH-3 nolu denemede, aykırı küresel yapıdaki Zeolit-P kristallari, oktahedral Zeolit-X kristallari, plaka-benzeri morfolojiye sahip yapıların oluşturduğu top benzeri kümelerden meydana gelen yeni hiyerarşik tip Zeolit-X kristallerinin oluşmasına neden olmuştur (Şekil 8.8).

Hiyerarşik morfolojide zeolit sentezi, uygun hale getirilmiş farklı boyutlardaki mikro, mezo ve makro gözeneklerin varlığı nedeniyle genellikle zeolitlerde bulunan mikro gözeneklerin neden olduğu difüzyonel kısıtlar ve kütle transferi kısıtlamaları problemlerinin potansiyel çözümüne sahip olmaları nedeniyle son yıllarda hem teknolojik hem de bilimsel alanda büyük bir ilgi uyandırmaktadır.



Şekil 8. 8 TFUH-3’de yer alan morfolojik yapılar

Yapılan son çalışmalar, hiyerarşik zeolitlerin geniş dış yüzey alanına sahip olduğunu, dolayısıyla daha fazla aktif bölgenin bulunmasının, verimin artmasına neden olması nedeniyle, ilgi çekici uygulama alanlarını geliştirdiği belirtilmektedir [160].

Herhangi bir ilave katkı maddesi ya da ek sentez işlemi gerekmeksizin uçucu külden kendiliğinden sentezlenen hiyerarşik Zeolit-X, pek çok araştırmacı tarafından açıklanan fiziksel ya da kimyasal karmaşık sentez yöntemleri [161], [162] ile kıyaslandığında oldukça avantajlıdır.

Yeni morfolojik yapıdaki Zeolit-X oluşumunu neyin yönlendirdiği tam olarak anlaşılamamasına rağmen, ana çözeltiden filtrelenen ve depolimerizasyon ve kondenzasyon prosesleri sırasında ortaya çıkan ikincil yapı birimlerinin rekabetçi adsorpsiyonunun sürücü kuvvet olduğu düşünülmektedir. Ayrıca metal halidlerin ya da diğer uçucu olmayan parçacıkları (füzyon işlemiyle elde edilen uçucu kül kaynaklı) yeni özelliklere sahip ürün oluşumunu başlatabilmektedir [163].

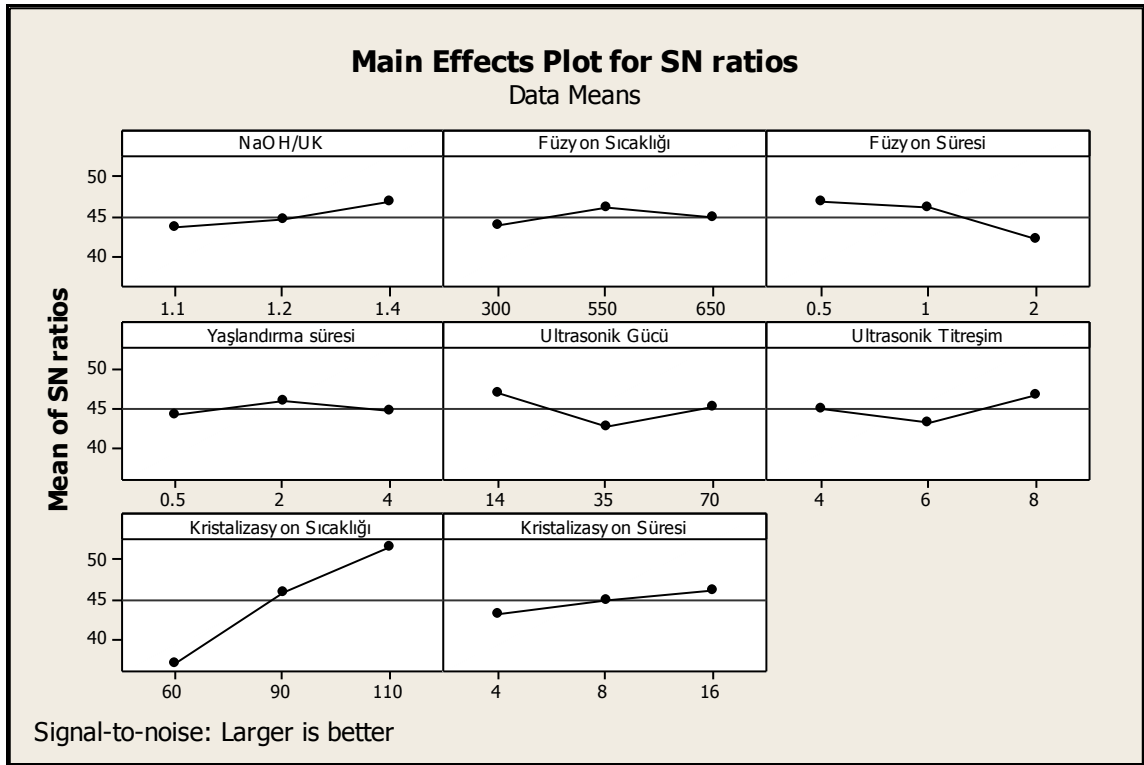
Yüzey alanına etki eden parametrelere (NaOH/UK, füzyon sıcaklığı, füzyon süresi, yaşlandırma süresi, ultrases gücü, ultrases titreşim periyodu, kristalizasyon sıcaklığı,

kristalizasyon süresi) ait S/N oranları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çizelge 8.11’de elde edilen S/N tepki çizelgesi verilmiştir.

Çizelge 8. 11 TFUH denemelerinde elde edilen ürünlerin S/N oranları

Seviye	A	B	C	D	E	F	G	H
1	43.54	43.89	46.68	44.19	46.87	44.97	37.02	43.33
2	44.59	46.14	46.13	45.88	42.68	43.11	46.09	45.15
3	46.67	44.77	41.99	44.73	45.25	46.72	51.70	46.31
Delta	3.13	2.25	4.69	1.69	4.20	3.62	14.68	2.98
Rank	5	7	2	8	3	4	1	6

Çizelge 8.11’deki verilerden optimum koşulların ($A_3B_2C_1D_2E_1F_3G_3H_3$) kombinasyonu ile gerçekleşeceği görülmektedir. NaOH/Uçucu kül oranı 1.4/1, füzyon sıcaklığı 550 °C, füzyon süresi 0.5 saat, yaşlandırma süresi 16 saat, ultrases gücü 14, ultrases titreşimi 8, kristalizasyon sıcaklığı 110 °C ve kristalizasyon süresi 24 saat olduğunda W, elde edilen Zeolit X’in yüzey alanının en yüksek değere ulaşacağı sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre çizilen S/N için ana etki grafiği Şekil 8.9’da verilmiştir.



Şekil 8. 9 TFUH ürünlerin yüzey alanı için S/N değerleri ana etki grafiği

Zeolit Sentezi Üzerine Ultrasesin Etkisi

Ultrasesin kristalizasyon prosesinden önce ön işlem olarak kullanılması, kristal büyümeyi doygun ortamda kontrol etmesi nedeniyle son derece önemlidir. Ultrasesin yaşlandırma prosesine uygulanması aşağıdaki etkilere neden olmaktadır;

- Çözünebilir silikat parçacıklarının konsantrasyonunu artırarak zeolit kristal büyüme hızını arttırmaktadır. Ultrases, silikat parçacıklarının depolimerizasyon-polimerizasyon dengesini 2 yolla etkilemektedir. İlki, akustik kavitasyon nedeniyle sıcaklığın yükselmesi, ikincisi ise zeolit oluşumu için gerekli çözünebilir silikat miktarının artmasıdır.
- Ayrıca, ultrases sonucu oluşan baloncuklar, kristal büyümesi için çekirdek gibi hareket eder ve zaten ortamda yer alan çekirdekleri parçalayarak çekirdek sayısını artırır. Bu durum, indüksiyon periyodunun ve kristalizasyon süresinin azalmasına ayrıca kristalinitenin artmasına neden olmaktadır.

- Ultrases, katı-sıvı sisteminden geçen bir akustik buhar sağlamaktadır (mikrojet). Bu nedenle oluşan karıştırma etkisi difüzyon tabakasının kalınlığını azaltır ve kütle transferi artar. Bu nedenle, kristal büyüme hızını artırır.
- Akustik kavitasyon, sıcaklığı artırarak ve katı yüzeyde baloncuk oluşturarak, kristal çekirdeğinin Gibbs serbest enerjisini düşürür. Gibbs serbest enerjisindeki azalma kristal çekirdeklerini aglomerasyondan korur ve etkin bir şekilde dağılmalarını sağlar [164].

ANOVA Analizi

Taguchi metoduyla tasarlanan ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemi sonuçları MINITAB istatistik programı kullanılarak istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve elde edilen ANOVA sonuçları Çizelge 8.12’de verilmiştir.

Çizelge 8. 12 TFUH denemelerinde elde edilen ürünlerin ANOVA sonuçları (S/N)

Değişkenlik Kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p	SS'	Katkı yüzdesi (%)
A	2	45.55	45.55	22.78	0.64	0.548	-25.73	-1.49
B	2	23.04	23.04	11.52	0.32	0.731	-48.24	-2.79
C	2	118.21	118.21	59.11	1.66	0.239	46.93	2.72
D	2	13.37	13.37	6.68	0.19	0.832	-57.91	-3.36
E	2	80.66	80.66	40.33	1.13	0.361	9.38	0.54
F	2	58.87	58.87	29.44	0.83	0.466	-12.41	-0.72
G	2	987.7	987.70	493.85	13.86*	0.001	916.42	53.14
H	2	40.64	40.64	20.32	0.57	0.583	-30.64	-1.78
Hata	10	356.40	356.40	35.64				
Toplam	26	1724.45						

ANOVA analizi sonuçları incelendiğinde kristalizasyon sıcaklığının önemli olduğu ve 110 °C’de en yüksek yanıt değişkeni değerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Dolayısıyla birleştirilmiş faktörler ve ANOVA analizi sonucu Çizelge 8.13’te verilmiştir.

Kristalizasyon sıcaklığının deneye katkı oranı % 53.72 olarak hesaplanmıştır. Kontrol edilemeyen faktörlerin deneyde oluşturduğu hata katkı payının ise % 47.28 olduğu gözlemlenmektedir. Bu yöntemde kontrol edilemeyen faktörlerin etkisi daha fazla hissedilmektedir.

Çizelge 8. 13 TFUH denemelerinde elde edilen ürünlerin birleştirilmiş ANOVA sonuçları

Değişkenlik Kaynağı	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p	SS'	Katkı yüzdesi (%)
G	2	987.70	987.70	493.85	13.86	0.001	926.30	53.72
Birleştirilmiş Hata	24	(736.75)	(736.75)	(30.69)				(47.28)
Toplam	26	1724.45						

Tahmin edilen yüzey alanı değeri ise aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir.

$$\mu = T + (A_2 - T) + (B_2 - T) + (C_1 - T) + (D_3 - T) + (E_3 - T) + (F_3 - T) + (G_3 - T) + (H_3 - T) \quad (8.4)$$

T, ortalama S/N oranı olup, N ise deney sayısı olarak ifade edilmektedir.

$$T = \frac{\sum BET}{N} = \frac{1213.19}{27} = 44.93 \quad (8.5)$$

Tahmin edilen yüzey alanı S/N için,

$$\mu = 51.70 - (1 - 1) * 44.93 = 51.70 \text{ db} \quad (8.6)$$

olarak hesaplanmıştır. Alkali füzyon yöntemi ile elde edilen zeolitlerin tahmin edilen yüzey alanı 384.59 m²/g’dır.

* %0.05 anlam düzeyinde etkili olan kontrol faktörü

8.2.3 Optimum Koşullarda Elde Edilen Zeolit-X'in Karakterizasyonu

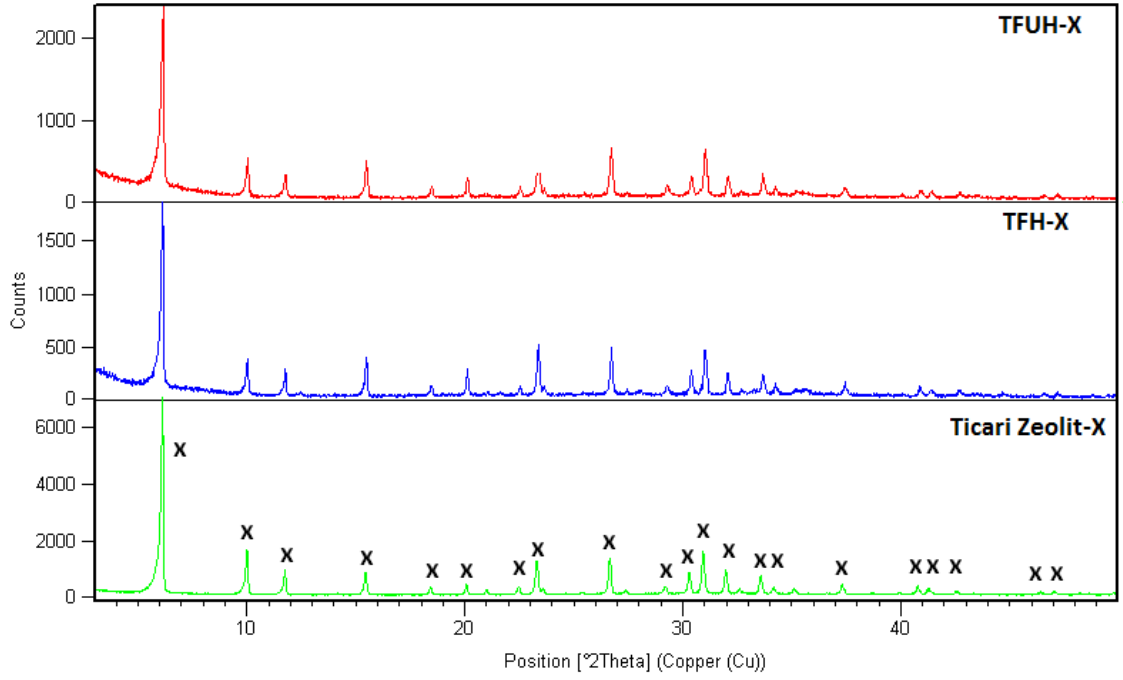
Alkali füzyon ve ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemlerinin, Taguchi metodu ile belirlenen optimum koşullarında (Çizelge 8.14) sentezlenen zeolitlerin karakterizasyonu XRD, SEM, FT-IR, TG-DTA, yüzey alanı ve mikro gözeneklilik analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8. 14 Her iki yöntem için belirlenen optimum koşullar

	TFH OPTİMUM	TFUH OPTİMUM
NaOH/UK (g/g)	1.2/1	1.4/1
Füzyon Sıcaklığı (°C)	550	550
Füzyon Süresi (h)	0.5	0.5
Yaşlandırma Süresi (h)	24	2
Güç (W)	-	14
Ultrasonik Titreşim Periyodu	-	8
Krist. Sıcaklığı (°C)	110	110
Krist. Süresi (h)	16	16

8.2.3.1 XRD Analizi Sonuçları

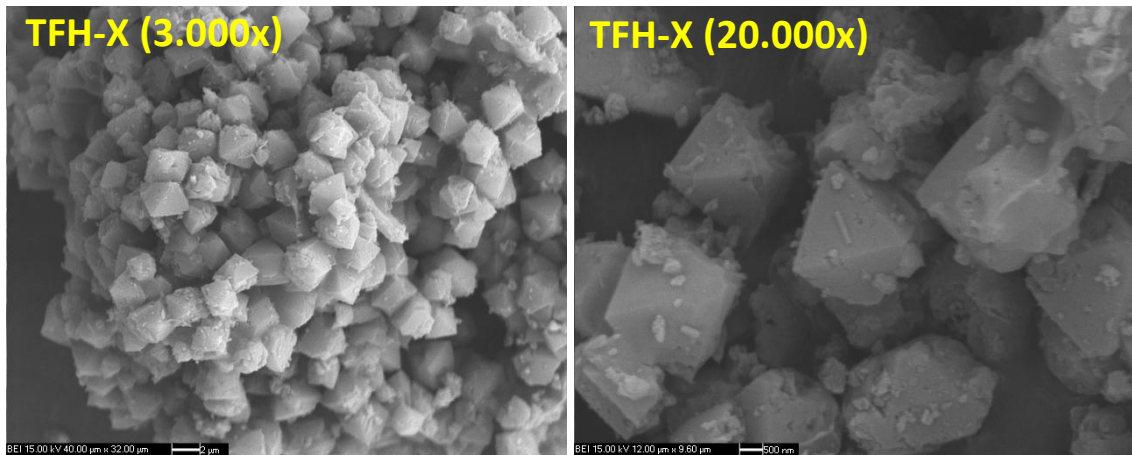
Çizelge 8.14'te verilen optimum koşullarda sentezlenen Zeolit-X örneklerinin ve ticari Zeolit-X'in XRD difraktogramları Şekil 8.10'de verilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen ürünlerin ve ticari Zeolit-X'in kristal yapısının, ICDD veritabanında yer alan 00-38-0237 nolu PDF kartı ile eşleştiği Hanawalt metoduna göre belirlenmiştir. En büyük kırınım şiddetinin ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X için sırasıyla, 6.14°, 6.12° ve 6.13° (2θ) olduğu tespit edilmiştir. Her iki yöntem ile elde edilen Zeolit-X örneklerinin kristal yapısının Ticari Zeolit-X ile birebir aynı olduğu görülmektedir.

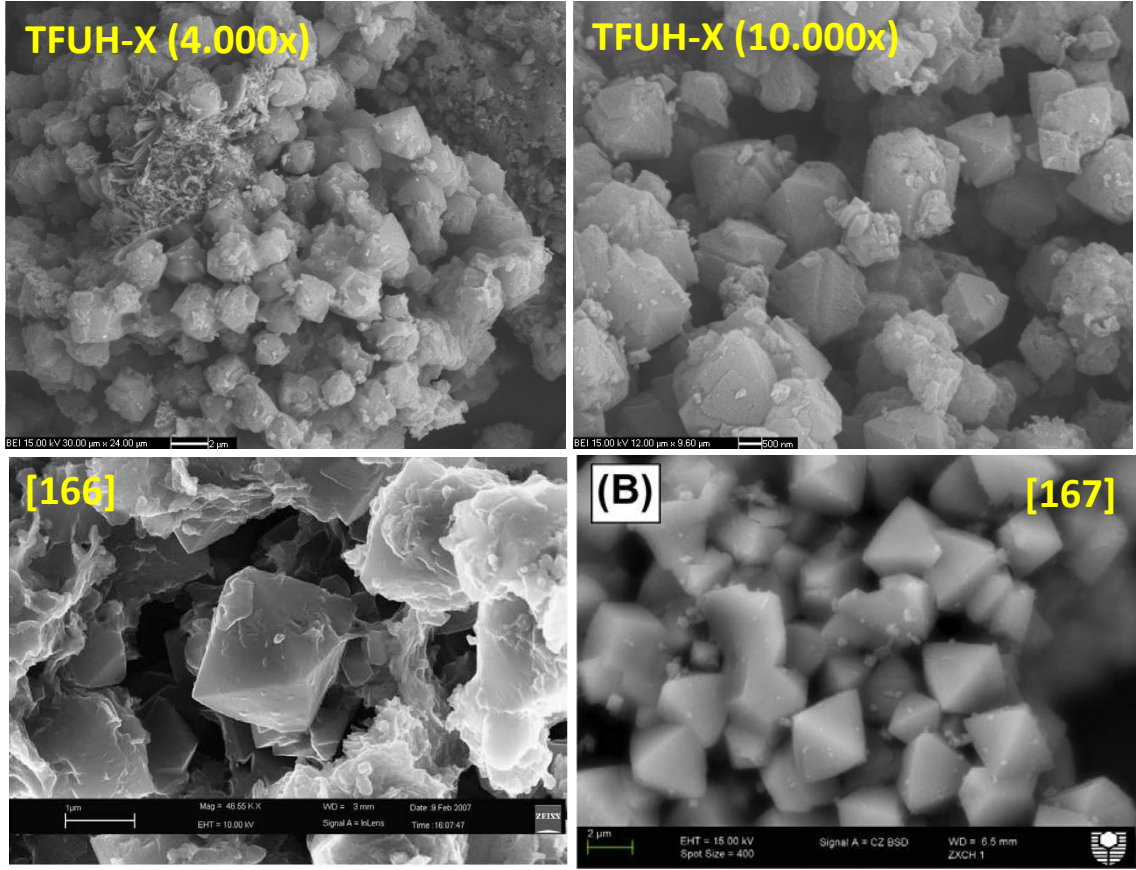


Şekil 8. 10 TFH-X, TFUH-X ve ticari Zeolit-X'in XRD difraktogramları

8.2.3.2 SEM Analizi Sonuçları

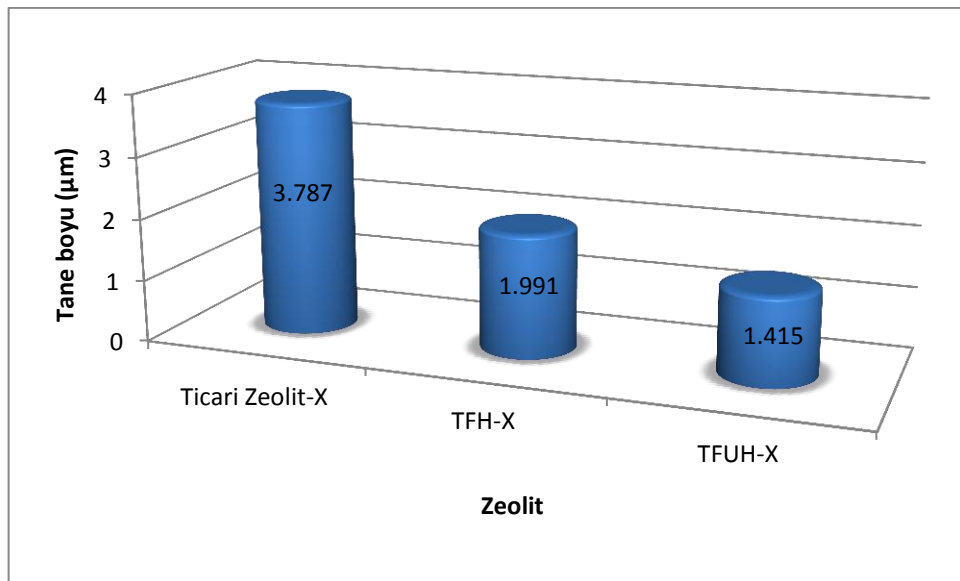
Optimum koşullarda sentezlenen Zeolit-X örneklerinin ve ticari Zeolit-X'in morfolojik yapıları SEM cihazıyla incelenmiştir. Şekil 8.11'de görüldüğü gibi optimum koşullarda elde edilen her iki Zeolit-X örneğinin morfolojik yapısı, sekiz eşkenar üçgeni içeren oktahedralardan oluşmaktadır ve literatürde incelenen Zeolit-X örnekleriyle de uyum içindedir [165].





Şekil 8. 11 TFH-X, TFUH-X ve literatürde yer alan Zeolit X'in SEM görüntüleri

SEM analizi ile elde edilen tane boyutu sonuçları Şekil 8.12'de verilmiştir. Ortalama tane boyutu ticari Zeolit-X için $3.79 \pm 1.56 \mu\text{m}$, TFH-X için $1.99 \pm 0.25 \mu\text{m}$, TFUH-X için ise $1.41 \pm 0.21 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemi ile optimum koşullarda sentezlenen Zeolit-X'in daha küçük tane boyutuna sahip olduğunu göstermektedir.



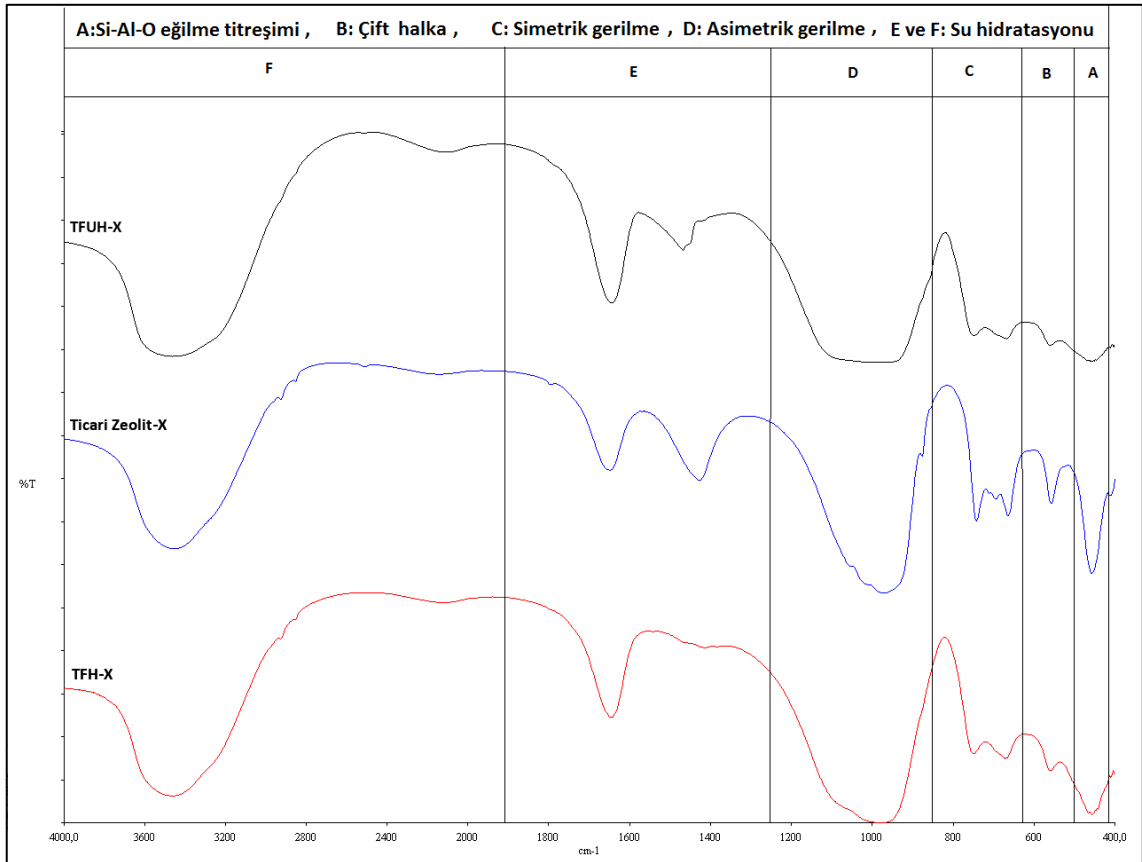
Şekil 8. 12 TFH-X, TFUH-X ve Ticari Zeolit-X'in tane boyutu sonuçları

8.2.3.3 FT-IR Analizi Sonuçları

Optimum koşullarda sentezlenen Zeolit-X örneklerinin ve ticari Zeolit-X'in FT-IR spektrumları Şekil 8.13'te verilmiştir.

TFH-X, TFUH-X ve ticari Zeolit-X örneklerinde iç tetradedralardan kaynaklanan ve sırasıyla 983, 987 ve 972 cm^{-1} 'de yer alan fonksiyonel bağlar T-O (Si-O-Si) asimetrik gerilme titreşimlerini ifade etmektedir. Simetrik gerilme bantları O-T-O (Si-O-Al) ise 672, 668 ve 665 cm^{-1} dalga sayıları ile görülmektedir. Genel olarak gerilme bantları, iskelet yapısında yer alan Si-Al kompozisyonuna karşı hassastır. Tetrahedral alüminyum atomlarının sayısının artmasıyla daha düşük frekansa kayarlar [165]. Her 3 Zeolit-X örneğinde de 458 cm^{-1} 'de bulunan eğilme bantları T-O (Si-O-Al) grubunu temsil etmektedir.

TFH-X, TFUH-X ve Ticari Zeolit-X örnekleri için dış bağlardan kaynaklanan ve 550, 557 ve 558 cm^{-1} dalga sayısında görünen bant, çift 6'lı halka (D6R)'yı işaret etmektedir. 750, 748 ve 712 cm^{-1} 'de yer alan fonksiyonel grup ise simetrik gerilmeyi temsil etmektedir.



Şekil 8. 13 TFH-X, TFUH-X ve Ticari Zeolit-X'in FT-IR spektrumu

H₂O'nun varlığını ise 1644, 1644 1648 cm⁻¹ dalga sayılarında görünen bantlar ile ifade edilmektedir. 3466, 3467 ve 3459 cm⁻¹ bantları ise fajosit yapısının ana bloklarını oluşturan süper kafes ve sodalit kafesinde yer alan hidroksil grubundan kaynaklanmaktadır [168]. Şekil 8.13'ten de görüldüğü gibi elde edilen her iki Zeolit-X örneği de karakteristik FT-IR bantlarını taşımakta ve ticari ürün ile benzer bir spektrum vermektedir.

8.2.3.4 DTA/TG Analiz Sonuçları

Zeolitlerin dehidrasyon ve dekompozisyon prosesleri DTA/TG analizleri ile belirlenmektedir. Genel olarak bir zeolitın TG, DTG ve DTA eğrileri, düşük sıcaklık bölgesinde dehidrasyona bağlı kütle kaybıyla ilişkili endotermik bir değişim, yüksek sıcaklık bölgesinde ise zeolitın farklı bir kristal faza ya da amorf faza geçişini gösteren ekzotermik bir değişim içermektedir [169].

Ticari Zeolit-X ve optimum koşullarda elde edilen Zeolit-X ürünlerinin termal stabilitelerini belirleyebilmek için gerçekleştirilen TG, DTG ve DTA analizi sonuçları EK D'de verilmektedir.

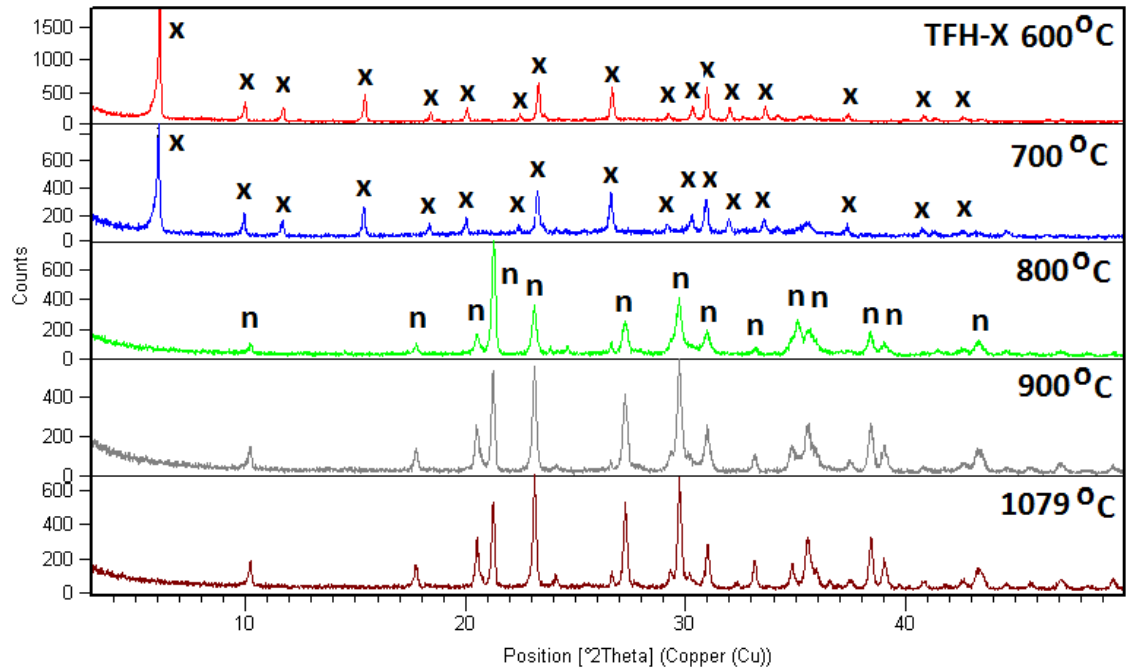
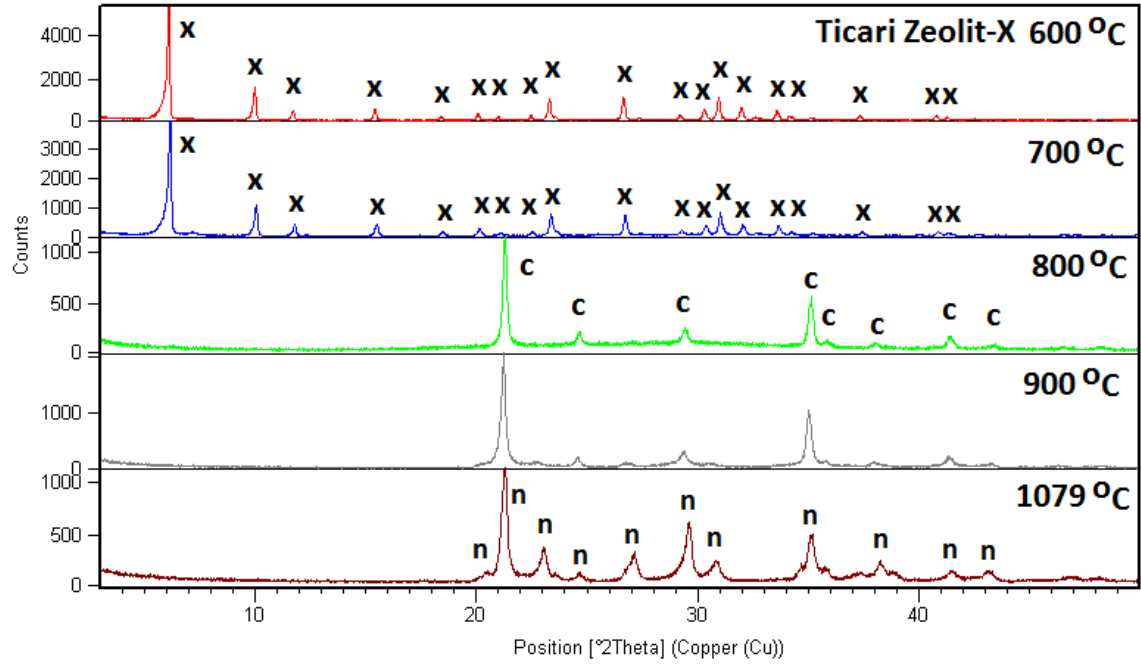
Ticari Zeolit-X'in DTA/TG analiz sonucuna göre, 32.9-500.2 °C aralığında % 21.1' lik kütle kaybı meydana gelmektedir. DTG eğrisi incelendiğinde 165.1 °C'de, 3.5 %/dk'lık hızla oluşan endotermik reaksiyon Zeolit-X'in yüzeyinde ve kanallarında adsorplanan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

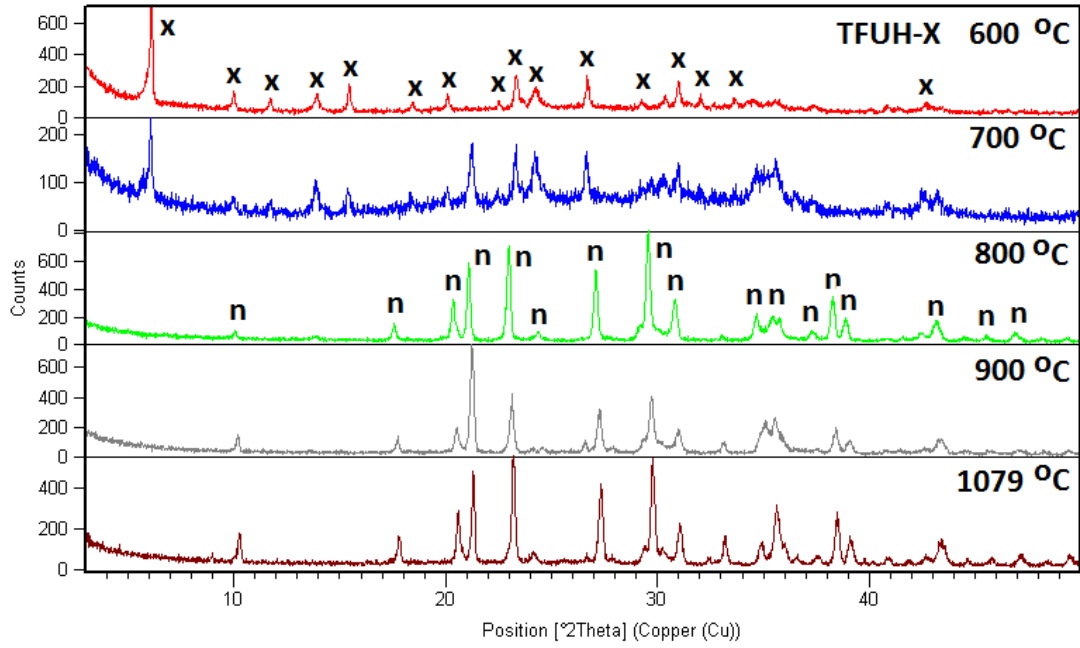
TFH-X'in DTA/TG eğrisi incelendiğinde, 28.0-701.3 °C aralığında % 20.7'lik kütle kaybına uğradığı görülmektedir. DTG eğrisinde 135.4 °C'de yer alan maksimum pik, 3.2 %/dk'lık hızla sahip olan endotermik bir reaksiyonu işaret etmektedir.

TFUH-X ise TFH-X'e benzer bir şekilde 33.0-628.9 °C aralığında % 20.6'lık bir kütle kaybına sahiptir. DTG eğrisinden endotermik reaksiyonun 3.2 %/dk'lık hızla 130.40 °C'de gerçekleştiği görünmektedir.

700 °C'den sonra gerçekleşen ekzotermik reaksiyon çok yavaş gerçekleştiği için TG/DTA termogramında yayvan bir pik elde edilmiştir. Şekil 8.14'te Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X'in kristal yapılarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X'in 700 °C'ye kadar termal olarak stabil olduğu XRD analizleriyle de

belirlenmiştir. Sıcaklık 600 °C'den 700 °C'ye çıktığında pik şiddetlerinde azalma başlamasına rağmen Zeolit-X yapısı korunmaktadır. Ticari Zeolit X, 800 °C'de karnegite 1079 °C'de ise nefeline dönüşmüştür. TFH-X ve TFUH-X ise 800 °C'de nefeline dönüşmektedir.





Şekil 8. 14 Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X'in kristal yapısının sıcaklıkla değişimi (c: kargenit, n: nefelin, x: Zeolit-X)

8.2.3.5 Yüzey Alanı ve Mikro gözeneklilik Analizleri

Mikro gözenekli materyallerin dokusal karakterizasyonun belirlenmesi, adsorpsiyon uygulamalarının modellenmesi için çok önemlidir. Mikro gözenek hacmi ve yüzey alanı, adsorbentlerin iki önemli özelliğidir. Yüzey alanı, adsorbat ve adsorbent arasındaki fiziksel kuvvetlerin gücünü kontrol eden faktörlerden birisidir. Bu kuvvetlerin gücü, adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanan adsorbat miktarını etkilemektedir. Mikro gözenek hacmi ise adsorpsiyon kapasitesini belirlemektedir [170].

Her iki yöneme göre, optimum koşullarda tahmin edilen ve deneysel olarak elde edilen Zeolit-X örneklerinin yüzey alanı değerleri Çizelge 8.15'de verilmiştir. Her iki yöntem ile elde edilen Zeolit-X örneklerinin yüzey alanlarının çok yakın olacağı tahmin edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar tahmin edilen yüzey alanlarından daha yüksek değerlere ulaşıldığını göstermektedir. Tahmin edilen değerler ile paralel olarak alkali füzyon yöntemiyle daha yüksek değere ulaşılmıştır. Sonuçların her ikisi de güven aralığı içinde yer aldığı görülmektedir (α : 0.05).

Çizelge 8. 15 Optimum koşullardaki yüzey alanı değerleri

	YÜZEY ALANI			
	Tahmin edilen (m ² /g)	Deneysel olarak elde edilen (m ² /g)	Deneysel olarak elde edilen (dB)	Güven aralığı (dB)
TFH optimum	404.11	540.09	54.65	43.87-60.39
TFUH optimum	384.59	515.52	54.24	40.93-62.47

Ticari Zeolit-X ve optimum koşullarda elde edilen Zeolit-X ürünlerinin mikro gözeneklilik analiz sonuçları Çizelge 8.16’da, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ise Şekil 8.15’te verilmiştir.

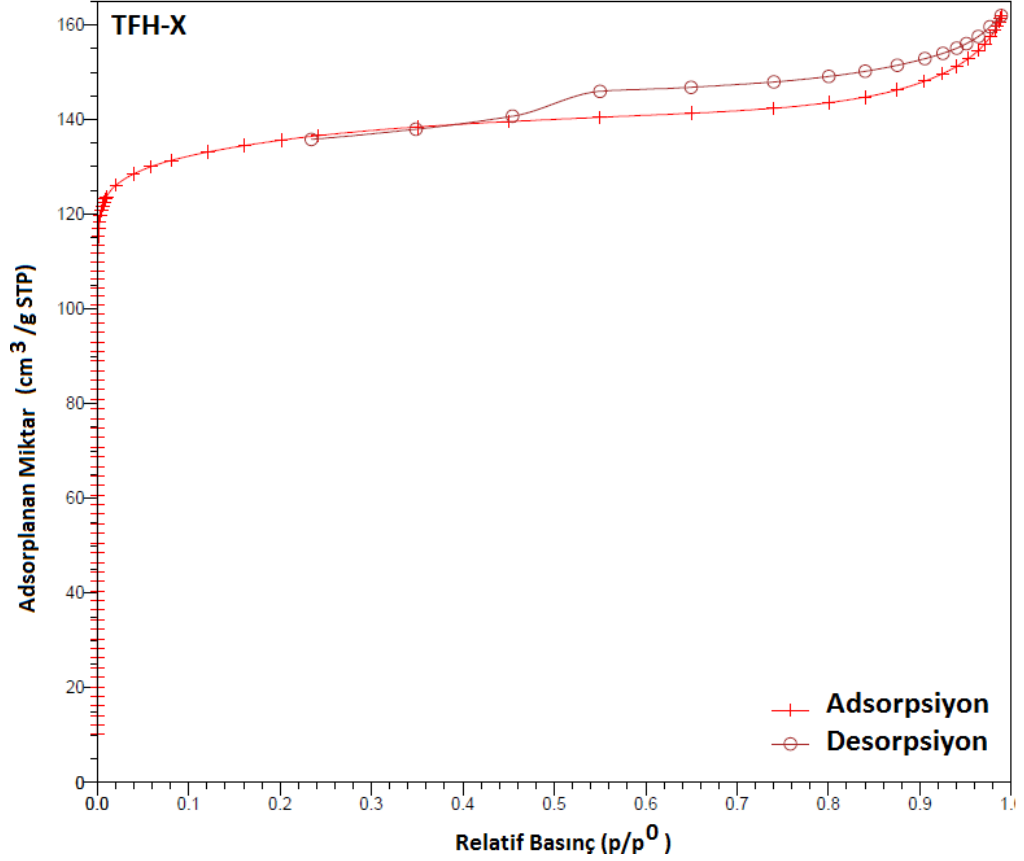
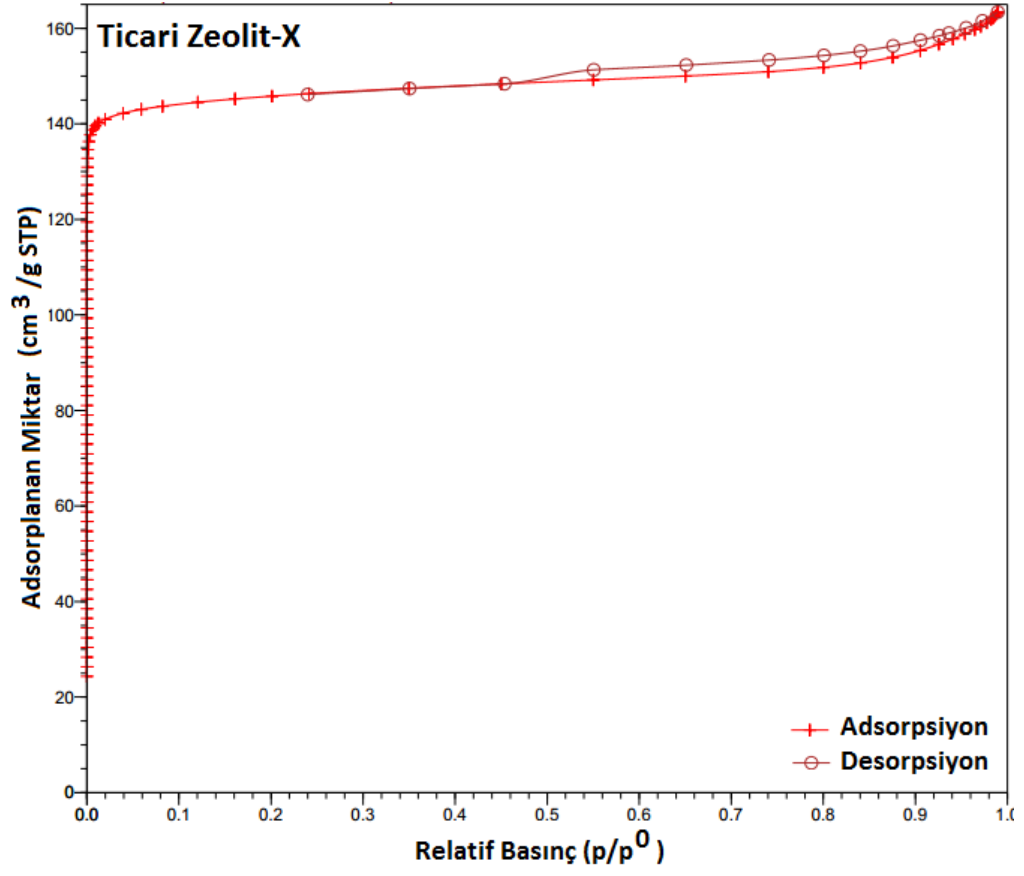
Mikro gözenek genişliği ve mikro gözenek hacim değerleri, HK, DA ve DR gibi farklı modeller ile hesaplanarak karşılaştırmalı olarak Çizelge 8.16’da verilmiştir. HK modeline göre TFH-X, TFUH-X ve Ticari Zeolit-X’in mikro gözenek boyutu sırasıyla, 11.85, 12.17 ve 11.95 Å olarak hesaplanmıştır. DA metoduna göre ise, 13.25, 13.32 ve 13.23 olarak bulunmuştur. Mezo gözenek boyutları (BJH modeline göre) sırasıyla 51.58, 43.87 ve 52.72 Å olarak belirlenmiştir. Mikro gözenek hacimleri incelendiğinde, TFH-X ve TFUH-X örneklerinin Ticari Zeolit-X’e benzer mikro gözenek hacimlerine sahip oldukları görülmektedir. Ancak TFH-X örneği, TFUH-X’e göre Ticari Zeolit-X’e daha yakın bir değerdir. En yüksek mezo gözenek hacmi TFUH-X örneğinde görülmektedir. Elde edilen her iki örnek de Ticari Zeolit-X’ten daha yüksek mezo gözenek hacmine sahiptir.

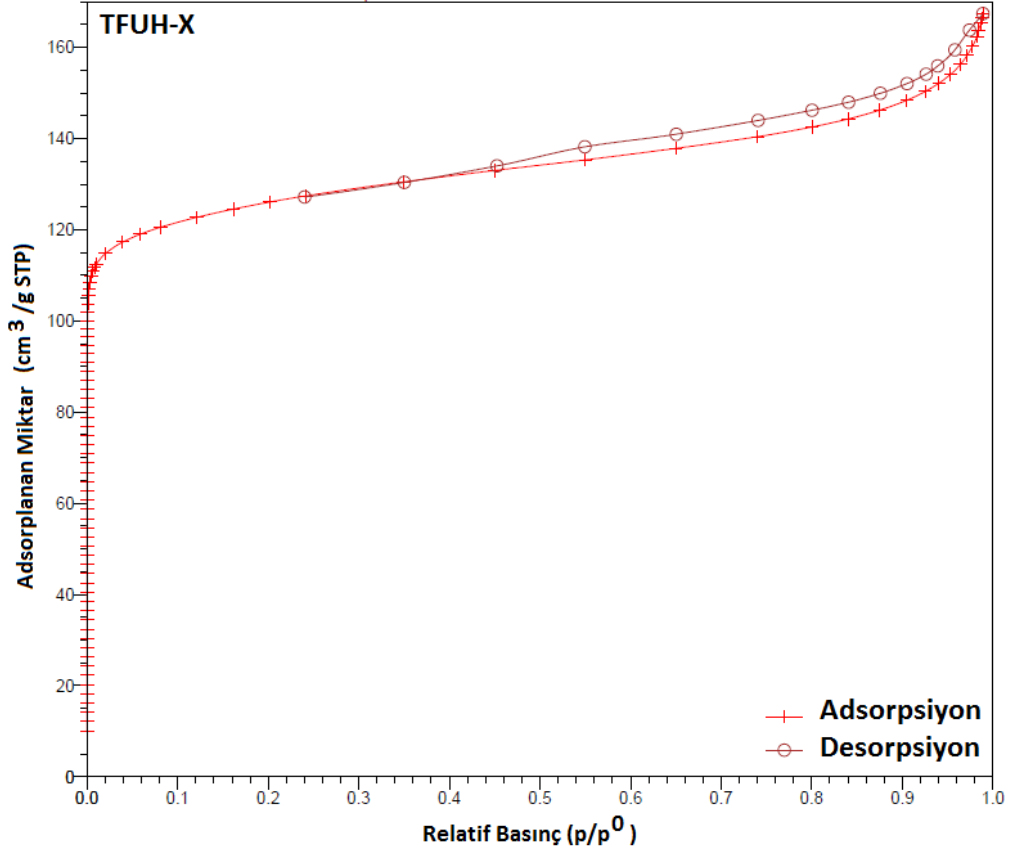
HK metodu, küçük gözeneklerde adsorbat ve adsorbent çekim güçlerinin önemini dikkate alması nedeniyle, mikro gözenek dolum basınçlarında, mikro gözenek analizinde kullanılan klasik metotlardan (DR, vb.) daha iyi ölçüm sonuçları vermektedir.

Çizelge 8. 16 Optimum koşullarda elde edilen Zeolit-X ve ticari Zeolit-X'in yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri

		TFH-X	TFUH-X	Ticari Zeolit-X
Gözenek Boyutu, (Å)	HK Modeli	11.85	12.17	11.95
	DA Modeli	13.25	13.32	13.23
	BJH Modeli	51.58	43.87	52.72
Mikro gözenek hacmi, (cm ³ /g)	HK Modeli	0.191	0.182	0.218
	D-A Modeli	0.206	0.200	0.220
	D-R Modeli	0.203	0.194	0.225
Mezo gözenek (cm ³ /g)	BJH Modeli	0.028	0.038	0.021
Yüzey alanı (m ² /g)	BET Modeli	540.09	515.52	603.49

Şekil 8.15'te verilen adsorpsiyon izotermlerinin her birinde düşük relatif basınçlarda (<0.1) önemli miktarda adsorplanan gaz hacmi, ticari Zeolit-X ile birlikte farklı iki yöntem ile sentezlenen Zeolit-X örneklerinin de yüksek mikro gözenekli yapı içerdiğini göstermektedir. Sentezlenen TFH-X ve TFUH-X zeolitlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde her ikisinin de Tip 1 izotermi özelliklerini taşıdığı ve her 3 izotermde 0.45 ile 0.99 kısmi basınç aralığı içinde gözlenen H4 Tip histerezis mezogözeneklerin varlığını göstermektedir (Şekil 8.15).



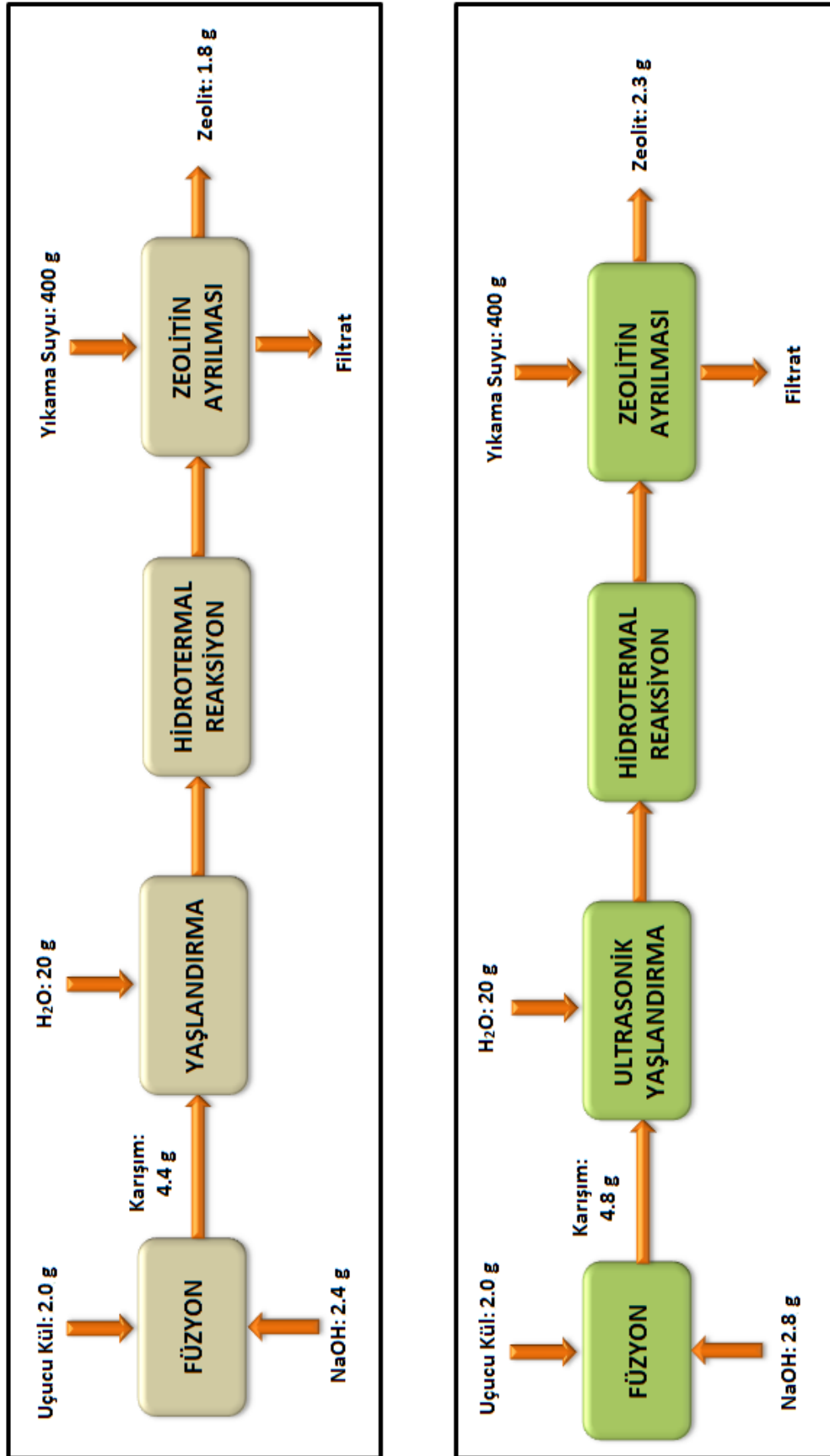


Şekil 8. 15 Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X'in N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Uçucu külün Zeolit-X'e dönüşüm yüzdeleri yüzey alanı yöntemiyle belirlenmiştir. Çizelge 8.16'da verilen yüzey alanı ve mikro gözenek hacimleri (HK metodu ile elde edilen) dikkate alınarak, Denklem (7.3), (7.4), (7.5) ile hesaplanmış ve TFH-X'in % 88.55, TFUH-X ise % 84.45 oranında Zeolit-X'e dönüştüğü belirlenmiştir.

8.2.3.6 Sentezlenen Zeolit-X Örneklerinin Maliyet Analizi

Alkali füzyon ve ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemleriyle belirlenen optimum koşullarda sentezlenen TFH-X ve TFUH-X örneklerinin kütle denklilikleri Şekil 8.16'da verilmiştir. Ultrasonik destekli alkali füzyon yönteminde daha yüksek verim ile Zeolit-X elde edildiği görülmektedir.



Şekil 8. 16 TFH-X, TFUH-X ve Zeolit-X için kütle denklığı

Her iki proses için tahmin edilen maliyet değerleri Çizelge 8.17, Çizelge 8.18 ve Çizelge 8.19, Çizelge 8.20 yardımıyla hesaplanmıştır.

Çizelge 8. 17 1 kg TFH-X üretebilmek için tahmini elektrik maliyeti

MATERYAL	KULLANILAN MİKTAR	BİRİM MALİYET (TL)	TUTAR (TL)
NaOH	1.334 (kg)	0.900/kg	1.200
Saf Su (yaşlandırma)	11.112 L	0.15/L	1.667
Saf Su (yıkama)	222.223 L	0.0084/L	1.867
Toplam Fiyat (TL)			4.733

Çizelge 8. 18 1 kg TFH-X -X üretebilmek için tahmini hammadde maliyeti

ELEKTRİK TÜKETEN PROSESLER	ELEKTRİKSE L GÜÇ (KW)	ZAMAN (H)	ELEKTRİK TÜKETİM BİRİMİ (TL)	ELEKTRİK BEDELİ (TL)
Fırın	2.700	0.5	0.174	0.235
Çalkalayıcı	0.700	24		2.923
Etüv	0.223	16		0.621
Vakum pompası	0.150	2		0.052
Toplam				3.831

Alkali füzyon yöntemiyle 1 kg Zeolit-X elde edebilmek için toplam 8.56 TL maliyete ihtiyaç duyulduğu görülmektedir.

Ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemiyle, 1 kg Zeolit-X üretebilmek için gerekli tahmini maliyet toplam 6.62 TL olarak hesaplanmıştır. Ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemiyle, alkali füzyon yöntemine göre % 22.65 daha düşük maliyetli ürün elde edilmiştir.

Çizelge 8. 19 1 kg TFUH-X üretebilmek için kullanılan tahmini elektrik maliyeti

MATERYAL	KULLANILAN MİKTAR	BİRİM MALİYET (TL)	TUTAR (TL)
NaOH	0.869 (kg)	0.900/kg	0.782
Saf Su (yaşlandırma)	11.112 L	0.15/L	1.667
Saf Su (yıkama)	222.223 L	0.0084/L	1.867
Toplam Fiyat (TL)			4.316

Çizelge 8. 20 1 kg TFUH-X üretebilmek için tahmini hammadde maliyeti

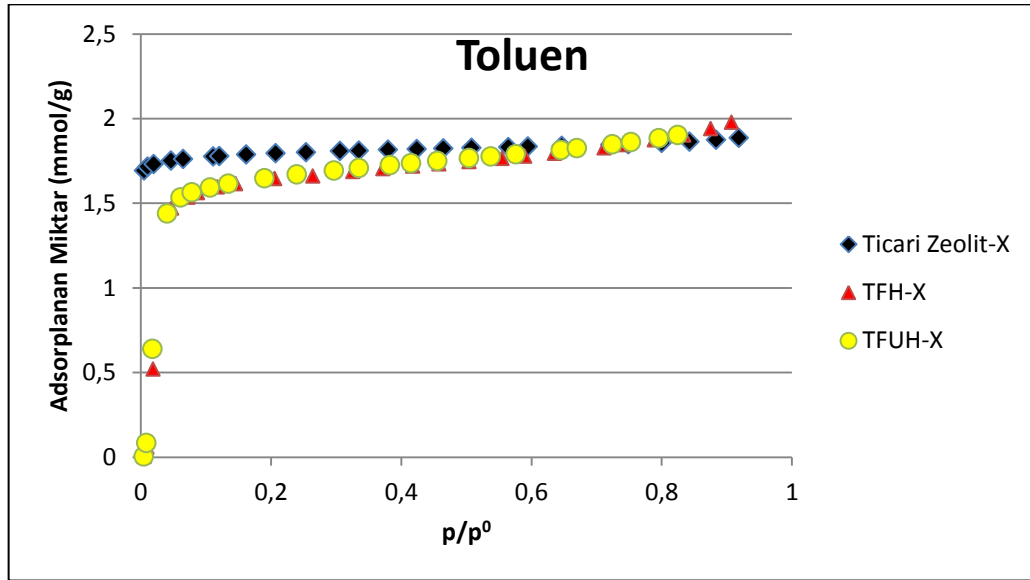
ELEKTRİK TÜKETEN PROSESLER	ELEKTRİKSEL GÜÇ (KW)	ZAMAN (H)	ELEKTRİK TÜKETİM BİRİMİ (TL)	ELEKTRİK BEDELİ (TL)
Fırın	2.700	0.5	0.174	0.235
Ultrasonik homojenizatör	0.700	2.0		1.400
Etüv	0.223	16.0		0.621
Vakum pompası	0.150	2.0		0.052
Toplam				2.308

Ticari Zeolit-X'in satış fiyatı 10 euro/kg'dır. Dolayısıyla her iki yöntem ile ticari olarak değerlendirilebilecek bir ürün elde edilmiştir. Endüstriyel olarak üretim gerçekleştirildiğinde hammaddelerin çok daha uygun fiyatlarla alınabileceği ve elektrik, su bedellerinin daha düşük ücretlerle temin edileceği de göz ardı edilmemelidir.

8.2.4 Uçucu Organik Bileşik Adsorpsiyonu

Optimum koşullarda elde edilen Zeolit-X ürünlerinin toluen ve benzen adsorpsiyon analizleri, yüksek çözünürlüklü yüzey alanı, mikro gözenek boyutu ve kimyasal adsorpsiyon analiz cihazının solvent buharı adsorpsiyon sistemiyle gerçekleştirilmiştir.

Şekil 8.17 incelendiğinde, toluen adsorpsiyonu için elde edilen her üç adsorpsiyon izoterminin düşük relatif basınç aralığında toplam mikro gözenek dolumuna ulaştığı ve her üç örneğin de IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I izoterm özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen her iki zeolitin ticari zeolite yakın toluen adsorpsiyon değerlerine ulaştığı görülmüştür.



Şekil 8. 17 Ticari Zeolit-X, TFH-X, TFUH-X için toluen adsorpsiyon izotermi

Elde edilen toluen adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle uyumu incelenmiştir. Freundlich izoterm modeli, orta relatif basınç aralıklarında değerlendirilmiştir. Daha düşük ve daha yüksek relatif basınç aralıkları dikkate alındığında lineer bir doğru elde edilememiştir. Tyagi (2009), Freundlich modelinin orta basınç aralığında dikkate alınması gerektiğini; düşük basınçlarda adsorplanan miktar direkt olarak gazın basıncıyla orantılıyken, yüksek basınçlarda basınçtan bağımsız hale gelmesinin neden olduğunu açıklamıştır [171].

Deneyssel olarak elde edilen izotermelerin Denklem 3.7 ve Denklem 3.8 ile uyumu incelenerek uygun parametreler bulunmuştur. Çizelge 8.21’de toluen adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri parametreleri ve Denklem 8.7’e göre hesaplanan ortalama yüzde bağıl hata (Δq (%)) değerleri verilmiştir [172].

$$\Delta q(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i, \text{ deney}} - q_{i, \text{ hesap}}}{q_{i, \text{ deney}}} \right| \quad (8.7)$$

n , deneysel veri sayısı, q_{deney} ve q_{hesap} , sırasıyla deneysel olarak elde edilen ve teorik olarak hesaplanan adsorplanmış mol sayısıdır.

Çizelge 8. 21 Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X zeolitlerinin toluen adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri parametreleri

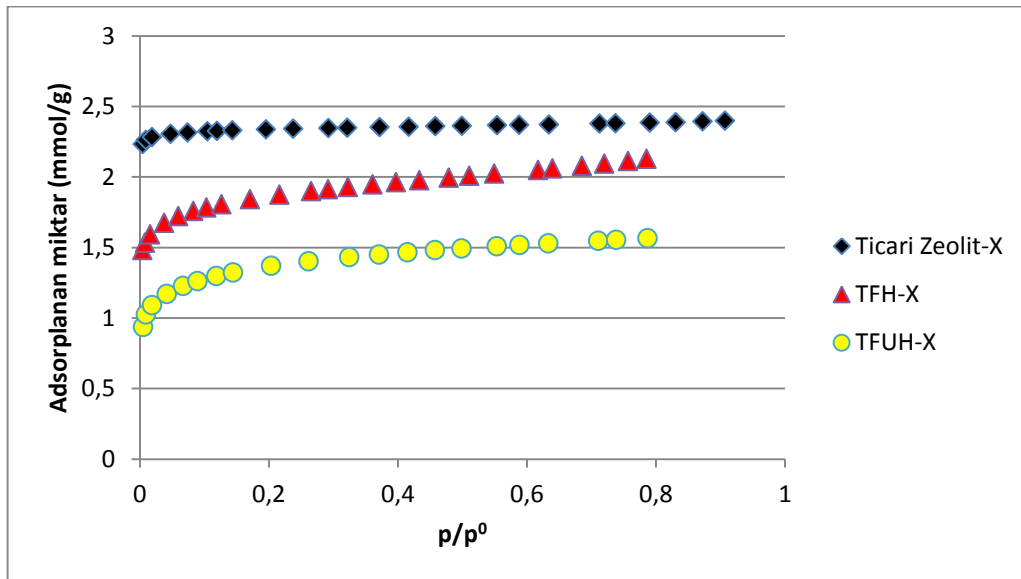
NUMUNE ADI	FREUNDLICH				LANGMUIR			
	k	n	R^2	Δq (%)	qm	b	R^2	Δq (%)
Ticari Zeolit-X	1.747	54.347	0.991	0.108	1.808	36.381	1	11.375
TFH-X	1.481	14.577	0.990	0.462	1.711	4.820	1	47.997
TFUH-X	1.493	15.197	0.995	0.299	1.735	4.629	0.999	8.202

Deneyssel ve teorik verilerin uyumunun değerlendirilmesinde, korelasyon faktörünün yanı sıra ortalama yüzde bağıl hata değerleri de göz önünde bulundurulmuştur. Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X’in toluen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich modelleri için elde edilen korelasyon faktörlerinin tamamı 0.990 ve üzerindedir. Fakat ortalama yüzde bağıl hata değerleri Freundlich modelinin deneysel verilerle uyumunun çok daha iyi olduğunu göstermektedir. TFUH-X ve ticari Zeolit-X Langmuir modeline göre kabul edilebilir ortalama yüzde bağıl hata değerlerine sahipken, TFH-X’in toluen adsorpsiyonunda Langmuir modeli için Çizelge 8.21’den de görüldüğü gibi oldukça yüksek bir değere ulaşılmıştır.

Langmuir modeline göre en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ticari Zeolit-X sahip iken TFH-X ve TFUH-X birbirine çok yakın olmakla birlikte en düşük adsorpsiyon kapasitesine TFH-X'in sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 8.21'de ticari Zeolit-X'in en yüksek b sabitine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, toluenin Ticari Zeolit-X'e bağlanma enerjisinin diğer örneklerle göre daha yüksek olduğunu ifade etmektedir.

Toluen adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich modeline göre yapılan değerlendirilmesinde, TFH-X ve TFUH-X'in adsorpsiyon kapasitelerinin birbirine çok yakın olduğu fakat ticari Zeolit-X'in daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. n değerlerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu ifade etmektedir. Ticari Zeolit-X'in yüzey heterojenitesi diğer iki örneğe göre daha yüksek iken, TFH-X ve TFUH-X örneklerinin birbirine yakın heterojeniteye sahip oldukları görülmektedir.

Şekil 8.18'de her üç örnek için benzen adsorpsiyon izotermeleri verilmiştir. Benzen adsorpsiyonunda TFH-X, TFUH-X'a göre daha yüksek miktarda benzen adsorplarken, Ticari Zeolit-X her iki örnekten daha fazla benzen adsorplamıştır.



Şekil 8. 18 Ticari Zeolit-X, TFH-X, TFUH-X için benzen adsorpsiyon izotermeleri

Elde edilen benzen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleriyle uyumu incelenmiştir.

Toluen adsorpsiyonunda olduğu gibi benzen adsorpsiyonunda da Freundlich izoterm modeli, üç örnek için de belirlenen relatif basınç aralıklarında deneysel verilerle uyum içindedir.

Çizelge 8.22’de benzen adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri parametreleri ve Δq (%) değerleri verilmiştir.

Deneysel ve teorik verilerin uyumu değerlendirildiğinde, Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X’in benzen adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich modelleri için elde edilen korelasyon faktörlerinin tamamının 0.991 ve üzerinde olduğu görülmektedir. Fakat toluen adsorpsiyonu hesaplamalarıyla paralel olarak ortalama yüzde bağıl hata değerleri Freundlich modelinin deneysel verilerle uyumunun çok daha iyi olduğunu göstermektedir. Langmuir modeline göre elde edilen teorik değerlerin özellikle TFH-X’in benzen adsorpsiyonunda oldukça yüksek ortalama yüzde bağıl hata değerlerine neden olduğu görülmektedir.

Çizelge 8. 22 Ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X zeolitlerinin benzen adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri parametreleri

NUMUNE ADI	FREUNDLICH				LANGMUIR			
	k	n	R^2	Δq (%)	qm	b	R^2	Δq (%)
Ticari Zeolit-X	2.274	94.339	0.991	0.092	2.347	18.603	1	27.573
TFH-X	1.537	14.368	0.992	0.519	1.923	2.270	0.999	46.048
TFUH-X	1.050	10.277	0.999	0.101	1.411	1.876	0.998	26.834

Ticari Zeolit-X’in benzen adsorpsiyon izotermeleri Langmuir modeline göre incelendiğinde, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. TFH-X’in adsorpsiyon kapasitesinin TFUH-X’ten daha yüksek olduğu belirlenirken, TFUH-X’in en düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 8.22’de en yüksek b sabitinin ticari Zeolit-X’e ait olduğu hesaplanmıştır. Bu durum, benzenin Ticari

Zeolit-X'e bağlanma enerjisinin diğer örneklerle göre daha yüksek olduğunu ifade etmektedir.

Benzen adsorpsiyon izotermlerinin, Freundlich modeline uyumu değerlendirildiğinde, ticari Zeolit-X'in en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, TFH-X'in TFUH-X'e göre daha yüksek benzen adsorplayabildiği belirlenmiştir. n değerlerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon prosesinin elverişli olduğunu ifade etmektedir. Ticari Zeolit-X'in yüzey heterojenitesi diğer iki örneğe göre daha yüksek iken, TFH-X ve TFUH-X örneklerinin birbirine yakın heterojeniteye sahip oldukları görülmektedir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, yıllık milyonlarca ton oluşan, tüm dünya için büyük bir çevresel ve ekonomik problem olan uçucu küllerin zeolit endüstrisi için silisyum ve alüminyum kaynağı olarak kullanımı incelenmiştir. Ayrıca saf kimyasalların hammadde olarak kullanıldığı deneylerle üretilen Zeolit-X örneklerinin karakterizasyonu yapılarak ticari Zeolit-X ile karşılaştırılmıştır. Daha önce alkali füzyon yöntemiyle sentezlenmemiş olan Tunçbilek uçucu külünden Zeolit-X sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca literatürde yer almayan ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemi geliştirilerek Zeolit-X sentezi üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Tüm parametrelerin ve seviyelerinin zeolit sentezi üzerine etkilerinin incelenebilmesi amacıyla her iki yöntem için Taguchi deney tasarımı yöntemi kullanılmıştır. Belirlenen optimum koşullarda, Tunçbilek uçucu külünden elde edilen Zeolit-X örneklerinin yapısal ve dokusal özellikleri belirlenerek ticari Zeolit-X ile karşılaştırılmıştır. Bu örneklerin adsorbent olarak kullanımı hedeflenmiş olduğundan kapalı ortam kirleticileri arasında en tehlikeli bileşiklerden olan toluen ve benzen adsorpsiyonları gerçekleştirilerek ticari Zeolit-X ile adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır.

Bu doktora tezinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Hidrotermal yöntemle (100 °C ve 4 saat) sentezlenen ve alüminyum kaynağı olarak Al_2O_3 'nın, sodyum kaynağı olarak $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ın kullanıldığı 1 nolu denemenin

XRD analizi Hanawalt metoduna göre Zeolit-X (JCPDS-00-38-0237) olarak tanımlandığı,

- 1 nolu denemenin SEM analizi yapılarak morfolojik yapısının oktahedral şeklinde olduğu,
- Yüzey alanı sonuçlarına göre 1 nolu denemenin yüzey alanının $552.60 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu,
- 1 nolu denemenin FT-IR analizlerine göre zeolitlerin içerdiği fonksiyonel grup bantlarına sahip olduğu,
- Hidrotermal yöntemle sentezlenen ve alüminyum kaynağı olarak NaAlO_2 'ın, sodyum kaynağı olarak $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ın kullanıldığı ve 1 nolu denemeye aynı koşullarda sentezlenen 2 nolu denemenin XRD analizi gerçekleştirilerek oluşan kristal fazın Zeolit-X (JCPDS-00-38-0237) olduğu,
- Yapılan SEM analizi ile 2 nolu denemenin oktahedral morfolojik yapıya sahip olduğu,
- Gerçekleştirilen yüzey alanı analizine göre 2 nolu denemenin yüzey alanının $645.52 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu, dolayısıyla aynı koşullarda sentezlenen ve sadece alüminyum kaynağı farklı olan 1 nolu denemeye göre daha yüksek yüzey alanı elde edildiği,
- 2 nolu denemenin FT-IR analizlerine göre zeolitlerin içerdiği fonksiyonel grup bantlarına sahip olduğu,
- Hidrotermal yöntemle 90°C ve 4 saat süre ile sentezlenen ve alüminyum kaynağı olarak NaAlO_2 'ın, sodyum kaynağı olarak sodyum $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ın kullanıldığı 3 nolu denemenin XRD analizi gerçekleştirilerek elde edilen ürünün amorf yapıda olduğu,
- Yapılan SEM analizi ile 3 nolu denemenin oktahedral morfolojik yapıya sahip Zeolit-X kristallerine sahip olmadığı ve yapının amorf olduğu,
- Yüzey alanı analizine göre ise, yüzey alanı değerinin $28.93 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu,
- FT-IR analizlerine göre, 3 nolu denemede zeolitlerin içerdiği fonksiyonel grup bantlarından T-O eğilme bandında yer alan fonksiyonel grupların oluşmadığı,
- Karakterizasyon sonuçları incelendiğinde, 90°C ve 4 saatlik sentez koşullarının Zeolit-X oluşumu için yeterli olmadığı,

- Hidrotermal yöntemle 115 °C ve 4 saat süre ile sentezlenen ve alüminyum kaynağı olarak NaAlO_2 'ın, sodyum kaynağı olarak $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ın kullanıldığı 4 nolu denemenin XRD analizi gerçekleştirilerek elde edilen ürünün, Zeolit-X (JCPDS-00-38-0237) olduğu,
- SEM analizi ile 4 nolu denemenin morfolojik yapısının oktahedral özelliklere sahip olduğu,
- Ticari Zeolit-X'in yüzey alanı $603.49 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, 4 nolu denemenin yüzey alanı değerinin $970.96 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu,
- FT-IR analizlerine göre 4 nolu denemenin zeolitlerin içerdiği fonksiyonel grup bantlarına sahip olduğu,
- Hidrotermal yöntemle 115 °C ve 1.5 saat süre ile sentezlenen ve alüminyum kaynağı olarak NaAlO_2 'ın, sodyum kaynağı olarak $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'ın kullanıldığı 5 nolu denemenin XRD analizi gerçekleştirilerek elde edilen ürünün amorf yapıda olduğu, fakat Zeolit-X kristallerinin oluşmaya başladığı,
- Yapılan SEM analizine göre 5 nolu denemenin morfolojik yapısının amorf olduğu fakat oktahedral morfolojik yapıya sahip Zeolit-X kristallerinin oluşmaya başladığı,
- 5 nolu denemenin yüzey alanının $63.42 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu,
- FT-IR analizlerine göre, 5 nolu denemede zeolitlerin içerdiği fonksiyonel grup bantlarından T-O eğilme bandında yer alan fonksiyonel grupların oluşmadığı,
- 5 nolu deneme için 115 °C'de 1.5 saatin Zeolit-X oluşumu için yeterli olmadığı,
- Tunçbilek uçucu külünün XRD analizi gerçekleştirilerek camsı fazla birlikte kuvars, mullit, hematit ve magnezyoferrit gibi kristal fazlar içerdiği,
- Gerçekleştirilen kristalinite analiziyle, kristal fazların yüzde bileşiminin % 43 alümina silikat cam, % 37 kuvars, % 11 mullit, % 9 magnezoferrit olduğu,
- ICP-OES analizleri sonucunda, Tunçbilek uçucu külünün % 52.69 SiO_2 , % 16.53 Al_2O_3 , % 9.18 Fe_2O_3 , % 2.35 MgO , % 1.98 CaO , % 1.53 K_2O içerdiği,

- ASTM C-618 standardına göre, Tunçbilek uçucu külünde bulunan $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ değerinin % 70'in üzerinde olması ve CaO 'in % 10'un altında olması nedeniyle F sınıfı uçucu küller sınıfında yer aldığı,
- Gerçekleştirilen yüzey alanı analizine göre, Tunçbilek uçucu külünün yüzey alanının $0.78 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu,
- Tunçbilek uçucu külünün SEM analizi sonuçlarına göre, farklı boyutlarda küresel taneciklere sahip olduğu, küresel taneciklerin büyük çoğunluğunu katı camsı taneciklerden oluştuğu fakat camsı taneciklerle birlikte kuvars, senosfer ve plerosfer tanelerinin de yapıda yer aldığı,
- Eleme ($250 \mu\text{m}$), kalsinasyon ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat), HCl ile liç (% 10'luk HCl ile, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $1/25 \text{ k/s}$ oranında, 1 saat, 150 rpm) basamaklarından oluşan ön işlem prosesinden geçirilen Tunçbilek uçucu külünün XRD difraktogramı incelendiğinde orijinal uçucu kül ile benzer yapıya sahip olduğu,
- n işlemde geçirilen uçucu külün ICP-OES sonuçları incelendiğinde, orijinal uçucu kül ile n işlemde geçirilmiş uçucu külün benzer kompozisyonlara sahip olduğu, fakat SiO_2 'in % 56.04'e, Al_2O_3 'n % 17.49'a, Fe_2O_3 'n % 9.42'ye, K_2O 'nun % 1.62'ye yükselirken, MgO 'nun % 1.45'e, CaO 'nun ise % 1.45'e düştüğü,
- n işlemde geçirilen uçucu külün yüzey alanının ise $1.67 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu,
- Gerçekleştirilen SEM analizi, ön işlemler sonucunda, küresel tanelerin birçoğunun kldğnn görüldüğü,
- n işlemde geçirilmiş Tunçbilek uçucu külünden Zeolit-X sentezi için uygulanan Taguchi deneysel tasarım yöntemine göre alkali füzyon yöntemiyle, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ kristalizasyon sıcaklığında herhangi bir zeolitik faz oluşmadığı,
- Zeolitik faz elde edilen tüm denemelerde Zeolit-X sentezlendiği, TFH-3, 9 ve 21 kodlu denemelerde Zeolit-X'in yanında Zeolit-P1 de oluştuğu,
- $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen TFH-26 kodlu denemede ise herhangi bir zeolitik oluşum elde edilemediği,

- 90 °C ve 4 saat kristalizasyon prosesi geçiren diğer denemelerden farklı olarak 0.5 saatlik yaşlandırma süresinin çekirdek büyüme adımı için yeterli olmadığı,
- Oluşan Zeolit-X yüzdesinin artmasıyla yüzey alanının da artarak ticari olarak kullanılan Zeolit-X'in yüzey alanına yaklaştığı,
- Zeolit kristallerinin oluştuğu tüm denemelerde fonksiyonel bağların oluştuğu, amorf fazlarda (TFH-1, 4, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 26) ise eksik fonksiyonel bağların olduğu,
- Taguchi deneysel tasarım yöntemiyle, alkali füzyon yöntemine göre elde edilen Zeolit-X içeren denemelerin literatür ile uyumlu olarak oktahedral yapıda oldukları, Zeolit-P'nin ise aykırı küresel (pseudo-spherical) morfolojiye sahip olduğu,
- Alkali füzyon yönteminin Taguchi deneysel tasarımına göre optimum koşullarının, NaOH/Uçucu kül oranı 1.2/1, füzyon sıcaklığı 550 °C, füzyon süresi 0.5 saat, yaşlandırma süresi 24 saat, kristalizasyon sıcaklığı 110 ° C ve kristalizasyon süresinin 16 saat olduğu,
- NaOH/uçucu kül oranının zeolit sentezine etkisi incelendiğinde, sentezlenen ürünün yüzey alanında meydana gelen farklılıkların NaOH/uçucu kül oranının artmasıyla çözünen silisyum ve alüminyum bileşiklerinin oranında meydana gelen farklılıktan kaynaklandığı,
- Füzyon sıcaklığının yüzey alanı üzerine etkisine bakıldığında 300 °C'de en düşük yüzey alanı elde edilirken 550°C'de en yüksek yüzey alanı değerine ulaşıldığı,
- Füzyon sürelerinin yüzey alanı üzerine etkisi incelendiğinde füzyon süresinin artmasıyla yüzey alanı değerlerinin azaldığı ve en yüksek değerin 0.5 saat süreyle gerçekleştirilen füzyon süresinde elde edildiği,
- Yaşlandırma süresinde ise füzyon süresinin tersine, sürenin artmasıyla yüzey alanının yükselmesine neden olduğu, en yüksek yüzey alanına 24 saatlik yaşlandırma süresinde ulaşıldığı,
- Kristalizasyon sıcaklığının artmasıyla yüzey alanı değerinin de artış gösterdiği, özellikle 60 °C'den 90 °C'ye çıkıldığında oldukça yüksek bir artış meydana geldiği, 110 °C'de ise en yüksek yüzey alanı değerine ulaşıldığı,

- Kristalizasyon süresinin uzun olmasının Zeolit-X'in Zeolit-P'ye dönüşmesine sebep olduğunu, 16 saatlik kristalizasyon süresi ile en yüksek yüzey alanı değerine ulaşıldığı,
- ANOVA analizi sonucunda, % 95 anlamlılık düzeyinde Tunçbilek uçucu külünden Zeolit-X sentezi için etkili olan tek parametrenin kristalizasyon sıcaklığı olduğu ve kristalizasyon sıcaklığının deneye katkı oranının % 78.22 olduğu,
- Kristalizasyon sıcaklığı 110°C iken en yüksek yanıt değişkeni değerine ulaşıldığı,
- Alkali füzyon yöntemi ile elde edilen zeolitlerin tahmin edilen yüzey alanının 404.11 m²/g olduğu,
- Alkali füzyon yöntemiyle 60 °C'de herhangi bir zeolitik ürün elde edilemezken yaşlandırma aşamasında ultrasonik desteğin kullanılmasıyla 60 °C'de zeolit oluşumu elde edildiği (TFUH-1 ve TFUH-24),
- Taguchi deneysel tasarımına göre ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemiyle TFUH-1 nolu denemede Zeolit-X'in yanında Zeolit Upsilon oluştuğu,
- TFUH-24 nolu denemede ise Zeolit-X ve Filipsit kristallerinin oluşmaya başladığı, fakat oluşan zeolitik faz yüzdesinin az olması nedeniyle yüzey alanının ticari zeolite göre oldukça düşük olduğu,
- 90 °C'de gerçekleştirilen 2 denemede ise herhangi bir zeolitik oluşum elde edilemediği (TFUH-8 ve TFUH-15),
- Oluşan Zeolit-X yüzdesinin artmasıyla yüzey alanının da artarak ticari olarak kullanılan Zeolit-X'in yüzey alanına yaklaştığı,
- Zeolit kristalinin oluştuğu tüm denemelerde fonksiyonel bağların oluştuğu, amorf fazlarda (TFUH-4, 7, 8, 11, 14, 15, 17, 21, 27) ise eksik fonksiyonel bağların olduğu,
- SEM analizine göre, elde edilen zeolit örneklerinin oktahedral morfolojiye sahip Zeolit-X ve aykırı küresel (pseudo-spherical) morfolojiye sahip olan Zeolit-P kristalleri olduğu,
- Ultrasonik destekli yaşlandırma adımının, TFUH-3 nolu denemede, aykırı küresel yapıdaki Zeolit-P kristalleri, oktahedral Zeolit-X kristalleri, plaka-benzeri morfolojiye

sahip yapıların oluşturduğu top benzeri kümelerden meydana gelen yeni hiyerarşik tip Zeolit-X kristallerinin oluşmasına neden olduğu,

- Herhangi bir ilave katkı maddesi ya da ek sentez işlemi gerekmeksizin uçucu külden kendiliğinden sentezlenen hiyerarşik Zeolit-X elde edildiği,
- Yeni morfolojik yapıdaki Zeolit-X oluşumunu neyin yönlendirdiği tam olarak anlaşılamamasına rağmen, ana çözeltiden filtrelenen ve depolimerizasyon ve kondenzasyon prosesleri sırasında ortaya çıkan ikincil yapı birimlerinin rekabetçi adsorpsiyonunun sürücü kuvvet olduğu düşünüldüğü,
- Ayrıca metal halidlerin ya da diğer uçucu olmayan parçacıkları (füzyon işlemiyle elde edilen uçucu kül kaynaklı) yeni özelliklere sahip hiyerarşik Zeolit-X oluşumunu başlatabildiği,
- Ultrasonik destekli alkali füzyon yönteminin Taguchi deneysel tasarım yöntemine göre elde edilen optimum koşullarının NaOH/Uçucu kül oranı 1.4/1, füzyon sıcaklığı 550 °C, füzyon süresi 0.5 saat, yaşlandırma süresi 2 saat, ultrases gücü 14 W, ultrases titreşim periyodu 8, kristalizasyon sıcaklığı 110 ° C ve kristalizasyon süresi 16 saat olduğu,
- Ultrasesin kristalizasyon prosesinden önce ön işlem olarak kullanılmasının, aşılamaı başlatması ve kristal büyümeyi doygun ortamda kontrol etmesi nedeniyle son derece önemli olduğu,
- Zeolit sentezinde, yaşlandırma aşamasında ultrases kullanımının, çözünebilir silikat parçacıklarının konsantrasyonunu arttırarak zeolit kristal büyüme hızını arttırdığı,
- Ultrasesin, akustik kavitasyon nedeniyle sıcaklığın yükselmesi ve zeolit oluşumu için gerekli çözünebilir silikat miktarının artması olmak üzere 2 yolla silikat parçacıklarının depolimerizasyon-polimerizasyon dengesini etkilediği,
- Ultrases sonucu oluşan baloncukların, kristal büyümesi için çekirdek gibi hareket edip zaten ortamda yer alan çekirdekleri ve aşıları parçalayarak çekirdek sayısını arttırdığı,

- Bu durumun, indüksiyon periyodunun ve kristalizasyon süresinin azalmasına ayrıca kristalinitenin artmasına neden olduğu,
- Ultrases sisteminde oluşan akustik buharın neden olduğu karıştırma etkisinin difüzyon tabakasının kalınlığını azalttığı ve kütle transferini arttırması nedeniyle kristal büyüme hızının arttığı,
- Akustik kavitasyonun, sıcaklığı arttırarak ve katı yüzeyde baloncuk oluşturarak, kristal çekirdeğinin Gibbs serbest enerjisini düşürdüğü,
- Gibbs serbest enerjisindeki azalmanın kristal çekirdeklerini aglomerasyondan koruduğu ve etkin bir şekilde dağılmalarını sağladığı,
- ANOVA analizi sonucunda, % 95 anlamlılık düzeyinde Tunçbilek uçucu külünden Zeolit-X sentezi için etkili olan tek parametrenin kristalizasyon sıcaklığı olduğu ve kristalizasyon sıcaklığının deneye katkı oranının % 53.72 olduğu,
- Kristalizasyon sıcaklığı 110°C iken en yüksek yanıt değişkeni değerine ulaşıldığı,
- Ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemi ile elde edilen zeolitlerin tahmin edilen yüzey alanının 384.59 m²/g olduğu,
- Optimum koşullarda sentezlenen Zeolit-X örneklerinin XRD analizleri sonucunda, Hanawalt metoduna göre Zeolit-X (JCPDS-00-38-0237) olarak tanımlandığı,
- SEM analizleri, her iki yöntemle elde edilen Zeolit-X örneklerinin morfolojik yapılarının oktahedral olduğu,
- SEM analizi ile elde edilen sonuçlara göre ortalama tane boyutunun, ticari Zeolit-X için 3.787±1.56 µm, TFH-X için 1.991±0.25 µm, TFUH-X için ise 1.415±0.21 µm olarak hesaplandığı,
- Ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemi ile optimum koşullarda sentezlenen Zeolit-X'in daha küçük tane boyutuna sahip olduğu,
- FT-IR analizlerine göre TFH-X ve TFUH-X'in, zeolitlerin içerdiği fonksiyonel grup bantlarına sahip olduğu,
- DTA/TG analiz sonucuna göre, ticari Zeolit-X'te, 32.87-500.21 °C aralığında % 21.057' lik kütle kaybı meydana geldiği, 165.06 °C'de, 3.495 %/dk'lık hızla oluşan

endotermik reaksiyonun Zeolit-X'in yüzeyinde ve kanallarında adsorplanan suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı,

- TFH-X'in DTA/TG eğrisi incelendiğinde, 28-701.26 °C aralığında % 20.689'lık kütle kaybına uğradığı, 135.44 °C'de, 3.209 %/dk'lık hıza sahip olan endotermik bir reaksiyon olduğu,
- TFUH-X'in DTA/TG eğrisi incelendiğinde, 33-628.99 °C aralığında % 20.620'lık bir kütle kaybının olduğu, endotermik reaksiyonun 3.192 %/dk'lık hızla 130.40 °C'de gerçekleştiği,
- 700 °C'den sonra gerçekleşen endotermik reaksiyonun çok yavaş gerçekleştiği için yayvan bir pik elde edildiği ve ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X'in 700 °C'ye kadar termal olarak stabil olduğunun XRD analizleriyle de belirlendiği,
- Ticari Zeolit X'in, 800 °C'de karnegite, 1079 °C'de ise nefeline dönüştüğü, TFH-X ve TFUH-X ise 800 °C'de nefeline dönüştüğü,
- Her iki yöntem ile belirlenen optimum koşullarda sentezlenen TFH-X ve TFUH-X örneklerinin yüzey alanlarının sırasıyla, 540.09 ve 515.52 m²/g olduğu ve her iki değer de güven aralığı içinde olduğu,
- HK eşitliğine göre hesaplanan mikro gözenek genişliğinin ticari Zeolit-X için 11.95 Å, TFH-X için 11.85 Å, TFUH-X için 12.17 Å, mikro gözenek hacminin ticari Zeolit-X için 0.218 cm³/g, TFH-X için 0.191 cm³/g, TFUH-X için 0.182 cm³/g olduğu,
- DA eşitliğine göre hesaplanan mikro gözenek genişliğinin, ticari Zeolit-X için 13.23 Å, TFH-X için 13.25 Å, TFUH-X için 13.32 Å, mikro gözenek hacminin ticari Zeolit-X için 0.220 cm³/g, TFH-X için 0.206 cm³/g, TFUH-X için 0.200 cm³/g olduğu,
- BJH eşitliğine göre hesaplanan mezogözenek genişliğinin ticari Zeolit-X için 52.72 Å, TFH-X için 51.58 Å, TFUH-X için 43.87 Å olduğu, mezogözenek hacminin ticari Zeolit-X için 0.021 cm³/g, TFH-X için 0.028 cm³/g, TFUH-X için 0.038 cm³/g olduğu,
- Her iki yöntem ile sentezlenen Zeolit-X örneklerinin yüksek mikro gözenekli yapı içerdiğini, IUPAC sınıflandırmasına göre tip 1 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiyle uyumlu olduğu ve H4 tip histerezis özelliği gösterdiği,

- Uçucu külün alkali füzyon yöntemiyle % 88.55, ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemiyle % 84.45 oranında Zeolit-X'e dönüştüğü,
- Tunçbilek uçucu külünden 2 farklı yöntemle, yaşlandırma basamağına eklenen ultrasonik proses ile yaşlandırma süresi 24 saatten 2 saate düşürülerek birbirine çok yakın özellikler taşıyan Zeolit-X örneklerinin elde edilebileceği,
- Belirlenen optimum koşullarda elde edilen Zeolit-X örneklerinin tahmini maliyet değerleri belirlenerek, 1 kg Zeolit-X elde etmek için, alkali füzyon yöntemindeki maliyetin 8.56 TL, ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemindeki maliyetin ise, 6.66 TL olduğu,
- Ultrasonik destekli alkali füzyon yönteminin, alkali füzyon yöntemine göre % 22.653 daha ekonomik olduğu,
- TFH-X ve TFUH-X'in toluen adsorpsiyonu incelendiğinde, ticari zeolite yakın toluen adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığı,
- Toluen adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeliyle uyumu incelendiğinde, q_m değerlerinin ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X için sırasıyla 1.808, 1.711, 1.735 mmol/g olarak, b değerlerinin ise 36.381, 4.820, 4.629 1/mmHg olarak bulunduğunu ve korelasyon faktörlerinin sırasıyla, 1, 1, 0.999; ortalama yüzde bağıl hata değerlerinin % 11.375, % 47.997, % 8.202 olduğunu,
- Toluen adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeliyle uyumu incelendiğinde, k değerlerinin ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X için sırasıyla 1.747, 1.481, 1.493 mmol/g olarak, n değerlerinin ise 54.347, 14.577, 15.197 olarak bulunduğunu ve korelasyon faktörlerinin sırasıyla, 0.991, 0.990, 0.995, ortalama yüzde bağıl hata değerlerinin % 0.108, % 0.462, % 0.299 olduğunu,
- Ortalama yüzde bağıl hata değerlerinin Freundlich modelinin toluen adsorpsiyonu için deneysel verilerle uyumunun Langmuir modeline göre çok daha iyi olduğunu gösterdiği,
- TFH-X ve TFUH-X'in benzen adsorpsiyonu incelendiğinde, ticari TFH-X'in TFUH'a göre ticari Zeolit-X'e daha yakın bir adsorpsiyon özelliği gösterdiği,

- Benzen adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeliyle uyumu incelendiğinde, q_m değerlerinin ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X için sırasıyla 2.347, 1.923, 1.411 mmol/g olarak, b değerlerinin ise 18.603, 2.270, 1.876 1/mmHg olarak bulunduğunu ve korelasyon faktörlerinin sırasıyla, 1, 0.999, 0.998, ortalama yüzde bağıl hata değerlerinin % 27.573, % 46.048, % 26.834 olduğunu,
- Benzen adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeliyle uyumu incelendiğinde, k değerlerinin ticari Zeolit-X, TFH-X ve TFUH-X için sırasıyla 2.274, 1.537, 1.050 mmol/g olarak, n değerlerinin ise 94.339, 14.368, 10.277 olarak bulunduğunu ve korelasyon faktörlerinin sırasıyla, 0.991, 0.992, 0.999, ortalama yüzde bağıl hata değerlerinin % 0.092, % 0.519, % 0.101 olduğunu,
- Ortalama yüzde bağıl hata değerlerinin Freundlich modelinin benzen adsorpsiyonu için deneysel verilerle uyumunun Langmuir modeline göre çok daha iyi olduğunu gösterdiği,
- Toluen ve benzen adsorpsiyon analizleri sonucunda her iki yöntem ile elde edilen Zeolit-X örneklerinin ticari Zeolit-X ile kıyaslanabilir sonuçlar verdiği ve bu alanda kullanılabilecekleri belirlenmiştir.

Sonuç olarak, Tunçbilek uçucu külünün Zeolit-X üretiminde silisyum ve alüminyum kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür. Uçucu külün yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve zeolit sentezi için optimum parametrelerin Taguchi deneysel tasarımı yöntemiyle hesaplanması ile endüstriyel ekoloji yaklaşımına uygun olarak ekonomik değeri olan bir ürüne dönüştürülebileceği önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kömür Sektör Raporu, http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/Sektor_Raporu_TKI.pdf, 01.07.2014
- [2] Termik Santraller Kurulu Güç ve Üretimleri, <http://www.euas.gov.tr/Sayfalar/TermikSantralBilgileri.aspx>, 26.05.2013
- [3] Elektrik Üretim Sektör Raporu, http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/Sektor_Raporu_EUAS_2013.pdf, 01.07.2014.
- [4] Elliot, A.D., (2006). An investigation into the hydrothermal processing of coal fly ash to produce zeolite for controlled release fertiliser applications, Ph.D. Thesis, Curtin University of Technology, http://espace.library.curtin.edu.au/R/?func=dbin-jump-full&objectid=135204&local_base=GEN01-ERA02, 15.07.2014.
- [5] Blissett, R.S., Rowson, N.A., (2012). “A Review of the Multi-Component Utilisation of Coal Fly Ash”, Fuel, 97: 1-23.
- [6] Ahmaruzzaman, M., (2010). “A Review on The Utilization of Fly Ash”, Progress in Energy and Combustion Science, 36: 327-363.
- [7] Li, Z., (2003). “Use of Surfactant-Modified Zeolite as Fertilizer Carriers to Control Nitrate Release”, Microporous and Mesoporous Materials, 61: 181-188.
- [8] Lin., C.C.H., Dambrowitz, K.A., Kuznicki, S.M., (2012). “Evolving Applications of Zeolite Molecular Sieves”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 90 (2): 207-216.
- [9] Zaarour, M., Dong, B., Naydenova, I., Retoux, R., Mintova, S., (2014). “Progress in Zeolite Synthesis Promotes Advanced Applications”, Microporous and Mesoporous Materials, 189: 11-21.
- [10] Medina, A., Gamero, P., Querol, X., Moreno, N., Leon, D.B., Almanza, M., Vargas, G., Izquierdo, M., Font, O., (2010a). “Fly Ash from a Mexican Mineral Coal I: Mineralogical and Chemical Characterization”, Journal of Hazardous Materials, 181: 82-90.
- [11] Sethia, G., Somani, R.S., Bajaj, H.C., (2014). “Sorption of Methane and Nitrogen on Cesium Exchanged Zeolite-X: Structure, Cation Position and

- Adsorption Relationship”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 53: 6807-6814.
- [12] Yu, L., Gong, J., Zeng, C., Lixiong, Z., (2013). “Synthesis of Binderless Zeolite X Microspheres and Their CO₂ Adsorption Properties”, *Separation and Purification Technology*, 118: 188-195.
 - [13] Qin, Y., Mo, Z., Yu, W., Dong, S., Duan, L., Gao, X., Song, L., (2014). “Adsorption Behaviors of Thiophene, Benzene, and Cyclohexene on FAU Zeolites: Comparison of CeY Obtained by Liquid, and Solid-State Ion Exchange”, *Applied Surface Science*, 292: 5-15.
 - [14] Fernández, L.C., Alvarez, R.F., Gonzalez-Barcala, F.J., Portal, J.A.R., (2013). “Indoor Air Contaminants and Their Impact on Respiratory Pathologies”, *Archivos de Bronconeumologia*, 49(1): 22-27.
 - [15] Changsuphan, A., Wahab, M.I.B.A., Oanh N.T.K., (2012). “Removal of Benzene by ZnO Nanoparticles Coated on Porous Adsorbents in Presence of Ozone and UV”, *Chemical Engineering Journal*, 181-182: 215-221.
 - [16] Kwong, C.W., Chao, C.Y.H., (2010). “Fly-ash Products from Biomass Co-Combustion for VOC Control”, *Bioresource Technology*, 101: 1075-1081.
 - [17] Amereh, E. ve Afshar, S., (2010). “Photodegradation of Acetophenone and Toluene in Water by Nano-TiO₂ Powder Supported on NaX Zeolite”, *Materials Chemistry and Physics*, 120: 356-360.
 - [18] Kwong, C.W., Chao, C.Y.H., Hui, K.S., Wan, M.P., (2008). “Removal of VOCs from Indoor Environment by Ozonation over Different Porous Materials”, *Atmospheric Environment*, 42: 2300-2311.
 - [19] Law, T.S.C., Chao, C., Chan, G.Y.W., Law, A.K.Y., “Confined Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds by Transition Metal Containing Zeolites and Ionizer”, *Atmospheric Environment*, 37: 5433-5437.
 - [20] Chao, C.Y.H., Kwong, C.W., Hui, K.S., (2007). “Potential Use of a Combined Ozone and Zeolite System for Gaseous Toluene Elimination”, *Journal of Hazardous Materials*, 143: 118-127.
 - [21] Wesche, K., (1991). *Fly Ash in Concrete: Properties and Performance*, E&FN Spon, London.
 - [22] Sear, L.K.A., (2001). *Properties and Use of Coal Fly Ash: A Valuable Industrial By-product*, First Edition, Thomas Telford Publishing, London.
 - [23] Yaykiran, M., (2008). *The Effect of Weathering Cycles on Fly Ash Stabilized Soft Soil*, ProQuest, Michigan.
 - [24] Zeybek, O., (2009). *Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğla Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
 - [25] TS EN 450-1, (2008). *Uçucu Kül - Betonda Kullanılan-Bölüm 1: Tarif, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri*, TSE, Ankara.

- [26] TS EN 197-1, (2002). Çimento-Bölüm 1: Genel Çimentolar-Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, TSE, Ankara.
- [27] Görhan, G., Kahraman, E., Başpınar, M. S., Demir, İ., (2009). “Uçucu Kül Bölüm II: Kimyasal, Mineralojik ve Morfolojik Özellikler”, Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi, 5(2): 33-42.
- [28] Reactions and Transformations of Coal Mineral Matter at Elevated Temperatures, [http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/294 PHILADELPHIA 08-84 0056.pdf](http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/294%20PHILADELPHIA%2008-84%200056.pdf), 26.05.2013.
- [29] ASTM C 618-12-a, (2012). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, ASTM, Philadelphia.
- [30] Türker, P., Erdoğan, B. Katnaş, F. Yeğınobalı, A., (2009). Türkiye’deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri, TÇMB-AR-GE, Yayın No: Y03.03.
- [31] Türkmenoğlu, M., (2010). Uçucu Küllerin Liç Karakteristiklerinin ve Çevreye Etkilerinin Araştırılması, Doktora Tezi, ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [32] Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., Plana, F., (2002). “Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash: An Overview”, International Journal of Coal Geology, 50: 413-423.
- [33] Larsen, S.C., (2005). Environmental Catalysis, “Applications of Zeolites in Environmental Catalysis”, (Editor V.H. Grassian), CRC Press, Florida.
- [34] Coronas, J., (2010). “Present and Future Synthesis Challenges for Zeolites”, Chemical Engineering Journal, 156:236-242.
- [35] Byrappa, K., Yoshimura, M., (2001). Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing, William Andrew Publishing, New York.
- [36] Cundy, C.S., Cox, P.A., (2005). “The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism”, Microporous and Mesoporous Materials, 82: 1-78.
- [37] Yılmaz, B., Trukhan, N., Müller, U., (2012). “Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks” , Chinese Journal of Catalysis, 33 (1): 3-10.
- [38] Payra, P., Dutta, P.K., (2003). “Zeolites: A Primer”, Handbook of Zeolite Science and Technology, (Editors: Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P.K.), Taylor & Francis, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel.
- [39] Lobo, R.F., (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology, (Editors: Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P.K.), Taylor & Francis, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel.
- [40] Breck, D.W., (1974). Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use, Krieger Publishing Company, Inc., Florida.
- [41] Classification of Zeolites, http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/84016246/de84016246_sec04.pdf, 24.01.2014.

- [42] Klabunde, K. J., Richards, R. M., (2009). *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey.
- [43] Flanigen, E.M., (2001). *Introduction to Zeolite Science and Practice* (eds van Bekkum, H., Flanigen E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C.), Second Edition, Elsevier, Amsterdam.
- [44] Wong, T.W., (2009). *Handbook of Zeolites: Structure, Properties and Applications*, Nova Science Publishers Inc., New York.
- [45] Kulprathipanja, S., (2010). *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, John Wiley&Sons, Weinheim.
- [46] FAU iskelet yapısı, <http://cro-jap-workshop.ifs.hr/Page.aspx?id=7>, 19/06/2014
- [47] Suib, S.L., (2013). *New and Future Developments in Catalysis: Activation of Carbon Dioxide*, Elsevier, Netherlands.
- [48] Bilgin, Ö., (2009). *Gördes Zeolitlerinin Hammaddesel Özelliklerinin İncelenmesi ve Değişik Sektörlerde Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, Doktora Tezi, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [49] Keller, U. J., Staudt, R., (2005). *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer Science, Business Media INC., Boston.
- [50] Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., Sing, K.S.W., (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, second edition, San Diego, London.
- [51] Raj, G., (2002). *Advanced Physical Chemistry, "Surface Chemistry (Adsorption)"*, Krishna Prakashan Media Ltd., Meerut.
- [52] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M., (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- [53] Smith, R. M., (2005). *Chemical Process: Design and Integration*, John Wiley&Sons, West Sussex.
- [54] Dabrowski, A., (2001). "Adsorption- from theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Science*, 93: 135-224.
- [55] Sing, K.S.W., (1982). Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure&Applied Chemistry*, 54, (11): 2201-2218.
- [56] Cao, G., Zhang, Q., Brinker, C.J., (2010). *Annual Review of Nano Research*, 3, World Scientific, Singapore.
- [57] Roque-Malherbe, R.M.A., (2007). *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, CRC Press, Boca Raton.
- [58] Thommes, M., (2007). *Introduction to Zeolite Molecular Sieves, "Textural Characterization of Zeolites and Ordered Mesoporous Materials by Physical*

- Adsorption”, (Editorler, Cejka, J., Bekkum H., Corma, A., Schueth, F.), Third Edition, Elsevier, Amsterdam, Hollanda.
- [59] The BET Equation and Micropores, <http://www.ims.uconn.edu/wp-content/uploads/sites/190/2014/01/05079-NOVAWin11.0-RevN.pdf>, 14/06/2014.
 - [60] Kalebaila, K.K., (2007). Synthesis, Characterization and Assembly of Metal Chalcogenide Nanoparticles Into Nanostructured Gels, Ph.D Thesis, Wayne State University, Michigan.
 - [61] Langmuir, I., (1918). Journal of American Chemical Society, 40: 1361-1402.
 - [62] Goel, A., (2006). Surface Chemistry, Discovery Publishing House, New Delhi.
 - [63] Yu, J., (2007). Introduction to Zeolite Molecular Sieves, “Synthesis of Zeolites”, (Editors: Cejka, J., Bekkum, H. V., Corma, A., Schueth, F.), Third Edition, Elsevier, Oxford.
 - [64] Okubo, T., Matsukata, M., (2004). Porous Materials Controlled in Shape, Morphology Control of Materials and Nanoparticles: Advanced Materials Processing and Characterization, (Editörler: Waseda Y., Muramatsu A.), Springer, Berlin, New York.
 - [65] Kazemian, H., Naghdali Z., Ghaffari Kashani T., Farhadi F., (2010). “Conversion of High Silicon Flyash To Na-P1 Zeolite: Alkaline Fusion Followed By Hydrothermal Crystallization”, Advanced PowderTechnology, 21: 279-283.
 - [66] Höller, H., ve Wirsching, U., (1985), “Zeolite Formation from Fly Ash”, Fortschritte der Mineralogie, 63: 21-43.
 - [67] Kato, Y., Kakimoto, K., Ogawa, H., Tomari, M., (1986). “Application of Hydrothermally Crystallized Coal Fly Ash for Wastewater Treatment”, Kogyo Yosui, 338: 37-45.
 - [68] Bergk, K.H., Porsch, M., Drews, J., (1987). “Conversion of solid primary and Recycled Raw Materials to Zeolite-Containing Products. Part VI. Continuous Manufacture of Zeolite A-Containing Products”, Journal of Chemical Technology Leipzig, 39: 308-310.
 - [69] Mondragon, F., Rincon,F., Sierra, L., Escobar, C., Ramirez, J., Fernandez, J., (1990). “New Perspectives for Coal Ash Utilization: Synthesis of Zeolitic Materials”, Fuel, 69: 263-266.
 - [70] Larosa, J.L., Kwan, S., Grutzeck, M.W., (1992). “Zeolite Formation in Class F Fly Ash Blended Cement Pastes”, Journal of the American Ceramic Society, 75: 1574-1580.
 - [71] Kolousek, D., Seidl V., Prochazkova, E., Obsasnikova. J., Kubelkova, L., Svetlik, I., (1993). “Ecological Utilization of Power-Plant Fly Ashes by Their Alteration to Philipsite: Hydrothermal Alteration, Application ”, Acta Universitatis Carolinae Geologica, 1-2: 167-178.

- [72] Lin, C.F. ve His, H.C., (1995). "Resource Recovery of Waste Fly Ash: Synthesis of Zeolite-Like Materials", *Environmental Science&Technology*, 29: 1109-1117.
- [73] Park, M., Choi, J., (1995). "Synthesis of Phillipsite from Fly Ash", *Clay Science*, 9: 219-229.
- [74] Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Fernandez-Turiel, J.L., Lopez-Soler, A., (1995). "Synthesis of Industrial Minerals From Fly Ash", *Coal Science Series*, 24: 1979-1982.
- [75] Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., (1997). "Synthesis of Na-Zeolites from Fly Ash", *Fuel*, 76: 793-799.
- [76] Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana, F., Andres, J.M., Juan, R., Ferrer, P., Ruiz, C.R., (1997). "A Fast Method for Recycling Fly Ash: Microwave-Assisted Zeolite Synthesis", *Environmental Science&Technology*, 31: 2527-2533.
- [77] Querol, X., Umaña J. C., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Medinaceli, A., Valerob A., Domingo, M.J., Garcia-Rojo, E., (2001). "Synthesis of Zeolites from Fly Ash at Pilot Plant Scale. Examples of Potential Applications", *Fuel*, 80: 857-865.
- [78] Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andres, J.M., Lopez-Soler, A., Ayora, C., Medinaceli, A., Valero, A., (2007). "Synthesis of High ion Exchange zeolites from coal fly ash", *Geologia Acta*, 5 (1): 49-57.
- [79] Amrhein, C., Haghnia, G.H., Kim, T.S. Mosher, P.A., Gagajena, R., Amanios, T., De La Torre, L., (1996). "Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash", *Environmental Science&Technology*, 30: 735-741.
- [80] Shih, W.H., Chang, H.L., (1996). "Conversion of Fly Ash into Zeolites for Ion-Exchange Applications", *Materials Letters*, 28: 263-268.
- [81] Steenbruggen, G., Hollman, G.G., (1998). "The Synthesis of Zeolites from Fly Ash and the Properties of the Zeolite Products", *Journal of Geochemical Exploration*, 62: 305-309.
- [82] Rayalu, S., Meshram, S.U., Hasan, M.Z., (2000). "Highly Crystalline Faujasitic Zeolites from Fly Ash", *Journal of Hazardous Materials*, B77: 123-131.
- [83] Rayalu, S., Udhoji, J.S., Munshi, K.N., Hasan, M.Z., (2001). "Highly Crystalline Zeolite-a From Fly Ash of Bituminous and Lignite Coal Combustion", *Journal of Hazardous Materials*, B88: 107-121.
- [84] Lee, D.B., Matsue, N., Henmi, T., (2001). "Influence of NaOH Concentrations Dissolved in Seawater and Hydrothermal Temperatures on The Synthesis of Artificial Zeolite from Coal Fly Ash", *Clay Science*, 11: 451-463.
- [85] Mouhtaris, Th., Charistos, D., Kantiranis, N., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki A., Tsirambidis, A., (2003). "Gis-Type Zeolite Synthesis from Greek Lignite Sulphocalcic Fly Ashes Promoted by NaOH Solutions", *Microporous and Mesoporous Materials*, 61: 57-67.

- [86] Molina, A. ve Poole, C., (2004). "A Comparative Study Using Two Methods to Produce Zeolites from Fly Ash", *Minerals Engineering*, 17: 167-173.
- [87] Inada, M., Educhi, Y., Enomoto, N., Hojo, J., (2005). "Synthesis of Zeolite from Coal Fly Ash with Different Silica-Alumina Composition", *Fuel*, 84: 299-304.
- [88] Somerset, V.S., Petrik, L.F., White, R.A., Klink, M.J., Key, D., Iwuoh, E.I., (2005). "Alkaline Hydrothermal Zeolites Synthesized From High SiO₂ and Al₂O₃ Co-Disposal Fly Ash Filtrates", *Fuel*, 84: 2324-2329.
- [89] Moutsatsou, A., Stamatakis, E., Hatzitzotzia, K., Protonotarios, V., (2006). "The Utilization of Ca-Rich and Ca-Si-Rich Fly Ashes in Zeolites Production", *Fuel*, 85 (6-5): 657-663.
- [90] Kantiranisa, N., Filippidis, A., Mouhtarisa, Th., Paraskevopoulos, K.M., Zorbab, T., Squires, C., Charistos D., (2006). "EPI-Type Zeolite Synthesis From Greek Sulphocalcic Fly Ashes Promoted By H₂O₂ Solutions". *Fuel*, 85(3): 360-366.
- [91] Tanaka, H., Fujii, A., (2009). "Effect of Stirring on the Dissolution of Coal Fly Ash and Synthesis of Pure-Form Na-A and -X Zeolites by Two-Step Process", *Advanced Powder Technology*, 20, (5): 473-479.
- [92] Gross-Lorgouilloux, M., Soulard, M., Caullet, P., Patarin, J., Moleiro, E., Saude I., (2010). "Conversion of Coal Fly Ashes into Faujasite Under Soft Temperature and Pressure Conditions: Influence of Additional Silica", *Microporous and Mesoporous Materials*, 127, (1-2): 41-49.
- [93] Shoumkova, A., Stoyanova V., (2013). "Zeolites Formation by Hydrothermal Alkali Activation of Coal Fly Ash from Thermal Power Station Maritsa 3, Bulgaria", *Fuel*, 103: 533-541.
- [94] Chunfeng, W., Jiansheng, L., Lianjun, W., Xiuyun, S., Jiajia, H., (2009), "Adsorption of Dye from Waste water by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies, *Product Engineering And Chemical Technology*", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(3): 513-521.
- [95] Shigemoto, N., Hayashi, H., Miyaura, K., (1993). Selective Formation of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash by Fusion with Sodium Hydroxide Prior to Hydrothermal Reaction, *Journal of Materials Science*, 28: 4781-4786.
- [96] Bergaut, V., Singer A., (1996). "High Capacity Cation Exchanger by Hydrothermal Zeolitization of Coal Fly Ash", *Applied Clay Science*, 10: 369-378.
- [97] Terzano, R., Spagnuolo, M., Medici, L., Vekemans, B., Vincze, L., Janssens, K., Ruggiero, P., (2005), "Copper Stabilization by Zeolite Synthesis in Polluted Soils Treated with Coal Fly Ash", *Environmental Science & Technology*, 39: 6280-6287.
- [98] Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N., (2004), Zeolite from Fly ash: Synthesis and Characterization, *Bulletin of Material Science*, 27(6): 555-564.

- [99] Karayığit, A. İ. ve ONACAK T., (2009), Ülkemiz Kömür Yakan Termik Santral Uçucu Küllerinden Laboratuvar ve Pilot Tesiste Sentetik Zeolit Üretimi, TÜBİTAK-SANTEZ Projesi, Proje No: 105M274, Ankara.
- [100] Yao, Z.T., Xia, M.S., Ye, Y., Zhang L., (2009). "Synthesis of Zeolite Li-ABW from Fly Ash by Fusion Method", *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3): 639-644.
- [101] Medina, A., Gamero, P., Almanza, J.M., Vargas, A., Montoy, A., Vargas, G., Izquierdo, M., (2010), "Fly Ash from a Mexican Mineral Coal. II. Source of W Zeolite and Its Effectiveness in Arsenic (V) Adsorption", *Journal of Hazardous Materials*, 181: 91-104.
- [102] Belviso, C., Cavalcante, F., Huertas, F. J., A. Lettino, Ragone, P., Fiore, S., (2012). "The Crystallisation of Zeolite (X- and A-type) from Fly Ash at 25 °C in Artificial Sea Water", *Microporous and Mesoporous Materials*, 162: 115-121.
- [103] Derkowski, A., Franus, W., Beran, E., Czimerová, A., (2006). "Properties and Potential Applications of Zeolitic Materials Produced from Fly Ash Using Simple Method of Synthesis", *Powder Technology*, 166: 47-54.
- [104] Inada, M., Tsujimoto, H., Educhi, Y., Enomoto, N., Hojo, J., (2005). "Microwave-assisted Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash in Hydrothermal Process", *Fuel*, 84-1482: 1486.
- [105] Fukui, K., Arai, K., Kanayama, K., ve Yoshida, H., (2006). "Phillipsite Synthesis From Fly Ash Prepared By Hydrothermal treatment With Microwave Heating", *Advanced Powder Technology*, 17(4): 369-382.
- [106] Tanaka, H., Fujimoto, S., Fujii, A., Hino, R., ve Kawazoe, T., (2008). "Microwave Assisted Two-Step Process for Rapid Synthesis of Na-A Zeolite from Coal Fly Ash", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47: 226-230.
- [107] Kim, J.K, Lee, H.D., (2009). "Effects of Step Change of Heating Source on Synthesis of Zeolite 4A from Coal Fly Ash", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15: 736-742.
- [108] Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A., Fiore, S., (2011). "Effects of Ultrasonic Treatment on Zeolite Synthesized from Coal fly Ash", *Ultrasonics Sonochemistry*, 18: 661-668.
- [109] Park, M., Choi, C.L., Lim, W.T., Kim, M.C., Choi, J., Heo, N.H., (2000). "Molten-Salt Method for The Synthesis of Zeolitic Materials I. Zeolite Formation in Alkaline Molten-Salt System", *Microporous and Mesoporous Materials*, 37: 81-89.
- [110] Chunfeng, W., Jiansheng, L., Xia, S., Lianjun, W., Xiuyun, S., (2009b). "Evaluation of Zeolites Synthesized from Fly Ash as Potential Adsorbents for Wastewater Containing Heavy Metals", *Journal of Environmental Sciences*, 21: 127-136.
- [111] TS 12281, (1997).Çevre Sağlığı-Kapalı Ortam Havası ile İlgili Tedbirler, Ankara.

- [112] Ohura, T., Amagai, T., Shen, X., Li, S., Zhang, P., Zhu, L., (2009). "Comparative Study On Indoor Air Quality In Japan And China: Characteristics Of Residential Indoor And Outdoor VOCs", *Atmospheric Environment*, 43(40): 6352-6359.
- [113] T.C. Sağlık Bakanlığı, Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Türkiye Kronik Hava Yolu Hastalıkları Önleme ve Kontrol Programı, (2010). Türkiye'nin Hava Kirliliği ve İklim Değişikliği Sorunlarına Sağlık Açısından Yaklaşım, Yayın No: 811, Ankara.
- [114] Nagendra, S.M.S ve Harika, P.S., (2010). Air Pollution, "Indoor Air Quality Assessment in a School Building in Chennai City, India", (Brebba, C.A., Longhurst, J.W.S. editors), WIT Press, Southhampton.
- [115] Menteşe, S., Yousefi Rad, A., Arısoy, M., Güllü, G., (2009). "İç Ortam Biyolojik Kirliliğin Mekansal Değişimi Ve Dış Ortamın Etkisi", IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 06-09 Mayıs 2009, İzmir.
- [116] Gönüllü, M.T., Bayhan, H., Avşar, Y., Arslankaya, E., (2002). "YTÜ Şevket Sabancı Kütüphane Binası İç Ortam Havaındaki Partiküllerin İncelenmesi", 4. GAP Mühendislik Kongresi, 6-8 Haziran 2002, Şanlıurfa.
- [117] Kapalı Ortam Kirleticileri, Partikül Maddeler, <http://www.rshm.saglik.gov.tr/hki/pdf/hava.pdf>, 03.02.2014.
- [118] Taner, S., Pekey, B., Pekey, H., (2013). "Fine Particulate Matter in the Indoor Air of Barbeque Restaurants: Elemental Compositions, Sources and Health Risks", *Science of the Total Environment*, 454-455: 79-87.
- [119] US EPA, Office of Research and Development, (2009). Integrated Science Assessment for Particulate Matter, EPA 600-R-08-139F.
- [120] Rashed, M.N., (2008). "Total and Extractable Heavy Metals in Indoor, Outdoor and Street Dust from Aswan City, Egypt", *Clean*, 36, (10-11): 850-857.
- [121] Indoor Air Pollution, http://www.epa.gov/iaq/pdfs/indoor_air_pollution.pdf, 20.07.2014.
- [122] Alyüz, B. ve Veli, S., (2006). "İç Ortam Havaında Bulunan Uçucu Organik Bileşikler ve Sağlık Üzerine Etkileri", *Trakya University Journal of Science*, 7(2): 109-116.
- [123] Spengler, C.D., McCarthy, J.F., Samet, J.M., (2001). Indoor Air Quality Handbook, "Assessing Human Exposure To Volatile Organic Compounds", McGraw-Hill, New York, Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto.
- [124] Massold, E., Bähr, C., Salthammer, T., Brown, S.K., (2005). "Determination of VOC and TVOC in Air Using Thermal Desorption GC-MS-Practical Implications for Test Chamber Experiments", *Chromatographia*, 62: 75-85.
- [125] WHO, (1987). Indoor air quality: organic pollutants, Euro Reports and Studies 111, Berlin.
- [126] Vural, S.M. ve Balanlı, A., (2005). Yapı Ürünü Kaynaklı İç Hava Kirliliği ve Risk Değerlendirmede Ön Araştırma, YTÜ Mim. Fak. E-Dergisi, 1(1): 28-39.

- [127] Yao, M., (2008). Removal of Volatile Organic Compounds from Indoor Air Using Regenerative Activated Carbon Fiber Cloth, Doctoral Thesis, Michigan Technological University, Department of Civil & Environmental Engineering.
- [128] Jantunen, M., Jaakkola, J.J.K., Krzyzanowski, M., (1997). Assessment of Exposure to Indoor Air Pollutants, Issue 78 of WHO regional publications, WHO Regional Office Europe.
- [129] Bulut, H., (2007). "Isıtma Sezonunda Ofislerde İç Hava Kalitesinin Araştırılması", II. Ulusal İklimlendirme Kongresi, 15-18 Kasım 2007, Antalya.
- [130] Kapalı Bir Ortamdaki Hava Sağlığımızı Nasıl Etkiliyor, <http://www.bcm.org.tr/pdf/Kapalı%20Ortamdaki%20Hava.pdf>, 18.12.2013
- [131] Şirvancı, M., (1997). "Kalite İçin Deney Tasarımı, Taguchi Yaklaşımı", Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- [132] Köksoy, O., (2001). Taguchi ve Cevap Yüzey Felsefelerinin Birleştirilmesi: Problem Ve Çözüm Stratejileri, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [133] Salkım, İ., (2012). Taguchi Optimizasyon Yönteminin Anten Tasarım Problemlerine Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [134] Özüak, S., (2008). Taguchi Deney Tasarımlarının Excel Çizelge Arayüzleriyle Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [135] Jeyapaul, R., Shahabudeen, P., Krishnaiah, K., (2005). "Quality Management Research by Considering Multi-Response Problems in the Taguchi Method-a Review", International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 26: 1331-1337.
- [136] Fowlkes, W.Y., Creveling, C.M., (1995). (Editor, Wesner, J.) "Introduction To Quality Engineering", Engineering Methods For Robust Product Design, Using Taguchi Methods in Technology and Product Development, Addison-Wesley Publishing, Boston.
- [137] Park, S.H., (1996). Robust Design and Analysis for Quality Engineering, Chapman&Hall, London.
- [138] Kağncıoğlu, H.C., (1998). Üretim Öncesi Kalite Kontrolunda Taguchi Yöntemi ve Kükürtdioksit Giderici Sitrata Yöntemine Uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.
- [139] Kiss, A.A., (2013). Advanced Distillation Technologies: Design, Control and Applications, John Wiley & Sons, West Sussex.
- [140] Algoufi, Y.T. ve Hameed, B.H., (2014). "Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol with Dimethyl Carbonate over K-Zeolite Derived from Coal fly Ash", Fuel Processing Technology, 126: 5-11.
- [141] Belviso, C., Cavalcante, F., Gennaro, S.D., Lettino, A., Palma, A., Ragone, P., Fiore, S., (2014). "Removal of Mn from Aqueous Solution Using fly Ash and Its

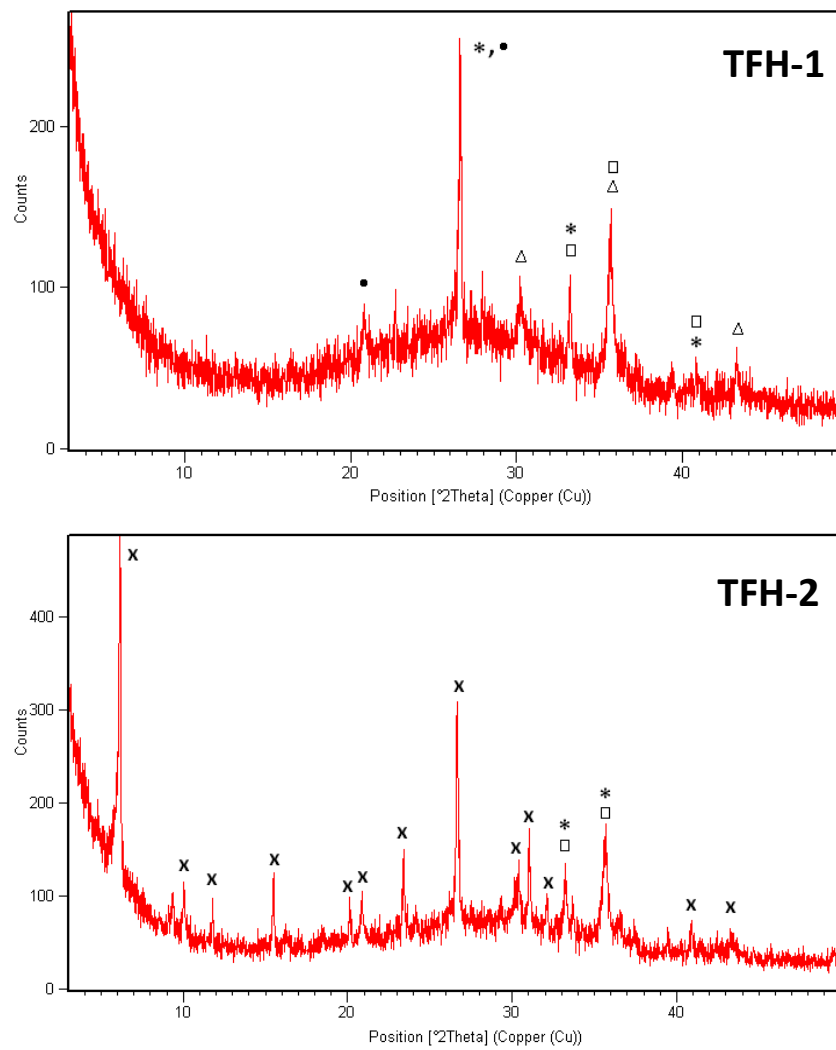
- Hydrothermal Synthetic Zeolite”, *Journal of Environmental Management*, 137: 16-22.
- [142] Jha, B., Singh, D.N., (2014). “A Three Step Process for Purification of fly Ash Zeolites by Hydrothermal Treatment”, *Applied Clay Science*, 90: 122-129.
 - [143] Plessis, P.W.D., Ojumu, T.V., Fatoba, O.O., Akinyeye, R. O., Petrik, L.F., (2014). “Distributional Fate of Elements during the Synthesis of Zeolites from South African Coal Fly Ash”, *Materials*, 7: 3305-3318.
 - [144] Xie, J., Wang, Z., Wu, D., Zhang, Z., Kong H., (2013). “Synthesis of Zeolite/Aluminum Oxide Hydrate from Coal Fly Ash: A New Type of Adsorbent for Simultaneous Removal of Cationic and Anionic Pollutants”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52: 14890-14897.
 - [145] Takeda, H., Hashimoto, S., Iwata, T., Honda, S., Iwamoto, Y., (2012). “Fabrication of Bulk Materials with Zeolite from Coal fly Ash”, *Journal of Material Cycles Waste Management*, 14: 403-410.
 - [146] Zhang, M., Zhang, H., Xu, D., Han, L., Zhang, J., Zhang, L., Wu, W., Tian, B., (2011). “Removal of Phosphate from Aqueous Solution Using Zeolite Synthesized from Fly Ash by Alkaline Fusion Followed by Hydrothermal Treatment”, *Separation Science and Technology*, 46: 2260-2274,
 - [147] Vadapalli, V.R.K., Gitari, W.M., Ellendt, A., Petrik, L.F., Balfour, G., (2010). “Synthesis of Zeolite-P From Coal Fly Ash Derivative And its Utilisation in Mine-Water Remediation”, *South African Journal of Science*, 106, (5/6): 1-7.
 - [148] Guan, Q., Hub X., Wu, D., Shang, X., Ye, C., Kong, H., (2009). “Phosphate Removal in Marine Electrolytes by Zeolite Synthesized from Coal fly Ash”, *Fuel*, 88: 1643-1649.
 - [149] Mason, T.J. ve Tiehm, A., (2001). *Advances in Sonochemistry, Volume 6: Ultrasound in Environmental Protection*, First Edition, Elsevier, Netherlands.
 - [150] Seidi, S., Yamini, Y., (2012). “Analytical Sonochemistry; Developments, Applications, and Hyphenations of Ultrasound in Sample Preparation and Analytical Techniques”, *Central European Journal of Chemistry*, 10, (4): 938-976.
 - [151] Clark, J.H., ve Macquarrie, D.J., (2008). *Handbook of Green Chemistry and Technology*, John Wiley&Sons., Paris, Fransa, Berlin, Almanya, Tokyo, Japonya, Iowa.
 - [152] Kuceba, I.M., (2013). A Simple Thermogravimetric Method for the Evaluation of the Degree of Fly Ash Conversion into Zeolite Material, *Journal of Porous Materials*, 20: 407-415.
 - [153] Li, C. ve Wu, Z., (2003). *Handbook of Zeolite Science and Technology, “Microporous Materials Characterized by Vibrational Spectroscopies”*, (Editors: Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P.K.), Taylor & Francis, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel.

- [154] Huo, Z., Xu, X., Lü, Z., Song, J., He, M., Li, Z., Wang, Q., Yan, L., (2012). "Synthesis of Zeolite NaP with Controllable Morphologies", *Microporous and Mesoporous Materials* 158:137-140.
- [155] Zubowa, H., Kosslick, H., Muller, D., Richter, M., Wilde, L., Fricke, R., (2008). "Crystallization of Phase-Pure Zeolite NaP from MCM-22-type Gel Compositions under Microwave Radiation" , *Microporous and Mesoporous Materials*, 109: 542-548.
- [156] Hildebrando, E.A., Andrade, C.G.B., Junior, C.A.F. da R., Angélica, R.S., Valenzuela-Díaz, F.R., Neves, R. de F., (2014). "Synthesis and Characterization of Zeolite NaP Using Kaolin Waste as a Source of Silicon and Aluminum", *Materials Research*, http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392014005000035&script=sci_arttext, 20.07.2014
- [157] Ruenngam, D., Rungsuk, D., Apiratikul, R., Pavasant, P., (2009). "Zeolite Formation from Coal Fly Ash and Its Adsorption Potential", *Journal of Air & Waste Management Association*, 59: 1140-1147.
- [158] Su, C., (2013). *Quality Engineering: Off-Line Methods and Applications*, CRC Press, Florida.
- [159] Roy, R.K., (2001). *Design of Experiments Using The Taguchi Approach: 16 Steps to Product and Process Improvement*, John Wiley & Sons, New York.
- [160] Babajide, O., Musyoka, N., Petrik, L., Ameer, F., (2012). "Novel Zeolite Na-X Synthesized from Fly Ash as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Production", *Catalysis Today*, 190: 54-60.
- [161] Yang, X., Li, Y., Lemaire, A., Yu, J., Su, B., (2009). "Hierarchically Structured Functional Materials: Synthesis Strategies for Multimodal Porous Networks", *Pure Applied Chemistry*, 12, 2265-2307.
- [162] Wang, Y., Wang, S., (2013). "Hierarchical Zeolites: Synthesis and Applications in Bioenergy", *Open Journal of Advanced Materials Research*, 1(2):13-23.
- [163] Musyoka, N.M., Petrik L.F., Hums, E., Baser, H., Schwieger, W., (2014). "In Situ Ultrasonic Diagnostic of Zeolite X Crystallization with Novel (Hierarchical) Morphology From Coal Fly Ash", *Ultrasonics*, 54: 537-543.
- [164] Askari, S., Alipour, S.M., Halladj, R., Farahani, M.H.D.A., (2013). "Effects of Ultrasound on the Synthesis of Zeolites: a Review", *Journal of Porous Materials*, 20: 285-302.
- [165] Lee, H.J., Kim, Y.M., Kweon, O.S., Kim I.J., (2007). "Structural and Morphological Transformation of NaX Zeolite Crystals at High Temperature", *Journal of the European Ceramic Society*, 27: 561-564.
- [166] Belviso, C., Cavalcante, F., Fiore, S., (2011). "Synthesis of Zeolite from Italian Coal Fly Ash: Differences in crystallization Temperature Using Seawater Instead of Distilled Water", *Waste Management* 30, 839-847.

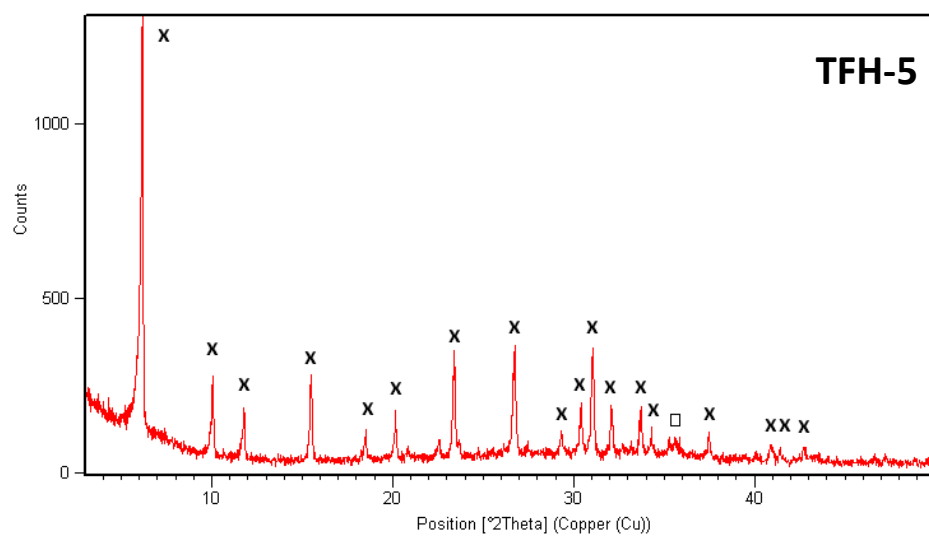
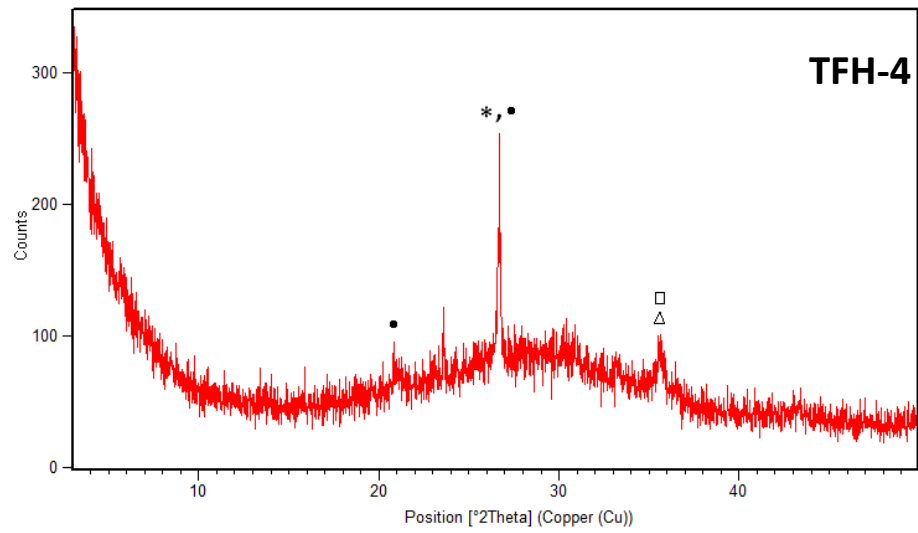
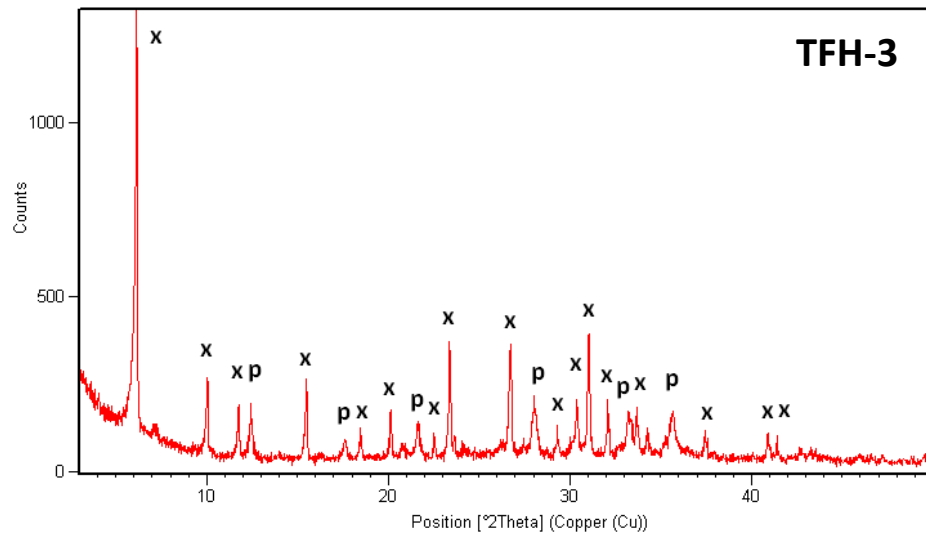
- [167] Izidoro, J. de C., Fungaro, D.A., Abbott, J. E., Wang, S., (2013). "Synthesis of Zeolites X and A from Fly Ashes for Cadmium and Zinc Removal from aqueous solutions in Single and Binary Ion Systems", *Fuel*, 103: 827-834.
- [168] Fotovat, F., Kazemian, H., Kazemeini, M., (2009). "Synthesis of Na-A and Faujasitic Zeolites from High Silicon Fly Ash", *Materials Research Bulletin*, 44: 913-917.
- [169] Dalai, A.K., Pradhan, N.C., Rao, M.S., Gokhale, K.V.G.K., (2005). "Synthesis and Characterization of NaX and Cu-exchanged NaX Zeolites from Silica Obtained from Rice Husk Ash", *Indian Journal of Engineering&Materials Science*, 12: 227-234.
- [170] Vyas, R.K., Shashi, Kumar, S., (2004). "Determination of Micropore Volume and Surface Area of Zeolite Molecular Sieves by D-R and D-A Equations: A Comparative Study", *Indian Journal of Chemical Technology*, 11: 704-709.
- [171] Tyagi, V.P., (2009). *Essential Chemistry XII*, Ratna Sagar P. Ltd., Delhi.
- [172] Foo, K.Y., Hameed, B.H., (2010). "Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems", *Chemical Engineering Journal*, 156: 2-10.

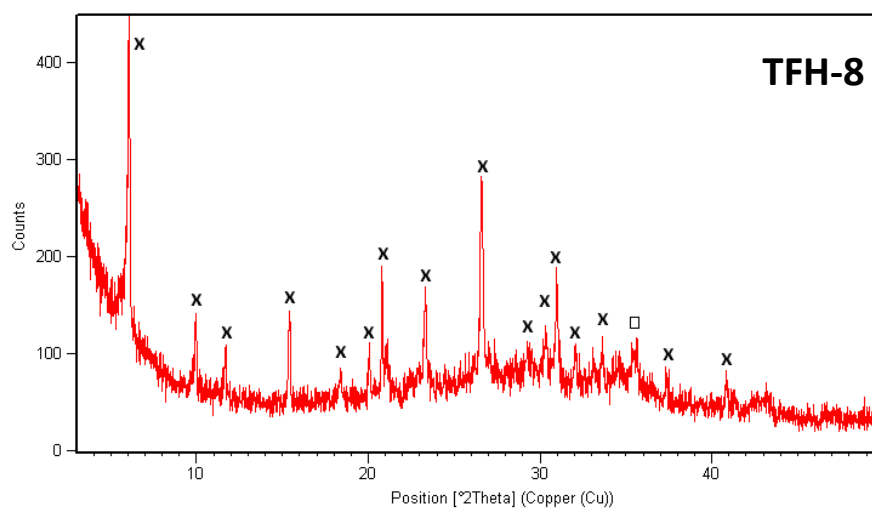
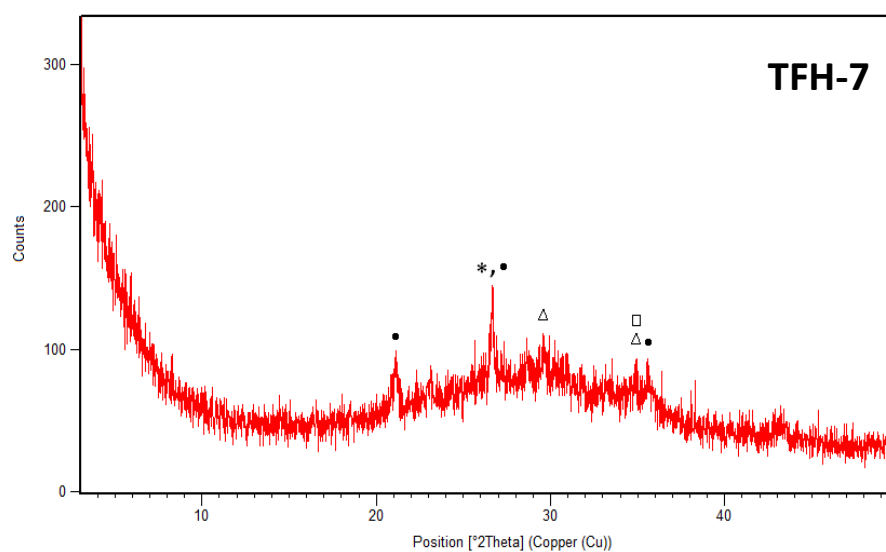
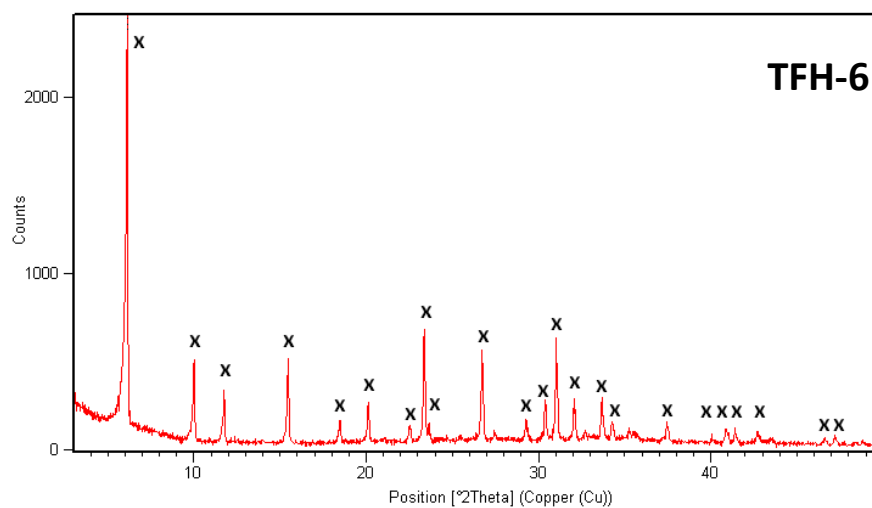
XRD DİFRAGTOGRAMLARI

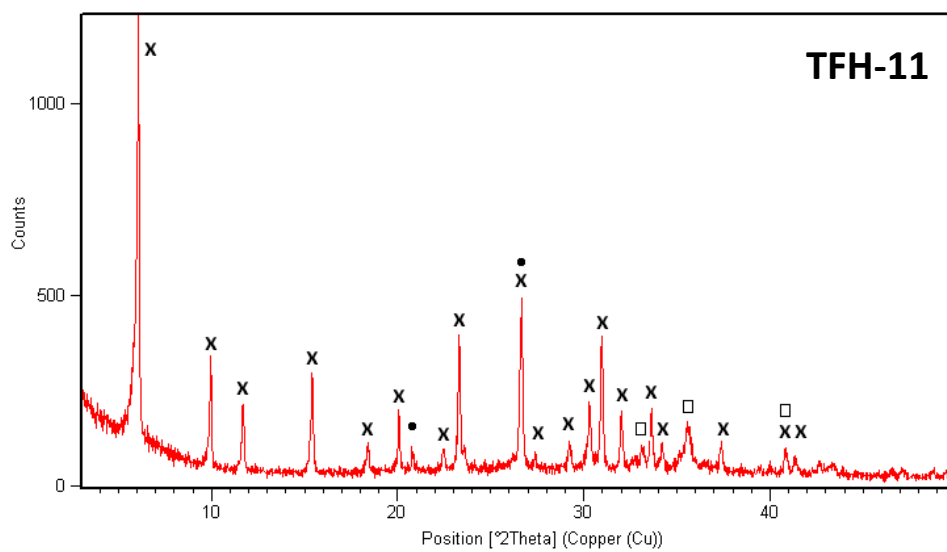
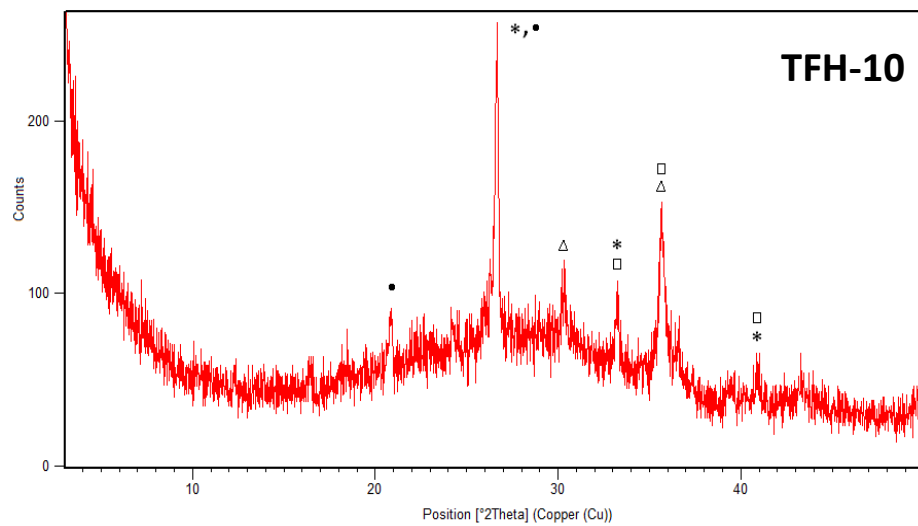
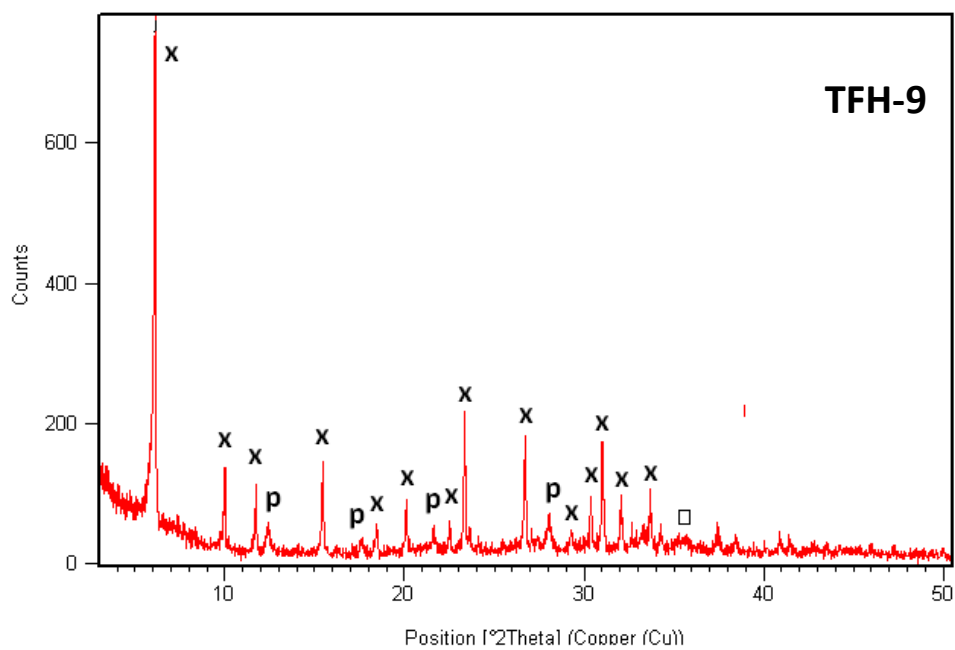
A-1 TFH Örneklerinin XRD Difragtogramları

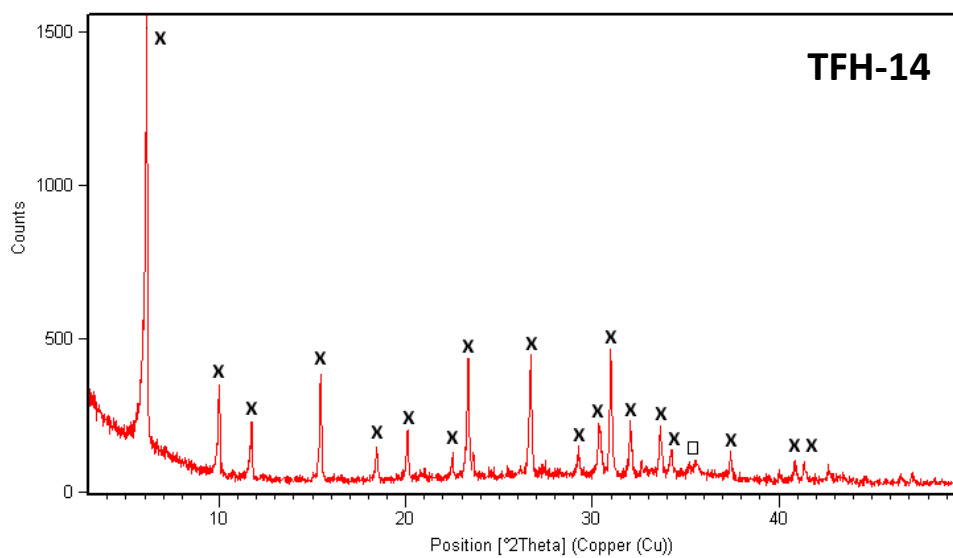
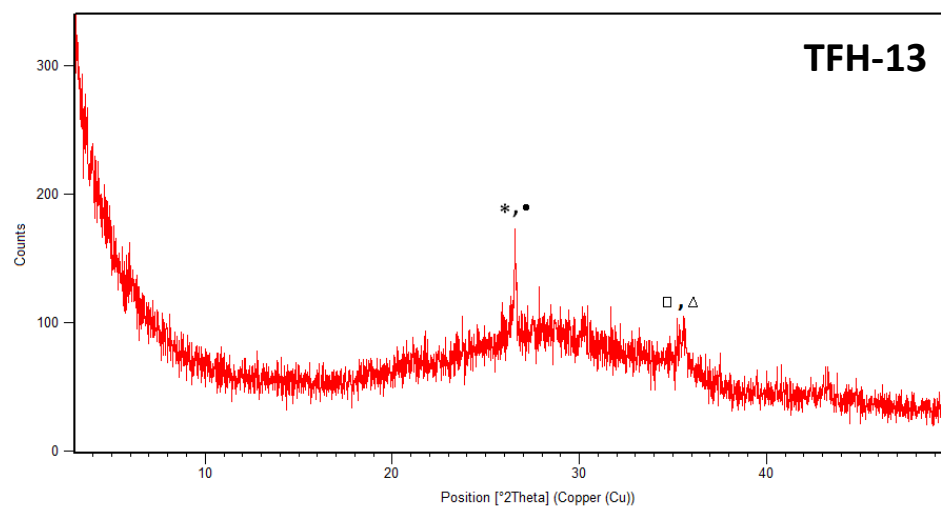
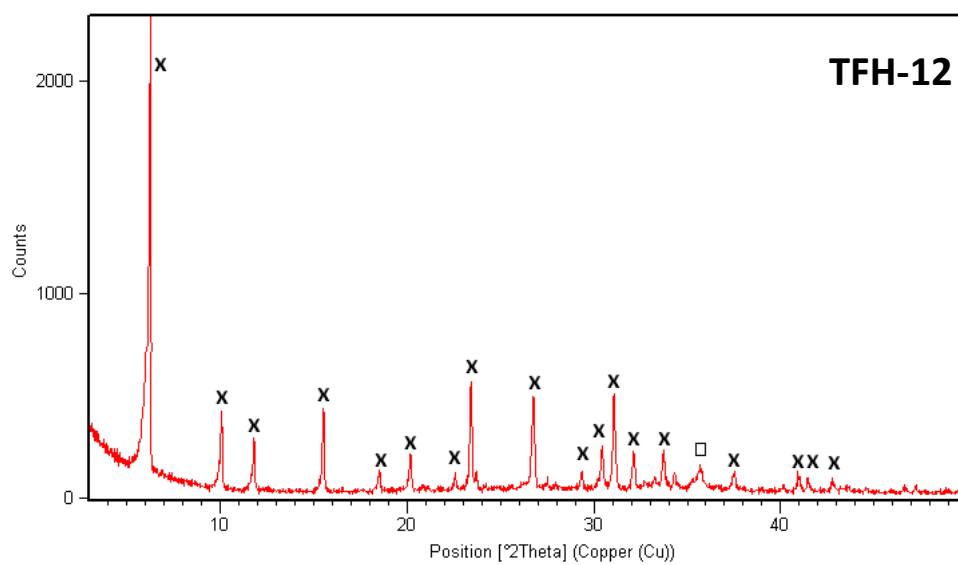


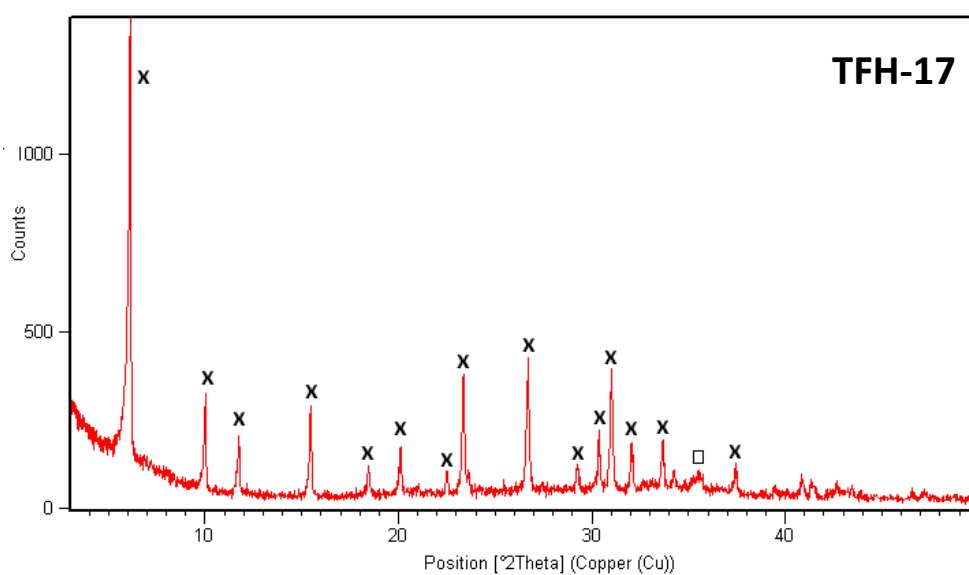
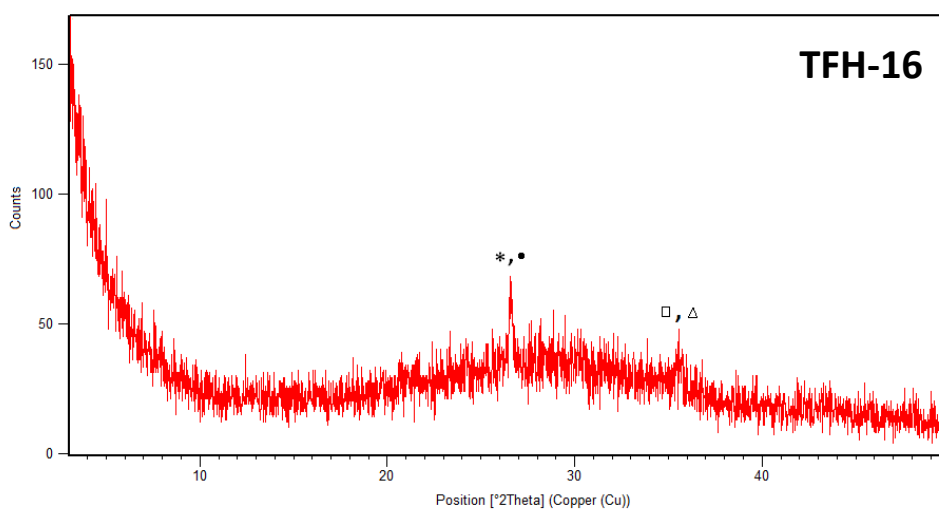
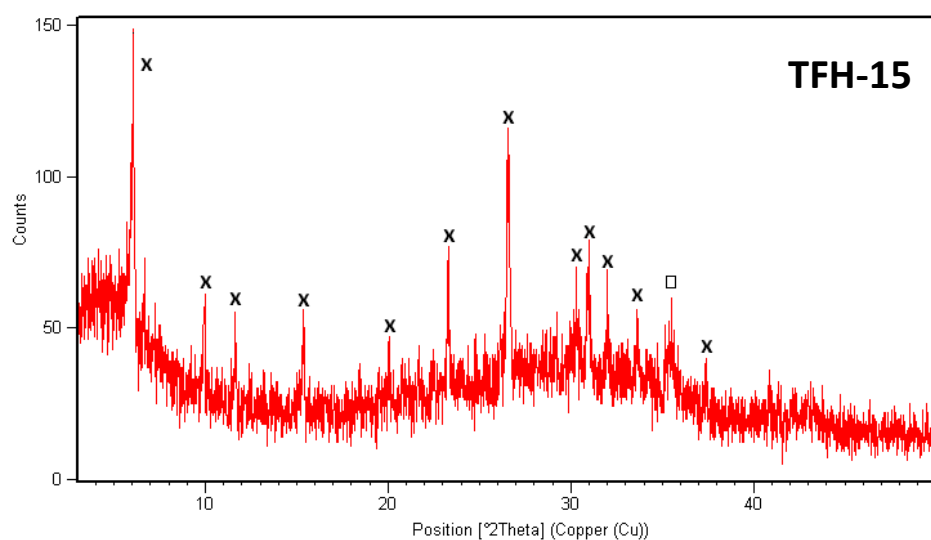
*: Mullit, •: Kuvarz, □: Hematit, Δ: Magnezoferrit, x: Zeolit-X, p: Zeolit-P

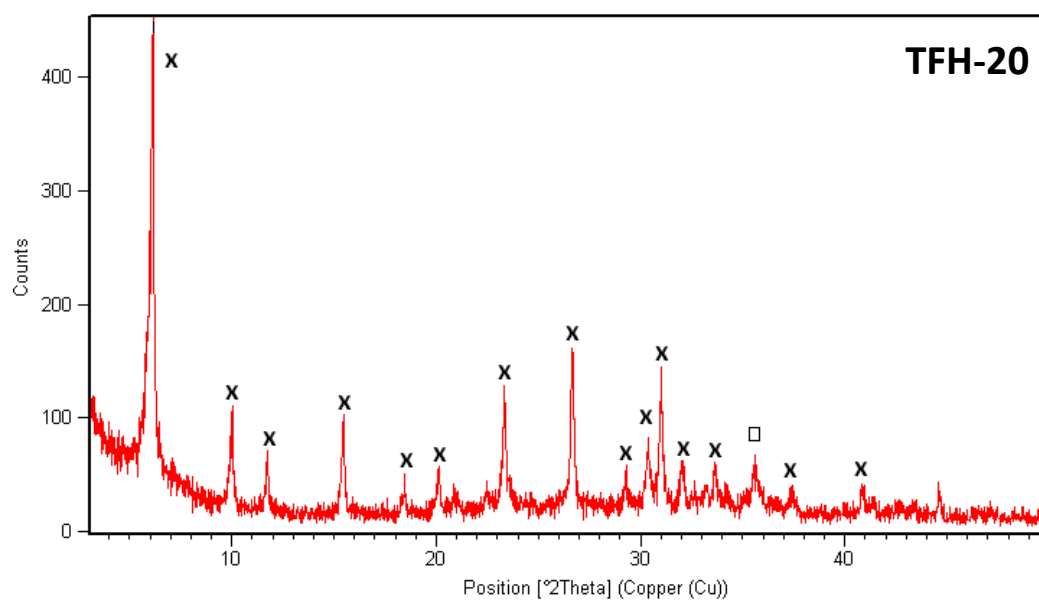
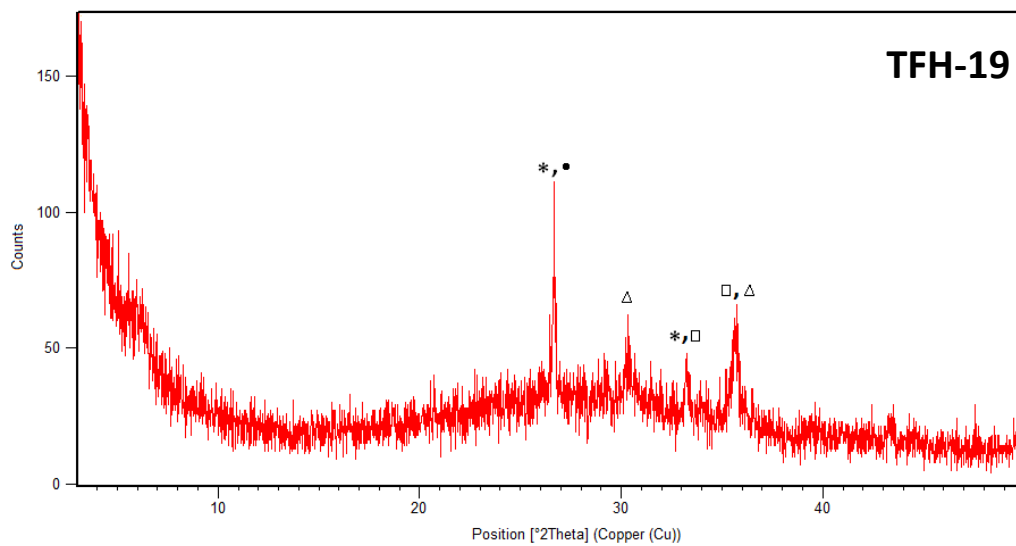
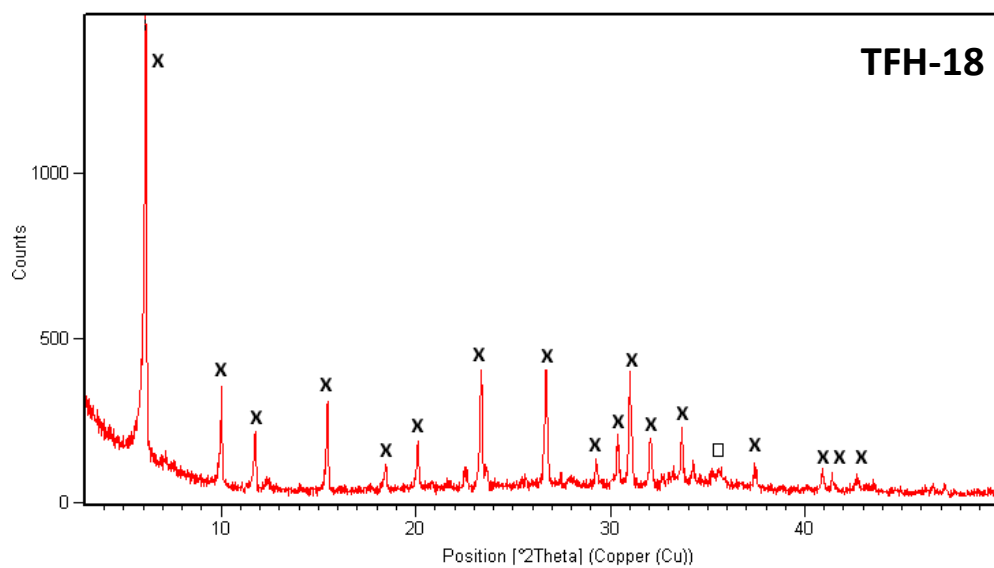


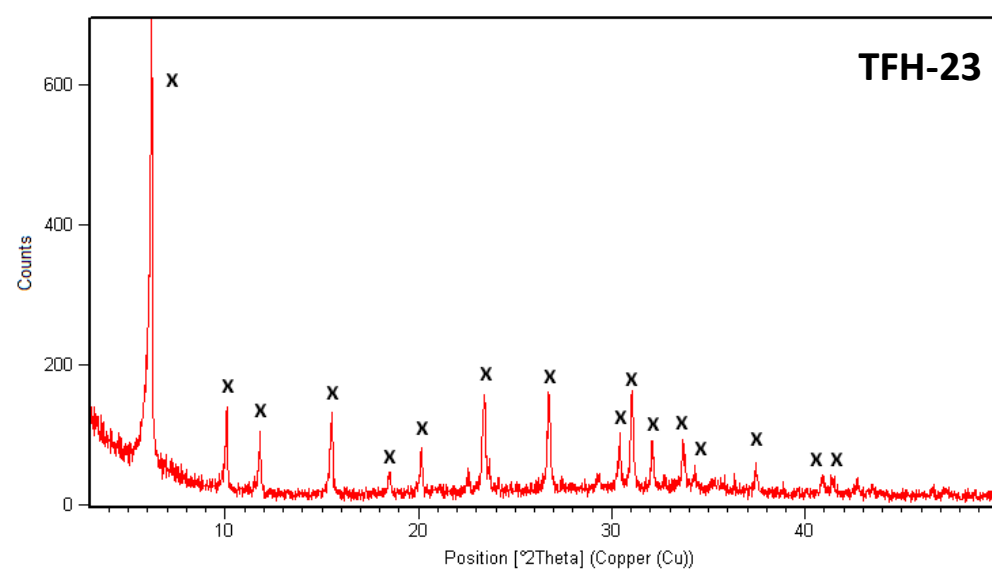
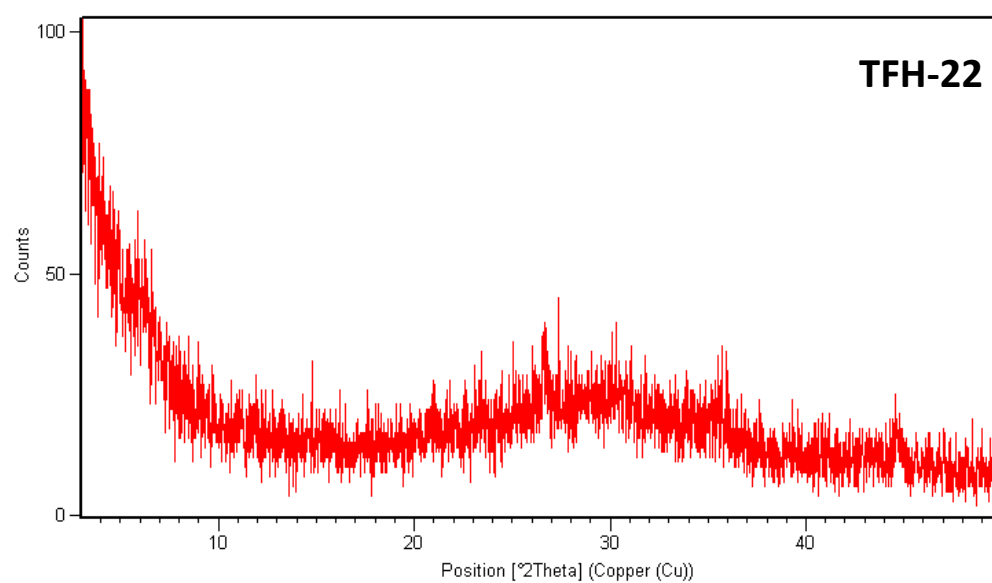
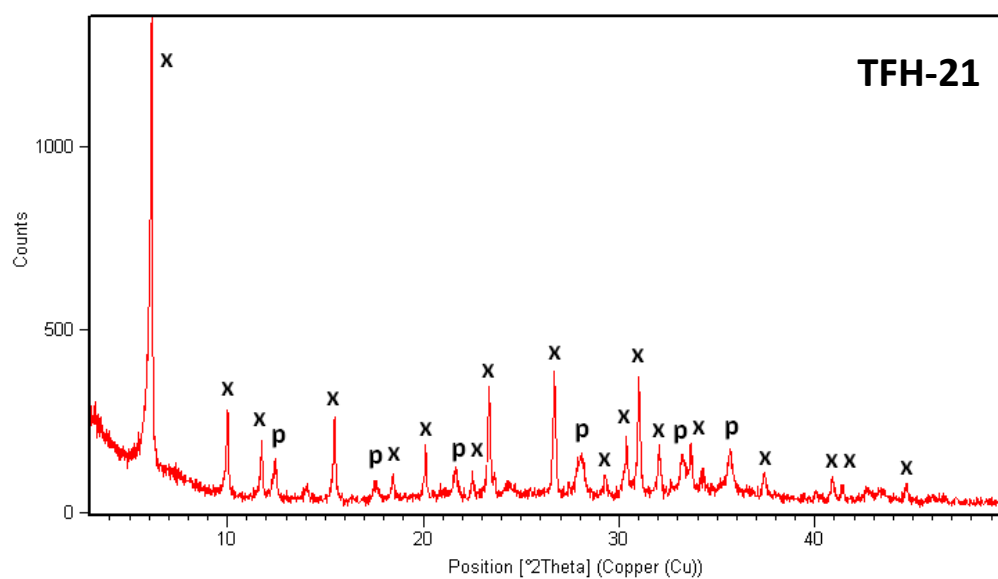


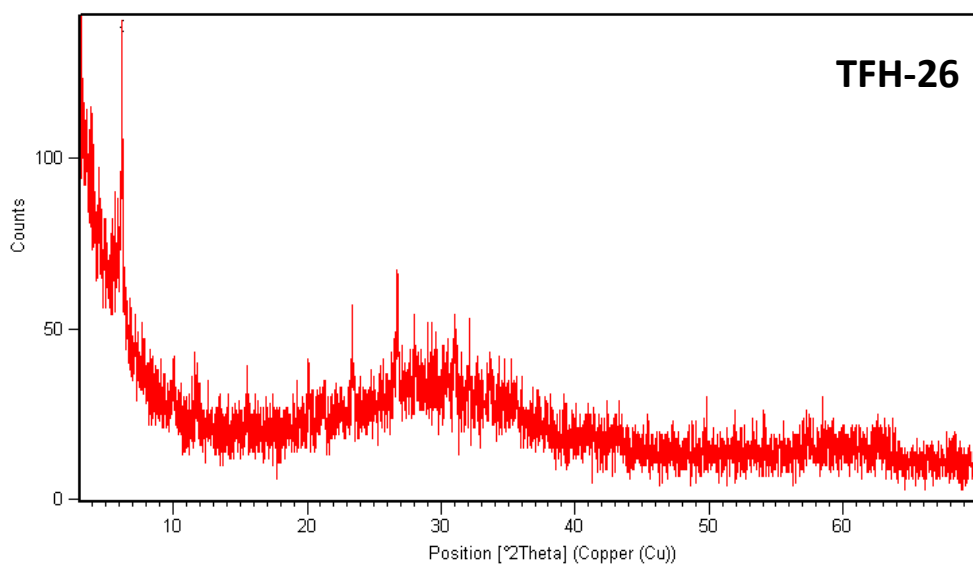
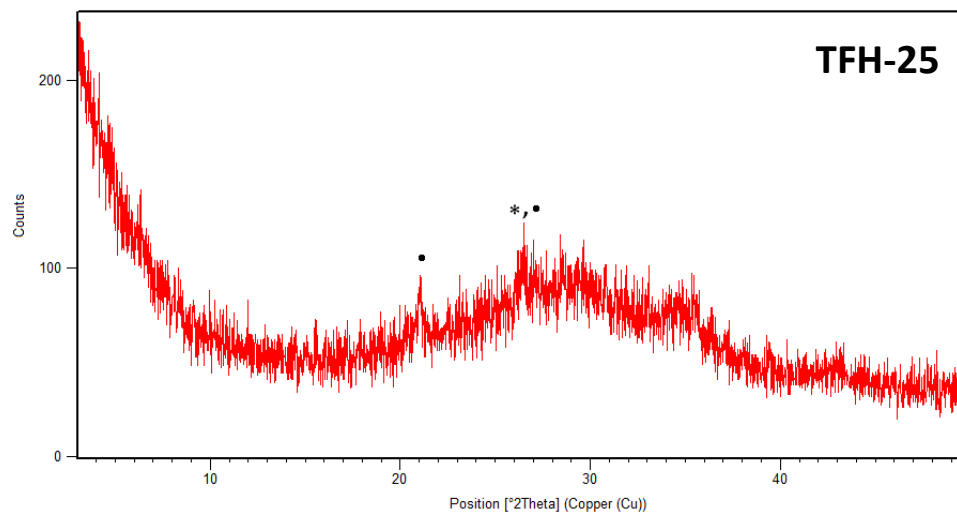
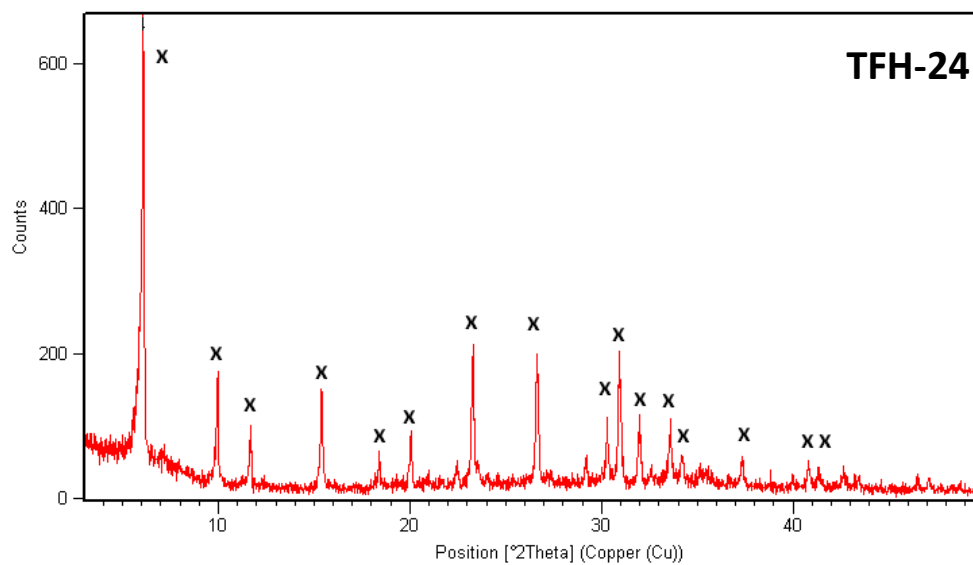


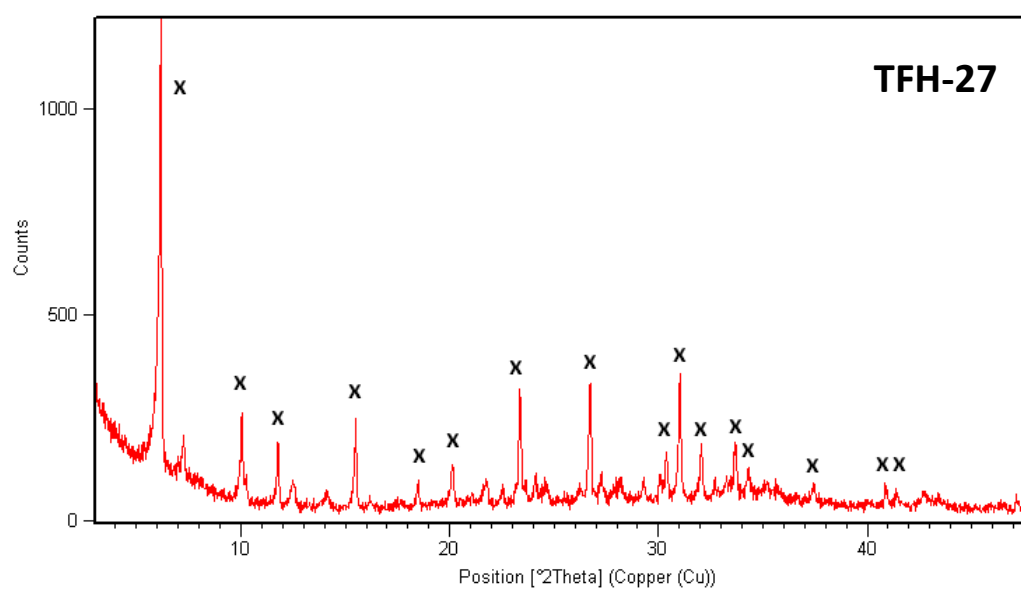




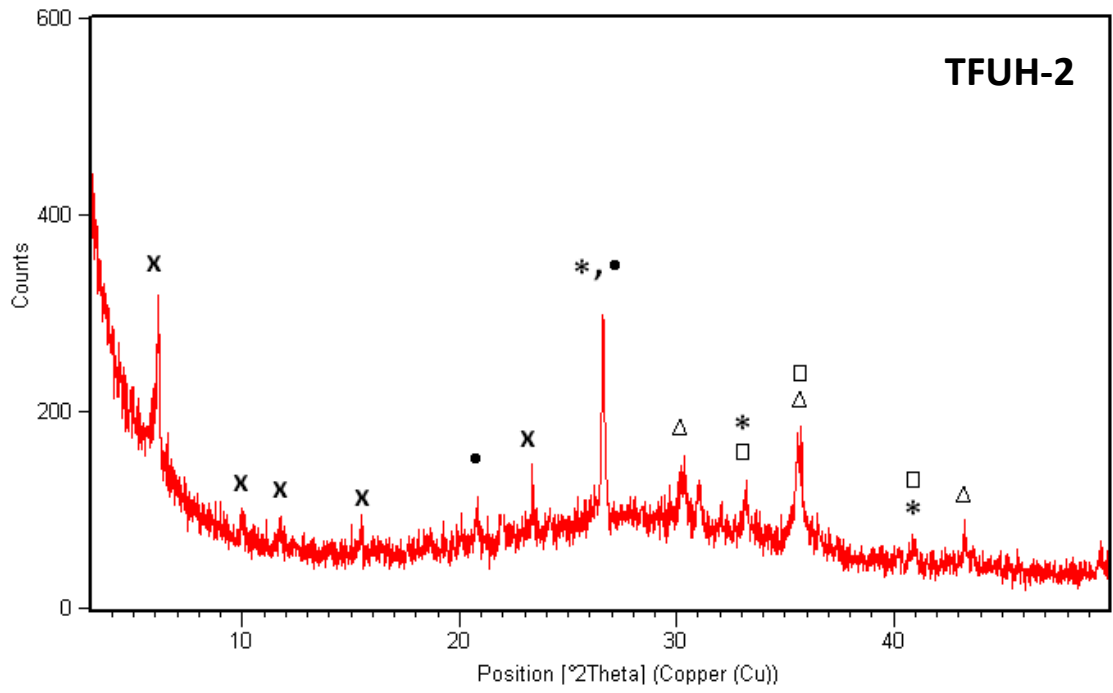
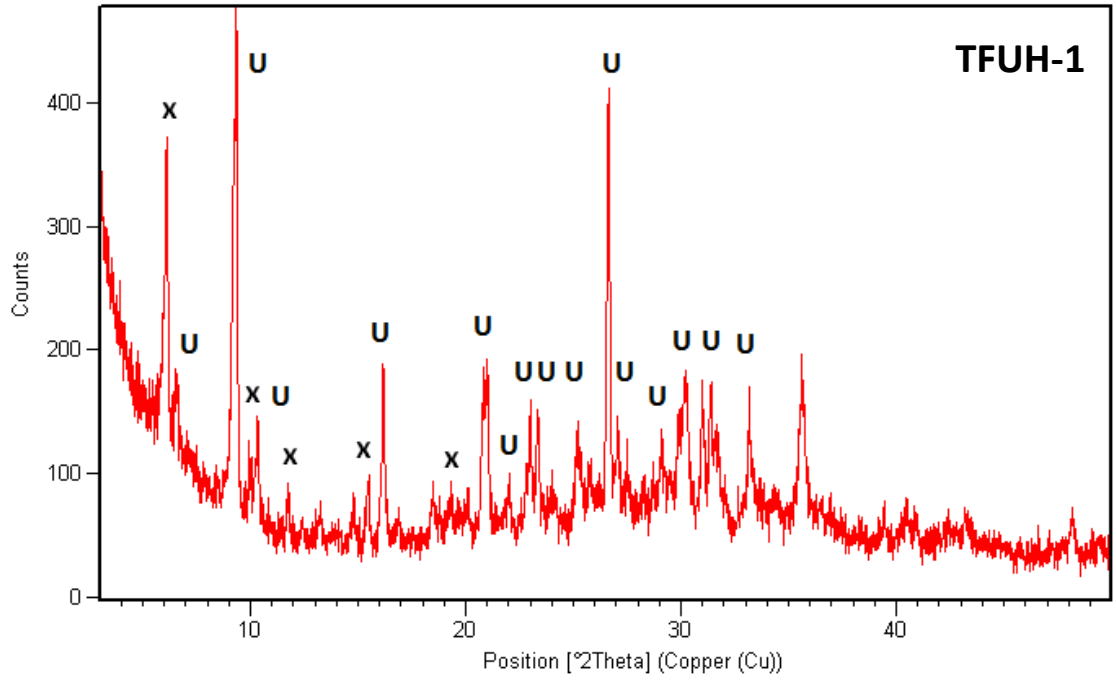




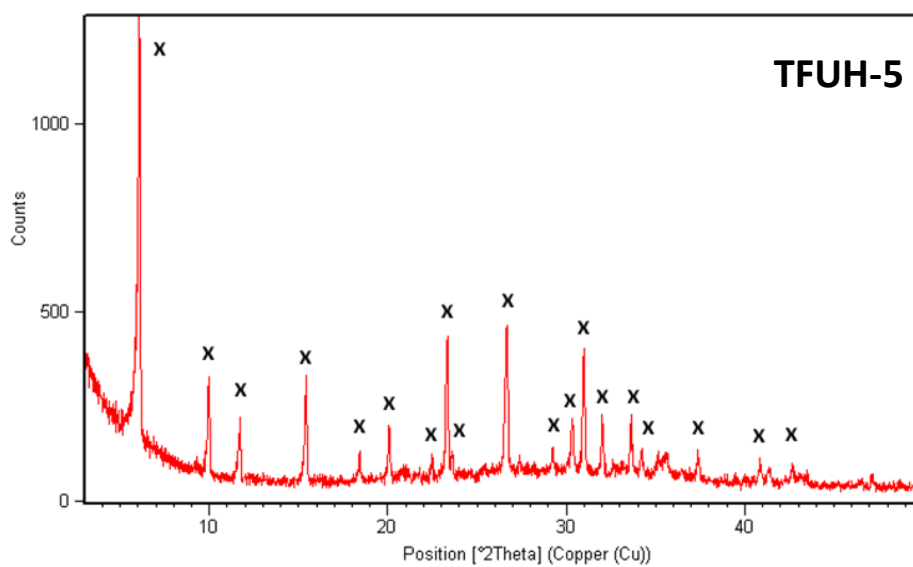
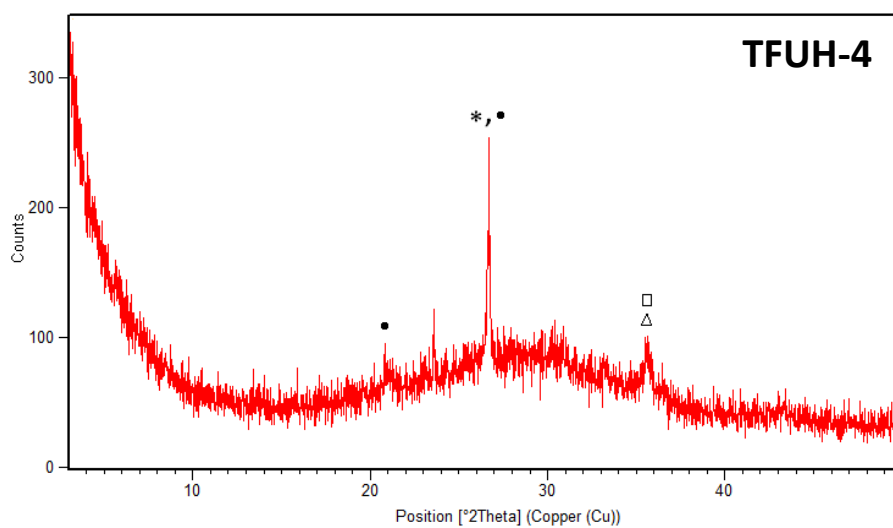
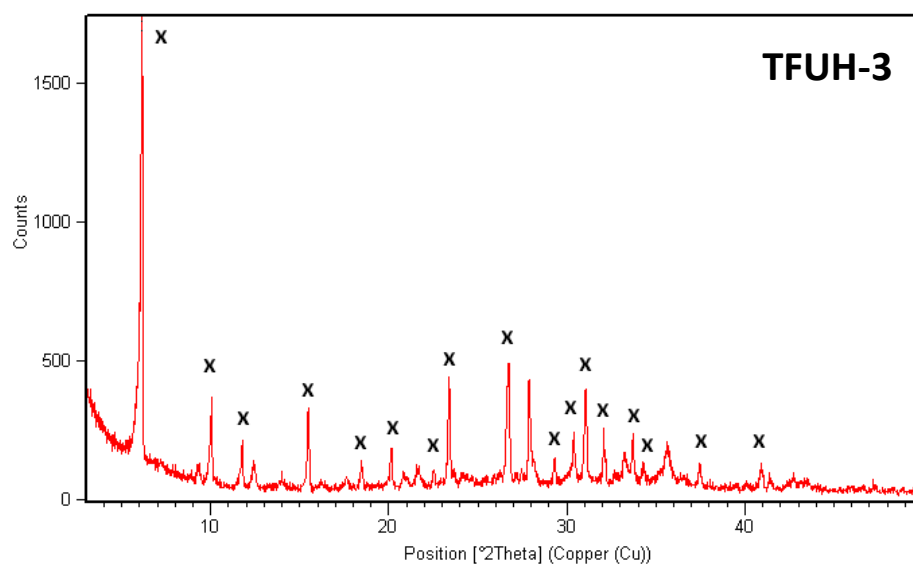


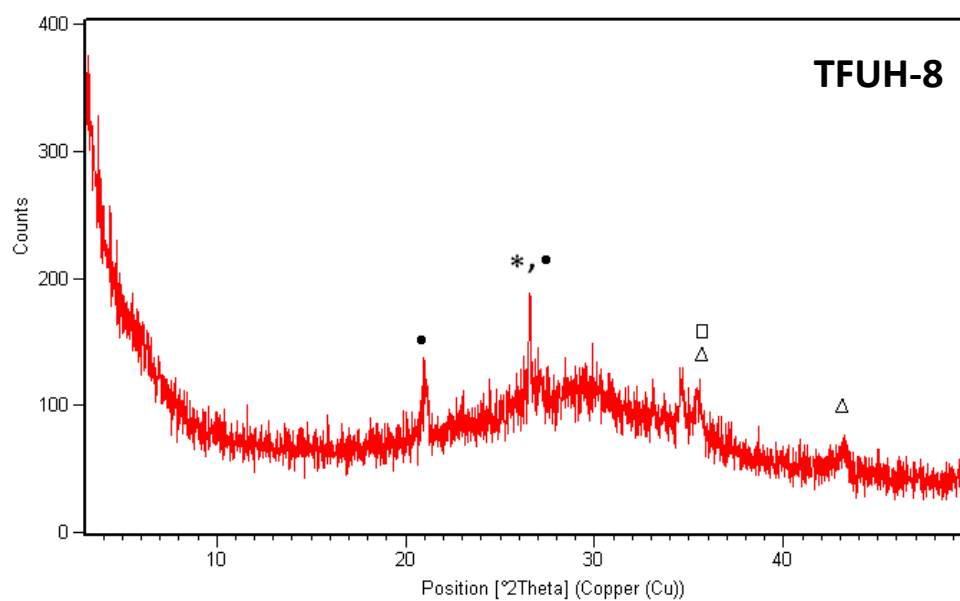
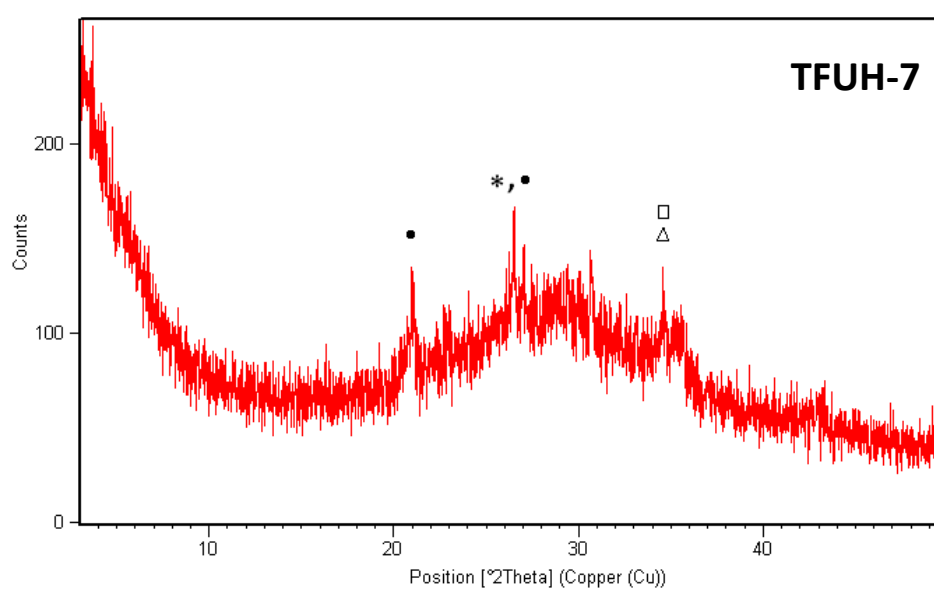
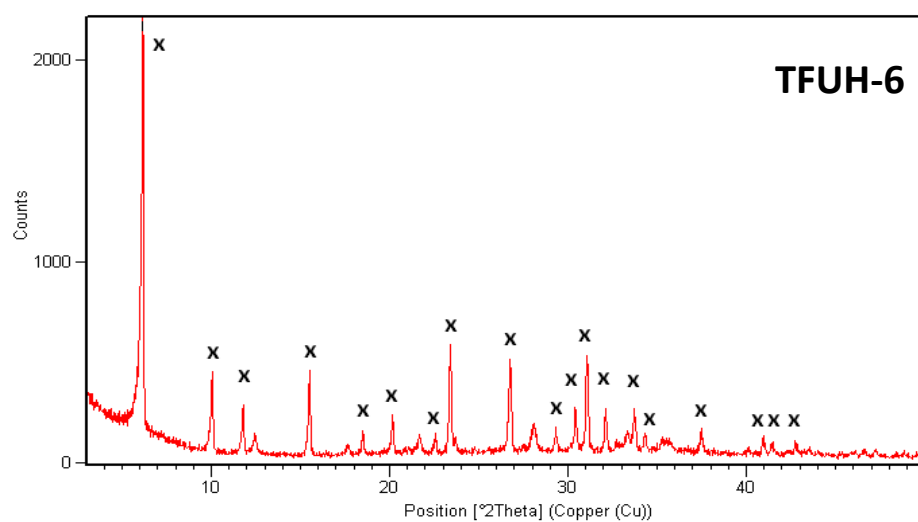


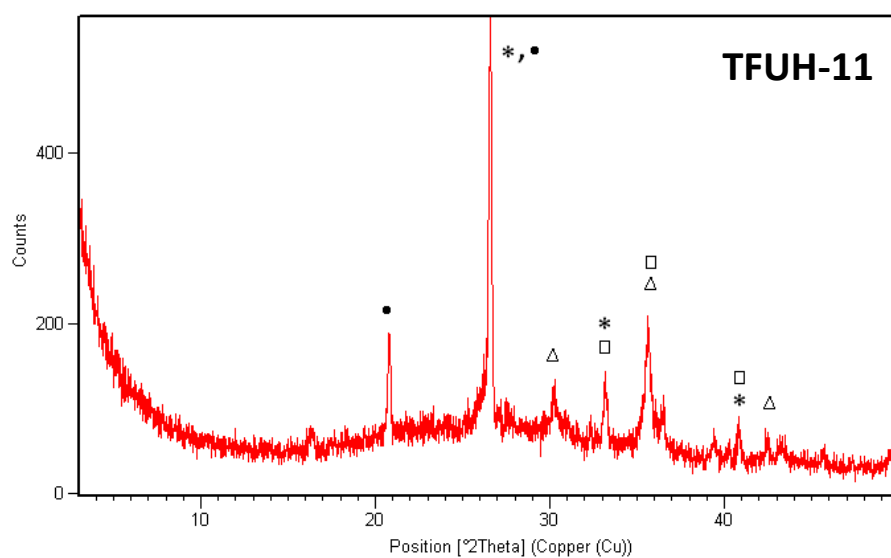
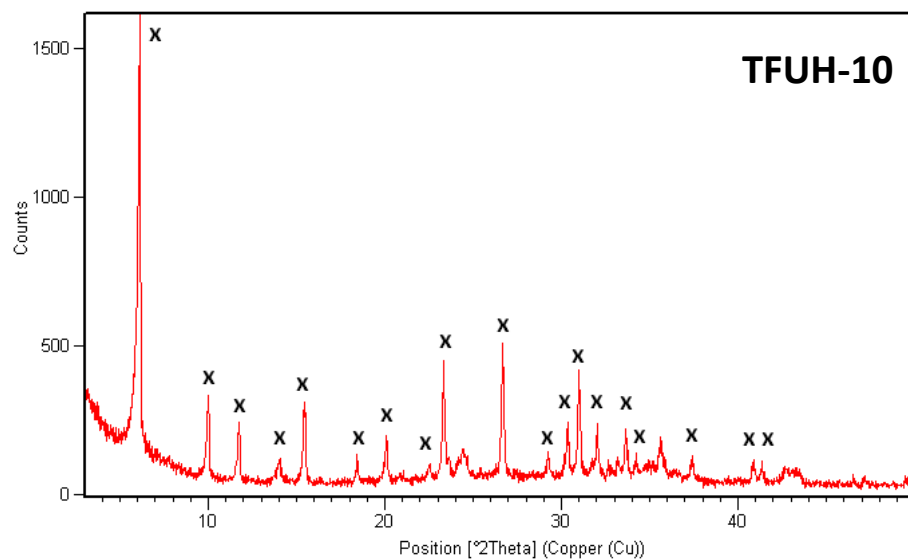
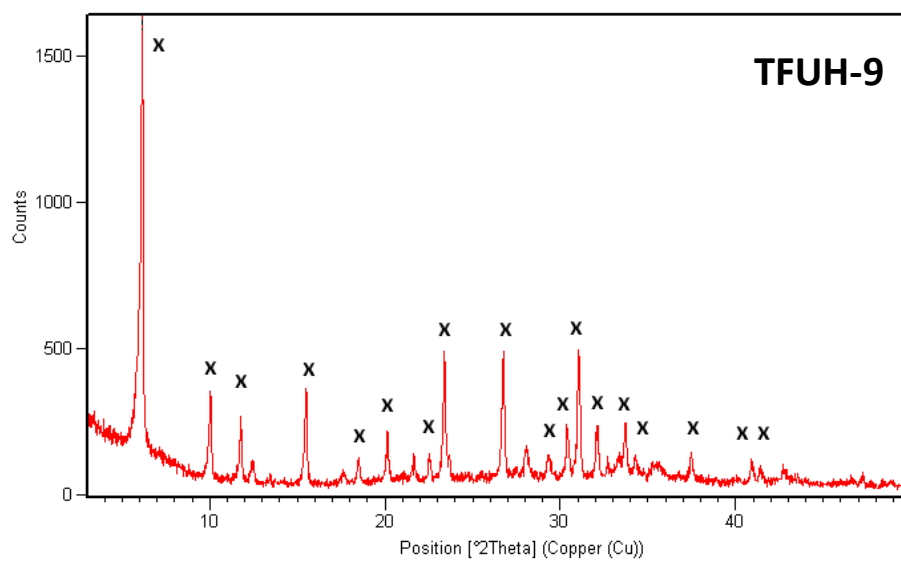
A-2 TFUH Örneklerinin XRD Difragtogramları

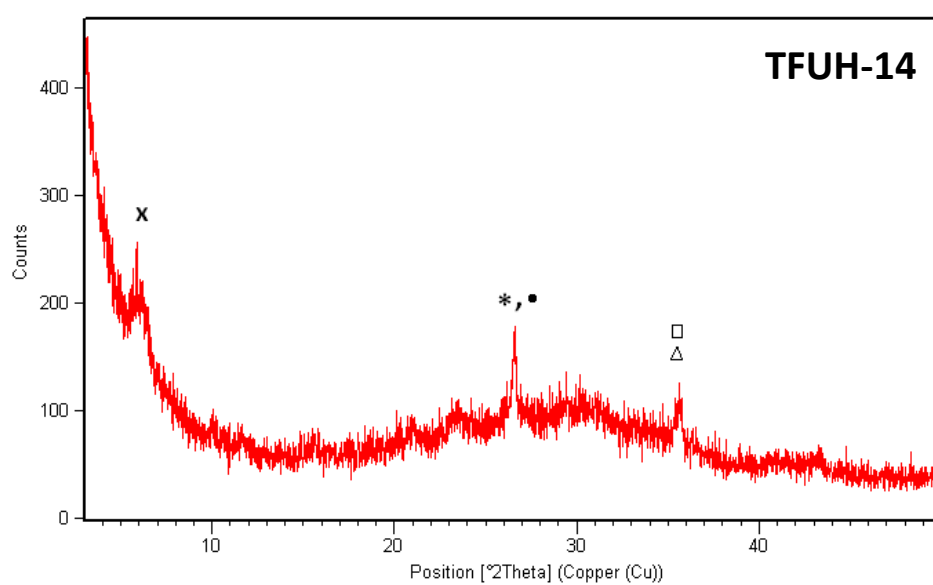
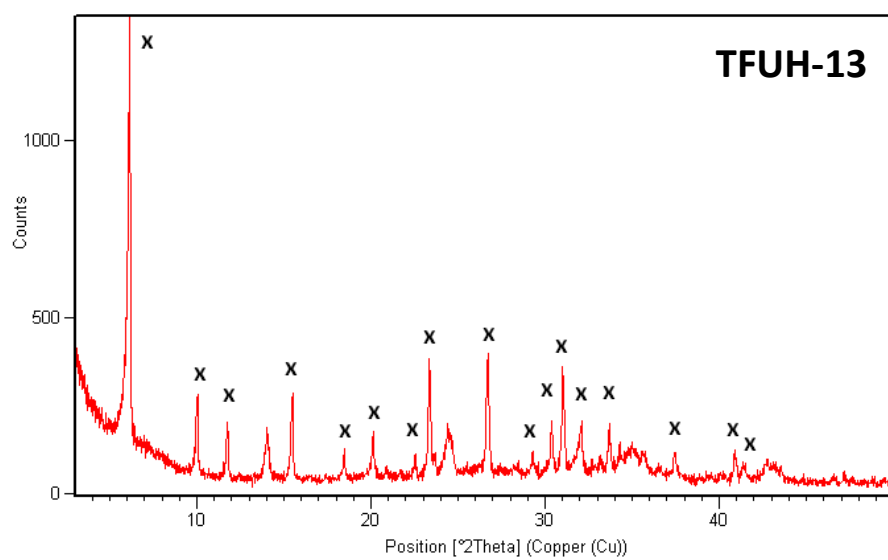
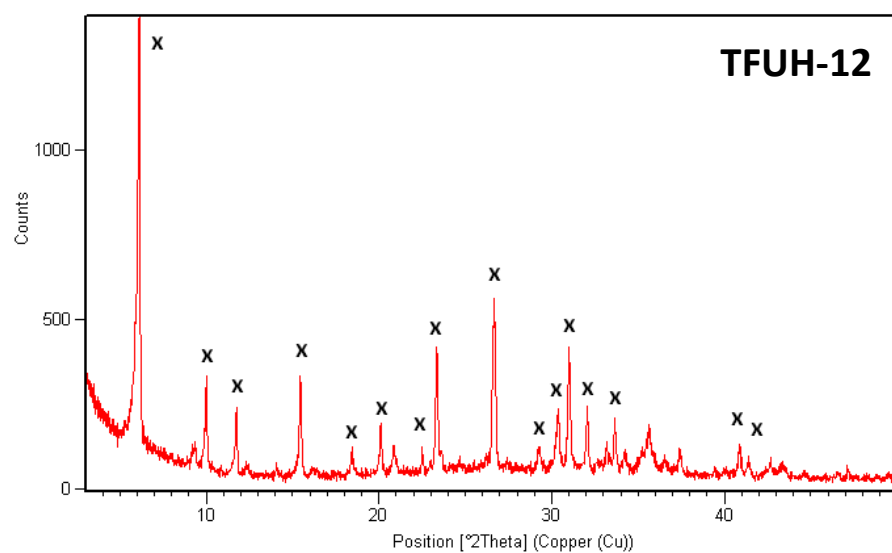


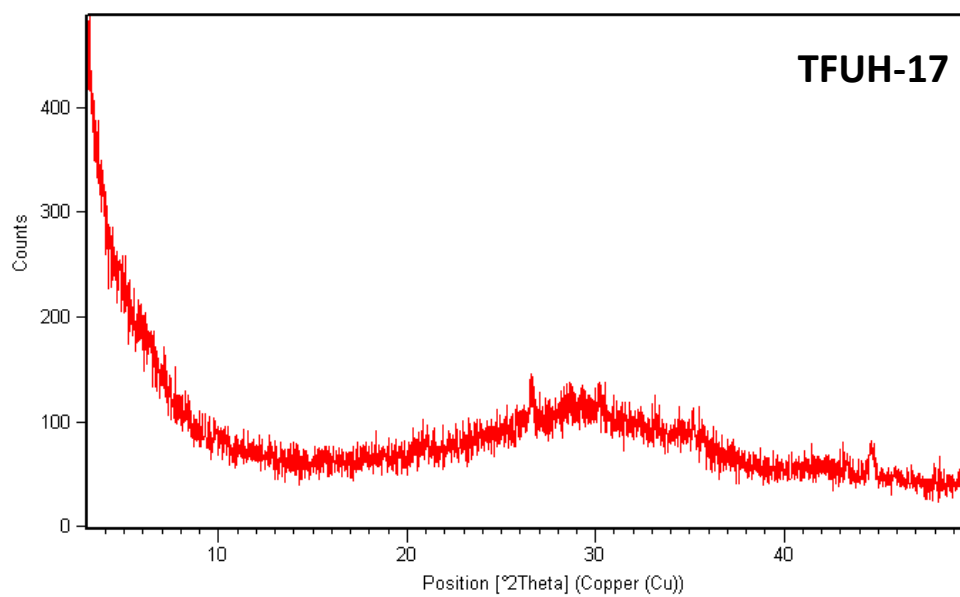
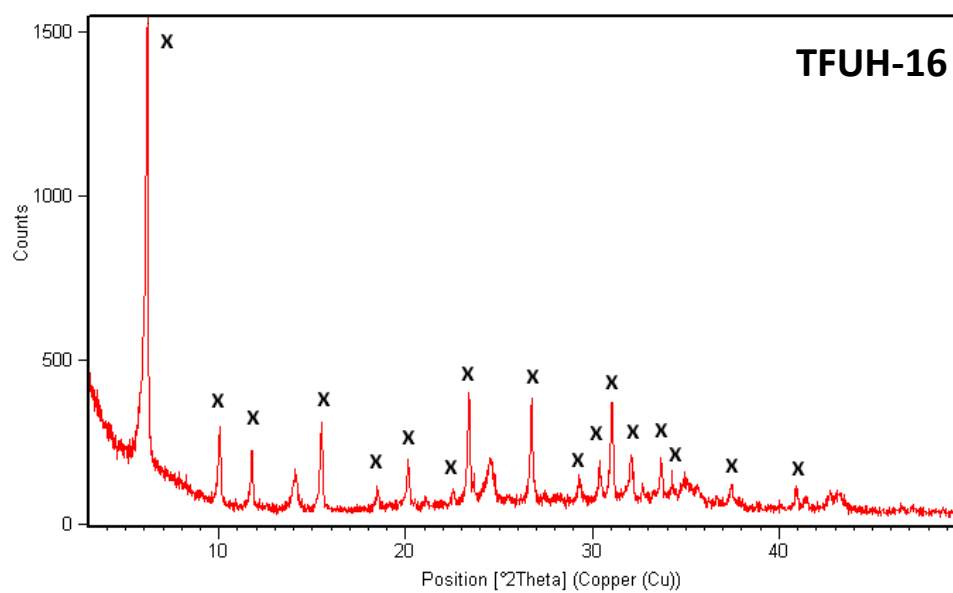
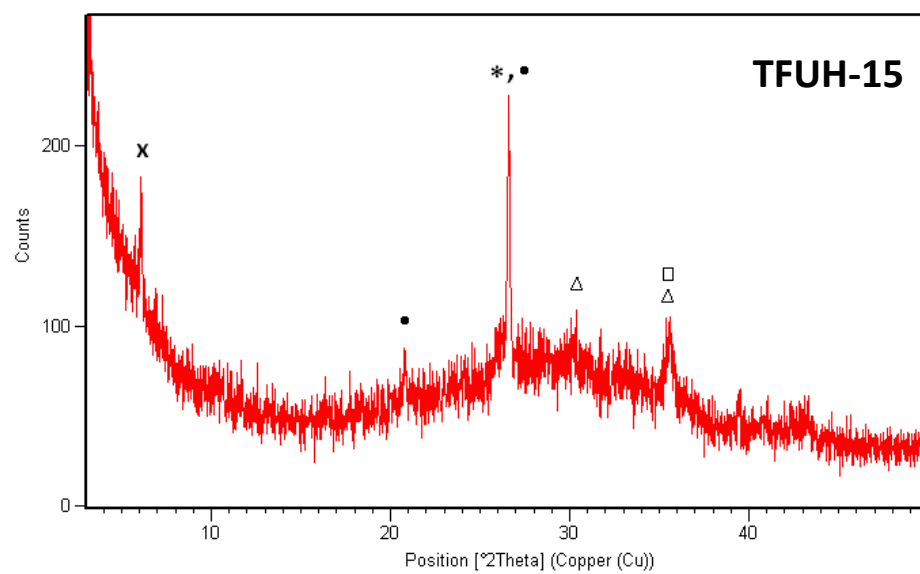
*: Mullit, •: Kuvarz, □: Hematit, Δ: Magnezoferrit, x: Zeolit-X, p: Zeolit-P, U: Zeolit Upsilon, f: filipsit

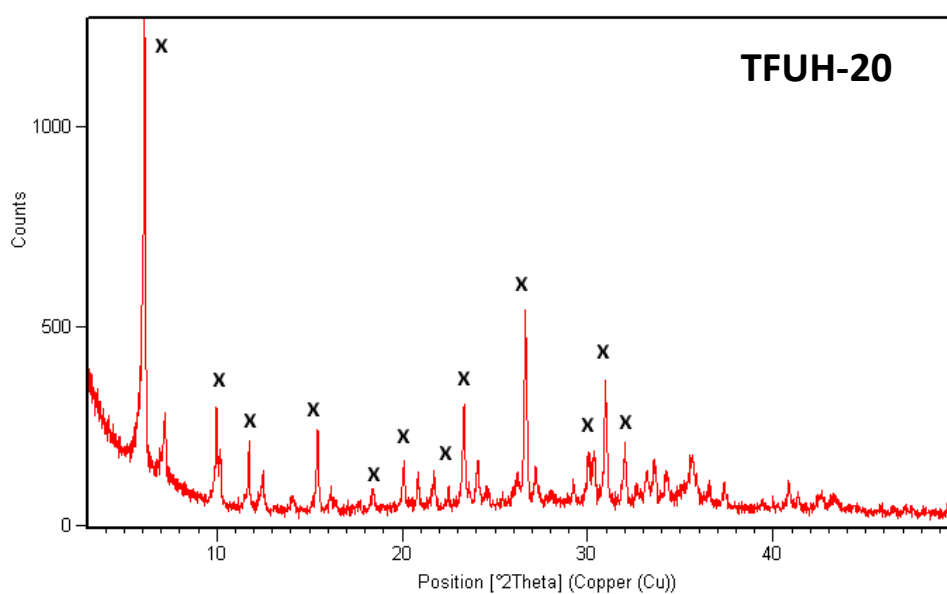
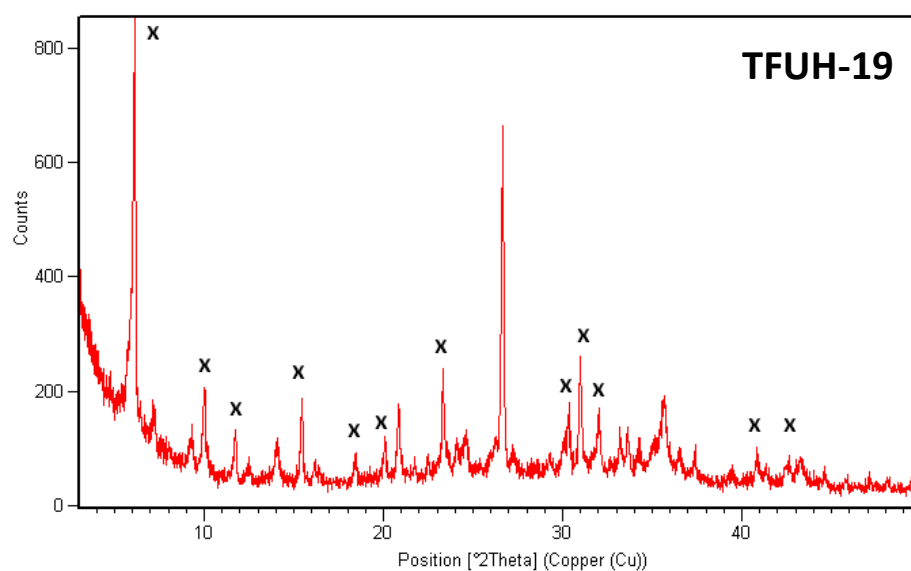
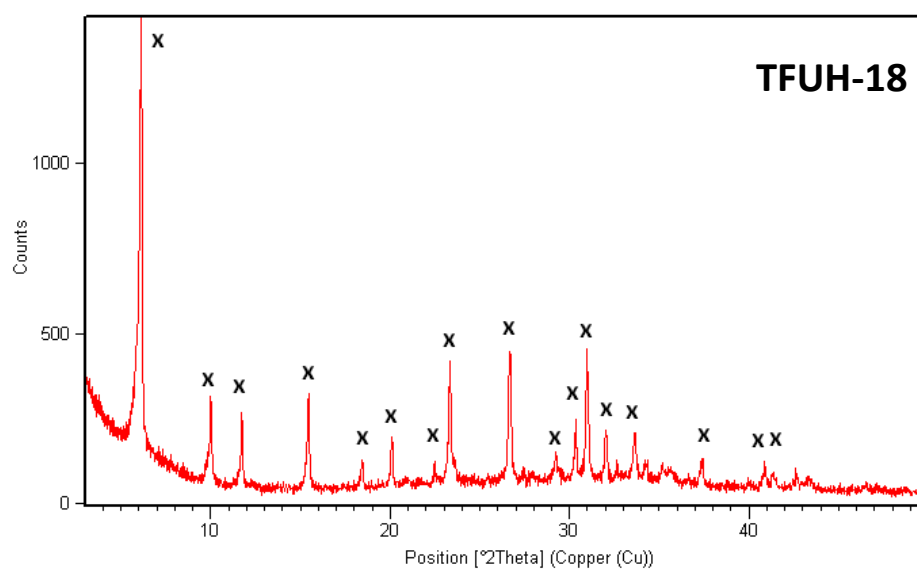


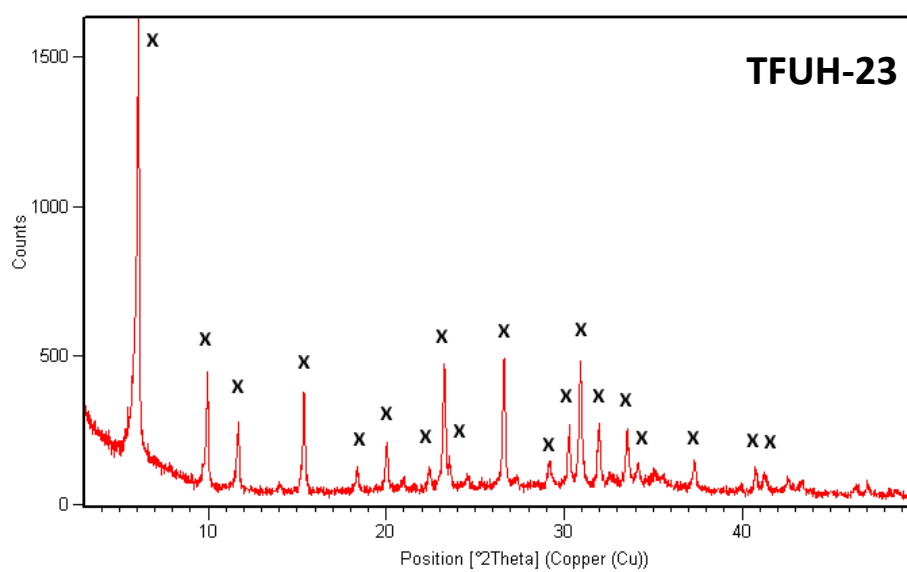
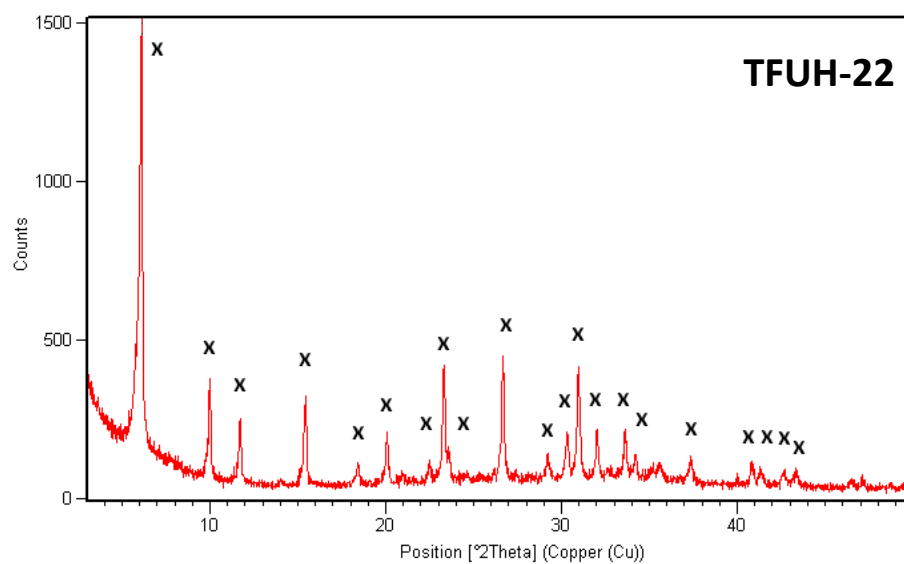
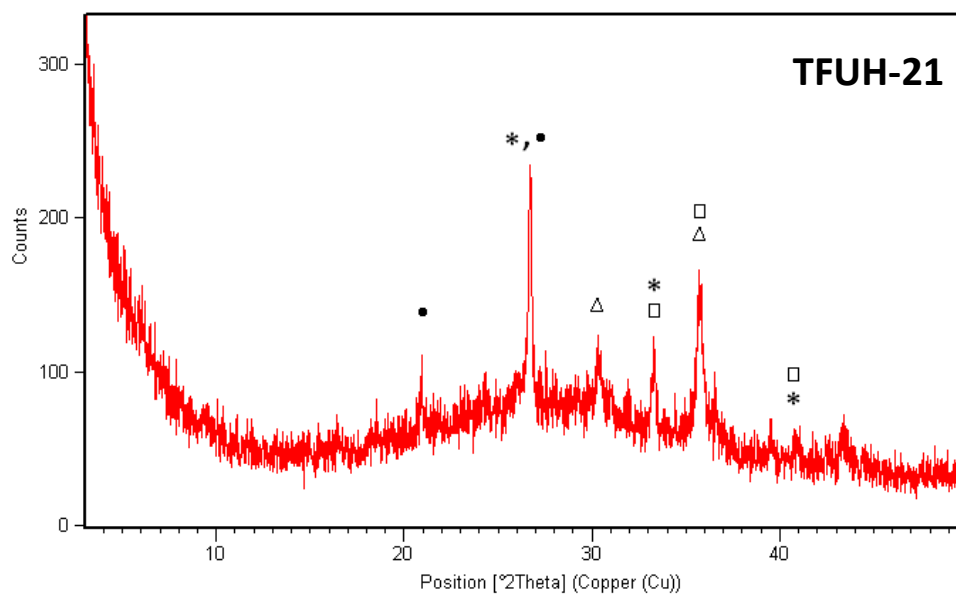


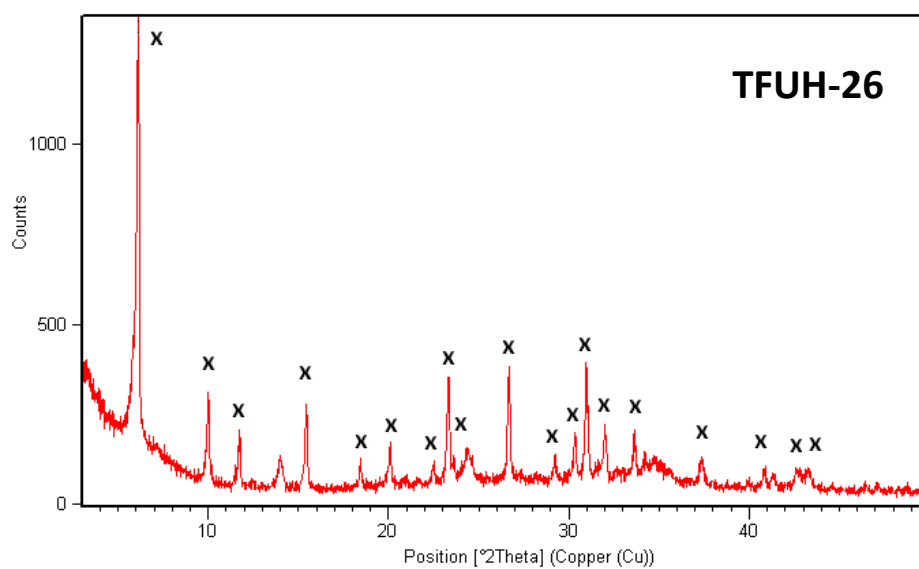
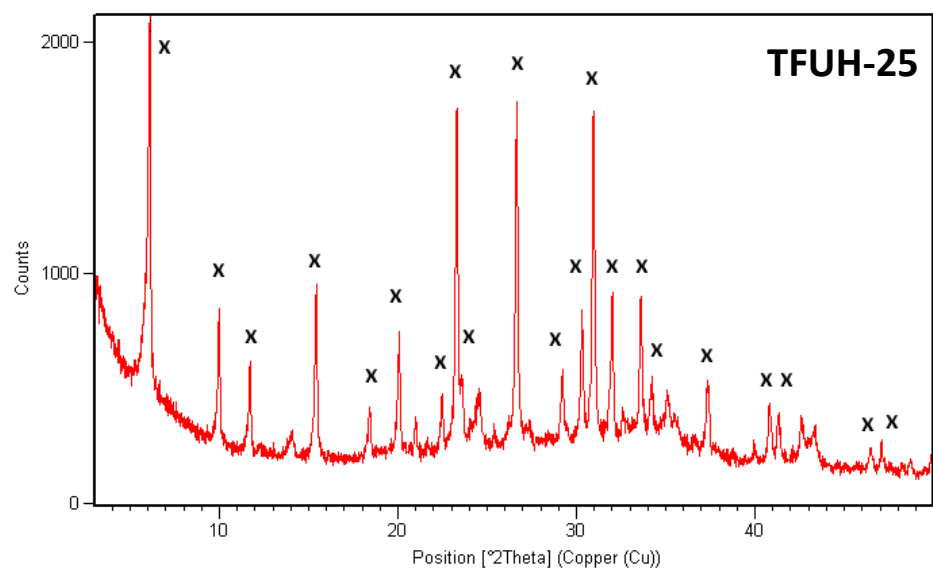
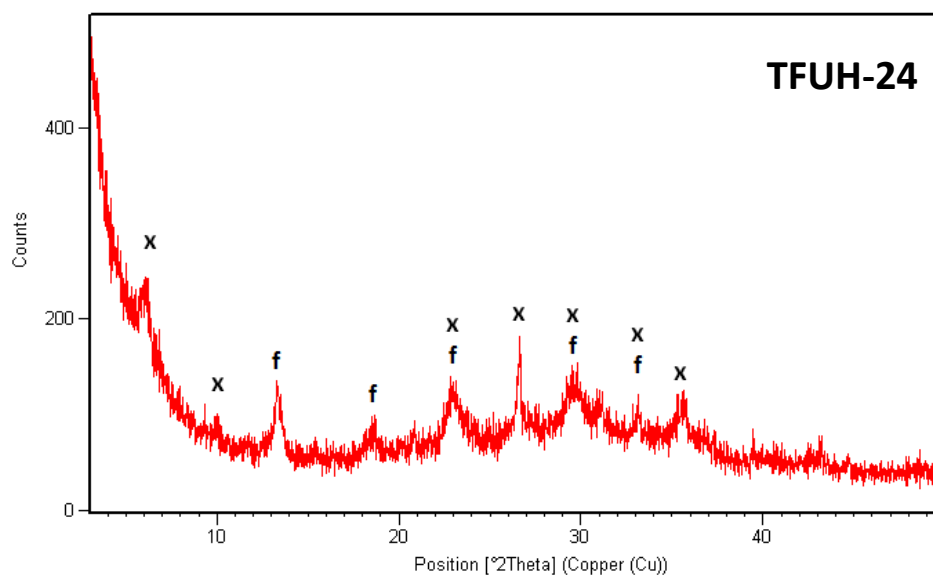


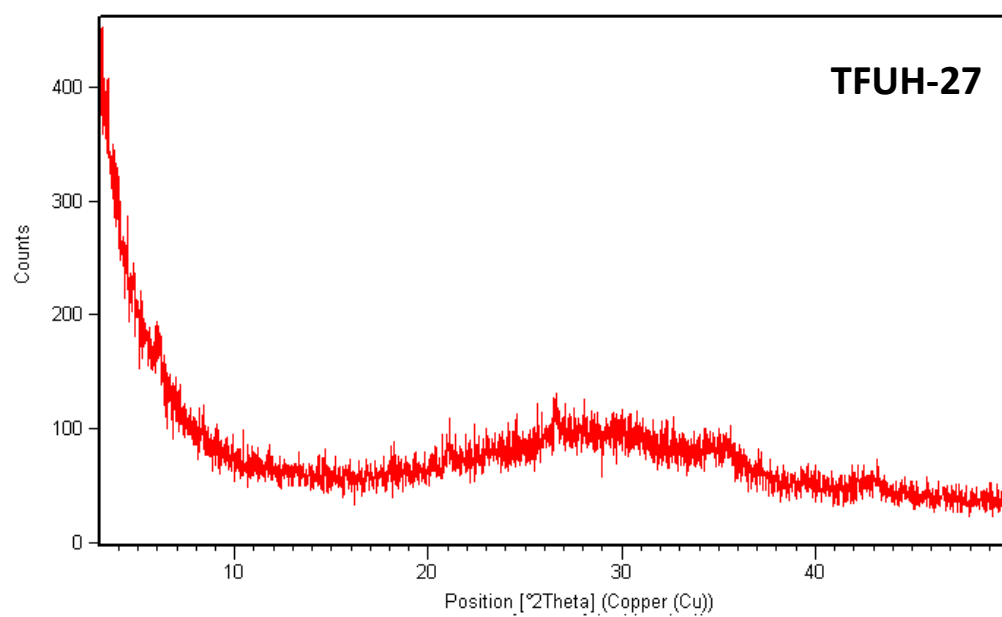






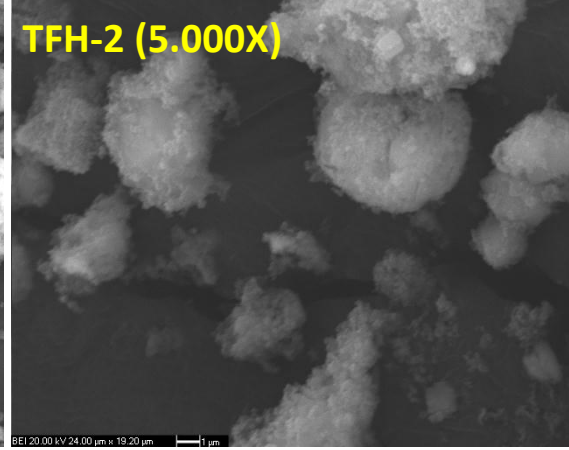
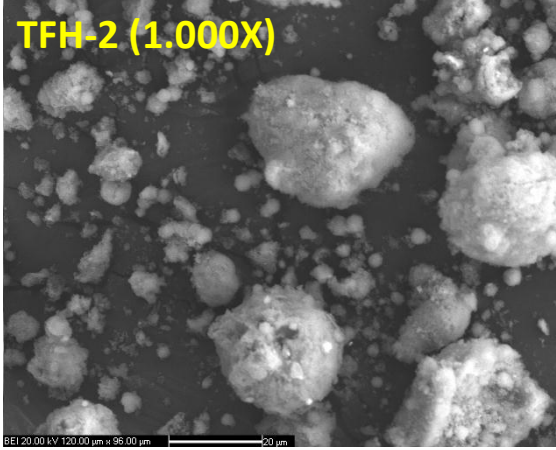
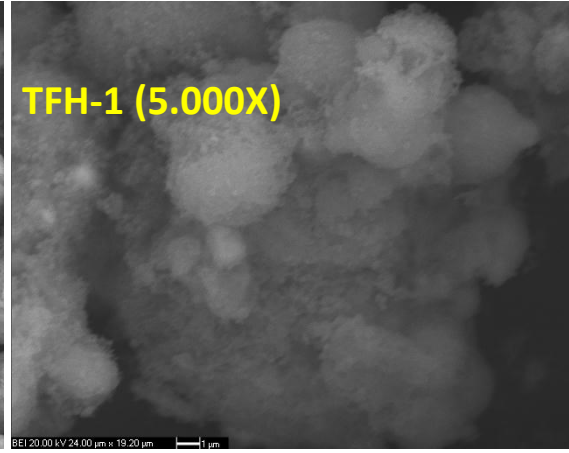
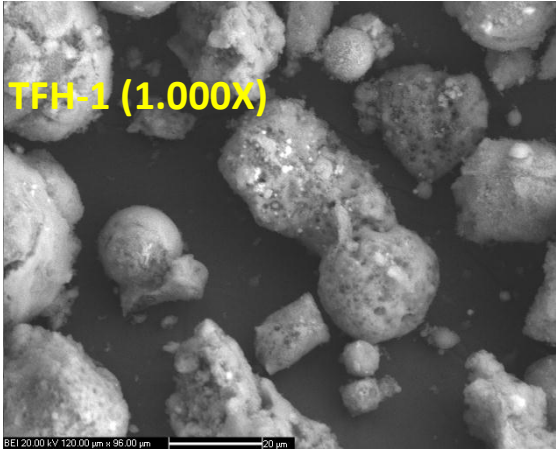


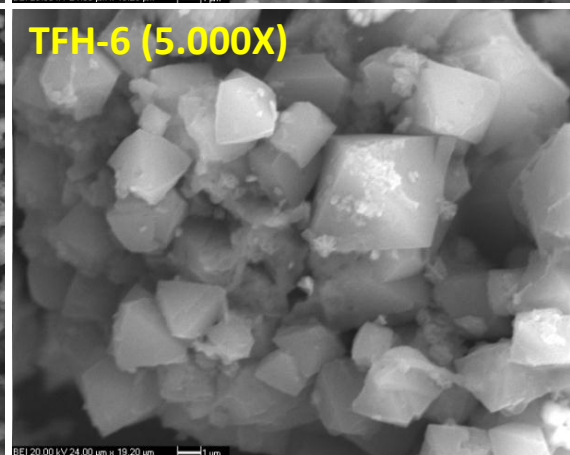
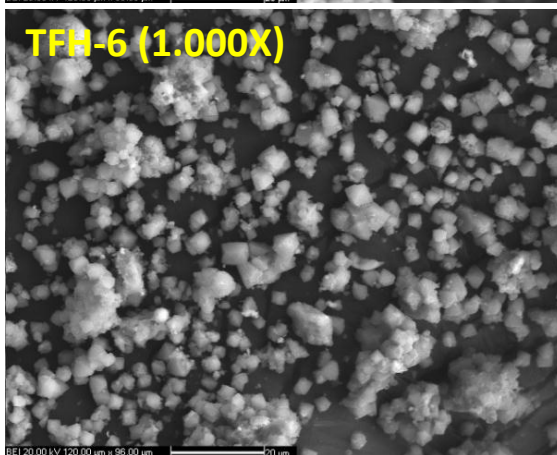
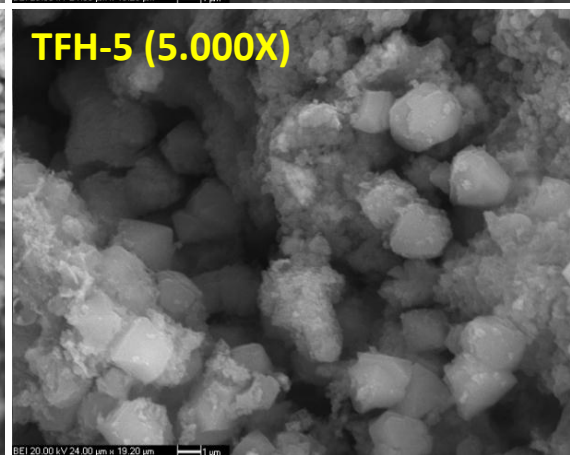
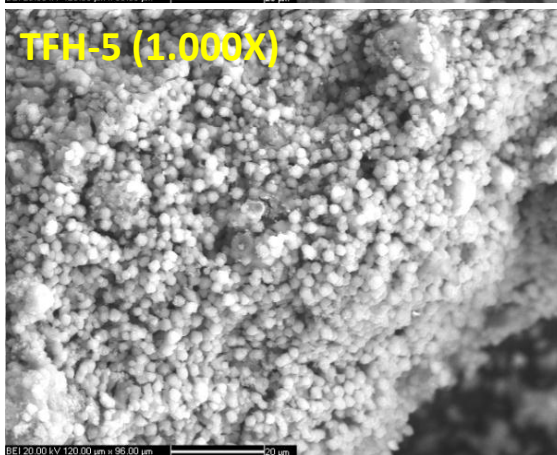
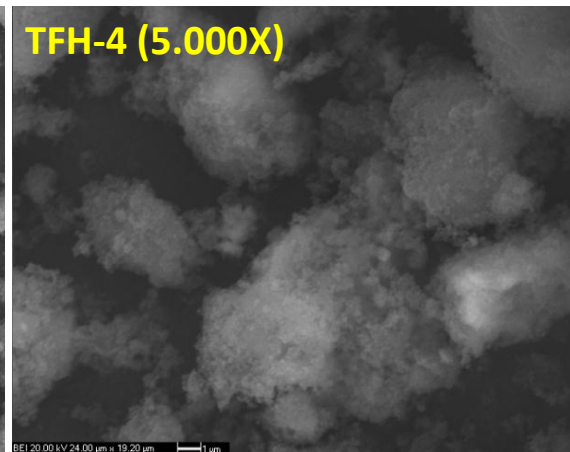
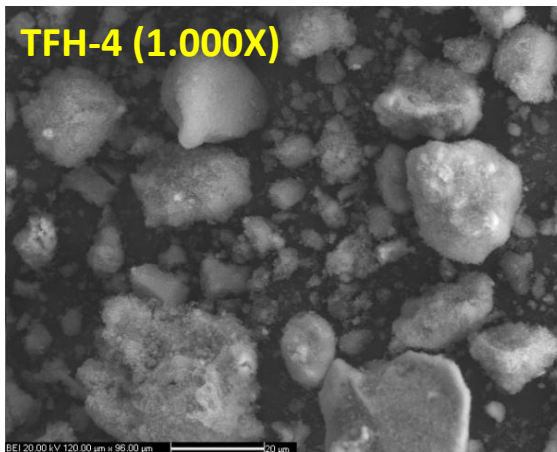
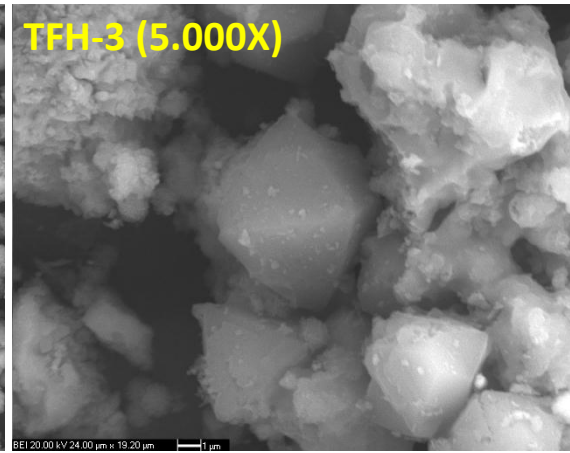
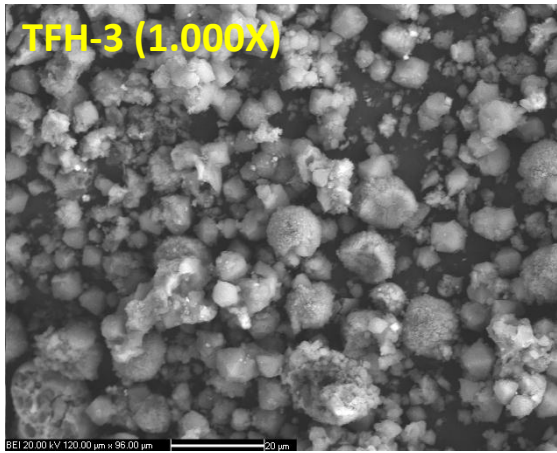


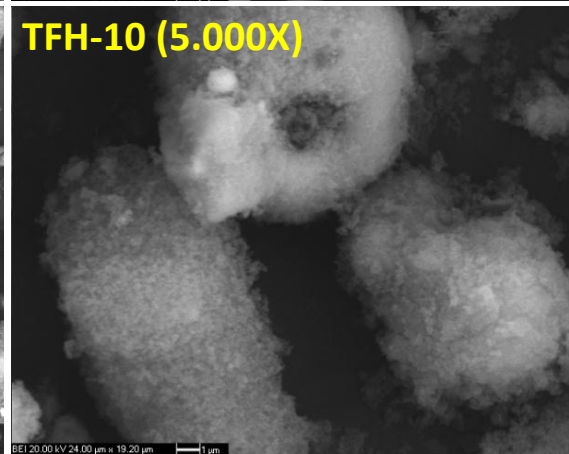
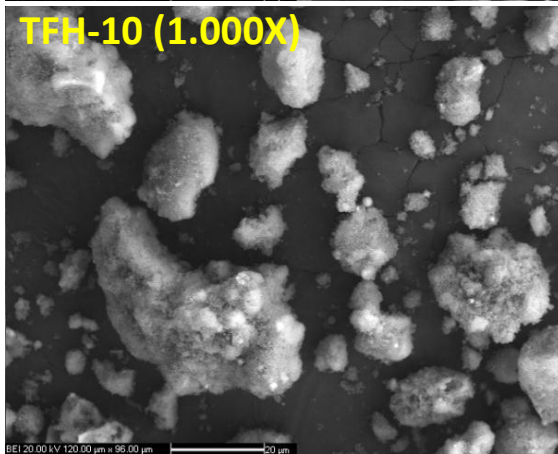
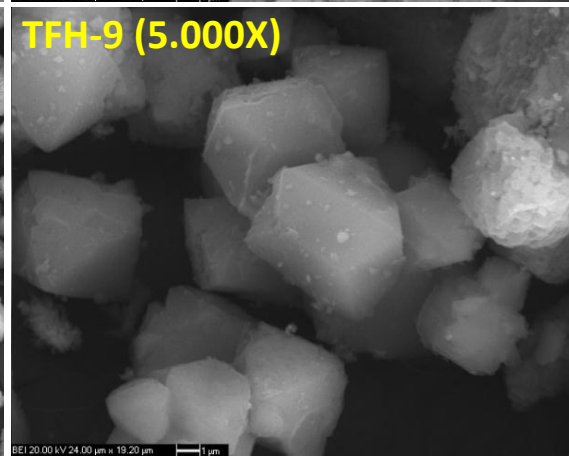
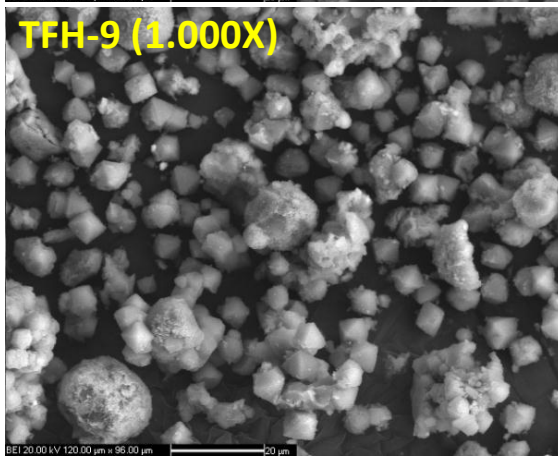
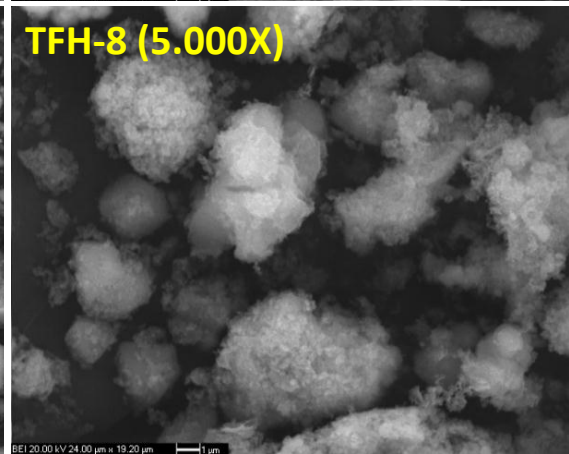
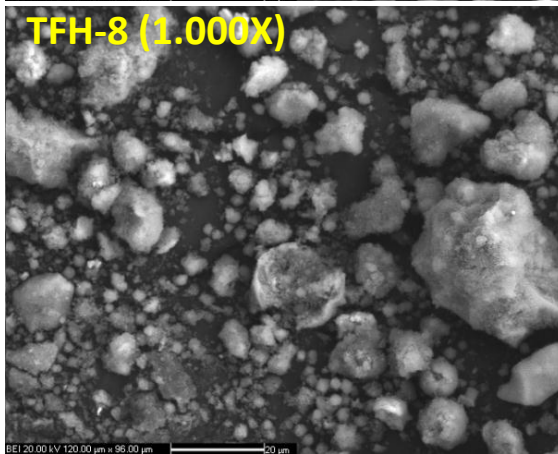
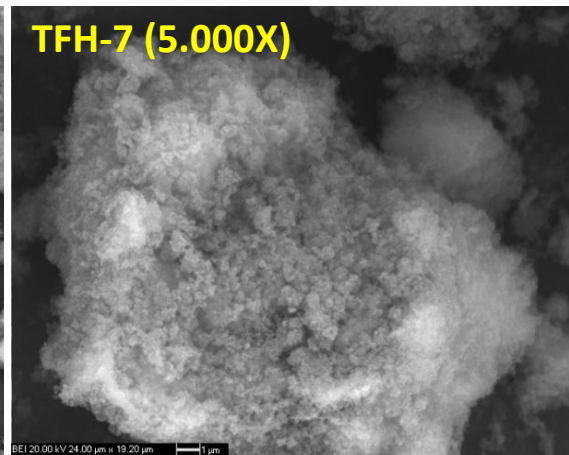
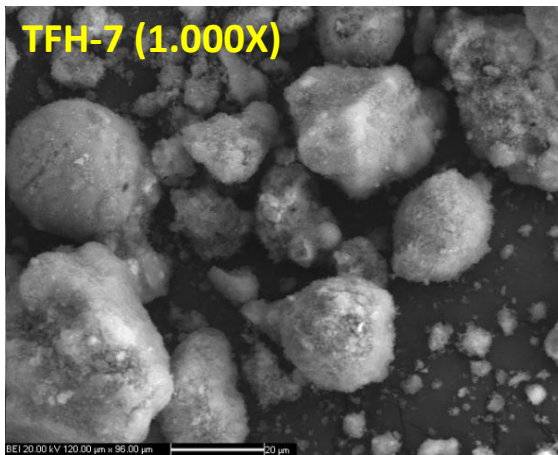


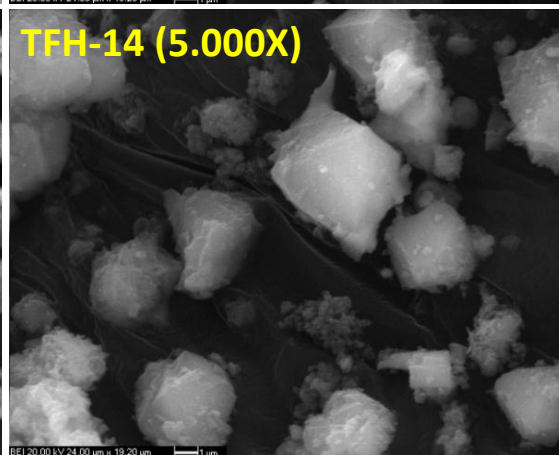
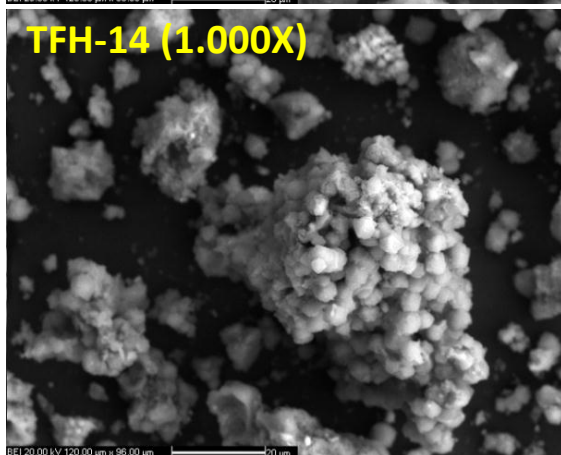
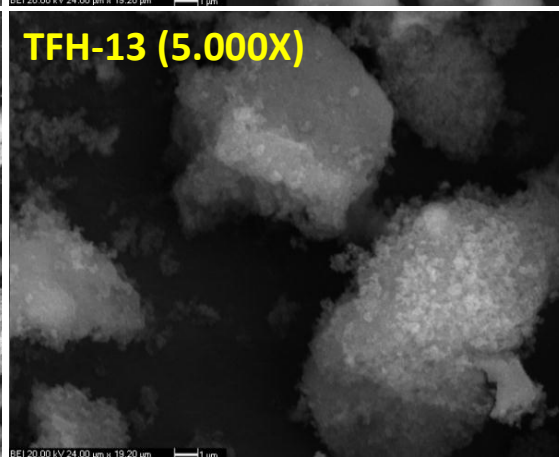
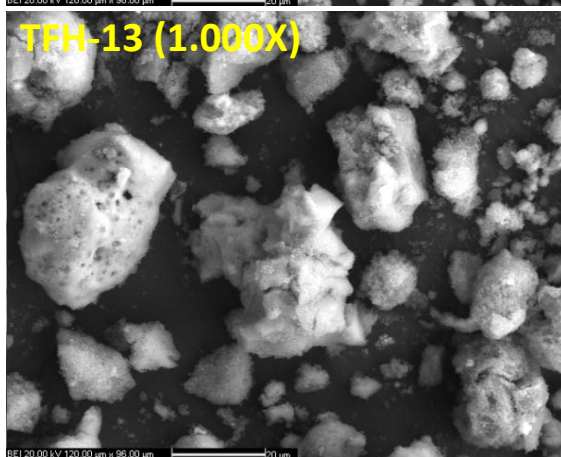
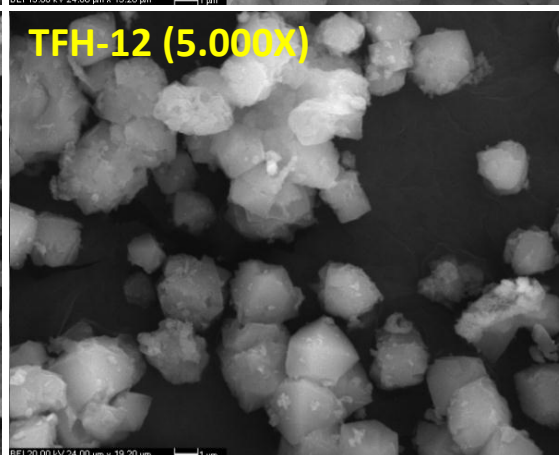
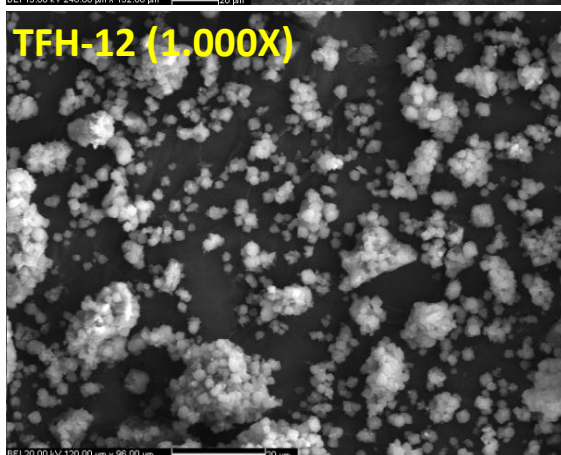
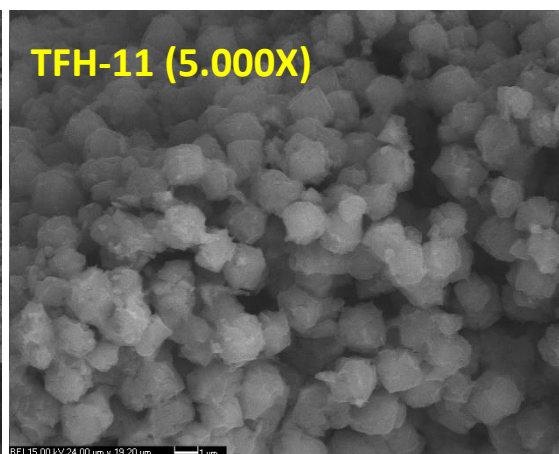
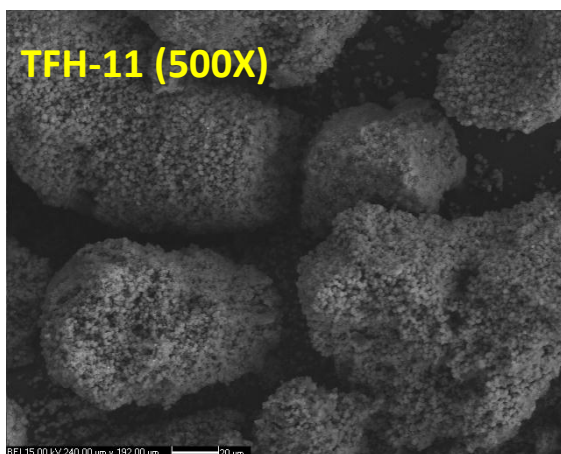
SEM GÖRÜNTÜLERİ

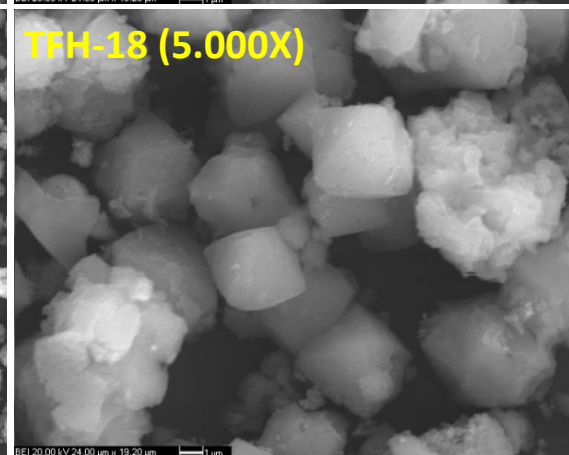
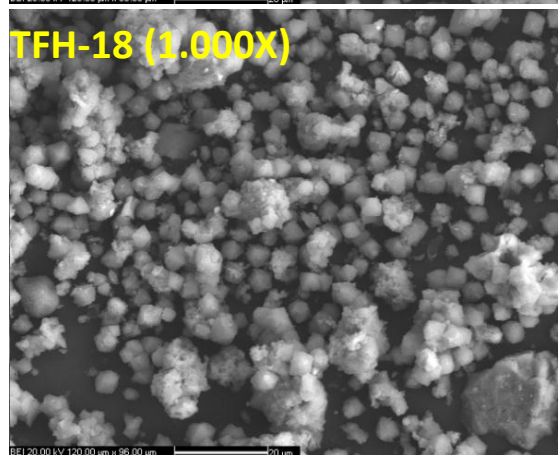
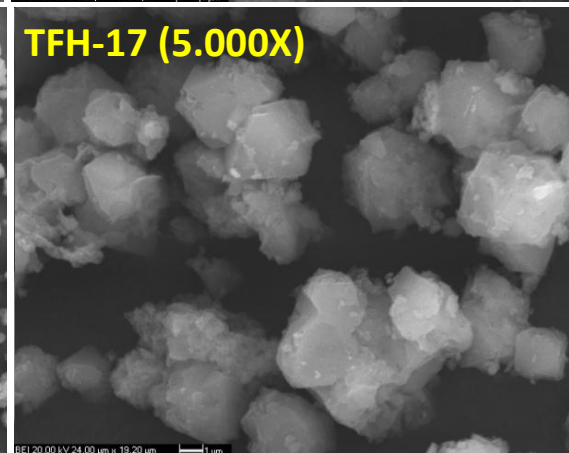
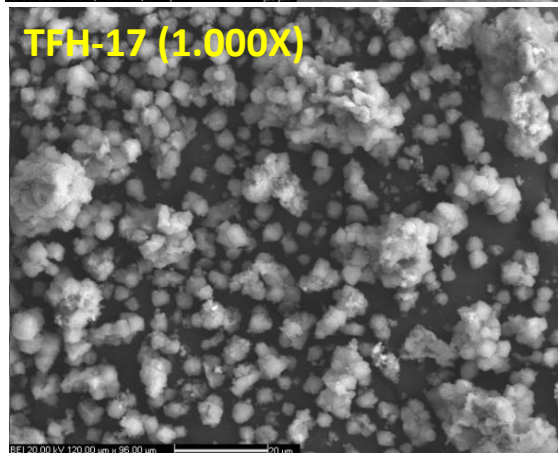
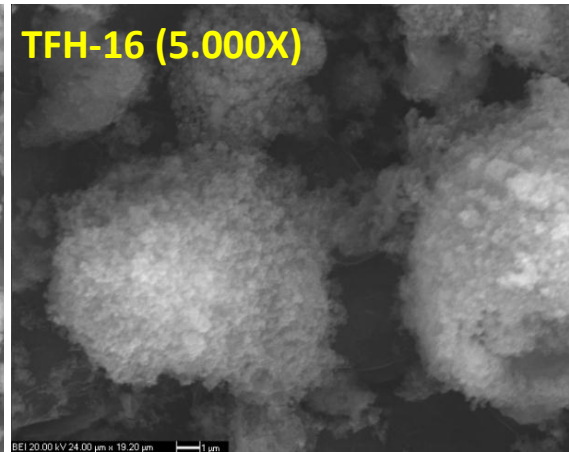
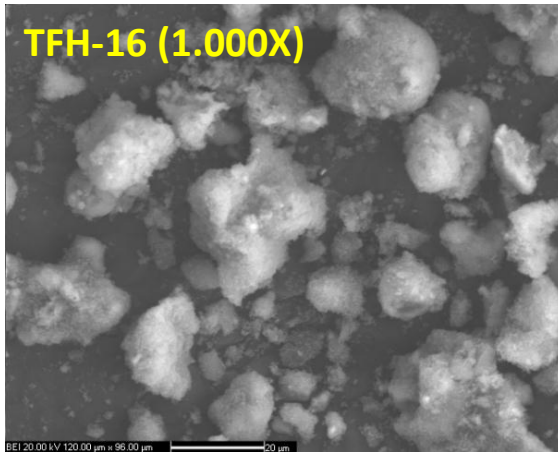
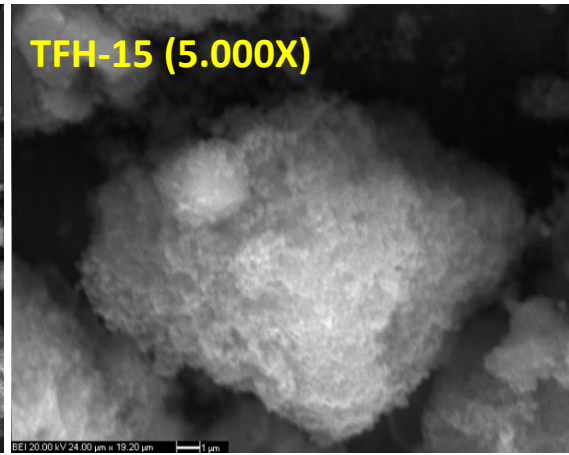
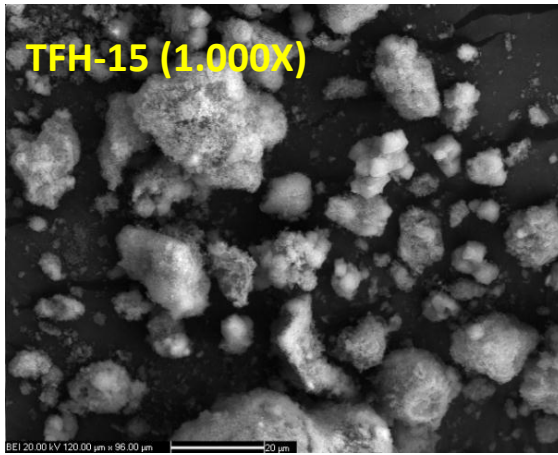
Elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri aşağıda alt başlıklara ayrılan eklerde verilmiştir.

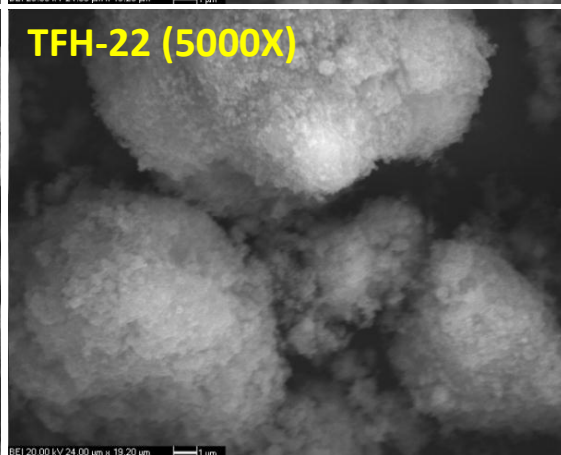
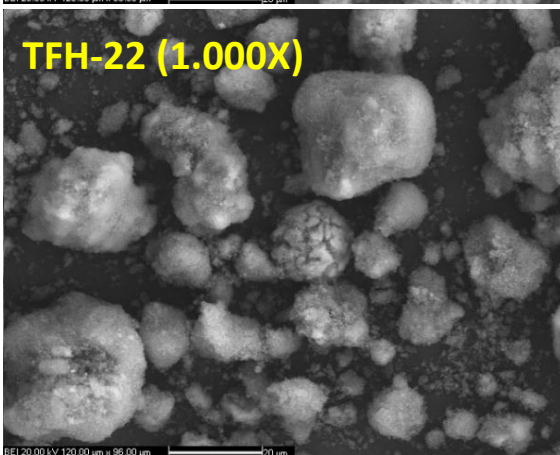
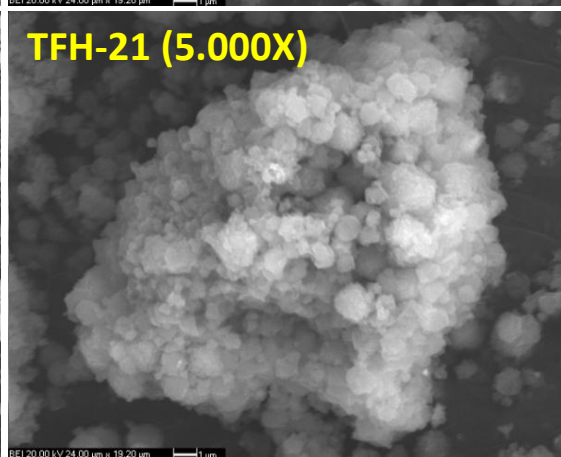
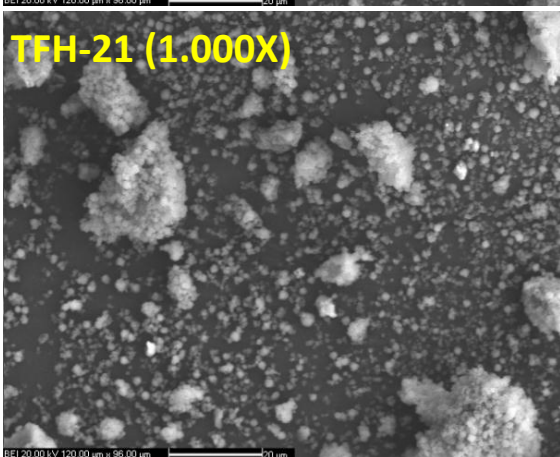
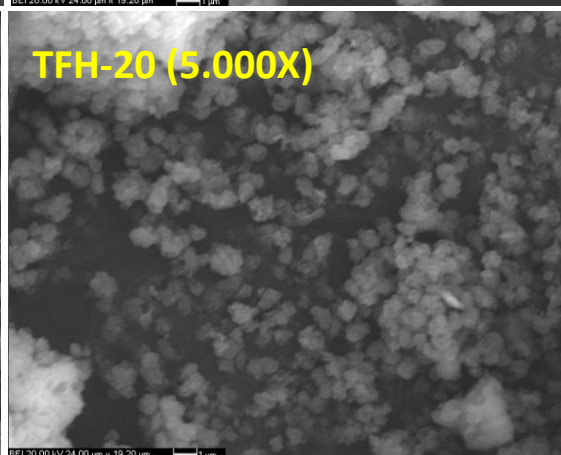
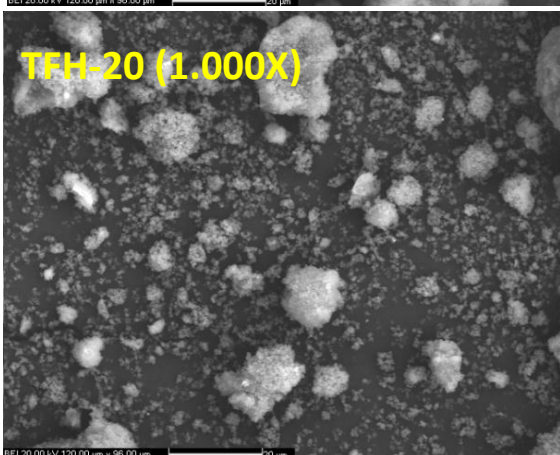
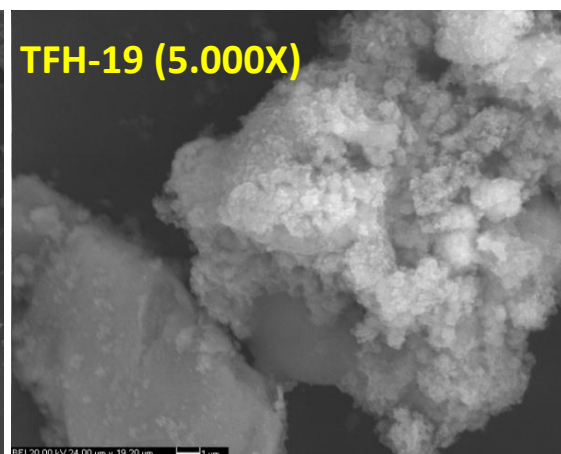
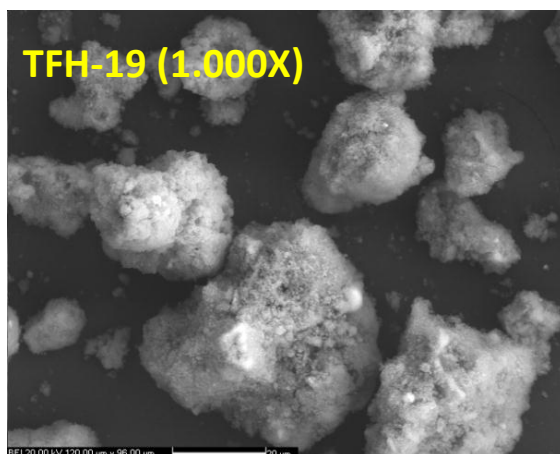
B-1 TFH Örneklerinin SEM görüntüleri

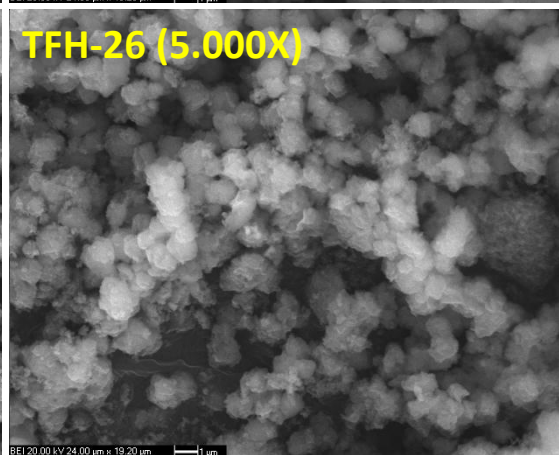
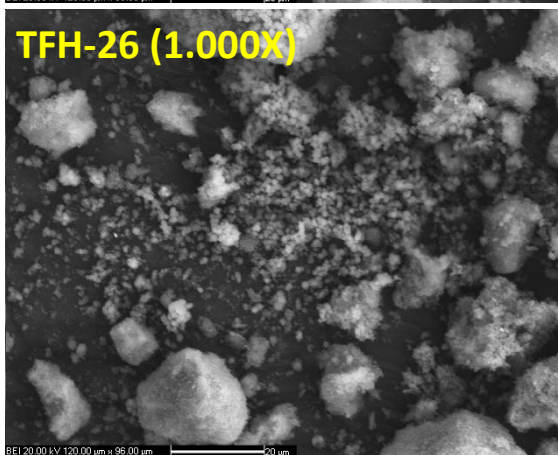
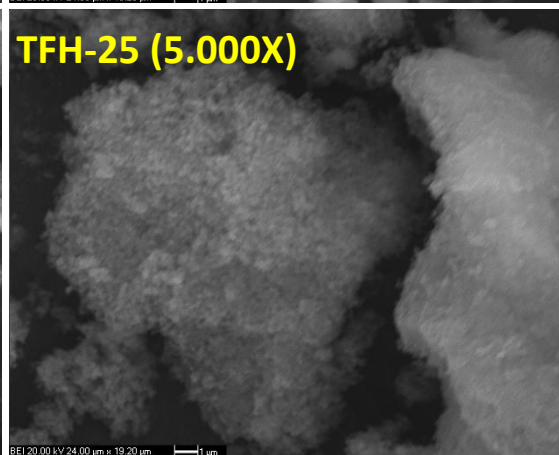
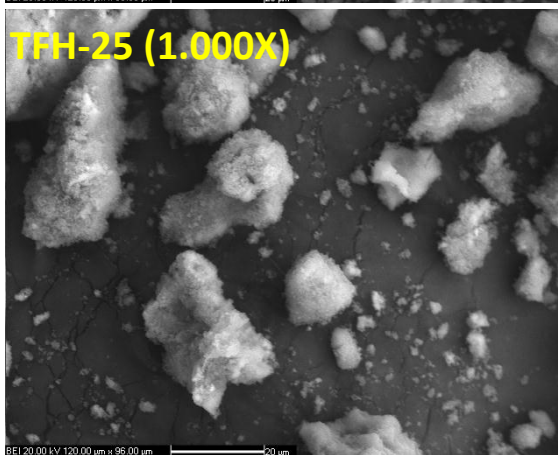
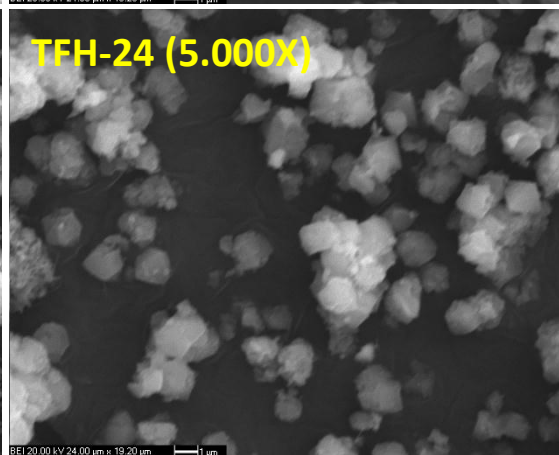
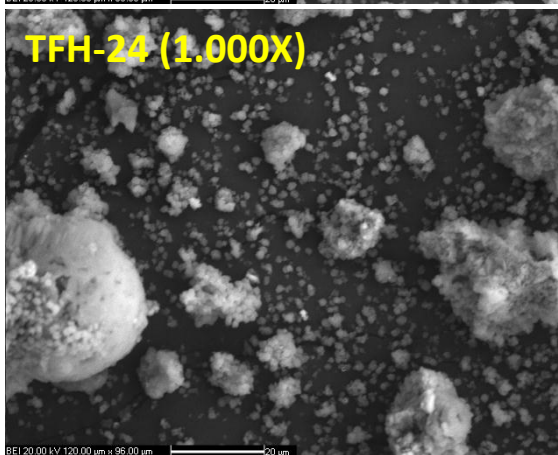
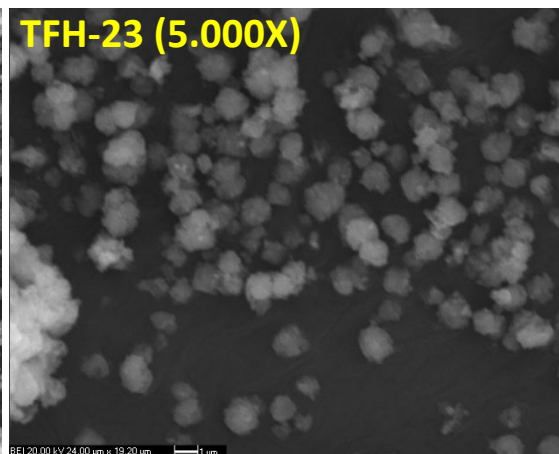
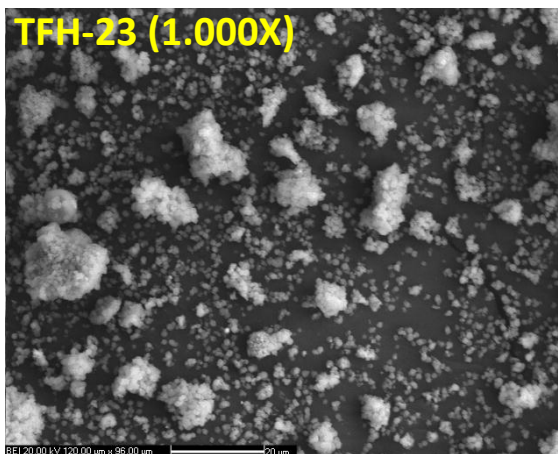


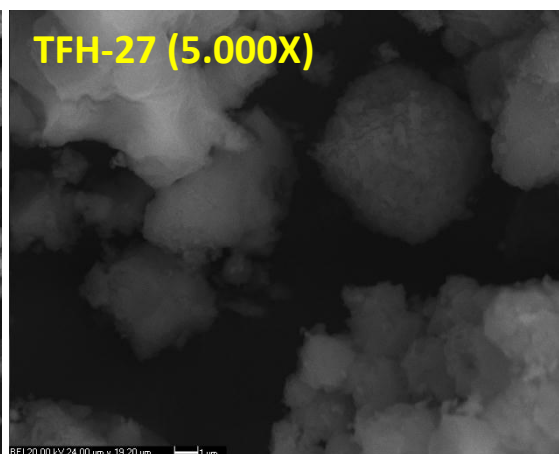
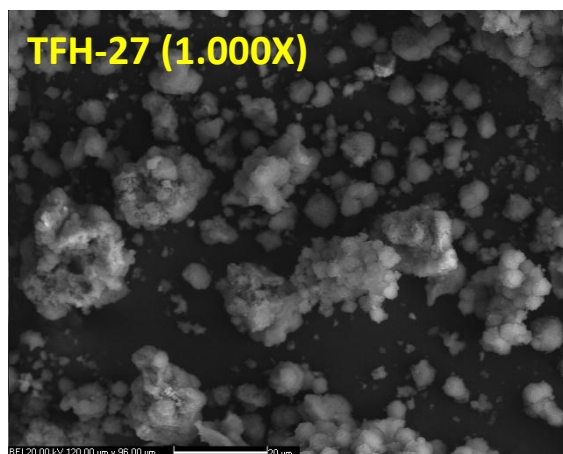




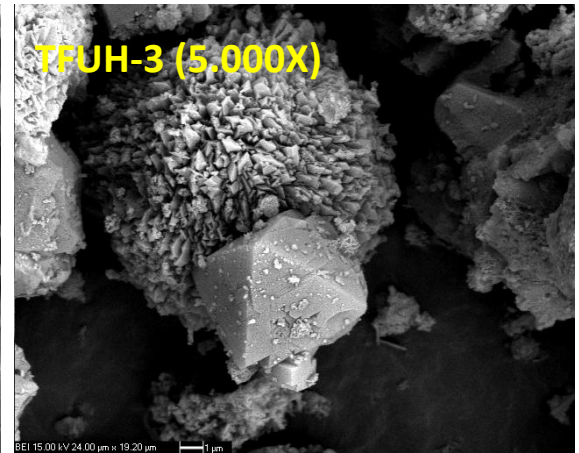
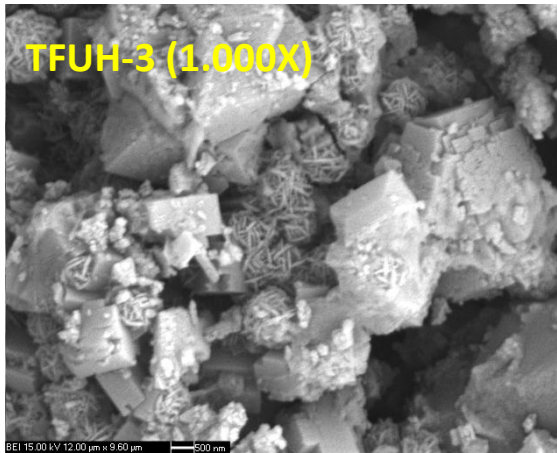
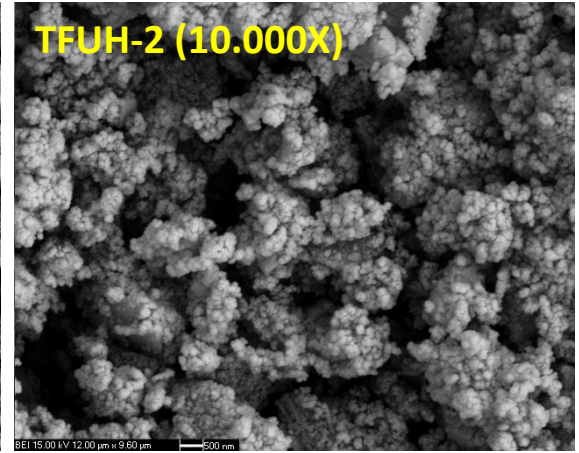
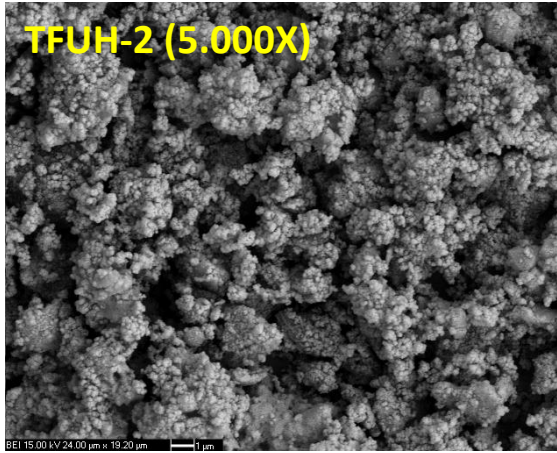
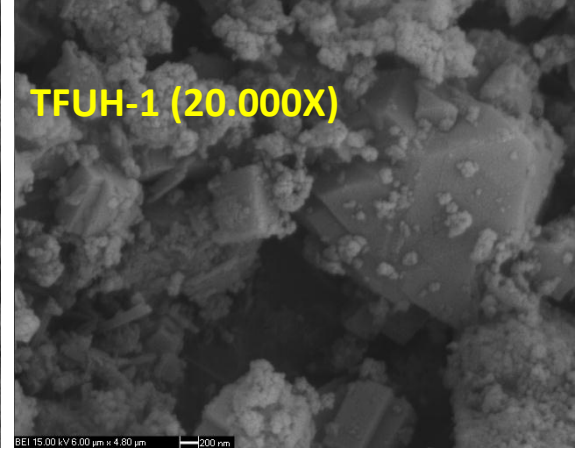
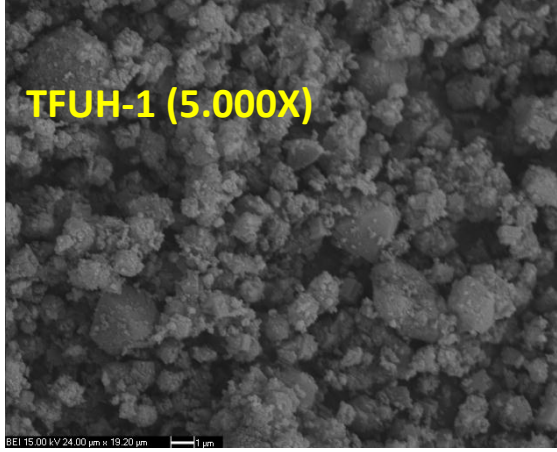


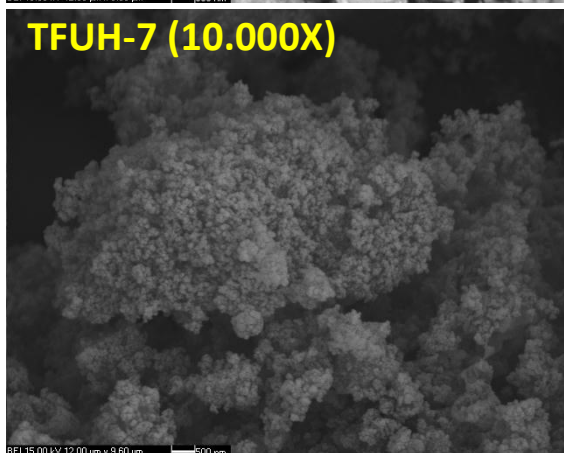
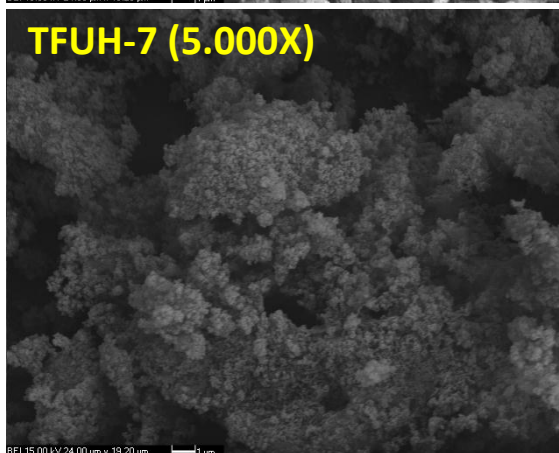
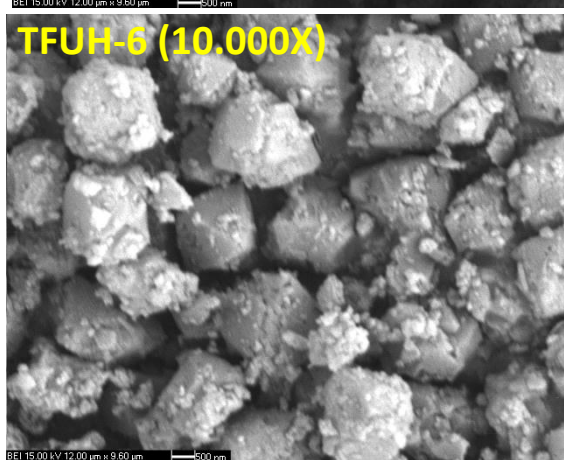
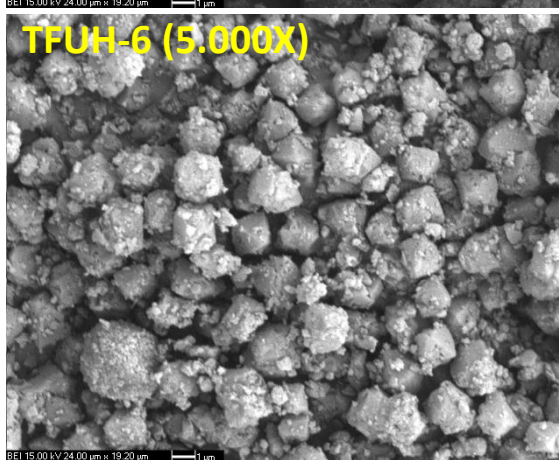
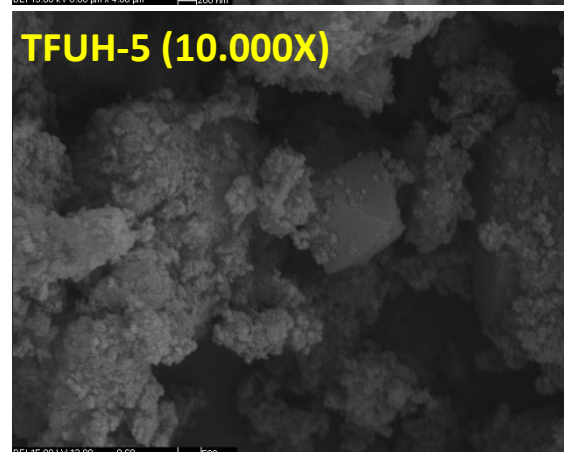
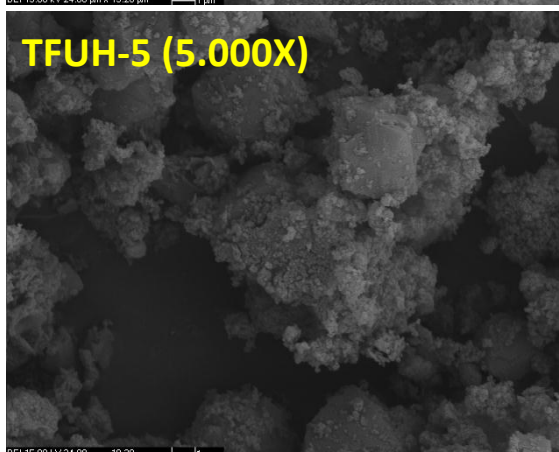
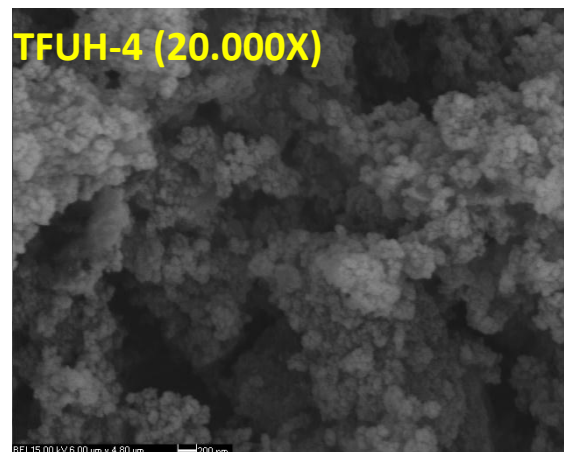
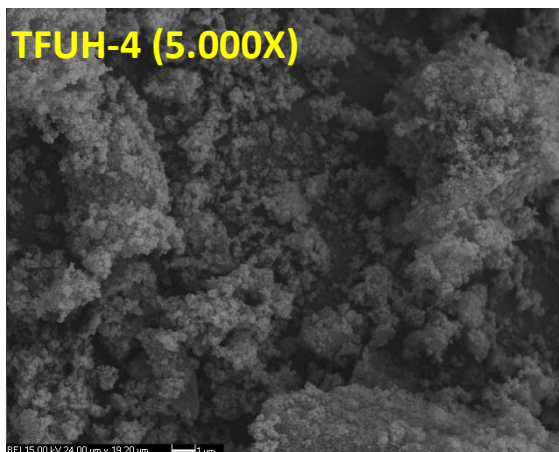


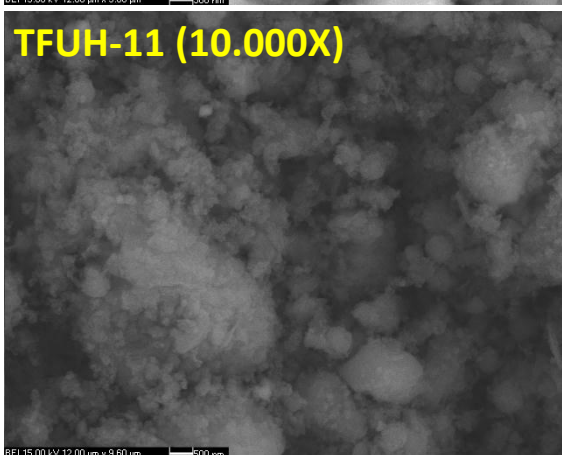
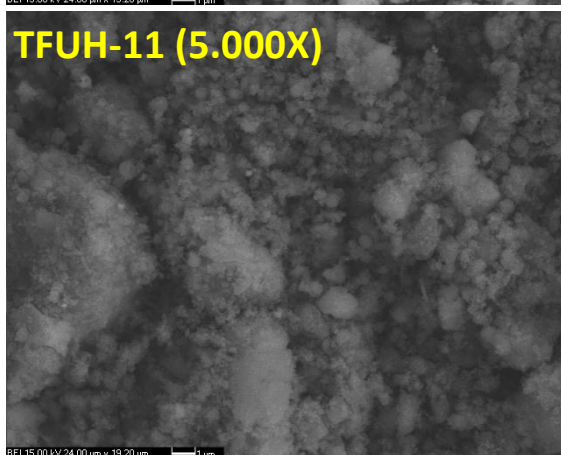
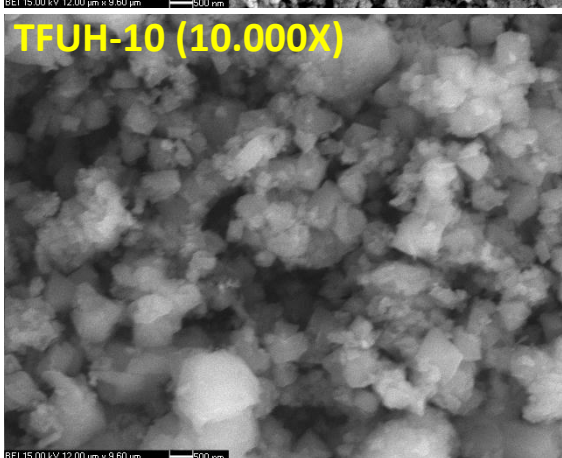
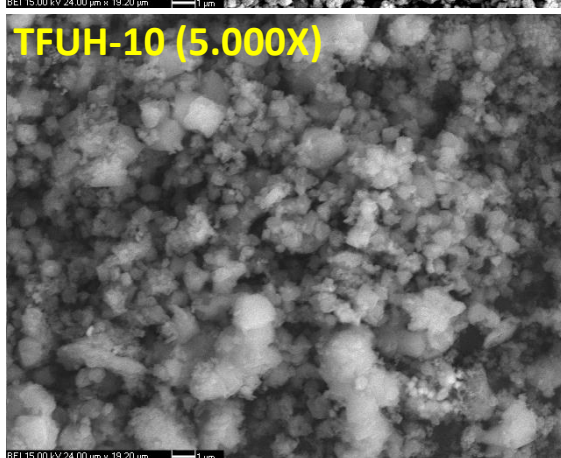
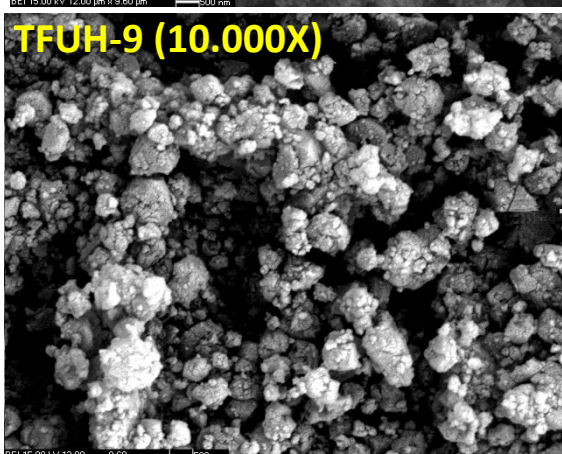
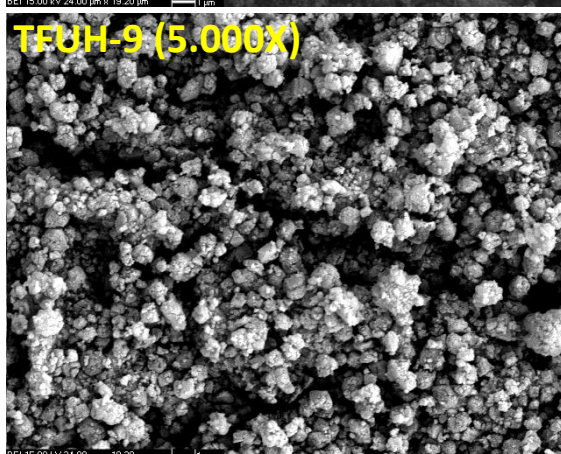
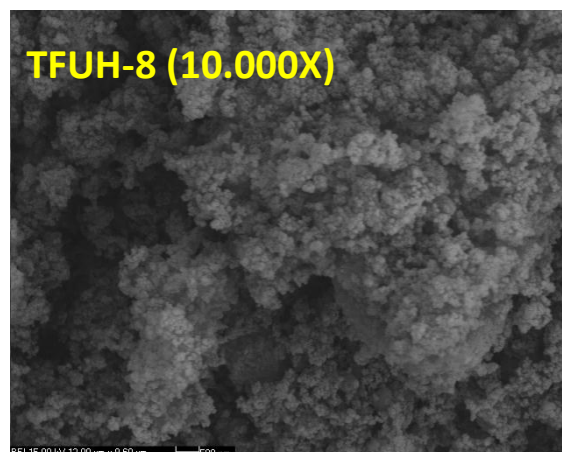
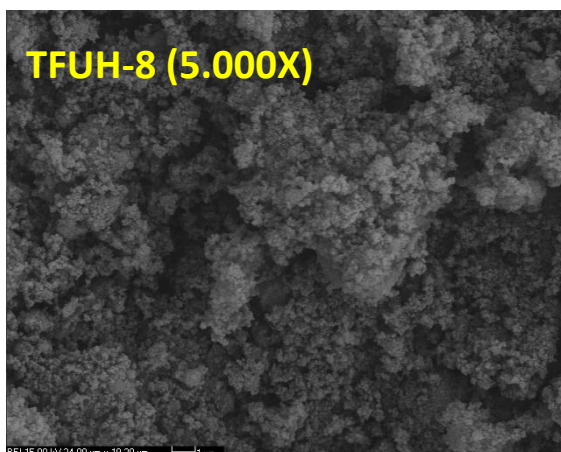


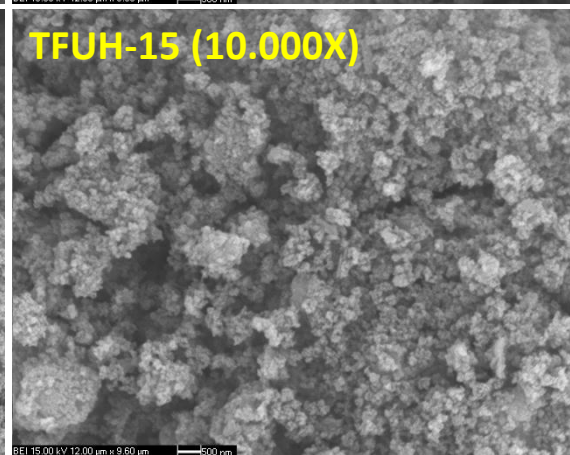
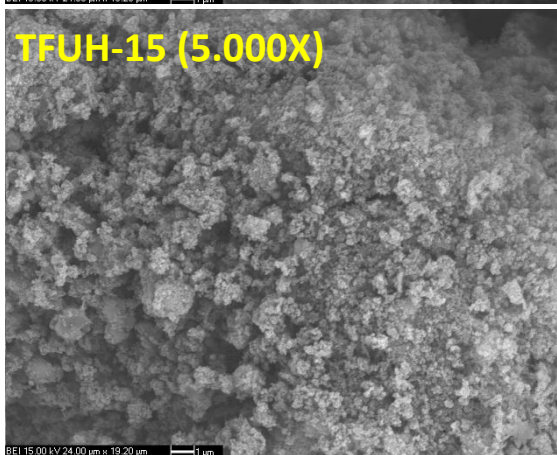
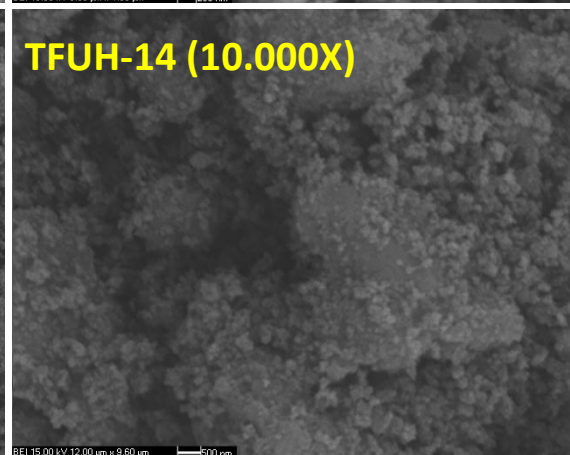
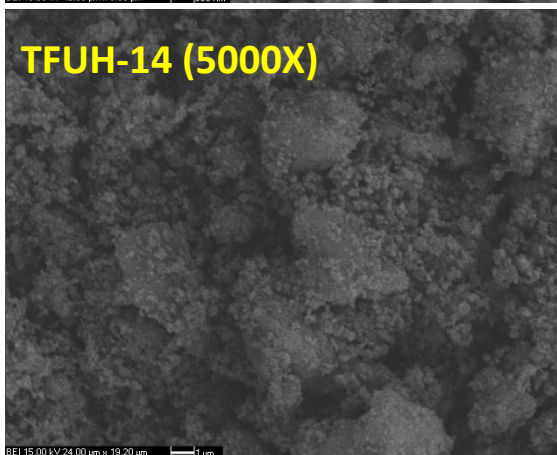
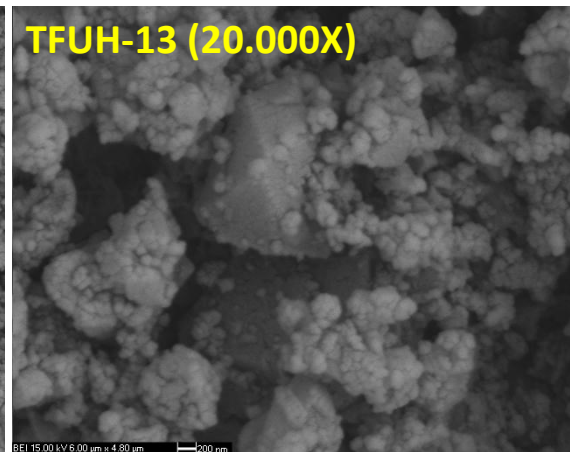
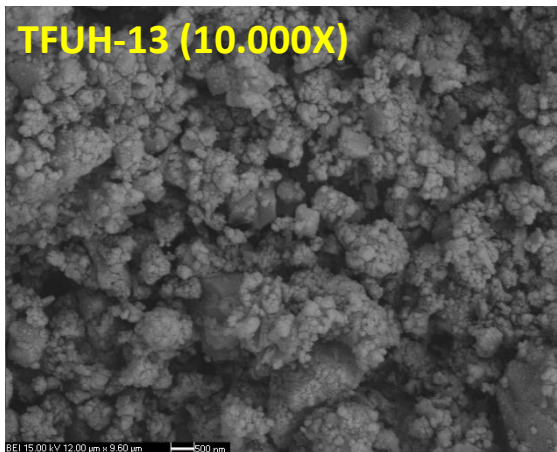
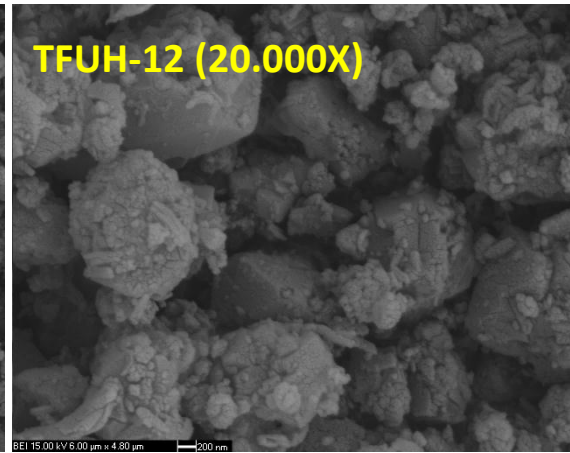
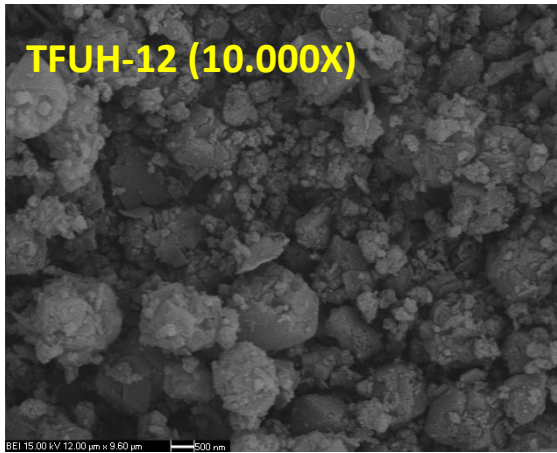


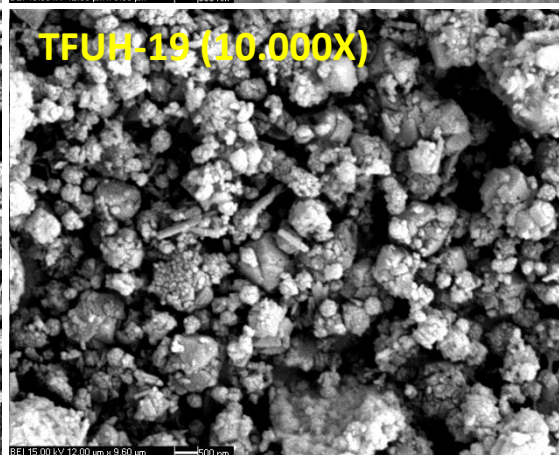
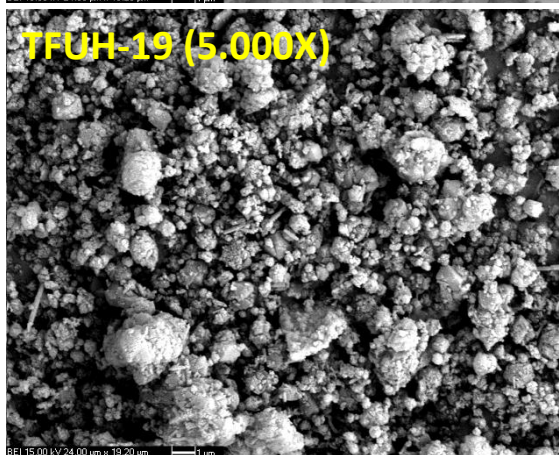
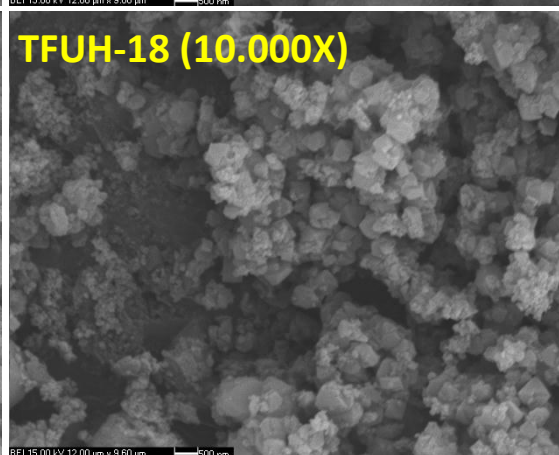
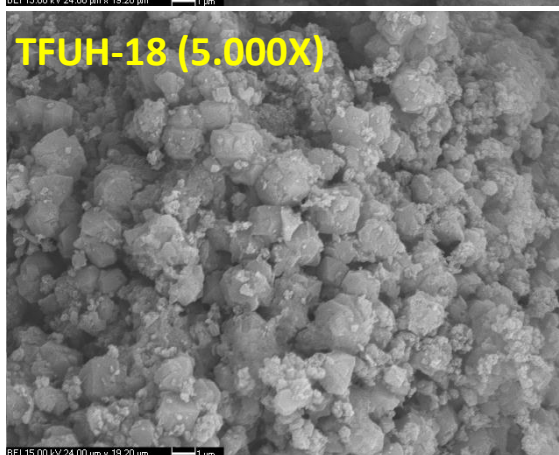
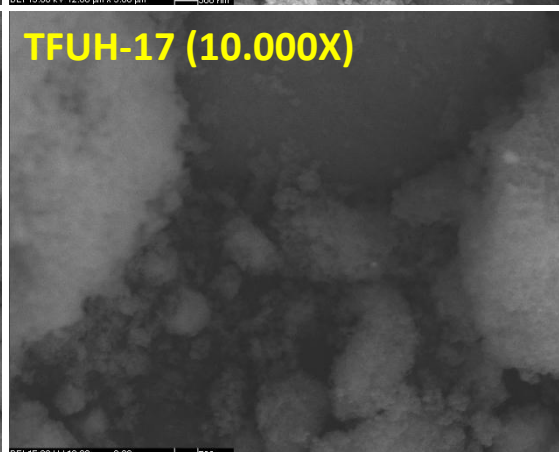
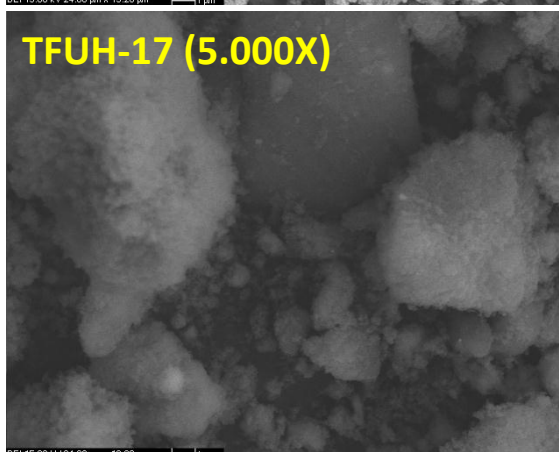
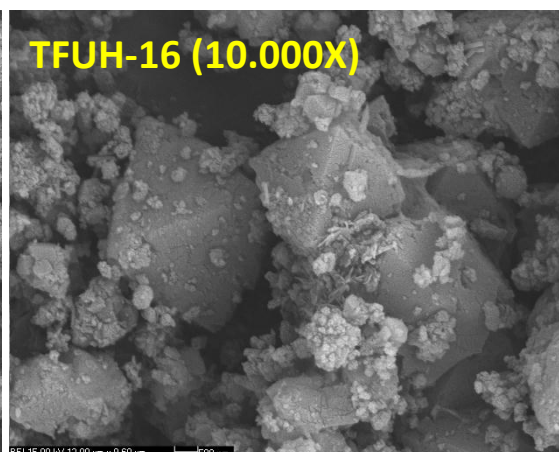
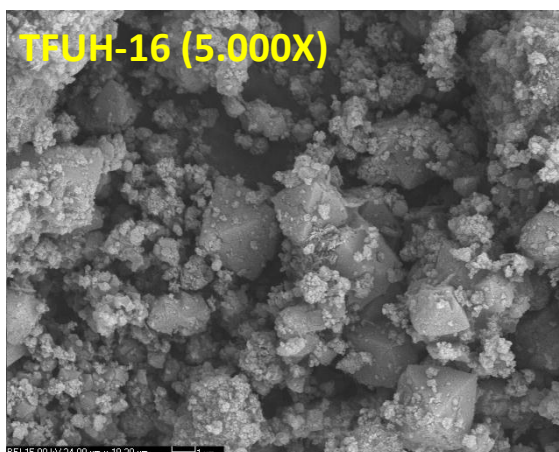
B-2 TFUH Örneklerinin SEM görüntüleri

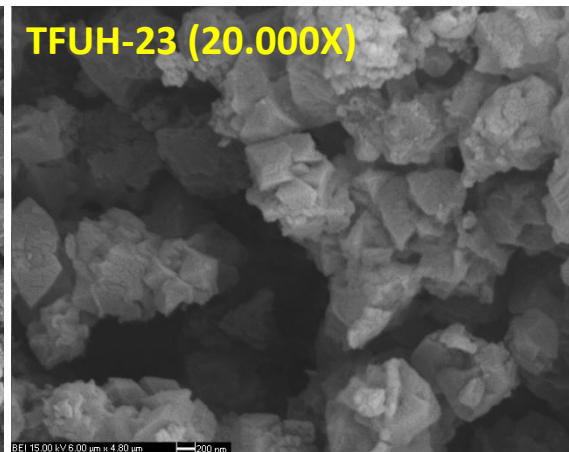
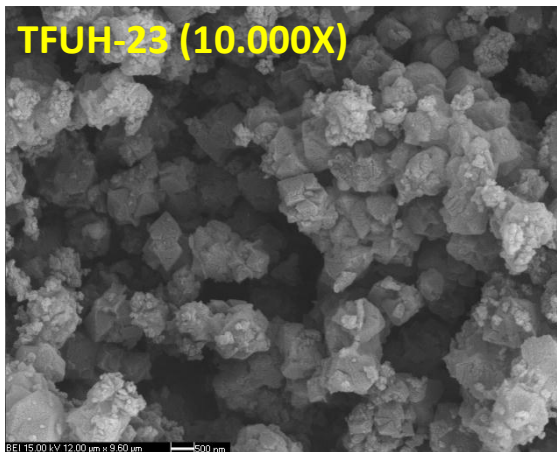
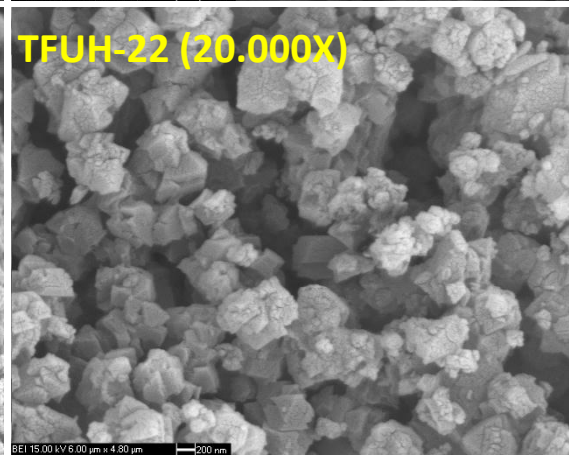
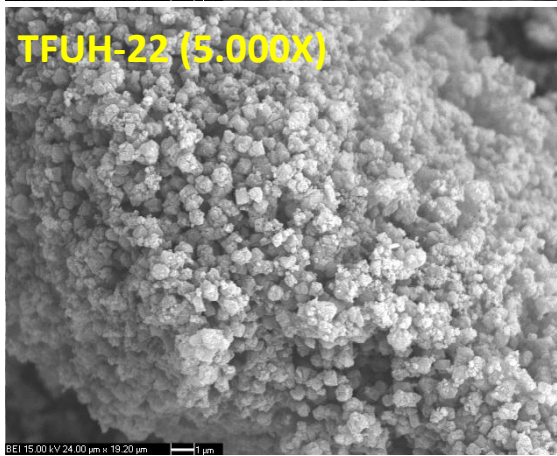
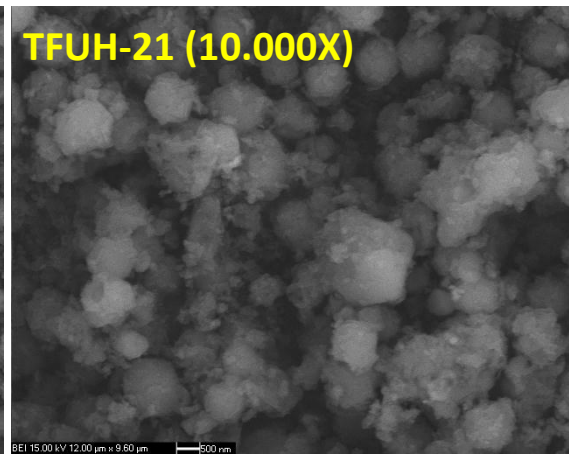
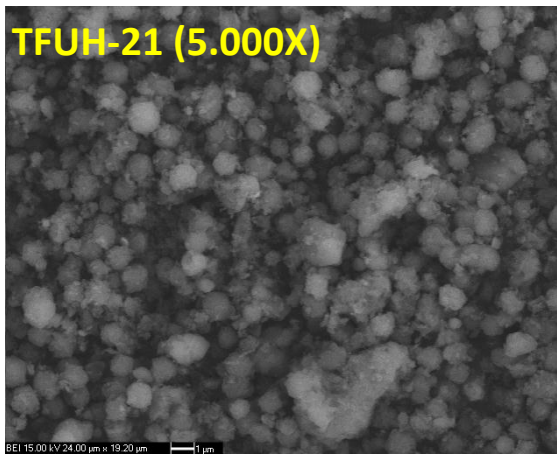
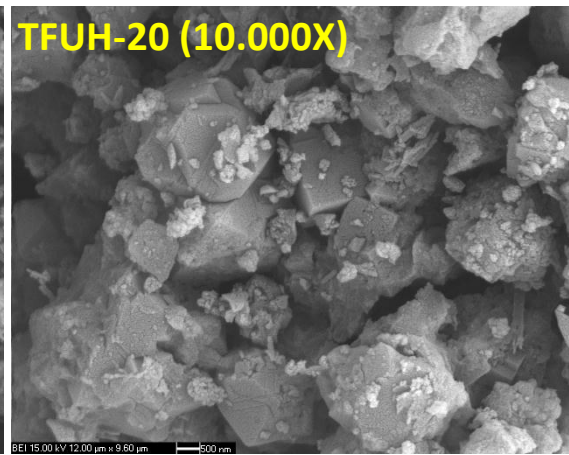
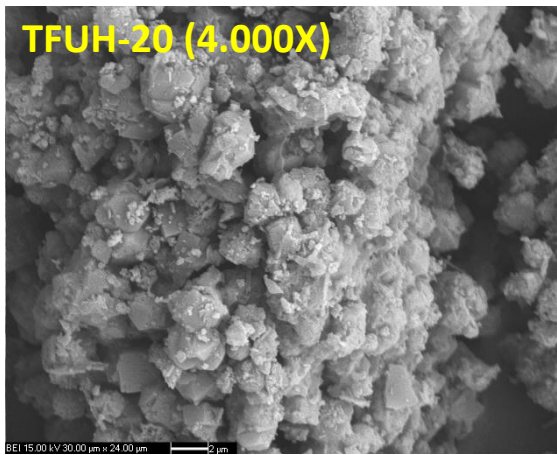


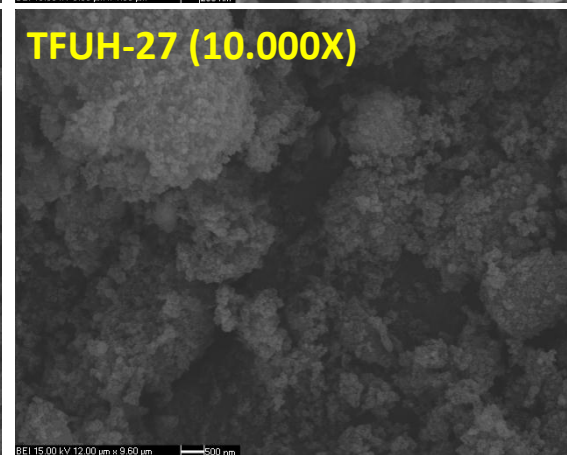
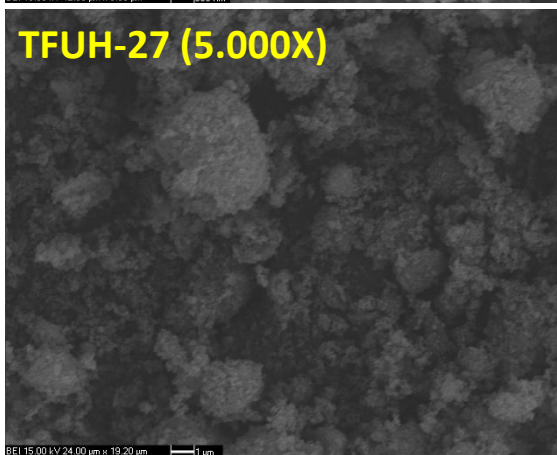
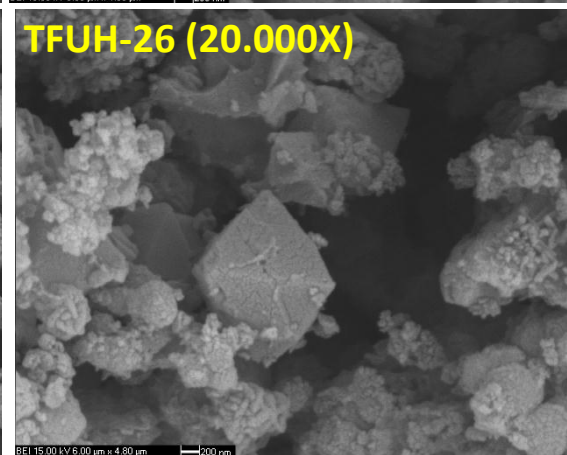
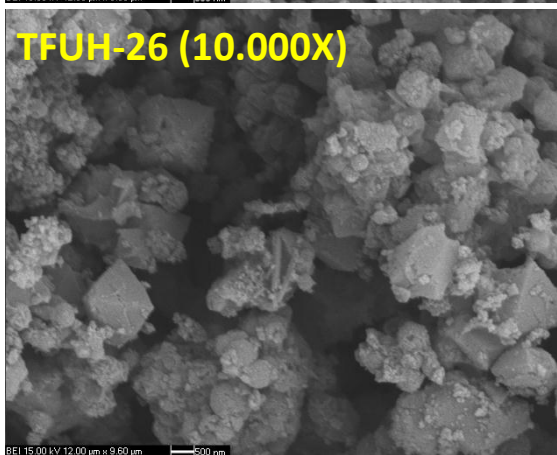
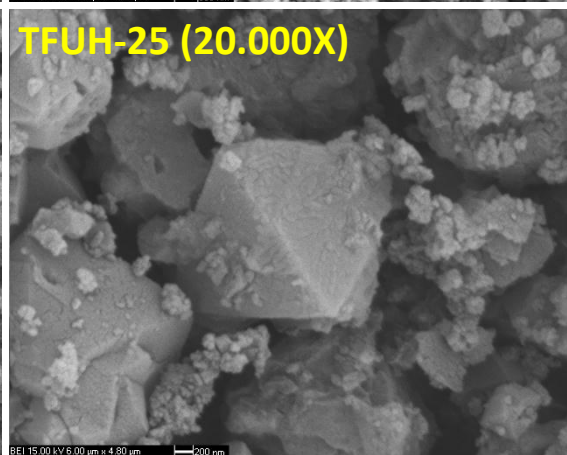
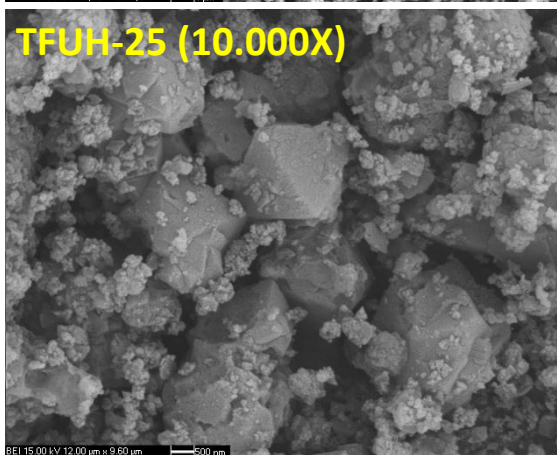
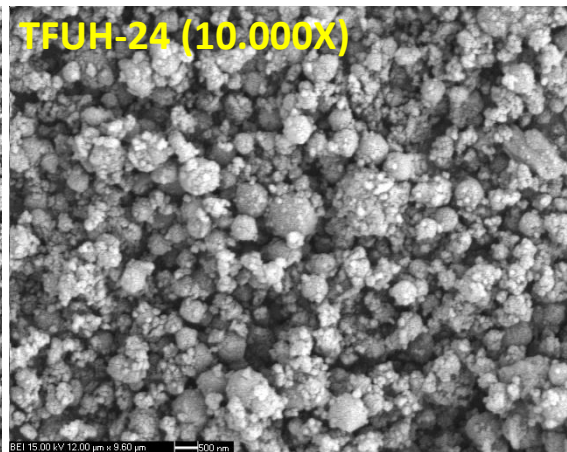
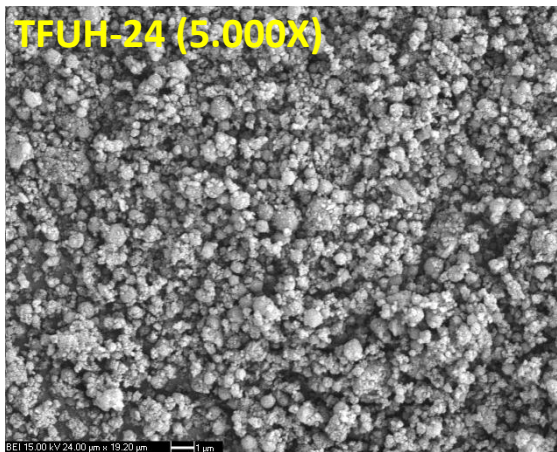












EK-C

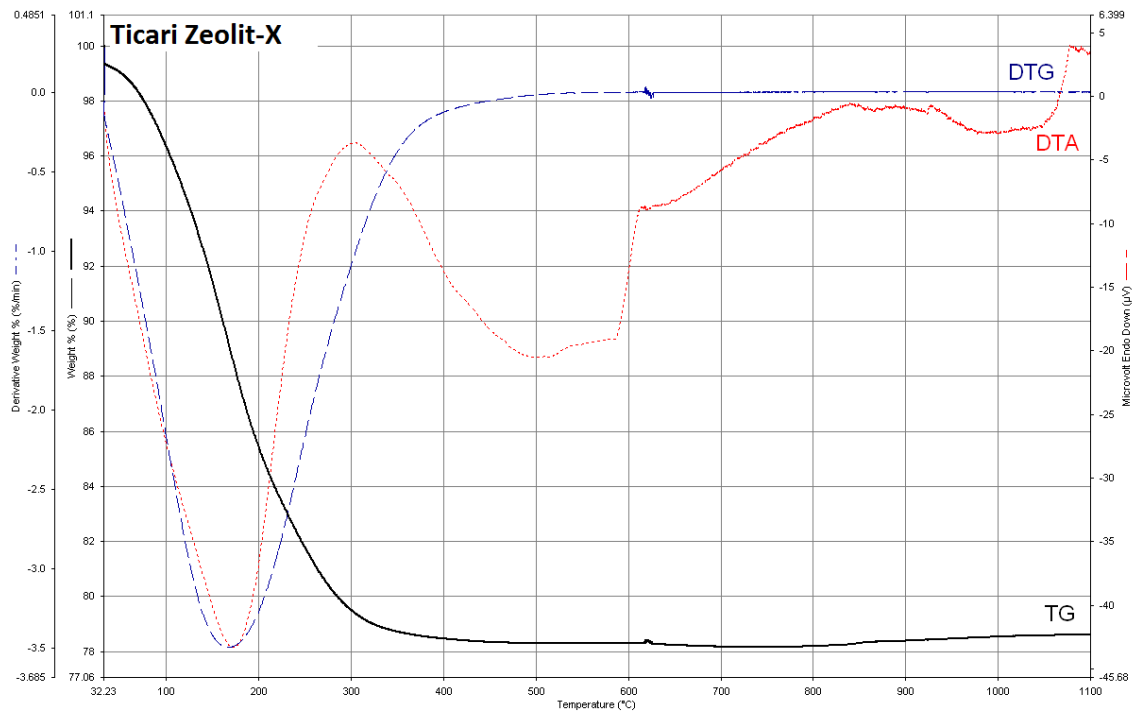
F TABLOSU (α : 0.05)

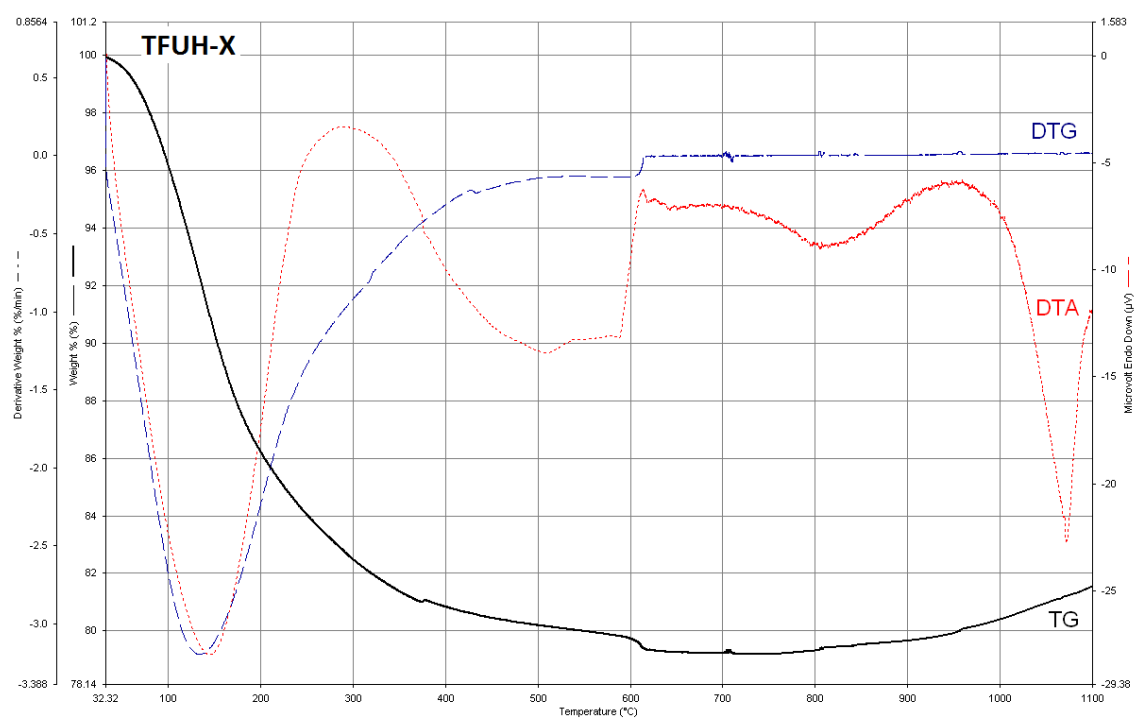
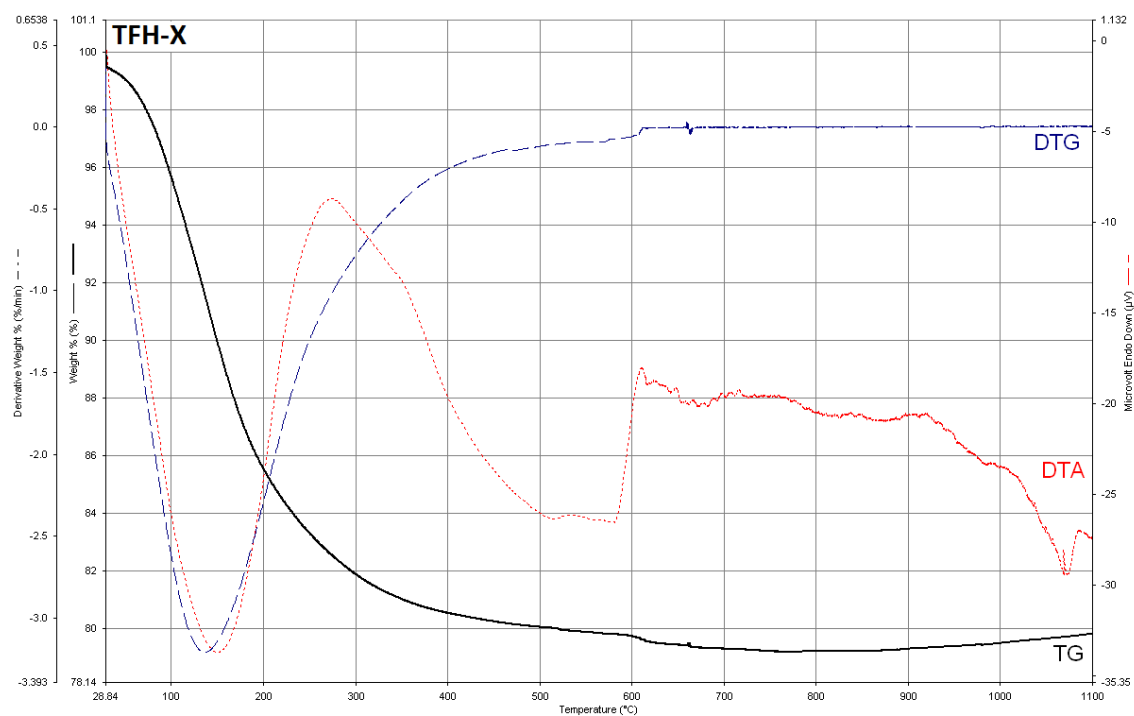
V1 (pay serbestlik derecesi)																					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	18	20	25	30	40	60	100	200		
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	243.91	245.95	247.32	248.01	249.26	250.10	251.14	252.20	253.04	254.68	
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.44	19.45	19.46	19.46	19.47	19.48	19.49	19.49	
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.67	8.66	8.63	8.62	8.59	8.57	8.55	8.54	
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.82	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.65	
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.58	4.56	4.52	4.50	4.46	4.43	4.41	4.39	
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.90	3.87	3.83	3.81	3.77	3.74	3.71	3.69	
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.47	3.44	3.40	3.38	3.34	3.30	3.27	3.25	
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.17	3.15	3.11	3.08	3.04	3.01	2.97	2.95	
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.96	2.94	2.89	2.86	2.83	2.79	2.76	2.73	
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.80	2.77	2.73	2.70	2.66	2.62	2.59	2.56	
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.67	2.65	2.60	2.57	2.53	2.49	2.46	2.43	
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.57	2.54	2.50	2.47	2.43	2.38	2.35	2.32	
V2 (paydının serbestlik derecesi)																					

	1 (pay serbestlik derecesi)																				V2 (paydanın serbestlik derecesi)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	18	20	25	30	40	60	100	200	
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.48	2.46	2.41	2.38	2.34	2.30	2.26	2.23	
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.41	2.39	2.34	2.31	2.27	2.22	2.19	2.16	
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.35	2.33	2.28	2.25	2.20	2.16	2.12	2.10	
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.30	2.28	2.23	2.19	2.15	2.11	2.07	2.04	
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.26	2.23	2.18	2.15	2.10	2.06	2.02	1.99	
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.22	2.19	2.14	2.11	2.06	2.02	1.98	1.95	
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.18	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.94	1.91	
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.15	2.12	2.07	2.04	1.99	1.95	1.91	1.88	
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.12	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.88	1.84	
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.10	2.07	2.02	1.98	1.94	1.89	1.85	1.82	
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.08	2.05	2.00	1.96	1.91	1.86	1.82	1.79	
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.05	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.80	1.77	

		V1 (pay serbestlik derecesi)																					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	18	20	25	30	40	60	100	200			
V2 (paydanın serbestlik derecesi)	25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.04	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.78	1.75		
	26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	2.02	1.99	1.94	1.90	1.85	1.80	1.76	1.73		
	27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	2.00	1.97	1.92	1.88	1.84	1.79	1.74	1.71		
	28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.99	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.73	1.69		
	29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.97	1.94	1.89	1.85	1.81	1.75	1.71	1.67		
	30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.96	1.93	1.88	1.84	1.79	1.74	1.70	1.66		
	40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.87	1.84	1.78	1.74	1.69	1.64	1.59	1.5		
	50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.95	1.87	1.81	1.78	1.73	1.69	1.63	1.58	1.52	1.48		

TFH, TFUH ve Ticari Zeolit-X'in TG/DTG/DTA Eğrileri





ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Özgül DERE ÖZDEMİR
Doğum Tarihi ve Yeri : 03.08.1982/Çanakkale
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : odere@yildiz.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2006
Lise	Fen	Çan İbrahim Bodur Anadolu Lisesi	2000

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2006-	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makaleler

(SCI-EXPANDED Kapsamındaki Dergiler)

1. Kipcak, A.S., Derun, E.M., Senberber, F.T., Ozdemir Dere, O., Baysoy, D.Y., Piskin, S., Neutron Permeation Properties and Characterization of Synthesized Non-Hydrated Magnesium Borate Minerals, Asian Journal of Chemistry, (Basımda).
2. Yalcın, T., Kipcak, A.S., Ozdemir Dere, O., Derun, E.M., Piskin, S., Examination of the Lemon Effect on Risk Element Concentrations of Herbal and Fruit Teas, Czech Journal of Food Sciences (basımda)
3. Yilmaz Sari M., Dere Ozdemir O., Kasap S., Piskin S., The Kinetics and Thermodynamics of Nickel Adsorption from Galvanic Sludge Leachate on Nanometer Titania Powders, Research on Chemical Intermediates, DOI: 10.1007/s11164-013-1288-8, (basımda).
4. Yilmaz Sari M., Ozdemir Dere O., Piskin S., Synthesis and Characterization of MCM-41 with Different Methods and Adsorption of Sr^{2+} on MCM-41, Research on Chemical Intermediates, DOI 10.1007/s11164-013-1182-4, basımda.
5. Dere Ozdemir, O., Kipcak, A.S., Moroydor Derun, E. ve Piskin, S., Determination of the Effect of Lemon Addition upon Element Concentrations in Tea, Instrumentation Science&Technology, 42 (2), 153-160, (2014).
6. Ozdemir Dere O., Piskin S., Characterization and Environment Risk Assessment of Galvanic Sludge, Journal of the Chemical Society of Pakistan, 34(4), 1032-1036, (2012).

(Uluslararası Hakemli Diğer Dergiler)

1. Derun, E.M., Yalcın, T., Ozdemir Dere, O., Kipcak, A.S., Tuğrul, N., Piskin, S., The Effect of Sodium Bicarbonate on the Mg and P Concentrations in Turkish Black and Green Tea, International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering, 8 (6), 481-484, (2014).
2. Pişkin M.B., Dere Özdemir Ö., and Kübra Celik, Cadmium Adsorption on Modified Turkish Clinoptilolite, International Journal of Chemical, Environmental&Biological Science (IJCEBS), 1 (5), 727-731, (2013).

3. Moroydor Derun, E., Kipcak, A.S., Dere Ozdemir, O., Demir, F., Karakoc, M. ve Piskin, S., Caffeine Content Investigation in the Turkish Black Teas, *International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering*, 7 (9), 263-266, (2013).
4. Piskin, M.B., Kipcak, A.S., Dere Ozdemir, O., Moroydor Derun, E., Determination of Boron in Black and Herbal Teas, *Advanced Science Letters*, 19 (12), 3576-3578, (2013).
5. Piskin, M.B., Dere Ozdemir, O., Kipcak, A.S., Tugrul, N., Moroydor Derun, E., Some Essential Element Concentrations of Turkish Rosehip Teas, *Advanced Science Letters*, 19, (11), 3148-3150, (2013) .
6. Pişkin M.B., Ozdemir Dere O., Kantürk Figen A., Modification of Coal Fly Ash by Two Steps: Heat and Acid Treatment, *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, 7(1), 54-61, (2013).
7. Kantürk Figen A., Coşkuner B., Pişkin M.B., Dere Özdemir Ö., Effect of Cobalt Sources on Properties of Co-B Catalysts Synthesized By Sol-Gel Method, *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, 7 (1), 43-63, (2013).
8. Dere Özdemir Ö., Pişkin S., Zeolite X Synthesis with Different Sources, *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS)*, 1(2), 229-232, (2013).
9. Dere Özdemir Ö., Pişkin S., Effect of Process Conditions on Crystal Structure of Precipitated Calcium Carbonate (CaCO_3) From Fly Ash: Na_2CO_3 Preparation Conditions, *International Journal of Chemical, Environmental and Biological Sciences*, 1(6), 192-195, (2012).
10. Kipcak A. S., Ozdemir Dere O., Moröydor Derun E., Piskin M. B., Lemon Effect on Some Elements in Turkish Teas, *International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering*, 6(7), 6-9, 2012.
11. Ozdemir Dere O., Piskin M. B., Temperature effect on Sulfuric Acid Leaching of Galvanic Sludge, *International Rewiev of Chemical Engineering (IRECHE)*, 3 (1): 123-124, 2011.
12. Ozdemir Dere O., Kipcak A. S., Moröydor Derun E., Tugrul N., Piskin M. B., The Analysis of the Boron Amounts in Coffees by The Method of ICP-OES, *International*

Rewiev of Chemical Engineering Rapid Communications (IRECHE), 2(2),326-328, 2010.

Bildiriler

1. Kipcak A. S., Yalcin T., Ozdemir O. D., Derun E. M., Tugrul N., & Piskin, S., The Determination of the Cr and Fe Contents in Turkish Fennel and Mint Teas after Carbonate Addition. International Journal of Arts & Sciences Annual Multidisciplinary conference, Vienna, Austria, 4-6 April 2014.
2. Pişkin M.B., Demir F., Kipcak A.S., Dere Özdemir Ö., Moroydor Derun, E., The Investigation of The Caffeine Contents in The Classic, Gold and Turkish Coffees, International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology (ICETET'2013), Patong Beach, Phuket, Thailand, 7-8 December 2013.
3. Dere Özdemir Ö., Yilmaz Sari M., Nevin Karamahmut, Piskin S., CO₂ Adsorption on Zeolite X, International Porous & Powder Materials Symposium&Exhibition (PPM2013), Çeşme, Turkey, September 3-6, 2013.
4. Nevin Karamahmut, Müge S. Yılmaz, Özgül D. Özdemir and Sabriye Pişkin, A Study on the Synthesis of MCM-41, 1st International Symposium on Innovative Technologies for Engineering and Science (ISITES 2013), Sakarya, Turkey, 7-9 June, 2013.
5. Karakoc, M., Demir, F., Kipcak, A.S., Dere Ozdemir, O., Moroydor Derun, E. ve Piskin S., Türkiye Pazarında Bulunan Siyah Çayın Kafein Miktarının Deneysel Yöntemle Belirlenmesi ve Sağlığa Olan Etkilerinin İncelenmesi, 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK2), 4-6 Mayıs 2013, Ankara, 2013.
6. Moroydor Derun, E., Kipcak, A.S., Dere Ozdemir, O., Pişkin M.B., Cr, Fe and Se Contents of the Turkish Black and Green Teas And the Effect of Lemon Addition, ICCE 2012 : International Conference on Chemical Engineering, Paris, France, November 28-29, 2012.
7. Yalcin, T., Altunay, B., Kipcak, A. S., Dere Ozdemir, O., Moroydor Derun, E., Piskin S., Bergamut Çayında Demir Element İçeriğinin İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi Kullanılarak Belirlenmesi, 26. Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, 01-06 Ekim, Muğla - Türkiye, 2012.
8. Kipcak A., S., Dere Ozdemir Ö., Hafizoğlu S., Moroydor Derun E., Determination of

- Some Essential Elements Concentrations in Turkish Teas, 12 th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spain, November 15-18, 2011.
9. Baran Acaralı, N., Bardakçı, M., Öztürk, E., Dere Özdemir, Ö., Tugrul, N., Pişkin, S., The Effect of Propylene Glycol on Zinc Borate Yield and Hydrophobicity, 17th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, ISBB 2011, September 11-17, Istanbul, Turkey, 2011.
 10. Dere Ozdemir O., Kanturk Figen A., Piskin S., Utilization of Galvanic Sludge as Raw Material for Production of Glass , 2011 International Conference on Chemisty and Chemical Process (ICCCP 2011), Vol. 10, pp. 45-49, 2011.
 11. Yilmaz Sari M., Kasap S., Dere Ozdemir O., Piskin S., “The Removal of Nickel from Leachate of Galvanic Sludge with Titanium Dioxide”, TMS 2011 Annual Meeting & Exhibition, San Diego, USA, February 27 - March 3, 2011.
 12. Tuğrul N., Dere Ozdemir Ö., Piskin S., Effect of Calcination Temperature on the Morphology of Plating Sludge, The World Congress on Engineering, London, United Kingdom, 30 June-2 July, 2010.
 13. Moroydor Derun E., Kipcak A., S., Dere Ozdemir Ö., The Determination of the Boron Amounts of Teas That Are Sold in Turkey by Using the ICP-OES Technique” , The World Congress on Engineering, London, United Kingdom, 30 June-2 July, 2010.
 14. Özdemir Dere Ö., Piskin S., “The Influence of the Temperature of Calcination on the Leaching of Galvanic Sludge”, The 25 th International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, U.S.A. 14-17 March, 2010.
 15. Yılmaz Sarı M., Özdemir Dere Ö., Piskin S., “Investigation of Methyl Borate Production from Different Boron Compounds”, 6 th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Antalya, Türkiye, 07-12 March, 2010.
 16. Özdemir Dere Ö., Piskin S., “Dissolution Behaviour of Zn and Fe in Galvanic Sludge with Different Acids”, 2009 Interdisciplinary Conference on Chemical, Mechanical and Materials Engineering (2009 ICCMME), Melbourne, Australia, 07-20 December, 2009.
 17. Figen E., Özdemir Dere Ö., Piskin S., “Vibrational Spectroscopic Study of the Mg-

- Borate Minerals: Kurnakovite and Inderite in Kırka Deposits”, 4th International Boron Symposium, Eskişehir, Turkey, 15-17 October, 2009.
18. Dere Ö., Figen H. E., Pişkin M. B., “Investigation of Vitrification Process Of Galvanic Sludge: As A Raw Material For Glass Industry (Galvanik Çamurun Camlaştırma Prosesinin İncelenmesi: Cam Endüstrisi Hammaddesi)”, 7th International Industrial Minerals Symposium and Exhibition, Kusadası, Turkey, 25-27 February, 2009.
 19. Dere Ö., Piskin M. B., Kanturk A., Sarı M., “Determination of Thermal Treatment Temperature of Metal Plating Sludge by crystal Phase Identification: X-ray Diffraction Tecnique”, XXI Congress of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, 23-31 August, 2008.
 20. Sarı M., Kanturk A., Dere Ö., Figen H. E., Piskin S., “The Crystal Phase Characterization of By-Products From Sodium Borohydride (NaBH₄) Production Via High And Low Pressure Process (HPP-LPP) by XRD Analysis”, XXI Congress of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, 23-31 August, 2008.
 21. Kanturk A., Sarı M., Piskin M. B., Dere Ö., Figen H. E., “Crystal Structure Refinement of Waste-Chip Magnesium by Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Data”, XXI Congress of the International Union of Crystallography, Osaka, Japan, 23-31 August, 2008.
 22. Dere Ö., Sarı M., Kantürk A., Piskin S., “Characterization of Metal Plating Sludge to Identify It’s Enviromental Risky”, Global Conference on Global Warming 2008, Istanbul, Turkey, 6-10 July, 2008.
 23. Dere Ö., Kantürk A., Sarı M., Piskin S., “H₂SO₃ Leaching Characteristics of Toxic Metals Recovery from Plating Sludge”, Global Conference on Global Warming 2008, Istanbul, Turkey, 6-10 July, 2008.
 24. Dere Ö., Piskin M. B., Sarı M., Kanturk A., ” The Effect Of Thermal Treatment On Chemical And Physical Properties In Galvanic Sludge: Prevent Ecological Impact On Bioenvironment”, The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries “ECOBALTICA” , Saint Petersburg, Russia, 26-28 June, 2008.
 25. Sarı M., Kanturk A., Dere Ö., Pişkin S., “Preparation of Kernite Based Borosilicate Glass as a Starting Material for NaBH₄ Production”, The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries “ECOBALTICA” , Saint

Petersburg, Russia, 26-28 June, 2008.

26. Kanturk A., Sarı M., Dere Ö., Pişkin S., “Mechanical Milling Study Of Waste-Chip Magnesium: Effects On Specific Surface Area And Microstructure”, The Seventh International Youth Environmental Forum of Baltic Region Countries “ECOBALTICA” , Saint Petersburg, Russia, 26-28 June, 2008.
27. Kanturk A., Sarı M., Dere Ö., Pişkin S., “A Characterization Study on Sodium Borohydride (NaBH_4) Hydrogen Storage Medium”, The Tenth International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production (SWEMP2007), Bangkok, Thailand, 11-13 December, 2007.
28. Kanturk A., Sarı M., Dere Ö., Piskin S., “Reusing Of Sodium Silicate As A Raw Material In Glass Industry: By-Product Of Sodium Borohydride Production”, 6th International Conference On Technologies For Waste And Wastewater Treatment Energy From Waste Remediation Of Contaminated Sites Emissions Related On Climate, Sweden, 26-28 November 2007.

Projeler

1. Çeşitli Bileşiklerden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi (Havuz Proje)-Türk Bor Bileşiklerinden Sodyumtetraborat Üretimi, Proje No: 23-DPT-07-01-01, Devlet Planlama Teşkilatı, 2003-2006.
2. Bor Katkılı Yarı İletken Alaşımlar Kullanılarak Nanokompozit ve Nanokristal Malzemelerin Üretimi, YTÜ-BAPK, Proje No: 29-07-01-03, Araştırmacı. 2010- 2013.
3. Düşük Maliyetli Yüksek Verimli Hidrofobik ve Nano Yapılı Yeni Çinko Borat Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi, 2010- 2013.
4. Hidrojen Depolama İçin Amonyum Boran (NH_3BH_3) Üretimi Ve Proses Optimizasyonu, BOREN, Araştırmacı, 2012.
5. Farklı Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi, 2012-07-01-KAP03, 2012-2013.
6. Farklı bölgelerden alınan uçucu küllerin ağır metal iyonlarının adsorbans üzerinde etkilerinin incelenmesi, YTÜ-BAPK, 2011-07-01-KAP01, 2011-2014.
7. Elektrik İletkenliğine Sahip Boya ve Isıtıcı Sistemin Oluşturulması, Üretilmesi ve Bunun Yeni Nesil Seramik Üzerine Uygulanması, SANTEZ, Proje No:

00898.STZ.2011-1, Araştırmacı, 2011-2014.

8. Türkiye’de Bulunan çeşitli çay ve Kahvelerin, Kafein ve Element İçeriklerinin Farklı Yöntemler ile Belirlenmesi ve İnsan Sağlığına olan Etkilerinin Araştırılması, YTÜ-BAPK, 2013-07-01-KAP03, 2013-2016.
9. Hidrofobik Aerojellerin İnşaat Sektöründe Yalıtım Amaçlı Sıva Olarak Kullanımının İncelenmesi, YTÜ-BAPK, 2014-07-04-KAP02, 2014-2017.

ÖDÜLLERİ

1. Y.T.Ü. Başarı ve Bilimsel Teşvik Ödülü (2012)